

P

109

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

---

## ニッケルメッキによる復水器管蒸気側の腐食防止について

田 中 礼 次

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# ニッケルメッキによる復水器管蒸気側の腐食防止について

田 中 札 次\*

## Protective Method for the Corrosion on the Steam Side of Condenser Tubes by Nickel Plating

by Reizi Tanaka

In the air removal sections of condensers the corrosion of their steam side is a serious problem for high concentrations of incondensable gases. These gases involve ammonia, sulfur dioxide and oxygen, in which ammonia is the governing component and oxygen accelerates the corrosion. For these corrosion cupro-nickel alloy has been adopted at the severe section.

In recent years the cooling water in large cities has been polluted and cupro-nickel tubes failed by severe corrosion on the inside wall.

Therefore as the protective method for the steam side corrosion nickel and tin plating have been investigated and obtained following results.

- (1) Nickel plating obtained by electroplating is more anti-corrosive for ammonia than by non-electroplating.
- (2) Nickel is less noble than copper in potential-pH diagram and both form ammine complex readily, although nickel is more anti-corrosive at relatively low ammonia concentration, especially in the environment supplied enough oxygen.
- (3) Tin plating is also anti-corrosive for ammonia, however inferior to nickel plating particularly at high temperature.
- (4) Nickel plating has little acceleration on galvanic corrosion of aluminumbrass, but tin plating itself accelerates the corrosion as anode.
- (5) Cupronickel is corrosive in ammonia solution, although anti-corrosive in the environment supplied enough oxygen and the higher nickel content the better.
- (6) Copper and nickel are both corrosive in the environment involving sulfur dioxide and steam, but tin is anti-corrosive.
- (7) Nickel plating on the sea water side accelerates the erosion of injured section, therefore it is not advisable to plate on the inside of tube ends.
- (8) On the trial practice in air cooling zone of condenser nickel plating is very excellent and tin plating is corroded considerably.

### 1. 緒 言

復水器の空気抽出部は非凝縮性ガスが濃縮されるので、ここに凝縮する水は腐食性の極めて大きいものになる。この種の環境における腐食性のガスとしてはアンモニヤ・酸素のほか亜硫酸ガスなどが知られている。<sup>1),2)</sup>これらのうちアンモニヤは腐食の支配的要因をなし、同時に酸素が腐食促進作用を持つことが指摘されている。

近年発電設備の大型化に伴いヒドラジンや揮発性アミン<sup>4)</sup>が主要な給水処理剤として用いられるようになり、これらの分解によって生じたアンモニヤによる蒸気側の腐食はかなり激しいものが出ていている。この種の環境において使用さ

れたアルブラック管の腐食は 0.2~0.9 mm/year に達するものがあり、管の寿命を著しく短縮させるのみでなく復水の汚染による障害の一因ともなる。これらの腐食は空気抽出部が過冷されないよう復水器の design を変えることによっても軽減されるが、一般的には air cooling zone にキユプロニッケル管を使用することが望ましい。もちろんアルブラックは銅や普通の黄銅と比較してこの種の環境にも優れているが腐食の激しい plant では air cooling zone にキユプロニッケルを採用することが必要である。

然るに近時大都市辺において冷却河海水の汚染が激しくなり<sup>5),6)</sup>、この種の汚染冷却水を用いたとき 90—10 キュプロニ

\* 研究部

ッケルはもちろん、70—30キユプロニッケルも冷却水側からの腐食に耐えられないことがわかつてきた。<sup>7)</sup>

このため本対策の一つとして管外面にニッケルまたはスズメッキを施して防食することを試み、ニッケルメッキは実験室的な試験においてもまた大阪発電所における実地試験においても良好な結果を得たので報告する。

## 2. 腐食の実例

復水器管外面の腐食としては蒸気による潰食と上記の非凝縮性ガスを含む環境における腐食が知られている。前者は水滴を伴った蒸気の衝撃作用によって生じるもので通常蒸気の入口付近の小数の管に限られ、また堀魔板の設置など設計上の改良によって比較的容易に防止できるためほとんど問題を生じないようになった。そこで蒸気側の腐食としては非凝縮性ガスによるものが最も重要であるが、アンモニアと酸素が腐食の支配的な要因をなすため ammonia attack とも呼ばれている。

Table 1 は ammonia attack を生じた火力発電所の例であって、この種の腐食を生じたものはほとんどが air cooling zone に装着された管に限られその他の管には腐食が生じていない。これらのうち比較的腐食度の大きいも

のは関西電力尼崎第3発電所・大阪発電所および九州電力新港発電所などであって、隔板近辺におけるアルミニウム黄銅の溝状腐食は 0.2~0.9 mm/year に達している。

Photo. 1 はこれらの一例として大阪発電所において腐食を生じた管の外観を示す。本管は内面冷却水側からの汚染水腐食が最大 0.33~0.41mm に達し、これに ammonia attack が加わって第1~第2隔板付近から漏洩したものである。

関西電力多奈川発電所および九州電力刈田発電所においては隔板近辺に溝状腐食を生じるとともに一部に点食と割れを生じている。これらの管は米国製のアルミニウム黄銅であり、管材に応力が残留していた。Photo. 2 はこれらの点食・割れを生じた管の外観・断面顕微鏡組織を示す。これらの unit についてはアルブラックで補修されてからは、多奈川発電所2号機の例にみられるごとく応力腐食割れを生じていない。

その他腐食度としては低いものであるが、air cooling zone に挿入された管の全域に梨肌状の点食を生じているものがかなりあり、一例として Photo. 3 に中部電力新名古屋火力発電所におけるものを示した。

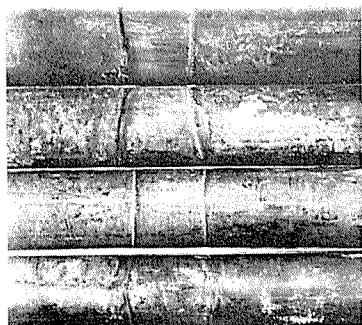
Table 1 Some examples of ammonia attack

Power station	Unit No.	Tube material	Extraction		Corrosion		
			Date	Location	Position	Type	Max. corrosion rate, mm/year
Osaka	1	Albrac	Mar. 1961	A. C.*1	Baffle	Groovy	0.6
"	2	"	Mar. 1961 Oct. 1961	"	"	"	0.24~0.35
"	3	"	Oct. 1961 Mar. 1962	"	"	"	0.23~0.34
Tanagawa	1	Aluminum-brass	Mar. 1959	"	Baffle Outlet	Groovy Pitting	0.10*2
"	2	"	"	"	"	"	0.10~0.44*3
"	2	Albrac	Mar. 1963	"	Whole length	Pitting	0.025
Amagasaki 3rd	1	Albrac	Apr. 1964	"	Baffle	Groovy	0.46~0.93
Shinminato	1	"	Jul. 1960 Jul. 1961	"	"	"	0.24~0.30
Karita	1	Aluminum-brass	Mar. 1959	"	Whole length	Pitting, Cracking	0.10*2
Shinnagoya	1	Albrac	Oct. 1963	"	"	Pitting	0.033
Nakoso	2	"	Mar. 1962	--	Baffle	"	0.025
Sumitomonishi	1	"	Jul. 1961 Sep. 1962	"	"	"	0.025

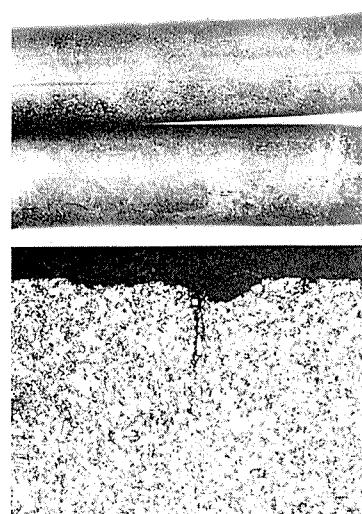
\*1. Extracted from air removal section.

\*2. Maximum cracking depth was 0.3mm for 3 years.

\*3. Experienced pitting depth of 0.38mm and cracking depth of 1.1mm for 2 and half years.



**Photo. 1** Ammonia attack on the steam side of Albrac tube at 1st unit of Ōsaka power station  
Tube size : 25.4mmφ × 1.245mmt × 9.144mm<sup>l</sup>



**Photo. 2** Pitting and stress corrosion cracking on the steam side of Aluminum brass tube (made in U.S.A.) at 1st unit of Karita power station  
Tube size : 7/8" φ × 1.245 mmt × 8,000 mm<sup>l</sup>

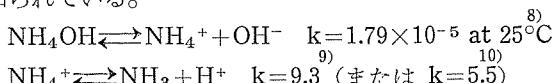


**Photo. 3** Aventurine pitting on the steam side of Albrac tube at Shinnagoya power station  
Tube size : 25.4mmφ × 1.245mmt × 9.144mm<sup>l</sup>

### 3. 実験および試験

#### 3.1 アンモニヤと銅・ニッケルなどとの反応

アンモニヤの水溶液中の解離については次のような関係が知られている。

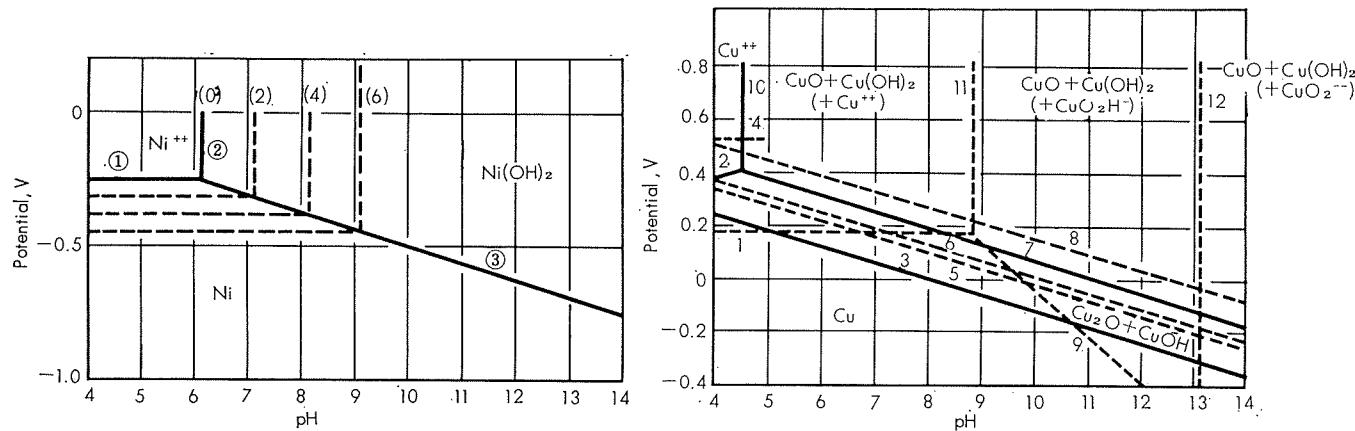
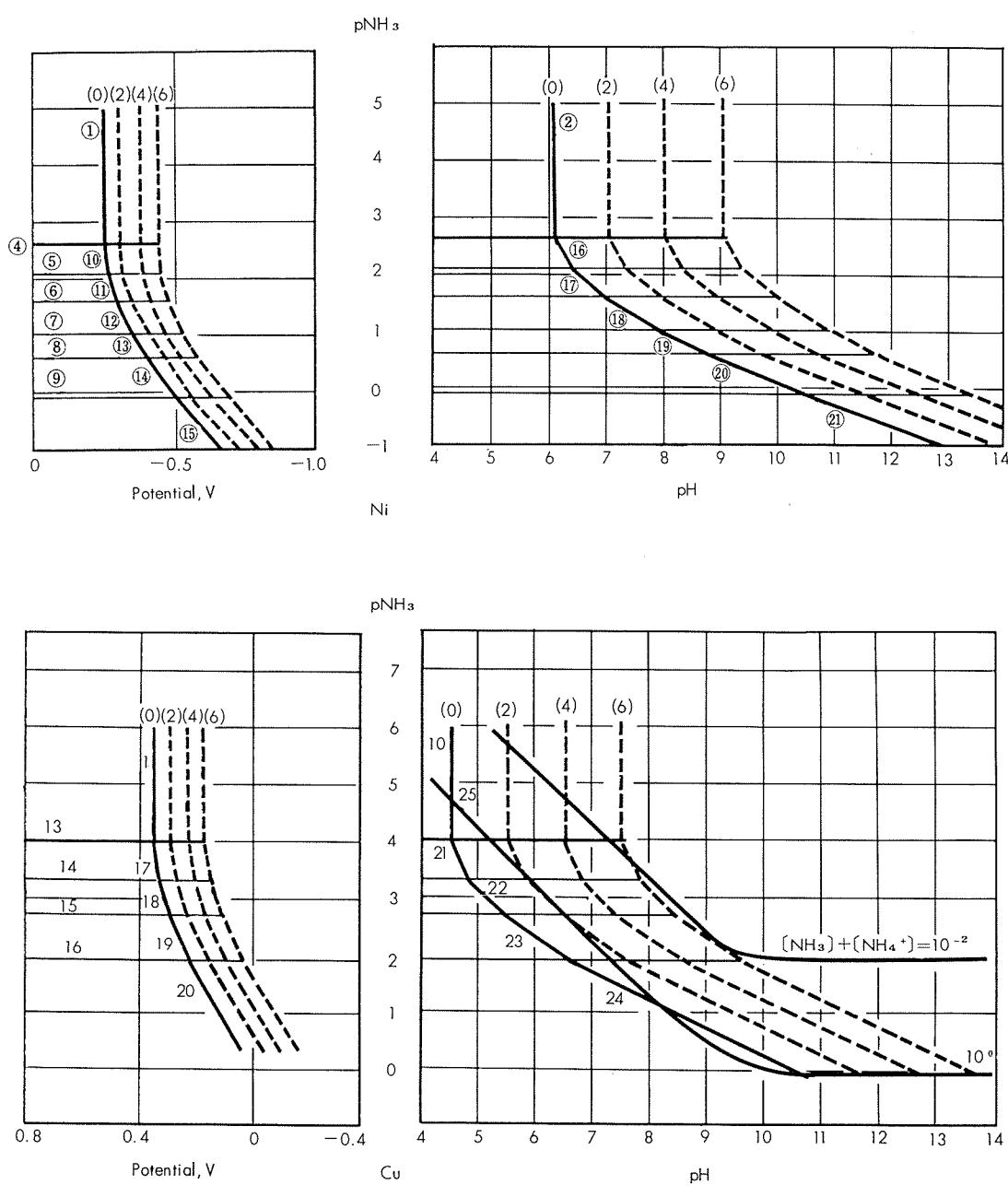


すなわち pH が低い領域のほかはほとんど NH<sub>3</sub> として水溶液中に存在する。pH4~9 における Cu-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> 系および Ni-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> 系の代表的な反応は Table 2・Table 3 のごとくであり、アンモニヤのないときの各反応の平衡電位は Fig. 1 のような関係にある。但し Table における E<sub>0</sub>, log k などは主として標準化学ポテンシャルから計算したもので、Cu・Ni のアンミン錯塩についてはこれらの安定度定数によることとした。

Fig. 2 は電位-pNH<sub>3</sub>-pH に対する平衡関係を示し、アンモニヤの活量が大きいほど高配位の錯塩を形成するが、Cu は Ni と比較して NH<sub>3</sub> の少い領域でアンミン錯塩を作る。またニッケルの錯塩は銅と比較するとかなり還元性の領域にあるが、生成した錯塩が微量でかつ NH<sub>3</sub> の多い領域でないと  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$  のごときカソード反応が進まないから銅はもちろんニッケルの場合も H<sub>2</sub>O + 1/2O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → 2OH<sup>-</sup> のごとき酸素消費型のカソード反応を伴って腐食が進行するものとみられる。

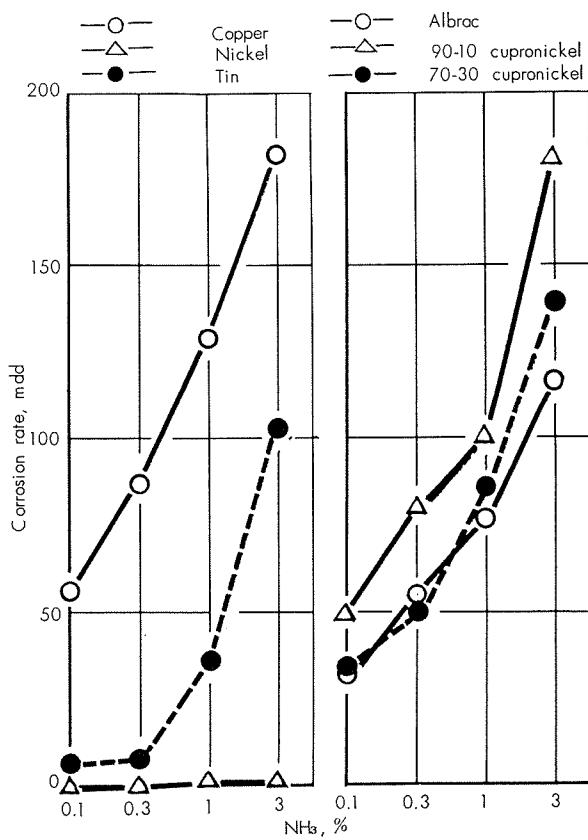
Fig. 3 はアンモニヤ水中の銅合金・ニッケル・スズなどの腐食度を調べた一例であって、銅や90-10キユプロニッケルは激しく侵され、70-30キユプロニッケル・アルブラックもまた良好な結果は得られていない。これに対しニッケルは耐食的であり、またスズも比較的 NH<sub>3</sub> の少ないとき耐食性が優れている。Fig. 4 はアンモニヤ水の温度の影響を調べたもので、スズは温度に対して敏感であり、NH<sub>3</sub> の多いときのほか、温度の高いときも腐食度の増加が顕著である。これらの浸漬試験の結果はキユプロニッケルがアンモニヤ水中においてアルブラックと同程度かまたは劣ることを示し、これらが air cooling zone において有効に使用されていることと一致しない。

Fig. 5 は Cu-Ni 二元合金の 1 mol アンモニヤ水中あるいはアンモニヤ水噴霧中における腐食度を示す。アンモニヤ水に浸漬したときニッケル含有量が 50% を超えると急激に腐食度を減じ、70% 以上では著しく耐食性が改善される。更に気爆浸漬あるいはアンモニヤ水の噴霧試験によると、ニッケル含有量の低いときも腐食度は著しく低くなる。これらの試験条件において腐食度を低下せしめる最も大きな相違点は酸素拡散であり、酸素を充分供給することによって不働態化するかまたは耐食被膜を生成することが Cu-Ni 二元合金の耐食性を向上せしめるものと考えられる。

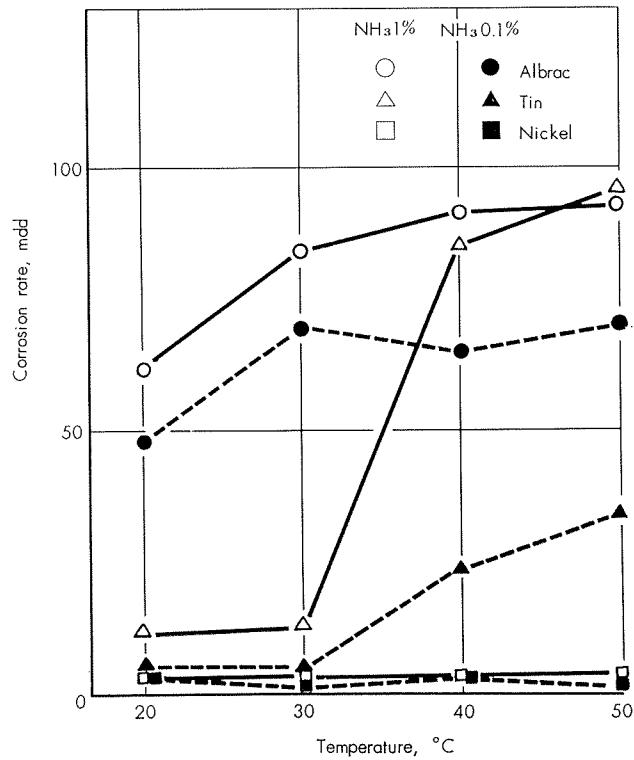
Fig. 1 Potential-pH diagram of Ni-H<sub>2</sub>O and Cu-H<sub>2</sub>O system at pH 4~14.Fig. 2 Potential-pNH<sub>3</sub>-pH diagram of Ni-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O and Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system.

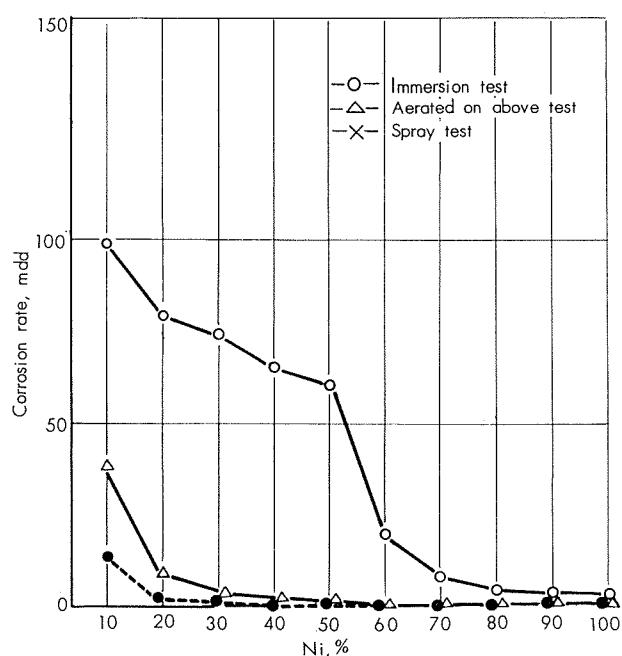
**Table 2** Reaction on Cu-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> system on pH 4~14

No.	Reaction	E, pH and log k
1	Cu <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>++</sup> + e <sup>-</sup>	E = 0.124
2	2Cu <sup>++</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup>	E = 0.222 + 0.0591pH
3	2Cu + H <sub>2</sub> O ⇌ Cu <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.468 - 0.0591pH
4	Cu ⇌ Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	E = 0.522
5	Cu + H <sub>2</sub> O ⇌ CuO + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.569 - 0.0591pH
6	Cu + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.612 - 0.0591pH
7	Cu <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O ⇌ 2CuO + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.671 - 0.0591pH
8	Cu <sub>2</sub> O + 3H <sub>2</sub> O ⇌ Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.756 - 0.0591pH
9	Cu <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ CuO <sub>2</sub> H <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	E = 1.739 - 0.1773pH
10	Cu <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	2pH = 9.03
11	CuO <sub>2</sub> H <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	3pH = 26.59
12	CuO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ CuO <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	pH = 13.10
13	Cu <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 3.99
14	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 3.34
15	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 2.73
16	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 1.97
17	Cu + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.227 + 0.0295pNH <sub>3</sub>
18	Cu + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.13 + 0.0591pNH <sub>3</sub>
19	Cu + 3NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.05 + 0.0886pNH <sub>3</sub>
20	Cu + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.01 + 0.1182pNH <sub>3</sub>
21	Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + pNH <sub>3</sub> = 13.02
22	Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 2pNH <sub>3</sub> = 16.36
23	Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 3pNH <sub>3</sub> = 19.09
24	Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 4pNH <sub>3</sub> = 21.06
25	NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	pH + pNH <sub>3</sub> = 9.3 - log[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]

**Fig. 3** Immersion test in NH<sub>3</sub> solution at pH 10.**Table 3** Reaction on Ni-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> system on pH 4~14

No.	Reaction	E, pH and log k
1	Ni ⇌ Ni <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.25
2	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Ni <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH = 12.2
3	Ni + 2H <sub>2</sub> O ⇌ Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = 0.11
4	Ni <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 2.67
5	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 2.12
6	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 1.61
7	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 1.07
8	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = 0.63
9	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup>	pNH <sub>3</sub> = -0.09
10	Ni + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.329 + 0.0295pNH <sub>3</sub>
11	Ni + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.392 + 0.0591pNH <sub>3</sub>
12	Ni + 3NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.439 + 0.0886pNH <sub>3</sub>
13	Ni + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.471 + 0.1182pNH <sub>3</sub>
14	Ni + 5NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.489 + 0.1477pNH <sub>3</sub>
15	Ni + 6NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.487 + 0.1773pNH <sub>3</sub>
16	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + pNH <sub>3</sub> = 14.67
17	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 2pNH <sub>3</sub> = 16.79
18	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 3pNH <sub>3</sub> = 18.40
19	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 4pNH <sub>3</sub> = 19.47
20	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 5pNH <sub>3</sub> = 20.10
21	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 6NH <sub>3</sub> ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	2pH + 6pNH <sub>3</sub> = 20.01

**Fig. 4** Effect of temperature.

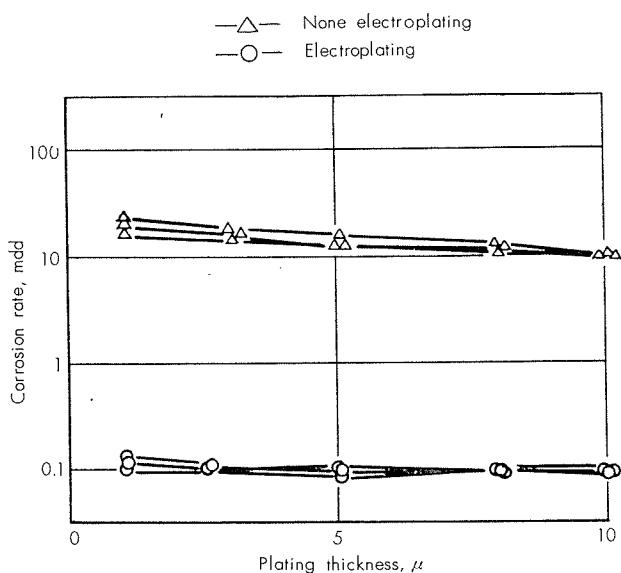
Fig. 5 Corrosion of Cu-Ni alloy in 1M NH<sub>3</sub>.

### 3・2 メッキ方法の選定

アルブラックにニッケルメッキおよびスズメッキを施すことを対象として主なメッキ方法を検討した結果、次のようにニッケルメッキに対してはワット浴、スズメッキに対してはアルカリ浴が良好であった。

#### 3・2・1 ニッケルメッキ

ニッケルメッキに対しては無電解メッキ浴による方法といわゆるワット浴による電気メッキ法を検討した。予備実験においていづれも外観の良好なメッキ面を得たが、アンモニヤ水噴霧試験において Fig. 6 に示すごとく、次亜塩など用いた無電解メッキ法で作ったものは耐食性に

Fig. 6 Ammonia spray testing of Ni plating, NH<sub>3</sub> concentration 1M, testing for 168 hr.

欠けていた。これらの耐食性は下地の前処理その他操作面からも改善の余地があるようと思われるが、無電解メッキは費用の高いことからも不利であり、安定した耐食性を持ったメッキを得るためにワット浴による電気メッキ法を採用することにした。

#### 3・2・2 スズメッキ

無電解スズメッキ浴を用いて得られるメッキは耐食性に欠けるので電気メッキ法によることとし、酸性浴とアルカリ浴を検討した。外径 1 inch 長さ 2 m の管に対する予備実験では両浴とも良好なメッキ面を得、アンモニヤ水噴霧試験においても優れた耐食性を示した。しかしその後引続いて長尺管(約 9 m)にメッキをした結果酸性浴は安定性に欠け、しばしば表面の粗なものを生じかつ耐食性も悪くなってきたので、最終的にはアルカリ浴を採用することにした。

### 3・3 長尺管のメッキとその一般的性能

長尺管のメッキに際しては如何にして均一な膜厚のものを得るかが重要な検討課題であるが、管材の前処理・陰極の取付法その他種々改良を加え、一応良好なメッキ管が得られるようになった。材料の前処理については、バフ研磨一磨砂をつけた布による研磨(湿式)一水洗一混酸洗浄一水洗一青酸塩洗浄一水洗一稀硫酸洗浄一水洗を標準の工程とし、また陰極は Fig. 7 のごとき support を製作して両管端に取付けた。この support はゴム栓を締めつけることによって管内面に電解液が入るのを防ぎ、また support の一部をビニールテープでおおって管端における電流密度の低下を補った。

管は電解中時々回転させて円周方向の膜厚のバラツキを少なくし、またピットや樹枝状析出などの欠陥発生を防ぐため激しい空気攪拌と電解液の循環汚過を行なった。

ここでは以下に得られた長尺メッキ管の一般的性能を調べた結果を述べる。

#### 3・3・1 メッキ膜の厚さ

製作した長尺のメッキ管(約 9 m)の一部を切り取り、長手方向の断面を顕微鏡によって調べた。これによって膜厚を測定した一例は Table 4 に示すごとく、ニッケルメッキは平滑で 15~40 μ、スズメッキはいくらか凹凸が多いが 30~50 μ のものが得られた。また Photo. 4 はこの断面の一例であり、いづれも顕微鏡的にピンホールなどの欠陥は認められなかった。

なおこの断面のうち、スズメッキの C 管は酸性浴によるものであり、メッキ膜の良好な部分もあるが凹凸の激しい部分がみられまたピンホールの多いものが出てきたので、3・2・2 に述べたようにアルカリ浴で進めることにした。この結果スズメッキも安定してほぼ平滑で顕微鏡的な欠陥のないものが得られるようになった。

#### 3・3・2 フエロキシル試験

フエロキシル試験は JIS H8613 (1960) には規定されていないが、H0402・H0422 (1953) にはピンホールを検査す

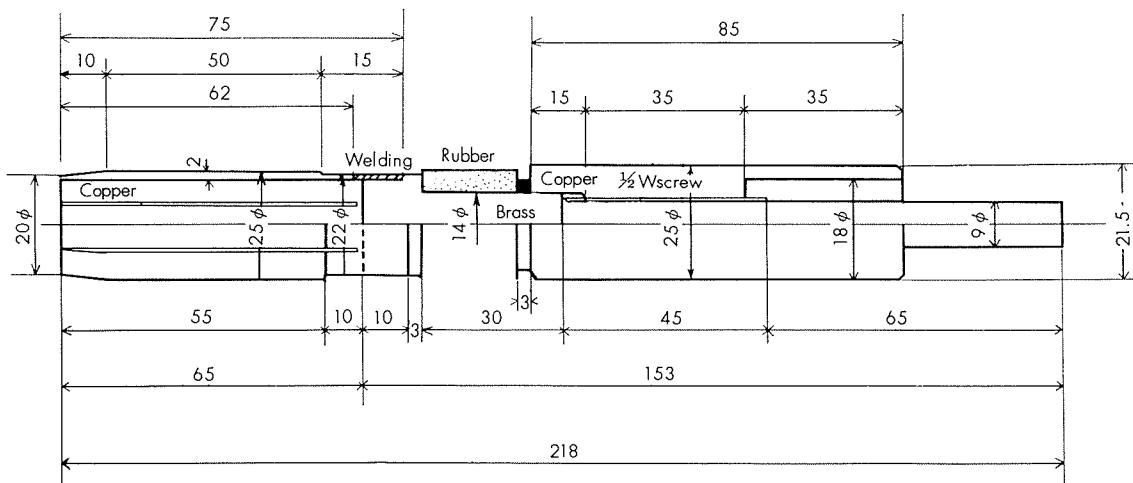
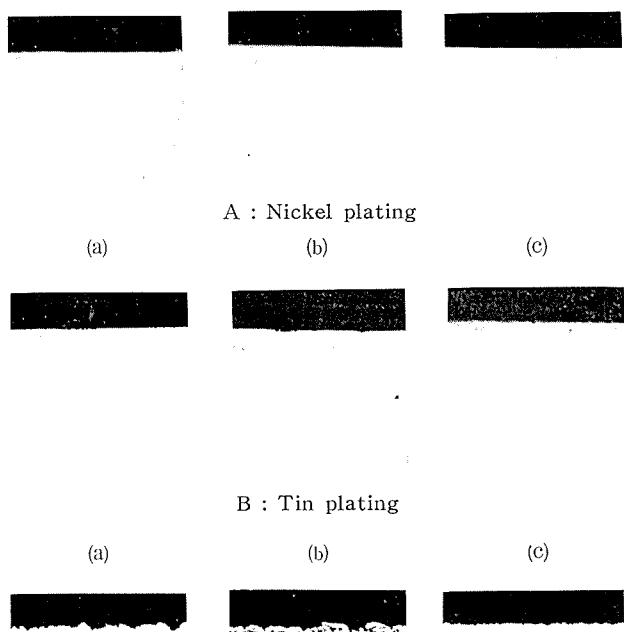


Fig. 7 Cathodic support for electrolysis.

Table 4 Plating thickness of long size tube

Plating	Plating depth, $\mu$				
	One side	Centre	Another side		
Nickel	20	20	15	15	20
	15	20	25	40	15
Tin	30	30	40	40	40
	30	30	50	30	50

C : Tin plating in acid bath  
one side                    centre                    another sidePhoto. 4 Cross sections of platings, ( $\times 100 \times 1/2$ )

る目的で規定されていた。この試験を本メッキ管に適用した結果は Fig. 8 のごとく、ニッケルメッキはハン点数 0.7 以下、スズメッキは 0.2 以下であって極く上質のメッキに該当することを示した。

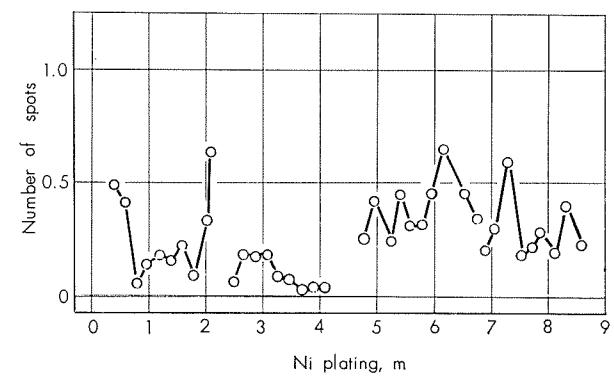
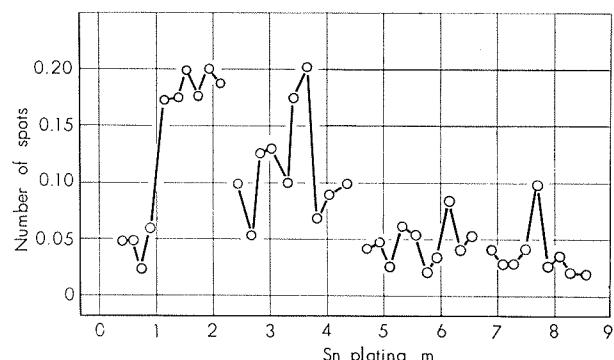


Fig. 8 Number of spots in Ferroxyle test.

但し本試験においては特にスズメッキの場合顕微鏡的にピンホールの多い管も高いハン点数が出ていないので、どの程度まで欠陥の有無に対応するかは疑問である。

### 3-3-3 曲げ試験

本試験も JIS H8613 に規定されていないが、管の取付が通常括管によって行われるので念のため JIS H0402・H

0422に準じて試験してみた。

この結果90度曲げ往復2～5回で少なくとも下地に割れを生じるまではメッキにcrackを生じないことがわかった。なおその後比較的厚くメッキをした材料を調べた結果によるとスズメッキは膜厚100μを超えてcrackを生じないが、ニッケルメッキはFig. 9に示すごとく膜厚が大きくなると曲げ半径をかなり大きくとってもcrackを生じ易くなる。

しかし拡管程度の軽い加工においては、多少 clearanceが大きかったとしても膜厚50μ程度までのメッキにcrackを生じる恐れはないものとみられる。

### 3・4 メッキ管の耐食試験

ニッケル・スズその他銅合金のアンモニヤによる腐食について3・1にも述べたが、これらの予備実験の結果を基として実際にメッキした管材あるいは板状試片の耐食性を調べることとした。

#### 3・4・1 アンモニヤ水噴霧試験

1規定アンモニヤ水<sup>13)</sup>を用いASTMに準じて噴霧試験を行なった結果をTable 5に示す。これによると試験した材料のうちではニッケルメッキが最も良好で、スズメッキ・70-30キユプロニッケル・90-10キユプロニッケルがこれに次いで良好である。しかし70-30キユプロニッケルはもちろん90-10キユプロニッケルもこの試験条件においてアルミニウム黄銅より格段に良好であり、海水側からの腐食問題さえなければ優れた材料として使用できる。

Table 5 Ammonia spray testings for some materials

Material	Weight loss, mg/dm <sup>2</sup>			
	24hr	72hr	120hr	168hr
Albrac	151.0	432.4	713.6	992.1
90-10 cupronickel	13.2	38.6	63.7	87.2
70-30 "	1.3	2.9	4.4	5.7
Sn plating	0.23	0.46	0.64	0.78
Ni plating	0.10	0.24	0.38	0.53

#### 3・4・2 アンモニヤを含む蒸気の凝縮試験

湿潤箱(500×500×400mm)に外径1inchの試験管を水平に挿入し、箱内に濃アンモニヤ水を0.25ml/minの割合で送入するとともに水蒸気を通じて約70°Cに保温し、管内に約0.2m/secの流速で水道水を通じて冷却し、管外面にアンモニヤを含む水蒸気を凝縮・滴下させてみた。

本試験の結果はTable 6に示すごとくニッケルメッキ管が最も良好であって、70-30キユプロニッケルがこれに次ぎ、スズメッキと90-10キユプロニッケルはほぼ同程度の耐食性を持っていた。

#### 3・4・3 垂硫酸ガスを含む水蒸気の凝縮試験

給水処理剤として垂硫酸塩を用いるものは現在ほとんどないように思われるが、非凝縮性ガス中に含有されるとい

Table 6 Vapour condensation testing with ammonia

Material	Weight loss, mg/dm <sup>2</sup>			
	24hr	72hr	120hr	168hr
Albrac	152.6	275.3	398.6	511.2
90-10 cupronickel	13.7	22.4	30.8	36.5
70-30 "	3.8	6.2	8.5	10.6
Sn plating	13.2	18.6	23.8	28.6
Ni plating	0.12	0.20	0.25	0.30

<sup>1),2)</sup>われているので、これに関する試験も行なった。実験方法は3・4・2とほぼ同様で、アンモニヤ水に代って垂硫酸ガスを約10ml/minの流速で湿潤箱に導入した。

この結果Table 7に示すごとくスズメッキを施したもののが最も良好であり、ニッケルメッキや銅合金材料は激しく侵される。

Table 7 Vapour condensation testing with SO<sub>2</sub>

Material	Weight loss, mg/dm <sup>2</sup>		
	24hr	48hr	72hr
Albrac	1,063	2,176	—
Sn plating	8.0	55.5*	103.2*
Ni plating	704	1,540	2,483

\* Plating was partially destroyed.

#### 3・4・4 メッキと管材料の接触腐食

メッキに欠陥が生じた場合、下地となる管材料との間のgalvanic corrosionにより、銅合金側が腐食促進を受けては問題になるので2～3の実験を行なった。

Fig. 10はアンモニヤ水中における各種材料の自然電極電位を測定した一例である。ニッケルメッキはアルブランク・キユプロニッケルなど復水器管材料と比較すると概し

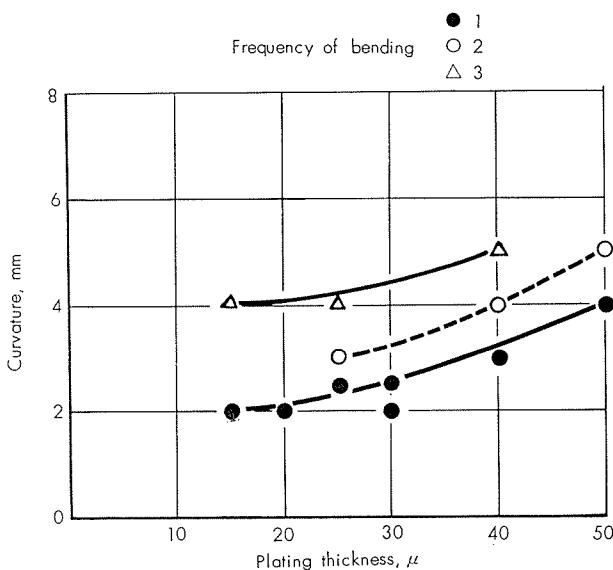
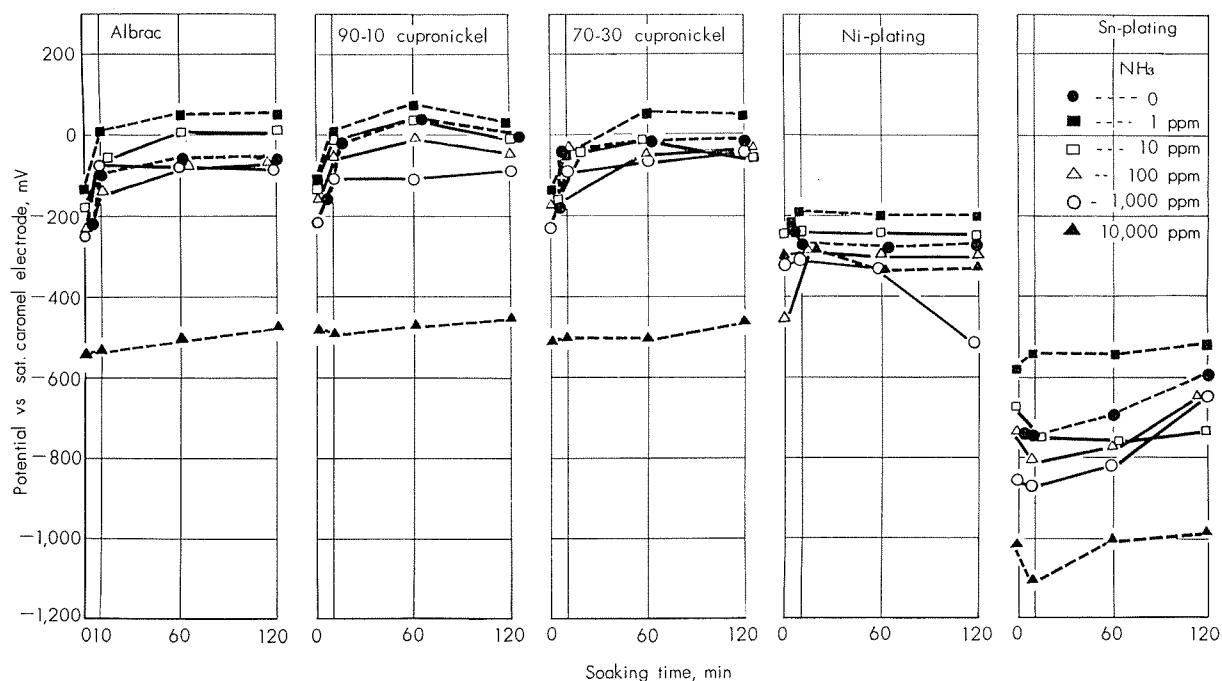


Fig. 9 Maximum curvature when crack occurred during bending test.

Fig. 10 Natural electrode potential of some material in  $\text{NH}_3$  solution.

て less noble であって、アンモニヤ濃度が 1 % 程度の高いものになると電位が逆転し銅合金側がいくぶん less noble になる。またスズメッキは銅合金より著しく less noble であり、1 % アンモニヤ水中においてもメッキ側が anode になる。

これらの状況は温度や流動条件によってかなりの相違があるものと思われる所以、これらの条件を加味して接触電流を求めてみた。測定においては電極面積  $1 \text{ cm}^2$  づつ、電極間距離  $3 \text{ cm}$  とし、装着後  $1 \sim 10 \text{ min}$  のほぼ安定した電流を自記電流計の記録から拾った。

これらの結果は Fig. 11 に示すごとく温度の上昇とともに接触電流の増加がみられ、とくにスズメッキに顕著であるが、流動条件を与えた場合はあまり電流増加がなく、またアンモニヤ  $10 \sim 100 \text{ ppm}$  における本実験ではいづれもメッキ側が anode であった。

Fig. 12 は同様の方法でアンモニヤ濃度と接触電流の関係を調べた結果であって、スズメッキの場合アンモニヤ濃度の増加によっても著しく接触電流が大きくなるが、温度の低いときは電流値が低く、中でもアンモニヤ  $1,000 \text{ ppm}$ ・流動条件ではアルブラックが anode になる結果も得た。ニッケルメッキの場合は Fig. 11 と同様温度の高いときも接触電流は低く、また概してメッキ側が anode になっているが、アンモニヤ  $1,000 \text{ ppm}$ ・温度  $60^\circ\text{C}$ ・流動条件ではメッキ側が cathode になっていた。

これらの実験の結果ニッケルおよびスズメッキは実用上接触腐食を生ぜしめる可能性はほとんどないことがわかつたが、スズメッキの場合下地の銅合金を露出するとスズ側の腐食が促進されるように思われる。そこでメッキを施した板状試片 ( $35 \times 50 \times 1 \text{ mm}$ ) をアルブラックと接触させ

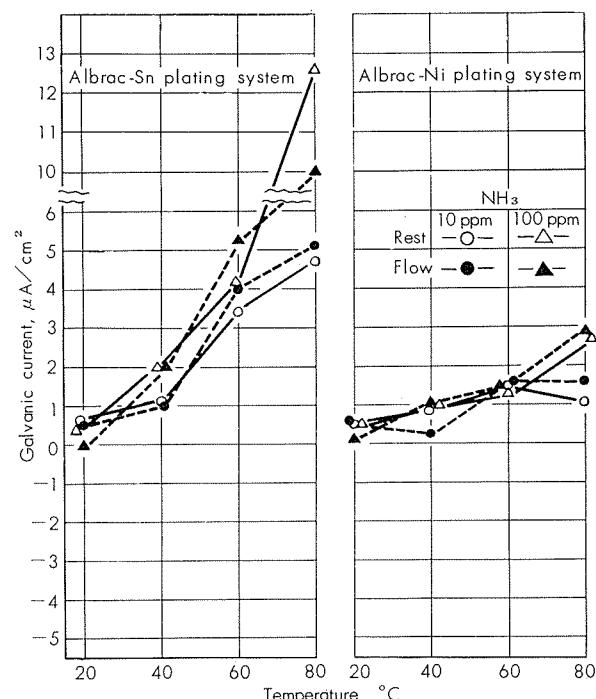


Fig. 11 Effect of temperature on galvanic current.

て 1 規定アンモニヤ水噴霧試験を行ない、腐食量を調べてみた。この結果 Table 8 に示すごとく、アルブラックと接触したニッケルメッキは耐食的でありかつアルブラック側の保護作用はほとんどないこと、スズメッキはアルブラックと接触すると腐食促進を受けアルブラック側の腐食度をかなり低いものにすることなどが明らかになった。

### 3・4・5 管端内面のメッキについて

既述のように Fig. 7 に示すごとき support を作って通電し管内にメッキされないようにしたが、これらのメッキ

Table 8 Galvanic corrosion in NH<sub>3</sub> spray testing

Combination		Weight loss, mg/dm <sup>2</sup>		
		24hr	48hr	72hr
Albrac-Ni plating	Albrac side	148.7	286.1	414.3
	Plating side	0.10	0.16	0.24
Albrac-Sn plating	Albrac side	146.9	228.8	297.2
	Plating side	12.7	20.3	26.5

によって冷却海水側の inlet attack を防止できるものであれば管端内面にメッキされていることは寧ろ好ましい。このような観点から Jet 潜食試験装置により耐潜食性を調べた。

試験液としては 3% 食塩水または汚染海水 (cf1) を用い、衝撃流速約 5 m/sec・空気混合率約 5% とし、250hr の試験を行なった。この結果 Table 9 に示すごとくニッケルメッキおよびスズメッキは耐潜食性が良好であったが、衝撃部にメッキの欠陥 (scratch) を作って試験するとニッケルメッキの場合 scratch における孔食の発生を著しく促進せしめることがわかった。またメッキに欠陥のない場合耐潜食性が良好とはいえかなりの腐食重量減があり、薄いメッキにより長時間にわたって inlet attack を防止することはできない。カンバーランド防食が行なわれている復水器においてはこの種の管端内面のメッキの有無は腐食に對して無関係なようにも思われるが、ニッケルメッキの場合はこれらの実験結果からみて管内面に電着させることは避けるべきである。

Table 9 Jet test of plating  
Test in 3% NaCl

Plating	Ni		Sn		(Albrac)
	Weight loss, mg	Corrosion depth, mm	Weight loss, mg	Corrosion depth, mm	Corrosion depth, mm
a	21.2	0.00	73.3	0.00	0.06
b*	37.7	0.57	74.1	0.06	—

Test in polluted sea water

Plating	Ni		Sn		(Albrac)
	Weight loss, mg	Corrosion depth, mm	Weight loss, mg	Corrosion depth, mm	Corrosion depth, mm
a	27.4	0.01	244.5	0.03	0.18
b*	72.5	1.02	202.9	0.10	—

\* Plating sample was scratched.

(cf 1) 汚染海水は名古屋市堀川運河から採取したもので、HS<sup>-</sup> 0.1~2 ppm・DO 0~0.5 ppm・COD 8~15 ppm・NH<sub>3</sub> 7~15 ppm を含み、pH 6.8~7.2 であった。

#### 4. 大阪発電所における実地腐食試験

関西電力㈱大阪発電所は木津川下流にあり、建設当初より冷却水の汚染による腐食に悩まされてきた発電所であつて、既述のように air cooling zone における ammonia

attack も激しい。ここにおいては冷却水側からの腐食のため復水器管としてキュプロニッケルを使用することができない。このため管外面からの腐食を防止する目的でメッキ管を試験することになり、現地発電所の協力を得て 1号機 (156 MW) にニッケルメッキ管およびスズメッキ管 10 本づつが装着された。

#### 4.1 試験管

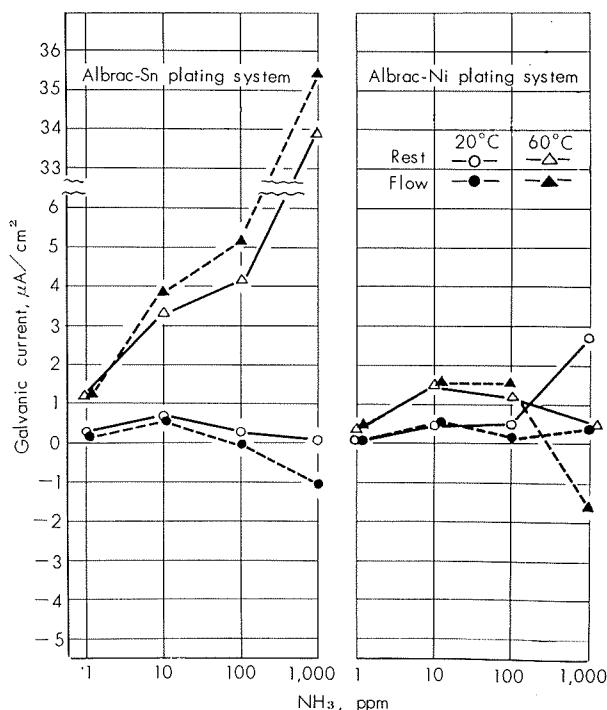
試験管は  $25.4\phi \times 1,245t \times 9,144\ell$  (mm) のアルブラックにメッキしたもので、ニッケルメッキおよびスズメッキ管それぞれ 20 本づつを試作し、その半分を装着して試験に供し、残りの管の一部を破壊して検査した。

これらの管はペーパー (AA 400) 研磨によつて仕上げたもので光沢があり、肉眼的あるいは顕微鏡的に欠陥はなく、アンモニヤに対する耐食性も良好であった。またメッキの膜厚はニッケルメッキが  $10\sim40\mu$ ・スズメッキが  $30\sim50\mu$  であった。

#### 4.2 管の装着位置と試験期間

大阪発電所 1 号機は 156MW、復水器は W. E. の製造したもので昭和 34 年 4 月から稼動している。試験管 20 本は昭和 37 年 4 月、Fig. 13 に示すごとく從来激しい ammonia attack を生じていた air cooling zone に装着された。

その後約 1 ヶ年使用して昭和 38 年 4 月に抜取り、腐食状況を調査した。

Fig. 12 Effect of NH<sub>3</sub> concentration on galvanic current.

#### 4.3 抜取管の調査

Photo. 5 はニッケルメッキ管の第 2 および第 5 バッフル近辺の外観を示す。これらの管は隔板の位置に薄い茶褐色の汚損を生じた程度でほとんど装着前と同様の光沢を有

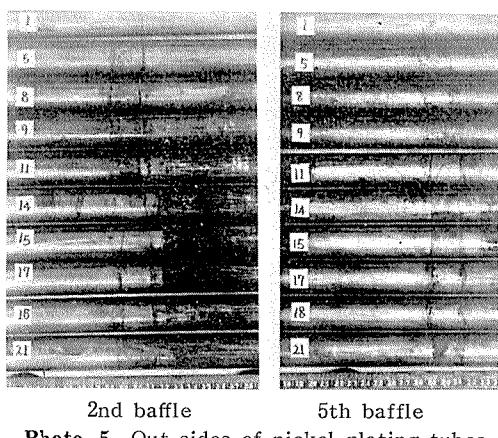


Photo. 5 Out sides of nickel plating tubes

し、極めて健全な状況であった。

これに対しスズメッキ管は Photo. 6 に示すごとく全長にわたって灰色を呈しているものが多く、かつ隔板の位置に溝状の腐食や点食を生じ、一部の管には隔板の位置以外にも孔食を生じていた。Table 10 はスズメッキ管の隔板の位置における腐食深さを測定した結果であつて、ほとんど腐食を生じていない部分もみられたが、最高は 0.34 mm までの腐食を生じていた。

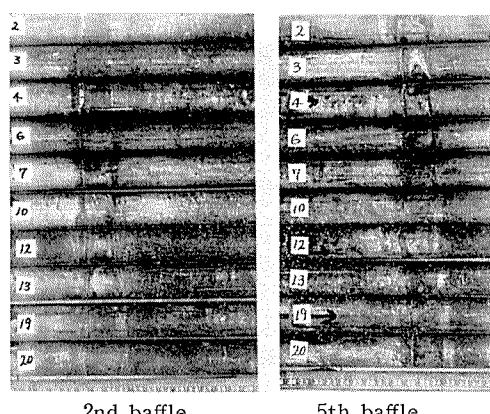


Photo. 6 Out sides of tin plating tubes indicated groovy corrosion

Table 10 Corrosion depth of Sn plating tube

Tube No.	Corrosion depth in baffle, mm							
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th
2	0	0.27	0.06	0.07	0.21	0.09	0	0.09
3	0	0	0.07	0.13	0.18	0.07	0.15	0.16
4	0	0.13	0.06	0.10	0.14	0.12	0.22	0.34
6	0	0.02	0.11	0	0.24	0.19	0.29	0.13
7	0	0	0	0	0.24	0	0.23	0
10	0.15	0	0.13	0	0.16	0.12	0.16	0.13
12	0.32	0.19	0.13	0.10	0.15	0.04	0	0.05
13	0.09	0.15	0.13	0.04	0.07	0	0.06	0
19	0.18	0.23	0.05	0.03	0.07	0	0	0
20	0.03	0.06	0.05	0.04	0.07	0.04	0	0.04

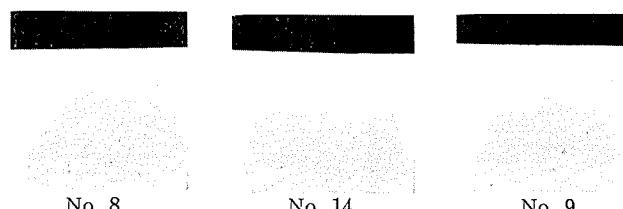


Photo. 7 はメッキ管の断面の一例である。ニッケルメッキはいづれも平滑でありまたメッキの膜厚は 10~41 μ であつて、ほとんど腐食を受けていないものとみられる。これに対してスズメッキは健全な部分もあるが、肉眼的に健全と思われた部分も孔食や空洞を生じたものが多い。

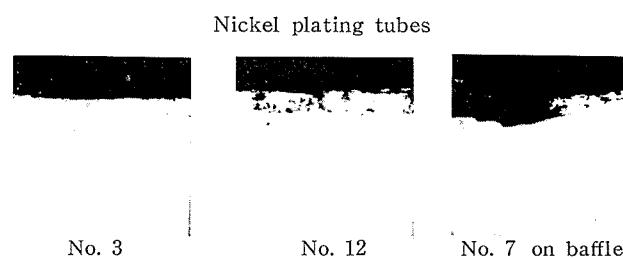


Photo. 7 Cross sections of typical plating tubes, ( $\times 100 \times 1/2$ )

本試験の結果ニッケルメッキ管は復水器 air cooling zone における ammonia attack に極めてよく耐えるものと判断される。またスズメッキ管は良好な部分もあるので改良の余地があるように思われるが、装着までに疵を生じ易いことからも安全とはいえないようと思われる。この種のニッケルメッキ管はキュプロニッケルが使用できないような汚染河海水を冷却水とする火力発電所において効果的に使用されることを期待している。

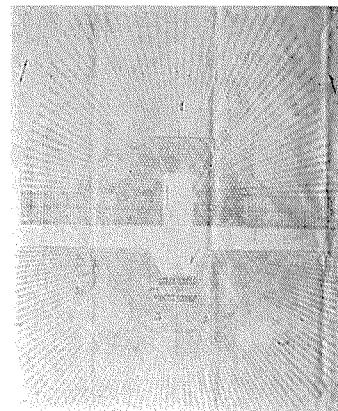


Fig. 13 Setting position of test tubes on A side  
Nickel plating : No. 1, 5, 8, 9, 11, 14, 15, 17, 18,  
21  
Tin plating : No. 2, 3, 4, 6, 7, 10, 12, 13, 19, 20

## 5. 結 言

復水器管蒸気側における ammonia attack 防止対策の一つとしてアルブラックにニッケルおよびスズメッキを施すことを検討し、次のような結果を得た。

(1) 電気メッキによって得たニッケルメッキは非電解メ

ッキによって得たものよりアンモニヤに耐食的である。

(2) ニッケルは電位-pH図からみて銅より less noble でありまたともにアンミン錯塩を生成し易いが、ニッケルは比較的低いアンモニヤ濃度の場合に耐食的であり、特に酸素が充分供給される環境においては良好な耐食性を示す。

(3) スズメッキもアンモニヤに耐食的であるが、ニッケルメッキに劣り、特に高温のときやアンモニヤ濃度の高いときに良くない。

(4) ニッケルメッキはアルミニウム黄銅の接触腐食を促進させることはほとんどないが、スズメッキはアノードとしてそれ自身が腐食促進を受ける。

(5) キュプロニッケルはアンモニヤ水溶液中において腐食を受けるが、酸素の充分に供給される環境においては耐食的であり、またニッケル含有量の高いほど良好である。

(6) 銅およびニッケルはともに亜硫酸ガスと水蒸気を含む環境において腐食を受けるが、スズはこれに腐食的である。

(7) 海水側のニッケルメッキは、損傷部の erosion を促進せしめるので、管端内面にメッキするのは良くない。

(8) 復水器 air cooling zone における実地試験の結果、ニッケルメッキは極めて優れた耐食性を示し、スズメッキはかなり激しい腐食を受けた。

なお本実験に当り復水器本体への挿入に関して種々御協力戴いた関西電力・大阪発電所、メッキ管の試作に関して御協力戴いた片山製作所および小山メッキ工業に深く感謝の意を表したい。

### 文 献

- 1) P.T. Gillbert: Chem. and Ind., Jul. (1959), 11
- 2) D. G. Kingerley: British Chem. Eng., Jan. (1961), 20
- 3) A. Bayard Sisson: Corrosion, 17 (1961), 18
- 4) 山本昇三, 八島清爾: 火力発電, 10 (1959), 198, 309
- 5) 大津武通, 田中礼次, 佐藤史郎: 防食技術, 11 (1962), 265
- 6) 田中礼次: 本誌, 3 (1962), 225, 242, 304
- 7) 大津武通, 佐藤史郎, 大川睦: 本誌, 4 (1963)
- 8) 工業用水協会編: 工業用水便覧, 日本化学会編: 化学便覧
- 9) 増子昇: 電気化学, 27 (1959), 365
- 10) B.E. Conway: Electro Chemical Data (1952)
- 11) 柴田雄次, 木村健二郎: 無機化学全書 XV-2 錯塩 (1959)
- 12) 田中礼次: 本誌, 3 (1962), 73
- 13) ASTM: B117-54T Salt Spray Testing (1954)
- 14) 田中礼次: 本誌, 5 (1964), 188

P

110

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

---

## アルミニウム板材の成形性予知に関する実験的考察

吉井康一

住友軽金属工業株式会社

# 論 文

## アルミニウム板材の成形性予知に関する実験的考察

吉 井 康 一\*

### Experimental Investigations on Prediction of Pressformability of Aluminium Sheet Materials

by Koichi Yoshii

It is convenient in practice to find the pressformability of sheet materials projected on some conventional material test value for the prediction of pressformability or the investigation about the way of forming the materials.

