

人工欠陥をもつアルミニウム合金 7075-T6 の 疲労強度に関する一実験

深 井 誠 吉
竹 内 勝 治

住友軽金属工業株式会社

人工欠陥をもつアルミニウム合金 7075-T6

の疲労強度に関する一実験

深井 誠吉* 竹内 勝治**

Some Experimental Studies on the Fatigue Strength of 7075-T6 Aluminium Alloy having Artificial Defects

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

We have already reported the effect of intermetallic compound CrAl_7 on the fatigue strength of extruded 7075-T6 aluminium alloy when the compound (about less than 2 mm wide) is situated at the central part of the surface of unnotched specimen. This study was performed on the fatigue strength of the alloy specimens having square-or hole-type artificial defects at their central surface, and compared with the above mentioned results.

The Schenck's plane-vibrating fatigue tester has been used for fatigue experiments and the measurements of fatigue strengths have been made at 10^7 cycles. The shape, size and depth of artificial defects are shown in Fig. 2, Table 2 and 3. The square-type defects are made by electric-discharge method and hole-type defects are made by drilling process. The bottom of each defect is flattened.

The fatigue strengths and fatigue strength reduction factors are shown in Figs. 6, 7, 12 and 13, respectively, and the fatigue strength of the specimen having an intermetallic compound is also indicated in Table 5.

The fatigue strengths of the specimen having intermetallic compounds approximately correspond to the values of square-type 0.1 mm depth. The fatigue strengths of hole-type defect specimens are higher than those of square-type defect specimens and the depth of defect affects the fatigue strength more than the width of defect. Accordingly, the intermetallic compound may be acceptable as a square-type artificial defect.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu系合金は応力腐食割れを防ぐために少量の Mn, または Cr, あるいはその両者を添加するが, 製作条件によって, たとえば, 押出型材などはそのためにかなり大きな金属間化合物 (MnAl_6 , CrAl_7) を作ることもある。著者らは超々ジュラルミン (ESDT) および 7075-T6 合金の疲労強度に及ぼす金属間化合物の影響を検討し^{1), 2), 3)}, 幅 2 mm 以下の金属間化合物が試験片の表面にある場合, 疲労強度はその幅が大きいものほど低くなる傾向がみられた。しかし, われわれは金属間化合物を切欠きとして考えるので, 応力集中率は切欠きが小さく, かつ, 鋭いときに高くなり, 上述の実験結果と矛盾する点もある。ところが, H.J. Grover⁴⁾によれば, 貫通した円孔切欠きをもつ 7075-T6 合金板に軸方向の繰返応力を加えると d/W (d =孔径, W =試験片の幅) が $0 \sim 0.25$ の範囲では d/W が大きくなるに従って切欠係数 β も大きくなるが, 0.25 以上になると β は小さくなるという。

そこで, H. J. Grover よりもう少し 現実に近い形で実験を行なうべく, 7075-T6 合金について放電加工による角型欠陥とドリル加工による円孔欠陥を作り, その深さを変えて疲労強度に及ぼす影響を検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

供試材は Fig. 1 に示す形状の高力アルミニウム合金 7075-T6 押出型材, 計 12 本であり, その化学成分ならびに機械的性質の一例を Table 1 に示す。

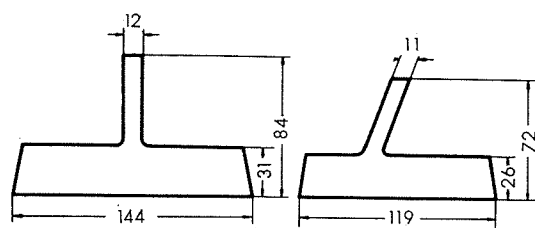


Fig. 1 Sizes and dimensions of extruded 7075-T6 aluminium alloy shapes.