The experiments were carried out especially about aluminium sheet materials (1100).

In the case of annealed material (1100-0), the deep drawability is positively projected only on the tensile strength, the balingability is negatively projected on the tensile strength, the proof stress and the Vickers hardness, and stretch-flangability is positively projected on the proof stress and the Vickers hardness. For the case of half hardened material (1100- $\frac{1}{2}H$ ), although, most kinds of formability are projected simply on the tensile strength, the proof stress and the Vickers hardness negatively and on the elongation positively.

It must be noticed that, in the different materials and classification of formings, the relation between formabilities and some conventional material test values seems to have no lineality.

#### 1. まえがき

ここ半世紀間の数多くの研究にもかかわらず、金属薄板材料のプレス成形性を予知することの重要さと困難さは依然として増し続けているように見える。この責任の大部分は研究者側よりむしろ、プレス工業の異常なまでの急激な発展と、プレス成形性に関する問題に含まれるあまりにも多くの特殊性にあるといえよう。筆者には、この特殊性が体系づけられた一つの一般的な原則と結びつくためには、現在でも多すぎるように見える基礎的データの集積が、実はさらに多く必要なのであり、またこれ以外に有力な手段は見当らないように思える。

成形性予知の手段として今までに多くの試験が提案されてきた。それらのうち模型的試験と称せられるものは、試験自体が一種のプレス成形であり、その試験値は一つのプレス工場の成績と等価であるから、その適用法さえ誤らなければ実用的な価値は十分認められる。ただ、その適用法に不明確ないくつかの問題（たとえば寸法効果、形状効果など）が残されており、試験法のはん難さ、再現性の乏しさなどの問題と合せて、これらが成形性予知の決定的な手段とはなっていない。一方、いわゆる基礎的試験としては、引張試験あるいはカタサ試験などの既に試験法が確立され広く知られている多くの試験がある。これらのうちで成形性の予知に役立つものがあれば実際問題として非常に便利であることは言うまでもない。基礎的試験値は材料の

基礎的特性を表わす単純化された値であることが多いから、それらのうちで成形性との関係が理論的に証明されたものもある。加工硬化係数 ( $n$  値) や板厚方向塑性異方性を表わすヒズミ比 ( $R$  値) は深絞り性との関係がいくつか<sup>3)~5)</sup> の仮定のもとに解析的に明らかになっているものである。これらの値により成形性の予知が可能である場合はもちろん多い。しかし、これらを一般的に適用するには多くの問題がある。すなわち、解析のために設けられた仮定が實際と著しい差異を生じている場合も少なくなく、また、現在  $n$  値・ $R$  値の測定法が確立されていないため、測定値に介入する外乱も見逃すことはできない。したがって、今のところこれらにすべて頼るわけにゆかない。成形性との関係が理論的に証明されていない試験値でも、成形性と未確認の何らかの関係を持ち、試験値の差異として成形性の差異が“投影”されるものがあるかも知れない。そしてそのような値を見出すことができ、うまく行けば、帰納的に、より一般的な法則を見出す手段になるかも知れない。現在までに、その可能性を期待した実験もあるが、あまりにも多種の材種材質の試料を対象とした結果、その結果は絶望的であった。しかし、その結果は広い範囲の材料間では基礎的試験値への成形性の“投影”が、変形特性や破断特性的差異が大きすぎて、単純に考えられなくなることを示しているようである。<sup>6)~17)</sup>

ここに、同一材料、同一調質材間で、以上述べた調査を行なって見ることは興味あることである。その上、實際で

\* 研究部

は狭い範囲の材料間での正確な成形性の予知が重要なのである。たとえば、軟鋼材とアルミニウム材の成形性の差異はさし当って大きな問題ではなく、同種の材料間の成形性の差異を検出することが、材料メーカならびにユーザのさし当っての要求なのである。ここでは、対象をアルミニウム板材にかぎって、基礎的試験値により成形性の予知が可能であるかどうか、また、 $n$  値・R 値がアルミニウム材の場合どの程度予知に役立つものであるか、実験室的な調査を行なった。その結果を報告する。

## 2. 試験材料と各種試験

試験材料としては、結果に一般性を持たせるために一般市場から購入した軽圧品メーカー 5 社<sup>1\*</sup> の製品を用いた。公称板厚 1.0mm のアルミニウム板第 3 種 (A1P3) で、軟質材 (O 材) のもの 17 種と、半硬質材 ( $\frac{1}{2}H$  材) のもの 17 種の 34 種である。 $\frac{1}{2}H$  材のうち 13 種はナマシ調質材 ( $H_{24}$  材) で、4 種は圧延調質材 ( $H_{14}$  材) であった。成分の化学分析値ならびに引張試験値によれば、すべての材料は A1P3-O 材あるいは  $\frac{1}{2}H$  材として JIS 規格を満足するものであった。

基礎的試験値としては、この場合、試験法が確立され広く知られており、簡便に行なえることも考慮のうちで、引張試験値として引張強さ ( $\sigma_B$ , kg/mm<sup>2</sup>)、耐力 ( $\sigma_{0.2}$ , kg/mm<sup>2</sup>)、伸び ( $\delta \%$ ) を、カタサ試験値として測定圧力 5kg のビッカースカタサ ( $H_V$ ) を、顕微鏡試験としては平均結晶粒度 (G.S., mm) の 5 種を選んだ。引張試験は各材料につき圧延方向に対して 0°, 45°, 90° の 3 本の JIS5 号試験片について行なった。カタサは各 3 点の測定値を得た。それぞれ代数平均値をもって代表値とした。

$n$  値、R 値の測定は圧延方向に平行に採った平行部幅 10.00mm、長さ 120mm の細長い形状の試験片により行なった。試験片にある荷重を与え急速に除荷後、マイクロメータで板幅と板厚を測定しこれを断続的に行なうことにより塑性曲線を求めた。 $n$  値および定数  $C^{**}$  は長手方向の伸びヒズミ (対数ヒズミ) が 0.05 以上、破断までの範囲で求めた。R 値は伸びヒズミ (慣用ヒズミ) が 20% での値をもって代表させた。

成形性試験はすべて Erichsen の社製の薄板試験機 123 形を使用した。したがって使用工具は試験機付属のものか、それにならって製作したものである。深絞り試験としては Table 1 に示した工具を用いた。しわ押え力は O 材には 200kg、 $\frac{1}{2}H$  材には 300kg を与えた。潤滑剤は市販の Johnson's Wax No. 150 を原液のまま用い、素板両面に塗布した。成形速度は約 5mm/sec である。素板は

Table 1 Dimensions of the toolings used

		Diameter, mm	Profile radius, mm
Punch	Flat nose	33.0	4.0
	Hemispherical nose	33.0	16.5
Die		35.4	3.0

直径にして 0.5mm 間隔で各直径を 3 枚ずつ用意し、1 個も破断せずに絞り込めた最大の素板直径を、ポンチ直径 (33.0mm) で除した値を限界絞り比 (L.D.R.) とした。使用ポンチは平底、球底の 2 種で、添字 F, H でそれぞれを区別する。張出し試験としては JISB7777 にしたがったエリクセン試験を行なった。伸ビフランジ性試験として、K.W.I. 試験を行なった。穴ヒロゲ率 (B.E.R.) は破断した孔の平均直径を試験前の穴直径 (12.0 mm) で除した値である。それぞれ 3 個の測定値の代数平均値を代表値とした。

## 3. 試験結果と相関性の検討

以上の諸試験の結果を Table 2~4 に示す。それぞれの試験値は、ある範囲内でばらつきを持ち、相関性を検討するのには都合が良い。各試験値間の相関関係の検討には、その関係に線形性を仮定しなくてもよく、また、それぞれの判断能の調査としては適当な順位相関関係を選んだ。O 材と  $\frac{1}{2}H$  材とは区別して取扱った。また、 $H_{14}$  材と  $H_{24}$  材とは、プレス成形に含まれる曲げに関する性能が異なるよう<sup>18)</sup> であり、実際に併合させると試験値間の相関関係を著しくそこなうことも経験したので、互に区別して扱った。平底ポンチでの深絞り試験値が、いわゆる深絞り性を表わし、球底ポンチでの試験値が、張出しが加味された深絞り性 (張出し深絞り複合成形性) を表わしていると考えると実際に都合がよい。エリクセン値は張出し性を、孔ヒロゲ率は伸ビフランジ性を、それぞれ表わしているとする。この表現は、あくまでも便宜上の定性的な整理法であり、それらをすべて理想的な代表値としているのではない。<sup>19)</sup>

### 3.1 基礎的試験値と成形性との相関関係

O 材については、Table 5 に示すように、深絞り性が引張強さと順相関関係にあることがわかった。他の試験値とは無相関である。張出し性は、引張強さ、耐力、カタサおよび結晶粒度と相関性が認められた。伸ビフランジ性は、耐力、カタサと相関性が認められた。この結果には多分に意外な点があった。すなわち、通常、伸ビ率と関係があると考えられていた、張出し性や伸ビフランジ性が、伸ビ率とは無相関であり、引張強さなどの強度的な特性値と相関性が認められたことである。O 材では、成形性に関する伸ビ率の判別能は乏しいようである。ここで行なった引張試験では、破断はほとんどの場合試験片の中央部で発生しているが、もちろん、多少のばらつきはあった。破断位置の伸ビ率に対する影響は少くないから、これを無相関の原因の一つと考えることができる。深絞り性が、引張強さに“投影”されているらしいことは、实际上都合のよいことである。

$\frac{1}{2}H$  材、特に  $H_{24}$  材については、Table 6 で示すように、ほとんどの場合、高い相関を認めることができる。Table 3 を見ればわかるように、 $H_{24}$  材は、製造上の不安定さから、材料間のばらつきが O 材の場合より大きくなっている、これが高い相関関係を示した原因の一つとなって

Table 2 Test results for annealed aluminium sheets (1100-0)

Mark	Fundamental test value					n. R. value			Simulative test value			
	$\sigma_B$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{0.2}$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\delta$ , %	Hv (5kg)	Grain size, mm	"n"	"C"	"R"	L.D.R.(F)*	L.D.R. (H)**	Erichsen value	B.E.R.
A-1	9.9	3.9	39.7	27.0	0.026	0.293	19.3	0.587	2.02	2.12	10.6	1.696
A-2	9.7	3.9	42.0	26.4	0.024	0.310	20.0	0.540	2.03	2.11	10.9	1.707
A-3	9.5	3.6	43.3	26.1	0.019	0.282	19.0	0.646	2.03	2.11	10.8	1.683
A-4	9.7	3.6	40.7	26.4	0.028	0.275	19.2	0.619	2.03	2.12	10.8	1.691
B-1	7.5	2.9	40.0	21.3	0.120	0.280	15.4	0.608	2.03	2.11	11.3	1.695
B-2	9.0	3.3	39.3	23.7	0.055	0.268	18.0	0.562	2.02	2.11	11.0	1.643
C-1	9.1	4.0	42.0	24.8	0.040	0.202	15.2	0.700	2.02	2.06	10.9	1.662
C-2	8.8	3.4	41.0	23.9	0.055	0.257	15.3	0.431	2.00	2.06	11.1	1.658
C-3	9.2	3.9	39.0	24.4	0.055	0.600	17.7	0.396	2.05	2.08	11.0	1.645
C-4	9.0	3.3	41.7	23.5	0.035	0.237	16.0	0.680	2.02	2.08	11.1	1.655
C-5	8.7	3.6	43.3	24.2	0.050	0.258	15.7	0.491	1.98	2.03	11.4	1.699
C-6	8.1	3.7	41.0	24.3	0.050	0.214	13.5	0.680	2.02	2.06	11.0	1.620
D-1	8.8	3.3	40.3	23.1	0.033	0.250	17.0	0.562	2.03	2.11	11.3	1.639
D-2	9.1	3.0	42.0	23.9	0.050	0.255	17.0	0.531	2.03	2.09	11.2	1.611
E-1	9.0	3.3	44.7	23.9	0.035	—	—	—	2.00	2.06	11.2	1.603
D-2	9.0	3.4	39.7	23.7	0.035	0.240	16.8	0.630	2.02	2.08	11.1	1.617
D-4	9.0	3.8	42.3	24.9	0.040	0.205	16.0	0.660	2.02	2.09	10.9	1.706
Mean	9.0	3.5	41.3	24.4	0.044	0.258	16.9	0.583	2.02	2.09	11.0	1.660

\*(F) means to be drawn by flat nose punch.

\*\*(H) means to be drawn by hemispherical nose punch.

Table 3 Test results for half hardened aluminium sheets. (1100-1/2H)

Marks	Fundamental test value				Simulative test value			
	$\sigma_B$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{0.2}$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\delta$ , %	Hv(5kg)	L.D.R.(F)	L.D.R.(H)	Erichsen value	B.E.R.
B-3	14.8	14.4	11.3	46.6	2.05	1.86	8.3	1.155
B-4	14.6	14.3	9.3	46.9	2.06	1.85	8.5	1.175
C-7	12.5	12.3	8.3	38.9	2.09	1.92	7.8	1.120
C-8	12.6	12.6	9.7	39.8	2.09	1.82	8.0	1.115
C-9	14.8	14.6	9.0	46.4	2.06	1.86	8.2	1.170
C-10	13.1	13.1	5.7	40.8	2.09	1.91	8.3	1.152
D-3	13.2	13.2	11.7	39.6	2.09	1.94	8.6	1.175
D-4	13.4	13.3	5.0	41.1	2.08	1.89	8.1	1.166
D-5	12.2	11.8	15.7	37.0	2.17	2.03	9.0	1.312
D-6	11.6	11.5	18.0	35.4	2.17	2.03	9.0	1.274
D-7	12.2	12.0	14.3	37.1	2.17	2.02	9.0	1.233
E-4	11.9	11.5	17.7	39.9	2.17	1.98	8.8	1.253
E-5	13.0	12.6	15.0	41.0	2.11	1.95	8.6	1.211
Mean	13.1	12.9	11.6	40.8	2.11	1.93	8.5	1.193

Table 4 Test results for half hardened aluminium sheets (1100-H<sub>14</sub>)

Mark	Fundamental test value				Simulative test value			
	$\sigma_B$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{0.2}$ , kg/mm <sup>2</sup>	$\delta$ , %	Hv (5kg)	L.D.R. (F)	L.D.R. (H)	Erichsen v.	B.E.R.
A-5	11.9	11.3	5.3	39.2	1.98	1.76	8.2	1.154
A-6	11.7	11.0	5.7	39.0	2.00	1.80	8.6	1.142
A-7	12.2	11.6	5.3	30.8	1.98	1.74	8.4	1.136
A-8	12.4	11.8	5.0	40.4	1.97	1.77	8.3	1.139
Mean	12.1	11.4	5.3	39.6	1.98	1.77	8.4	1.143

Table 5 Coefficients of rank correlation between fundamental test values and simulative test values for annealed aluminium sheets.

	L.D.R.(F)	L.D.R.(H)	Erichsen value	B.E.R.
$\sigma_B$	0.471*	0.499*	-0.667**	0.246
$\sigma_{0.2}$	0.141	-0.006	-0.628**	0.510*
$\delta$	-0.258	-0.347	0.154	0.192
Hv(5kg)	0.174	0.258	-0.800**	0.585*
G.S.	-0.084	-0.387	0.507	-0.267

\* correlation with 95% level of significance.

\*\* correlation with 99% level of significance.

**Table 6** Coefficients of rank correlation between the fundamental test values and simulative test values for half hardened aluminium sheets.

	L.D.R (F)	L.D.R (H)	Erichsen value	B.E.R.
$\sigma_B$	-0.837**	-0.762**	-0.530*	-0.525*
$\sigma_{B_{45}}$	-0.892**	-0.794**	-0.473	-0.559*
$\delta$	-0.729**	0.709**	0.835**	0.806**
Hv(5kg)	-0.768**	-0.750**	-0.459	-0.405

いる。引張強さ、伸び率がすべてに高い相関関係を示し、最も操作が簡単なカタサ試験でさえも深絞り試験の代りになるのである。 $H_{14}$ 材は $H_{21}$ 材に比べてプレス成形性が劣っていることが、Table 4に示されている。しかし、以上の $H_{24}$ 材についての基礎的試験値と成形性の相関性の結果が、ほとんど $H_{14}$ 材についても通用していることがわかる。

深絞り性と引張強さとの相関係数の符号が、O材と $\frac{1}{2}H$ 材とで異なり、張出性と引張強さとの相関係数の符号がO材と $\frac{1}{2}H$ 材と同じであることは注意すべき点である。

伸びフランジ性は深絞り性とも張出性とも異なった相関関係を示している。

Table 5とTable 6を比較すると、全体的な傾向として、O材の成形性は強度的な特性値に、 $\frac{1}{2}H$ 材の成形性は変形能的な特性値によく“投影”されていることが認められる。

深絞り性の予知の手段となりそうな引張強さの圧延方向に対する試験片の採取方向別の値と、深絞り性との相関関係をTable 7に示す。O材の場合には圧延方向 $0^\circ$ の試験値が $\frac{1}{2}H$ 材の場合には $45^\circ$ の試験値が、それぞれの平均値の場合(Table 5, 6)よりも高い相関関係を示しており、板面内の異方性が深絞り性に何らかの形で影響を与えていくことを感じさせる。

**Table 7** Coefficients of rank correlation between ultimate tensile strength at some angle of testpiece to rolling direction and L.D.R.

Ultimate tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Annealed aluminium		Half hardened aluminium	
	L.D.R (F)	L.D.R (H)	L.D.R (F)	L.D.R (H)
$\sigma_{B0^\circ}$	0.540*	0.722*	-0.859**	-0.759**
$\sigma_{B45^\circ}$	0.205	0.408	-0.891**	-0.786**
$\sigma_{B90^\circ}$	0.457*	0.426	-0.831**	-0.654*

### 3・2 n値・R値と成形性との相関関係

$\frac{1}{2}H$ 材についてn値およびR値の測定が、変形量が少なくて不可能の場合が多かったので、O材についてだけ検討する。Table 8がn値およびR値と成形性との相関関係を示す。O材の範囲( $n=0.26$ )では、深絞り性はn値とR値のそれぞれと順相関関係があるべきである。n値と深

絞り性には順相関関係が認められた。一方、R値と深絞り性とは無相関であることが示された。この原因の大部分はR値の測定法、それも、試験片の採取法にあると感じられた。アルミニウム板材の、面内で、圧延方向に対して各方向のR値の変化は、その製造法いかんにより大きくなるときがあり、また、試験片採取位置によるR値のばらつきは、その圧延前の鉄塊の組織に比例して、著しくなる場合もあるからである。n値は、R値に比較して、試験片採取位置による変化は大きくなない。したがって、この結果だけからR値はO材の深絞り性予知の手段として不適当であるとは言えないと考えられた。n値は、O材の場合、深絞り性予知に利用できる可能性があることがわかった。

**Table 8** Coefficients of rank correlation between "n" values and "R" values and simulative test values for annealed aluminium.

	L.D.R (F)	L.D.R (H)	Erichsen value	B.E.R.
"n"	0.524*	0.554*	-0.225	0.350
"R"	-0.081	0.009	-0.340	0.025

### 3・3 各成形性間の相関関係

Table 9に示すように、O材では各成形性間の相関関係は少ない。深絞り性と張出性が加味された深絞り性との順相関関係、張出性と伸びフランジ性との逆相関関係以外は皆無相関であった。これは、成形性試験が互に他の代りになることが少ないので、成形性試験値の実際問題への適用に十分注意しなくてはならぬことを示している。また、O材では、たとえば深絞りに最適な材料と、張出性に最適な材料とでは異なることとなり、各種成形への材料選択に注意が必要であることを示している。一方、Table 10に示すように、 $\frac{1}{2}H$ 材では各成形性間の相関関係は強く、すべて順相関である。 $\frac{1}{2}H$ 材では、O材と異なり、成形性試験は互に他を代用でき、また、成形別の材料選択も容易であることがわかった。

**Table 9** Coefficients of rank correlation between each simulative test value and the others for annealed aluminium.

	L.D.R (F)	L.D.R (H)	Erichsen value
B.E.R.	0.074	0.349	-0.447*
Erichsen value	-0.140	-0.338	
L.D.R (H)	0.651**		

**Table 10** Coefficients of rank correlation between each simulative test value and the others for half hardened aluminium.

	L.D.R. (F)	L.D.R. (H)	Erichsen value
B.E.R.	0.681*	0.798**	0.829**
Erichsen value	0.718**	0.801**	
L.D.R. (H)	0.874**		

#### 4. 実 際 例

公称板厚1.2mmのA1P3-O材を電気洗たく機の内そうに使用した。内そうの形状は角部にゆるやかな丸みのついた、辺間および深さが約350mm程度の角筒容器である。13工程のプレス作業を含む16工程で、素板が完成部品となる。およその形状の成形が初期工程の1回の深絞りにより行なわれる。相当絞り比<sup>\*\*</sup>は約2.0であり、底部のパルセータ取付部や排水口部の突起がこの工程で同時に成形されるので、張出しシガ加味され、A1P3-O材にとっては相当きびしい成形である。通常、この作業での不良率は5%前後であったが、ある製造ロットの材料を成形したところ、不良率が30%以上にもなった。この不良はすべて深絞りの際、ポンチ底部に接触している部分からの破断で、原因は材料的因子が強いものようであった。もちろん、不良率の高い材料はJIS規格を満足しており、通常の材料と同一な標準作業で製造されたものであった。以下に述べるのは、通常の材料(M材)と、不良率の著しく高かった材料(N材)を実験室的に比較調査した結果である。

M材とN材の化学成分はほとんど等しく、その差異は正常のものであった。また、両者の顕微鏡試験によれば、再結晶粒度は0.028mmでまったく等しく、組織的な差異は認められなかった。深絞り試験はErichsen社製薄板試験機を行い、ポンチは球底ポンチを用いた。試験条件は2章で示したものとほとんど等しいが、素板を直径で0.5mm間隔で各21枚用意した。結果はTable 11に示すように、両材の深絞り性の差異を表わしている。しかし、両材の成形限界が重なっている範囲があり、少数の素板の試験ではこの差異を明確に検出することが困難な場合もある。

Table 11 Results of the drawing tests with a hemispherical nosed punch.

Blank dia., mm	"M" sheets		"N" sheets	
	Successes	Failures	Successes	Failures
66.0	21	0	21	0
66.5	21	0	21	0
67.0	21	0	7	14
67.5	21	0	1	20
68.0	19	2	0	21
68.5	16	5	0	21
69.0	5	16	0	21
69.5	4	17	0	21
70.0	2	19	0	21
70.5	0	21	0	21
71.0	0	21	0	21
L.D.R.* (H)	2.08		2.03	

\* Estimated values for deep drawing capacity to be 50%.

引張試験としては両材とも圧延方向に平行にとった、各60本のJIS5号試験片により行なった。結果はTable 12~14に示す。引張強さは両材の差異をはっきり示している。耐力の差異はほとんど認められない。伸び率では、N材のほうがM材よりやや大きい(深絞り性と逆相関関係)ことがわかるが、これでは少数の試験値で両材を判別することは

Table 12 Frequency distribution of ultimate tensile strength.

U. T. S., kg/mm <sup>2</sup>	"M"	"N"
9.1	0	0
9.2	0	14
9.3	0	35
9.4	0	11
9.5	0	0
9.6	0	0
9.7	17	0
9.8	30	0
9.9	10	0
10.0	3	0
10.1	0	0
Mean value	9.8	9.3

Table 13 Frequency distribution of proof stress.

Proof stress, kg/mm <sup>2</sup>	"M"	"N"
2.8	0	0
2.9	0	2
3.0	1	19
3.1	15	25
3.2	34	9
3.3	8	2
3.4	1	2
3.5	0	0
Mean value	3.2	3.1

Table 14 Frequency distribution of percent elongation.

Percent elong., %	"M"	"N"
35	0	0
36	5	0
37	21	0
38	25	3
39	6	21
40	0	26
41	0	9
42	0	1
43	0	0
Mean value	37.6	39.7

困難であろう。以上の結果はTable 5の傾向と良く一致しており、引張強さで深絞り性の予知が可能なことを裏付けている。また、この実例の場合深絞り試験よりむしろ引張試験の方がM材とN材の深絞り性の差異を明確に示したことは、興味深く感じられる。

#### 5. ま と め

一般市場から求めた34種の公称板厚1.0mmのアルミニウム板第3種について、成形性試験、引張試験、カタサ試験および顕微鏡試験を行ない、それらの試験値でプレス成形性の予知が可能であるかどうかを調査検討した。アルミニウム材に関して、おもな結果は以下のとおりである。

(1) 引張試験値などの基礎的試験値で成形性を予知する場合、その判断の基準となる原則的な事実は、それを適用する範囲を、軟質材と半硬質材、さらに、ナマシ半硬材と圧延半硬材などの各集団に区別しておかねばならない。材種、材質により、判断の基準が変ることがあるからである。

(2) 軟質材では以下の傾向があった。深絞り性は引張強さが大きいほど良くなる。張出性は、引張強さ、耐力、ビッカースカタサが小さいほど良く、再結晶粒度が大きいほど良くなる。伸ビフランジ性は、耐力、ビッカースカタサが大きいものほど良くなる。

ナマシ半硬材では、深絞り性、張出性および伸ビフランジ性のすべてが、引張強さ、耐力、ビッカースカタサが小さいほど良く、伸びが大きいほど良くなる傾向があった。ただし、張出性と耐力、ビッカースカタサ、および伸ビフランジ性とビッカース硬さの相関関係は比較的低かった。

圧延半硬材も、ナマシ半硬材の場合とほとんど等しい傾向を示した。

(3) 軟質材において、圧延方向に平行に採った試験片により測定したn値およびR値は、深絞り性とn値とは相関関係が認められたが、R値では認められなかった。

(4) 深絞り性・張出性および伸ビフランジ性の間の相関関係は、軟質材では、張出性と伸ビフランジ性との逆相関関係が認められた以外は、まったく無相関であった。半硬質材では、それらすべてに順相関関係が認められた。

なお、いわゆる深絞り性と、張出シの加味された深絞り性との相関関係は、すべての場合に相当高い順相関関係が認められた。

成形性がある試験値に“投影”されるとき、その仕組は対象とする材料の範囲が狭いほど単純化されるように感じられるから、たとえば、一つの工場で同一作業基準で製造される材料の一集団においては、成形性と適当な試験値の間に、以上の結果よりさらに高い相関関係が認められると思う。ここで、材料の成形性を簡単な既存の試験法である程度予測できる可能性が示されたことは、今後、基礎的試験が成形性予知の手段として、その適用法に誤りを犯さなければ、有力なものであることを感じさせた。

以上の考察には、理化学研究所の吉田清太郎博士の討論を、また、実験には当社研究部の山下雄二氏の御協力を得た。あわせて感謝する。

#### 文 献

- 1) J. C. Wright: Sheet Metal Inds., 38-413 (1961-9), 649.
- 2) D.H. Lloyd: Sheet Metal Inds., 39-417 (1962-1), 6.
- 3) S. Fukui et al.: Aero. Res. Inst., Univ. Tokyo. Rep., 24-3 (1958-6), 43.
- 4) 山田: 生産技術研究所報告, 11-5 (昭36-12)
- 5) R.L. Whiteley: Trans. ASM, 52, (1960), 154.
- 6) W.T. Lankford et al.: Trans. ASM, 42, (1950), 1197.
- 7) C.R. Vasel: Sheet Metal Inds., 36-388(1959-8), 543.
- 8) R. Pearce: Sheet Metal Inds., 37-401 (1960-9), 647.
- 9) S. Fukui et al.: Sc. pap. I.P.C.R., 54-2(1960-6), 199.
- 10) R.L. Whiteley et al.: Sheet Metal Inds., 38-409 (1961-5), 349.
- 11) R. Chopin: Sheet Metal Inds., 38-413 (1961-9), 637.
- 12) M. Jenett: Sheet Metal Inds., 38-417 (1961), 911.

- 13) D. V. Wilson et al.: J. Inst. Metals, 90-12 (1962-8), 473.
- 14) J. O. Warwick et al.: J. Inst. Metals, 91-1 (1962-9), 1.
- 15) D. V. Wilson: Sheet Metal Inds., 40-431 (1963-4), 249.
- 16) R. Pearce: Sheet Metal Inds., 40-432 (1963-5), 317.
- 17) J. F. Wallace: Sheet Metal Inds., 40-433 (1963-6), 432.
- 18) 吉井: 塑性と加工, 2-8 (昭35-8), 243.
- 19) 吉田, 吉井, 阿部, 福井: 理化学研究所報告, 37-6 (昭36-6), 383.

\*1 古河、神戸製鋼、日本軽金属、昭和アルミニウムならびに住友軽金属の5社である。

\*2 塑性曲線を  $\sigma = C\varepsilon^n$  で近似したときの定数C

\*3 相当深絞り比=素板の外周長／成形品の断面周長

P

111

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

---

## Al-Zn-Mg-Cu合金における巨大クローム金属間化合物について

寺 馬 井 場 士 義 郎 雄

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# Al-Zn-Mg-Cu 合金における巨大クローム 金属間化合物について\*

寺 井 士 郎\*\* 馬 場 義 雄\*\*\*

## “Giant” Chromium Intermetallic Compounds and Stress Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg-Cu Alloys

Shiro Terai and Yoshio Baba

It is well known that very coarse crystals, up to 2mm in length, found in large extrusions of 7075 alloy, have been identified as primary crystals of  $\text{CrAl}_7$  which grew under semicontinuous casting, and have caused the decrease in fatigue strength.

Experiments were carried out to study the prevention of the occurrence of “giant” chromium compounds without decreasing the resistance to stress corrosion cracking in Al-Zn-Mg-Cu alloys.

The results obtained are as follows:

(1) When the Cr content is less than 0.23% in Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy, the occurrence of “giant” chromium compounds is suppressed in commercial practice. However, the addition of >0.3%Mn, >0.3%Fe or >0.05% Ti promotes their occurrence.

(2) The addition of 0.1%Zr has no influence on the occurrence of “giant” chromium compounds, and the addition of 0.2 to 0.3%Zr prevents their occurrence. It might be due to the increase in solubility of Cr in the Al-matrix caused by the formation of primary crystals of  $\text{ZrAl}_3$  before  $\text{CrAl}_7$  at a higher temperature.

(3) It is concluded that Al-Zn-Mg-Cu alloy containing both 0.2%Cr and 0.1%Zr is a material having an excellent resistance to stress corrosion cracking, without fear of the occurrence of “giant” intermetallic compounds in industrial production.

## 1. 緒 言

現在 Al 合金で最も強度のすぐれた Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、その応力腐食割れを防ぐために常に Cr あるいは Mn<sup>1), 2)</sup> 時にはこの両者が同時に添加される。

しかし、これらの添加元素は Al と金属間化合物を形成し、時には、大きさ 1~2mm 程度の巨大化合物が大形の半連続鋳塊に発生することがある。そしてこの種の巨大な金属間化合物は、その後の熱間加工性を悪くし、また押出形材製品中に存在する場合にはその疲労強度低下の一因をなす。<sup>3)~5)</sup>

そこで著者達はこの種合金の Cr 含有量ならびにその他の元素、たとえば Mn, Fe, Ti および Zr などの添加と Al-Cr 系金属間化合物発生の関係を調査し、最終的には耐応力腐食割れ性を低下せしめることなく、しかも鋳造中に前述のごとき巨大化合物を発生しない Al-Zn-Mg-Cu 系合金の開発を目的として実験を行なった。その結果 Zr の微量添加が Al-Zn-Mg-Cu-Cr 系合金中の Al-Cr 系巨

大化合物の発生をある程度抑制し、しかも Cr にかわって耐応力腐食割れ性を著しく増大する効果を有することを見出した。

## 2. 実 験 方 法

まず Al-Cr 系化合物の発生状態と熱処理の関係を調べるために、Table 1 に示した 7075 合金組成の地金を 750°C

Table 1 Chemical composition of 7075 alloy used for extraction of “giant” Cr compounds, wt%

Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Ti	Fe	Si
5.50	2.50	1.64	0.28	0.02	0.01	0.26	0.10

で溶解し、塩素処理後、約 150g の溶湯を黒鉛ルツボに 700°C で鋳入し、700°C~620°C の空気炉内で 1/2~16hr 保持後、炉から取出して放冷した。放冷した鋳塊は 10% 塩酸水溶液中で Al-Cr 系化合物の電解抽出を行ない、抽出物の量、大きさを調査した。

つぎに上記 Al-Cr 系化合物の発生におよぼす Mn, Fe, Ti および Zr 添加の影響をみるために 99.99% 純度のアルミニウム地金を使用した Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu 合金に Cr を 0.1, 0.2 および 0.3% 添加し、さらに Mn 0.1~

\* 日本国学会誌, 28 (1964), 102 に発表

\*\* 研究部 工学博士

\*\*\* 研究部

0.5%, Fe 0.3~1.0%, Ti 0.05~0.25% および Zr 0.1~0.3% の 1 種を添加した合金を 640°C で 4 時間保持後あるいは 700°~600°C まで炉冷後放冷した。Table 2 に各種鉄塊の化学成分を示した。熱処理後放冷した鉄塊は 2 分し、半分はマトリックス中に固溶した各種元素の含有量調査に

Table 2 Chemical compositions of Al-Zn-Mg-Cu-Cr-X alloys.

System	Chemical composition, wt%							
	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Ti	Zr
Cr 0.1%	5.61	2.48	1.60	0.11	—	—	—	—
Cr 0.2%	5.58	2.52	1.64	0.21	—	—	—	—
Cr 0.3%	5.66	2.54	1.62	0.29	—	—	—	—
Cr 0.2% + Mn 0.1%	5.57	2.48	1.61	0.19	0.12	—	—	—
Cr 0.2% + Mn 0.3	5.52	2.49	1.60	0.19	0.32	—	—	—
Cr 0.2% + Mn 0.5	5.61	2.53	1.58	0.20	0.51	—	—	—
Cr 0.2% + Fe 0.3%	5.68	2.52	1.64	0.19	—	0.33	—	—
Cr 0.2% + Fe 0.5	5.62	2.55	1.63	0.20	—	0.54	—	—
Cr 0.2% + Fe 1.0	5.65	2.52	1.60	0.20	—	1.01	—	—
Cr 0.2% + Ti 0.05%	5.58	2.56	1.63	0.19	—	—	0.05	—
Cr 0.2% + Ti 0.15	5.59	2.49	1.62	0.20	—	—	0.15	—
Cr 0.2% + Ti 0.25	5.54	2.51	1.61	0.20	—	—	0.24	—
Cr 0.2% + Zr 0.1%	5.61	2.50	1.60	0.21	—	—	—	0.10
Cr 0.2% + Zr 0.2	5.62	2.56	1.57	0.20	—	—	—	0.19
Cr 0.2% + Zr 0.3	5.60	2.53	1.61	0.20	—	—	—	0.30
Cr 0.3% + Mn 0.1%	5.60	2.47	1.61	0.29	0.11	—	—	—
Cr 0.3% + Mn 0.3	5.62	2.51	1.61	0.29	0.30	—	—	—
Cr 0.3% + Mn 0.5	5.48	2.55	1.60	0.28	0.55	—	—	—
Cr 0.3% + Fe 0.3%	5.62	2.52	1.62	0.29	—	0.32	—	—
Cr 0.3% + Fe 0.5	5.71	2.50	1.61	0.28	—	0.55	—	—
Cr 0.3% + Fe 1.0	5.82	2.48	1.65	0.29	—	1.07	—	—
Cr 0.3% + Ti 0.05%	5.58	2.54	1.60	0.29	—	—	0.05	—
Cr 0.3% + Ti 0.15	5.61	2.57	1.60	0.28	—	—	0.14	—
Cr 0.3% + Ti 0.25	5.67	2.60	1.62	0.30	—	—	0.26	—
Cr 0.3% + Zr 0.1%	5.58	2.56	1.62	0.28	—	—	—	0.10
Cr 0.3% + Zr 0.2	5.61	2.51	1.60	0.28	—	—	—	0.20
Cr 0.3% + Zr 0.3	5.65	2.53	1.62	0.29	—	—	—	0.31

費し、残りの半分から金属間化合物を電解抽出した。抽出化合物は形、量、大きさを調査後、化学分析およびX線回折でその組成を検討した。X線回折はX線ディフラクトメータを用い、CuK $\alpha$ 線を使って管球電圧および電流は30kV、15mAで測定した。

最後に上記合金のうち、Cr および Cr と Zr を同時に含有した Table 3 の 7075 系合金について、応力腐食割れ試験

Table 3 Chemical composition of Al-Zn-Mg-Cu alloys used for stress corrosion test.

No.	Chemical composition, wt%								
	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Mn	Fe	Si	Ti
1	5.60	2.58	1.71	0.10	—	0.03	0.29	0.11	0.01
2	5.71	2.64	1.74	0.18	—	0.02	0.27	0.09	0.01
3	5.47	2.69	1.73	0.22	—	0.02	0.31	0.10	0.01
4	5.49	2.73	1.78	0.25	—	0.02	0.30	0.09	0.01
5	5.54	2.71	1.78	0.28	—	0.02	0.30	0.11	0.01
6	5.61	2.65	1.72	0.19	0.09	0.02	0.29	0.09	0.01
7	5.52	2.61	1.69	0.20	0.19	0.02	0.30	0.11	0.01

Table 4 Preparation of test specimens.

	Ingot size	Preheating	Hot rolling, Cold rolling		Heat treatment
			Extrusion, Machining		
Rolled product	30t × 180w × 180l mm	420°C × 8hr		420°C 25t → 5tmm, 5t → 1tmm	465°C × 3hr W.Q. → 120°C × 24hr A.C.
Extrusion product	68φ × 200mm l	420°C × 8hr		420°C 2t × 24wmm 4 holes, 1t × 24wmm	465°C × 3hr W.Q. → 120°C × 24hr A.C.

Table 5 Effect of added elements on the formation of intermetallic compounds in Al-Zn-Mg-Cu-Cr alloy.

Added element	Composition Heat treatment	Al-5.5Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.2Cr		Al-5.5Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.3Cr	
		700°C F.C. →500°C A.C.	640°C × 4hr	700°C F.C. →500°C A.C.	640°C × 4hr
Nothing		○	● Very poor	○	● Large, Voluminous
Mn 0.1 % 0.3 0.5	○	● Very poor	○	● Large, Voluminous	● " "
	○	○	○	● " "	● " "
	○	● Voluminous	○	● " "	● " "
Fe 0.3 % 0.5 1.0	○	○	○	● Large, Voluminous	● " "
	○	● Poor	○	● " "	● " "
	○	● Voluminous	○	● " "	● " "
Ti 0.05% 0.1% 0.25	○	○	○	● Large, Voluminous	● " "
	○	● Poor	○	● " "	● " "
	○	● Voluminous	○	● " "	● " "
Zr 0.1 % 0.2 0.3	○	○	○	● Small, Poor	● Small
	●	●	●	● Small	● Small
	●	●	●	● Small	● Small

F. C. : Furnace cooling

○ Compounds could not be extracted

A. C. : Air cooling

● Compounds were extracted

Cr 0.1% および 0.2% 含有した鋳塊からはごく微量の Cr 系化合物が抽出されるのみである。なお Cr 0.2% 含有し 640°C で 4 時間保持した鋳塊でも全然化合物が抽出されない場合もあった。Mn 0.3%, Fe 0.3%, Ti 0.05% および Zr 0.1% 以下の添加では、Cr 系化合物の発生助長に対してほとんど影響を与えていないようである。Cr 0.3% 含有した鋳塊から抽出した化合物は Zr 添加の場合を除いて、かなりの大きさと量を示している。Photo. 1 および 2 に各

種合金の代表的鋳塊より抽出した化合物の拡大写真を示した。Mn, Fe および Ti を添加したものの化合物の形状は Cr のみのものと変らず、長方形で若干大きさに変化があるのみであるが、Zr を添加したものは化合物は非常に小さく形状も全然異なっており、平均 0.1mm 程度の正方形を示している。

以上の抽出化合物の化学分析ならびに X 線回折の結果を Table 6 および Fig. 2 に示した。これによると Cr のみ

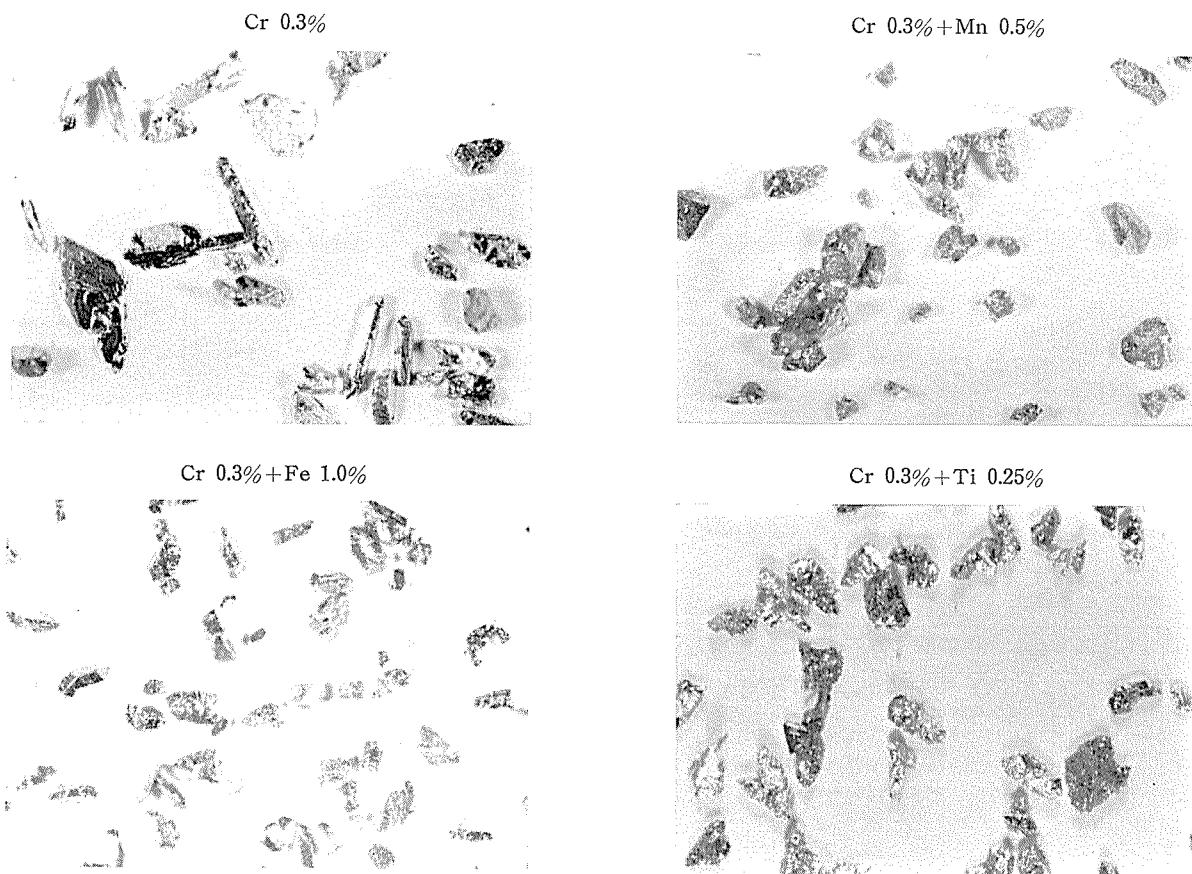


Photo. 1 Extracted compounds from Al-Zn-Mg-Cu-Cr-X alloy held at 640°C for 4hr.

(×10)

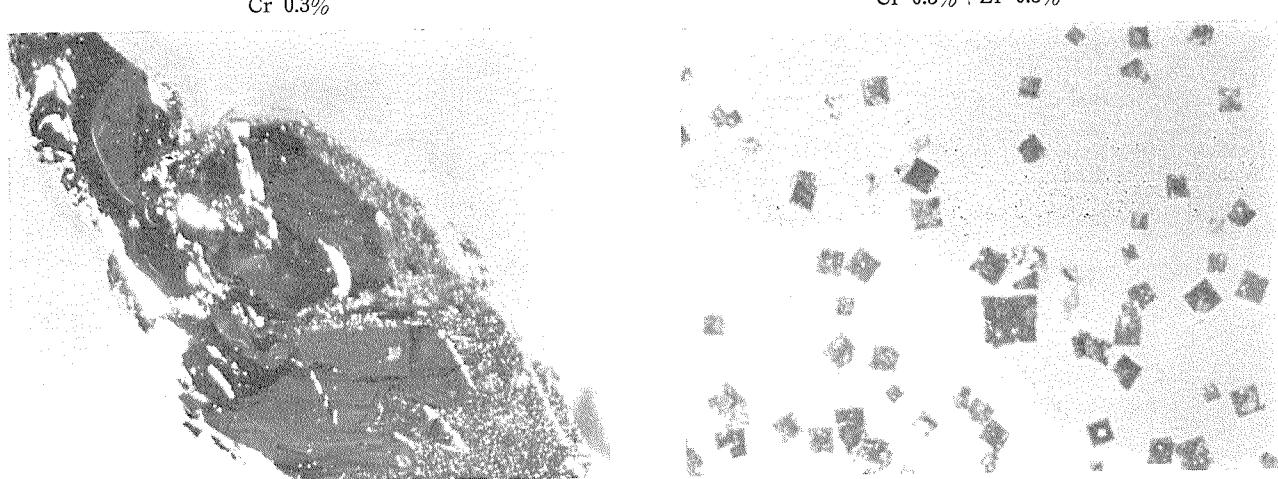


Photo. 2 Extracted compounds from Al-Zn-Mg-Cu-Cr and Al-Zn-Mg-Cu-Cr-Zr alloy held at 640°C for 4 hr.  
( $\times 50$ )

Table 6 Chemical analysis of extracted compounds from Al-Zn-Mg-Cu-Cr-X alloy.

Added element	wt %						at %					
	Cr	Mn	Fe	Ti	Zr	Al	Cr	Mn	Fe	Ti	Zr	Al
Cr 0.3%	21.04	—	—	—	—	R	12.09	—	—	—	—	R
Cr 0.3% + Mn 0.5%	18.16	10.03	—	—	—	R	11.02	5.72	—	—	—	R
Cr 0.3% + Fe 1.0%	22.30	—	5.07	—	—	R	13.35	—	2.63	—	—	R
Cr 0.3% + Ti 0.25%	20.78	—	—	4.40	—	R	12.36	—	—	2.90	—	R
Cr 0.3% + Zr 0.3%	0.54	—	—	—	31.30	R	0.36	—	—	—	11.23	R

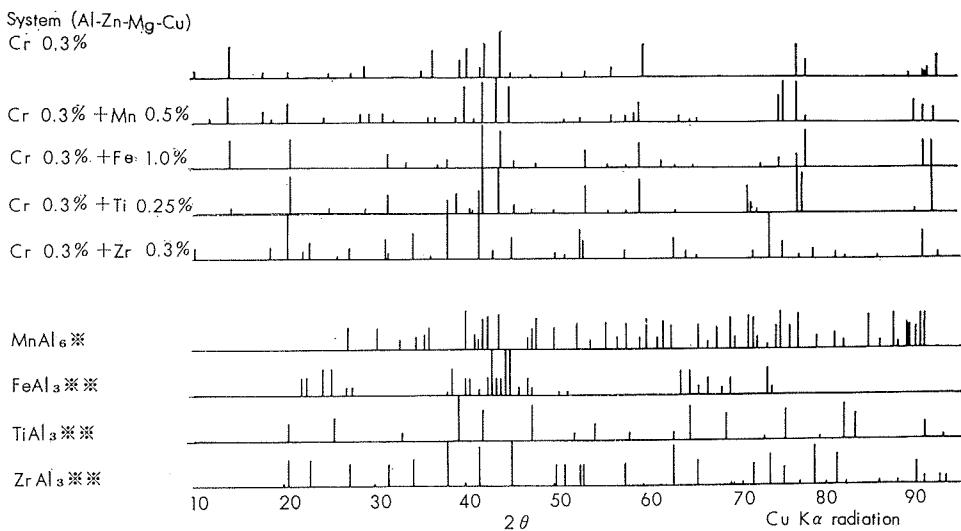


Fig. 2 Results of X-ray analysis of extracted compounds from Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu-X alloys held at 640°C for 4 hr.

\* From J. Inst. Metals, 73 (1947), 87 \*\* From ASTM cards.

あるいはさらに Mn, Fe および Ti を添加したものは Al-Cr 系 ( $\text{CrAl}_7$ <sup>4)</sup> および Al-Cr (Mn, Fe, Ti) 系の化合物であり、とくに  $\text{MnAl}_6$ ,  $\text{FeAl}_3$  および  $\text{TiAl}_3$  などは認められない。一方 Zr を添加したものは Al-Cr 系の化合物ではなく、ほとんどが Al-Zr 系の化合物であり、X線回折の結果  $\text{ZrAl}_3$  である。

つぎに Cr のみ、および Cr と Zr を同時に含有する合金鉄塊のマトリックス中に残存する両元素の分析結果を Table 7 に示した。Cr のみ添加したものは、640°C で 4

Table 7 Relation between heat treatment of melt and content of Cr and Zr in Al-Zn-Mg-Cu-Cr-Zr alloy matrix.

Added element	Heat treatment	Composition		Cr, wt %	Zr, wt %
		None	640°C × 4hr		
Cr 0.3%	None	0.29	0.23	—	—
Cr 0.3% + Zr 0.1%	640°C × 4hr	0.28	0.24	0.10	0.10
Cr 0.3% + Zr 0.2%	None	0.28	0.26	0.20	0.10
Cr 0.3% + Zr 0.3%	640°C × 4hr	0.29	0.26	0.31	0.09
Cr 0.2% + Zr 0.1%	None	0.21	0.21	0.10	0.10

時間保持の熱処理後もマトリックス中にCrが0.23%含まれているのに対し、さらにZrを0.2~0.3%添加したものでは、Cr含有量が0.25~0.26%と若干増加している。なおZr自体も640°Cで4時間保持の熱処理後は0.09~0.10%しかマトリックス中に残存しなかった。したがって、Cr0.21%とZr0.1%を同時に含有する合金鉄塊では640°Cの熱処理後もほとんど晶出化合物は現われず、またマトリックス中の含有量も変化していない。

以上の結果、Cr0.2~0.3%含有したAl-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu系合金にZrを添加した場合、マトリックス中のCr固溶量が増し、Al-Cr系化合物の発生が抑制されることがわかる。そこでこれらの合金の応力腐食割れ性を調べるために、Crのみ0.1~0.28%添加した試料ならびにCrとZrを同時に含有した7075系合金圧延材および押出材をループに曲げて3%食塩水中に浸漬した。

Fig. 3は100日間の応力腐食試験結果である。これによるとCrのみ添加したものは割れに到るまでの平均寿命日数が圧延材の場合、Cr含有量減少とともに順次低下しているが、押出材ではCr0.22%以上のものは応力腐食割れを起さない。またCrとZrを共存せしめたものはCr0.28%含有物以上の耐応力腐食割れ性能を有している。Photo. 3にCrのみおよびCrとZrを共存せしめた圧延材の応力腐食割れ部分の顕微鏡組織を示した。後者は前者に比して均一腐食の傾向が強く認められる。

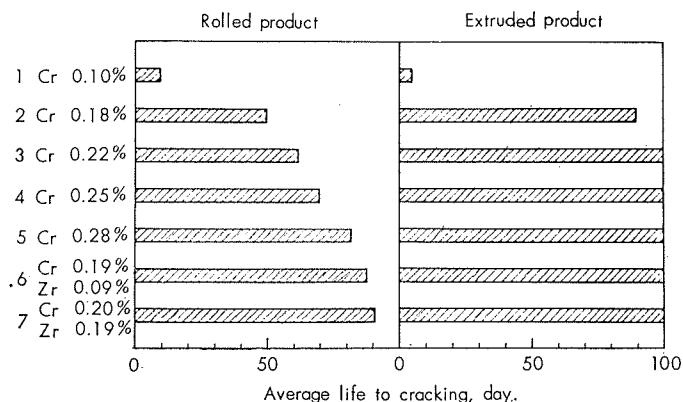


Fig. 3 Stress corrosion test for Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy sheet (1 mm) containing Cr and Zr in 3% brine water.  
Bending radius 12.5 t.

#### 4. 結果に対する考察

Cr0.3%程度含有するAl-Zn-Mg-Cu-Cr系合金を凝固する際、Al-Cr系巨大化合物の発生がZrの添加により防止せられる理由については、結果的には溶湯中へのCrの固溶度が若干増加したからであるといえるが、この増加をもたらした原因は、Fig. 4の溶湯の熱分析からも明らかなどとく、CrAl<sub>7</sub>に先立ってZrAl<sub>3</sub>の高温における溶湯からの晶出作用である。すなわちAl-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu系合金を750°Cから徐冷せしめた際、Cr0.3%のみ含有する溶湯では645~650°CでCrAl<sub>7</sub>の晶出による

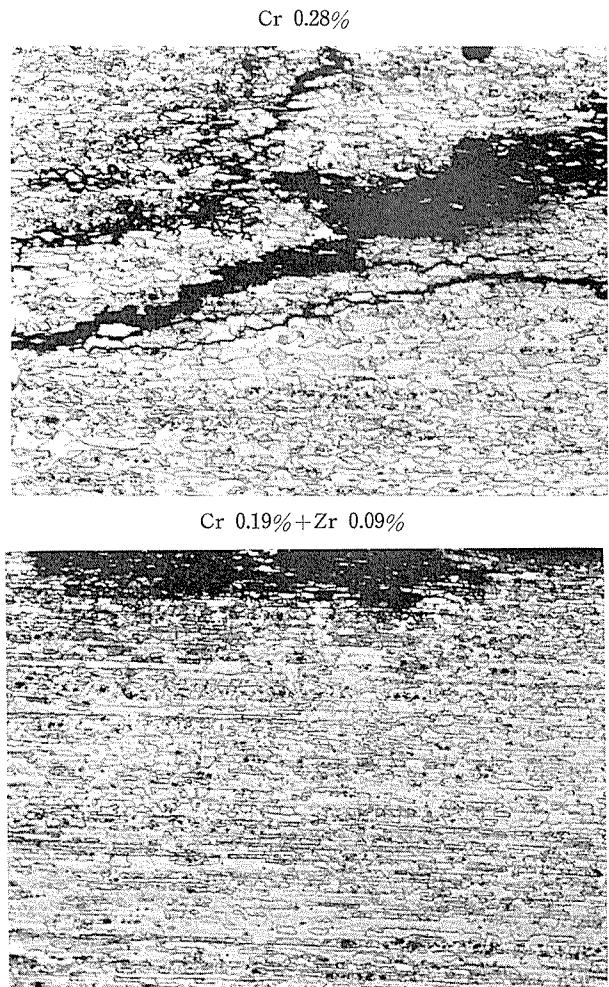


Photo. 3 Stress corrosion cracking of Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy sheet containing chromium and zirconium. ( $\times 100$ )

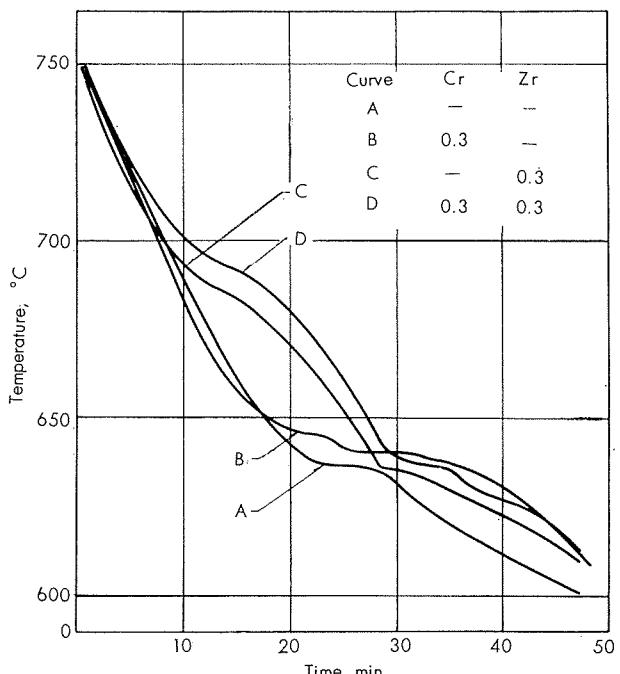


Fig. 4 Cooling curve of Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy containing chromium and zirconium.

変態が認められる。一方 Cr 0.3%, Zr 0.3% 含有する溶湯では 685°~690°C で  $ZrAl_3$  の晶出によるとと思われる変態が認められるが、 $CrAl_7$  の晶出による変態はあまり明らかでない。すなわちさきの  $ZrAl_3$  の晶出によって巨大  $CrAl_7$  化合物の成長が妨げられ、結果的には Cr が Al 合金鉄塊により多く固溶された状態になるものと考えられる。なお化学分析では Al-Zr 系化合物は  $ZrAl_3$  以上に Al 含有量が多かったが、これは抽出化合物が非常に微細なため、必ずしも Al から完全に分離できなかつたためであろう。

今回の実験結果では、Table 7 からも明らかなごとく Cr 含有量が 0.2~0.23% では Al-Cr 系巨大化合物の晶出のおそれがほとんどないことが推察され、一方耐応力腐食割れ性に対しては、圧延材は一般にクラッド材として使用され、押出材でも大部分焼入レ焼モドシ処理材として使用されるので、実用上はほとんど問題ないと思われるが、最近溶接構造材として用いられる Al-Zn-Mg 系合金などは溶接後常温時効のみで使用され、この場合溶接部は母材に比しその耐応力腐食割れ性が 70~80% に低下することを著者は他の実験で認めている。このようにとくに応力腐食割れ性を問題とする場合には、Cr 0.2% 前後にさらに Zr 0.1% 程度含有した材料の使用が最適と考えられる。

## 5. 結 言

Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu 系合金溶湯中に発生する Al-Cr 系金属間化合物と熱処理、Cr 含有量および Mn, Fe, Ti, Zr などの添加物の関係を調査した結果、

(1) Cr 0.3% 含有する溶湯を 640°C で保持した場合、発生する Al-Cr 系化合物 ( $CrAl_7$ ) の大きさ、量は共に最高である。化合物発生後のアルミニウムマトリックス中には 0.23% 程度の Cr が固溶している。したがって、通常の製法では Cr 含有量が 0.23% 以下の場合 Al-Cr 系巨大化合物の発生は少ないように思われる。

(2) Mn<0.3%, Fe<0.3%, Ti<0.05% の単独添加は化合物の発生にほとんど影響を与えないが、これ以上の添加は Al-Cr 系化合物の発生を助長する。

(3) Zr<0.1% の添加は化合物の発生にほとんど影響を与えず、Zr 0.2~0.3% の添加は Al-Cr 系巨大化合物の発生を防止する。これは、高温で非常に微細な  $ZrAl_3$  が先に晶出することにより  $CrAl_7$  の巨大成長が妨げられ、結果的にマトリックス中に固溶する Cr 含有量が増加したことによるものと考えられる。

(4) Cr 0.2% と Zr 0.1% を同時に含有した Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、工業生産上巨大な金属間化合物発生の危険はなく、しかも耐応力腐食割れ性の著しくすぐれた材料である。

## 文 献

- 1) 五十嵐、北原：住友金属、3(1939), 1
- 2) E. H. Dix : Trans. ASM, 42(1950), 1057
- 3) K. E. Mann : Aluminium, 29(1953), 497

- 4) M. K. B. Day : J. Inst. Metals, 85(1956~57), 263
- 5) L. E. Steele and D. L. E. Collins : J. Inst. Metals, 88 (1959 ~60), 260
- 6) 深井、竹内：本誌、2(1961), 216

P

112

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

## 銅合金の高温高圧水による腐食に関する研究（第5報）

銅—ニッケル基合金の腐食について

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 5 報)

### 銅-ニッケル基合金の腐食について\*

佐藤 史郎\*\*

Study on the Corrosion of Copper Alloys in  
High-Temperature Water and Steam (Rep. 5)

Corrosion of Copper Nickel Base Alloys

by Shiro Sato

This paper gives the examples of corrosion and corrosion failures of cupronickel tubes used in feed water heater and the results of the experiments on the corrosion of Cu-Ni base alloys by high-temperature water and steam.

The examples of corrosion and corrosion failures of tubes include the normal corrosion of 70-30 cupronickel, exfoliation corrosion of 70-30 cupronickel, stress corrosion crackings of 70-30 and 90-10 cupronickel and impingement attack on 90-10 cupronickel.

The experiments were conducted by exposing the specimens to degassed or oxygen bearing water and steam at 200° to 350°C under saturated pressure for 250 hours.

The results obtained were as follows:

- (1) In perfectly degassed condition, corrosion by water and steam increased with increasing of nickel content of alloys, but no severe corrosion was observed.
- (2) In oxygen bearing condition, severe corrosion of exfoliating, pitting, or intergranular type was observed on Cu-10~90%Ni alloys except Monel metal by exposure to water and steam at 300° or 350°C. The exfoliating corrosion which was observed in above test was similar to that we had ever experienced in 70-30 cupronickel tubes used in feed water heater of power plant.
- (3) It is considered that severe corrosion by oxygen bearing water or steam at elevated temperature is due to the action of hydrogen gas which is evolved at the metal surface by selective oxidizing reaction of water and steam to exfoliate the oxide film.
- (4) Corrosion resistance of Monel metal containing 1.24% iron to oxygen bearing water and steam is superior to that of binary alloys. This fact shows that iron is effective to form the protective films.

#### 1. 緒言

今日、大型ボイラの高圧給水加熱器管には Cu-Ni を基とする合金管が多く使用されている。このことは Cu-Ni を基とする合金が高圧給水加熱器管として必要な高温高圧の給水、および蒸気に対する耐食性と、高温における強度（クリープ強度）を有していることによるものであり、使用条件に応じて 10% キュプロニッケル管 (JIS H-3632 継目無白銅管 1 種 CNTF-1), 20% キュプロニッケル管 (同 2 種 CNTF-2), 30% キュプロニッケル管 (同 3 種 CNTF-3) およびニッケル銅合金管 (JIS H-3661 NCuT, 通

称モネル合金、以下 Cu-Ni 合金との混同を避けるためにモネル合金と称する) が選択されて使用されている。

各種 2 元銅合金の単純な高温高圧の水、および蒸気に対する耐食性について検討した結果によれば、銅合金の中で、Cu-Ni 2 元合金は比較的高い耐食性を有するものであることがわかつており、このことから Cu-Ni 基合金管に腐食による事故が発生することはほとんど予想されていなかつた。しかし、今日までに、主として 60~70MW 級の火力発電プラントの高圧給水加熱器に使用されていた 30% キュプロニッケル管の蒸気側において、運転開始後 1 ヶ年以後から予期しなかつた腐食事故を生ずるもののがかなり発生している。この腐食事故は管外面側に剝離性の松傘状のス

\* 日本国金属学会誌 27 (1963), 134 に一部発表

\*\* 研究部

ケールを生じ、ついに管壁を貫通するに至るもので **exfoliation corrosion** と称されている。<sup>2)</sup>

**exfoliation corrosion** につき Gilbert および Wilkes<sup>3)</sup>によれば、その詳細な機構はわかつてないが起動および停止が頻繁におこなわれ、その都度系内に空気(酸素)が入り込むようなプラントに生じやすい傾向があること、30%キュプロニッケル管に生じやすく 10% キュプロニッケル管に生じ難い傾向があること、および生じたスケールは管の合金成分比にほぼ等しい酸化物の混合物よりなることなどが明らかとされている。<sup>4)</sup>

また、浦田、川島、浅井は 10% キュプロニッケル合金、30% キュプロニッケル合金、およびモネル合金について、給水加熱器内における実地試験および給水加熱器管が遭遇すると考えられる種々の条件下における腐食試験などをおこなって、問題の腐食を再現するとともに 30% キュプロニッケルは酸素が周期的に供給されるような条件下において、最も腐食されやすいことを明らかとし、また、モネル合金が高圧給水加熱器管として最も優れたものであるとの結論を下している。中沢・栄・鬼村は各種の給水加熱器管材について種々の雰囲気のもとで腐食試験を実施し、30% キュプロニッケル管に生じた腐食事故がプラントの運転停止-起動時に導入される空気中の酸素の影響によるものであることを明らかとし、その耐食性に関する限り、一般的な耐食性と異なり 30% キュプロニッケル合金よりも 10% キュプロニッケル合金の耐食性が優れること、そして、その原因が酸化物被膜の構造性質によるものであろうと推論している。そしてまた、モネル合金およびステンレス鋼の耐食性が最もよいことを報告している。

以上のごとく、給水加熱器管としての Cu-Ni 基実用合金の耐食性については、すでに一応の検討がなされているものとみなされ、その一致した見解として、プラントの起動-停止が多く、その都度系内に空気が入り込む場合、30% キュプロニッケル合金管は酸化物を主体とする腐食を受けやすいため好ましいものでなく、これに代ってモネル合金または 10% キュプロニッケル合金が好ましいものであることが明らかとされている。

しかし、モネル合金は 30% キュプロニッケル合金に比較して、はるかに高価であること、また 10% キュプロニッケル合金は高温強度が充分でない場合があること、および 10% キュプロニッケル合金は上述のごとき特定の雰囲気において 30% キュプロニッケル合金に優れているものの、後で述べるように必ずしも耐食性が充分でなく、蒸気衝撃により侵された例や応力腐食ワレにより事故を生じた例が見られることなどを考慮に入れれば、なお、問題点も少なくないとみなければならない。さらに従来の研究において、その対象にされた合金は純粋な Cu-Ni 2 元合金でなく、復水器管材としての耐食性から要求または製造工程上の由来などから Cu, Ni の他に約 1% の Fe と場合により、1% 以下の Mn を含有する合金である。

キュプロニッケル合金が給水加熱器管として比較的多量に使用されるようになってから、かなりの年月を経過した現在、まず二・三の腐食状況の調査例を第 2 章において報告し、その問題点を明らかとしたい。

ついで給水加熱器管材として、Cu-Ni 基合金を発展させてゆく上に、その根底となる全率の Cu-Ni 2 元合金と Cu-Ni 基実用合金の高温高圧の水および蒸気による腐食に関する実験結果を第 3 章に報告する。

## 2. キュプロニッケル高圧給水加熱器管の腐食状況

高圧給水加熱器管に使用された 30% キュプロニッケル管の腐食の概況を調査した結果によれば、その一般的な腐食状況は大きく分けて 2 つに分類することができる。

一つは起動-停止の繰返し回数が比較的少なかったと思われるプラントに使用されていた管に関するものであり、運転開始後数年を経過しているにもかかわらず、薄い赤褐色または銅状のスケールを生じたのみで重大なる腐食を生ずることなく、ほぼ満足されるべき状態で使用されている管に関するものである。以下に述べる M 発電所の例がこれに該当する。

他の一つはすでに述べた文献にも見られるような酸化型の激しい腐食を受けた管に関するものであり、起動、停止の回数が多く、その都度系内に空気(酸素)が入り込むプラントに見受けられたものである。以下に述べる H 発電所の例がこれに該当する。

また類似例は多くないが、特殊な腐食例として 10% オよび 30% キュプロニッケル管の応力腐食ワレの例および 10% キュプロニッケル管の蒸気衝撃部に生じた腐食例などをみることができる。このような腐食例は類似例が少なく、特殊なものとも考えられるが、給水加熱器管材としてのキュプロニッケル合金の性質を評価する場合、見逃し得ない一つの特性を示しているものと考えられるので、その要旨を簡単に報告することにしたい。

なお、以下の例はいずれも 50~70MW 級の火力発電プラントの高圧給水加熱器管に関するもので使用条件は給水温度が 190~230°C、加熱用蒸気入口温度が 300~370°C、給水圧力が 130~160kg/cm<sup>2</sup> 程度のものである。

### 2.1 30% キュプロニッケル管の正常な使用例

#### (M 発電所の例)

##### (1) 使用条件

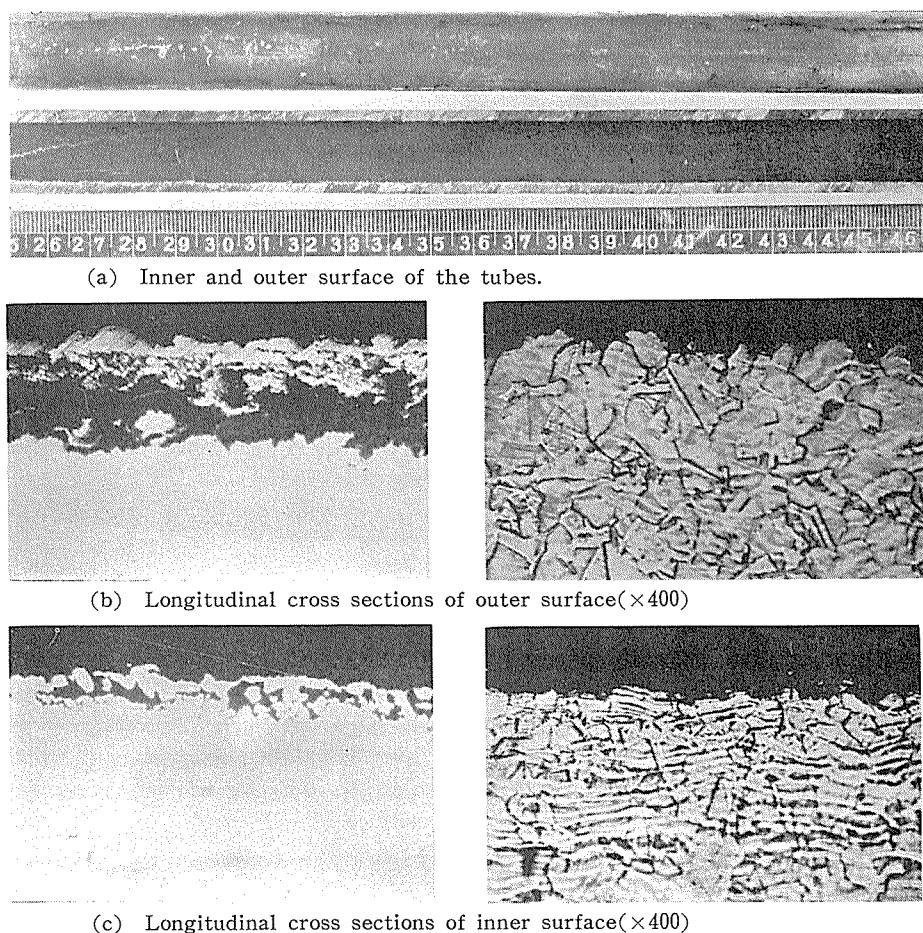
- a. 使用位置: 第 5 給水加熱器
- b. 給水(管内面側) 温度: 230°C
- c. 同上圧力: 155kg/cm<sup>2</sup>
- d. 加熱用蒸気入口温度: 350°C
- e. 同上圧力: 5kg/cm<sup>2</sup>
- f. 運転概況: 約 3 年間、定期検査時を除きほぼ連続運転

## (2) 管の状況

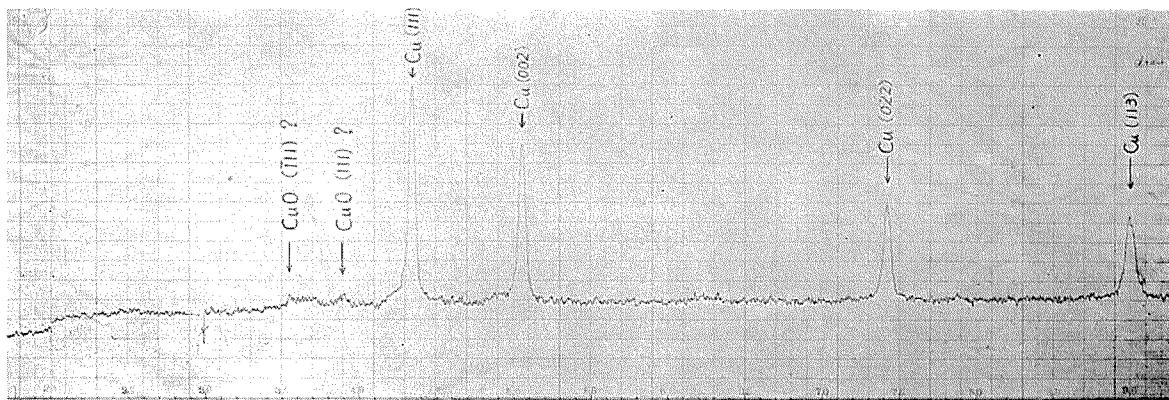
管外面は褐色のスケールが薄く付着しており、局部的に剥離部も見られた。管内面は薄い黒色のスケールが付着しており、その剥離部には銅のようなものが見られた。管の内外面の状況を Photo. 1(a) に示す。管はほとんど腐食を受けていないように見える。管の断面状況を Photo. 1(b) および (c) に示す。外面側、内面側ともに金属銅状の付着物の層が見られるが、その層は薄く  $40\mu$  および  $20\mu$  程度であった。また粒界腐食が見受けられたが、極めて軽く 1 結晶粒に達しない程度のものであり、重大な腐食は生じていなかった。

管外面に生じていたスケールを X線分析した結果は Fig 1. のようであり銅（金属としての）が主として検出された。

以上のような 30 キュプロニッケル管の使用例は決して特異なものでなく、運転-停止が過度に繰返されることがないプラントにおいては普通に見られるものである。そしてこのような状況一すなわち給水加熱器管として使用された 30% キュプロニッケル管はほとんど腐食を受けず金属銅を主体とするスケールを生ずる一は後に述べる実験の結果からも当然考えられる状況である。



**Photo. 1** 70-30 cupronickel tubes used in a feed water heater for three years, showing no severe corrosion but the deposit of the thin layer of copper.



**Fig. 1** X-ray analysis of scale formed on the outside of 70-30 cupronickel tube shown in Photo. 1.

## 2.2 30%キュプロニッケル管の酸化剝離腐食の例 (H発電所の例)

### (1) 使用条件

- a. 使用位置: 第5給水加熱器
- b. 給水(管内面側)温度: 入口182°~出口233°C
- c. 加熱用蒸気入口温度: 373°C (出口: 187°C)
- d. 運転概況: 約5年間使用, その間805回の起動, 停止を繰り返した。つまり, このプラントは約2日に一回の比率で系内に酸素が入るような状況下で5ヶ年間使用されたこととなる。

### (2) 管の状況

管の外面側は黒色の厚くて脆いスケールを生じていた。この状況を Photo. 2(a)に示す。この状況は Gilbert およ

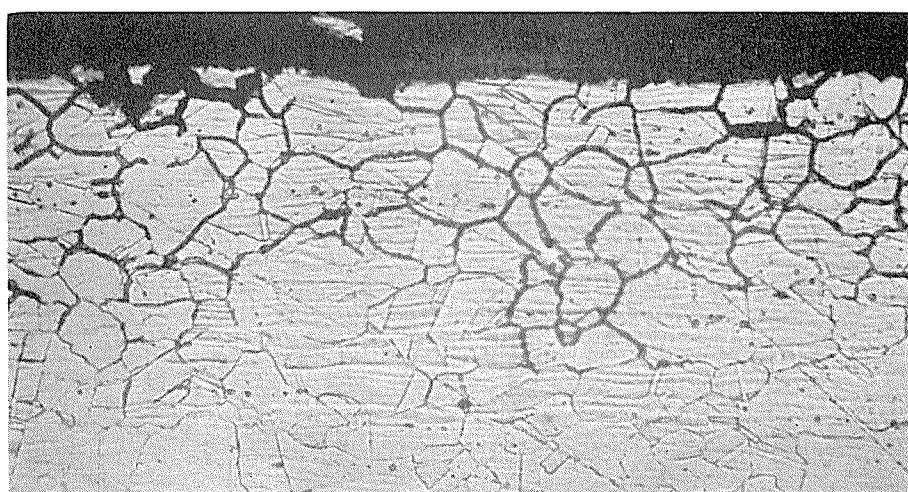
び Wilkes が "exfoliation corrosion" (剝離腐食)と称しているものとよく一致している。剝離腐食部の断面状況は Photo. 2(b)のようであり, 大きな凹凸と共に粒界腐食が見受けられた。この管の外面に付着していたスケールのX線および化学分析結果は Fig. 2 および Table 1 のようであった。すなわちスケールは Cu と Ni の酸化物の混合物  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  および  $\text{NiO}$ , よりなるもので, その成分比はほぼ管の成分比に等しいものであることを示している。

**Table 1** Chemical analysis of scale formed on 70-30 cupronickel tubes shown in Photo. 2.

Cu (Cu <sub>2</sub> O)	Ni (NiO)	Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Total (Total)
66.80 (74.82)	17.99 (22.89)	0.40 (0.57)	85.19 (98.28)



(a) Exfoliation corrosion on the outer surface.



(b) Longitudinal cross section of outer surface. ( $\times 800$ )

**Photo. 2** 70-30 cupronickel tubes used intermittently in a feed water heater for five years, showing the severe exfoliation corrosion and intergranular corrosion.

### 2・3 10%キュプロニッケル管の応力腐食ワレの例 (M発電所の例)

#### (1) 使用条件

- a. 使用位置：第5給水加熱器
- b. 給水（管内面側）出口温度：205°C
- c. 同上圧力：100kg/cm<sup>2</sup>
- d. 加熱用蒸気入口温度：355°C
- e. 同上圧力：18kg/cm<sup>2</sup>
- f. 運転概況：約4ヶ年間使用。その間、かなり頻繁な

起動、停止が行なわれた。使用開始後、4年目にワレにより漏洩する管が発生した。

#### (2) 管の状況

管は内外面とも黒色の薄いスケールで覆わっていたがほとんど腐食を受けていなかった。しかし、管外面にはPhoto. 3(a)に見られるような長手方向のワレとワレによって生じたと見なされる貫通孔が存在していた。このワレ部の断面を調査したところ Photo 3 (b) のようであり、外側から生じたとみなされる典型的な粒界ワレが見られた。

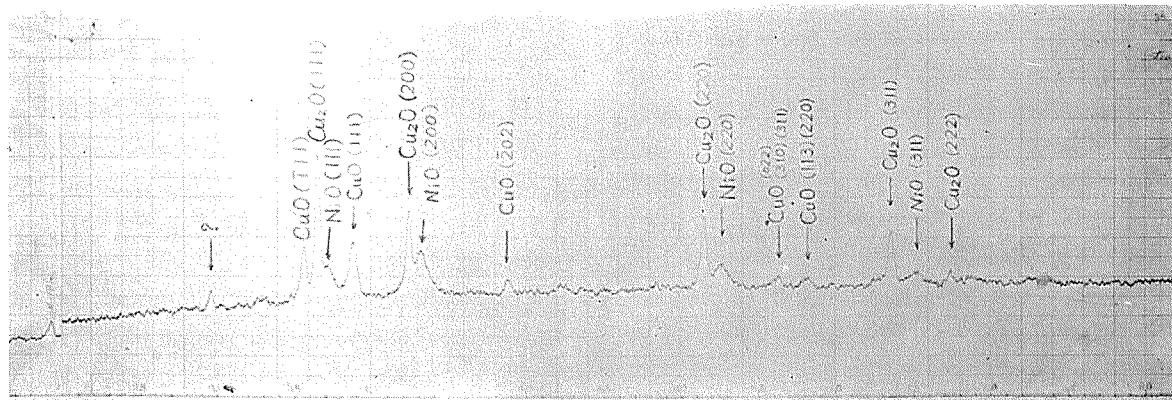
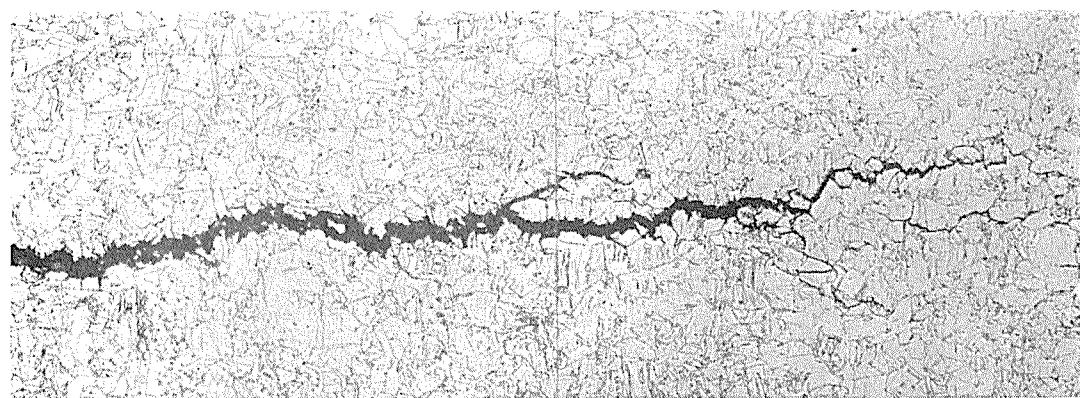


Fig. 2 X-ray analysis of corrosion product formed on the outside of 70-30 cupronickel tubes shown in Photo. 2.



(a) Crack of 90-10 cupronickel tubes.



(b) Circumferential cross section. ( $\times 100$ )

Photo. 3 90-10 cupronickel tubes used in feed water heater for four years, showing the intergranular crack by stress corrosion.

Cu-Ni 合金の高温高圧水中における腐食試験の結果によれば、Cu-Ni 合金は僅かではあるが、粒界腐食を受けることが明らかとせられている（後記）。使用されていた 10% キュプロニッケル管はたまたま硬質管であったため、管に残留していた残留応力により粒界腐食が加速され、広義の応力腐食ワレを生じたものとみなされる。また、この管の管端の拡管近傍部には円周方向のワレも少し発生しており、10% キュプロニッケル管は引張応力が作用している場合、高温高圧水または蒸気により広義の応力腐食ワレを生ずる性質があるものとみられる。

高圧給水加熱器のごとく、比較的大きくかつ熱的および強度的に苛酷な条件に曝される熱交換器において、その熱交換器管が組立時または使用時などにおいてある程度の応力を受けることは避けられないものと考えられるが、以上の例からみて、10% キュプロニッケル管を給水加熱器管に使用する場合にはなるべく応力が発生しないような注意が必要であろうと考えられる。

#### 2・4 30% キュプロニッケル管の応力腐食ワレの例

(H発電所の例)

(1) 使用条件：2・2 と同じ

(2) 管の状況

2で述べた腐食例と同一の給水加熱器管の U 曲げ部において、Photo. 4 (a) にみるようなワレが生じ、そのワレの中央の位置に腐食孔が見られた。ワレ部の断面状況は Photo. 4 (b) のようであり完全な粒界腐食であった。この

ワレは U 曲げ部に存在した残留応力を応力源とし、これに酸素を含む加熱用蒸気が作用して、粒界腐食を促進したことによる広義の応力腐食ワレによるものであろうと考えられる。

#### 2・5 10% キュプロニッケル管の衝撃腐食の例

(S発電所の例)

(1) 使用条件

a. 使用位置：第 4 給水加熱器

b. 給水（管内面側）出口温度：205°C

c. 同上圧力：137kg/cm<sup>2</sup>

d. 加熱用蒸気入口温度：323°C

e. 同上圧力：20kg/cm<sup>2</sup>

f. 使用状況：約 1 年 5 ヶ月間、間歇的に使用された。

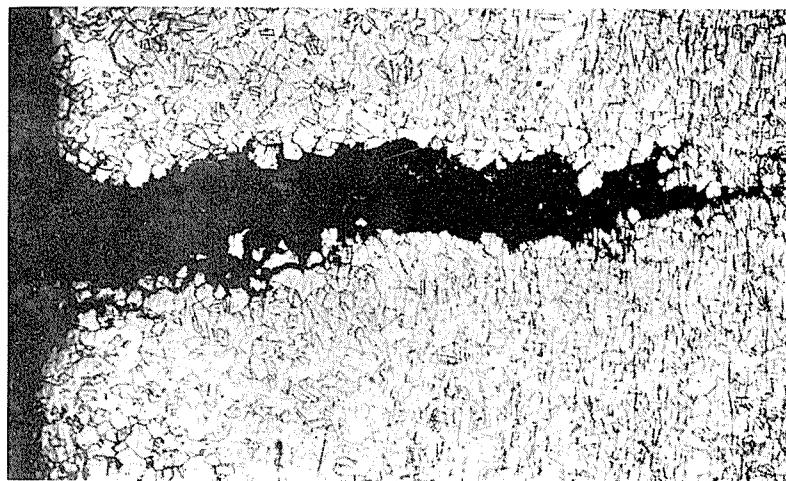
この給水加熱器には試験的に 10% キュプロニッケル管の他に 20% および 30% キュプロニッケル合金管も取付けられていた。

(2) 管の状況

管束の最外周に取付けられていた 10% キュプロニッケル管のうち加熱蒸気の入口側部分の管は外面側に Photo. 5 にみるような溝状の腐食が生じた。この腐食の成因について確実なことはわかっていないが、給水加熱器内に送り込まれた加熱蒸気が管壁に強く吹きつけられた時の衝撃作用によるものでないかと考えられる。この 10% キュプロニッケル管と並んで存在した 20% および 30% キュプロニッケル管はこのような衝撃腐食を受けていなかった。このこと



(a) Crack of 70-30 cupronickel tube.



(b) Longitudinal cross section ( $\times 100$ )

Photo. 4 70-30 cupronickel tubes used in a feed water heater for three years showing the intergranular crack by stress corrosion at the U-bent part

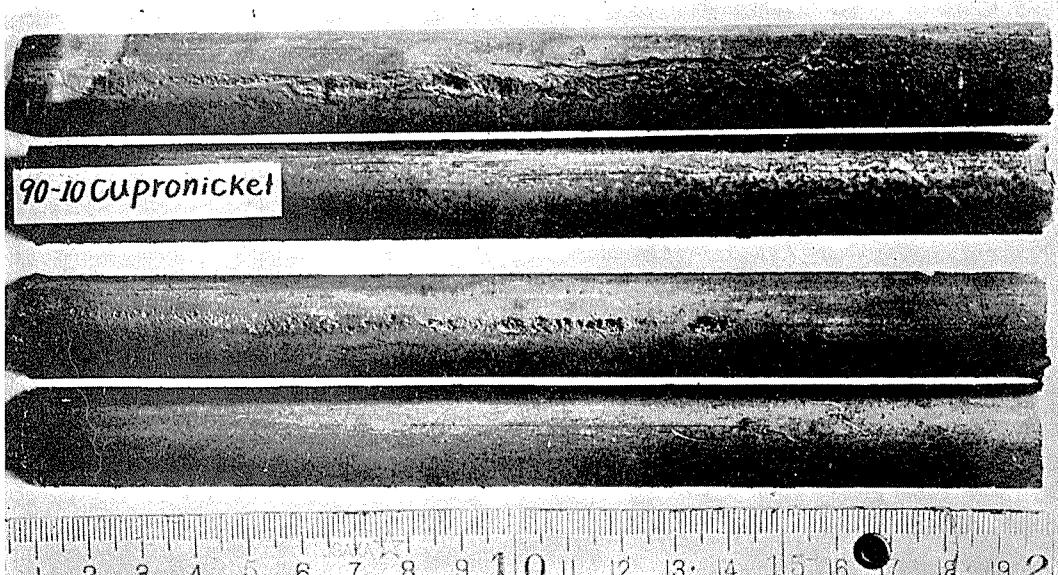


Photo. 5 Corrosion of 90-10 cupronickel tubes by impinging action of steam.

より考えて蒸気の衝撃作用によって惹起されると考えられる腐食に対し 10% キュプロニッケル合金管よりも 20% または 30% キュプロニッケル合金管の耐食性の方が優れているものと考えられる。

### 3. Cu-Ni 基合金の腐食に関する実験

#### 3.1 試料および実験方法

##### 3.1.1 試料の化学成分

Ni 含有量を 10wt%（以下 wt は省略する）きざみで変えた全域の Cu-Ni 2 元合金を、高周波電気炉で不活性ガス雰囲気中で溶解し金型に鋳込んだ。また、実用合金として JIS に規定されている 10, 20, 30% 各キュプロニッケル合金およびモネル合金も試料に加えた。試料合金の化学成分を Table 2 に示す。

Table 2 Chemical composition of specimens. (wt%)  
Binary alloys

Mark	Cu	Ni	Mark	Cu	Ni
0	99.98	None	60	39.63	60.27
10	89.85	10.14	70	30.71	69.27
20	80.68	19.26	80	19.63	R
30	69.77	30.16	90	9.67	R
40	59.58	40.38	100	Tr	R
50	50.98	49.00			

Commercial alloys

Alloys	Mark*	Cu	Ni	Fe	Mn
90-10 cupronickel	CNTF-1	87.47	10.69	1.20	0.38
80-20 cupronickel	CNTF-2	78.82	19.39	0.98	0.05
70-30 cupronickel	CNTF-3	67.73	30.38	0.60	0.52
Monel metal	NCuT	31.72	R	1.24	0.84

\* JIS

#### 3.1.2 試験片の作成

Table 2 に示した合金の鋳塊を 熱間圧延 および 冷間圧

延し、最終冷間圧延率 37.5% で 0.50mm の板とし、長さ 110mm、幅 10mm、平行部幅 5.0mm の小型引張試験片状の試験片を成形し、焼鈍後試験片とした。試験片の表面はいずれもエメリー紙 AA-240 で仕上げた。

#### 3.1.3 実験装置

腐食試験用の容器として、容量 5ℓ、18-8 ステンレス鋼製のオートクレーブを使用した。試験片は磁製管でカバーしたステンレス鋼製の枠の上段および下段に各 2 枚づつとりつけた。

#### 3.1.4 実験条件

飽和水および飽和蒸気中で腐食試験を行なうこととし、オートクレーブ内に蒸溜水を 2ℓ入れ、枠の上段の試験片は飽和蒸気中に、枠の下段の試験片は飽和水中に露出されるようにした。試験温度は 200°, 250°, 300° および 350° に定め、それぞれ系内に酸素を含まない場合（脱気した場合）と酸素を常温で 10kg/cm² だけ封入した場合について 250 時間の腐食試験を行なった。脱気に際しては、アルゴンガスでオートクレーブ内の空気を置換してから、真空ポンプで充分に吸引することによりなるべく完全に脱気が行なわれるよう努めた。

#### 3.2 実験結果

##### 3.2.1 脱気した水および蒸気中における腐食

200°C および 250°C で試験した各試験片はいずれも薄く変色していたが、それ以上の腐食は受けておらず、腐食による重量増加量はいずれも約 0.1mg/cm²、またはそれ以下できわめて小さかった。300°C および 350°C で試験した各試験片はいずれもある程度の腐食を受けて腐食生成物によるスケールを生じており、そのスケールは合金の Ni 含有量の増大につれて、赤褐色から黒色または黒褐色に変化していた。ただ銅は薄く変色しているのみで金属光沢を有しており、重量増加もほとんどみられず、Cu は酸素を含有しない高温高圧の水および蒸気によって腐食を受けないことを示していた。300°C および 350°C で試験し

た各試験片の重量増加量と合金の Ni 含有量の関係を Fig. 3 に示す。重量増加量は合金の Ni 含有量の増大とともに増加する傾向にあることがわかる。また、実用合金の腐食状況および重量増加量は Ni 含有量の等しい 2 元合金のそれとほとんど同様であり、両者の間に根本的な差は見られなかった。各試験片の表面に生じた腐食生成物について X 線分析を行なったところ、300°C および 350°C で試験した試験片のうち Ni 含有量が 30% 以上のものから NiO の回折像が得られたが、他の試験片からは、腐食生成物が少ないのであって明瞭な回折像は得られなかった。

つぎに、試験片の両端部を除去後、全試験片について引張試験を行なったが、腐食による影響は認められなかつた。また、各試験片の断面における腐食状況について、詳細に観察したが、腐食による変化はほとんど見受けられなかつた。ただ、Ni を 30% 以上含有する試験片についてきわめて軽い粒界腐食が見られるものもあったが、その侵入深さは 1 結晶粒界以下であった。

### 3・2・2 酸素を含む水および蒸気中における腐食

酸素を封入した場合における腐食状況は上記の脱気した場合の腐食状況とは著しく異なつておらず、全般的に腐食が激しくなつてゐる。各試験片には黒色のスケールが種々の状態で生じていたが、これらは比較的剥離しやすいもののが多かつた。とくに高温度で試験した低ニッケル合金 (Ni 含有量が 40% 以下) の試験片のスケールは厚く、かつ、剥離しやすく、試験終了時においてすでにかなりのスケールが試験片より剥離していた。代表例として 350°C の酸素を含む水中で腐食を受けた各試験片の腐食状況を Photo. 6 に示す。Photo. 6 において、脱酸銅のスケールはほと

Temp. °C	List of symbols in Fig. 3~6	
	Binary alloy	Commercial alloy
200	— + —	— × —
250	— ■ —	— □ —
300	— ● —	— ○ —
350	— ▲ —	— Δ —

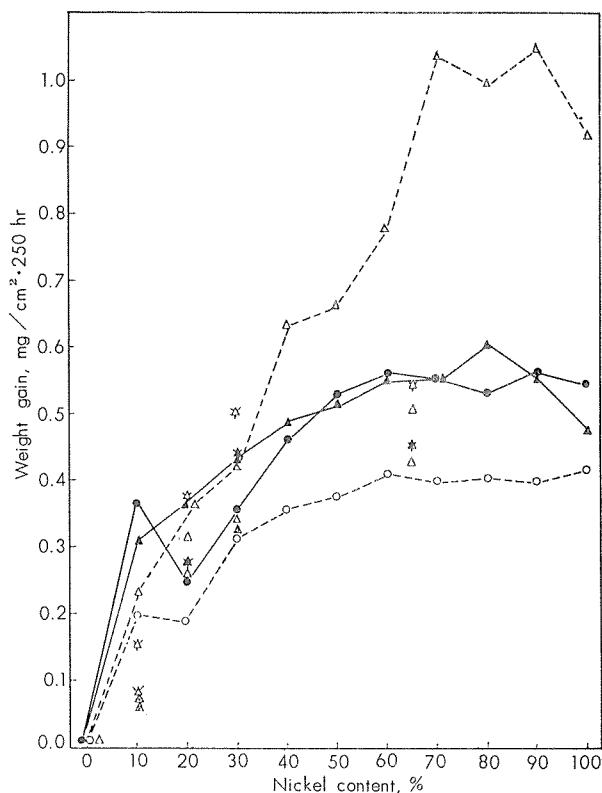


Fig. 3 Effect of nickel content on the corrosion of various Cu-Ni alloys by exposure to degassed water and steam at 300°C or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

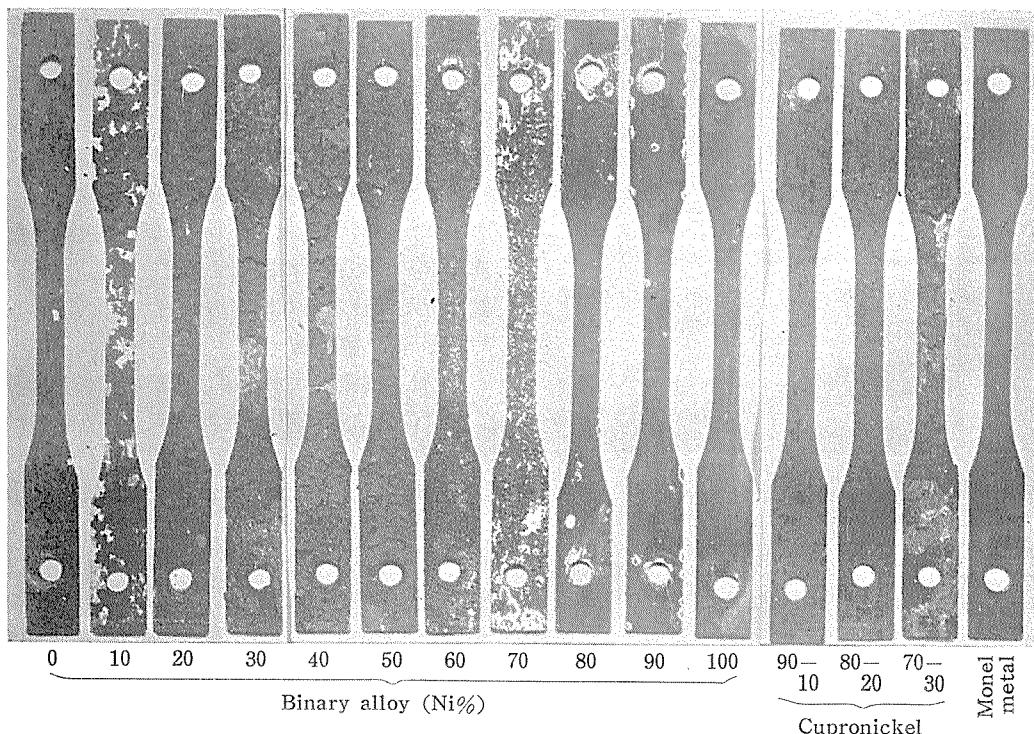


Photo. 6 Corrosion of various Cu-Ni alloys exposed to oxygen bearing water at 350°C under saturated pressure for 250 hours.

んど完全に剝離しており、Niを10~50%含有する合金には黒色の層状の腐食層がみられた。Niを60~90%含有する2元合金には局部的に腐食生成物が生じており、その部分は孔食を受けていた。その孔食の数は合金のNi含有量の増大とともに減少していた。実用合金の腐食状況は同一Ni含有量の2元合金の腐食状況よりも全般的に軽く、とくにモネル合金は局部的なスケールの発生部がなく、Cu-70%Ni合金の腐食状況（孔食をかなり激しく生じている）に比較して、耐食性ははるかに優れているものとみられた。

以上のようにスケールは剝離しやすいものが多く、したがって各試験片の腐食による重量増加量を求めるることは困難であったので、生じていたスケールを水洗および酸洗滌することにより、なるべく完全に除去し、腐食による重量減少量より腐食量を求めた。なお、酸洗滌は塩酸3%水溶液に腐食抑制剤としてイビット#1を0.5vol%添加したもの用いて行なった。その結果得られた腐食量と合金のNi含有量の関係をFig. 4に一括して示す。各試験片の200°Cの水中および蒸気中、ならびに250°Cの蒸気中における腐食量はともにきわめて小さく、実用上問題になる大きさではなかった。250°Cの水中ならびに300°Cの水中および蒸気中における腐食量はNi含有量の少ない合金(40%以下)において0.1mm/yearに相当する程度の腐食量を示すものがみられたが、Ni含有量が多い合金の腐食量は小さかった。350°Cの水中および蒸気中における腐

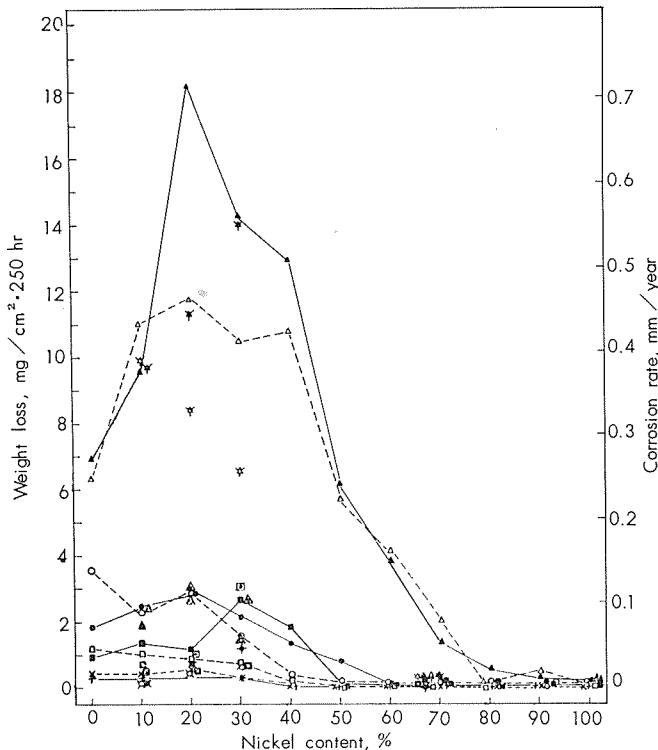


Fig. 4 Effect of nickel content on the corrosion of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 200°C~350°C under saturated pressure for 250 hours.

食量はともに300°Cまたはそれ以下の温度における腐食量に比して著しく増大していたが、とくにNi含有量が40%以下の合金に大きく、桁違いの腐食量が得られた。しかし、Ni含有量が50%以上の2元合金の腐食量はNi含有量の増大につれて減少していた。2元合金と実用合金の腐食量を比較すれば、モネル合金についてのみ両者の間に大きな差が存在することが認められた。すなわち、10, 20, および30%各キュプロニッケル合金の腐食量は各試験条件のものにつき2元合金の腐食量と同程度であり、大差を認めなかつたが、モネル合金の350°Cの水中および蒸気中における腐食量はほぼ同一Ni含有量の2元合金の耐食性よりもかなり優れたものであることが明らかとなった。

各試験片の腐食生成物についてX線分析を行なったところ、腐食生成物はいずれも銅およびニッケルの酸化物(Cu<sub>2</sub>O, CuO, NiO)のいずれか、または混合物よりなるものであることがわかった。

各試験片について引張試験を行ない、引張強さおよび伸びを求め、腐食による変化量を求めてみた。その結果200°Cまたは250°Cで試験した各試験片について腐食の影響を引張強さおよび伸びにみるとできなかった。300°Cおよび350°Cで試験した各試験の引張強さ、および伸びの減少率を一括してFig. 5に示す。300°Cで試験したCu-20~80%Ni合金の試験片は腐食によるとみなされる

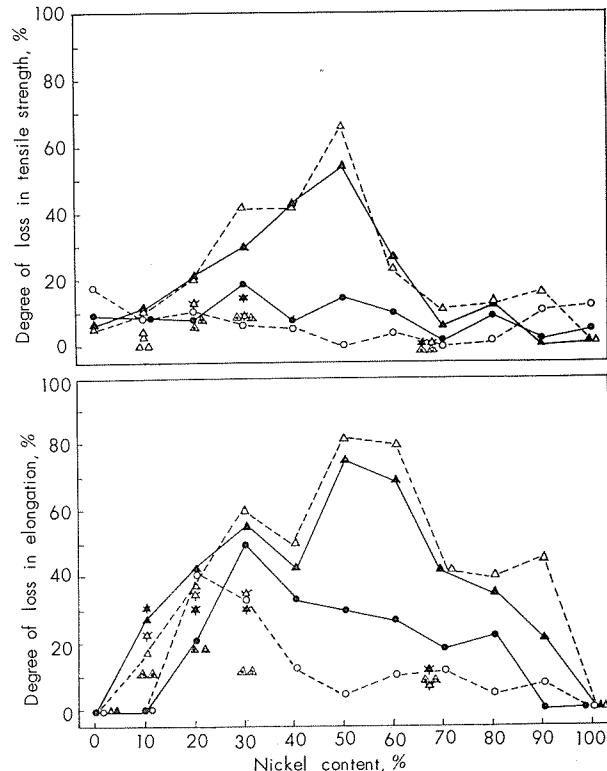


Fig. 5 Effect of nickel content on the degree of loss in tensile strength and elongation of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 300°C or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

伸びの低下を生じていたが、引張強さは Cu-30%Ni 合金を除き明瞭な低下を示していなかった。350°C で試験した試験片には大部分のものに引張強さと伸びの低下がみられた。とくに、Cu-30~60%Ni 合金は減少率が著しく大であり、これらの合金はきわめて激しく腐食を受けていることがわかった。Cu-60~90%Ni 合金の中には引張強さの減少率が比較的小さいにもかかわらず、大きな伸びの減少率を示すものが多くみられるが、これらは孔食部より破断したことによるものである。モネル合金は引張強さ、伸びともに変化なく、ほとんど腐食を受けていないものとみなされた。また、10, 20 および 30% キュプロニッケル合金の引張強さおよび伸びの減少率は、Ni 含有量がほぼ等しい各 2 元合金の減少率よりも小さく、各キュプロニッケル合金の耐食性は 2 元合金の耐食性よりも優れているようであった。

各試験片につき、断面の腐食状況を顕微鏡で観察したところ、300°C および 350°C で試験した試験片の中に粒界腐食がみられるものが存在した。すなわち、300°C で試験した試験片のうち、Ni を 10~40% 含有する合金、とくに Cu-30%Ni 合金に顯著に、粒界腐食が層状に生じていた。350°C で試験した試験片のうち、Ni 含有量が 10~50% の合金には全域に均等に分布するかなり深い粒界腐食層がみられた。Ni 含有量が 60~90% の合金には、孔食部の近傍に限り、粒界腐食が見受けられその侵入深さは合金の Ni 含有量の増大とともに減少していた。しかし、純銅、純ニッケル および モネル合金には粒界腐食はみられなかった。300°C および 350°C における各試験片の粒界腐食の侵入深さを顕微鏡観察より測定し、その最大侵入深さと合金の Ni 含有量の関係を Fig. 6 に示した。各実用合金の試験片の粒界腐食の侵入深さは、各 2 元合金の粒界腐食の侵入深さよりも浅く、実用合金は 2 元合金よりも粒界腐食に対し優れた耐食性を有するものと考えられる。とくにモネル合金は 2 元合金 (Cu-70%Ni 合金) に比して粒界腐食に対する耐食性がはるかに優れているものと見受けられた。粒界腐食の発生状況 (代表例) を Photo. 7 に示す。

#### 4. 考 察

第 3 章の実験結果から、高温高圧の水および蒸気による Cu-Ni 2 元合金、および実用合金の腐食に対する温度ならびに酸素の影響が明らかとなった。そして、給水加熱器管に使用された 30% キュプロニッケル管の剥離腐食による事故はプラントの起動、停止時に系内に入った空気 (酸素) と、高温高圧の水または蒸気の腐食作用によるものと考えてほぼ間違いないことが、上記の腐食試験における腐食形態および腐食量などから明らかとされた。

Cu-Ni 合金の酸素ガスによる酸化反応についてはすでに多数のデータが提出されているが<sup>6)</sup>、温度、圧力の点で不都合な点もあったので、オートクレーブ内に酸素ガスを

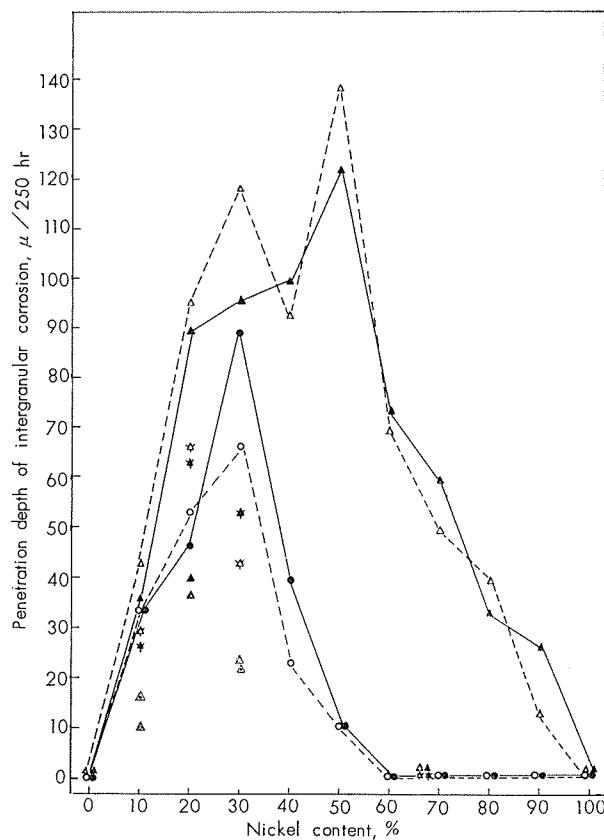


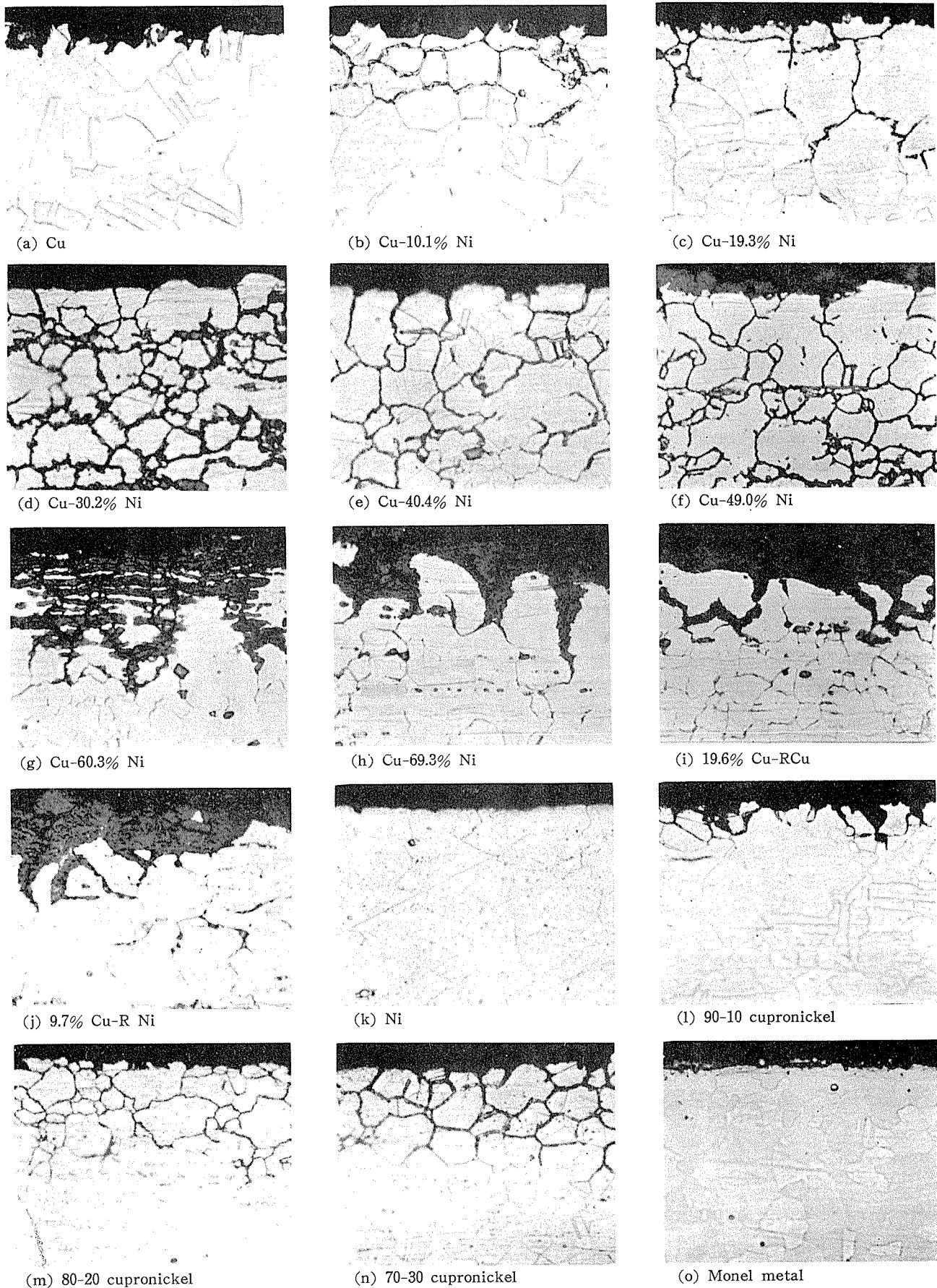
Fig. 6 Effect of nickel content on the maximum penetration depth of intergranular corrosion of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 300° or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

10kg/cm<sup>2</sup> 封入し、250 時間の酸化試験を 200~400°C において実施し、酸化反応が粒界腐食を伴わず、合金の Ni 含有量の増大につれて単調に減少する傾向のあることを確認した。そしてこの結果も加えて、腐食事例および上記実験結果に考察を加えた。

実験結果によれば Cu-Ni 合金に関する三つの腐食反応、すなわち、酸素を含まない高温高圧の水および蒸気による腐食反応、酸素を含む高温高圧の水および蒸気による腐食反応、ならびに酸素ガスによる単純な酸化反応はそれぞれ生ずるスケールの状態、Ni 量と腐食の関係、粒界腐食の有無、などの点でまったく異なっており、互いに別な腐食機構が存在するものと考えられる。

一般に銅合金の高温高圧の水および蒸気による腐食は、高温の H<sub>2</sub>O による合金元素の選択酸化を基本反応とするものと考えられ、Cu-Ni 合金についても例外ではないと思われる。また、酸素ガスによる酸化反応は、すでによく知られているごとく、形成される酸化被膜の性質によって反応が律速されるものである。

給水加熱器管材としての Cu-Ni 基合金の腐食問題にとって、酸素を含まない給水または蒸気による腐食は 2・1 (M 発電所の例) および Fig. 3 のデータからわかるように腐食速度が小さく、実用上の問題とはならない。最も重大な問題は酸素を含む高温高圧の水および蒸気による腐食



**Photo. 7** Cross sections of various Cu-Ni base alloys exposed to the oxygen bearing water at 350°C for 250 hours under saturated pressure, showing the susceptibility to intergranular corrosion. ( $\times 400$ )

の問題である。この腐食はすでに述べたごとく合金によつては剝離性のスケールを生じたり、孔食や粒界腐食を発生したりするものであり、その機構は現段階ではまだ必ずしも明らかでないが、一つの考え方としてつぎのようなことが考えられる。この反応が一種の酸化反応であることは腐食生成物として酸化物を生じていることからみても確実であるが、問題点は生じたスケールが単純な酸化反応時のような均一で密着性があり、したがって腐食に対する抑制作用を有するものでなく、剝離性のものであったり、不均一なものであつたりする点にあるものと思われる。この場合、腐食系内に高温度の  $O_2$  と  $H_2O$  が共存し、 $O_2$  による酸化反応とともに  $H_2O$  による腐食反応として合金元素(Ni)の選択酸化反応が粒面または粒界で同時に起り、その結果として選択酸化量と当量の  $H_2$  ガスが発生するものと思われる。このガスの圧力によって生じた酸化スケールは剝離されやすくなったり、また局部的に破壊されたりして、そのために酸化に対するいわゆる保護被膜が形成されなくなり、剝離腐食や孔食が生ずることがあり得るのでなかろうか。

このように考えてくれば、Cu-Ni 合金に主として Fe を添加したことによって得られている実用合金(10, 20, 30% 各キュプロニッケルおよびモネル合金)、とくにモネル合金の耐食性が酸素を含む高温高圧の水および蒸気において類似の Ni 含有量の Cu-Ni 2 元合金の耐食性よりも優れていることの理由として、合金の中の Fe が保護作用の強い安定な酸化被膜の形成に役立っているのではないかと考えられてくる。Fe を含む Cu-Ni 合金の酸化被膜について電子回折により調査した結果によれば、Fe の有効な作用として、安定な酸化被膜と考えられるスピネル構造の  $NiO \cdot Fe_2O_3$  が形成されることが判明しており、以上の推察は無理ではないよう思われる。

今日、ボイラの給水加熱器管材料としてモネル合金は最も重要な材料であるが、その Fe 含有量は JIS<sup>9)</sup> および ASTM<sup>10)</sup> によれば、いずれも不純物としての観点から 2.5% 以下に規定されているのみであり、必ずしも性能上有効な成分とは見られていないようである。本実験の結果、今回試験に用いたモネル合金(Fe : 1.24%) は給水加熱器管材として優れた耐食性を示すことが明らかとなつたが、これは含有されていた Fe の作用に負うところが少なくない。給水加熱器管材としてのモネル合金に対する必要かつ有効な Fe 量について、検討することが必要であると痛感される。

なお、最近発表された Hopkinson<sup>11)</sup> の研究結果によれば 30% キュプロニッケルの exfoliation corrosion は 500°F におけるオートクレーブ中の腐食試験においてアンモニアと酸素を共存させた場合、短時間(13日)で極めて明瞭に発生することが示されている。しかし筆者が類似の実験を追試してみたところ Hopkinson の公表しているような実験結果は全く得られず、アンモニアを共存させたことによ

る影響は現われなかつた。この喰違いの原因ははつきりとしない。

## 5. 総括

1. 給水加熱器管に使用されたキュプロニッケル管の腐食例として、10% キュプロニッケル管の応力腐食例、同蒸気衝撃腐食例、30% キュプロニッケル管のいわゆる剝離腐食例および応力腐食例などについて述べ、10% および 30% キュプロニッケル合金とも給水加熱器管材として問題点を有していることを明らかとした。

2. Cu-Ni 2 元合金および Cu-Ni 基実用合金(10, 20, 30% 各キュプロニッケルおよびモネル合金)の 200°~350°C の高温高圧の水および蒸気中における腐食について検討した。その結果つぎのことがわかった。

(1) 酸素を含まない水および蒸気中における腐食は全般に軽く、その重量増加量は合金の Ni 含有量の増大とともに増大する。

(2) 酸素を含む水または蒸気による腐食は 300° または 350°C で激しくなり、剝離腐食、孔食および粒界腐食が生ずる。これは高温度の水および蒸気による腐食作用と酸素による酸化作用が共存するため、安定な酸化被膜(保護被膜)が形成されないためであろう。

(3) Fe を 1.24% 含むモネル合金の耐食性は Fe を含まない 2 元合金の耐食性よりも優れている。このことは Fe を含む耐食性被膜の形成によるものと考えられる。

## 文獻

- 1) 大津、佐藤：日本金属学会誌、24 (1960), 40
- 2) P.T. Gilbert : Eng. Boiler House Review, 74 (1959), Jan. 1
- 3) J.F. Wilkes : Material Protection, 1 (1962), May 18
- 4) 浦田、川島、浅井：日立評論、別-37 (1960), 80
- 5) 中沢、栄、鬼村：新三菱重工技報、4(1962), 29
- 6) たとえば、N.B. Pilling, R.E. Bedworth : Ind. Eng. Chem., 17 (1925), 372
- 7) T. Otsu, S. Sato : Trans. JIM, 2(1961), 153
- 8) 大津、佐藤：佐友金属、10(1958), 167
- 9) JIS. H-3661 (1963)
- 10) ASTM, B-165-61(1962)
- 11) B. E. Hopkinson : Corrosion, 20 (1964), 80  
ibid : ASME Paper Number 62-WA-274

P

113

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

---

## ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法（第3報）

フッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液におけるジルコニウム試料の溶解に関する一実験、および $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールによるコバルトの溶媒抽出吸光光度定量法について

沢 加 田 藤 敏 男 栄

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

### ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法 (第3報)

フッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液におけるジルコニウム試料の溶解に関する一実験\*, および  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールによるコバルトの溶媒抽出吸光光度定量法について

沢田敏男\*\* 加藤栄\*\*

### Methods for Analysis of Zirconium and Its Alloys (Rep. 3)

On the Dissolution of Zirconium in Hydrofluoric Acid and Fluoboric Acid Solution, and on the Solvent Extraction-Spectrophotometric Determination of Trace of Cobalt by the Use of  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol

by Toshio Sawada and Sakae Kato

I. The mechanism and rate of dissolution of zirconium in hydrofluoric acid and fluoboric acid solutions have been studied at two temperature of 9° and 100°C for the purpose of effective dissolution of the samples in the many analytical procedures, and following observations have been made:

In the two systems, the rate of dissolution of zirconium is first-order with respect to hydrofluoric acid, and respective activation energy for the dissolution is 5.8kcal (9°~100°C). Evidence confirms the same mechanism for the dissolution of zirconium in the two systems, and the steady-state in the dissolution is probably the rate the hydrofluoric acid diffuses to the surface according to the rate equation with Fick's law. A difference between hydrofluoric acid and fluoboric acid on the rate of dissolution of zirconium is understood from the each magnitude of [HF] concentration compared with the acid ionization constant of hydrofluoric acid and the hydrolysis constant of fluoboric acid. Further, very small effect of sulfuric acid on the rate of dissolution of zirconium in the two systems can also be deduced from that the acid ionization of hydrofluoric acid itself is very small and that the magnitude of the formation constant of fluoride complexes of zirconium is much larger than that of sulfate.