* 技師長 工学博士

** 研究部 工学博士

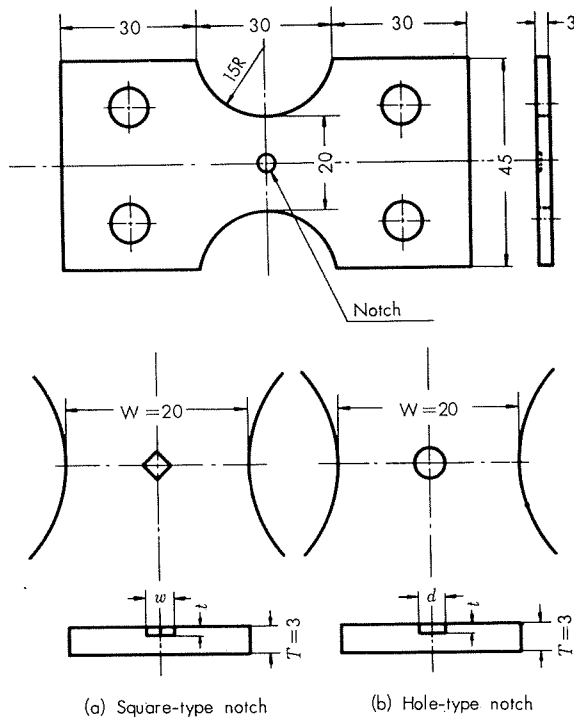
Table 1 Chemical composition and mechanical properties of extruded 7075-T6 specimen.

Chemical composition, %									Mechanical properties			
Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Mn	Ti	Al	Yield strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Brinell hardness number, 10/500/30
5.55	2.56	1.65	0.30	0.12	0.21	0.03	0.01	Bal.	56.3	63.1	10	149

2.2 疲労試験

疲労試験はシェンク型平面曲げ振動疲労試験機（容量 4 kg-m, 3500 cpm）を用い、実験は繰返回数 10^4 ないし 2×10^7 の範囲にわたって行ない、疲労強度は繰返回数 10^7 の値を用いることとした。

試験片は型材の底部から長手方向に採取し、その形状を Fig. 2 に示す。試験片の表面仕上げは理研カーボラダム研摩紙 #400 仕上げとした。

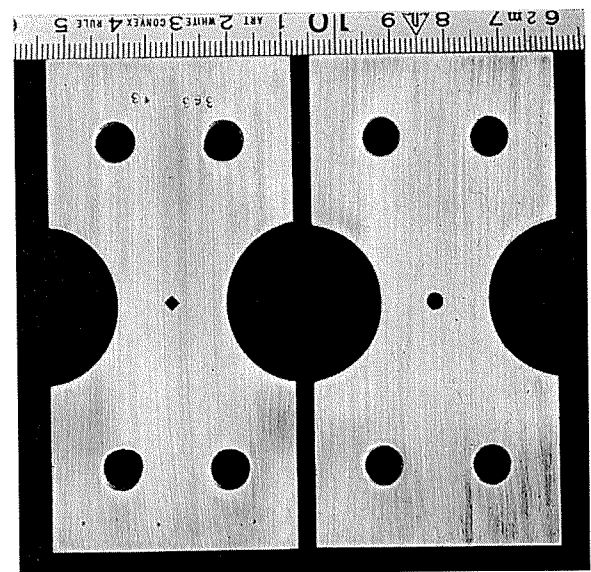
**Fig. 2** Form and dimensions of plane-bending fatigue test specimens.

人工欠陥の位置は Fig. 2 に示したように試験片の表面中央とし、その幅 w 、または、直径 d は金属間化合物の場合を考えて 3 mm 以下として、深さ t を変えた。角型欠陥は正方形であり、その対角線が試験片軸と一致するようにし、放電加工によって成形した。放電加工機は池貝鉄工(株)製火花放電式自動精密型彫盤 JAPAX D103 型、または、三菱造船(株)製 DIAX DM-102B 型を用い、電極は主としてクロム銅、加工液は白灯油である。電極寸法（対角線の長さ）ならびに成形した欠陥の詳細は Table 2 に示す。Photo. 1 (a) は角型欠陥をもつ試験片の外観を、Photo. 2 は欠陥部を拡大してそれぞれ示す。電極寸法 1.41 mm 以

上の欠陥はほぼ正常な正方形であったが、それより小さいものは Photo. 2 (b) に示したように欠陥の角が若干の丸みを持ち、かつ、辺も外側にふくらんでいた。また、いずれの欠陥も底部は平坦であったが、底部の角は多少の丸みを帯びていた。

Table 2 Sizes of square-type notch made by electric-discharge method.

Mark	Length of diagonal of electrode, mm	Size of notch	
		Length of diagonal of notch w , mm	Depth of notch t , mm
S 1	0.99	0.98	0.05
S 2	1.41	1.37	0.05
S 3	1.98	1.92	0.05
S 4	2.83	2.73	0.05
S 5	0.42	0.46	0.07
S 6	0.99	0.99	0.07
S 7	1.41	1.32	0.07
S 8	0.57	0.63	0.09
S 9	0.99	1.02	0.10
S 10	1.41	1.29	0.09
S 11	1.98	1.97	0.10
S 12	2.83	2.75	0.10
S 13	0.42	0.49	0.20
S 14	0.57	0.76	0.21
S 15	0.99	1.14	0.22
S 16	1.41	1.46	0.23
S 17	2.83	2.79	0.20
S 18	1.41	1.41	0.49
S 19	2.83	2.82	0.50



(a) Square-type (b) Hole-type

Photo. 1 Typical sample of artificial notched specimens.

円孔欠陥は小型ボール盤を用い、成形は通常のドリルにより所定の寸法近くまで穿孔したのち、先端が平坦で、かつ、それに刃を付けた特殊なドリルを用いて最終寸法に穿孔した。円孔欠陥の寸法は Table 3 に、試験片の外観は

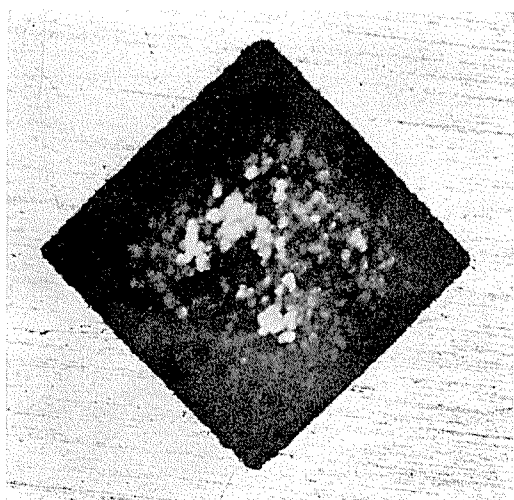
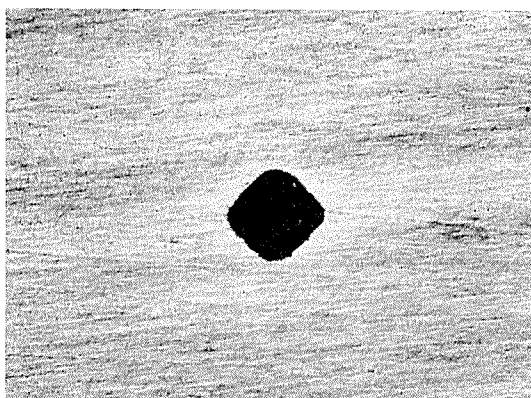
(a) $w=2.82\text{mm}$, $t=0.5\text{mm}$ (b) $w=0.63\text{mm}$, $t=0.1\text{mm}$ Photo. 2 Square-type notch by electric-discharge method. ($\times 20$)

Photo. 1 (b) にそれぞれ示す。なお、放電加工によって成形した $t=1\text{mm}$ の円孔欠陥をもつ試験片も比較のために実験に供し、その欠陥の寸法も Table 3 にあわせて示した。

各試験片は負荷応力を計算するにあたり、欠陥がないものとして取り扱った。たとえば、貫通した $d=3\text{mm}\phi$ の円孔欠陥をもつ試験片の断面係数はそれが無い場合の85%

Table 3 Sizes of hole-type notch.

Manufacturing Method	Mark	Diameter of drill or electrode, mm	Size of notch	
			Diameter of notch d , mm	Depth of notch t , mm
Drilling	D 1	1.0	1.17	0.05
	D 2	1.5	1.89	0.04
	D 3	2.0	2.16	0.05
	D 4	3.0	3.05	0.05
	Mean 0.05			
	D 5	1.0	1.08	0.95
	D 6	1.5	1.60	1.04
	D 7	2.0	2.10	0.96
	D 8	3.0	3.08	1.01
	Mean 0.99			
	D 9	0.3	0.30	3.00 ⁽¹⁾
	D10	0.5	0.52	3.00 ⁽¹⁾
	D11	1.0	1.05	3.00 ⁽¹⁾
	D12	2.0	2.02	3.00 ⁽¹⁾
	D13	3.0	3.04	3.00 ⁽¹⁾
	Mean 3.00			
Electric-discharge	ED1	0.5	0.68	0.98
	ED2	1.0	1.13	1.00
	ED3	2.0	2.14	1.00
	ED4	3.0	3.13	1.01
	Mean 1.00			