For the purpose of the dissolution of zirconium samples in many analytical procedure, generally speaking, it is advisable that the reaction surface of the sample increases possibly, concentrations of reagents is kept to high without excess dilution, and that heating be gentle preferably just below the boiling point. The mixture of hydrofluoric- and sulfuric acid or of fluoboric- and sulfuric acid is probably useful as the reagent for the complete dissolution of zirconium and zirconium-base alloys in the many analytical procedures.

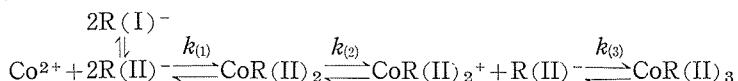
II. A solvent extraction-spectrophotometric method for the determination of trace of cobalt in zirconium and zirconium-base alloys by the use of  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol has been developed:

Transfer 1g of the sample into a polyethylen beaker, add 20ml of water, 7ml of 2M citric acid and 4ml of hydrofluoric acid. When the initial reaction subsides, add 2g of boric acid and 5ml of nitric acid (1+1), and heat until the dissolution sare completed. Cool, dilute to 60ml, and then adjust the pH to 4 to 6 with ammonium hydroxide solution. Allow the solution to cool below 20°C, and transfer it to a separatory funnel. Add 5ml of 0.01M $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol-0.05N sodium hydroxide solution, stir, and allow the equilibrium of the reaction with cobalt ion to complete. Extract the complex with exact 20ml of benzene by

shaking for 1 min. Allow the layers to separate, and draw off the aqueous solution. Add 20ml of concentrated hydrochloric acid to the separatory funnel, and shake for 30sec to decompose any other complexes brought in the extract. Separate and draw off the acid solution. Repeat the extraction to remove excess of the reagent from the extract twice with 20- and 15-ml portion of 1N sodium hydroxide. Take the absorbance reading of the complex at 410m $\mu$ , convert the reading subtracted blank test one to  $\mu\text{g}$  of cobalt by means of calibration curve, and calculate the percentage.

As given by  $3.39 \times 10^4$  for the molecular extinction coefficient of cobalt complex, Beer's law holds for the concentration up to 40  $\mu\text{g}$  of cobalt per 20ml benzene. Many elements normally found in zirconium and zirconium-base alloys have no interference under the above conditions.

The pattern of step-wise complex formation of cobalt with  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol is likely to that:



where, HR(I) and HR(II) denote  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol in acid and its isomer in slightly acid-basic medium respectively. Approximate value for  $k_{(1)}$  is much smaller than that of stability constant of cobalt(II) complex formed by EDTA, its formation constant being  $7.1 \times 10^{11}$ .

The coefficient of variation is 17.4, 4.7, 1.8, and less than 1.1 percent respectively for the synthetic samples with each cobalt level of 0.5, 3, 6, and 12~28ppm.

## I. 緒 言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の不純成分および合金成分の分析方法に関しては、それら諸元素について今日順次制定を得つつある JIS 分析方法<sup>1)</sup>、および ASTM<sup>2)</sup> 法はじめ、この分析方法に関する成書も発行されており、また古くには文献紹介なども行なわれていることから、それらの分析方法に関する大要は十分に掌握されているものと思われる。<sup>3), 4), 5)</sup>

本報では、前報にひきつづいてジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法に関する研究成果のうちから、ジルコニウム試料の溶解に対して主に用いてきたフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸による溶解について分析を目的として得た一実験結果および不純成分としてのコバルトの吸光光度定量法についてまとめた。<sup>6), 7), 8)</sup>

## II フッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸

溶液におけるジルコニウム試料の溶解について\*

### 1. 序

分析結果の正確度はもとより分析操作を迅速化する今日の工業分析のあり方から、速度的な面のみを考えてもすべての化学的分析方法がともなう試料の溶解操作は、とりわけ金属分析においてその分析方法のうちに操作の一つとして重要な割合を占めているものである。

ジルコニウムの溶解に関しては、その原子炉構造用材料としての特性の一つとしてあげられている酸、塩基および

水溶液における腐食抵抗に関して、Smith<sup>9)</sup> らの低ハフニウム含有率のジルコニウムの希フッ化水素酸溶液における腐食の反応速度的研究、およびVander<sup>10)</sup> らの濃硝酸-希フッ化水素酸溶液におけるジルコニウムの溶解についての報告などがある。しかし、分析を目的とした試料の溶解に関する文献はほとんどない。これは、分析方法そのものによる制約から多くの場合個々の分析方法の研究において附加的に検討されているためと、統一的な扱いが非常にむつかしいことによるためと考えられる。<sup>6)</sup>

筆者らは、前報でも報告したようにジルコニウムおよびジルコニウム合金中の諸元素の定量に、一・二の方法を除いて、試料をフッ化水素酸に溶解しこの溶液を用いて操作する方法を確立してきた。ここでは、分析を目的としたジルコニウムおよびジルコニウム合金試料のフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸などによる溶解について、主に速度的な観点から検討した結果を報告する。<sup>7)</sup>

### 2. 供試料および実験方法

#### 2·1 供 試 料

実験には、ジルコニウムの圧延材より  $1.1\text{mm}t \times 15\text{mm}w \times 30\text{mm}l$  に切り出した重量 3.0g 総表面積  $10.2\text{cm}^2$  の板状試験片と同じような圧延材より  $0.7\text{mm}t \times 2.7\text{mm}w \times 5.4\text{mm}l$  に切り出した切削試料を調製して、ベンゼンで十分に洗浄したち乾燥し供試料とした。

#### 2·2 実 験 方 法

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の諸元素の定量にはフッ化ホウ素酸溶液を用いて操作できる場合が多いので、Table 1 に示した4種類の酸による溶解方法を選び、さらにその各々について容積変化を与えて濃度的な関係を明らかにするのに用いた。

\* 分析化学誌に投稿中

\*\* 研究部

**Table 1** Reagents on zirconium and zirconium-base alloys.

Reagent number	Reagent and its concentration	Volume used for dissolution, ml
1	1 N HF	100
2	2 N HF	50
3	4 N HF	25
4	0.25 N HBF <sub>4</sub>	100
5	0.5 N HBF <sub>4</sub>	50
6	1 N HBF <sub>4</sub>	25
7	1 N HBF <sub>4</sub>	100
8	1 N HF—1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
9	2 N HF—2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
10	4 N HF—4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25
11	0.25 N HBF <sub>4</sub> —1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
12	0.5 N HBF <sub>4</sub> —2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
13	1 N HBF <sub>4</sub> —4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25
14	1 N HBF <sub>4</sub> —1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
15	2 N HBF <sub>4</sub> —2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
16	4 N HBF <sub>4</sub> —4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25

また、溶解速度などの定量的な検討には板状試験片を用い、分析操作に関する実用面における確認には切削試料を用いた。

実験は通常の浸漬方法により、温度は  $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$  以内に調節して、溶液を十分に攪拌して拡散層の厚さを最小にし、溶解速度の量的確認は重量法によった。

### 3. 実験経過および考察

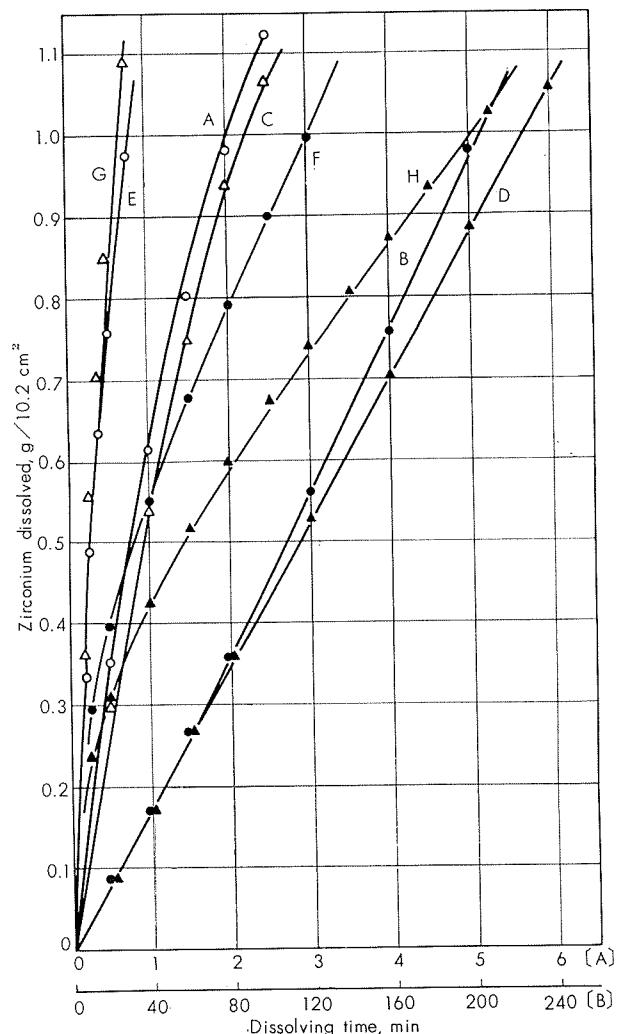
#### 3・1 溶解速度におよぼす酸溶液の種類と液温の影響

溶液番号1, 7, 8 および14の4種類の酸溶液で板状試験片を用い、9°C および 100°C の液温において、ジルコニウムの溶解量と溶解時間の関係を検討した。実験結果を Fig. 1 に示した。

100°C の酸溶液におけるジルコニウム溶解量と溶解時間の関係はほぼ直線で示され、フッ化水素酸溶液における溶解速度は同じ濃度のフッ化ホウ素酸溶液におけるそれと比較して約2倍の溶解速度を与えた。そして、どちらの溶液も硫酸が共存した場合わずかであるが溶解速度が速くなる傾向が認められた。液温が 9°C の酸溶液では、初期溶解反応で急激な溶解減量を与え、溶解量と時間の関係は曲線となった。そして、溶解速度は 100°C の同じ酸濃度の各溶液におけるそれと比較して、フッ化水素酸およびフッ化水素酸-硫酸溶液では約 1/15, フッ化ホウ素酸溶液では約 1/25, およびフッ化ホウ素酸-硫酸溶液では約 1/35 となった。

#### 3・2 表面積が異なった場合の溶解速度

前節の実験結果から、溶液番号 8 および14の二溶液を選

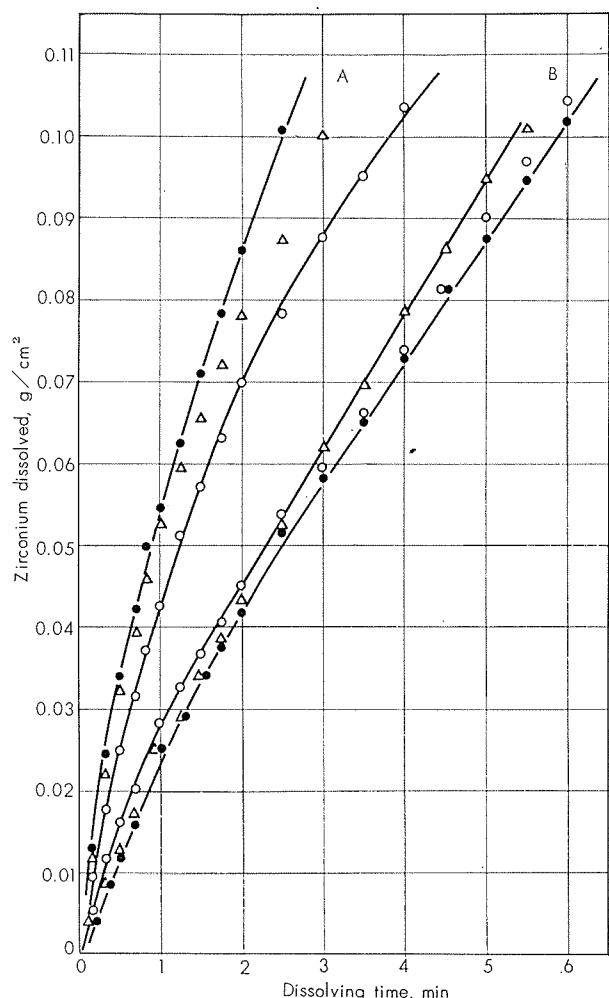


Curve	Reagent No.	Reagent	Temperature, °C	Scale for dissolving time
A	1	1N HF		
B	7	1N HBF <sub>4</sub>		
C	8	1N HF-1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	{ 100 }	{ [A] }
D	14	1N HBF <sub>4</sub> -1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
E	1	1N HF		
F	7	1N HBF <sub>4</sub>		
G	8	1N HF-1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	{ 9 }	{ [B] }
H	14	1N HBF <sub>4</sub> -1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		

**Fig. 1** Effects of reagents and temperatures on the rate of dissolution of zirconium.

び、液温 100°C で、3.0g / 10.2cm<sup>2</sup> の供試験片とこれより切りとて作成した 1.4g / 5.4cm<sup>2</sup> および 0.78g / 3.2cm<sup>2</sup> の3種類の試験片を用いて、表面積が異なる場合の溶解速度におよぼす影響を検討した。供試験片の初期面積を用いて求めた各試験片の単位面積についての溶解量と時間の関係を作図して Fig. 2 に示した。

0.10g/cm<sup>2</sup> の溶解量における各試験片の面積減少率は、初期面積 10.2cm<sup>2</sup> の試験片では 10%, 5.4cm<sup>2</sup> では 12%, および 3.2cm<sup>2</sup> では 15% であった。溶解量の増加



Curve	Specimen	Reagent	Temperature, °C
A	{ 3.0g/10.2cm <sup>2</sup> 1.4g/5.4cm <sup>2</sup> 0.78g/3.2cm <sup>2</sup> }	1N HF-1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
B	{ 3.0g/10.2cm <sup>2</sup> 1.4g/5.4cm <sup>2</sup> 0.78g/3.2cm <sup>2</sup> }	1N HBF <sub>4</sub> -1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100

Fig. 2 Effects of surface areas of zirconium specimens on the rate of dissolution of zirconium.

とともに溶解量と時間の関係線は曲線となったが、これは面積変化を考慮しないで計算したことによるためで、さきの面積減少率に相当する溶解量を各々について加算すると関係線はほぼ直線に近くなることがわかる。

以上の結果から、溶解速度は温度および酸濃度が一定の場合試料表面積にはほぼ一次的に比例することが確認できた。

### 3・3 酸濃度が異なった場合の溶解速度

溶液番号 8, 9, 10 の HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系および 14, 15, 16 の HBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系溶液で、板状試験片を用い、100°C の液温で溶解速度におよぼす酸濃度の影響を検討した。供試

験片の初期面積を用いて求めた単位面積あたりの溶解量と時間を酸濃度の関係で作図して Fig. 3 に示した。

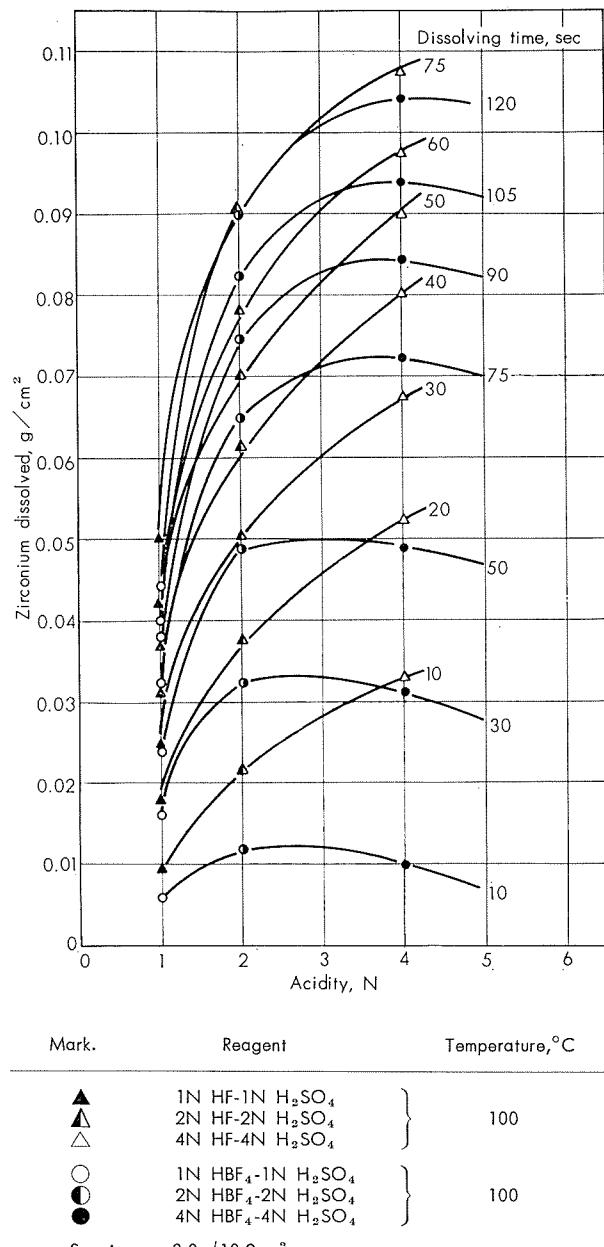


Fig. 3 Effects of acidities of reagents on the rate of dissolution of zirconium.

0.10g/cm<sup>2</sup> の溶解量時における試験片の面積減少率は、初期面積10.2cm<sup>2</sup>の10%であった。1~4N HF-1~4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液におけるジルコニウムの溶解速度は酸濃度に比例し、酸濃度が高い溶液ほど単位時間あたりの溶解量も大きかった。しかし、HBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系溶液の 2~4N HBF<sub>4</sub>-2~4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では、溶解反応初期の50秒間は酸濃度による影響がほとんど認められなかつたが、反応時間がこれを越えると酸濃度に比例して溶解量が大きくなつた。

### 3・4 切削試料の溶解速度について

切削試料 1g をはかりとり、液温 100°C で、溶液番号 1, 2, 3, 8, 9, 10, 4, 5, 6 および 11, 12, 13 の 4 系統の各酸溶液を用いて、試料を完全に溶解するのに要する溶解所要時間を測定した。測定結果は溶液の酸濃度との関係で作図して Fig. 4 に示した。

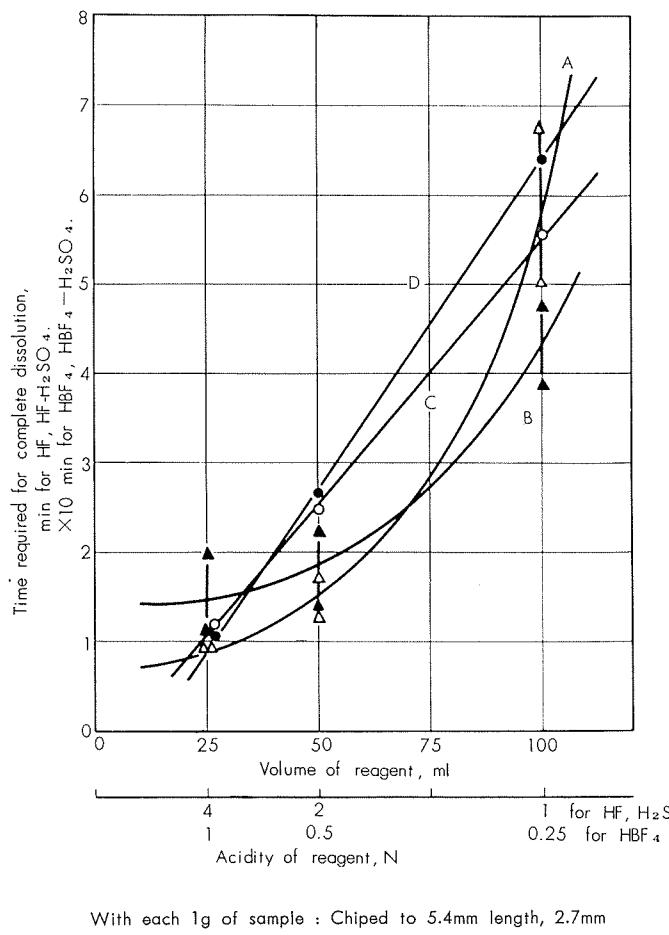


Fig. 4 Effects of reagents and those concentrations on the rate of dissolution of zirconium sample at the temperature of 100°C.

実験結果から、溶解速度は酸濃度に比例し、2~4N HF, 2~4N HF-2~4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5~1N HBF<sub>4</sub> および 0.5~1N HBF<sub>4</sub>-2~4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の各溶液における溶解所要時間は、それぞれ 1N HF, 1N HF-1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.25N HBF<sub>4</sub> および 0.25N HBF<sub>4</sub>-1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液における溶解所要時間と比較して約 1/5 であった。フッ化水素酸溶液とフッ化ホ

ウ素酸溶液との間には溶解所要時間にかなりの差が認められたが、これは溶液の酸濃度に大きな差があるのもその原因の一つであって、これら二つの溶液における溶解速度の比が同一規定の溶液のとき 3:1 を越えないことは Fig. 1 および Fig. 3 に示した結果からも明らかである。

なお、フッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液では硫酸が共存しても 4N 以下の濃度では、ジルコニウムの溶解速度におよぼす効果は非常に小さい。しかし、これらのフッ化水素酸系溶液に硫酸が加えられることにより、ジルコニウムの溶解およびジルコニウム、ジルコニウム合金中の不純分および合金成分などを完全に速やかに溶解するという目的に対して一そう効果が加わるものと考えられる。

### 3・5 考 察

金属試料の溶解のような不均一系反応における溶解速度には、溶解する金属の性質や状態：例えば、純度・合金組成・表面状態など、および溶媒の性質や状態：例えば、溶液の種類・濃度・温度・圧力など、のすべてが影響する。この場合、ジルコニウム試験片の総表面積の変化を除いて、試験片および溶媒に関するその他の状態変数は一定であると仮定すると、この不均一系反応の反応速度式は次式で表わされる：

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)(S-s) \quad (1)$$

ただし、 $a$ ：試験片の重量、 $x$ ： $t$  時間後の溶解減量、 $S$ ：試験片の最初の表面積、 $s$ ： $t$  時間後に減少した試験片の表面積、 $k'$ ： $a$  および  $S$  に関する反応速度定数。

式(1)で  $S$  は  $x$  の函数として表わさねばならない。この場合非常に複雑となるので、 $S$  が非常に大きくある時間は不变とみなすと  $s=0$  と考えることができるので、式(1)はつぎのようになる：

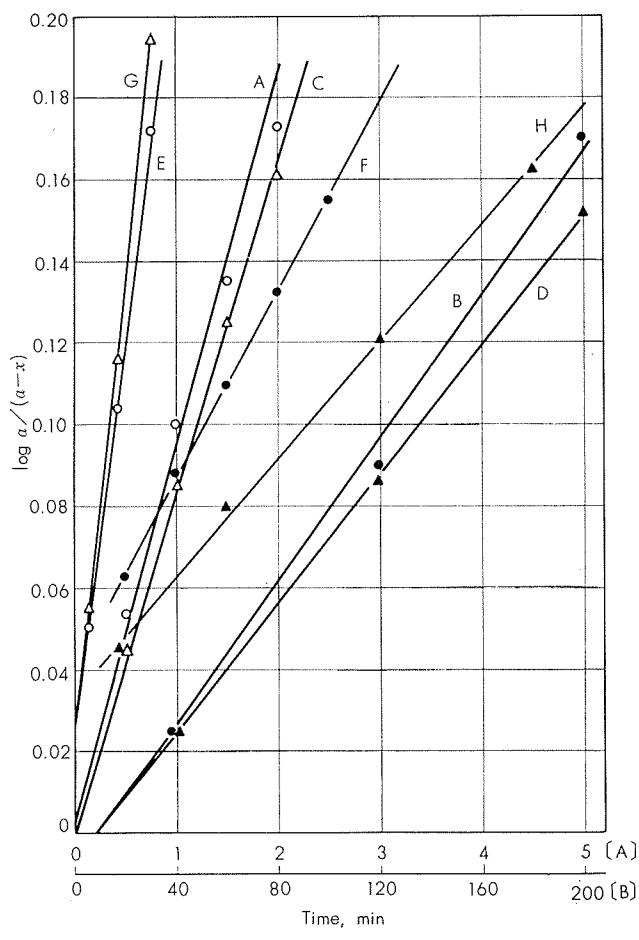
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (2)$$

これより、次の積分型速度式が得られる：

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{time}^{-1} \quad (3)$$

式(3)から、濃度は対数項にあってそれらの乗数が 1 であるので任意の単位を用いて  $k$  を求めることができる。そこで、 $x < 1g$  ( $S$  の減少率は最高 10% となる) の範囲で、Fig. 1 に示した実験結果から  $\log a/(a-x)$  と  $t$  の関係を求め、これよりみかけの速度定数  $k$  を概算し温度の函数として作図してそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

100°C の液温では  $\log a/(a-x)$  と  $t$  の関係は、Fig. 5 から明らかなように 4 種類の酸溶液ともほぼ直線で示されることから、溶解反応が一次的に進行したことを示すものと考えられる。しかし、9°C の液温では 4 種類の酸溶液とも初期溶解反応において  $\log a/(a-x)$  の急激な上昇を与えた。これについては温度係数と攪拌の影響は比較的に小さいはずであるから律速段階は物理的過程と考えられるが、電気化学的関係をともなう場合もあるので、この理由につ



Curve	Reagent	Temperature, °C	Scale for time
A	1N HF		
B	1N HBF <sub>4</sub>		
C	1N HF-1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	[A]
D	1N HBF <sub>4</sub> -1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
E	1N HF		
F	1N HBF <sub>4</sub>		
G	1N HF-1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	[B]
H	1N HBF <sub>4</sub> -1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		

Fig. 5 Effects of reagents and temperatures on the rate of dissolution of zirconium.

いてはさらに検討する必要があるものと考える。

また、Fig. 3 から、各酸濃度についてそれぞれの反応時間あたりの溶解量より溶解速度を求めるとき Table 2 の結果が得られる。1N および 2N のフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液についての溶解速度の平均値を用いて、微分法により反応次数  $n$  を求めると、HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液での反応に対して  $n=1.03$  および HBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液でのそれに対して  $n=1.02$  が求まる。したがって、4N の高い酸溶液における溶解反応に関しては問題があるが、1N 付近のフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸の溶液を主体とした

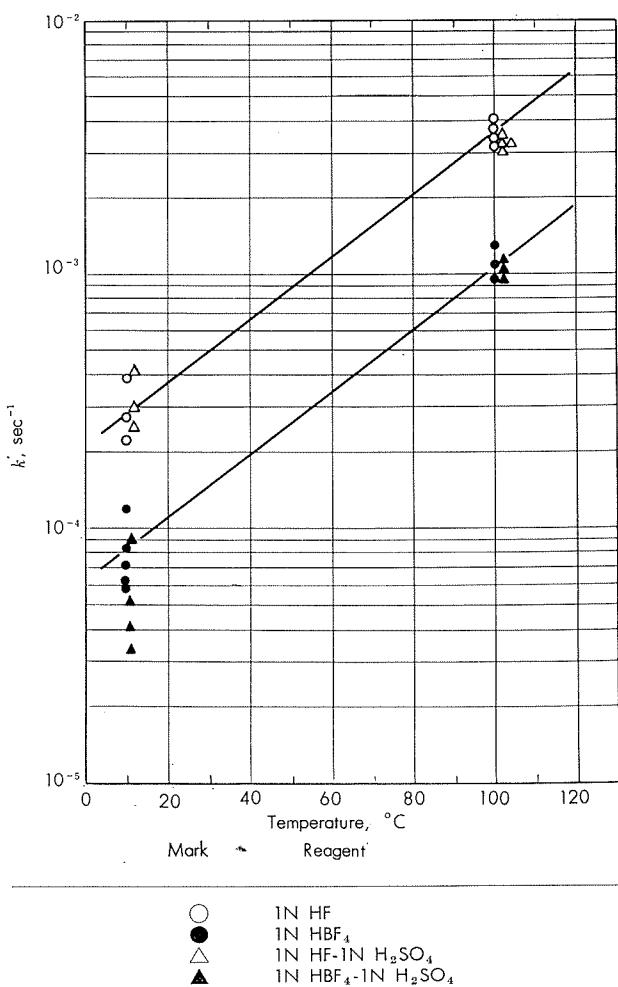


Fig. 6 Rate constant as a function of temperature.

ジルコニウムの溶解反応の反応次数は  $\approx 1$  と考えてよいことになる。

ここで、反応速度定数  $k$  の絶対温度  $T$  による変化は次式で与えられる：

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4)$$

ただし、 $E_a$ ：反応の活性化エネルギー、 $R$ ：気体定数。今温度  $T_1$  および  $T_2$  において反応速度定数がそれぞれ  $k_1$  および  $k_2$  であるとすると、式(4)をこの間で積分して：

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (5)$$

ここに Fig. 6 に示した HF, HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系および HBF<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系溶液について求めたそれぞれ 9°C および 100°C における反応速度定数から、活性化エネルギーを概算すると：

$$E_a \approx 5.88 \text{ kcal (1N HF, 1N HF-1N H}_2\text{SO}_4)$$

$E_a \approx 5.80 \text{ kcal (1N HBF}_4, 1\text{N HBF}_4\text{-1N H}_2\text{SO}_4)$  が求まる。

**Table 2** Effects of acidities of reagents on the rate of dissolution of zirconium.

Dissolving time. sec	Reagent	Acidity of reagent, N		
		1	2	4
		Rate of dissolution, mg · cm <sup>-2</sup> · min <sup>-1</sup>		
10	$xN\text{HF}-$ $xN\text{H}_2\text{SO}_4$	54	132	198
		53	113	158
		50	100	134
		47	91	120
		44	84	108
		43	78	97
		40	72	86
Average		47	96	129
10	$xN\text{HBF}_4-$ $xN\text{H}_2\text{SO}_4$	36	72	63
		32	65	63
		29	59	59
		26	52	58
		25	50	56
		23	47	54
		22	45	52
Average		27.6	56	58

ジルコニウムをこれらの酸に溶解した場合の反応次数は  $\approx 1$  と考えられることおよび両溶液系における活性化エネルギーの概算値が実験誤差以内で一致していると考えることができるので、これらの溶液におけるジルコニウムの溶解機構には差がなく、その溶解はフッ化水素酸のジルコニウム反応面における拡散律速で Fick の法則にしたがうものと推察される。

これらの考察から、ジルコニウムのフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸による溶解反応は、単純に次式によって表わされるものと思われる：

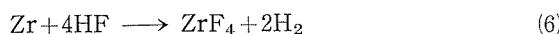
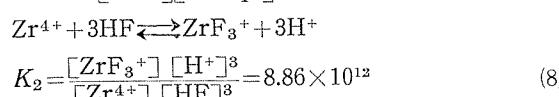
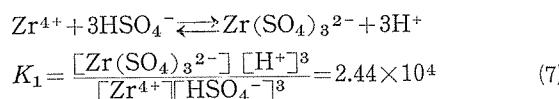


Fig. 1 および Fig. 5 に示した結果から、みかけの溶解速度におよぼす硫酸の共存効果がほとんど認められなかつたのは、フッ化水素酸の電離定数が非常に小さいことから説明できるほかに、ジルコニウムと硫酸およびフッ化水素酸との間の反応についてのそれぞれの平衡定数より：



式(7)と式(8)から、

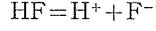
$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}] [\text{HF}]^3}{[\text{ZrF}_3^+] [\text{HSO}_4^-]^3} = 2.75 \times 10^{-9} \quad (9)$$

希薄な溶液では、 $[\text{HF}] \approx [\text{HSO}_4^-] \approx 1$  と考えることがで<sup>12)</sup>きるから、式(9)は近似的に

$$K_3 \approx [\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}] / [\text{ZrF}_3^+] \approx 2.75 \times 10^{-9}$$

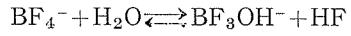
となることからもその理由の一部を説明できるものと思われる。

また、みかけの溶解速度についてのフッ化水素酸および<sup>12)</sup>フッ化ホウ素酸の間の差異は、フッ化水素酸の電離定数：



$$K_4 \approx 7.2 \times 10^{-4} \text{ (0.1N solution)} \quad (10)$$

に対して、フッ化ホウ素酸の加水分解平衡は Ryss によれば：



$$K_5 = \frac{[\text{BF}_3\text{OH}^-] [\text{HF}]}{[\text{BF}_4^-]} \quad (11)$$

に関して、 $K_5 = 2.4 \times 10^{-3}$  (20°C),  $2.8 \times 10^{-3}$  (25°C), また Wamser<sup>14)</sup>によれば  $K_5 = 2.3 \times 10^{-3}$  (25°C) である。これらの平衡定数から 1 規定以上の強酸性溶液でホウ酸が過剰に溶存するならば、加水分解平衡は小さくなり、したがって  $[\text{HF}]$  が小さくなる。それゆえに、フッ化水素酸の電離定数とフッ化ホウ素酸の加水分解反応の平衡定数から、それについての  $[\text{HF}]$  濃度の差として説明できるものと考える。

#### 4. 結 言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金試料のフッ化水素酸系溶液による溶解実験を試みた。実験結果から：

(1) 濃度 1 規定、温度 9° および 100°C の HF, HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub> および HBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液におけるジルコニウムの溶解速度から反応速度定数を求めこれより活性化エネルギーを概算した結果、ジルコニウムをこれらの酸溶液に溶解した場合の反応次数は  $\approx 1$  と考えられることおよび活性化エネルギーの概算値 5.8kcal が実験誤差以内で一致していると考えられることから、これら 4 種類の酸溶液におけるジルコニウムの溶解機構には差がないものと考えられ、またその溶解はフッ化水素酸のジルコニウム反応面における拡散律速で Fick の法則にしたがうものと推察される。

(2) 1~4N において同一規定濃度のフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液におけるジルコニウムの溶解速度の比は、9° および 100°C では 3:1 を越えない。この二つの溶液の間の溶解速度の差は、フッ化水素酸の電離定数とフッ化ホウ素酸の加水分解平衡定数からそれらの  $[\text{HF}]$  濃度の差として説明できる。

(3) 分析的目的に対するジルコニウム試料の溶解には、一般的であるが、試料を細かく削りとて総表面積を大きくし、溶液量を小さくして酸濃度を高くし、沸点以下でおだやかに加熱溶解するのが適切である。この場合、溶媒としてのフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液に硫酸を加えるならば、ジルコニウムの溶解およびジルコニウム、ジルコニウム合金中の不純分および合金成分を完全に速やかに溶解するという目的に対して一層有効であるものと考え

られる。

### III. ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトの吸光光度定量法

#### 1. 序

微量のコバルトの定量方法には、分光分析法<sup>3)</sup>、ポーラログラフ法<sup>15)</sup>、および各種の試薬を用いた吸光光度法がある。

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトの定量方法には、 $\alpha$ -ニトロソーアルコールとクロロホルムでコバルトを抽出分離したのちニトロソーアルコールによる吸光光度法<sup>16) 17)</sup>、ジエチルジチオカルバミン酸とクロロホルムで抽出分離したのちニトロソーアルコールによる吸光光度法<sup>18)</sup>、水銀陰極電解法によってコバルトをアマルガムとして分離したのち水銀を蒸留して除去しニトロソーアルコールによる吸光光度法<sup>19)</sup>、基体金属から分離することなく直接にニトロソーアルコールにより定量する吸光光度法<sup>3) 20)</sup>、ジルコニウム合金中のコバルトを Potassium Ethyl Xanthate 錫塩としてクロロホルムで抽出分離したのちニトロソーアルコールにより定量する吸光光度法<sup>20)</sup>、およびイオン交換分離したのちニトロソーアルコールにより定量する吸光光度法などが報告されている。

これらの文献で用いられている試薬のうち $\alpha$ -ニトロソーアルコール<sup>16) 17)</sup>は、これらの方法ではコバルトを分離する目的でのみ用いられている。しかし、直接的な定量試薬としても、近年この試薬とコバルトの錫塩をクロロホルムなどの有機溶媒に抽出してコバルトを吸光光度定量した<sup>22) 23)</sup>報告、またこの錫塩の抽出条件に関する基礎的研究の報告などが若干なされている。<sup>22) 23) 24)</sup>

そこで、これらの文献を参考にして、 $\alpha$ -ニトロソーアルコールによるジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトの吸光光度定量法の検討を試みた。実験の結果、微量のコバルトを迅速に精度よく定量できる分析方法を確立した。以下これについて報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 主な試薬と装置

フッ化水素酸(46.5%)、硝酸、塩酸

ホウ酸(固体)

クエン酸溶液(2M)

水酸化ナトリウム溶液(1N)

ベンゼン:特級または同等品

$\alpha$ -ニトロソーアルコール溶液:  $\alpha$ -ニトロソーアルコール 1.732g を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 500ml に溶解したのち、1ℓ のメスフラスコにこしわけて水で定容とし、 $1 \times 10^{-2}$ M  $\alpha$ -ニトロソーアルコール 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液を調製して用いた。

標準コバルト溶液: 硫酸コバルト  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.82g をはかりとり、水に溶解して 1ℓ にうすめ標準原溶液を調

製した。この原溶液のコバルト含有量は、一定量を分取し塩化アンモニウム-アンモニア溶液として常法の電解法によってコバルトを定量した結果、 $1.075 \times 10^{-2}$ M Co 溶液で 1ml はコバルト 634μg を含むことを確認した。この原溶液の一定量を分取してうすめ  $1.075 \times 10^{-4}$ M Co、および  $1.075 \times 10^{-5}$ M Co の各標準溶液を調製して実験に用いた。その他、試薬はすべて特級または同等品を用いた。

日立分光光電光度計 EPU-2型 10mmセル  
島津ガラス電極 pHメーター GU-1型  
イワキKM式シェーカー

##### 2.2 実験方法

標準コバルト溶液をポリエチレンビーカーに分取し、クエン酸溶液(2M) 7ml とフッ化水素酸 4ml およびホウ酸 2g を加えて溶解したのち、硝酸(1+1) 5ml を加える。また、合成試料ではジルコニウム 1g をポリエチレンビーカーにはかりとり標準コバルト溶液の一定量を添加したのち、クエン酸溶液(2M) 7ml とフッ化水素酸 4ml を加えて湯浴を用いて加熱分解する。つぎにホウ酸 2g と硝酸(1+1) 5ml を加えひきつづき加熱して完全に溶解する。室温に冷却したのち水を加えて約 60ml にうすめ、メチルオレンジ指示薬 1~2 滴を加えて呈色が黄色となるまでアンモニア水を加える。20°C 以下に冷却して分液漏斗に移し、 $\alpha$ -ニトロソーアルコール溶液 5ml を加えてふりまぜたのち、ベンゼンを正しく 20ml 加え約 1 分間はげしくふりまぜて抽出する。静置して分相し、水溶液相をすてる。分液漏斗に塩酸 15ml を加えてはげしくふりまぜたのち、静置して分相し塩酸溶液をする。つぎに、1N 水酸化ナトリウム溶液 20ml と 15ml を用いて 2 回、前と同様に操作して洗浄する。ベンゼン相を光度計のセルにとり、波長  $410\text{m}\mu$  で吸光度を測定する。

#### 3. 実験経過および考察

##### 3.1 コバルト錫塩の吸収曲線と測定波長

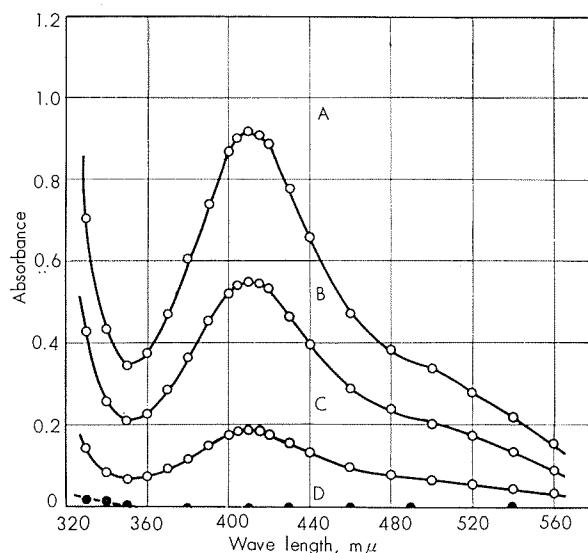
標準コバルト溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、「2.2」の操作にしたがって抽出したコバルト錫塩の波長  $320\sim600\text{m}\mu$  における吸光度を測定して作図した吸収曲線を Fig. 7 に示した。

コバルト錫塩は波長  $410\text{m}\mu$  付近に最高の吸収を与え、この波長における吸光度とコバルト量の関係を Fig. 7 から読みとり作図すると直線となる。また、この波長付近では空試験の吸収を無視することができるので、以後の測定主波長に  $410\text{m}\mu$  を選定した。

##### 3.2 抽出溶媒と抽出時のpH

コバルト錫塩の抽出溶媒としてはベンゼン、エチルエーテル、イソアミルアルコール、クロロホルム、四塩化炭素などがあるが、溶媒の蒸気圧、コバルト錫塩の抽出性および抽出-洗浄操作などについて比較検討した結果、以後の抽出溶媒にベンゼンを選定した。

標準コバルト溶液を分取して調製した溶液および合成試料を用い、抽出時の pH を各種に変化して操作して、コバルト錯塩の抽出におよぼす pH の影響を検討した。実験結果を Fig. 8 に示した。



Curve A, B, and C : Complexes from 31.7, 19.0, and 6.3 $\mu$ g cobalt, per 20 ml of benzene, respectively.

Curve D : Blank for water as reference.

Fig. 7 Absorption spectra of cobalt- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol complex in benzene.

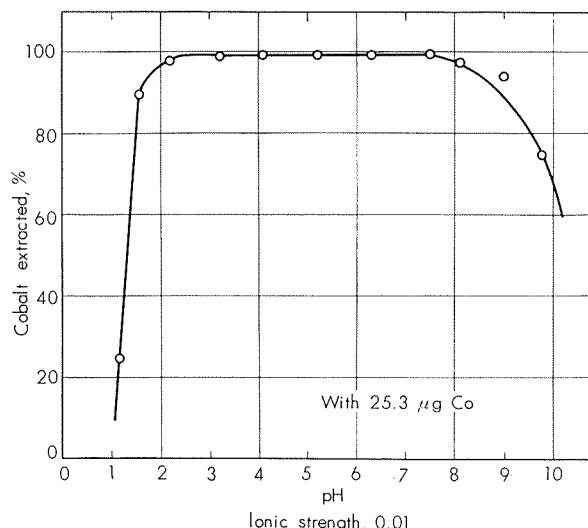


Fig. 8 Effect of pH on the extraction of cobalt- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol complex with benzene.

コバルト錯塩は、pH2.2~7.5 イオン強度 0.01 の溶液から、1 回の抽出により 99.3% 以上の抽出率で抽出できた。この結果から抽出時の水溶液の pH を 4~6 とした。

なお、イオン強度の調節には硝酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムを用いたが、この場合  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液の溶媒もいわゆる無関係塩である硝酸ナトリウムを形成するものとして計算に加えた。

### 3・3 フッ化水素酸濃度および錯形成剤の濃度による影響

コバルト錯塩の抽出におよぼすフッ化水素酸濃度とホウ

酸濃度の関係、フッ化ホウ素酸濃度、硝酸濃度、およびクエン酸濃度、そして EDTA の共存による影響を検討した。実験結果を Table 3 に示した。

Table 3 Influences of fluoboric acid, citric acid and EDTA concentrations on the extraction of cobalt- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol complex with benzene.

Cobalt taken, $\mu$ g/100ml	Fluoboric acid added:			Citric acid (2M) added, ml/100ml	EDTA (0.1M) added, ml/100ml	Cobalt found, $\mu$ g
	HF, ml/100ml	$H_3BO_3$ , g/100ml	$[H_3BO_3]$ $[HF]$			
25.3 <sub>b</sub>	5	5	1.4			25.3
25.3 <sub>a</sub>	5	4	1.8			25.5
25.3 <sub>a</sub>	5	3	2.4			25.5
25.3 <sub>a</sub>	5	2	3.5			25.5
25.3 <sub>a</sub>	5	1.8	4.0			25.6
25.3 <sub>a</sub>	5	1.5	5.0			25.5
25.3 <sub>a</sub>	5	1	7.0			24.3
25.3 <sub>a</sub>	10	5	2.9			25.4
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	3		25.2
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	5		25.5
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	8		25.5
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	9		25.0
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	10		24.5, 22.0
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9	13		21.0, 15.5
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9		1	0.3
25.3 <sub>a</sub>	4	2	2.9		3	0

溶液 100ml 中フッ化水素酸 (46.5%) 5ml の濃度についてホウ酸濃度との割合が  $[H_3BO_3] : [HF] = 1 : 1.4 \sim 5$  の範囲では影響を認めなかつたが、 $1 : > 5$  の溶液では低い抽出率を与えた。フッ化ホウ素酸は  $[H_3BO_3] : [HF] = 1 : 3$  の組成で溶液 100ml 中 10ml まで影響を認めなかつた。また硝酸は 14N 溶液 10ml の添加量まで影響を認めなかつた。

クエン酸溶液 (2M) は溶液 100ml 中 8ml まで影響を認めなかつたが、この添加量を越えると抽出率が低くなりまたバラツキが大きくなつた。EDTA はコバルト錯塩の生成を妨害したので全く許容できないことがわかつた。<sup>26)</sup> ここで、 $Co^{2+}-EDTA$  錯イオンの生成定数  $K_{MY}$  から、pH 5 における EDTA の  $\alpha_H$  函数によりみかけの生成定数  $K_E$  を求めると  $\log K_E = 9.86$  となる。それゆえ、コバルト- $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール錯塩の生成定数の大きさは、これを越えることはないものと推察される。

以上の結果から、ジルコニウム試料 1g についてフッ化水素酸 4ml およびホウ酸 2g の割合で加え、またクエン酸溶液 (2M) の添加量は 7ml とした。

### 3・4 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液の添加量

標準コバルト溶液を分取して調製した溶液を用い、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液の添加量を各種に変化してコバルト錯塩の抽出におよぼす影響を検討した結果の一例を Fig. 9 に示した。

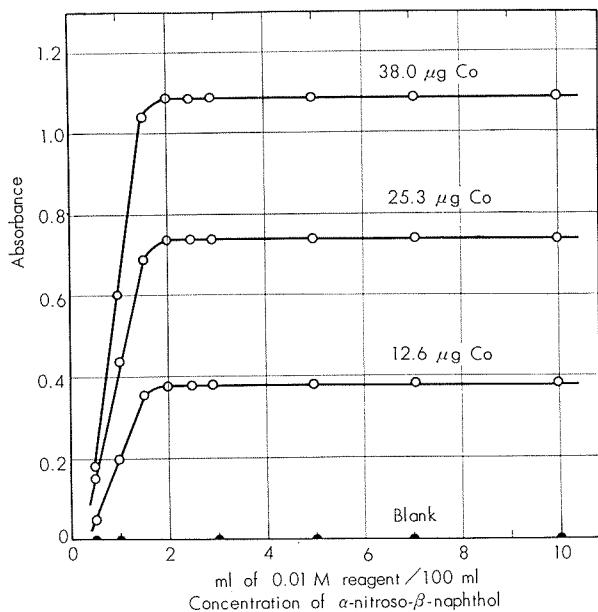


Fig. 9 Effects of  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol concentrations on the extraction of cobalt with benzene.

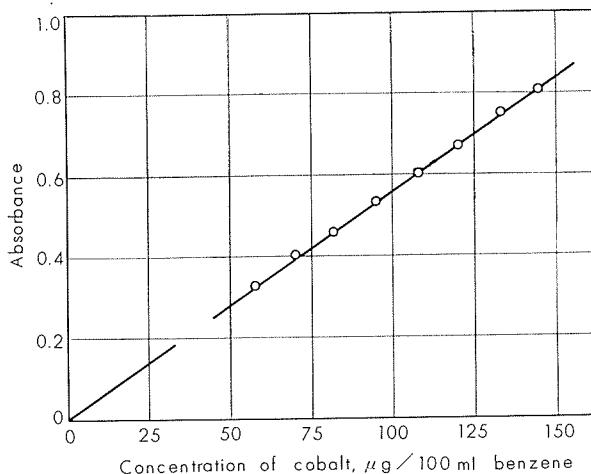
$1 \times 10^{-2} M$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液 2~10ml を加えて操作するとき、少なくともコバルト 38 $\mu g$ まで定量的に抽出できることができた。また、実験範囲の  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール 溶液の各添加量について抽出した錯塩の吸収曲線を測定した結果、Fig. 7 に示した コバルト錯塩の吸収曲線形と一致しさらに添加量 2~10ml では 410 $\mu\lambda$  における吸光度が一定であったことからどの添加量の溶液でも同一錯塩が生成し抽出されるものと考えられる。なお、生成・抽出されるコバルト錯塩についての化学量論的数値を明らかにすることはできなかった理由として、鈴木らが他の錯形成剤を含まないコバルト溶液で連続変化法により  $[HR]/[Co] = 3$ 、ただし HR は  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール、なる組成比を得た場合の平衡到達に約 8 時間のふりまぜを要していることから（ただし、試薬は四塩化炭素溶液として用いている）、本操作ではふりまぜ時間が短いことおよびクエン酸の溶存によりコバルトの溶存状態が異なるために平衡到達に一そう長時間のふりまぜを必要とするためと思われる。しかし、濃度比;  $[HR]/[Co] > 50$  の溶液では、コバルト錯塩は非常に速やかにそして定量的に生成し抽出されることがわかった。

以上の結果から、 $1 \times 10^{-2} M$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液の添加量を 5ml とした。

### 3・5 コバルト錯塩のベンゼン溶媒による抽出性と溶解度

コバルト 60~150 $\mu g$  を含む比較的高いコバルト濃度の溶液を調製し、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール溶液の添加量は 5ml またベンゼン溶媒の使用量は 5ml として操作して、コバルト錯塩のベンゼンによる抽出性および溶解度を検討した。実験結果を Fig. 10 に示した。

抽出したコバルト錯塩の吸光度とコバルト量の関係をみ



Complexes from various amounts of cobalt were extracted with each 5ml of benzene by shaking for 1 min and an absorbance of each extract was read on diluting with benzene exactly to 100ml after the removal of excess reagent.

Fig. 10 Extractability of cobalt- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol complex with benzene.

ると原点を通る直線となることから、ベンゼン 5ml を用い 1 分間はげしくふりまぜる 1 回の抽出によりコバルト約 150 $\mu g$  まで定量的に抽出できることができた。そして、抽出率は 99% 以上であった。また、コバルト錯塩のベンゼン溶媒中のみかけの溶解度は、少くとも 30 $\mu g Co/ml Benzene$  よりもさらに大きいことがわかった。

以上の結果から、ベンゼン 20ml を用いる 1 回の抽出操作を決定した。

### 3・6 塩酸および水酸化ナトリウム溶液に対するコバルト錯塩の安定性

コバルト錯塩とともにベンゼン溶媒に抽出される過剰の  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール試薬の除去とあとでのべる若干の元素の錯塩の分解を目的として、標準コバルト溶液を分取して調製した試験液から抽出したコバルト錯塩の水酸化ナトリウム溶液および塩酸に対する安定性をふりまぜ時間はそれぞれ 1 分間として検討した。実験結果を Table 4 に示した。ベンゼン溶媒中のコバルト錯塩は 1~11.5N 塩酸および 1~5N 水酸化ナトリウム溶液を用いてふりまぜても、各々濃度の酸およびアルカリ溶液を個々に、交互に、また個々にくりかえし用いてふりまぜたあとで得たコバルト錯塩の吸光度測定値の相対的バラツキが実験誤差以内と考えられることから、分解することなく非常に安定であることがわかった。また、1~5N 水酸化ナトリウム溶液で塩酸ヒドロキシラミンが溶存してもコバルト錯塩の分解はおこらないものと考えてよいことがわかった。

なお、ベンゼン溶媒中のコバルト錯塩は、20°C 以下の温度で少なくとも 24 時間安定であり、また同一濃度のコバルトについて 5°~25°C における吸光度は一定とみてよいことを確認した。

以上の結果から、操作条件において抽出される過剰の

$\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬を除くために、1N 水酸化ナトリウム溶液 20ml を用いて 1 分間、つぎに 15ml を用いて 1 分間ふりまぜる 2 回の洗浄操作を決定した。

Table 4 Stability of cobalt- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol complex in benzene for the strong acid and alkali solutions.

(On the decomposition of complexes with the reagents of a few elements and the removal of excess of the reagent).

Acid and alkali solution	Hydroxylamine hydrochloride added, g/100ml of alkali	Volume used for shaking, ml		Absorbance of benzene extract at 410m $\mu$
		Acid	Alkali	
		1st	2nd	
1N NaOH			20	0.737
1N NaOH twice			20	0.734
3N NaOH twice			20	0.734
5N NaOH twice			20	0.740
1N NaOH twice	{ 1		20	0.734
	3		20	0.731
	5		20	0.737
3N NaOH twice	1		20	0.729
5N NaOH twice	1		20	0.740
1N HCl, then 1N NaOH		20	20	0.734
3N HCl, then 1N NaOH twice		20	20	0.734
6N HCl, then 1N NaOH		20	20	0.731
6N HCl, then 1N NaOH twice		20	20	0.737
11.5N HCl, then 1N NaOH		20	20	0.734
11.5N HCl, then 1N NaOH twice		20	20	0.731

Cobalt taken, 25.3<sub>0</sub>  $\mu$ g

Time for shaking, each 1min

### 3.7 諸元素の影響

諸元素の共存による影響を検討した結果を Table 5 に示した。

諸元素のうち  $Fe^{3+}$  と  $Cu^{2+}$  は  $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬と反応しベンゼンに抽出されて  $Fe^{3+}$  は緑色また  $Cu^{2+}$  は橙色を呈して妨害するが、これらの錯塩は 11.5N 塩酸 20ml つぎに 1N 水酸化ナトリウム溶液を加えてふりまぜることにより容易に分解できてその妨害を除去できた。ただし、 $Cu^{2+}$  は多量に共存すると、コバルト錯塩の抽出が不完全になったが、 $Cu^{2+}$  の共存量が 2mg では  $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬溶液 10ml を加えることにより、また 3mg では 15ml を加えて操作することによりその妨害を除去できた。この  $Cu^{2+}$  による妨害が  $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬濃度を高めることによって防止できたのは、銅錯塩がコバルト錯塩の生成に優先して生成するために  $Cu^{2+}$  量が高い溶液ではそれだけ  $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬が消費されて薄くなるので、コバルトイオンと  $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬との反応の平衡到達に長時間を必要とすることによるためと考えられる。

Table 5 Amounts of many elements not interfering with solvent extraction-spectrophotometric determination of cobalt.

Element	Added as	Amounts that did not interfere under the developed conditions, mg
$Al^{3+}$	Chloride	10
$Ag^+$ , $Bi^{3+}$	Nitrate	Each 3
$Ca^{2+}$	Chloride	3
$Cd^{2+}$ , $Cr^{3+}$	Sulfate	Each 10
$Cu^{2+}$	Nitrate	1,3*
$Fe^{3+}$	Nitrate	10
$Mg^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Ni^{2+}$	Chloride	Each 10
$Mo^{6+}$	Sodium salt	10
$Pb^{2+}$	Nitrate	5
Si	Ti-Si alloy	10
$Sn^{2+}$ , $^{4+}$	Chloride	50
$Ti^{4+}$	Metal	1000
$V^{4+}$ , $W^{6+}$	Sodium salt	Each 5
$Zn^{2+}$	Nitrate	10
$Zr^{4+}$	Metal	1000

\* The interference of copper can be counteracted by using the large quantities of reagent: 5ml of  $1 \times 10^{-2} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol sodium hydroxide solution for the presence up to 1mg of copper, 10ml for 2mg, and 15ml for 3mg, respectively.

その他の元素の許容量は、いづれもジルコニウムおよびジルコニウム合金中の不純分および合金元素の含有量以上であった。

以上の結果から、1N 水酸化ナトリウム溶液を用いる洗浄操作のまえに、塩酸 20ml を用いる分解操作を行なうことに決定した。

### 3.8 検量線

標準コバルト溶液を段階的に分取して調製した試験液およびジルコニウム 1g に標準コバルト溶液を段階的に添加して調製した合成試料を用い、「4. 分析方法」にしたが

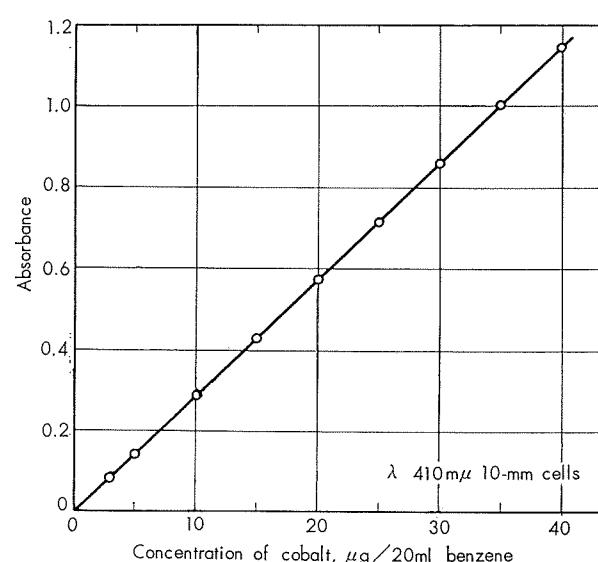


Fig. 11 Calibration curve for cobalt.

って操作して吸光度を測定し、吸光度とコバルト量の関係で作図して Fig. 11 に示した検量線を得た。二つの溶液系から作成した検量線はよく一致して Beer の法則にしたがった。この結果から求めた コバルト錯塩の吸光係数  $E_{\lambda 410}$  は  $0.575_2$  となり、分子吸光係数  $\epsilon_m$  として  $3.39 \times 10^4$  が得られた。

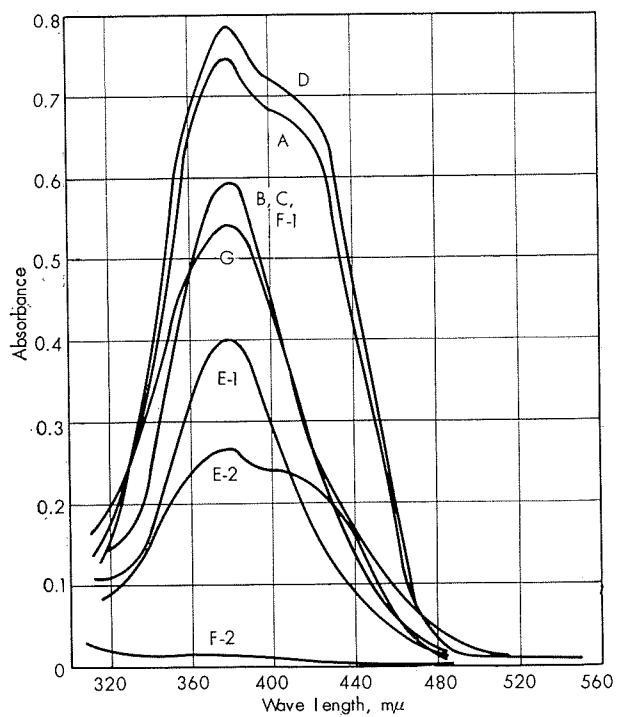
### 3・9 考 察

$\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールは水酸化ナトリウム溶液の他に、ベンゼン、エチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒によく溶けるが、水に対する溶解度は水 100g 中 0.02g で非常に小さい。<sup>25) 27)</sup> また、その酸解離定数は  $2 \times 10^{-8}$  であることが知られている。そこで、コバルト錯塩の生成反応機構に関して、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの溶存状態がコバルト錯塩の溶媒抽出に如何なる影響をもつかについて若干の検討を行ない考察を試みた。

溶媒が異なる場合の  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの吸収曲線および異種溶媒間に分配された  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの溶存状態の相対的関係を吸収曲線を測定して Fig. 12 に示した。Fig. 12 の曲線 A, B および C は、 $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの  $5 \times 10^{-4} N$  水酸化ナトリウム溶液 (A), ベンゼン (B) およびクロロホルム溶媒 (C) 中における吸収曲線である。D は (B) から等容積の 1N 水酸化ナトリウム溶液に分配された試薬についての吸収曲線であり、また (A) に等容積のベンゼンを加えてふりまぜてベンゼン中に分配された試薬の吸収曲線が E-1 で、 $5 \times 10^{-4} N$  水酸化ナトリウム溶液中に残存した試薬の吸収曲線は E-2 である。F-1 および F-2 は (B) に等容積の 11.5N 塩酸を加えてふりまぜて得たベンゼン溶媒と塩酸溶液について測定した吸収曲線であり、G は「2・2 実験方法」と同じ溶液組成で  $1 \times 10^{-3} M$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール・ $5 \times 10^{-3} N$  水酸化ナトリウム溶液 10ml を加え pH 4±0.5 に調節して 100ml にうすめた水溶液について測定した吸収曲線である。

これらの吸収曲線を比較すると、ベンゼン、クロロホルム、および pH 4±0.5 の水溶液中の  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの吸収曲線はほぼ同じと考えてよいが、水酸化ナトリウム中のそれとはかなり異なることが明らかである。これについては、分配操作によって測定した吸収曲線 D, E-1, および E-2, そして G から、pH の変化により  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールに互変的な構造変化が起るものと推察される。また、分配に関しては、ベンゼン溶媒中の試薬は水酸化ナトリウム溶液中に速やかに移行するが、この逆の場合には容易でなくおよそ 1:1 の分配比で分配されること、およびベンゼン溶媒中の試薬は濃塩酸溶液に対して非常に安定であるが試薬の分配は無視できるほど小さいことがわかる。

そこで、「2・2」の操作にしたがって pH を 1~10 に変



Curve A :  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol in  $5 \times 10^{-4} N$  sodium hydroxide solution.