(1) Perforated

となるが、このような断面係数の減少がないものとした。また、 w および d は工具顕微鏡によって、 t は顕微鏡の焦点移動によりそれぞれ測定した。

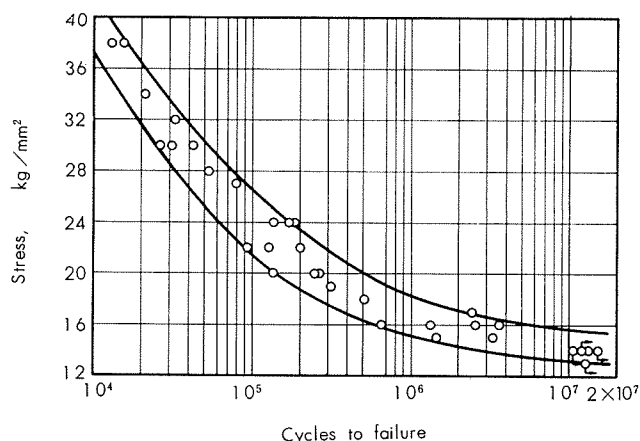


Fig. 3 Scatter-band of plane-bending fatigue test of extruded 7075-T6 aluminium alloy.

3. 実験結果および考察

3.1 健全材の疲労強度

健全材の S-N 曲線は Fig. 3 に示す。これは同一種類の材から採取した試験片について求めた前報までの結果にその後の実験点を加えて得たものである。疲労強度は $13.3 \sim 15.7\text{kg/mm}^2$ の範囲にあり、中央値は 14.5kg/mm^2 である。

3.2 角型欠陥材の疲労強度

各繰返回数における疲労強度は Table 4 に示し、S-N 曲線は $t=0.05\text{mm}$ ならびに 0.2mm の場合を Fig. 4 および 5 にそれぞれ掲げた。Fig. 6 は繰返回数 10^7 の疲労強度を w との関係において示したものであり、Fig. 7 は横軸に w/W をとり、縦軸に β をとって両者間の関係を示す。なお、Fig. 7 の形状係数 α は w に相当する貫通した円孔切欠きがあるとみなした場合の値である。

得られた結果を検討すると、つぎのようである。

(1) 疲労強度は w が大きくなるにつれて低くなる。すなわち、 $t=0.05\text{mm}$ の場合は疲労強度の低下する割合が比較的小さいが、 $t=0.07\text{mm}$ 以上のものは $w=1.5\text{mm}$ 付近までかなり著しく、 w がそれ以上になると疲労強度はあまり変わらないようである。

Fig. 8 は w/W と t/T の関係において疲労強度を図示したものであり、疲労強度に及ぼす影響は w より t のほうが大きいようである。

(2) β は $w/W=0.075$ 程度までは 1 よりしだいに大きくなるが、 w/W がそれを越えると $t=0.05\text{mm}$ の場合以外は若干小さくなる傾向がみられる。なお、 $t=0.2\text{mm}$ の β は $w/W=0.1$ 以上において円孔が貫通した場合の α に相当する値を示している。

(3) つぎに、前報で得た金属間化合物をもつ 7075-T6 合金の疲労強度を金属間化合物の幅との関係においてまとめると Table 5 のとおりであり、その S-N 曲線を Fig. 9 に

示す。これを Fig. 6 に幅との関係において図示すると▲印のようであり、つぎのことがわかる。

金属間化合物をもつ場合の疲労強度は角型欠陥の $t = 0.07 \sim 0.1 \text{ mm}$ の値とかなりよく一致する。金属間化合物の深さは触針法によって測定すると、およそ $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$

Table 4 Fatigue strengths and fatigue strength reduction factors of square-type notched specimens.

Mark	Fatigue strength, kg/mm^2			Fatigue strength reduction factor β		
	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
(Un-notched)	(23.7)	(16.5)	(14.5)	(1)	(1)	(1)
S 1	—	14.5	13.3	—	1.14	1.09
S 2	—	15.1	13.2	—	1.09	1.10
S 3	—	16.7	12.2	—	0.99	1.19
S 4	—	13.8	11.2	—	1.20	1.29
S 5	—	15.3	13.1	—	1.08	1.11
S 6	—	13.5	10.6	—	1.22	1.37
S 7	—	14.3	10.3	—	1.15	1.41
S 8	—	13.2	12.2	—	1.25	1.19
S 9	—	14.4	11.1	—	1.15	1.31
S 10	—	11.4	8.3	—	1.45	1.75
S 11	—	15.4	9.2	—	1.07	1.58
S 12	—	12.2	10.4	—	1.35	1.39
S 13	25.0	11.6	10.6	0.95	1.42	1.37
S 14	22.0	10.7	8.3	1.08	1.54	1.75
S 15	22.3	10.2	7.5	1.06	1.62	1.93
S 16	21.3	10.3	6.4	1.11	1.60	2.27
S 17	21.3	9.1	7.2	1.11	1.81	2.01
S 18	19.9	8.5	6.1	1.19	1.94	2.38
S 19	19.7	10.3	6.4	1.20	1.60	2.27

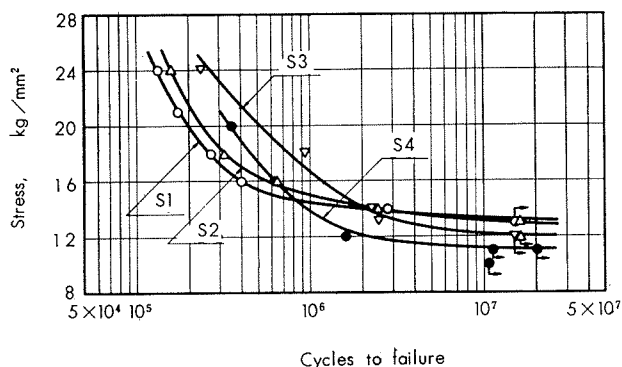


Fig. 4 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy having square-type notch of 0.05mm depth made by electric-discharge method at the central part of the surface of specimen.

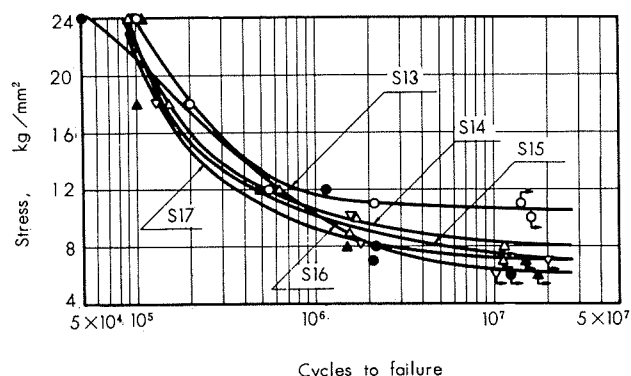


Fig. 5 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy having square-type notch of 0.2mm depth made by electric-discharge method at the central part of the surface of specimen.

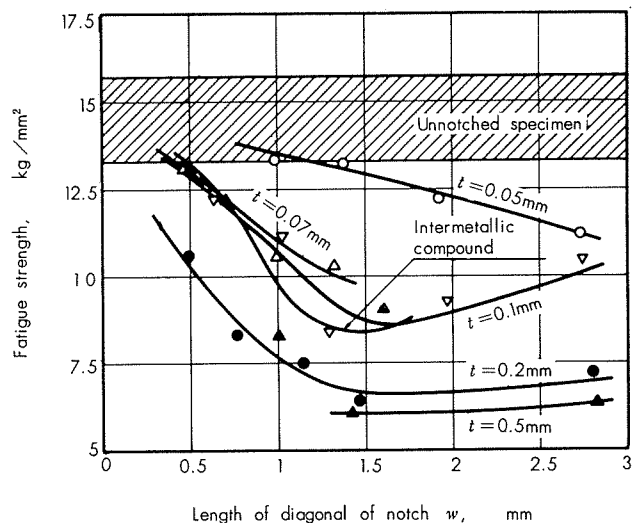


Fig. 6 Effect of square-type notch made by electric-discharge method on the fatigue strength at 10^7 cycles of extruded 7075-T6 aluminium alloy.