Curve B, C :  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol in benzene, and in chloroform.

Curve D :  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol distributed completely into 1N sodium hydroxide solution from benzene layer.

Curve E-1 :  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol distributed into 20ml of benzene from 20ml of  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol・ $5 \times 10^{-4} N$  sodium hydroxide solution, and  
E-2 :  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol remained in  $5 \times 10^{-4} N$  sodium hydroxide solution.

Curve F-1 :  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol・benzen solution after shaking with 6(~12)N hydrochloric acid at the volume ratio of benzene to aqueous, 1:1, and  
F-2 : matter in 6(~12)N hydrochloric acid after the shaking.

Curve G :  $1 \times 10^{-4} M$   $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol (this was provided as sodium hydroxide solution) in aqueous solution of pH 4±0.5, which was the same constituent as that of the solution under the developed conditions.

Fig. 12 Absorption spectra of  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol from different solutions.

化し、 $1 \times 10^{-2} M$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール・ベンゼン溶液を用いてコバルト錯塩の溶媒抽出をしらべたのが、Fig. 13 に示した実験結果である。

コバルト錯塩の吸収曲線については変化を認めなかつたが、試薬の水酸化ナトリウム溶液を用いて水溶液中で反応させた場合のコバルト錯塩の抽出率曲線 Fig. 8 と比較す

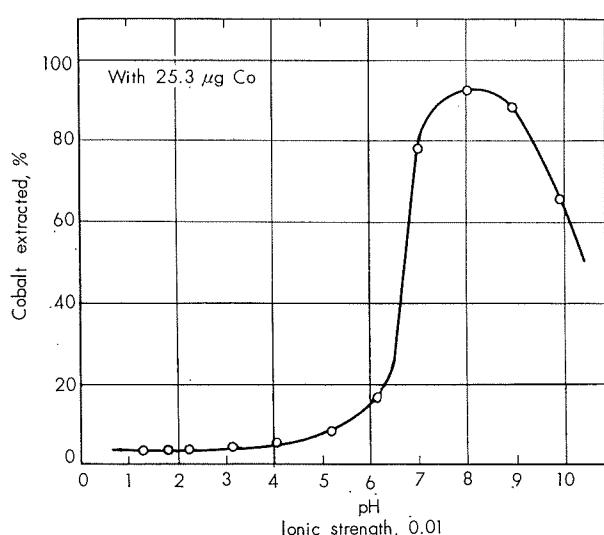
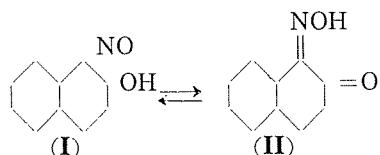


Fig. 13 Effect of pH on the extraction of cobalt with  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol. benzene solution.

ると、ベンゼン溶液を用いた場合にはコバルト錯塩は pH 8 付近では約 92% の抽出率を与えたが pH 2.2~6 では 16% 以下となってほとんど抽出されなくなつた。このコバルト錯塩の抽出結果は、さきにのべたベンゼン溶媒中の試薬の水溶液への分配結果と一致した傾向を示している。

これらの結果から、イソニトロソケトンには次のような<sup>25)</sup> (I) および (II) の互変異性体があつて、強酸性溶液で

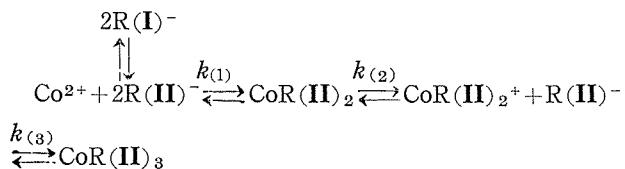


は (I) 型が安定であり、酸性が弱まるにしたがつて (II) 型に移り、ここでコバルトと錯塩生成が行なわれると考えると、試薬の水酸化ナトリウム溶液を用いて水溶液中で反応させた場合 pH 2.2~7.5 の範囲で速やかに平衡に到達した「3・2」の実験結果を説明できる。また、ベンゼン溶媒中のコバルト錯塩は濃塩酸および水酸化ナトリウム溶液に對して非常に安定であったことは、このコバルト錯塩が分子内錯塩を形成しているという Feigl<sup>22)</sup> の考え方と矛盾しない。

なお、コバルト錯塩の組成に関しては多くの報告があるが、試薬の四塩化炭素溶液を用いて反応モル比を確認した鈴木らによれば、反応条件の差によって  $[\text{HR}]/[\text{Co}]$  の比が 3 と 4 のものが得られるが後者については實際には試薬の 1 モル分は  $\text{Co}^{2+}$  の酸化に消費されるものとして、錯塩の組成を  $\text{CoR}_3$  としている。 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  の酸化反応機構については、過剰の  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール試薬によって起るという説もあって還元生成物も確認されているが、鈴木らはこの試薬による他に酸化反応を考慮する必要があるとして;  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e}$  の酸化電位は +1.8 V で酸化は容易でなく、また一般に錯塩の形になれば電

位は著しく増大するから、 $\text{Co}^{2+}$  との錯塩ができこの段階から空気酸化などによって容易に酸化されて  $\text{Co}^{3+}$  の錯塩が形成される、と推論している。

以上の考察をまとめると、コバルト錯塩の生成反応は次の平衡過程を含むものと考えられる：



ここで、 $k_{(1)} = [\text{CoR(II)}_2]/[\text{Co}^{2+}][\text{R(II)}^-]^2$  は、「3・3」における実験結果から  $\text{Co}^{2+}$ -EDTA 錯イオンの生成定数式  $K_{\text{CoY}^{2-}} = [\text{CoY}^{2-}]/[\text{Co}^{2+}][\text{Y}^{4-}]$  を  $k_{(1)}$  の式に代入して次のように変形できる：

$$k_{(1)} = K_{\text{CoY}^{2-}} \frac{[\text{CoR(II)}_2][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CoY}^{2-}][\text{R(II)}^-]^2}$$

ここに、 $K_{\text{CoY}^{2-}} = 2.0 \times 10^{16}$ 。<sup>26)</sup>  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの酸解離定数は  $K_d = [\text{H}^+][\text{R}^-]/[\text{HR}] = 2 \times 10^{-8}$  であるから、この対数式 ;  $\log[\text{R}^-] = \log 2 \times 10^{-8} + \log[\text{HR}] + \text{pH}$  を用い、実験に用いた試薬濃度  $[\text{HR}] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  と pH 5 を用いて  $\log[\text{R}^-]$  を求めると近似的に  $[\text{R}^-] \approx [\text{R(II)}^-]^2 \approx 10^{-7}$  を得る。また、 $[\text{Y}'] = \alpha_H [\text{Y}^{4-}]$ 、ただし、 $[\text{Y}']$  は金属とキレートしていない EDTA の総濃度、から、「3・3」においてコバルト錯塩の抽出を認めなかつた EDTA の添加量より  $[\text{EDTA}]_{\text{added}} \approx [\text{Y}'] \approx 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  として pH 5 における  $\alpha_H = 2.82 \times 10^6$  を用いて、 $[\text{Y}^{4-}] \approx 3.55 \times 10^{-10}$  を得る。そこで、 $[\text{CoR(II)}_2]/[\text{CoY}^{2-}]$  を抽出コバルト量と水溶液中のコバルト量の比にとり、この比を  $\approx 10^{-2}$  に近似して  $k_{(1)}$  を概算すると、 $k_{(1)} \approx 7.1 \times 10^{11}$  が求まる。 $K_{\text{CoY}^{2-}}$  に比較してかなり小さいので、EDTA の共存ではコバルト錯塩が抽出されなかつた理由を説明できるものと思われ、またこのコバルト錯塩のみかけの生成定数の大きさも「3・3」でのべた値を越えないものと推察される。

#### 4. 分析方法

試料 1g をポリエチレンビーカーにはかりとり、水 20ml とクエン酸溶液 (2M) 7ml およびフッ化水素酸 4ml を加えて湯浴を用いて加熱分解する。つぎにホウ酸 2g と硝酸 (1+1) 5ml を加えひきつづき加熱して完全に溶解する。

室温に冷却したのち水を加えて約 60ml にうすめ、メチルオレンジ指示薬 1~2 滴を加え、呈色が黄色となるまでアンモニア水を加える。

20°C 以下に冷却して分液漏斗に移し、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール・0.05N 水酸化ナトリウム溶液 5ml を加えてふりませる。

分液漏斗にベンゼンを正しく 20ml 加えて、約 1 分間はげしくふりませて抽出する。静置して分相し、水溶液相を

とりする。

ベンゼン相に塩酸 20ml を加え、約30秒間ふりまぜる。静置して分相し、塩酸溶液をとりとする。

つぎに、1N 水酸化ナトリウム溶液 20ml と 15ml を用いて2回、前と同様に操作して洗浄する。

ベンゼン相を光度計のセルにとり、波長 410m $\mu$  で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差し引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料のコバルト含有率を求める。

[注] (1) コバルト量が 40 $\mu$ g 以下になるようにはかりとする。

(2) このときの溶液の pH は 4~6 とする。

(3) 検量線は、標準コバルト溶液を 0, 5, 10, 15……45 $\mu$ g コバルト量になるように分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって抽出して吸光度を測定しコバルト量との関係で作図して作成する。

## 5. 分析結果

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトを「4. 分析方法」にしたがって定量した。定量結果の一例を合成試料について得た結果と比較して Table 6 に示した。

Table 6 Solvent extraction—spectrophotometric determination of trace of cobalt in zirconium and zirconium-base alloys.

### (I) Cobalt in synthetic samples

Cobalt added, ppm	0.5 <sub>0</sub>	3.1 <sub>7</sub>	6.3 <sub>4</sub>	12.6 <sub>8</sub>	25.3 <sub>6</sub>	38.0 <sub>4</sub>
Cobalt found, ppm	0.3	2.8	6.2	12.3	25.2	38.1
	0.4	2.9	6.1	12.6	25.2	38.3
	0.4	2.9	6.4	12.5	25.3	38.3
	0.5	2.8	6.2	12.5	25.8	38.3
	0.4	2.6	6.3	12.5	25.7	38.3
Cobalt found, average, ppm	0.4 <sub>0</sub>	2.8 <sub>0</sub>	6.2 <sub>4</sub>	12.4 <sub>8</sub>	25.4 <sub>4</sub>	38.2 <sub>6</sub>
Coefficient of variation, %	17.4	4.3	1.8	0.9	1.1	0.2

### (II) Cobalt in zirconium and zirconium-base alloys

Sample	Zirconium			Zirconium-base alloys		
	A	B	C	D	E	F
Cobalt found, ppm	1.0	2.3	2.2	1.8	2.4	3.0
	0.8	2.2	2.3	1.7	2.2	3.1
	1.0	2.2	2.2	1.7	2.3	2.9
Cobalt found, average, ppm	0.9 <sub>3</sub>	2.2 <sub>3</sub>	2.2 <sub>3</sub>	1.7 <sub>3</sub>	2.3 <sub>0</sub>	3.0 <sub>0</sub>
Coefficient of variation, %	12.4	2.6	2.6	3.3	4.3	3.3

分析精度は合成試料についてコバルト 0.5ppm 水準で偏差率 17.4%，3ppm 水準で 4.7%，6ppm 水準で 1.8%，および 12~38ppm 水準で 1.1% 以下であった。なお、実験に供した金属ジルコニウム中のコバルト含有率は 0.9ppm

(空試験値のコバルト相当量は 0.2ppm) であった。

## 6. 結 言

$\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬を用いるジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトの溶媒抽出法による吸光光度定量法を検討した。

コバルト錯塩は、 $\alpha$ -ニトロソーアルキルの水酸化ナトリウム溶液を用いて濃度比： $[HR]/[Co] > 50$  として水溶液中で反応させることにより、pH 2.2~7.5 (イオン強度 0.01) で速やかに生成しベンゼンにより定量的に抽出できた。過剰の試薬および諸元素のうち若干の元素の妨害は抽出したベンゼン相を塩酸につぎに水酸化ナトリウム溶液を用いる分解・洗浄操作によって除去できたので、410m $\mu$  におけるコバルト錯塩の吸光度を測定してコバルトを定量することができた。

コバルト錯塩の生成反応機構に関して、 $\alpha$ -ニトロソーアルキルの溶存状態がコバルト錯塩の溶媒抽出に如何なる影響をもつかについて若干の検討を行ない考察を試みて、コバルト錯塩の生成反応はコバルト(II価)と $\alpha$ -ニトロソーアルキルの互変異性体(II型)との間の反応に端を発するものであることを可能性を推察しこれにもとづいてその平衡過程をまとめた。

確立した分析方法により、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量のコバルトを精度よく迅速に定量できた。

なお、本分析方法は、チタンおよびチタン合金中の微量コバルトの定量にも適用できて精度よく分析できることを確認した。

## IV 総 括

ジルコニウムのフッ化水素酸およびフッ化ホウ素酸溶液における溶解実験から、これらの溶液におけるジルコニウムの溶解機構に関する考察を試みまとめた。

また、 $\alpha$ -ニトロソーアルキル試薬を用いるジルコニウムおよびジルコニウム合金中の微量コバルトのベンゼン抽出吸光光度法とコバルト錯塩の生成反応機構に関する実験結果を報告し考察してまとめた。

## 文 献

- 1) JIS: H 1650, H 1651, H 1652, H 1653, H 1654, H 1655, H 1656, H 1657, H 1658, H 1659(1964)
- 2) ASTM Designation: E146-60T Tentative Methods For Chemical Analysis Of Zirconium And Zirconium-Base Alloys (1960)
- 3) W.T.Elwell, D.F.Wood: The Analysis Of Titanium, Zirconium And Their Alloys, Imperial Chemical Industries Limited (1961)
- 4) B.Lustman, E.Kerze: Metallurgy Of Zirconium, National Nuclear Energy Series VII-4 McGraw-Hill Book Co., Inc., New York(1955), 687; E.B.Read: Analytical Chemistry Of Zirconium

- 5) 小田仲彬: 分析化学 **7**(1958), 742; **7**(1958), 808; **8**(1959), 272; **8**(1959), 404
- 6) 沢田敏男, 加藤 栄: 住友軽金属技報 **3**(1962), 150
- 7) 加藤 栄: 住友軽金属社内研究報告, No. **4166** (1962)
- 8) 加藤 栄: 住友軽金属社内研究報告, No. **3280** (1960)
- 9) T.Smith, G.R. Hill: J.Electrochem. Soc., **105**(1958), 117
- 10) E.M.Vanderwall, E. M. Whitener: Ind. Eng. Chem., **51** (1959), 51
- 11) A.E.Martell, M.Calvin: *Chemistry Of The Metal Chelate Compounds*, New York Prentice-Hall, Inc., (1952), 467.
- 12) F.P.Treadwell, W.T.Hall: *Analytical Chemistry Vol.1 9th ed.* (1959)
- 13) I.G.Ryss: Compt. rend. acad. sci., **52** (1946), 417; C. A., **41** (1947), 1534
- 14) C.A.Wamser: J.Am. Chem. Soc., **70**(1948), 1209
- 15) E.B.Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, Inc., New York. (1959)
- 16) JIS H 1658-1964
- 17) P.Tate, H.R. Wilson, G.W. Goward, E.W.Beiter: **WAPD-CTA-(GLA)-326** Jan. 28,(1957)
- 18) Yu.A.Chernikhov, B.M.Dobkina: Zavod Lab., **22**[9] (1956), 1019; Anal. Abst., vol.4 No. 5 (1957), 1498
- 19) 水池敦, 平野四藏: 分析化学 **9**(1958), 545
- 20) United Kingdom Atomic Energy Authority: PG Report 21(S) (1959)
- 21) J.Vogel, D.Monnier, W.Haerdi: Anal. Chim. Acta, **24** (1961), 55
- 22) F.Feigl: Anal. Chem., **21** (1949), 1298
- 23) R.Lundquist, G.E.Markle, D.F.Boltz: Anal. Chem., **27** (1955), 1731
- 24) 鈴木信男, 吉田博之: 日本化学雑誌, **80** (1959), 1005
- 25) 内藤多喜夫: 有機試薬による分析法, 広川書店 (1948)
- 26) G.Schwarzenbach: *Complexometric Titrations*, Methuen & Co., Ltd. London (1957)
- 27) 日本化学会編: 化学便覧, 丸善(1958)
- 28) R.Paulais: Bull. soc. chim. France, **206**(1951)

R-45

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

## 汚染海水耐食性新合金復水器管APブロンズ管について

深大佐  
井津藤  
誠武史  
吉通郎

住友軽金属工業株式会社

## 汚染海水耐食性新合金復水器管

## AP ブロンズ管について

深井誠吉\* 大津武通\*\* 佐藤史郎\*\*\*

## 1. まえがき

弊社ではこのたび新製品として、AP ブロンズ復水器管を完成し、発売することになった。

AP ブロンズとは従来 SK-8 と略称していたものを、今回新たに AP ブロンズ (Anti Corrosion Bronze Against Polluted Sea Water) と名づけたものである。AP ブロンズ復水器管は汚染した海水や河海水に対して優れた耐食性を有することを特徴とするものである。

AP ブロンズ復水器管は弊社独自の研究の結果、生れたもので、すでに各地火力発電所におけるモデル・コンデンサーおよび実体装着試験において優れた耐食性が立証されており、昭和38年11月25日特許第 423,056 号<sup>1)</sup>（特許権者、当社）として特許が認可された。

以下、AP ブロンズ復水器管について説明する。

## 2. 研究の経過

海水を冷却水とする火力発電所や船舶の復水器管には古くからアルブラック管などのアルミニウム黄銅系の合金管が用いられ、清浄な海水を冷却水に使用している限り、今日まで極めて満足すべき使用成績が得られてきた。

しかし、近年になって、大都市周辺の河川や港湾の水の汚染が激しくなってきたのにつれて、この汚染した河海水や海水を冷却水に使用している火力発電所の復水器管に汚染に起因する激しい腐食が生ずるようになった。

すなわち、昭和33年、東京都隅田川尻の東京電力株式会社新東京火力発電所のアルブラック復水器管に、従来は経験されていなかった激しい腐食の発生があり、翌34年には大阪市木津川尻の関西電力株式会社大阪発電所のアルブラック復水器管に類似の腐食の発生をみた。

引き続き名古屋港内の中部電力株式会社名古屋火力発電所や同新名古屋火力発電所、その他二、三の発電所の復水器管にも類似の腐食の発生があった。

そして、これらの腐食はその後も進行しつつ今日に至っている。

筆者らは、このような冷却水の汚染による腐食問題の発生以来、これらの汚染した海水または河海水による腐食に耐える復水器管を得ることが必要であると考え広範な研究を開始し、いくつかの有望な合金管を得た。

これらの合金管は需要家各位の御支援のもとに、各地発電所において昭和33年からモデル・コンデンサーによるテストがおこなわれ、引き続きその結果をもとに、主として昭和37年より復水器に装着され、実地腐食試験がなされた。

昭和38年にはこれらの結果から、AP ブロンズ管の耐食性の優れていることがほぼ確実となり、更に多数の管の実地試験を行なうことになった。

そして現在、東京・名古屋および大阪の各火力発電所において多数の管の実用化テストが開始されている。

## 3. AP ブロンズ管の特徴

AP ブロンズ管はつきのような特徴を有している。

(1) AP ブロンズ管は汚染海水または汚染河海水を冷却水に使用した場合に生ずる腐食の深さが、既知合金管よりも著しく小さいことを特徴とするものである。

このことは AP ブロンズ管が全般的に耐食性がよいえにアルブラック管やキュプロニッケル管と異なり孔食状の腐食を受けないことによるものである。

なお、ここで言う汚染海水または汚染河海水とは都市廃水や工業排水によって汚染されていて、清浄な海水に比較して、pHが低く（7.5以下）、溶存酸素が少なく（4ppm以下）、アンモニウムイオンを含み（1ppm以上）、場合によっては硫化物を含むものことで、その汚泥は硫化物をかなり含んでいることが多い。

(2) AP ブロンズ管は清浄な海水に対しアルブラック管やキュプロニッケル管と同じように優れた耐食性を有している。しかし、AP ブロンズ管の清浄海水に対する耐食性はアルブラック管やキュプロニッケル管に比較して、特に優れていることないので、AP ブロンズ管の利点はあくまでも汚染海水を対象とする場合に発揮されるものとみるべきであろう。

(3) AP ブロンズ管は復水器管として必要とされる耐食性の他に、必要な強度、展延性ならびに物理的および化学的性質を有している。

\* 技師長 工学博士

\*\* 研究部主任研究員 工学博士

\*\*\* 研究部

#### 4. AP プロンズの物理的性質

AP プロンズの物理的諸性質を アルブラックおよび30% キュプロニッケル合金と比較して第1表に示す。

第1表 物理的性質(代表例)

項目	アルブラック	30%キュプロニッケル	AP プロンズ
熱伝導度, cal/cm·sec·°C	0.24	0.07	0.15
熱貫流率,* kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C	5,200	4,400	5,000
比重	8.4	8.9	8.8
電気抵抗, $\mu\Omega\text{cm}$	9	37	13
線膨脹係数, $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	18	16	18

\* : 管外面 100°C 飽和蒸気, 管内面冷却水 (2m/sec), 管は外径 25.4mm, 肉厚1.2mm。

第1表によれば、AP プロンズの熱伝導度はアルブラックの熱伝導度より 37.5%だけ小さい値を示している。

しかし、復水器管として使用される時の条件、すなわち、管内面に冷却水が 2m/sec で流れ管外面に水蒸気が接している条件、における伝熱性能をみるため総括熱伝達係数(熱貫流率)として比較すると、AP プロンズ管の伝熱性能はアルブラック管のそれより 4%低いだけであり、その差は僅少であるといえる。

なお、ある期間使用されたとき、管内面には付着物が生じ、この付着物は伝熱性能をかなり大幅に低下させるため、熱伝導度の差による伝熱性能の差は更に小さくなる。

特に AP プロンズ管はアルブラック管に比して付着物の生ずる量が少ないため、使用後の管の伝熱性能は AP プロンズ管の方がアルブラック管より優れている場合が少なくない。

#### 5. AP プロンズ管の機械的性質

AP プロンズ管の機械的性質として一代表例をアルブラックおよび 30% キュプロニッケルと比較して第2表に示す。

第2表 機械的性質(代表例)

材 料 性 質	アルブラック	30%キュプロニッケル	AP プロンズ
引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	42	41	42
耐力(0.2%), kg/mm <sup>2</sup>	20	15	20
伸 引張り %	60	48	70
疲労強度( $10^8$ ), kg/mm <sup>2</sup>	21	18	26

本測定値は焼鈍された引抜棒材に関するものであるが、焼鈍された状態の管材についても同様の値が得られている。

なお、AP プロンズ管はアルブラック管と同様に偏平試験 (0.7Dまで) および押抜げ試験 (1.25Dまで) に合格する。したがって管板への拡管取付作業はアルブラックと同様の方法で極めて容易に行なうことが出来る。

#### 6. AP プロンズの化学的性質

AP プロンズの化学薬品に対する耐食性をアルブラックおよび 30% キュプロニッケルと比較して第3表に示す。

AP プロンズのアンモニアに対する耐食性はアルブラックと同程度であるので、アンモニア分を含むドレインと接触するところ、例えば復水器のいわゆる air cooling zone には、アルブラック管と同程度の腐食 (ammonia attack) が生ずるものと考えられる。

この対策として、管外面に特殊メッキを施すことが有効であろう。

#### 7. AP プロンズの耐食性

##### 7-1 清浄海水に対する耐食性

清浄な海水を冷却水に使用している T 発電所の海水を用いて行なわれたジェット試験の結果をアルブラックおよび 30% キュプロニッケルと比較して第1図に示す。

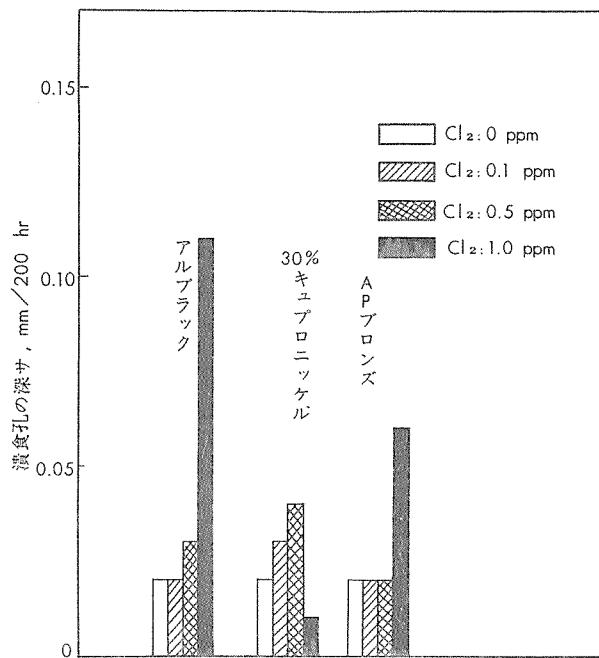
試験期間中においてこの海水には種々の濃度の塩素処理が試験的に行なわれたので、Cl<sub>2</sub> 量との関係において図示した。

第3表 化学薬品に対する耐食性<sup>1)</sup>

試験条件			腐食量					
薬品	濃度, N	時間, hr	アルブラック		30%キュプロニッケル		AP プロンズ	
			mg/cm <sup>2</sup>	mm/year	mg/cm <sup>2</sup>	mm/year	mg/cm <sup>2</sup>	mm/year
HCl	1.0	72	212	30.7	148	20.3	238	32.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	72	12.1	1.75	6.12	0.97	11.0	1.52
HNO <sub>3</sub>	1.0	24	5.69	2.47	5.54	2.27	3.44	1.43
NaOH	1.0	72	2.70	0.39	0.02	0.00 <sup>b</sup>	3.05	0.42 <sup>c</sup>
NH <sub>4</sub> OH <sup>d</sup>	1.0	24	24.4	10.6	0.10	0.04	24.4	10.1

1) 試験温度は 35°C である。

2) 空気攪拌をおこなった。



第1図 清浄な海水によるジェット腐食試験  
(流速: 5m/sec. 空気量: 5vol. %)

第1図からみて、APブロンズ管は清浄な海水に対してもアルブラック管と同様に優れた耐食性を有していることがわかる。

ただ、アルブラック管の場合と同じように過度の塩素処理は有害と思われる。

## 7・2 汚染河海水に対する耐食性

典型的な汚染河海水である名古屋市堀川運河の水を用いて、種々の腐食試験をおこなってみた。

第4表 名古屋堀川<sup>1)</sup>における汚染河海水による復水器管材の腐食試験の結果(代表例)

試験方法と条件	項目と単位	アルブラック	30%キュプロニッケル	APブロンズ
通水腐食試験 2m/sec 36-12 ~ 37-4, 3,000時間	孔食深さ, mm/3,000hr	0.40	0.35	0.10
	重量減による腐食速度, mm/year	0.24	0.25	0.20
回転式腐食試験(その1) 7m/sec 36-11 ~ 36-12, 870時間	孔食深さ, mm/870hr	0.20	0.99	なし
	重量減による腐食速度, mm/year	0.33	0.29	0.30
同上(その2) 37-3 ~ 37-4, 1,000時間	孔食深さ, mm/1,000hr	0.75	>1.20 <sup>2)</sup>	なし
	重量減による腐食速度, mm/year	0.21	0.31	0.19
同上(その3) 39-7 ~ 39-8, 720時間	孔食深さ, mm/720hr	0.40	0.42	0.10
	重量減による腐食速度, mm/year	0.45	0.46	0.45
ジェット腐食試験 5m/sec 空気5vol% 38-7-12 ~ 38-7-20 200時間	孔食深さ, mm/200hr	0.23	0.16	0.03
	重量減による腐食速度, mm/year	0.33	0.21	0.32

1) 堀川の水は汚染が激しく、腐食性は極めて大きい。

36年2月の干潮時の一水質分析によれば、pH:7.1、海水混合度:70%、溶存酸素:0.5ppm、酸素消費量12ppm、アンモニウムイオン4ppmである。

2) 孔食が試験片を片面から貫通した。

二、三の代表的な試験結果を第4表に示し、代表的な試験片の状況を写真1に示す。

APブロンズはアルブラックおよび30%キュプロニッケルと同程度の腐食による重量減少量を示しているが、通水腐食試験、回転式腐食試験およびジェット腐食試験のいずれにおいても孔食または局部的な腐食の発生が両合金より

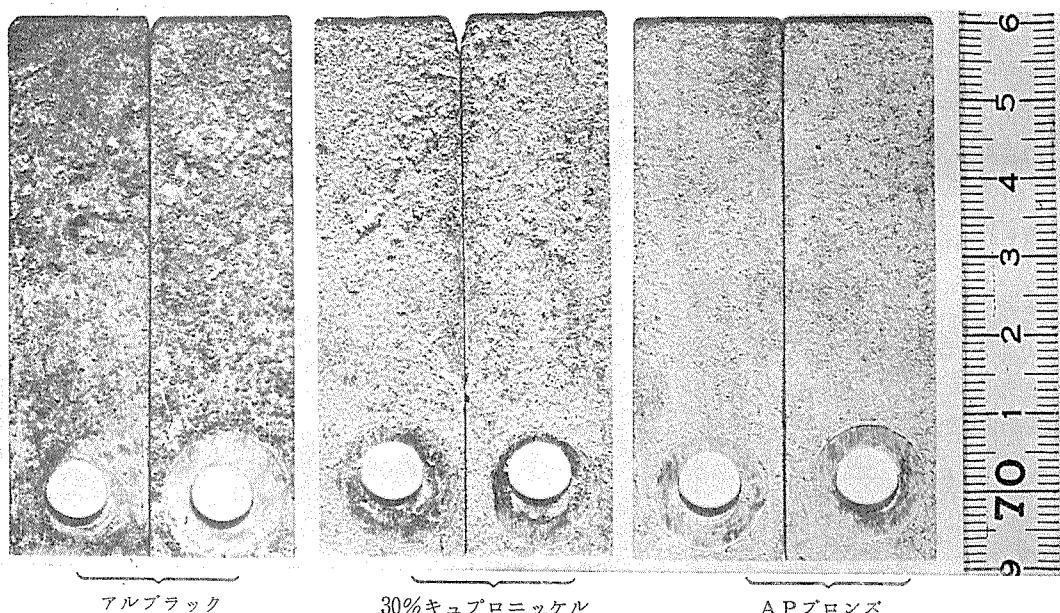


写真1 回転腐食試験結果の一例  
(名古屋市堀川汚染河海水による)

も極めて軽微であり、このことが本合金の決定的な長所であるとみられる。

### 7・3 実地腐食試験の結果

当社構内に設置したモデル・コンデンサーによる実験結果、および東京・大阪・名古屋の各発電所構内に設置されたモデル・コンデンサーによる腐食試験において、AP プ

ロンズ管は良好な結果を示したので、昭和37年から各地発電所復水器に挿入し、実地試験がなされた。

その中の代表的な結果を示せば、第5表および第2図のように AP プロンズ管はアルブラック管よりもかなり優れた耐食性をもつことがわかる。

代表的な例を写真2に示す。

第5表 AP プロンズ管の各地における腐食試験の結果の要約（昭和39年9月1日現在）

所属	試験装置	通水期間		通水時間, hr	管材質	調査本数	平均腐食深さ <sup>1)</sup>			最大腐食深さ <sup>4)</sup>					
		取付年月	抜取年月				平均値 <sup>2)</sup>			平均値 <sup>5)</sup>					
							深さ, mm	腐食率, mm/year	耐食指数 <sup>3)</sup>	深さ, mm	腐食率, mm/year	耐食指数			
東京電力	新東京火力発電所モデルコンデンサー	36・10	37・4	4,460	アルブラック	1				0.02	0.04	1.0			
					AP プロンズ	1				0.03	0.06	0.7			
		37・4	37・10	4,180	アルブラック	1				0.19	0.40	1.0			
					AP プロンズ	1				0.08	0.17	2.3			
		38・3	38・10	5,470	アルブラック	1				0.41	0.66	1.0			
					AP プロンズ	1				0.08	0.13	5.0			
中部電力	名古屋火力発電所1号機	36・10	38・1	5,290	アルブラック	1	<0.05	<0.08	1.0	0.18	0.30	1.0			
					AP プロンズ	1	<0.05	<0.08	1.0	0.15	0.24	1.3			
		38・4	6,207	アルブラック	17	0.11	0.16	1.0	0.31	0.44	1.0				
					AP プロンズ	2	0.08	0.11	1.5	0.15	0.21	2.1			
		37・9	38・1	2,380	アルブラック	1	0.26	0.96	1.0	0.54	2.00	1.0			
			38・4	3,297	AP プロンズ	1	0.10	0.27	3.5	0.12	0.32	6.3			
	新名古屋火力発電所モデルコンデンサー	39・7	38・1	3,528	アルブラック	1	0.07	0.17	1.0	0.14	0.35	1.0			
					AP プロンズ	1	0.03	0.07	2.4	0.0	0.15	2.3			
		38・7	7,483	アルブラック	1	0.08	0.09	1.0	0.27	0.32	1.0				
					AP プロンズ	1	0.04	0.04	2.2	0.06	0.07	4.5			
		39・1	11,750	アルブラック	1	0.06	0.04	1.0	0.23	0.17	1.0				
		39・7	16,110	AP プロンズ	1	0.06	0.04	1.0	0.10	0.07	2.4				
				アルブラック	1	0.12	0.06	1.0	0.24	0.13	1.0				
				AP プロンズ	1	0.03	0.01	6.0	0.06	0.03	4.0				
関西電力	大阪発電所モデルコンデンサー	37・9	38・1	3,000	アルブラック	1	0.11	0.32	1.0	0.18	0.53	1.0			
					AP プロンズ	1	0.01	0.03	10.6	0.02	0.06	8.8			
	大阪発電所1号機	38・5	39・4	7,200	アルブラック	1	0.23	0.28	1.0	0.33	0.40	1.0			
					AP プロンズ	2	0.05	0.06	4.6	0.06	0.07	5.5			
	大阪発電所2号機	37・7	38・6	8,000	アルブラック	1	0.26	0.28	1.0	0.38	0.41	1.0			
					AP プロンズ	2	0.10	0.11	2.6	0.14	0.15	2.7			
	木津川発電所1号機	37・7	38・6	3,604	アルブラック	10	0.17	0.41	1.0	0.26	0.63	1.0			
					AP プロンズ	10	<0.05	<0.12	>3.4	<0.05	<0.12	>5.3			
住友軽金属	堀川運河岸壁モデルコンデンサー	36・12	37・4	3,000	アルブラック	3	0.23	0.67	1.0	0.40	1.17	1.0			
					AP プロンズ	1	0.05	0.14	4.7	0.10	0.29	4.0			
		38・6	10,000	アルブラック	4	0.22	0.19	1.0	0.39	0.34	1.0				
					AP プロンズ	1	0.05	0.04	4.7	0.06	0.05	6.8			
		37・5	38・6	7,000	アルブラック	4	0.19	0.24	1.0	0.28	0.35	1.0			
					AP プロンズ	1	0.05	0.06	4.0	0.06	0.07	5.0			

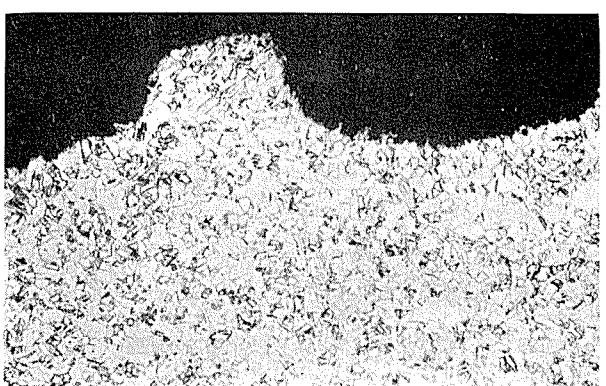
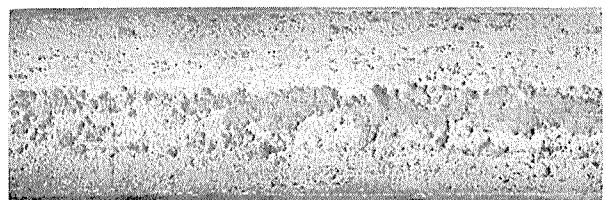
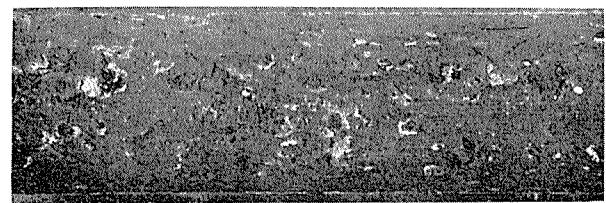
1) 1本の管を10~40等分（原則として500mm上下別）し、その区間の最大腐食深さを求め、1本の管の平均腐食深さとした。

2) 個々の管の平均腐食深さの平均値。

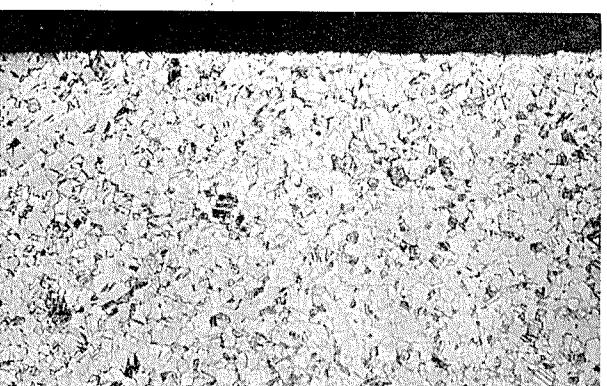
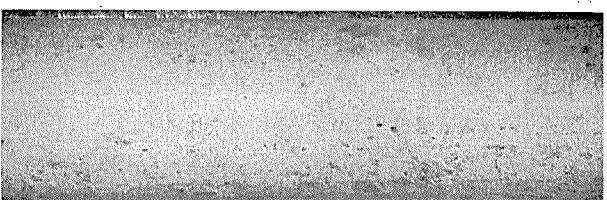
3) 同一期間通水されたアルブラック管の平均腐食率を各管の平均腐食率で割った値を平均腐食深さの平均値の耐食指数とした。

4) 1本の管の最も深い部分の深さ。

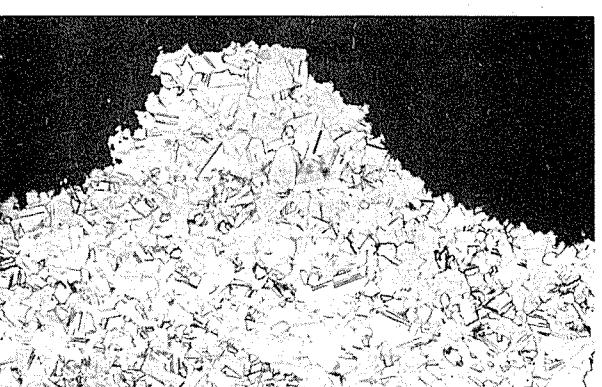
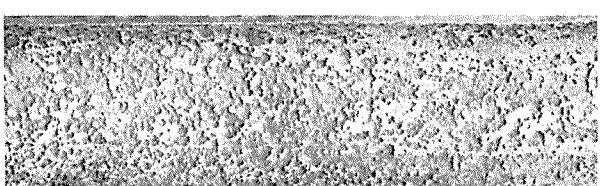
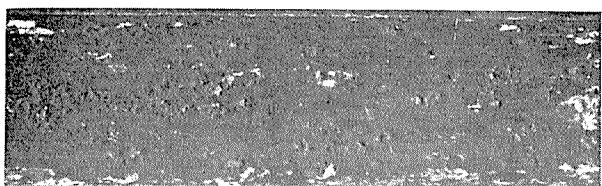
5) 最大腐食深さの平均値。



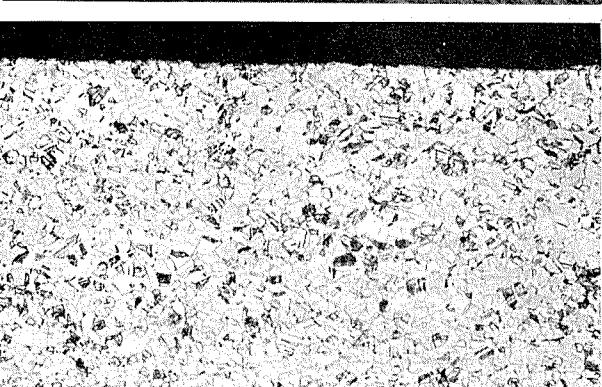
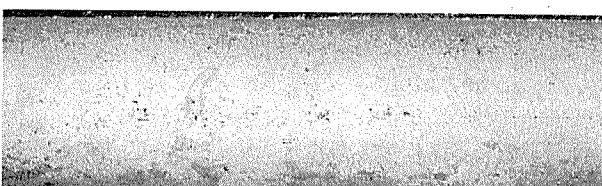
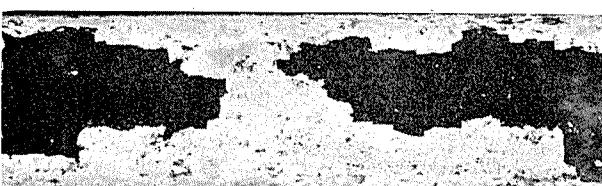
(a) アルブラック



1号機 (38.5~39.4) (b) APブロンズ



(c) アルブラック

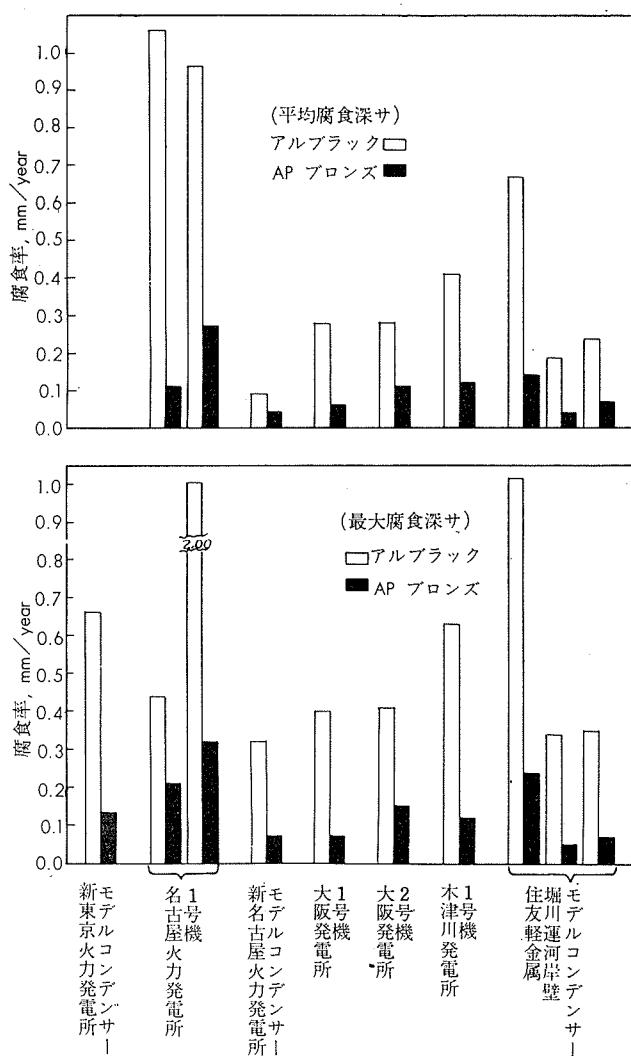


2号機 (37.7~38.7) (d) APブロンズ

写真2 関西電力大阪発電所1号機および2号機における実地腐食試験

アルブラック管とAPブロンズ管の内面状況（洗滌前と洗滌後）と断面状況

内面状況： $\times 31$ 、断面： $\times 100$



第2図 実地腐食試験において汚染によるとみなされる腐食が生じた場合（アルブラック管の最大腐食深さ0.25mm以上）におけるAPブロンズ管とアルブラック管の比較。

#### 7・4 接触腐食に対する性質

復水器内において管板（ネーバル黄銅）と管が接触していることと腐食の関係について知るために、3% 食塩水中および堀川汚染河海水中において簡単な実験が行なわれた。

その結果を第6表に示す。

第6表からみて明らかなように、APブロンズ管はアルブラック管や30%キュプロニッケル管と同じように、ネーバル黄銅の管板に取付けられて使用される場合、接触腐食を受ける恐れはないものとみられる。

#### 7・5 応力腐食性

銅合金の中にはアンモニアの作用を受けて応力腐食ワレを生ずるものがあるので、濃アンモニアを腐食媒とする応

第6表 電位および接触電流密度の測定結果（浸漬2週間後）

水 質 項 目 合 金 単 位	3 % 食 塩 水 中		堀川汚染河海水中	
	自然電極電位 V(v.s. S.C.E.)	接觸電流密度 μA/cm <sup>2</sup>	自然電極電位 V(v.s. S.C.E.)	接觸電流密度 μA/cm <sup>2</sup>
ネーバル黄銅	-0.280	—	-0.264	—
アルブラック	-0.200	1.5	-0.196	2.3
30%キュプロニッケル	-0.190	10.3	-0.190	0.5
APブロンズ	-0.225	4.3	-0.192	2.2

\* : いずれもネーバル黄銅が陽極となり、他の合金が陰極となった。

第7表 濃アンモニア雰囲気における応力腐食試験

(付加応力: 10kg/mm<sup>2</sup>, 試験片の厚さ: 0.50mm)

合 金	アルブラック	30%キュプロニッケル	新 合 金
破断時間, min	66	破断せず	2,351

力腐食試験をおこなってみた。結果を第7表に示す。

第7表からみて、APブロンズの応力腐食に対する感受性はアルブラックに比較して著しく小さく、実用上問題にならないものと思われる。

#### 8. APブロンズ管の規格

APブロンズ管は新製品であるため、現在のところ、JISをはじめその他の公の規格に規定されていない。しかし、化学成分および機械的性質を除き「JISH 3632 復水器用継目無銅合金管」の規格がほぼ適用されうる。APブロンズ管の化学成分および機械的性質は第8表による。

#### 9. む す び

以上において説明したことと要約すればつぎのごとくである。

- 1) 汚染した海水または河海水による腐食によく耐えうる復水器管を得ることを目的に研究をおこない、実験室における試験、各地モデル・コンデンサーにおける試験および各地火力発電所復水器における実地腐食試験を経て、本目的に沿うものとしてAPブロンズ管を発明した（特許第423,056号）。
- 2) APブロンズ管は汚染海水により、孔食その他の局部腐食を受けないことを特徴とするものである。
- 3) APブロンズ管の物理的および機械的性質は復水器管として適当なものである。
- 4) 実地腐食試験の結果によれば、APブロンズ管は、汚染した海水によりアルブラック管が激しい腐食を受けるところにおいて、アルブラック管の2倍以上の耐久寿命を

第8表 APブロンズ管の化学成分および機械的性質（規格案）

化 学 成 分, %					引 張 試 験	
Cu	Sn	Si	Al	Pb	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %
残 部	5.5 ~ 7.0	0.1 ~ 0.3	0.7 ~ 1.3	0.07 以下	38以上	40以上

期待しうることがわかった。（現在、多数の管についてテ  
スト中）

このように、AP プロンズ管は汚染した冷却水を使用する発電所の復水器管として優れた性能をもつものであるが、使用地金が高価であること、高度な製造技術を必要とすること、などによりアルブラック管よりは高価になる。今後製造技術の改良および品質管理の徹底によって価格の低減をはかりたい。

本稿を終えるに際し、実地腐食試験の実施について多大な御協力ならびに御鞭達を賜った関係電力会社各位に謝意を表するとともに、困難なる AP プロンズ管の製造技術を確立された弊社技術部および鋳造工場ならびに管棒工場各位に敬意を表する。また、本研究に終始絶大な御支援を賜った研究部各位にも厚く感謝する。以上

#### 文 献

- 1) 佐藤：特許出願公告、昭38-25006
- 2) 大津、田中、佐藤、田部、大川：住友軽金属技報、4 (1963), 221
- 3) 大津、佐藤、大川：同上、4 (1963), 304
- 4) たとえば、田中：同上、3 (1962), 242

R-46

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

熱交換器用チタニウム薄肉溶接管の仕様、  
代表的性質および拡管方法について

深 井 誠 吉治郎  
竹 内 勝 授  
鈴 木 倩 二 雄  
中 村  
下 野 三 樹

住友軽金属工業株式会社

## 技術資料

# 熱交換器用チタニウム薄肉溶接管の仕様、 代表的性質および拡管方法について

深井 誠吉\* 竹内 勝治\*\* 鈴木脩二郎\*\*\*  
中村 授\*\*\* 下野三樹雄\*\*\*

## 1. 緒 言

工業用純チタニウムは耐食性、比強度、加工性などが優れているため近年多方面にわたって需要が増大したが、他の金属材料とくらべて価格が高く、かつ熱伝導度が低いということから化学工業などの熱交換器用管として用いる場合には問題点があった。

しかし、我々は厚さ 0.3mm 程度の薄肉溶接管ならば、上述の問題点を解決できると考えて努力した結果、つぎに述べるような薄肉溶接管の製作に成功した。二・三の実用試験の成績も大体良好であったから、薄肉溶接管の資料について述べる。

## 2. 仕 様

### 2・1 適用範囲

外径 18~30mm、肉厚 0.2~0.5mm、長さ 10m までの熱交換器用チタニウム薄肉溶接管に適用する。写真 1 に製品の 1 例を示す。

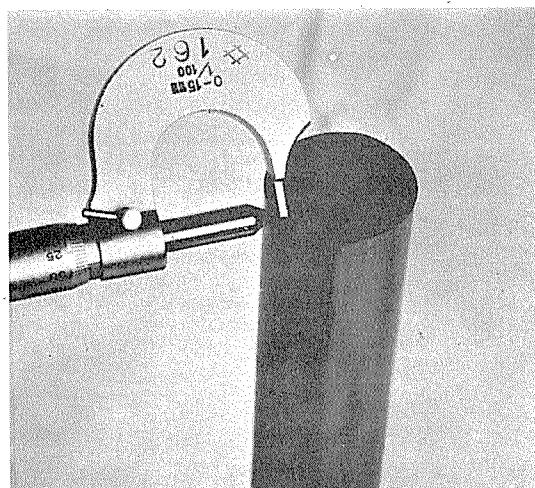


写真 1 ST-60 薄肉溶接管

### 2・2 化学成分

第 1 表 化学成分

材質	化 学 成 分, %				
	H	O	N	Fe	Ti
ST-40	<0.015	<0.20	<0.05	<0.20	残部
ST-60	<0.015	<0.20	<0.05	<0.25	残部

### 2・3 機械的性質

第 2 表 機械的性質および水圧試験

材質	引張試験		(1) 偏平試験	(2) 押抜き試験 (60°円錐 工具使用)	(3) 展開試験	(4) 水圧試験
	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %				
ST-40	>28	>27	H = $\frac{1.07t}{0.07+t/D}$	1.14D	溶接部を中心展開させて平板にする。	P = 200St/D
ST-60	>42	>23				

(1) 試験片の長さ 50mm、管の壁にキズ、ワレを生じてはならない。(溶接部が側面になるように試験する)。

(2) ラッパ形に押抜けたとき、キズその他の欠陥を生じてはならない。

(3) 試験片の長さ 100mm、溶接部にキズ、ワレその他の有害な欠陥を生じてはならない。

(4) 試験水圧を加えても漏水があつてはならない。

\* 記号: H: 圧縮板間の距離, mm, t: 肉厚, mm, D: 管の外径, mm, P: 試験圧力, kg/cm<sup>2</sup>, S: 第 2 表に規定した引張強さの最低値の 1/3, kg/mm<sup>2</sup>。  
上記の (1)~(4) は JIS H4631 に準ずる。

### 2・4 寸法の許容差

第 3 表 寸法の許容差

外径, mm	外径の 許容 差, %	厚さの許容差, mm		長さの許容差, mm	
		0.3	0.4~0.5	6m 以下	6m をこえるもの
18~30	+0.5 -1.5	±0.04	±0.06	+5 -0	+10 -0

### 2・5 横円度

横円度は最大径と最小径の差を公称径で除した値を % で表示し、その値は ± 2 % 以内とする。

### 2・6 溶接部の X 線透過検査

X 線透過写真の 1 例は写真 2 に示す。溶接等級は JIS 1 級であった。

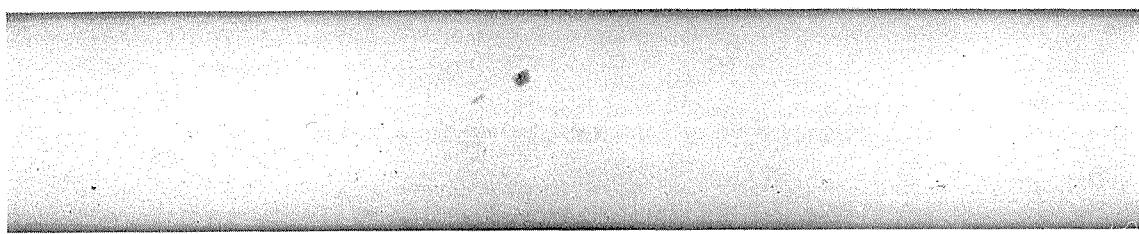
## 3. 機械的性質

機械的性質を測定した結果は第 4 表に示す。なお、押抜げおよび偏平試験は第 2 表の規格値以上、すなわち、外径の 1.3 倍または密着するまでそれぞれ試験したが割れが発生しなかった。その外に割出シ試験（外径の 1.3 倍）およ

\* 技師長 工学博士

\*\* 研究部 工学博士

\*\*\* 研究部



透過条件：60KV, 3mA, 45sec

写真2 溶接部のX線透過写真

び圧潰試験(密着)も行なったが、いずれも良好であった。各試験後の外観は写真3~6にそれぞれ示す。

第4表 代表的機械的性質

材質	引張性質(3)	断面のピッカースカタサ(4)		偏平試験	押抜ゲ試験	展開試験
		(3)	溶接部と 非溶接部			
ST-40 <sup>(1)</sup> 36.3	(>28) 41	136	140~ 160	(<3.92mm) 良	(<1.14D) 良	(平板まで) 良
ST-60 <sup>(2)</sup> 47.6	(>42) 33	180	170~ 210	(<3.93mm) 良	(<1.14D) 良	(平板まで) 良

- (1) 0.3t×25φ
- (2) 0.3t×25.4φ
- (3) 平均値を示す。
- (4) ライツ型微少硬度計を使用。

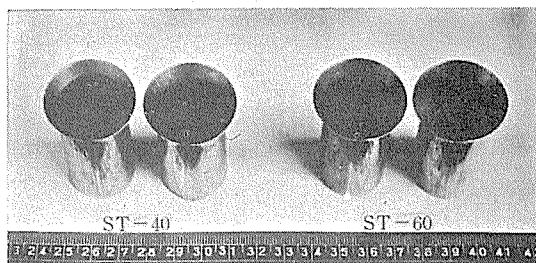


写真3 押抜ゲ試験結果

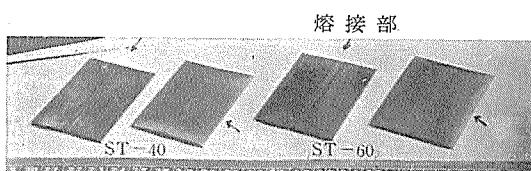


写真4 偏平試験結果

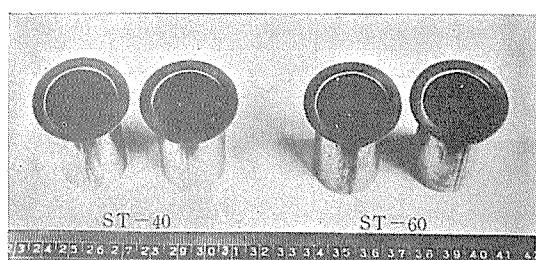


写真5 鑄出し試験結果

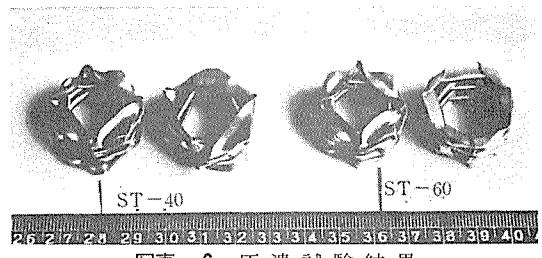
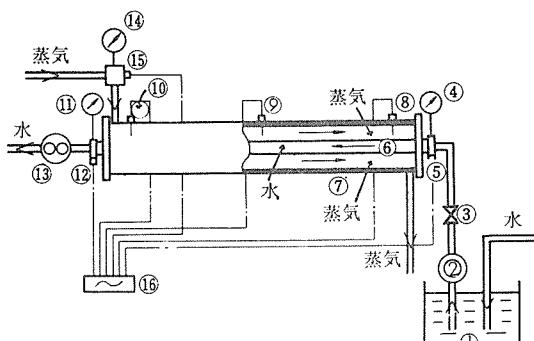


写真6 圧潰試験結果

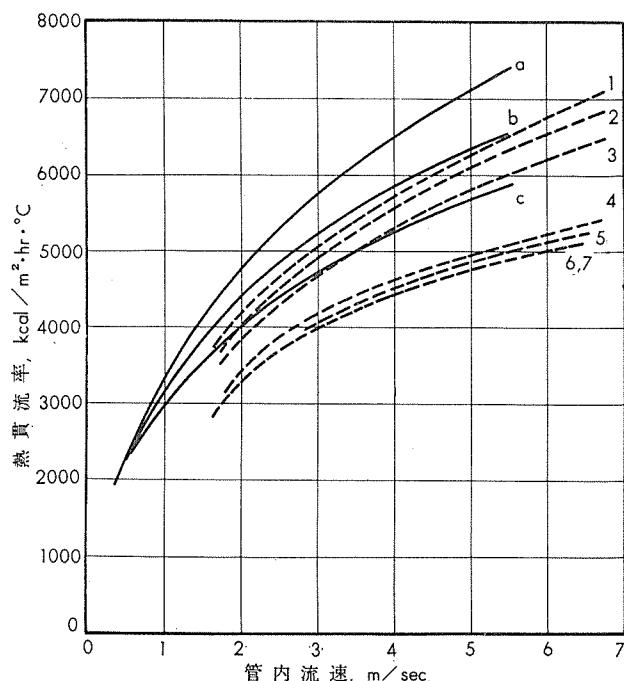
#### 4. 热貫流率

熱貫流率は第1図に示す装置を用いて測定した。すなわち、試験用復水装置にST-60溶接管(外径25.4mm、肉厚0.3mm)を取りつけて管内に通水し、管外に飽和蒸気を通し、水の流量ならびにその出入口の温度を測定して両流体間における熱交換量から、円管の場合における熱貫流率を算出した。第2図は横軸に管内流速を、縦軸に熱貫流率をとって両者間の関係を示し、比較のため、外径25.4mmで肉厚0.5mmの溶接管ならびに1.24mmの継目無管についての測定値も併記した。

熱貫流率は管の肉厚が薄くなるほど、また、管内流速が大になるほど良くなる。また、第2図の点線は各材質復水器管についての測定値を参考までに示すが、これらとくらべて、チタニウム薄肉溶接管は熱貫流率が優れていることが判る。



- |               |               |                |
|---------------|---------------|----------------|
| ① リザーバー       | ⑦ 復水装置        | ⑬ オーバルバルブ車式流量計 |
| ② 動力ポンプ       | ⑧ 蒸気計受感部      | ⑭ ブルドン管圧力計(蒸気) |
| ③ 流量調節バルブ     | ⑨ 同上          | ⑮ 温度計受感部       |
| ④ ブルドン管圧力計(水) | ⑩ 同上          | ⑯ 温度指示計        |
| ⑤ 温度計受感部      | ⑪ ブルドン管圧力計(水) |                |
| ⑥ 供試管         | ⑫ 温度計受感部      |                |
| ⑭ 温度計受感部      | ⑬ 温度計受感部      |                |



a : ST-60溶接管(25.4mmφ×0.3mm)  
 b : ST-60溶接管(25.4mmφ×0.5mm)  
 c : ST-60純目無管(25.4mmφ×1.24mm)  
 1 : アドミラリティ黄銅  
 2 : チタニウム  
 3 : 10キュプロニッケル  
 4 : 10%キュプロニッケル+チタニウムの  
 2重管  
 5 : ハステロイC  
 6 : 10%キュプロニッケル+ハステロイC  
 の2重管  
 7 : 30%キュプロニッケル

第2図 各種管材の管内流速と熱貫流率の関係  
(1~7は文献の値<sup>1)</sup>を示す)

## 5. 汚染水に対する耐食性

チタニウムが優れた耐蝕性をもつことは既知の事実である。しかし、大都市周辺の河海水の汚染により銅合金あるいは鉄鋼製の復水器管の腐食が最近問題となっているから、チタニウムの汚染水に対する耐食性を述べる。

### 5・1 通水試験

名古屋港に近い当社東側の堀河運河の汚染水を用い、モデルコンデンサーにより ST-60 溶接管（外径 25.4mm, 壁厚 1.5mm）の通水試験を流速 2m/sec で 4,500hr 実施した。

通水試験終了時の管内面は写真7aに示すようにスケールが全面に付着していたが、軽く酸洗いすると完全に除去でき、写真 7b に示すように美麗で腐食の痕跡が全然なかつた。付着物の量はおよそ 20mg/cm<sup>2</sup>/year であり、銅合金復水器管の場合の値とくらべて約1/2である。

### 5・2 ジェット試験

同様な汚染水を用い、ST-40 および ST-60 板（厚さ 1mm × 25mm × 75mm）とその各溶接部についてジェット試験を行なった。液温は 24.5~26.5°C、流速 4m/sec、ノズル間隔 10mm とした。

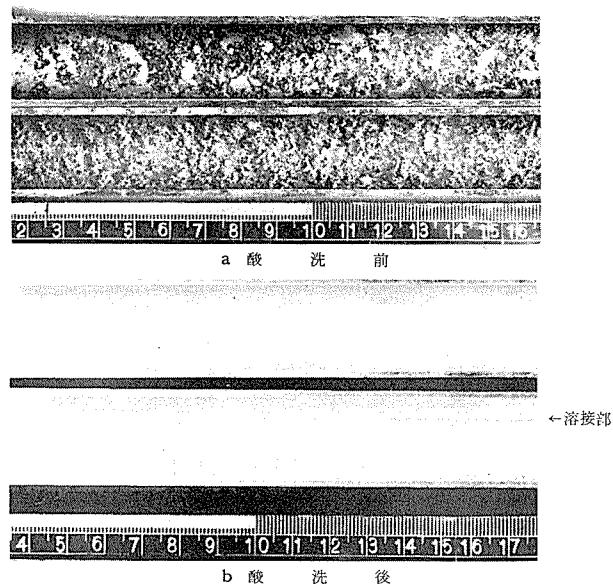


写真 7 通水試験後の管内面状況

第5表 ジェット試験による腐食結果<sup>(1)</sup>

試験片	試験前重量, g	試験後重量, g	重量差, g
ST - 40	1	7.8961	+0.0002
	2	8.0096	+0.0008
	3	7.9181	+0.0008
ST - 40 溶接板	1	7.3259	+0.0007
	2	7.3804	+0.0005
	3	7.4975	+0.0003
ST - 60	1	7.8023	+0.0009
	2	7.8024	+0.0008
	3	7.9010	+0.0008
ST - 60 溶接板	1	7.9032	+0.0011
	2	8.0127	+0.0006
	3	8.0054	+0.0006

(1) 噴流の当たった周辺が焦茶色に変色した。

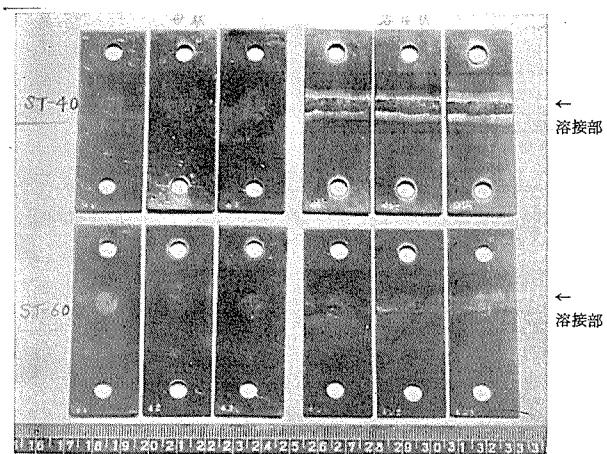


写真 8 ジェット試験後の外観

ズル径 2mm, 試験片との間隙 2mm, 試験時間は 240hr とした。

実験結果は第 5 表および写真 8 に示す。各試験片とも腐食の痕跡は全然見受けられなかった。

### 5・3 回転翼車試験

3% 人造食塩水および汚染水（堀河運河水）を用い、前項の試材と同じものについて回転翼車式潰食試験を行なった。水車の回転速度は 750rpm（周速 8m/sec），試験時間は食塩水の場合が 2900hr，汚染水では 500hr とした。

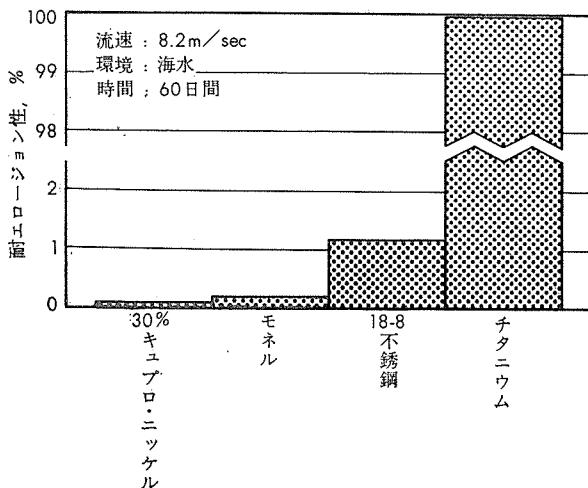
実験結果は第 6 表に示す。各試験片とも腐食されず、表面は光沢を帯びていた。以上のようにあるから、管内流速がかなり大きい場合まで使用が可能である。

なお、第 3～4 図は他の金属材料との比較を示し、チタニウムが非常に優れた耐エロージョン性ならびに耐キャビテーション・エロージョン性をもつことが判る。<sup>1)</sup>

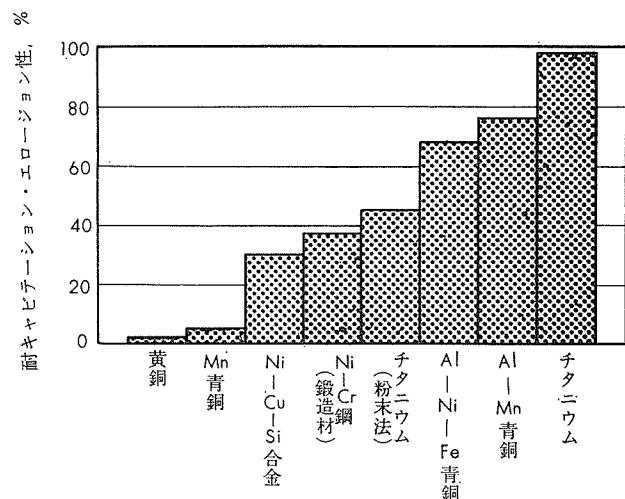
第 6 表 回転翼車試験による腐食結果<sup>(1)</sup>

材質	3% 人造食塩水		汚染水（堀河運河水）		
	重量減、g	腐食速度、mg/cm <sup>2</sup> /hr	重量減、g	腐食速度、mg/cm <sup>2</sup> /hr	mm/year
ST-40 板	1	0.0003	0.000028	0.00055	0.000028
	2	0.0006	0.000057	0.0011	0.000047
	3	0.0002	0.000018	0.00043	0.000047
	平均	0.0004	0.000034	0.00069	0.000021
ST-60 板	1	0.0000	0	0	0.000076
	2	0.0008	0.000076	0.00148	0.000076
	3	0.0009	0.000057	0.00111	0.000047
	平均	0.0005	0.000044	0.00086	0.00007

(1) 表面は光沢があり、腐食の痕跡が認められなかった。



第 3 図 回転翼車試験による耐エロージョン性<sup>(1)</sup>



第 4 図 海水中の耐キャビテーション・エロージョン性<sup>(1)</sup>

### 5・4 異種金属との接触腐食

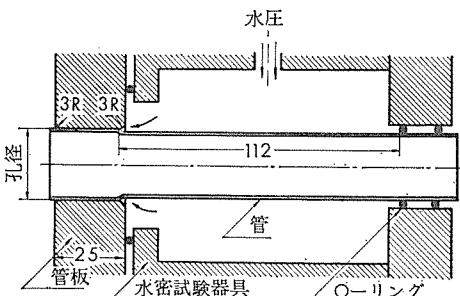
異種金属との汚染水中における接触腐食は別に報告したので省略するが、チタニウムは銅合金と接触しても腐食されず、また、銅合金もそれによって腐食をおこす傾向が見られない。

## 6. 拡管方法、振動試験および流下試験

### 6・1 拡管方法

管板に管を取りつける場合、管板孔径は公称拡管率 3% 程度まで差支えないが後述の 6.2 項で述べるように 1% 以下を標準とするのが望ましく、また、拡管器の制御電流指示値は拡管する長さによって変るが管板厚さ 25mm 程度では 2 が適当である。また、エキスパンダーは通常の 3 本ローラーのものより 4 本ローラーの方が望ましい。以下に実験結果の概略を述べる。

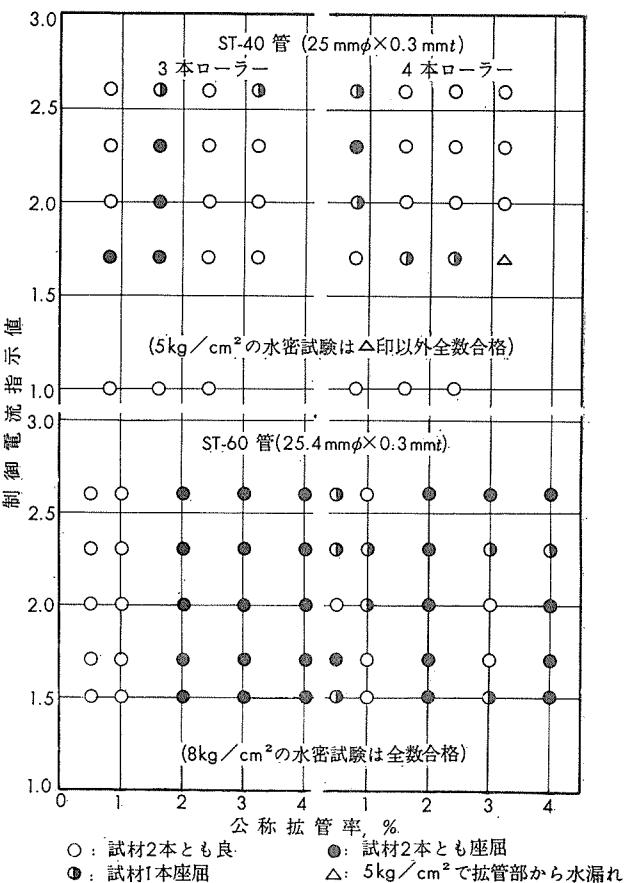
実験は ST-40（外径 25mm, 肉厚 0.3mm）および ST-60（外径 25.4mm, 肉厚 0.3mm）溶接管を管板（JISH 3201, ネーバル黄銅板第 1 種, 厚さ 25mm）に杉野クリーナー製 TRC 型拡管器ならびに同 CB 型 3 本または 4 本ローラーエキスパンダーを用いて拡管した。管板孔径は ST-40 管に対し 25.2, 25.4, 25.6 および 25.8mm の 4 種類、ST-60 管には 25.53, 25.65, 25.91, 25.16 および 26.42mm の 5 種類にそれぞれ変え、孔径の公差は ±0.02 mm とした。拡管部の詳細は第 5 図に示す。拡管器の制御



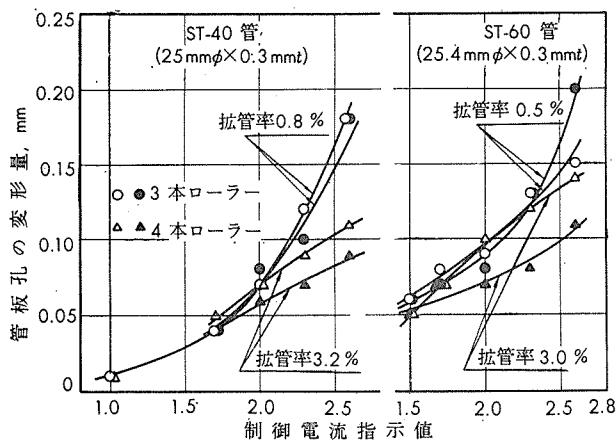
第 5 図 拡管部および水密試験方法

電流指示値は 1.0, 1.5, 1.7, 2.0, 2.3 および 2.6 の 6 条件とし、拡管油はマシン油を用いた。

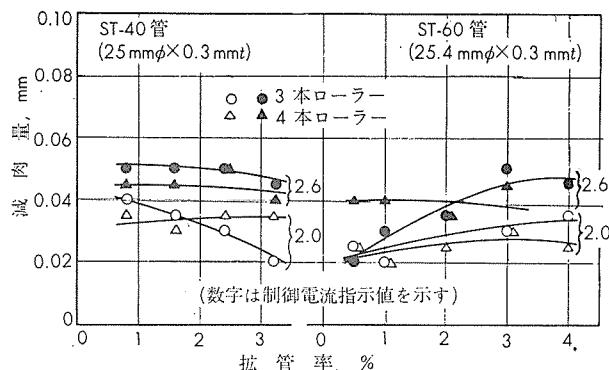
拡管後、拡管部の水密性を調べるために山本水圧工業所製水圧試験機を用い、実験は第 5 図に示すように管外面に水圧を加えて拡管部と管板の間ににおける水漏れを検査した。ST-40 管は  $5\text{kg}/\text{cm}^2$  で試験すると 1 例（拡管率 3.2%，電流指示値 1.7）以外は水漏れがない。ST-60 管は  $8\text{kg}/\text{cm}^2$  で試験したが全数良好であった。水密試験器具内における管の支持間隔を 112mm としたので計算上は  $9\text{kg}/\text{cm}^2$  前後で座屈することになるが、 $10\text{kg}/\text{cm}^2$  で試験した結果を第 6 図に示した。



第 6 図 水密試験結果（各水圧で 10min 保持）



第 7 図 制御電流指示値と管板孔の変形量の関係



第 8 図 公称拡管率と減肉率の関係

制御電流指示値と管板孔の変形量（管板より管を引抜いた後測定）の関係は第 7 図に、公称拡管率と減肉量（拡管後の管内径と引抜き後の管板孔径より算出）の関係は第 8 図にそれぞれ示す。

以上の結果から判るように、拡管部の水密性は良好であって溶接部があつても問題とする必要がなく、拡管方法も余り難かしくない。前述したように拡管率 1% 以下、制御電流指示値 2 度程度が適当とみなされよう。

## 6・2 振動試験

復水器などに管を取りつけた場合に機関その他によって励起される振動を受けることがある。管板間隔を 1m として ST-60 溶接管（外径 25.4mm、肉厚 0.3mm）の両端を制御電流指示値 1.6 で公称拡管率を 0.8, 2.0 および 3.0

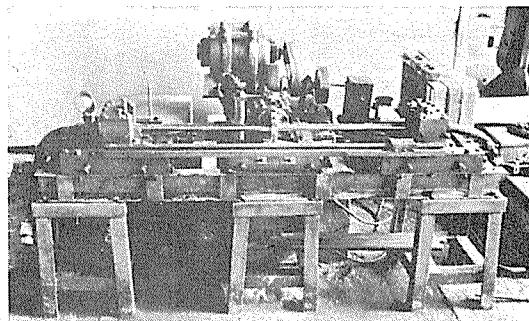
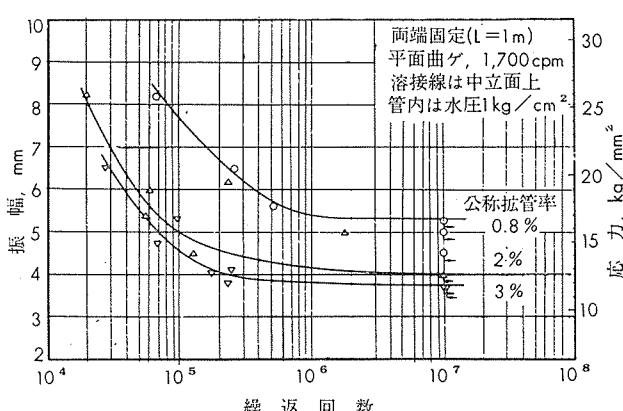


写真 9 管用平面曲げ疲労試験機

第 9 図 ST-60 管 ( $25.4\text{mm}\phi \times 0.3\text{mm}$ ) の振幅一繰返数曲線

%の3種類にそれぞれ変えて拡管し、中央部にクランク機構で一定振幅の振動(1700cpm)を与えた。実験装置の外観は写真9に示し、実験結果は縦軸に振幅を、横軸に破壊までの繰り返し数をとつて第9図に示す。

公称拡管率0.8%では振幅5mm以下、2~3%ではおよそ3.7mm以下の振れが繰り返されても管が破壊しない。すなわち、耐久限度があるわけであり、チタニウムは食塩水中で腐食疲労しないことと併せて考えると格段の優秀性が認められよう。<sup>5)</sup>なお、振動試験中における水漏れを調べるため、拡管部の入口側と管内に1kg/cm<sup>2</sup>の水圧を負荷して前述の実験を行なったが、拡管部、溶接部とも振動中における水漏れはなかった。

以上のようなあるから、管板間またはバッフル・プレート間の距離が1m程度であれば上記以下の振動があったとしても心配する必要がなかろう。また、拡管率が小さいほど良い結果をもつから、拡管率は1%以下を標準としたい。

### 6.3 流下試験

つぎに、薄肉管なので使用中に変形しないかという恐れがある。バッフル・プレートの間隔を1.1mとし、その孔径を26mmとしてST-40およびST-60溶接管(寸法は6.1項の場合と同じ)各数本を装入し、水圧10~15kg/cm<sup>2</sup>の水槽から無数の孔を通じて管全長にわたって水を噴射させた。各管ともバッフル・プレートに接した部分を含めて梢円度その他に異常がなかった。また、写真10に示す要領で2ヶ月間実験を行なったが、同様に良好であった。

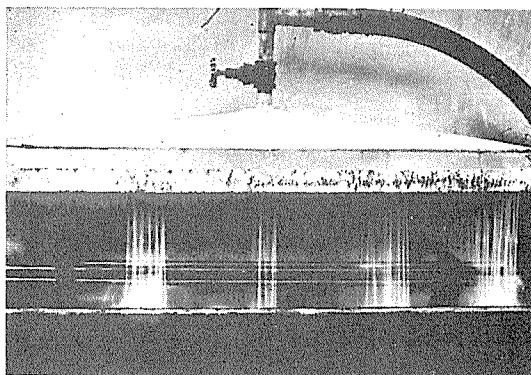


写真10 流下試験装置

## 7. 結語

ST-40、ST-60薄肉溶接管についてその仕様、機械的性質、汚染水に対する耐食性、拡管方法その他について述べた。要点をまとめると、

- (1) 外径18~30mm、肉厚0.3~0.5mm、長さ10mまでの溶接管を製品として提供できる。
- (2) 熱貫流率は他の材質の復水器用管とくらべて優れている。
- (3) 非常に優れた耐エロージョン性ならびに耐キャビテーション・エロージョン性をもつから、管内流速がかなり大きな場合まで使用できる。
- (4) 拡管方法はとくに難かしい点がなく、拡管率は1%以

下を標準とする。

- (5) 復水器などに取りつけた場合、間隔1mでおよそ3.7mm以下の振幅の振動が繰り返されても破壊しない。また、使用中における変形の恐れもほとんどない。

以上のようなあるから、チタニウムの特色を生かした薄肉溶接管の御使用を願うしたいである。

なお、薄肉溶接管の製造は山村技研工業株の協力に負う所が大であるので厚く御礼申し上げる。また、熱貫流率の測定を行なって頂いた住友精密工業株の関係各位に謝意を表す。

## 文 献

- 1) Chem. Weeks, Oct. 13, (1962), 123
- 2) 例えば  
M.G. Fontana: Indust. and Eng. Chem., 46 (1954), 103A  
近藤: 住友金属, 7(1955), 35  
近藤, 鈴木: 住友金属, 7 (1955), 187  
P.J. Gegner, W.L. Wilson: Corrosion, 15 (1959), 341t
- 3) 鈴木: 住友軽金属技報, 2 (1961), 1, 51
- 4) 長柱研究委員会: 弾性安定要覧(3版), コロナ社 (1961)
- 5) 竹内: 軽金属, No.19 (1956), 90  
深井, 高尾, 森沢: 材料, 12 (1963), 122, 784

R-47

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

## アルミニウムおよびその合金の発色陽極酸化 皮膜処理法について

寺 鈴 井 士 敏 郎 夫

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウムおよびその合金の 発色陽極酸化皮膜処理法について\*

寺井士郎\*\* 鈴木敏夫\*\*\*

## 1. 緒 言

金属に自由な色をあたえることが出来るならば、金属材料の用途は一段と拡がるであろう。アルミニウムは銀白色の金属光沢を有する金属で種々元素を加えても実用範囲の合金ではその基色を大きく変化させることは出来ないが陽極酸化皮膜処理によって得た皮膜の多孔性を利用して染色することが出来る。この方法によって表面だけではあるが金属光沢を有する広範囲の色調を得ることが出来る。この様に酸化皮膜を染色することにより着色する方法はすでに<sup>1)</sup> 1923年 G. D. Bengough および J. M. Stuart が 3%クロム酸水溶液電解によって得られた陽極酸化皮膜を着色することを発見し現在でも Bengough 法として利用されている。このような方法は種々の器物の着色に利用されているが、染料には有機化合物が使用される場合が多く、耐候性の面で満足すべきものでなく特に建材関係には内装品の一部にしか使用出来ない。そこで染色法によらず陽極酸化皮膜自体が陽極処理工程中に発色するような材料または処理方法が望ましい。なぜならばこの様にして得た発色皮膜は染色皮膜に比較して色調の種類は少ないが、耐候性が良好で長年月の使用に退色、変色などの心配がないと考えられるからである。

本解説では、最近アルミニウム建材としてクローズアップされたこれら発色皮膜処理法について解説を行なうと同

時に当研究部においても過去数年にわたって研究開発し現在工業的に実施中の発色陽極酸化皮膜処理法（スミトーン法）についても言及したい。

## 2. 合金成分と陽極酸化皮膜の発色との関係

陽極酸化皮膜法による発色法として、第一には合金組成の問題がある。たとえば現在建材関係にかなり使用されている Al-Si 系合金の硫酸または蔵酸浴電解によって得た灰色ないしは黒灰色、あるいは Al-Cr 系合金の蔵酸または硫酸浴電解によって得た黄色などこの例である。現在一般にアルミニウムの陽極酸化皮膜処理法には第 1 表に示した 3 つの方法があり、この中でも最も多く使用されているのは硫酸浴である。その理由は電解浴単価が低くかつ電解設備も比較的簡単であり、皮膜がアルミニウムの基色からあまり変化しないので前述の染色を行なう場合の下地としても最適であるからである。ところが硫酸浴電解によっても添加される元素の種類によって皮膜の色調が異なることは、上述の例でも明らかである。写真 1 は Al-Si 系合金に属する 4043 合金の押出形材を 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴で電解し、皮膜の厚さを 10 μ～40 μ に変化させた場合の色調の変化を示したもので皮膜の厚さと色調の変化がよく理解出来る。すなわち同一基色でも膜が厚くなるにしたがって色調は濃くなってくる。Integral Colour Anodizing Process な

第 1 表 現行の主要な陽極酸化皮膜処理法

処理方 法名	電解浴組成	電流		電圧 V	電解浴温度, °C	処理時間, min	皮膜の外観	皮膜の厚さ, μ
		種類	密度, A/dm <sup>2</sup>					
Bengough-Stuart 法 クロム酸法*	2.5～3% CrO <sub>3</sub> 水溶液液	D.C.	0.1～0.5	0→40 40 40→50 50	40	10 20 5 5	不透明色	2.5～5
Alumilite 法** 蔵酸法	10～20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液液	D.C.	1～2.0	10～20	20～30	10～30	透明色	8～20
Alumite 法*** 蔵酸法	2～5% (COOH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 水溶液液	A.C. D.C.	1 0.5	80～120 25～35	20～29	20～60	半透明色	6～18

\* 航空機関の部品に多い。電解液が皮膜中に残存しても腐食の心配が少ない。

\*\* 硫酸アルマイトと呼ぶこともある。電解費用が比較的安く、染色用下地として最適。

\*\*\* 一般にアルミニウムの陽極酸化皮膜処理のことをアルマイトと呼ぶことが多いが本来蔵酸浴電解のことである。

\* 答者らは、アルミニウムおよびその合金に陽極酸化皮膜処理することによって耐候性のすぐれた発色皮膜を得る方法をこの様に仮称した。外国では Integral Colour Anodizing Process と呼んでいるところもある。

\*\* 研究部 主任研究員 工博

\*\*\* 研究部

る言葉はこの感じをよく表現している。蔵酸浴電解法は前述の Bengough 法の発明とほぼ同時に理化学研究所（現・科学研究所）で特許をとりその後宮田によって工業化研究が進められ、1928年に「アルマイト」法\*として特許となつた方法であるが、この方法においても合金成分の相異により種々の発色が可能である。Fitch によれば蔵酸法

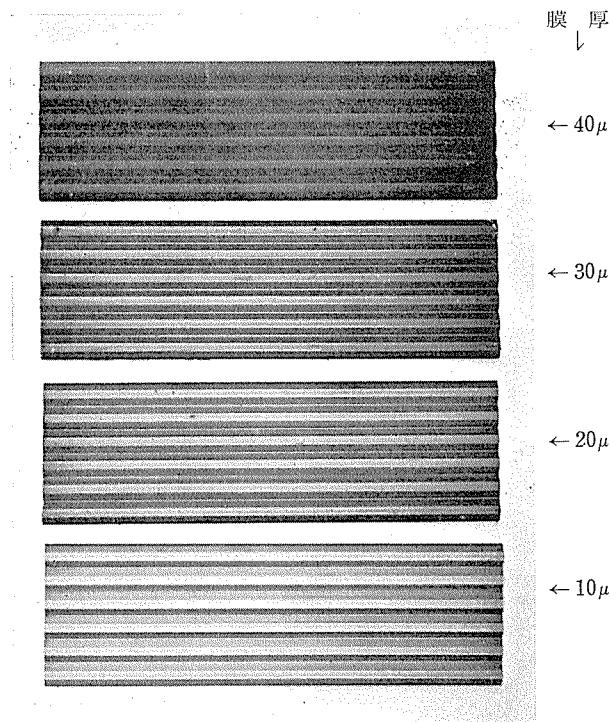


写真1 Al-Si系合金を硫酸浴で陽極酸化処理した場合の膜厚( $\mu$ )と色調(明度)との関係。

の一種 Eloxal GX<sup>\*\*\*</sup> 法でアルミニウムおよびその合金を陽極酸化皮膜処理した場合、純アルミニウムおよびマグネシウムを含む合金では黄色に、銅を含む合金では灰色がかった青に、ケイ素を含む合金では暗灰色になると述べている。硫酸浴電解では発色を示すものの少い Al-Mg 系の合金においても Eloxal GX 法では黄色に発色することが認められている。

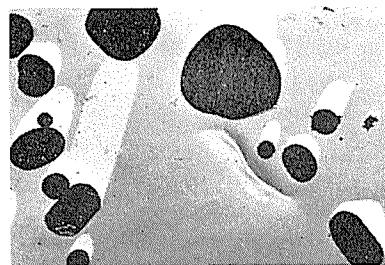
また当研究室において研究開発し一部公表した Al-Mn-Cr 系の合金は硫酸あるいは亜硫酸浴電解によって、ブロンズ系統の発色を示す。

以上、合金成分の種類と量によって現在一般に実施されている方法によってもある程度の発色を得ることが可能であることが解かったが合金組成だけでなく金属組織的な要因が大いに色調に関係することである。中山はアルミニウム合金の着色皮膜の生成法として、Al-Si 系合金の場合を例にとって固溶限度以上のケイ素の分散状態が色調に影響するとのべ、そのためには  $400^{\circ}\text{C}$  以下で加工することが望ましいとしている。これも色調の濃淡を決定する一因子にはちがいないと思われるが、著者の一人と高島との実験によると本系合金を高温度で溶体化処理をした材料を陽極酸化皮膜処理した場合には、たとえその温度で固溶限度以上のケイ素を含有していてもその色調は薄いが充分析出処理をした材料の場合には灰黒色に発色することと、写真 2

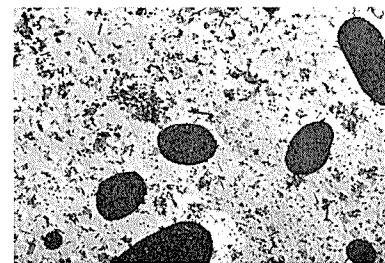
\* 単にアルマイドと呼ぶときは、陽極酸化皮膜処理法全般を意味することが多い。

\*\* Eloxal 法とは、Electro Anodische Oxidation の頭文字を取ったもの。

G.X. は Greichstrom Oxalsäure の略で直流亜硫酸〔浴電解〕を意味する。Eloxal 法については後述する。



a)  $540^{\circ}\text{C}$  で 4 時間溶体化処理を行ない水焼入をした試料を陽極酸化皮膜処理したもの。黒い析出物は、熱処理温度で溶体化しない不溶ケイ素、粒子、この場合の皮膜の色調は灰色



b) a)の処理を行なった後で  $300^{\circ}\text{C}$  で 48 時間析出処理を行なったもの。a) に見られる黒色粒子以外により微細な析出物が認められる。この微細な析出物は溶体化ケイ素が  $300^{\circ}\text{C}$  の温度で析出したもの。この場合の皮膜の色調は暗黒色となる。

写真2 Al-4%Si 合金の熱処理条件と陽極酸化皮膜の組織との関係 ( $\times 3750$ )

に示したように得られた皮膜の電子顕微鏡による観察写真 2 より考えて本系合金の陽極酸化皮膜処理後の色調の濃淡は固溶限以上のケイ素の機械的な分散効果よりも溶体化処理、析出処理によって変化する固溶ケイ素の状態の方が大きい効果のあるものと考えている。この点については Jenny が Al-0.8%Si 合金の陽極酸化皮膜の色調に対する熱処理の影響の報告において  $500^{\circ}\text{C}$  で 2 時間加熱後水冷した皮膜の色調は白色であるが、さらに  $300^{\circ}\text{C}$  で 24 時間焼もどした場合の皮膜が黒灰色に変ずるとのべ、著者の見解と一致している。また著者の一人と馬場の研究による Al-Mn-Cr 系合金の場合には、マンガンおよびクロムが固溶状態の場合に美麗なブロンズ色を発色し、析出状態では黒色に変ずることが認められる。この場合のブロンズ色は固溶状態での発色であり、黒色は析出状態での発色である。そこで Al-Mn-Cr 系合金に認められるごとく合金元素が固溶された状態で発色する発色を固溶体形発色と仮称し、灰黒色の析出状態での発色を析出形発色と仮称することとした。第 2 表に二・三のアルミニウム合金の組織の状態と陽極酸化皮膜処理後の発色状況を示したが析出形発色は大体において黒色であることである。

このように合金元素によって発色皮膜を求めるには合金元素の種類によって色調の変化をきたすが、金属組織的な要因によても発色の基調が異なるし、また成分の偏析も発色のむらとなって現われるために充分なる管理を必要とする。ブロンズ発色をうるために、前述の Al-Mn-Cr 系合金などを押出材に用いる場合には、押出中の加工熱によってマンガンおよびクロムの析出現象をきたし押出後の製

第2表 二・三のアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の外観と組織との関係

合金系 状態	皮膜の外観		電解条件			
	固溶体	析出状態	電解浴組成	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	浴温, °C	処理時間, min
Al - Cr *	透明な黄色	灰白色～黒灰色	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	20	45
Al - Si	不透明な灰白色*	灰黑色～暗黒色	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	20	50
Al - Mn - Cr	透明なブロンズ色**	灰黑色～暗黒色	5% (COOH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2.0	20	50

\* 場合により黄味を帯びることがある。

\*\* 皮膜厚さは 20μ～35μ 程度。固溶体と析出状態とで皮膜の厚さが若干異なる傾向がある。

品の先端および後端で色調の変化をきたすことがあるので、Al-Mn-Cr 系合金によって安定したブロンズ発色を得るためにマンガンおよびクロムなどの発色の原因となる添加元素に制限をもうけ、析出しがたいようにし、またブロンズ発色を助長する元素の微量を加えてほぼ工場生産的に安定したブロンズ発色合金の製造に成功をおさめた。<sup>8)</sup>

### 3. 電解浴組成と色調との関係

同一材料を陽極酸化皮膜処理した場合においても電解浴組成によって色調の変化することは古くから知られている。前述のごとく一般にアルミニウムの陽極酸化皮膜処理浴として使用されている硫酸、亜硫酸あるいはクロム酸によって 99.0% 純度のアルミニウムを陽極酸化皮膜処理した場合の色調の変化を第3表に示した。表中硫酸浴電解の場合には得られなかった黄色系の発色が亜硫酸電解の場合には認められる。

第3表 純アルミニウムを現行の陽極酸化皮膜処理浴に皮膜処理した場合の色調の比較。

処理方法	皮膜の外観
硫酸浴	直流単独では透明銀白色、純度の低下*とともに透明度が低下し白ぼくなる。直流、交流の差には亜硫酸浴、電解のごとき差は認められない。浴温を 0°C 附近で高電流密度で電解すると褐色を呈する。
亜硫酸浴	直流単独では透明・銀白色、皮膜が厚くなるとうすい黄色になる。純度の低下とともに透明度は低下する。直流に交流を重畠させた場合、交流のみの電解では黄色金色の色調を呈する。電流波形の影響は硫酸浴より大きい。
クロム酸浴	不透明な灰白色。純度の低下とともに灰黒色に近くなる。

\* 一般に 99.0% 種度の工業用純アルミニウムには、鉄およびケイ素が不純物として含有されている。したがって、鉄とケイ素の量比が、皮膜の色調に影響をあたえることが多い。

また、一般に使用されている上記の電解液以外の陽極酸化皮膜処理電解浴が考えられる。この様な電解浴で陽極酸化皮膜処理した場合の色調の変化を Kape <sup>9)</sup> がまとめている。第4表は彼の調査した結果で硫酸浴および亜硫酸浴なども比較のために示している。彼自身はこれらの電解浴中で特にマロン酸を電解浴とする場合を強調しているが、この方法が工業的に成功しているとの報告は著者らの知る範囲では見当らない。またこの表によると無機酸浴電解によるよりも有機酸浴電解による方が発色の範囲が広いことが解かる。有機酸浴電解は古くには、Korpiun のドイツ特許 <sup>10)</sup> があり芳香族スルホン酸類を電解液として使用した場合、

均質で硬い皮膜の出来ることを特徴としている。この時代には皮膜の発色はむしろさけるべきであるとし電解条件は発色をおこさない様に制限しているように見受けられる。本特許の明細書によれば、各種のスルホン酸（チモールスルホン酸、4-スルホフタル酸、スルホサリチル酸、トルエンスルホン酸など）によって陽極酸化を行ない硬質の皮膜を得たとしている。

最近発色陽極酸化皮膜法として注目をあびている米国カイザー社の Kalcolor 法はスルホサリチル酸を電解浴としているがこの方法については項を更めて述べることとする。

以上のように有機酸浴で電解を行なった場合に得られる皮膜の発色の原因については種々の説があるようだが現在未だ解かってはいないようである。例えば亜硫酸浴電解法における発色の原因として電解中の (COOH)<sub>2</sub> の分解および還元が効果があるとするもの <sup>13)</sup> あるいは皮膜自体に合金元素が分散するためであろうとするものなどがあるが、現在の段階では著者らは有機酸浴で電解した場合には無機酸浴電解よりも一般には電解電圧が高いこと、さらには高電圧電解法によって得た皮膜、特に活性層の厚さ・孔径・セルサイズなどの相異が発色の一因であろうと考えている。<sup>14)</sup>

### 4. 陽極酸化皮膜処理条件と色調との関係

同一電解浴組成にても、電解条件が異なると色調の変化することが多い。たとえば亜硫酸浴電解法の一種 Elokal X 法については、第5表に示したように直流あるいは交流成分のみで電解する場合とこれらを重畠させる場合とでは色調に相異があり同一浴温では直流成分のみの電解によって発色させた場合よりも交流または交流を直流に重畠させた場合の色調はこい黄色に発色する傾向を有する。さらに田島らは硫酸浴電解ならびに亜硫酸浴電解における電流波形の影響を詳細に調査している。第6表はそれらの結果の一部であって亜硫酸浴電解の場合電解条件が皮膜の発色に大きな影響をおよぼすことが解かる。この様な電流波形による色調の変化の原因は現在未だ解かっていないが、直流成分のみで電解した場合と交流をそれに重畠して得た皮膜の電子顕微鏡による調査によると明らかに相異が認められる。写真3は 5% 亜硫酸浴中ににおいて 3 相全波整流の直流のみで生成せしめた酸化皮膜の断面で、通電孔は直線的であるに反し、写真4に示した断面は同上浴中で単相交流および单相

第4表 陽極酸化皮膜処理法に適當と思われる酸性電解液中のアルミニウム陽極酸化皮膜の色調 (Kapeによる)

酸の名称	構造	解離定数 (K)	生成電圧, V	基礎となる皮膜の色調
硫酸		$2 \cdot 10^{-2}$ (2nd H <sup>+</sup> )	12 - 20	透明, 無色
クロム酸			30 - 40	不透明白色
スルホサリチル酸			40 - 70	透明から灰色
スルファミン酸			30 - 40	灰色
リン酸		$1.1 \cdot 10^{-2}$ (1st) $7.5 \cdot 10^{-8}$ (2nd) $4.8 \cdot 10^{-13}$ (3rd)	30 - 40	透明から白色
ピロリン酸		$1.4 \cdot 10^{-1}$ (1st) $1.1 \cdot 10^{-2}$ (2nd) $2.9 \cdot 10^{-7}$ (3rd) $3.6 \cdot 10^{-9}$ (4th)	70 - 100	白色
リンモリブデン酸	$H_3PO_4 \cdot 12M_6O_8$		>100	活性層
ホウ酸	$HO-B(OH)_3$	$6.4 \cdot 10^{-10}$	0 - 600	活性層
シュウ酸	$HOOC-COOH$	$6.50 \cdot 10^{-2}$ (1st) $6.1 \cdot 10^{-5}$ (2nd)	40 - 60	黄色
マロン酸	$HOOC-CH_2-COOH$	$1.61 \cdot 10^{-3}$ (1st) $2.1 \cdot 10^{-6}$ (2nd)	80 - 110	黄褐色
コハク酸	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	$6.6 \cdot 10^{-5}$ (1st) $2.8 \cdot 10^{-6}$ (2nd)	>120	白色から黄色
マレイン酸	$HOOC-CH=CH-COOH$	$1.5 \cdot 10^{-2}$ (1st) $2.6 \cdot 10^{-7}$ (2nd)	150 - 225	灰色
クエン酸		$8.4 \cdot 10^{-4}$ (1st) $1.8 \cdot 10^{-5}$ (2nd) $4.0 \cdot 10^{-6}$ (3rd)	>120	黄褐色
酒石酸		$1.1 \cdot 10^{-8}$ (1st) $6.9 \cdot 10^{-5}$ (2nd)	>120	黄褐色
フタル酸		$1.26 \cdot 10^{-8}$ (1st) $3.1 \cdot 10^{-9}$ (2nd)	>100	活性層
イタコン酸	$CH_2=C(CH_2-COOH)-COOH$		Pitting 40	干涉皮膜
グリコール酸	$HO-CH_2-COOH$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	Pitting	
リンゴ酸		$4 \cdot 10^{-4}$ (1st) $9 \cdot 10^{-6}$ (2nd)	Pitting 40	干涉皮膜
タルトロン酸 (オキシマロン酸)	$HOOC-CH(OH)-COOH$			

第5表 Elokal X 法(亜酸浴電解)による純アルミニウムの陽極皮膜の色調の変化。

電解処理法の種類	電源の種類	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	電解電圧, V	浴温, °C	電解時間, min	色調
GX	DC	1 ~ 2	40 ~ 60	18 ~ 20	40 ~ 60	淡黄色
GXh	DC	1 ~ 2	40 ~ 60	35	20 ~ 30	無色
WX	AC	2 ~ 3	20 ~ 60	25 ~ 35	40 ~ 60	黄金色
WGX	AC DC 交流重疊	1 ~ 2 2 ~ 3	40 ~ 60 30 ~ 60	20 ~ 30	15 ~ 20	黄金色

G : Gleichstrom (直流)

X : Oxalsäure (亜酸)

W : Wechselstrom (交流)

h : 透明な

第6表 亜酸皮膜の物理的性質 (3% (COOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 30°C) (田島らによる)

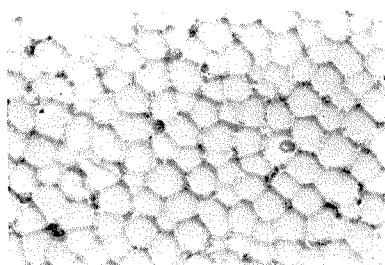
番号	波形	浴電圧, V		Coating* Ratio	皮膜厚サ*, $\mu$	皮膜密度, g/cm <sup>3</sup>	皮膜耐摩耗性, sec****	硬度, マイクロヴィックアース	皮膜の外観
		直	交						
(1)	平滑直流	42.0	44.0	1.27	8.5	2.6	1330	76	無色透明
(2)	単相半波	42.0	45.0	1.35	7.5	3.2	865	112	淡黄色透明
(3)	三相断続	42.0	45.0	1.29	7.0	2.7	980	81	"
(4)	単相不完全 整流 2:1**	12.5	34.0	1.22	6.5	2.3	390	40	黄金色
(5)	" 3:1	14.0	34.0	1.20	6.5	2.5	435	48	"
(6)	" 4:1	14.5	36.0	1.23	7.0	2.5	580	49	"
(7)	三相不完全 整流 2:1	18.0	33.0	1.20	5.0	2.8	225	49	黄金色
(8)	3:1	23.0	35.0	1.21	5.5	2.8	580	46	"
(9)	4:1	24.0	36.0	1.23	6.5	2.6	695	46	"
(10)	交直重疊	24.0	25.0	1.25	7.0	3.0	670	79	淡黄色
(11)	純交流	4.0	40.0	1.14	4.5	2.9	205	48	黄金色

\* C. R. = 皮膜重量/金属損失

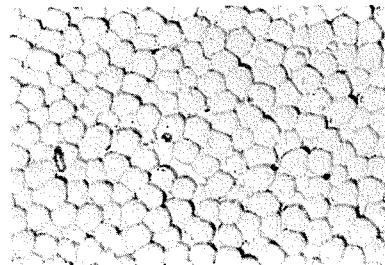
\*\* 皮膜厚サ = 化成条件は D<sub>A</sub>=1.0A/dm<sup>2</sup> で 30 min

\*\*\* 正負電流比は 2:1

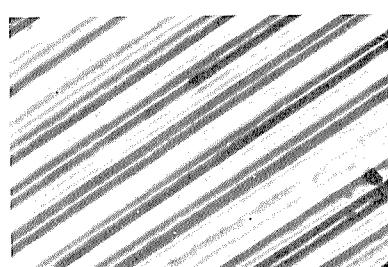
\*\*\*\* JIS H 8601 4-3 耐摩耗試験による。



a) セル構造

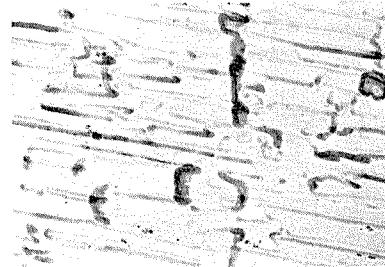


a) セル構造



b) 通電孔

通電孔が写真4の交流を重複させた場合に  
比較して直線的である



b) 通電孔

直流単独の場合に比較して通電孔径が小さくしか  
もみだれでいる点に注意

写真3 5%亜酸浴中で生成させたアルミニウムの陽極酸化皮膜の構造 直流単独で電解: ( $\times 30000$ )写真4 写真3と同じ、ただし交流を重複させたもの  
( $\times 30000$ )

全波整流直流の交直重疊電解で生成せしめた酸化皮膜の断面であるが、通電孔は細かくかつみだれが多い。

また、前述のブロンズ発色合金 Al-Mn-Cr 系合金について硫酸浴および亜硫酸浴で直流または交直重疊法によって得た皮膜の色調は第7表に示す様にかなり異なった色調の発色を示す傾向がある。

その他同一皮膜厚さの試料においても電流密度および電解電圧が高いほど発色後の色調は濃くなる傾向があり、電解浴の温度は低い方が一般に発色の傾向が強いことを著者らは認めている。

第7表 Al-Mn-Cr 系合金の陽極酸化皮膜の色調  
と電解条件との関係

電解条件						発色皮膜の色調
電解液	電源	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	電圧, V	浴温, °C	時間, min	
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DC	1.5	17	20	60	ホワイトブロ
	DC+AC	DC 3.5 AC 2.0	10 —	18	45	うすい緑色
3% (COOH) <sub>2</sub>	DC	1.7	29	25	60	うすい黄色
	DC+AC	DC 1.5 AC 2.0	25 45	25	120	こい黄金色

### 5. 現行の発色皮膜法の比較

<sup>16)</sup> 最近の文献に公表された発色皮膜法を第8表に示した。勿論これ以外にもこの系統の電解法はあると思われると思われるが、本項においてはこの表に示された方法について比較して見ることとする。当社で最近工業化されているスマートーンAおよびS法については6項において述べることとする。

さて、表示された各方法ともその膜厚とともに色調の変化することから、前述脚注のごとく Integral Colour Anodizing Process と呼ばれるが、勿論処理するアルミニウム合金の種類によっても変化する。したがって基材と電解液自体による発色との組み合わせによって色調は広範

囲のものが得られるであろう。以下にこれらの諸方法について解かっている範囲で解説する。

#### i) Duranodic 100

この方法は ALCOA の方法で電解液として普通の硫酸溶液を用いる。<sup>17)</sup> すでに硬質陽極酸化皮膜処理法として知られているもので、普通純度のアルミニウムでも第9表に示した条件で電解すれば皮膜は褐色に発色する。この様な皮膜自体は硬度が硬く膜も厚いので本来耐摩耗性を重視する部分に利用したものであるが一種の発色皮膜であることにはない。この方法には設備上の問題点として電解浴温度を0°C近くに維持するための冷凍機ならびに熱交換機の容量、電解槽ならびに配管関係の保冷工事などの設備費が20°C前後で電解を行なう他の発色法に比較し高くつくことである。なお ALCOA では L. Glenn Martin Co. によって開発された M. H. C. 法を 1958 年に獲取しており、M. H. C. 法は 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を電解浴とし、20~25 A/ft<sup>2</sup> で電解する。この電流密度を保持するには 25~30 (2.1~2.7 A/dm<sup>2</sup>) より電解を開始し、40~60V まで増加させる。電源は直流単独である。Duranodic 100 では電流密度が 24~48A/ft<sup>2</sup> で電解電圧は 20~75V と M. H. C. 法よりいづれも若干高い。このことは電解中の burning の傾向の強いことを示している。

#### ii) Duranodic 300

この方法も ALCOA で開発された方法であり、Duranodic 100 が電解液として硫酸を使用しているのとことなり有機スルホン酸を使用している。電解浴温度は 20°C 程度であるが電流密度は詳細は不明であるが非常に高く電解電圧も 120V まででかなり高い。このため反応とともに発生熱量は相当大きくなることが予想され、冷凍機および熱交換機の容量は相当大きいものが必要であろう。<sup>18)</sup> 得られる発色皮膜の種類は第10表に示したように Kalcolor 法に類似のものが多い。

第8表 最近の欧米における発色陽極酸化皮膜法の概要

方 法	電 解 液	温 度, °C	電 圧, V	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	膜厚範囲	酸化皮膜基本色調	特許権所有会社
Duranodic 100	硫 酸	約 0	20 ~ 75	2.6 ~ 5.2	25 ~ 100	Dark grey, brown	ALCOA (米)
Duranodic 300	有機スルホン酸	約 20	~ 120	非常に高い	25 ~ 100	Bronze	ALCOA (米)
Alcanodox	有 機 酸	18 ~ 20	~ 75	1.6 ~ 2.0	25 ~ 35	Gold	ALCAN (カナダ)
Kalcolor	有機スルホン酸	20 ~ 30	~ 80	3.3	15 ~ 50	Bronze	KAISER AL. CO.(米)
Veroxal ®	有機スルホン酸	15 ~ 25	~ 80	1.6 ~ 3.3	15 ~ 60	Light bronze	V. A. W. (独)

第9表 硬質陽極酸化皮膜処理条件の1例

方 法	電 解 液		電 解 条 件			皮 膜 厚 サ	
	種 類	濃 度, %	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	浴 温, °C	電 圧, V	電解時間, min	厚 サ, μ
M. H. C. (直流電解法)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	2.2 ~ 2.8	0	25~30 → 40~60	60 90 120	30 55 75
Hardas** (交直重疊法)	(COOH) <sub>2</sub>	6	2.3	4	DC 40 AC 30 } 70		55 100

\* Glenn L. Martin Co. B.P. 701, 390 (1953) ALCOA はこの方法を採用。

\*\* Hard Aluminium Surfaces Ltd. W. L. Campbell により開発。

第 10 表 Duranodic 300 法による発色陽極酸化皮膜の色調と材料との関係\*

材 料 名 称		材 料 の 形 態	標準成 分	皮 膜 の 色 調
ALCOA	A. A.			
Anoclad Typ. 11	3003芯材 4343皮材	合わせ板 片面4343	Al-1.25% Mn Al-7.5% Si	うすいブロンズ色 中間のブロンズ色 深いブロンズ色
Anoclad Typ. 12	3003芯材 4343皮材	合わせ板 両側4343	Al-1.25% Mn Al-7.5% Si	灰 黒 色
Anoclad Typ. 13	—	合わせ板	—	黒 色

\* ALUMINUM 38 Jahrg (1962) 11 751

### iii) Alcanodox 法

この方法は ALCAN で開発された方法で電解液として比較的安価な有機酸を使用している。電解条件は第 8 表に示したように電解浴温度範囲が小さいこと、電解電圧がかなり高いことが解かる。また発色の傾向が黃金色系であることが他の方法で得た発色と異なっている。最近の文献による Alcanodox 法で得られる色調の種類を第 11 表に示した。<sup>20)</sup> ALCAN ではこの方法以外に Al-Si-Mg 系に属する B33S 合金を硫酸浴電解によって灰黒色に発色させ、さらに磷酸第 2 鉄アンモニウム浴による着色処理を行ない、ブロンズ色に仕上げる処理も行なっている。この場合にも電解条件およびその前後処理は厳密に管理する必要がある。

### iv) Kalcolor 法

特殊な電解液を用いて工業的にすぐれた酸化皮膜を得るとともに電解中の発色を利用するに先鞭をつけた Kalcolor 法は KAISER ALUMINUM CO. によって開

<sup>21)</sup> 発色の種類を第 12 表に示した。得られる色調はブロンズあるいはアンバー系が多い。さらに本法の日本特許明細書に生成する皮膜が耐摩耗性ならびに耐食性にすぐれていることが報告されている。しかしながら発色皮膜の場合の一般的な現象ではあるが、前処理条件によって生成する皮膜の色調は変化する傾向があり、さらに電流密度・浴温・電解液の攪拌などには充分なる管理が必要であろう。なお得られた皮膜は通常の硫酸浴皮膜より厚くかつ硬いので封孔処理は有機酸または有機金属塩（酢酸ニッケル、リグノスルホン酸など）を添加した封孔処理液をすすめ、前処理から最終仕上げまでの全工程にわたって細心の注意がはらわれていることが解かる。

第 12 表 Kalcolor 法による発色陽極酸化皮膜の色調と材料との関係

材 料 名 称	材 料 の 形 態	標準成 分	皮 膜 の 色 調	
			色調の名 称	色 調
52	5052	板	Al-2.5% Mg	5230 Gold 5240 Light amber 5245 Amber
86	5086	板	Al-4.0% Mg -0.45Mn-0.15Cr	8640 Black
32	1100	板	99.0% Al	3230 Tan 3245 Olive
55	5005	板	Al-0.8% Mg	5530 Amber grey 5545 Charcoal brown
33	3003	板	Al-1.25% Mn	3320 Dove grey 3340 Charcoal grey
63	6063	押出形材	Al-0.4% Si -0.7% Mg	6320 Gold 6330 Light amber 6345 Amber
51	6351	押出形材	Al-1% Si -0.6% Mg-0.6% Mn	5150 Black

第 11 表 ALCANODOX 法による発色陽極酸化皮膜の色調と材料との関係

材 料 名 称	材 料 の 形 態	標準成 分	皮 膜 の 色 調	
			B.S. 1615 A.A.25による皮膜*	ALCANODOX 法による皮膜
ALCAN	B. S. 1470			
Architectural anodizing sheet No. 1		合 わ セ 板	99.5% Al	Silver Straw gold
Architectural anodizing sheet No. 2. No. 3	NS 21	合 わ セ 板	Al-5.5% Si	Medium grey Dark grey Slate grey Charcoal grey
M57S	NS 4	板	Al-2.0% Mg	Silver Burnt gold
3S	NS 3	板	Al-1.25% Mn	Dull silver Silver grey
50S	HE 9	押 出 形 材	Al-0.5% Si-0.65% Mg	Silver Champagne gold
B51S	HE 30	押 出 形 材	Al-1.0% Si-1.0% Mg -0.7% Mn	Silver grey Brown-grey
B33S	NE21	押 出 形 材	Al-5.5% Si	Medium slate grey Storm grey
M575	NE4	押 出 形 材	Al-2.0% Mg	Silver Gold

\* British Standard 1615 (1958) for Anodized Aluminium.

発された方法であり電解浴としてスルホサリチル酸の10~15%程度の水溶液に硫酸または重金属硫酸塩を若干添加したものを使っている。電解条件は第 8 表に見られるように高電流密度、高電圧を特徴とし電解浴温度は常温に抑制する。得られる皮膜の色調は処理されるべき合金の種類によって異なりまた通電時間によてもその色調の濃淡が出来ることは他の発色皮膜電解法と変わらない。Kalcolor 法の

### v) Verroxal® 法

Vereinigte Aluminium Werke の開発した発色陽極酸化皮膜処理法である。電解条件は第 8 表に示す通り。この方法も高電流密度、高電圧電解法で電解浴として有機スルホン酸を使用する点、前述の Kalcolor 法とよく似ている。この方法で生成した皮膜の耐候性はすぐれ Al-3% Mg 合金に 20 および 30μ の皮膜をかけ、一年間工業雰囲

気に放置しても変色は認めなかったと報告されている。また皮膜の厚さを $25\mu$ と一定にした場合、Eloxal GS および GSX 法と Veroxal 法によって得た皮膜のマイクロビィッカース硬度は第13表に示したように Veroxal 法によって得た皮膜は、硬さも最高であるが、皮膜の表面での硬度の低下の低いことなどが認められている。すなわち発色もするが皮膜自体の性質も普通の硫酸浴皮膜に比較しそうれていることが解かる。なお Veroxal 法によって得た皮膜の発色の種類を第14表に示した。前述の Duranodic 300 あるいは Kalcolor 法で得た色調と余り大差は認められない。

第13表 Veroxal® 法によって生成した皮膜と  
従来法による皮膜の硬度分布

方 法	皮膜断面の硬度分布、マイクロ ビィッカース 13,25g			備 考
	金属表面近傍	中 央 部	皮膜表面近傍	
Eloxal GS (直流硫酸法)	370	310	250	AlMg3 半硬質に $25\mu$ の膜厚をかけたもの、電解温度 $18^{\circ}\text{C}$
Eloxal GSX (硫酸直流法)	400	400	370	
Veroxal® (スルホン酸法)	550	550	550	

第14表 Veroxal® 法による発色陽極酸化皮膜の  
色調と材料との関係

材 料 名 称		材 料 の 形 態	標準成分	皮 膜 の 色 調	
DIN	相当 A.A.				
AlMg3	5052	板	Al-3%Mg	Gelbsilver $20\mu$ Dunkelbraun $30\mu$	
AlMgSi0.5	6063	押出形材	Al-0.4%Si -0.7%Mg	Hellbronze $20\mu$ Dunkelbronze $30\mu$	
AlMgSi1.0	6351	押出形材	Al-1%Si 1%Mg-0.6% Mn-0.15%Cr	Tiefschwarz $20\mu$	

以上現在工業的に実施されている方法の概略を述べたがこれらに共通していることは、

- 1) 電解条件は高電流密度、高電圧である。
- 2) 電解浴として、有機酸系統のものが使用される傾向が多い。一般には有機酸系統の電解液は無機酸系統のものに比較し高価である。
- 3) 皮膜が厚い。
- 4) 液温は $20^{\circ}\text{C}$ 前後が多いが、制御範囲が狭いので電

解浴の冷却設備を必要とする。

以上のごとく従来の電解浴に比較し設備的にも操業的にも高価になる要因が多い。

第15表は以上のべた発色陽極酸化皮膜処理法による発色の種類と材料との関係をまとめたものである。

## 6. 当社の発色陽極皮膜処理スミトーン法について

当社においても、発色陽極皮膜処理法については数年前より研究を続けて来たが最近工業的規模において発色陽極皮膜の製造に成功しスミトーンなる名称のもとに操業を開始している。スミトーンには電解浴として有機酸を使用しているがそれには2種類があり、これらはAおよびS法と分けることが出来る。第16表はスミトーン法の大略の処理条件である。処理条件としての特徴はいづれの方法も従来の陽極酸化皮膜処理法に比較して高電圧高電流密度になっている。また電解浴温度範囲も従来法に比較してその範囲がせまいため冷凍機および熱交換機は余裕のあるものを使用せねばならない。

写真5はスミトーンA法によって、プロンズ発色させた試料であるが、膜厚の変化に伴なって、プロンズ色になることが解かる。この試料について約2,500時間に渡るウェザオメーターの試験あるいは工業地帯における耐候試験の結果、腐食あるいは退色、変色は認められない。きわめて安定した皮膜であるといえよう。

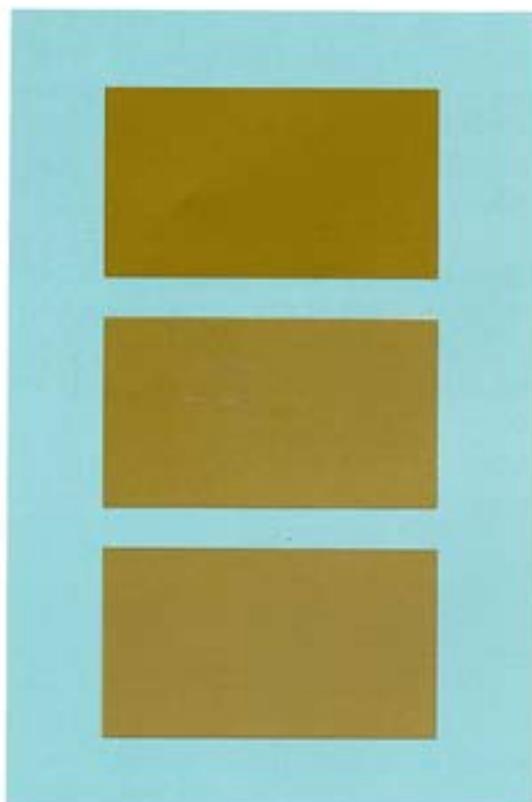
写真6はアルミニウムマグネシウム合金をスミトーンS法で処理したものであるが、両者ともに膜厚の変化によって色調が濃くなってくることが解かる。これらの試料についても前述と同様のウェザオメーター試験および耐候試験を行なったが、耐食性・耐候性の点で問題は認められていない。

なお、 $25\mu$ 程度の酸化皮膜について、一般的硫酸皮膜法によって得たものと、スミトーン法によって得られたものとをビィッカース硬度を測定した結果を第17表に示したが、前述の Veroxal 皮膜とほぼ同様の傾向を示しており、発色が認められるとともに皮膜自体の性質もすぐれていることが解かる。

第15表 二・三の発色陽極酸化皮膜の色調と材質との関係

発色陽極酸化皮膜法 の種類	皮 膜 の 色 調 と 材 質						
	Al	Al-Mg	Al-Mg-Si	Al-Mg-Si-Mn	Al-Mg-Mn-Cr	Al-Mn	Al-Si
ALCANODOX	Straw gold	Burnt gold E Gold	*E Champagne gold	*E Brown-grey		Silver grey *E Stormgrey	Slate grey Charcoal grey
KALCOLOR	Tan Olive	Gold Light amber Amber Amber grey Charcoal brown	*E Gold *E Light amber *E Amber	*E Black	Black	Dove grey Charcoal grey	
VELOXAL®		Gelbsilver Dunkelbraun	*E Hellbronze *E Dunkel bronze	*E Tiefschwarz			

\*E: 押出形材を示す。マークのないものは板材を示す。



材 料 : Al-Mn-Cr 系合金

電 解 条 件

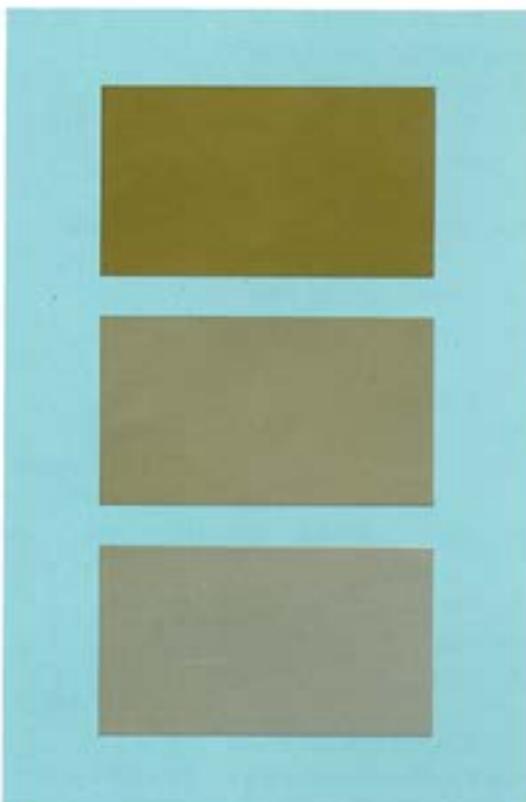
電 流 密 度 : DC 2.5A/dm<sup>2</sup>

電解溶温度 : 20°C

皮膜の厚さ : 上から

35μ 25μ 12μ

写真5 スミトーンA法による発色陽極酸化皮膜の1例



材 料 : Al-Mg 系合金

電 解 条 件

電 流 密 度 : DC 2.5A/dm<sup>2</sup>

電解溶温度 : 17°C

皮膜の厚さ : 上から

35μ 25μ 12μ

写真6 スミトーンS法による発色陽極酸化皮膜の1例

第16表 スミトーン法による発色陽極酸化皮膜の生成条件

方 法*	電解液	温 度, °C	電 壓, V	電流密度, A/dm <sup>2</sup>	陽極酸化皮膜の厚さ, μ	基礎となるべき皮膜の色調
スミトーンA	有機酸A	20~25	40~60	1.5~3.5	20~60	黄金色 ブロンズ
スミトーンS	有機酸S	15~20	40~50	1.5~3.5	20~60	アンバー 黒 色

\* スミトーンAおよびSの相異は電解液の種類による。

\*\* 両方法とも特許申請中。

第17表 スミトーンAおよびS法による陽極酸化皮膜の断面硬度分布

方法	材 料	皮膜断面の硬度分布, マイクロヴィックース15g			備 考
		金属表面近傍	中央部	皮膜表面近傍	
S	Al-Mg-Si 系合金	549	540	532	電解浴温, S法: 17°C A法: 20°C 皮膜厚さ, 35μ
	Al-Mn 系合金	482	480	475	
A	Al-Mn-Cr 系合金	593	590	585	

## 7. 発色陽極皮膜処理法の今後の問題点

以上発色陽極皮膜処理法のすぐれた特徴について述べたが、今後の問題点について以下にのべよう。すでに繰り返し述べたように、本方法はいづれも高電流密度・高電圧の電解法であり、そのため低電流密度・低電圧法の一般的な陽極酸化皮膜処理法より設備の各構成要素の容量が大きくなり、したがって初期設備費が高いことである。一般には同一膜厚でも高電流密度・高電圧の電解法によって得た皮膜の方が発色の傾向が強いこと、ならびに電解液の酸度などの関係から電流密度・電解電圧の低下が困難であるが、出来得る限り電流密度・電解電圧が低くなるように研究すべきであろう。また色調の濃さは皮膜厚さにほぼ比例して濃くなるしたがって濃い色調の場合には必然的に皮膜を厚くすることとなる。この点、耐候性その他の性質がそこなわれぬ程度の皮膜厚さで充分濃い色調に発色させることができ望ましい。さらに、電解液が一般に使用される硫酸などに比較して高価であるので出来る限り処理表面積あたりの電解液の使用量を少なくすることが望ましいが、電解浴中に溶解するアルミニウムイオンが色調に対しかなり影響をあたえるので現在の段階では処理表面積あたりの電解液の使用量は一般的な陽極酸化処理浴に比較して大きいようである。このためには電解浴の精製を行ない繰り返し使用することが望まれる。さらに色調のむら変化について材料面では鋳造条件、合金成分の量の範囲ならびに偏析、熱処理など種々の因子を厳しく管理する必要がある。これらの諸因子の影響についてはいづれ研究論文の形で発表する予定である。

## 8. 結 言

アルミニウムの陽極酸化皮膜自体を発色させることにより耐食性ならびに耐候性のすぐれた発色皮膜法の工業化に成功し、建材関係に大きな用途を見出した発色陽極酸化皮

膜法はアルミニウムの表面処理技術としては比較的新らしい方法である。これら発色陽極酸化皮膜法の原理および現在各国で実施されている方法について差障りのない範囲で解説した。まだ現象的には事体をつかめても、理論的に事体をつかむところまでは残念ながらすんでいない。しかし理論的な解析もこれから研究によって解明されることであろう。

また、現在の段階では本文中に操り返えしのべたように、電解費用が高く、一般陽極酸化皮膜処理法の数倍の処理費がかかる。したがって一般向きとはいえないが、これらの点も理論的な解明とともに次第に安くなることであろう。

以上、本処理法に関心のある方々にいささかでも御参考になれば幸いに思う。

## 文 献

- 1) G. D. Bengough and J. M. Stuart : B.S.P. 223994 (1923)  
B.S.P. 223995 (1923)
- 2) 鯨井、植木：理研会報 5 (1926) 591  
鯨井、宮田： “ ” 5 (1926) 486
- 3) A. L. Fitch : Phys Rev., [2] (1917) 915
- 4) 寺井、馬場、網谷：日本金属学会
- 5) 中山：日本特許出願公告 昭 34-6106
- 6) 寺井、高島：軽金属技報 4 (1963) 163
- 7) A. Jenny : Die elektrolytische oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (1938) 140
- 8) 特許出願中
- 9) J. M. Kape : Electroplating and Met. Finishing 14 (1961) 407
- 10) J. M. Kape : Metallurgia 60 (1959) 181
- 11) J. Korpiun : Deutsches Reichspatentamt  
Patentschrift No. 657902 (1938)
- 12) U. S. A. : Patent No. 3031387  
日本特許公報 昭 36-22259
- 13) M. Schenk : Werkstoff Aluminium u. seine anodische Oxidation A. Franke A. G. Beria (1948)
- 14) 中山、前川、高橋：軽金属研究会、第24回春期講演概要 (1963) 14
- 15) 田島、佐藤、馬場、福島：電気化学 27 (1959) 647
- 16) J. M. Kape : Light Metal 28 (1963) 26
- 17) N. D. Tomashow : Vestnik Inzhenerow i Tekh., No. 2 (1946) 59-65
- 18) P. Smith : Light Metal 8 (1946) 515
- 19) S. Wernick & R. Pinner : Finishing of Aluminium, p. 320
- 20) Aluminium 38 (1962) 751
- 21) J. M. Kape : Light Metal 27 (1962) 27
- 22) F. G. Abbott : Metallurgia 65 (1964) 167
- 23) H. Neunzig u. V. Röhrlig : Metall 18 (1964) 590

## Al-Mg 合金展伸材の材質規格および機械的性質について

河 内 利 平  
竹 内 勝 治  
田 中 英 司

住友軽金属工業株式会社

## 技術資料

# Al-Mg 合金展伸材の材質規格および 機械的性質について

河 内 利 平\* 竹 内 勝 治\*\* 田 中 英 司\*\*\*

## 1. 緒 言

Mg を主添加元素とするアルミニウム合金展伸材は Hydronalium, Peraluman, あるいは 5052, 5056 合金などとして知られているものに代表例が見られるごとく耐食性が良好で、かつ、機械的性質が優れているため古くから実用に供されている。しかも、焼純した状態における機械的性質が Mg 量と共に向上するので最近の溶接技術の進歩と関連して構造用材としての価値を益々高めているが、一方において、Mg を多量に含有した合金は切削性が良好なため、たとえば 5056 合金は写真機の鏡筒部に使用されるなど特異な用途もある。したがって、機械的性質、耐食性、溶接性その他を改良した新合金が各国において最近開発されている。

本資料は Al-Mg 合金展伸材の各国の規格、合金の特性<sup>1)</sup>を簡単に紹介すると共に、従来までに発表した資料を整理して Mg 量と機械的性質の関係ならびに機械的性質相互間の関係を一括表示し、参考に供するしたいである。

## 2. 各国の規格および合金の特性

### 2.1 JIS 規格および生産量

JIS 規格に制定されている Al-Mg 合金展伸材は第 1 表に示す 5 種類であり、その機械的性質の規格は第 2 表に板、第 3 表に管・棒・形・リベット材・線および鍛造品を示す。

第 1 表 耐食アルミニウム合金展伸材 (Al-Mg 系) の化学成分の JIS 規格

種類	化 学 成 分, %									類似合金	
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al	アメリカアルミニウム協会標準記号	アルコア社旧記号
1 種	2.2~2.8	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.10	—	—	残部	5052	52S
2 種	4.5~5.6 <sup>(1)</sup>	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	—	残部	5056	56S
7 種	3.8~4.8	0.30~1.0	<0.50	<0.10	<0.40	<0.40	<0.10	<0.20	残部	5083	—
8 種	0.50~1.1	<0.20	<0.10	<0.20	<0.40	<0.70	<0.25	—	残部	5005	A50S
9 種	3.1~3.9	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.20	—	—	残部	5154	A54S

(1) 鍛造品 (JISH4131) のみは 4.9~5.6%

\* 開発部技術サービス課長 工学博士

\*\* 研究部 工学博士

\*\*\* 研究部

第2表 板の機械的性質の JIS 規格 (H4104)

種類	質別	記号	引張試験 <sup>(1)</sup>			曲げ試験 <sup>(2)</sup>	
			厚さ, mm	耐力 <sup>(2)</sup> , kg/mm	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	厚さ, mm
1種	軟質	A2P1-O	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >6 >6 >6	18~23 18~23 18~23 18~23	>18 >20 >20 >18	0.5未満 0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満
	1/4硬質	A2P1-1/4H	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >16 >16 >16	>21 >21 >21 >21	>5 >7 >9 >11	0.5未満 0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満
	1/2硬質	A2P1-1/2H	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >18 >18 >18	>23 >23 >23 >23	>4 >6 >6 >10	0.5未満 0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満
	3/4硬質	A2P1-3/4H	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6以下	>20 >20 —	>26 >26 >26	>3 >4 —	— — —
	硬質	A2P1-H	0.5以上1.5未満 1.5以上3以下	— —	>27 >27	>3 >4	— —
	圧延のまま	A2P1-R	6以上12未満 12以上25以下	>11 >6	>19 >17	>7 >12	— —
7種	軟質	A2P7-O	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >13 >13 >13	27~35 27~35 27~35 27~35	>15 >18 >18 >18	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下
	1/4硬質	A2P7-1/4H	1.5以上3未満 3以上6以下	>23 >23	>31 >31	>8 >10	1.5以上3未満 3以上6未満
	圧延のまま	A2P7-R	6以上12未満 12以上25以下	>17 >17	>29 >29	>10 >10	— —
8種	軟質	A2P8-O	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >3 >3 >3	9~14 9~14 9~14 9~14	>20 >22 >22 >22	— — — —
	1/2硬質	A2P8-1/2H	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	— >10 >10 >10	>14 >14 >14 >14	>1 >3 >5 >8	— — — —
	硬質	A2P8-H	0.5以上1.5未満 1.5以上3以下	— —	>18 >18	>1 >3	— —
9種	軟質	A2P9-O	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	>7 >7 >7 >7	21~29 21~29 21~29 21~29	>12 >16 >18 >18	— — — —
	1/2硬質	A2P9-1/2H	0.5以上1.5未満 1.5以上3未満 3以上6未満 6以上12以下	>20 >20 >20 >20	>27 >27 <27 >27	>4 >6 >6 >10	— — — —
	硬質	A2P9-1/2H	0.5以上1.5未満 1.5以上3以下	>24 >24	>31 >31	>3 >4	— —
	圧延のまま	A2P9-R	6以上12未満 12以上25以下	>12 >7	>22 >21	>8 >11	— —

(1) 最終の圧延方向に平行に引張試験片を採取する。

(2) 注文者の要求があつた場合に測定する。

第3表 繼目無管・棒・押出形材・リベット材・線・鍛造品の機械的性質の JIS 規格

区分	種類	質別	記号	引張試験			カタサ試験 ブリネルカタサ, 10/500/30	セン断試験 セン断力, kg/mm <sup>2</sup>
				耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %		
継目無管 (JIS H4143)	1種	軟質	A2T1-O	—	18~25	>20	—	—
		硬質	A2T1-H	—	>23	>5	—	—
	2種	軟質	A2T2-O	—	25~33	>20	—	—
		硬質	A2T2-H	—	>30	>4	—	—
棒 (JIS H4163)	1種	製出のまま	A2B1-F	—	>18	—	—	—
		軟質	A2B1-O	—	18~23	>20	—	—
		硬質	A2B1-H	—	>23	—	—	—
	2種	製出のまま	A2B2-F	—	>25	—	—	—
押出形材 (JIS H4163)	1種	軟質	A2B2-O	—	25~33	>16	—	—
		硬質	A2B2-H	—	—	—	—	—
		押出のまま	A2S1-F	>6	>18	>20	—	—
リベット材 (JIS H4166)	2種	押出のまま	A2S2-F	>12	>25	>20	—	—
	7種	押出のまま	A2S7-F	>13	>27	>12	—	—
線 (JIS H4182)	1種	軟質	A2V1-O	—	<23	>25	—	>12
		硬質	A2V1-H	—	>27	—	—	—
鍛造品 (JIS H4131)	2種	軟質	A2F2-O	—	>22	>18 (>12)	>50	—

第4表 溶接棒ならびに電極線の化学成分の規格 (JIS Z3232)

種類	記号	ASTM および AWS相当記号	化 学 成 分, %								
			Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
溶接棒 4種 電極線 4種	R-5154 E-5154	ER5154	3.1~3.9	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.20	<0.20	—	残部
溶接棒 5種 電極線 5種	R-5356 E-5356	ER5356	4.5~5.5	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.50	<0.10	0.06~0.20	—	残部
溶接棒 6種 電極線 6種	R-5556 E-5556	ER5556	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40	<0.25	0.05~0.20	—	残部
溶接棒 7種 電極線 7種	R-5183 E-5183	ER5183	4.3~5.2	0.50~1.0	0.05~0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.25	<0.10	残部

第5表 本邦における展伸材の生産量, (ton)

区分	1種			2種			7種			8種	9種
	昭和36年	昭和37年	昭和38年	昭和36年	昭和37年	昭和38年	昭和36年	昭和37年	昭和38年	昭和38年	昭和38年
板	4310.9	4188.8	6147.6	87.9	6.1	6.0	321.8	260.2	447.8	354.2	—
円板	46.9	51.8	55.8	—	—	—	0.3	—	—	4.5	—
条	84.5	85.0	248.8	7.2	—	—	0.1	0.5	0.2	9.5	—
管	627.5	856.8	1012.6	554.1	1297.7	1958.5	221.4	2.9	15.9	—	—
棒	65.4	151.7	174.2	2373.8	1998.2	2117.7	3.3	1.1	1.5	—	2.7
形	245.2	206.7	336.8	34.9	177.8	48.9	62.7	88.8	141.9	13.4	—
線	219.6	234.8	300.2	788.5	902.4	1141.8	34.8	8.7	18.0	—	—
合計	5600.0	5775.6	8276.0	3846.4	4382.2	5272.9	644.4	362.2	625.3	381.6	2.7

第6表 ASTM および SAE 規格における Al-Mg 合金展伸材の化学成分

材質記号	化 学 成 分, %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5005 <sup>(1)</sup>	0.50~1.1	<0.20	<0.10	<0.20	<0.40	<0.70	<0.25	—	残部
5050 <sup>(1)(2)</sup>	1.0~1.8	<0.10	<0.10	<0.20	<0.40	<0.70	<0.25	—	残部
5052 <sup>(1)(2)</sup>	2.2~2.8	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45		<0.10	—	残部
5056 <sup>(1)</sup>	4.5~5.6	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	—	残部
5083 <sup>(1)(2)</sup>	4.0~4.9	0.30~1.0	0.05~0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.25	<0.15	残部
5086 <sup>(1)(2)</sup>	3.5~4.5	0.20~0.7	0.05~0.25	<0.10	<0.40	<0.50	<0.25	<0.15	残部
5154 <sup>(1)(2)(3)</sup>	3.1~3.9	<0.10	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45		<0.20	<0.20	残部
5183 <sup>(2)</sup>	4.3~5.2	0.50~1.0	0.05~0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.25	<0.15	残部
5252 <sup>(3)</sup>	2.2~2.8	<0.10	—	<0.10	<0.08	<0.10	—	—	残部
5254 <sup>(1)(2)</sup>	3.1~3.9	<0.01	0.15~0.35	<0.05	Si+Fe<0.45		<0.20	<0.05	残部
5257 <sup>(3)</sup>	0.20~0.6	<0.03	—	<0.10	<0.08	<0.10	<0.03	—	残部
5356 <sup>(2)</sup>	4.5~5.5	0.05~0.30	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.50		<0.10	0.06~0.20	残部
5357 <sup>(3)</sup>	0.8~1.2	0.15~0.45	—	<0.20	<0.12	<0.17	—	—	残部
5454 <sup>(1)(3)</sup>	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40		<0.25	<0.20	残部
5456 <sup>(1)(3)</sup>	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40		<0.25	<0.20	残部
5457 <sup>(3)</sup>	0.8~1.2	0.15~0.45	—	<0.20	<0.08	<0.10	—	—	残部
5554 <sup>(2)</sup>	2.4~3.0	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40		<0.25	0.05~0.20	残部
5556 <sup>(2)</sup>	4.7~5.5	0.50~1.0	0.05~0.20	<0.10	Si+Fe<0.40		<0.25	0.05~0.20	残部
5557 <sup>(3)</sup>	0.40~0.8	0.10~0.40	—	<0.15	<0.10	<0.12	—	—	残部
5652 <sup>(1)(2)</sup>	2.2~2.8	<0.01	0.15~0.35	<0.04	Si+Fe<0.40		<0.10	—	残部
5657 <sup>(3)</sup>	0.6~1.0	<0.03	—	<0.10	<0.08	<0.10	<0.03	—	残部

(1) ASTM

(2) ASTM 溶接棒および電極線 (B285)

(3) SAE

第7表 製造区分 (ASTM規格)

区分	規格番号	5005	5050	5052	5056	5083	5086	5154	5254	5454	5456	5652
板	B209	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○
管 (Tube)	B210(縫目無・抽伸)	—	○	○	—	—	—	○	○	—	—	○
	B235(押出)	—	—	○	—	—	—	○	○	○	○	○
	B234(熱交換器用)	—	—	○	—	—	—	—	—	○	—	—
	B307(特殊用途)	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B308(軟質・コイル)	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—
	B313(溶接)	—	○	○	—	—	○	○	—	—	—	—
管 (Pipe)	B241(押出・抽伸)	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○	—
	B345(ガス・油用配管)	—	○	○	—	○	○	○	—	—	○	—
棒・線・形	B211(棒・線)	—	—	○	○	—	—	○	○	—	—	○
	B221(棒・形・押出)	—	—	—	—	○	○	○	—	○	—	○
	B308(形・圧延・押出)	—	—	—	—	○	○	—	—	○	○	—
統	B316(打鍛用)	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	○

(1) 溶接棒および電極線用材質は第6表参照。

めている。1963年改正の際にN5/6合金が削除となり、5083合金と類似の成分範囲をもつN8合金が追加された。すなわち、N8合金はN5/6合金(BS1477-1955, Mg3.5~5.5%)に代ってより厳密な成分範囲を規定したものをという要求と、板(NP5/6)のみでなく多くの展伸材の形態で供給されるようすべきであるとの意見によって規定さ

れたものである<sup>7)</sup>。この合金はかなりの実用期間を経て採用されたようであり、溶接が容易で接手効率が高く、造船・低温用化学装置・自動車関係に使用されている。

BS規格における製造区分と該当規格番号は第9表に示す。なお、Mgを比較的多量に含有したN7合金は改正前の規格とくらべると板・管・棒・線が抹消されている。

第8表 BS 規格における Al-Mg 合金展伸材の化学成分

種類	化 学 成 分, %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
N4	1.7 ~ 2.8	<0.5	<0.25	<0.10	<0.6	<0.5	<0.2	<0.15	残部
N5	2.8 ~ 4.0	<0.6	<0.25	<0.10	<0.6	<0.5	<0.2	<0.15	残部
N6	4.5 ~ 5.5	<1.0	<0.25	<0.10	<0.6	<0.5	<0.2	<0.15	残部
N7	6.5 ~ 7.5	<0.5	<0.25	<0.10	<0.6	<0.5	<0.2	<0.15	残部
N8	4.0 ~ 4.9	0.5~1.0	<0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.2	<0.15	残部

第9表 製造区分 (BS規格)

区分	規格番号	N4	N5	N6	N7	N8
板および条	1470	○	○	○	—	—
厚板	1477	○	—	○	—	○
管	1471	○	○	○	—	—
押出管および形(中空)	1474	○	○	○	—	○
棒および形	1476	○	○	○	—	○
線	1475	○	○	○	—	—
鍛造品	1472	○	○	○	○	○
鍛造紙・ボルト・ネジ材	1473	—	○	○	—	—

## 2.4 DIN 規格

ドイツでは高純度 Al に小量の Mg を添加したものも含めて第10表に示す12種類の合金を DIN 規格で定めており、製造区分および該当規格番号は第11表に示す。

## 2.5 合金の特性

## 2.5.1 機械的性質を向上させた合金

5052 および 5056 合金のように耐食性と機械的性質に重点をおいた一般構造用のものの改良合金として 5083, 5086, 5154, 5456 などがある。すなわち、5154 合金は 5052 と 5056 合金の中間的性能をねらって開発され、JIS 規格の 9 種はこれである。一般に Mg 量が 5% をこえるにつれて熱間

第10表 DIN 規格における Al-Mg 合金展伸材の化学成分

種類	化 学 成 分, %								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
AlMg 1	0.6 ~ 1.2	<0.3	<0.30 <sup>(1)</sup>	<0.05	<0.5	<0.4	<0.2	<0.2	残部
AlMg 2	1.7 ~ 2.4	<0.4	<0.30 <sup>(1)</sup>	<0.05	<0.5	<0.4	<0.2	<0.2	残部
AlMg 3	2.6 ~ 3.3	<0.4	<0.30 <sup>(1)</sup>	<0.05	<0.5	<0.4	<0.2	<0.2	残部
AlMg 5	4.3 ~ 5.5	<0.6	<0.30 <sup>(1)</sup>	<0.05	<0.5	<0.4	<0.2	<0.2	残部
AlMg 7	6.0 ~ 7.2	<0.6	<0.30	<0.05	<0.5	<0.4	<0.2	<0.2	残部
AlMg Mn	1.6 ~ 2.5	0.5 ~ 1.5	<0.30	<0.10	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	残部
A199.9Mg0.5 <sup>(2)</sup>	0.4 ~ 0.6	<0.03	<0.03	<0.01	<0.060	<0.040	<0.05	<0.006	残部
A199.9Mg1 <sup>(2)</sup>	0.8 ~ 1.2	<0.03	<0.03	<0.01	<0.060	<0.040	<0.05	<0.006	残部
A199.9Mg2 <sup>(2)</sup>	1.5 ~ 2.6	<0.03	<0.03	<0.01	<0.060	<0.040	<0.05	<0.006	残部
AlRMg0.5 <sup>(3)</sup>	0.4 ~ 0.6	—	—	<0.003	<0.01	*	<0.01	*	残部
AlRMg1 <sup>(3)</sup>	0.8 ~ 1.2	—	—	<0.003	<0.01	*	<0.01	*	残部
AlRMg2 <sup>(3)</sup>	1.5 ~ 2.0	—	—	<0.003	<0.01	*	<0.01	*	残部

\* Fe+Ti&lt;0.008%

(1) アルマイド装飾用は Cr≤0.05%

(2) Al 99.9% 地金

(3) Al 99.99% 地金

第11表 製造区分 (DIN規格)

区分	規格番号	AlMg 1	AlMg 2	AlMg 3	AlMg 5	AlMg 7	AlMg Mn
板	1745	○	○	○	○	—	○
管	1746	○	○	○	○	○	○
形	1748	○	○	○	○	—	○
棒・線	1747	○	○	○	○	○	○
鍛造品	1749	—	—	○	○	—	—
鋳用棒・線	59675	—	—	○	○	—	—
溶接線	1732	—	—	○	○	—	○

(1) A199.9Mg0.5, A199.9Mg1, A199.9Mg2, AlRMg0.5, AlRMg1, AlRMg2 は板・管・形・棒・線・鍛造品の製造区分が規定されている。

加工性が劣るようになって大板の製作が困難となり、かつ、応力腐食割れをおこしやすくなるが、これらの問題点を克服して商品化したのが 5083, 5086, 5456 の各合金である。

## 2.5.2 耐食性を向上させた合金

Al-Mg 合金は一般に耐食性が良いが、5154 合金を改良した 5254 および 5652 合金は不純物を制限して過酸化水素に対する耐食性を向上させた。5454 合金は 150°C 付近で長時間使用しても応力腐食割れの恐れがない。5083, 5086 および 5154 合金などは応力腐食を考慮して 65°C 以下で使用する必要があり、また、5456-O および -H321 はかなり厳しい条件下でも応力腐食割れがおこらない。

第12表 TIG および MIG 溶接における溶加材の選択 (ASTM, B285)

母材	5456	5454	5154, 5254	5086, 5356	5083	5052, 5652	5005, 5050
5005, 5050	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER4043 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER4043 <sup>(4)</sup>	ER4043 <sup>(3)(4)</sup>
5052, 5652 <sup>(1)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(2)</sup>	ER5356 <sup>(2)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5652 <sup>(2)</sup>	—
5083	ER5183 <sup>(4)(5)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5183 <sup>(4)(5)</sup>	—	—
5086, 5356	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	—	—	—
5154, 5254 <sup>(1)</sup>	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5356 <sup>(2)</sup>	ER5254 <sup>(2)</sup>	—	—	—	—
5454	ER5356 <sup>(4)</sup>	ER5554 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—
5456	ER5556 <sup>(4), (5)</sup>	—	—	—	—	—	—

(1) 母材5652および5254を過酸化水素に対して使用する場合、65°C以下ではR5254、それ以上の温度ではER5652を溶加材として用いる。

(2) ER5154, ER5254, ER5183, ER5356, ER5556 を用いてよい。

(3) 場合によっては母材と同材質でもよい。

(4) ER5356, ER5183, ER5556 を用いてよい。

(5) ER5356は3番目の選択順位とする。

なお、芯材の耐食性を向上させたものとして、アメリカではアルクラッド 5050合金板（芯材 5050 合金、皮板 7072 合金）、アルクラッド 5155 合金板（芯材 5155 合金、皮板 7072 合金）およびアルクラッド 5056 合金棒または線（芯材 5056 合金、表皮 6253 合金）なども商品化している。

### 2・5・3 表面光沢性の良い装飾用合金

高純度 Al は研磨により極めて反射率の高い光沢のあるものが得られるが、軟かいという欠点がある。機械的性質をある程度改良しながら上記の特長を失なわぬ合金として、高純度 Al に小量の Mg を添加したものの 5007, 5008, 5009 などがあり、DIN 規格の AlMg0.5~2 合金なども同様である。なお、最近、クロムメッキした鋼および黄銅板に代るものとして小量の Mg の他に Mn や微量の Cu を添加した 5357, 5457, 5557 合金などが開発され、自動車のモールドやグリルに使用されている。

### 2・5・4 溶接における溶加材

Al-Mg 合金は溶接性が一般に良好であり、第12表は、TIG および MIG 溶接における母材と溶加材の組合せを示す。溶加材は小量の Ti や Be (<0.0008%) を含有して溶接性の向上をはかっている。

## 3. 機械的性質について

### 3・1 化学成分と機械的性質の関係

本誌に昭和36年以降掲載した Al-Mg 合金展伸材<sup>1)</sup>の資料から各軟質板ならびに棒についての実験結果を整理し、横軸に Mg 量をとり、縦軸に各機械的性質をとて両者間の関係を図示すると第1ないし11図のようになる。各図の記号は各合金の化学分析値から第13表に示すように区分した。結果を要約するとつぎのようである。

(1) Mg 量が増加するにつれて引張強さ、耐力、カタサ、セン断力が向上し、しかも、Mn を添加したものは一般に高く、Cr の添加も強度を若干向上させるようである。これは板、棒とも共通であり、散らばりの幅は前者の方が後者より狭い。

(2) 伸びは Mg 量の増加と共に減少するが、その割合が比較的小さい。棒の方が板より大きな値をもつが散らばり

の幅が広い。

(3) シャルピー衝撃値は Mg 3% 以上になるとしだいに低下する。ただし、これは Mn を含有したものについての傾向であって、Mn を含有しないと Mg 5% をこえても破断せずに曲がり、見掛けの衝撃値は第6図に見られるように Mg 量の増加につれて大きくなる。

(4) Mg 量と疲労強度（平滑、10<sup>7</sup>回）の関係は(1)項の引張強さの場合と全く類似であるが、切欠がある場合は前者におけるほど著しい疲労強度の向上が見られない。3% 食塩水中における腐食疲労強度も同様な傾向をもち、およそ 5kg/mm<sup>2</sup> 以下である。

(5) エリクセン値は Mg 量の増加につれて低くなり、Mn を含有したものはしないものとくらべて低い傾向をもつ。180° 曲げ試験内側半径は Mg 量とともに大きくなる。

### 3・2 機械的性質相互間の関係

軟質板、安定化処理板 (150°C × 3hr)<sup>1)</sup>、圧延板、押出および軟質棒についての実験結果から機械的性質相互間の関係を整理し、第12ないし26図に示す。結果を要約するとつぎのようである。

(1) 引張強さとブリネルまたはビッカースカタサの間ににはそれぞれ直線的関係が成立する。ただ、第14図に見られるように軟質板と安定化処理および圧延板とでは両者間の関係に差があることに注意すべきであり、これは第16図の引張強さとスーパーヒシャルロックウェルカタサの関係でも示された。

(2) シャルピー衝撃値は伸びまたは引張強さと明らかな関係がない。ただ、伸びが多いものは破断しない場合が多く、また、引張強さが 30kg/mm<sup>2</sup> 以上になると高い値をもつものほど衝撃値が低い傾向が見られる。

(3) 疲労強度は引張強さが高くなるにつれて向上するが、切欠がある場合と 3% 食塩水中ではその割合が小さい。平滑材の疲労比は 0.4~0.7 である。

(4) エリクセン値は伸びが大きいほど高い値をもつが、幅がかなり広い。180° 曲げ試験内側半径は伸びが小さいほど大きい傾向をもつ。

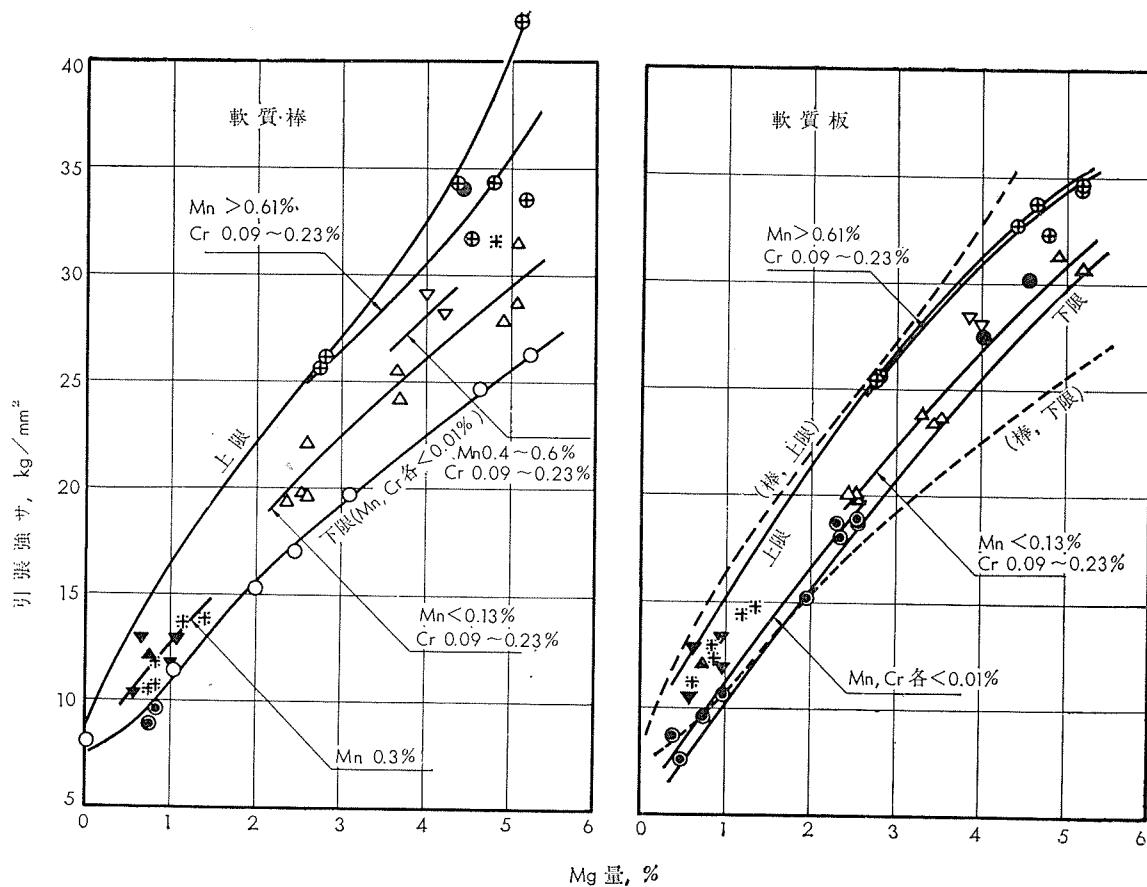
(5) なお、カタサ間の関係を第24ないし26図に示した。

第13表 記号の説明

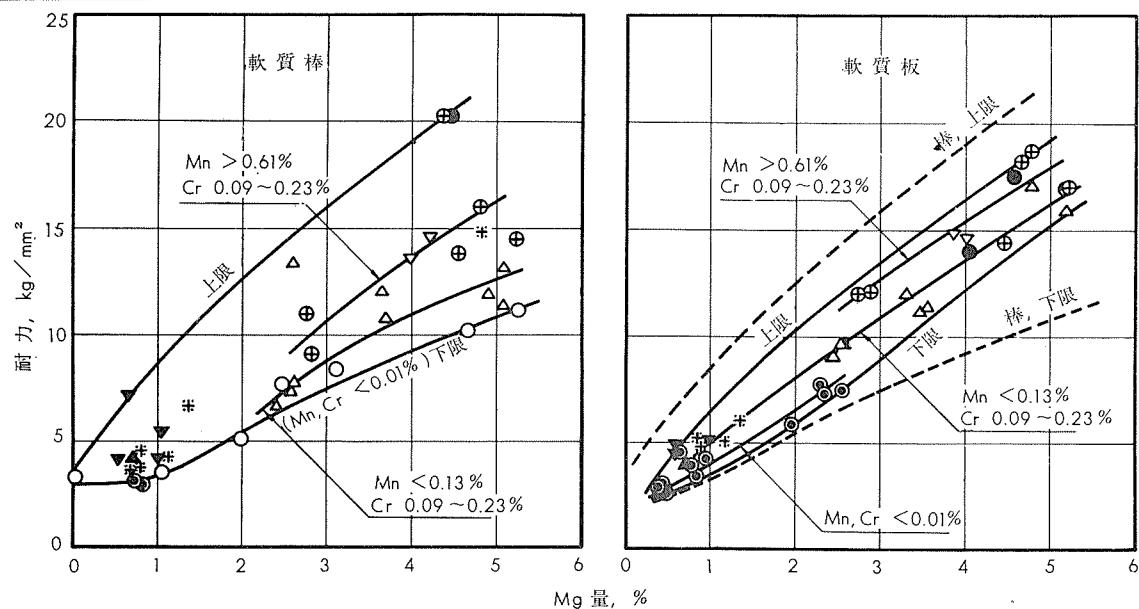
記号	区分	合	金
○	Al-Mg <sup>(1)</sup>	(AlにMg単独添加、別の実験結果より引用)	
●	Al-Mg	5007, 5008, 5009, 5152(板), 5252, 5257, X5405, 5657	
▲	Al-Mg-Mn(<0.1%)	5205	
▲	Al-Mg-Mn(およそ0.3%)	5357, 5457, X5557, 5957	
●	Al-Mg-Mn(>0.5%)	5083(板, 7種を含む), 5086	
△	Al-Mg-Mn(>0.13%) —Cr(0.09~0.23%)	5052, 5056, 5152, 5154, 5254, 5652	
▽	Al-Mg-Mn(0.4~0.6%) —Cr(0.09~0.23%)	5086, 5155	
⊕	Al-Mg-Mn(>0.61%) —Cr(0.09~0.23%)	5083(7種の棒を含む), 5084, 5183, 5454, 5456, 5554, 5556(板)	
※	Al-Mg-(その他) <sup>(2)</sup>	X5002(Cu), 5005(不純物Fe), 5050(不純物Fe), X5184(Zn), 5356(Ti), 5757(Cu), 5857(Cu)	

(1) 軟質棒

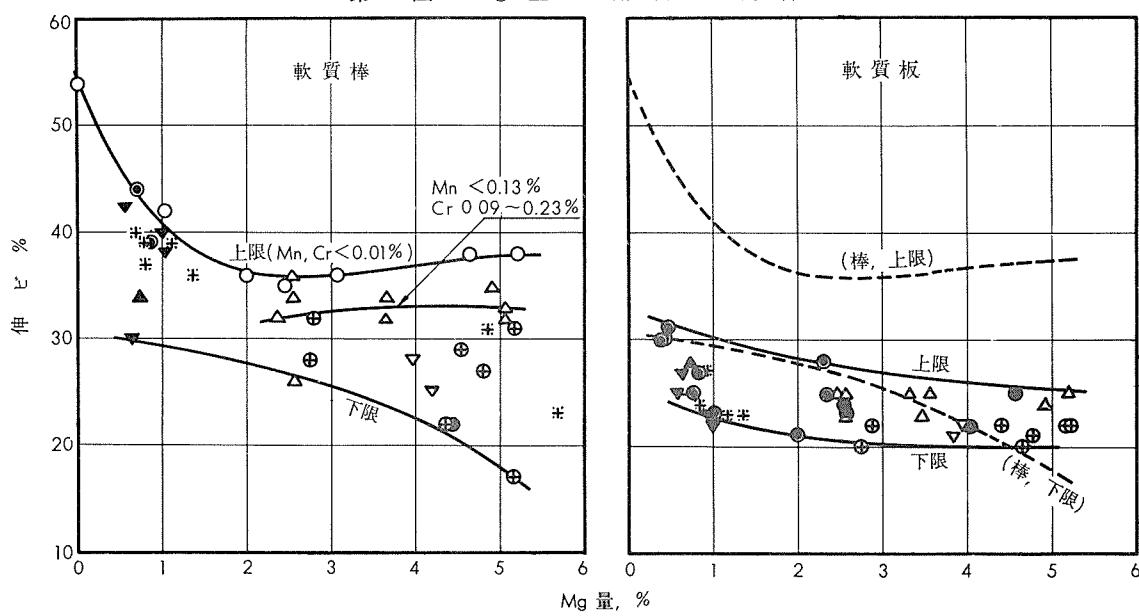
(2) 合金の項目の( )内は添加物を示す。



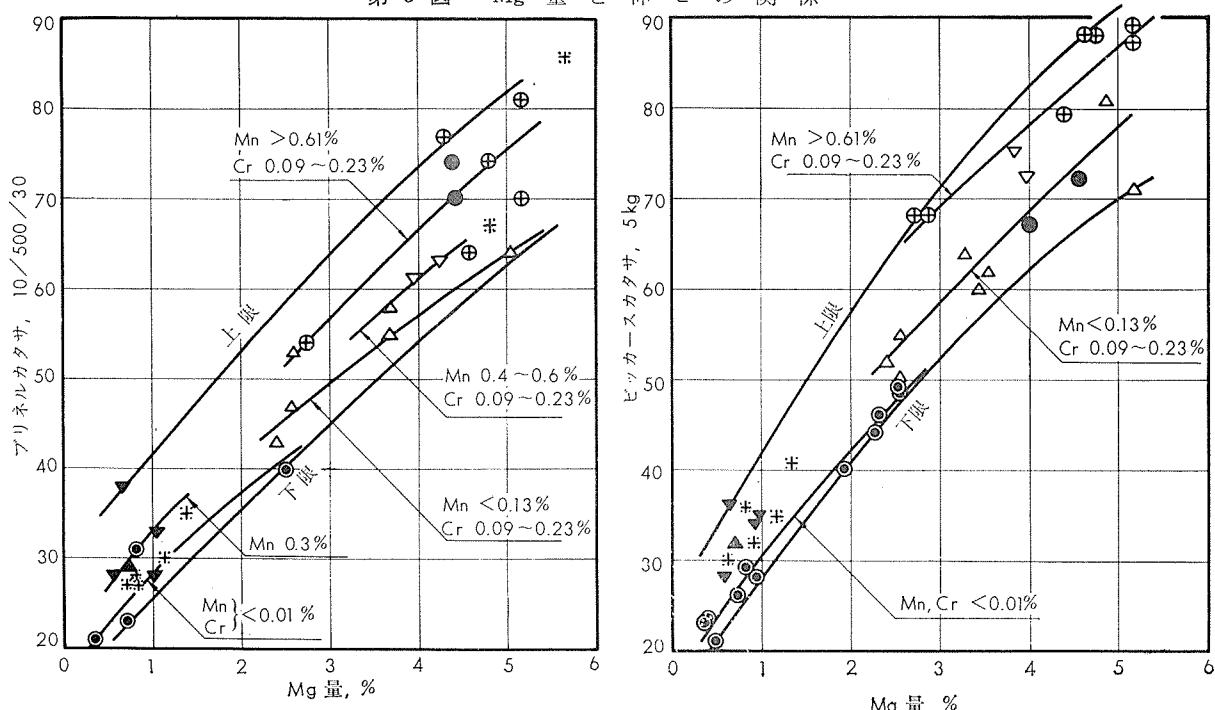
第1図 Mg量と引張強さの関係



第2図 Mg量と耐力の関係

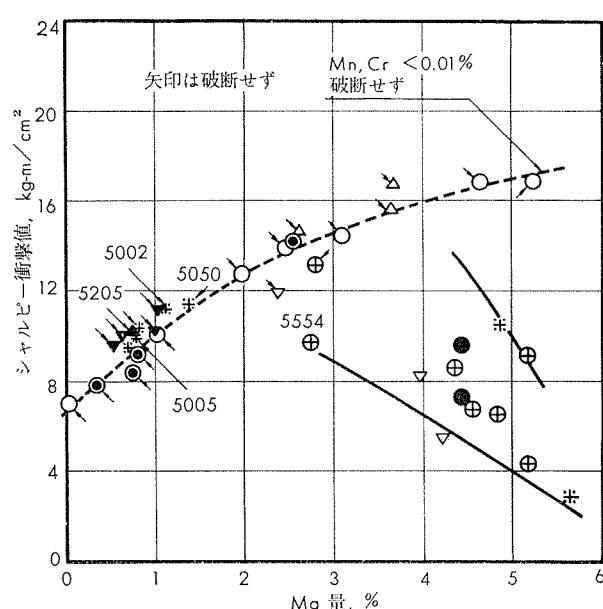


第3図 Mg量と伸びの関係

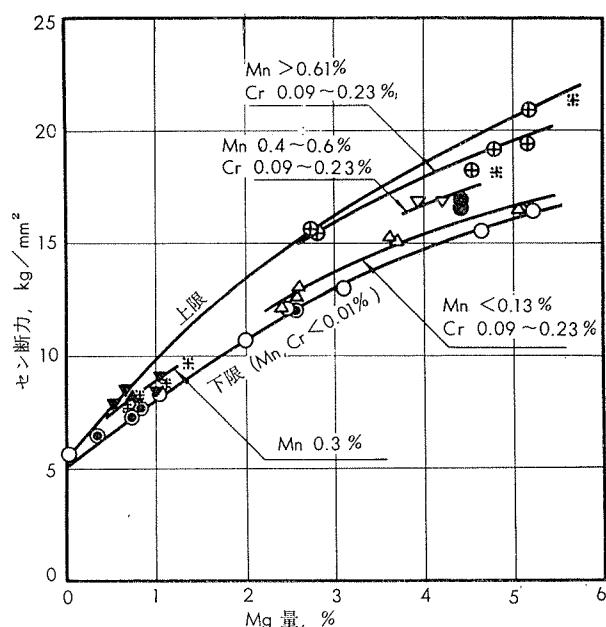


第4図 Mg量とブリネルカタサの関係(軟質棒)

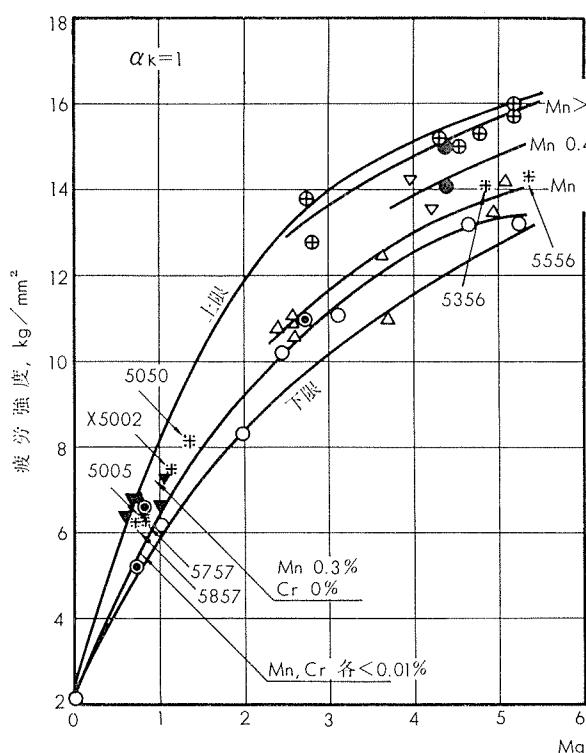
第5図 Mg量とビッカースカタサの関係(軟質板)



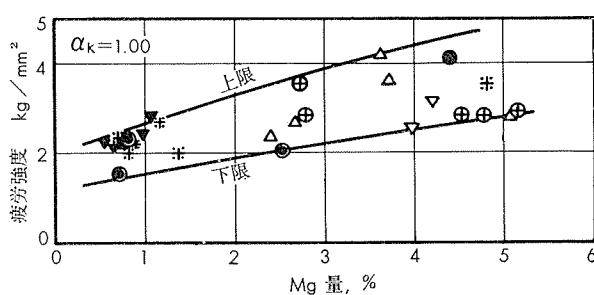
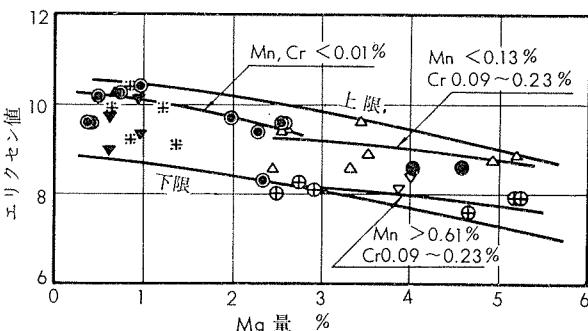
第6図 Mg量とシャルピー衝撃値の関係(軟質棒)



第7図 Mg量とセン断力の関係(軟質棒)

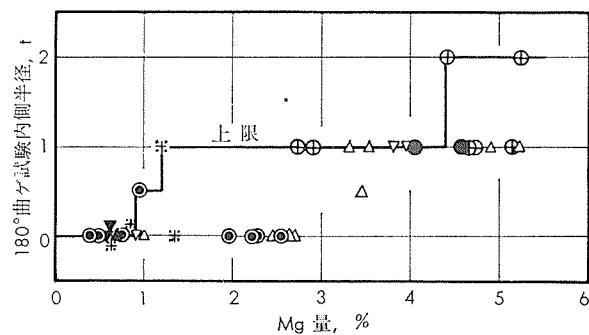


第8図 Mg量と疲労強度(N=10⁷回)の関係(軟質棒)

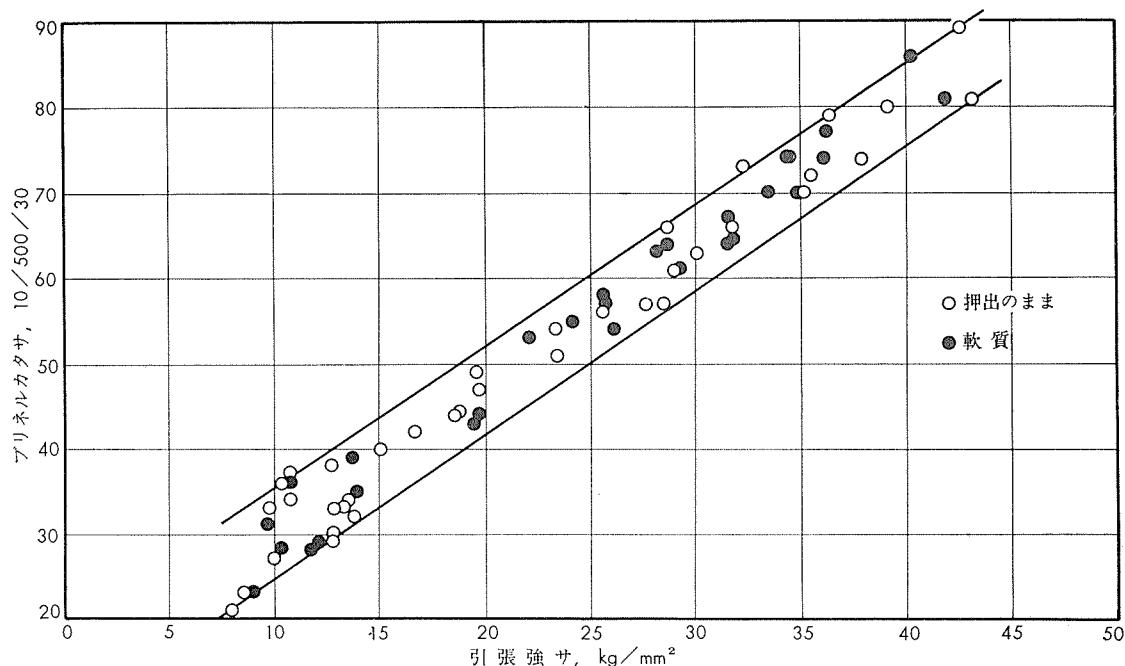


第9図 Mg量と3%食塩水中における腐食疲労強度(N=10⁷回)の関係(軟質棒)

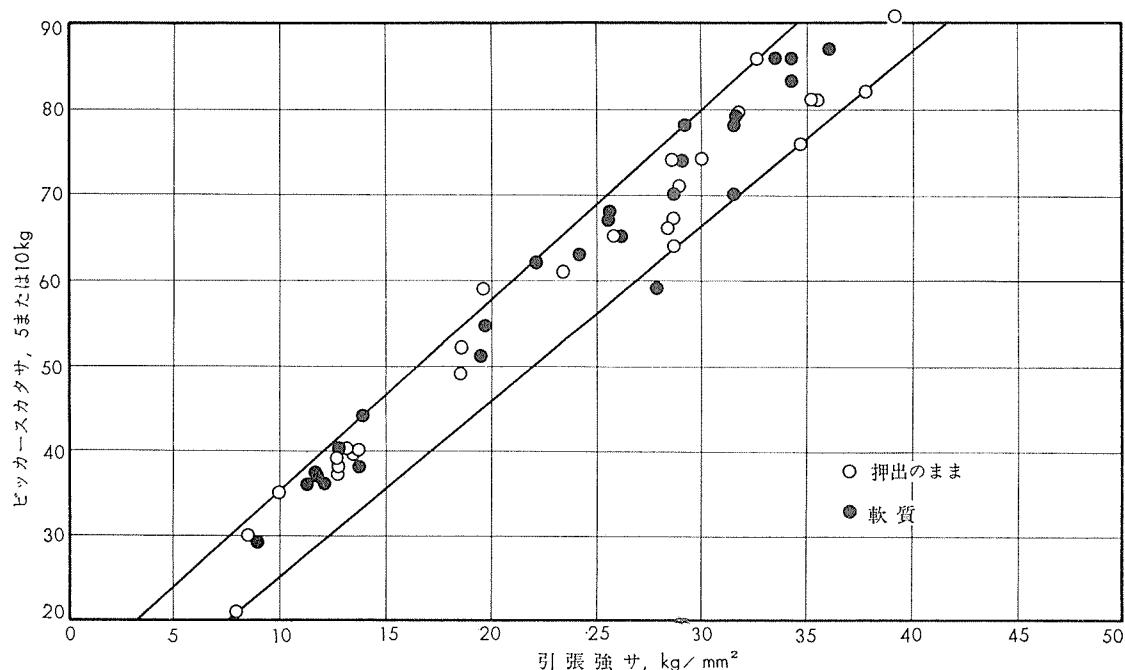
第10図 Mg量とエリクセン値の関係(軟質板)



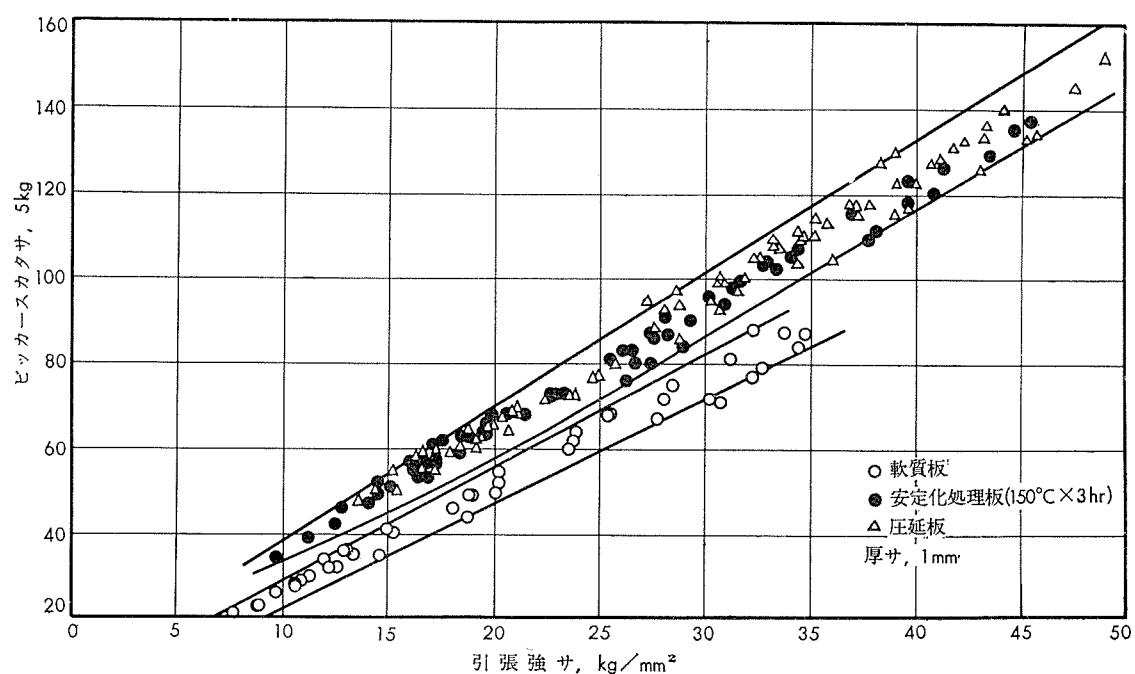
第11図 Mg量と180°曲げ試験内側半径の関係（軟質板）



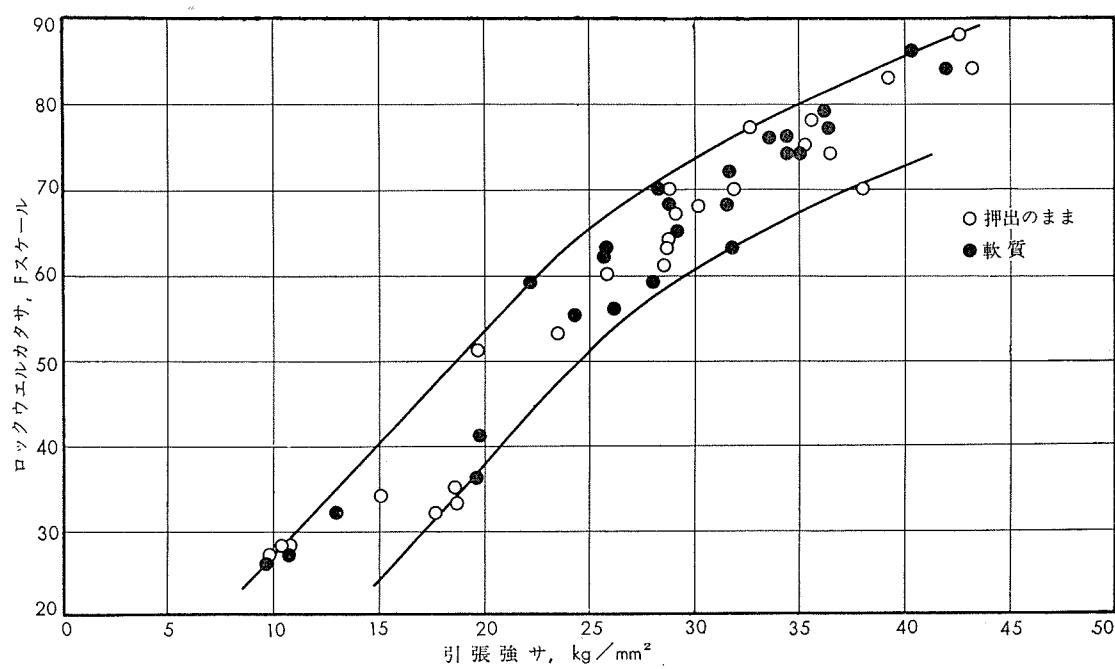
第12図 引張強さとブリネルカタサの関係（棒）



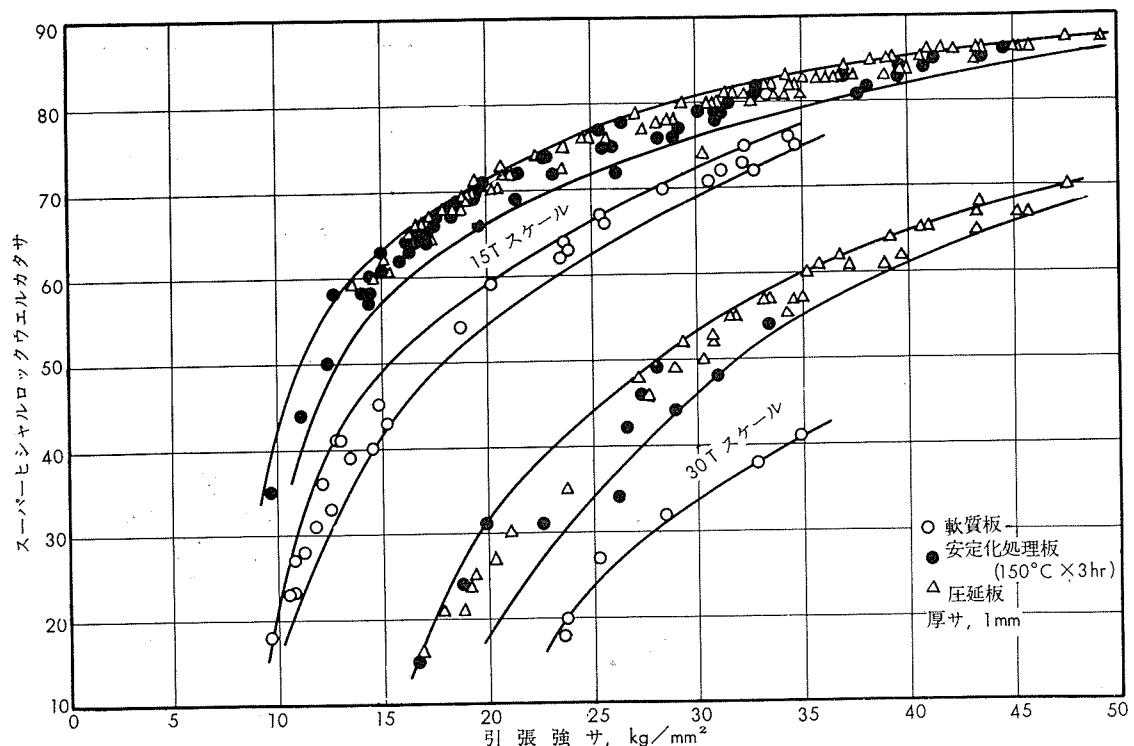
第13図 引張強さとピッカースカタサの関係（棒）



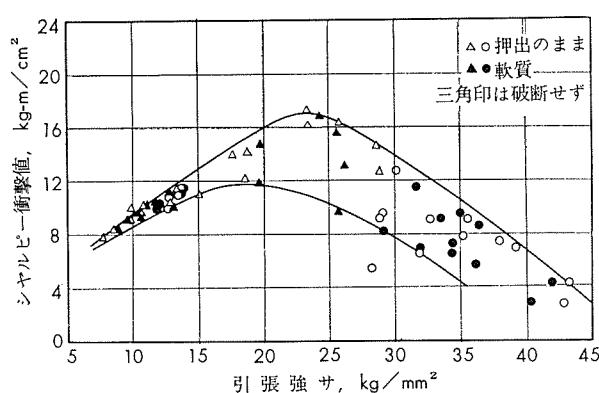
第14図 引張強さとピッカースカタサの関係(板)



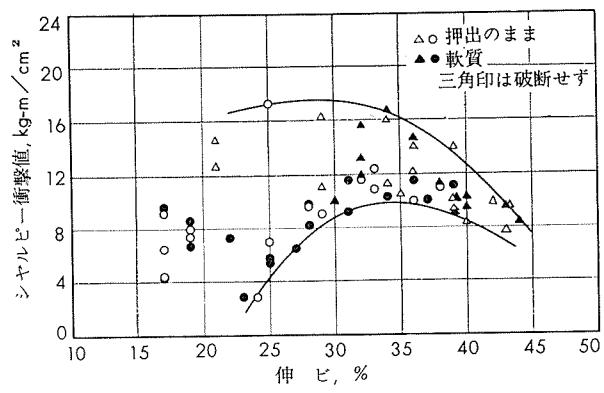
第15図 引張強さとロックウェルカタサの関係(棒)



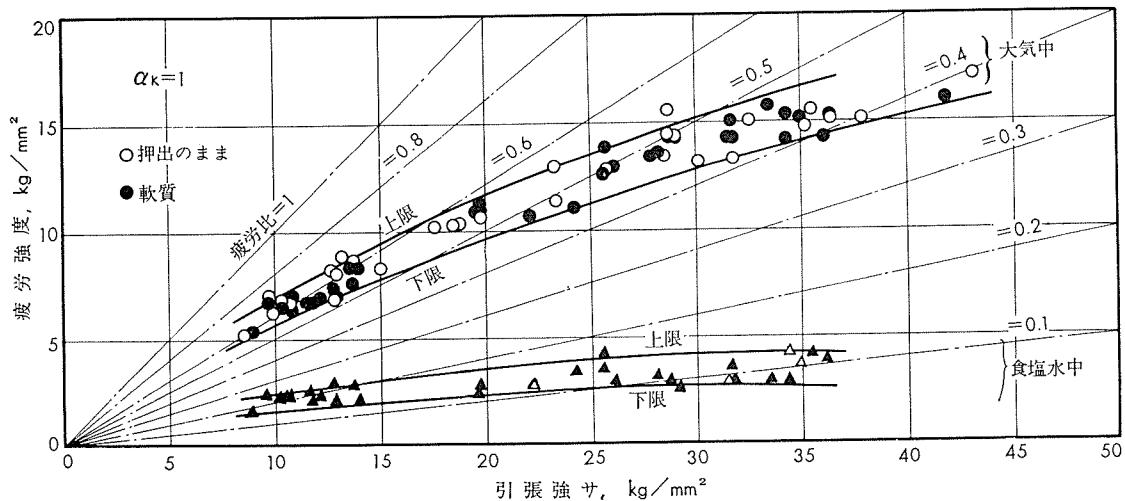
第16図 引張強さとスーパー・ヒ・シャルロックウェルカタサの関係(板)

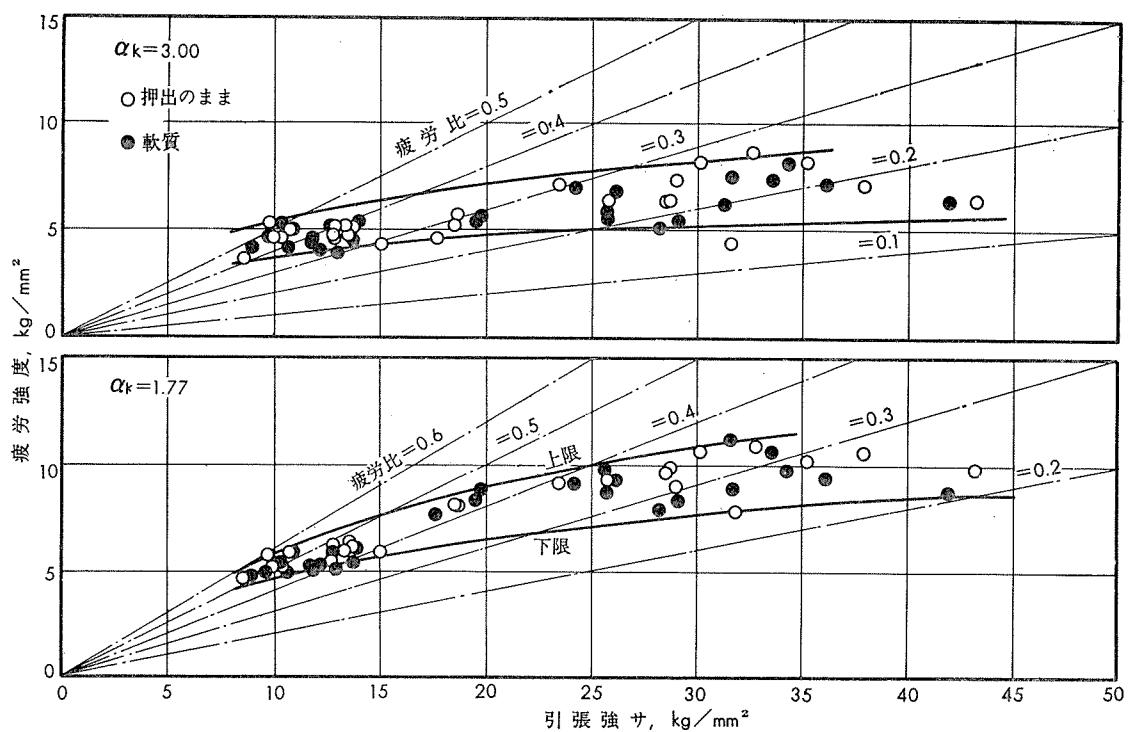
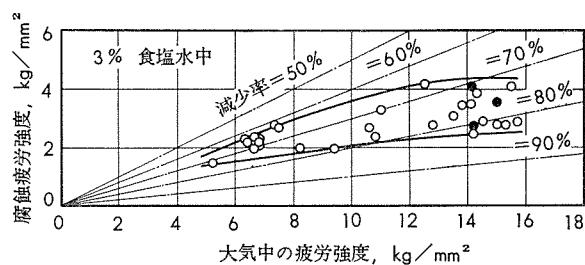
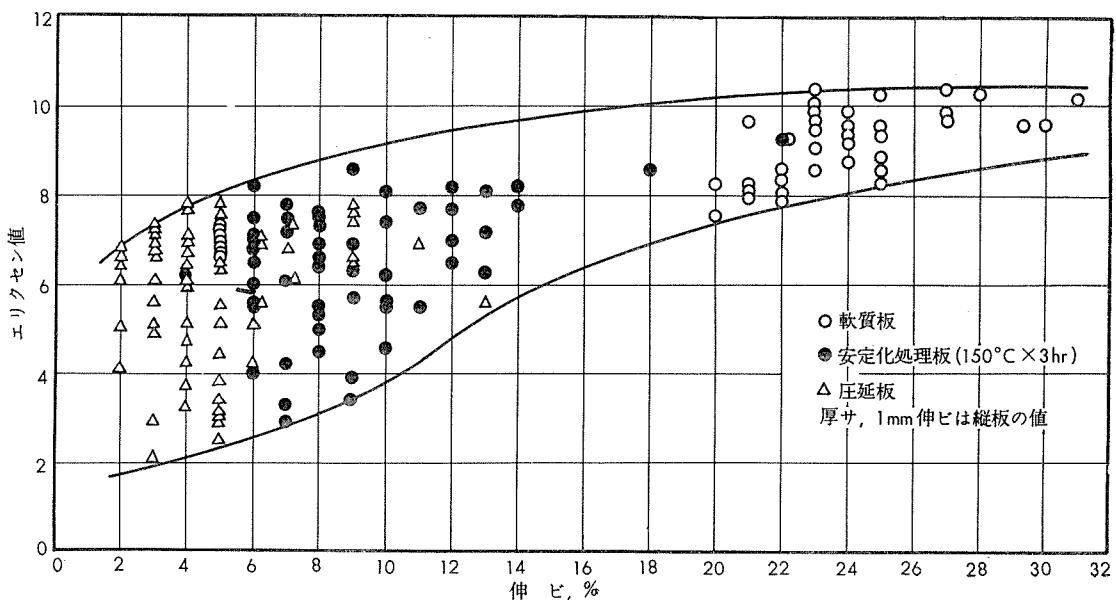


第17図 引張強さとシャルピー衝撃値の関係(棒)

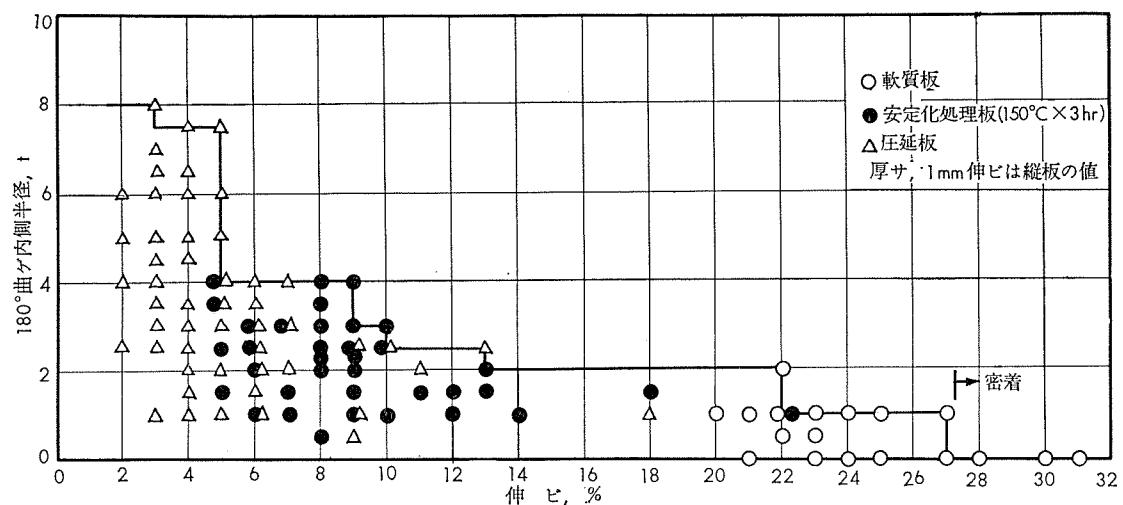


第18図 伸びとシャルピー衝撃値の関係(棒)

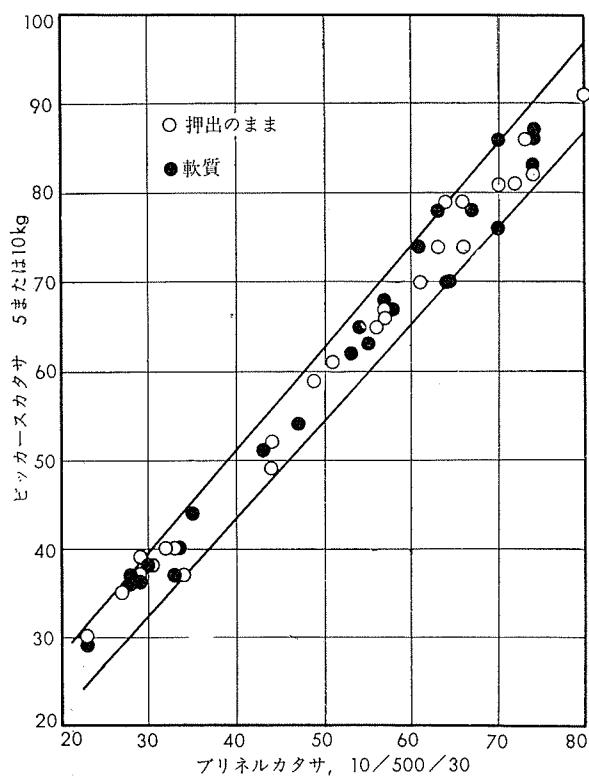
第19図 引張強さと疲労強度(平滑材, N=10<sup>7</sup>回)の関係(棒)

第20図 引張強さと切欠疲労強度 ( $N=10^7$ 回) の関係(棒)第21図 大気中の疲労強度と3%食塩水中における腐食疲労強度 ( $N=10^7$ 回) の関係(軟質棒)

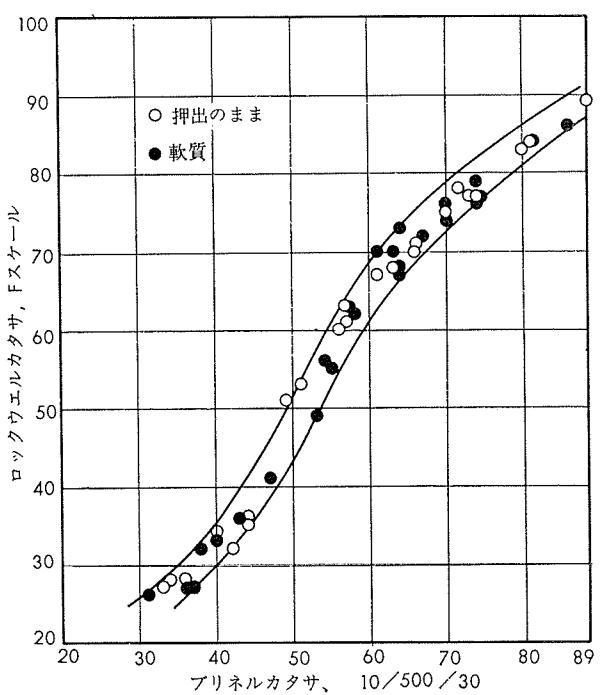
第22図 伸びとエリクセン値の関係(板)



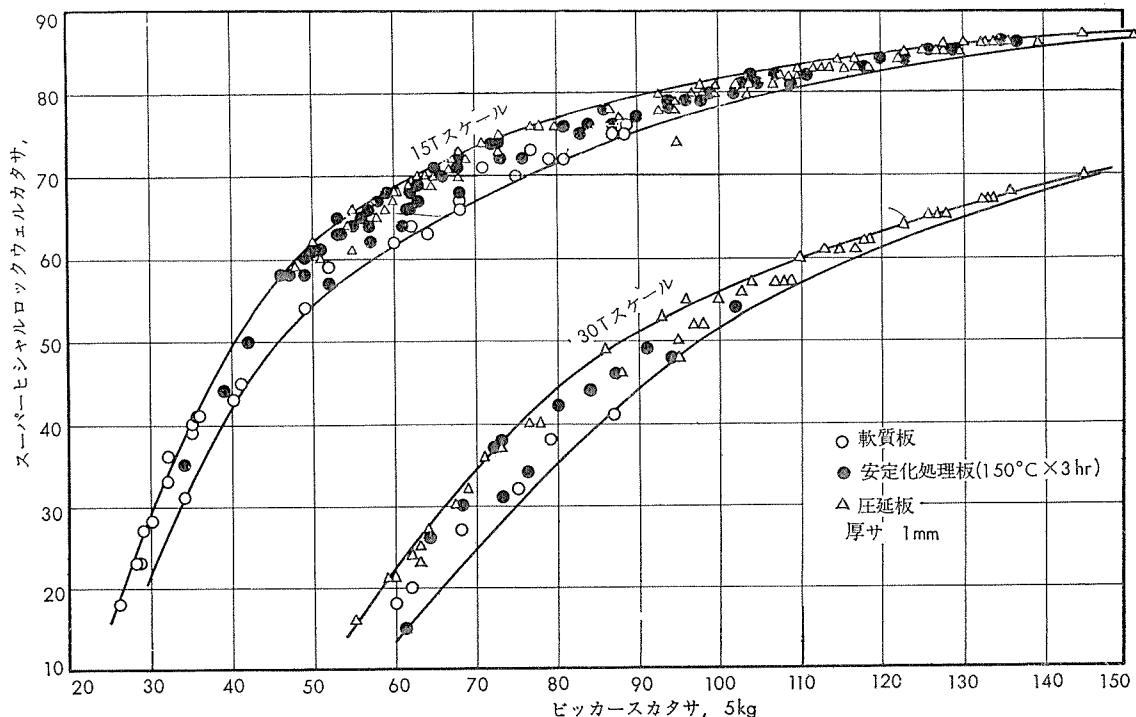
第23図 伸びと180°曲げ試験内側半径の関係(板)



第24図 ブリネルカタサとビッカースカタサの関係(棒)



第25図 ブリネルカタサとロックウェルカタサの関係(棒)



第 26 図 ピッカースカタサとスーパー・ヒ・シャルロック・ウェルカタサの関係(板)

#### 4. 結 語

Al-Mg 合金展伸材の各国の規格、合金の特性などを簡単に述べ、35材質についての実験結果から Mg 量と機械的性質の関係および機械的性質相互間の関係を示した。各國から化学成分または引張性質が既知であればおよその性能が判るが、各詳細な点は既報の資料を参考いただきたい。<sup>1)</sup>  
<sup>11, 12)</sup> また、低温の機械的性質に関しては別に報告したので、今回は省略したしだいである。

#### 文 献

- 1) 竹内、田中：本誌、  
2 (昭36), No. 4, 77, 耐食アルミニウム合金7種
- 3 (昭37), No. 3, 117, 耐食アルミニウム合金1種および2種
- 3 (昭37), No. 4, 67, 5083 および 5086 合金
- 4 (昭38), No. 1, 72, 5152, 5652, 5356, 5456 および 5556 合金
- 4 (昭38), No. 2, 62, 5154, 5254, 5454 および 5554 合金
- 4 (昭38), No. 3, 90, 5357 合金
- 4 (昭38), No. 4, 74, 5005, 5205 および X5405 合金
- 5 (昭39), No. 1, 80, 5457, X5557, 5657, 5757, 5857 および 5957 合金
- 5 (昭39), No. 2, 76, X5002, 5007, 5008, 5009 および 5050 合金
- 5 (昭39), No. 3, 74, X5084, 5155, 5183, X5184, 5252 および 5257 合金
- 2) 軽金属圧延工業会：軽金属圧延工業統計年報（昭38）
- 3) 例えば  
Alcoa 社: Alcoa Aluminum Handbook (1962)  
Reynolds 社: Aluminum Data Book (1961)
- 4) ASTM Standards 1961 年版より引用
- 5) SAE Handbook (1964), J455b
- 6) Metal Industry Handbook and Directory (1964) より引用
- 7) E. Elliott: Metallurgia, 68 (1963), 409, 197
- 8) 1963年までの改正分を含む
- 9) Modern Metals, 15 (1959), 1, 40
- 10) R. T. Myer, D. R. Cheyney : Materials in Desig. Eng., 50 (1959), 7, 91
- 11) 竹内、田中：本誌、2 (昭36), No. 3, 78
- 12) 田中：本誌、5 (昭39), No. 2, 56

R-49

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 5, No. 4, Oct. 1964

---

アルミニウム合金6061, 6062, X6064 および  
X6161 の機械的性質(データ・シート)

竹内勝治司  
田中英司

住友軽金属工業株式会社

## TECHNICAL DATA SHEET

(5-4.1)

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

## および X6161 の機械的性質 (1)

## 1. 棒

第 1 表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %								
		Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
6061	成分範囲 <sup>1)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.35	<0.7	<0.15	<0.25	—	残
	試 材 <sup>4)</sup>	1.01	0.56	0.32	0.27	0.59	0.03	0.03	0.01	残
6062	成分範囲 <sup>2)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.04 ~ 0.14	<0.7	<0.15	<0.25	<0.15	残
	試 材 <sup>4)</sup>	1.02	0.55	0.31	0.12	0.52	0.01	0.03	0.01	残
X6064	成分範囲 <sup>3)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	<0.03	<0.50	<0.03	<0.10	—	残
	試 材 <sup>5)</sup>	1.01	0.53	0.28	<0.01	0.28	<0.01	0.01	0.01	残
X6161	成分範囲 <sup>3)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.35	<0.10	<0.15	<0.25	<0.15	残
	試 材 <sup>6)</sup>	1.01	0.59	0.29	0.29	0.08	<0.01	0.01	<0.01	残

1) 成分範囲は JIS H4163 による。

2) 成分範囲は SAE J455b に記されている値を示す。

3) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book (1951) に記されている値を示す。

4) Al 地金は純度 99.3% のものを使用した。

5) Al 地金は純度 99.5% のものを使用した。

6) Al 地金は純度 99.9% のものを使用した。

第 2 表 6061, 6062, X6064 および X6161 棒の機械的性質<sup>1)</sup>

材 質	寸法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>2)</sup>					カ タ サ <sup>3)</sup>			セン断力 <sup>4)</sup> (13mm $\phi$ ) kg/mm $^2$	シャルビー 衝撃 値 (JIS3号), kg·m/cm $^2$
			耐 力, kg/mm $^2$	引張強サ, kg/mm $^2$	真破断強サ, kg/mm $^2$	伸 ピ , %	絞 リ , %	ブリネル 10/500 /30	ピッカ ース, 5kg	ロック ウェル		
6061	0	16.7	400°C徐冷	(-) 5.3	(<16) 11.3	(-) 27.3	(>16) 32	(-) 63	(-) 30	(-) 37	(-) 一	(-) 8.8 5.4
	T4	20	520°C水冷	(>11) 11.9	(>18) 24.3	(-) 42.5	(>16) 33	(-) 51	(-) 65	(-) 79	F71	(-) 17.1 5.4
	T6	20	520°C水冷後 175°C×8hr空冷	(>24) 26.6	(>26) 30.7	(-) 47.4	(>10) 19	(-) 46	(-) 95	(-) 114	B59	(-) 19.1 3.0
6062	0	16.7	400°C徐冷	(<11.3) 4.3	(<15.5) 12.2	(-) 25.5	(>16) 34	(-) 65	(-) 27	(-) 33	(-) 一	(-) 8.4 8.0 <sup>5)</sup>
	T4	20	520°C水冷	(>11.3) 11.6	(>18.3) 23.5	(-) 43.9	(>16) 33	(-) 57	(-) 64	(-) 78	F69	(-) 16.4 6.4
	T6	20	520°C水冷後 175°C×8hr空冷	(>24.6) 27.2	(<26.7) 30.9	(-) 45.8	(>10) 18	(-) 44	(-) 92	(-) 113	B60	(-) 19.6 3.0
X6064	0	16.7	400°C徐冷	4.2	12.3	25.6	34	64	27	33	—	8.7 9.6 <sup>6)</sup>
	T4	20	520°C水冷	12.4	25.1	42.5	32	47	64	83	F73	17.1 5.2
	T6	20	520°C水冷後 175°C×8hr空冷	27.1	31.6	48.0	20	45	91	117	B61	19.6 4.7
X6161	0	16.7	400°C徐冷	4.1	12.1	31.6	39	75	27	33	—	9.6 10.2 <sup>6)</sup>
	T4	20	520°C水冷	12.5	23.6	48.8	38	59	66	84	F70	17.6 9.5
	T6	20	520°C水冷後 175°C×8hr空冷	28.5	31.3	49.1	20	45	96	122	B64	20.3 7.0

1) 試験片各4~5本の平均値。20kg 鋳塊 (200mm $\phi$ ) を 20mm $\phi$  に押出し、16.7mm $\phi$  はそれを抽伸した。

2) JIS Z2201, 4 号試験片。( ) 内は規格値 (6061 は JISH4163, 6062 は SAE J457b) を示す。応力一伸ビ線図の各 1 例は第 1~3 図参照。

3) 断面のカタサを示す。

4) セン断ジグは JIS H4167, 2 面セン断ジグに準じるものを使用した。

5) 試験片は破断せず。

# TECHNICAL DATA SHEET

(5-4.2) (356)

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064 および X6161 の機械的性質 (2)

第3表 疲労強度、切欠係数および3%食塩水中的腐食疲労強度

材質	切欠底の丸み, $\rho$ , mm	形状係数, $\alpha_k$	疲労強度, <sup>1)</sup> kg/mm <sup>2</sup>			切欠係数, $\beta_k$			3%食塩水中的疲労強度 <sup>1),5)</sup> kg/mm <sup>2</sup>		
			10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回
6061	T4	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	17.6	13.0	11.0	—	—	—	—	—
		$\infty$	1 <sup>2)</sup>	20.3	14.0	10.9	1	1	1	14.9 (26.6)	9.2 (34.3)
	T6	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	15.6	10.5	8.4	1.30	1.33	1.30	—	4.3 (60.5)
		0.30	3.00 <sup>4)</sup>	13.3	8.5	6.9	1.53	1.65	1.58	—	—
6062	T4	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	17.2	12.9	10.5	—	—	—	—	—
		$\infty$	1 <sup>2)</sup>	21.3	15.4	11.1	1	1	1	14.3 (32.9)	8.0 (48.1)
	T6	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	14.6	10.7	7.8	1.46	1.44	1.42	—	4.4 (60.4)
		0.30	3.00 <sup>4)</sup>	—	8.5	5.8	—	1.81	1.91	—	—
X6064	T4	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	17.5	13.7	11.0	—	—	—	—	—
		$\infty$	1 <sup>2)</sup>	19.5	14.6	11.0	1	1	1	—	6.5 (55.5)
	T6	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	14.2	10.1	8.2	1.37	1.45	1.34	—	3.4 (69.1)
		0.30	3.00 <sup>4)</sup>	12.0	8.1	9.1	1.63	1.80	1.55	—	—
X6161	T4	$\infty$	1 <sup>2)</sup>	17.8	13.5	11.4	—	—	—	—	—
		$\infty$	1 <sup>2)</sup>	20.6	15.7	12.5	1	1	1	—	6.6 (58.0)
	T6	1.25	1.77 <sup>3)</sup>	14.8	10.5	7.2	1.39	1.50	1.74	—	3.1 (75.2)
		0.30	3.00 <sup>4)</sup>	—	8.6	6.4	—	1.83	1.95	—	—

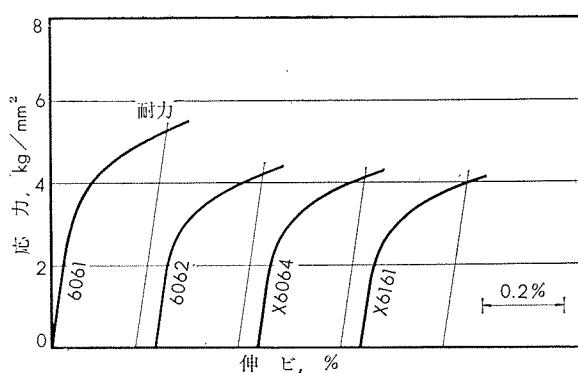
1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700rpm) による。S-N 曲線は第4~7図に参照。

2) 10mm $\phi$  標準試験片。

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

4) 60°-V型環状切欠試験片 (同左)。

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



第1図 軟質棒の応力一伸び線図

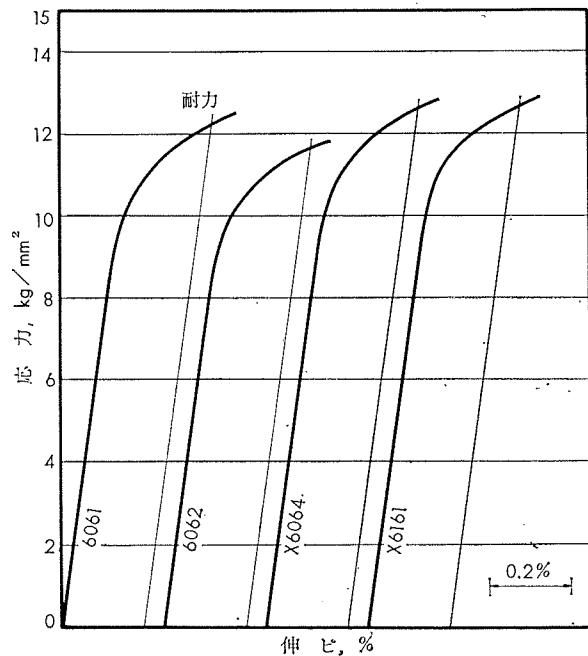
(昭和39年10月)

**住友軽金属工業株式会社**

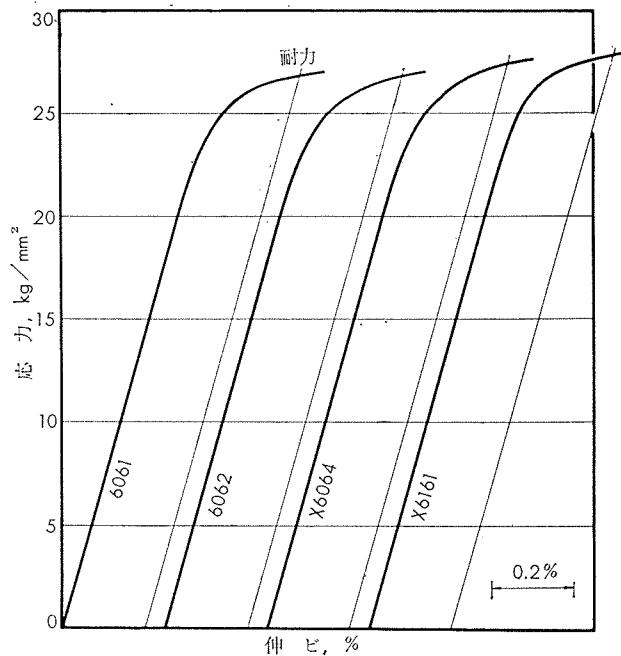
研究部 竹内勝治  
田中英司

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

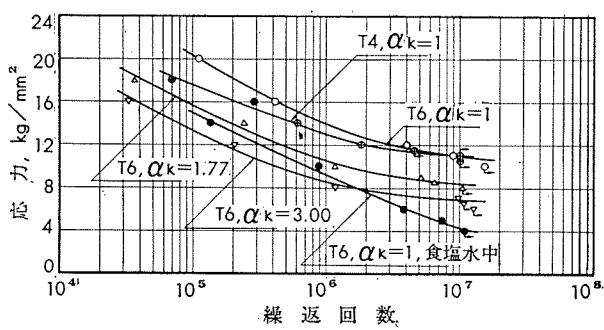
## および X6161 の機械的性質 (3)



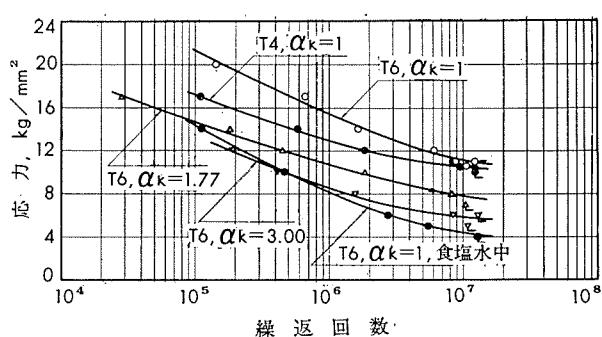
第2図 T4棒の応力一伸び線図



第3図 T6棒の応力一伸び線図



第4図 6061棒のS-N曲線

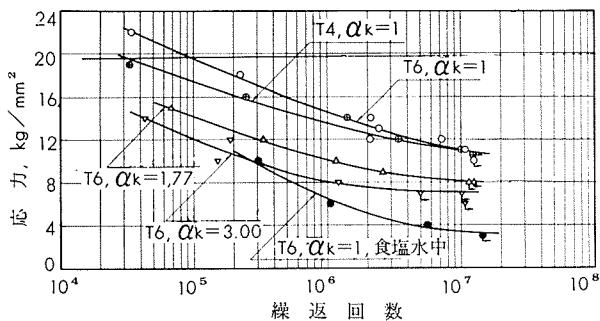


第5図 6062棒のS-N曲線

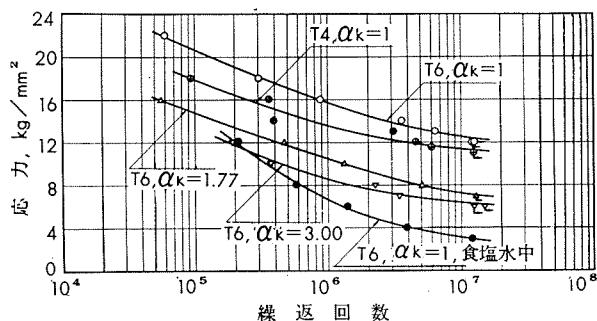


## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

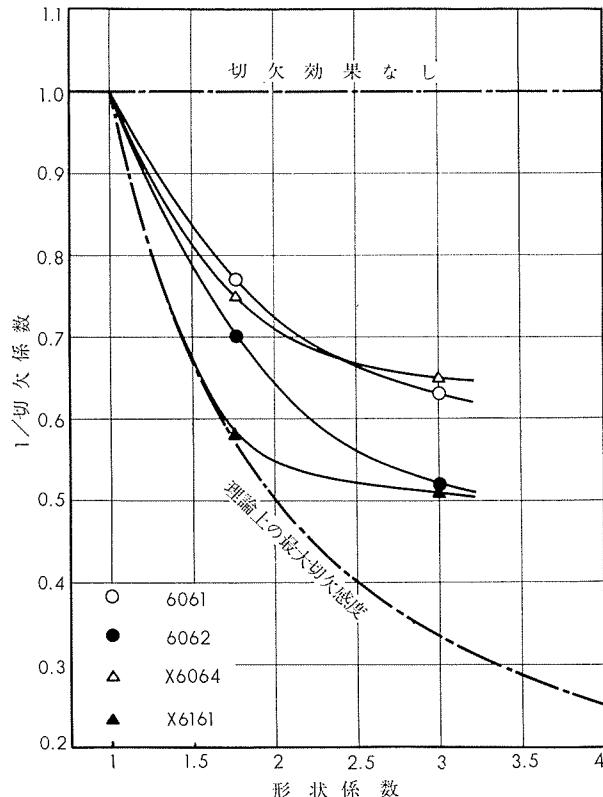
### および X6161 の機械的性質 (4)



第6図 6064棒のS-N曲線



第7図 X6161棒のS-N曲線



第8図 T6棒の切欠感度の比較（繰戻数 $10^7$ ）

第4表 6061-T4 および-T6 棒の疲労強度の散らばり

処理	番号	寸法, mm $\phi$	引張性質およびカタサ				疲労強度, <sup>1)</sup> kg/mm <sup>2</sup>		
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	ブリネルカタサ, 10/500/30	10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回
T4 <sup>a)</sup>	1	24	14.9	23.7	31	72	15.9	11.7	10.1
	2	19	17.6	25.8	31	67	17.3	13.3	11.6
	3	22	16.1	22.0	18	—	18.5	13.6	10.9
	4	20	12.6	23.6	30	58	16.0	11.9	10.5
	5	20	11.2	22.6	32	64	16.3	12.2	11.5
	6	20	11.8	22.4	31	67	15.7	12.6	11.6
	7	18	11.4	20.7	31	60	16.0	13.4	11.8
	8 <sup>b)</sup>	20	11.9	24.3	33	65	17.6	13.0	11.0
T6 <sup>d)</sup>	1	24	27.7	30.6	19	93	18.7	13.7	11.1
	2	20	28.1	31.0	18	88	20.7	14.6	11.4
	3	20	25.0	28.8	22	89	20.2	15.0	13.2
	4	18	26.5	31.3	22	92	19.6	14.7	12.2
	5 <sup>c)</sup>	20	26.6	30.7	19	94	20.3	14.0	10.9

1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700rpm) による。試験片は 10mm $\phi$  標準試験片。

2) 第4表より引用した。

3) 第9図, 第10図参照。第11図, 第12図参照。

(昭和39年10月)

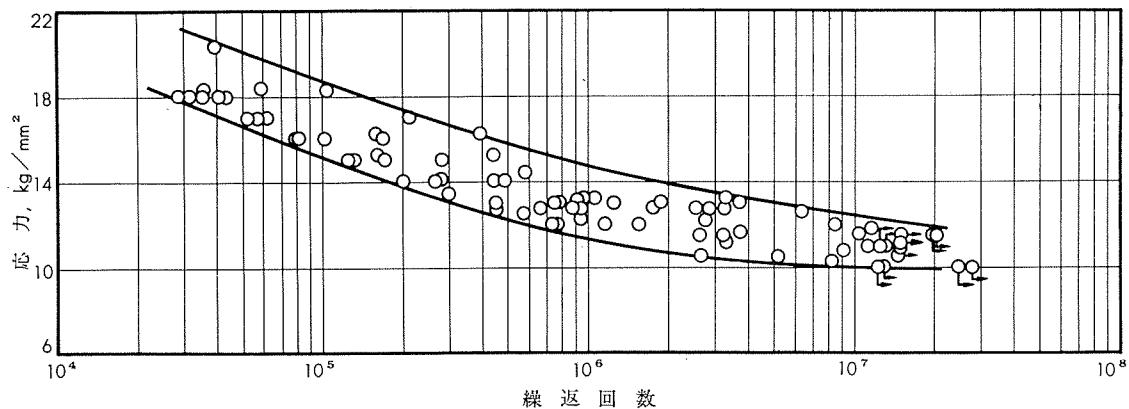


住友軽金属工業株式会社

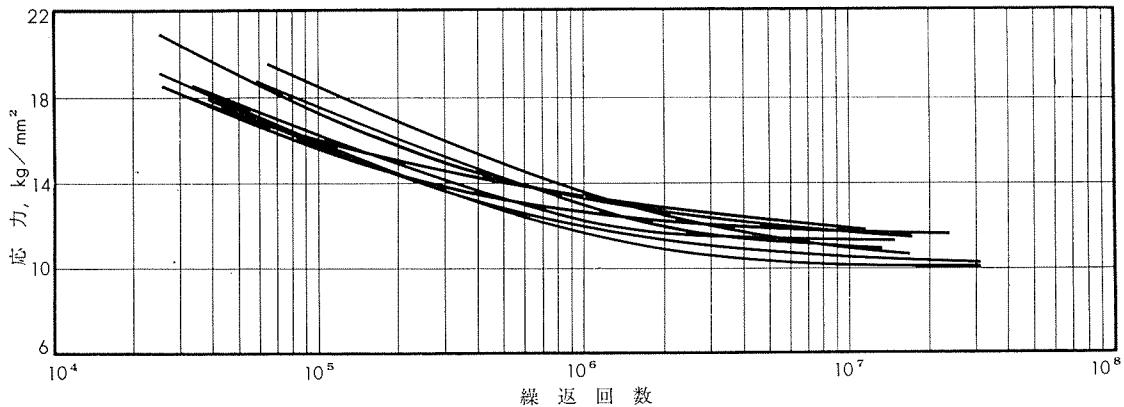
竹内勝治  
研究部  
田中英司

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

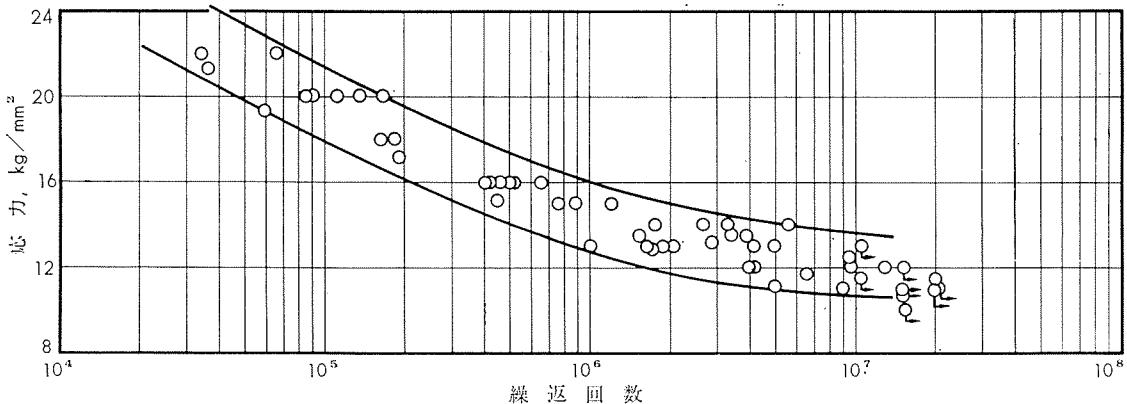
## および X6161 の機械的性質 (5)



第9図 6061-T4棒S-N曲線の実験点の散らばりの幅



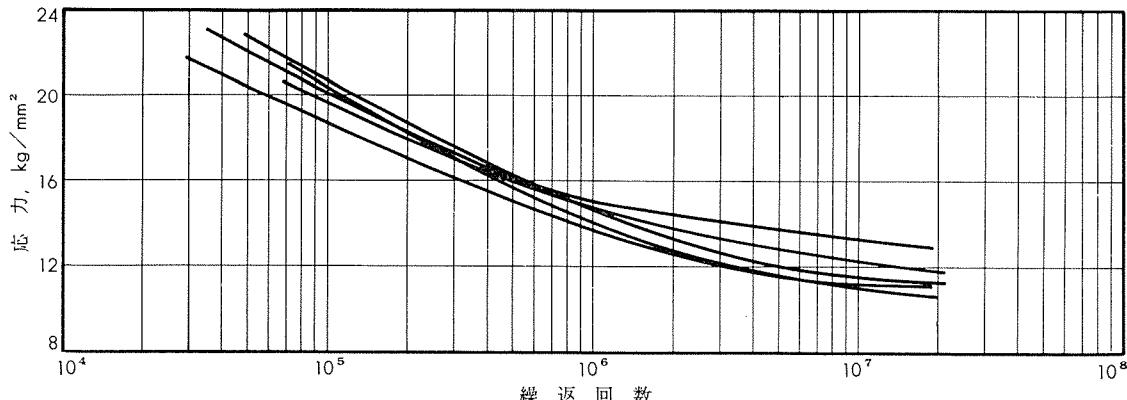
第10図 6061-T4棒のS-N曲線



第11図 6061-T6棒S-N曲線の実験点の散らばりの幅

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

## および X6161 の機械的性質 (6)

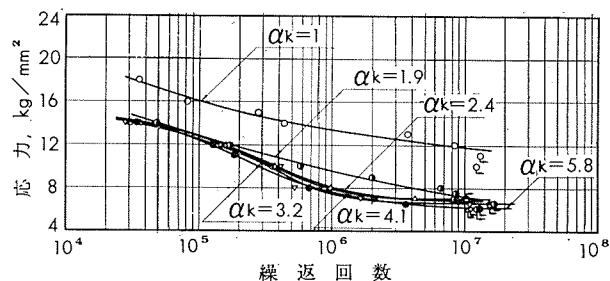


第12図 6061-T6 棒のS-N曲線

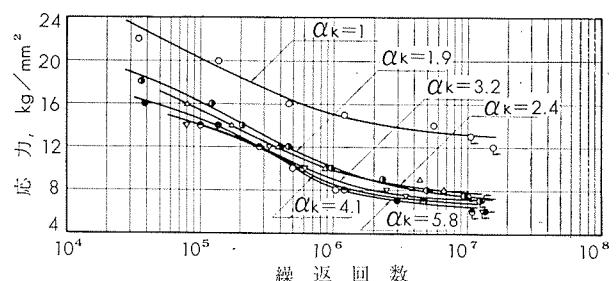
第5表 6061 および 6062 棒の切欠疲労強度<sup>1)</sup>

材質	切欠底の丸み半径 $\rho$ , mm	形状係数 $\alpha_k$	疲労強度 ( $N=10^7$ 回), kg/mm²	切欠係数 <sup>3)</sup> $\beta_k$
6061-T4 <sup>2)</sup>	$\infty$ <sup>5)</sup>	1	11.8	1
	1 <sup>6)</sup>	1.9	7.0	1.69
	0.5 <sup>7)</sup>	2.4	6.5	1.82
	0.25 <sup>7)</sup>	3.2	6.4	1.84
	0.125 <sup>7)</sup>	4.1	6.5	1.82
	0.06 <sup>7)</sup>	5.8	6.0	1.97
6061-T6 <sup>8)</sup>	$\infty$ <sup>5)</sup>	1	13.2	1
	1 <sup>6)</sup>	1.9	7.4	1.78
	0.5 <sup>7)</sup>	2.4	7.8	1.69
	0.25 <sup>7)</sup>	3.2	7.2	1.83
	0.125 <sup>7)</sup>	4.1	6.8	1.94
	0.06 <sup>7)</sup>	5.8	6.5	2.03
6062-T6 <sup>4)</sup>	$\infty$ <sup>5)</sup>	1	11.7	1
	1 <sup>6)</sup>	1.9	7.4	1.58
	0.25 <sup>7)</sup>	3.2	6.8	1.72
	0.06 <sup>7)</sup>	5.8	6.2	1.89

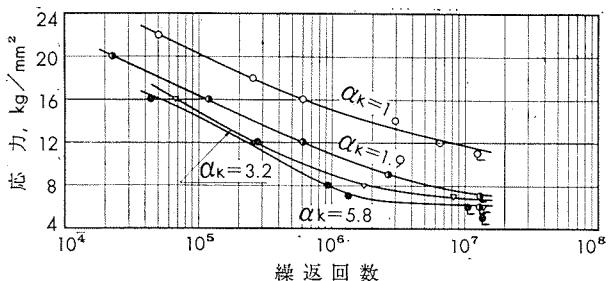
- 1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1,700rpm)による。
- 2) 第4表のT4材No.7と同じ。S-N曲線は第13図参照。詳細は本誌、1(昭35), 1, 45に示した。
- 3) 第4表のT6材No.3と同じ。S-N曲線は第14図参照。詳細は本誌、1(昭35), 1, 45に示した。
- 4) 20mmφ棒、引張強さ 31.2kg/mm²、耐力 27.3 kg/mm²、伸び 19%、S-N曲線は第15図参照。
- 5) 10mmφ 標準試験片。
- 6) 半円型環状切欠試験片 (D=12mmφ, d=10mmφ, t=1mm)。
- 7) 60°-V型環状切欠試験片 (D=12mmφ, d=10mmφ, t=1mm)。
- 8) 第16図参照。



第13図 6061-T4 棒のS-N曲線



第14図 6061-T6 棒のS-N曲線



第15図 6062-T6 棒のS-N曲線

(昭和39年10月)

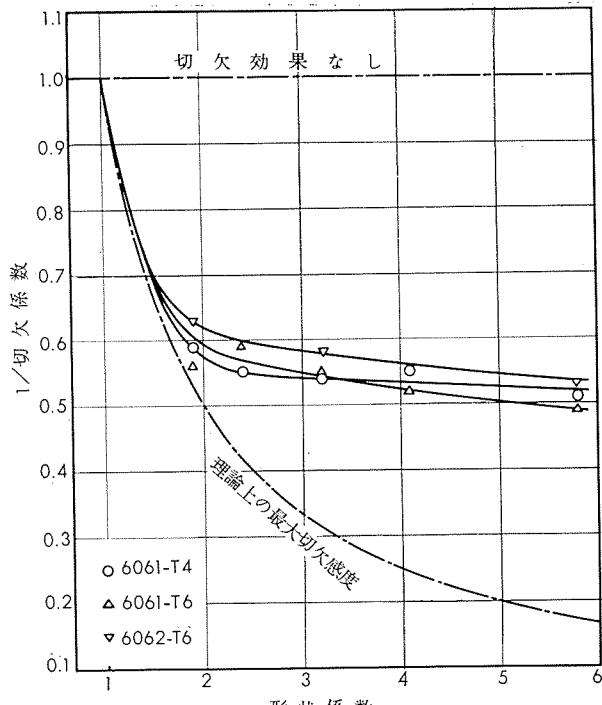
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治  
研究部  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (5-4.7)

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064

### および X6161 の機械的性質 (7)



第16図 切欠感度の比較（繰返回数 $10^7$ ）

## 2. 板

第6表 化学成分

材質		化 学 成 分, %								
		Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
6061	成分範囲 <sup>1)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.35	<0.7	<0.15	<0.25	—	残
	試材 <sup>4)</sup>	1.02	0.55	0.30	0.29	0.54	0.01	0.02	0.01	残
6062	成分範囲 <sup>2)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.04 ~ 0.14	<0.7	<0.15	<0.25	<0.15	残
	試材 <sup>4)</sup>	1.06	0.56	0.33	0.12	0.58	0.01	0.03	0.01	残
X6064	成分範囲 <sup>3)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	<0.03	<0.50	<0.03	<0.10	—	残
	試材 <sup>5)</sup>	1.01	0.56	0.29	<0.01	0.29	<0.01	0.02	0.01	残
X6161	成分範囲 <sup>3)</sup>	0.8 ~ 1.2	0.40 ~ 0.8	0.15 ~ 0.40	0.15 ~ 0.35	<0.10	<0.15	<0.25	<0.15	残
	試材 <sup>6)</sup>	1.03	0.58	0.27	0.27	0.08	<0.01	0.01	<0.01	残

1) 成分範囲は JIS H4104 による。

2) 成分範囲は SAE J455b に記されている値を示す。

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

4) Al 地金は純度 99.3% のものを使用した。

5) Al 地金は純度 99.5% のものを使用した。

6) Al 地金は純度 99.9% のものを使用した。

# TECHNICAL DATA SHEET

(5-4.8) (362)

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064 および X6161 の機械的性質 (8)

第7表 6061, 6062, X6064 および X6161 板(厚さ各1mm)の機械的性質<sup>1)</sup>

材質	熱処理	引張性質 <sup>2)</sup>			カタサ			180°曲げ試験内側半径 <sup>4)</sup>	エリクセン値 <sup>5)</sup>
		耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	ピッカース, 5kg	ロックウェル Fスケール <sup>3)</sup>	スーパーヒシャルロックウェル 15Tスケール		
6061 <sup>6)</sup>	0	400°C 徐冷	(<9) 5.3	(<16) 12.9	(>16) 20	(—) 37	(—) —	(—) 42	(—) 8.7
	T4	520°C 水冷	(>11) 12.2	(>21) 23.2	(>16) 18	(—) 70	(—) 63	(—) 68	(—) 27 <sup>3)</sup>
	T6	520°C 水冷後 175°C×8hr 空冷	(>24) 26.9	(>29) 30.2	(>10) 11	(—) 107	(—) 88	(—) 82	(—) 57
6062	0	400°C 徐冷	4.7	12.8	22	35	—	39	— 密着 9.1
	T4	520°C 水冷	12.7	23.6	21	76	71	71	32 <sup>3)</sup> 厚さの1.5倍 8.1
	T6	520°C 水冷後 175°C×8hr 空冷	26.8	30.5	11	115	90	83	60 厚さの2倍 7.1
X6064	0	400°C 徐冷	3.9	11.1	29	28	—	27	— 密着 9.6
	T4	520°C 水冷	11.7	22.8	22	78	68	70	32 <sup>3)</sup> 厚さの1.5倍 8.3
	T6	520°C 水冷後 175°C×8hr 空冷	27.4	30.7	11	111	88	82	58 厚さの2倍 6.9
X6161	0	400°C 徐冷	4.4	11.7	24	31	—	33	— 密着 9.5
	T4	520°C 水冷	12.9	23.9	22	83	74	73	38 <sup>3)</sup> 厚さの1.5倍 8.1
	T6	520°C 水冷後 175°C×8hr 空冷	27.8	30.9	11	112	89	83	59 厚さの2倍 6.2

1) 試験片4~5枚の平均値を示す。

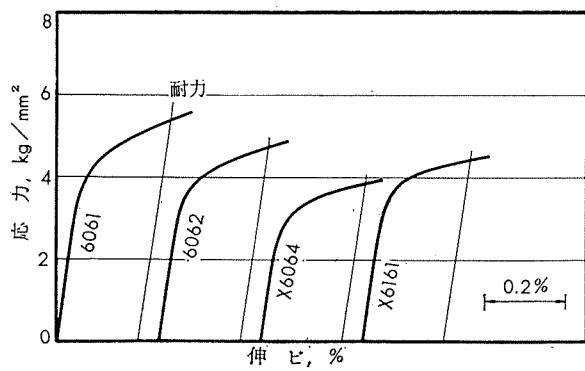
2) 試験片はASTM E8-57T, Standard Sheet-Type Specimen(平行部幅0.5", 標点距離2"), 壓延方向に直角に採取した。応力-伸び線図の各1例は第17~19図参照。

3) 参考値(裏面に圧痕の影響が現われた)。

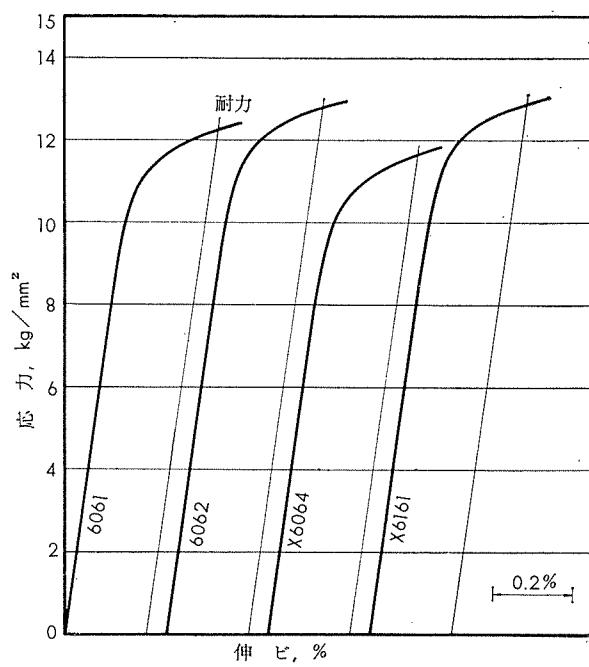
4) JIS Z2204, 4号試験片。

5) JIS B7777, 2号試験片。

6) ( )内はJIS H4104の規格値を示す。



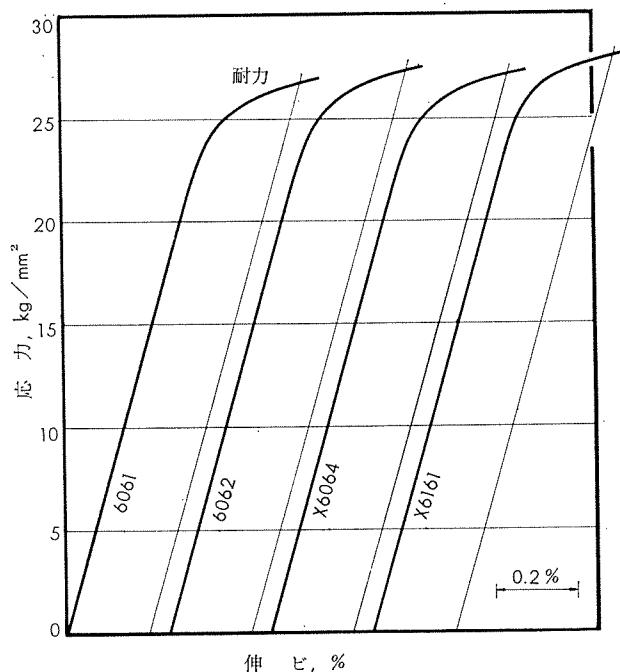
第17図 軟質板の応力-伸び線図



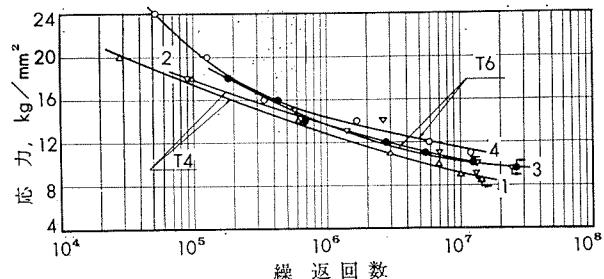
第18図 T4板の応力-伸び線図

# TECHNICAL DATA SHEET (5-4.9)

## アルミニウム合金 6061, 6062, X6064 および X6161 の機械的性質 (9)



第19図 T6板の応力一伸び線図(圧延方向直角)



第20図 6061板のS-N曲線

第8表 6061板の疲労強度

材質	番号	厚さ, mm	引張性質			疲労強度 <sup>1)</sup> , kg/mm²		
			耐力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸び, %	10⁶回	10⁹回	10⁷回
6061-T4	1	4	—	24.2	26	17.4	12.9	9.3
	2	4	—	24.3	25	17.8	13.9	10.4
6061-T6	3	4	28.8	31.9	14	—	13.8	10.2
	4	4.9	29.3	33.5	16	20.8	14.4	11.5

1) シェンク型振動疲労試験機 (4kg-m, 3,500cpm) による。試験片の幅は 20mm, エメリー研磨紙仕上, S-N 曲線は第20図参照。