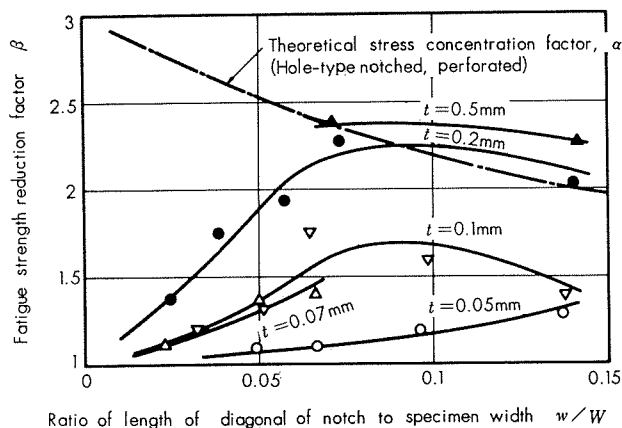


Fig. 7 Variation of fatigue strength reduction factor at 10^7 cycles for plane-bending fatigue test of extruded 7075-T6 aluminium alloy with square-type notch.

Table 5 Fatigue strengths of 7075-T6 aluminium alloy specimen having the intermetallic compound at the central part of surface.

Width of intermetallic compound, mm	Fatigue strength at 10^7 cycles, kg/mm^2
0.41~0.60	13.1
0.61~0.80	12.2
0.81~1.20	8.3
>1.21(≒1.60)	9.1

であつたから深さの点からもよいようである。したがって、金属間化合物は角型欠陥とみなすことができよう。

3.3 円孔欠陥材の疲労強度

各繰返回数における疲労強度は Table 6 に、S-N 曲線は $t=1 \text{ mm}$ の場合を Fig. 10 (ドリル加工) および Fig. 11 (放電加工) にそれぞれ示す。繰返回数 10^7 の疲労強度は d との関係において Fig. 12 に、 d/W と β の関係は Fig. 13 にそれぞれ掲げた。

得られた結果から、つぎのことがわかる。

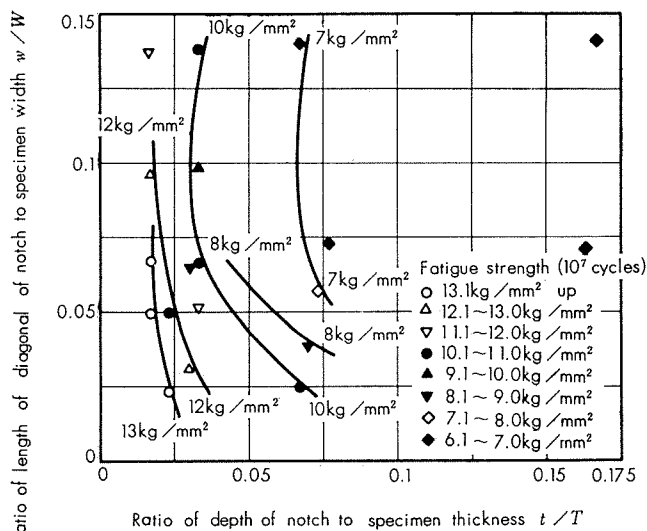


Fig. 8 Relation between t/T and w/W on the fatigue strength at 10^7 cycles of extruded 7075-T6 aluminium alloy with square-type notch.

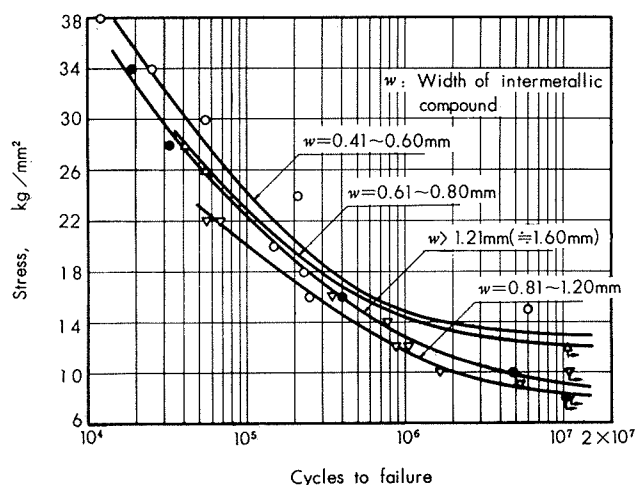


Fig. 9 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy having intermetallic compound at the central part of the surface of specimen.

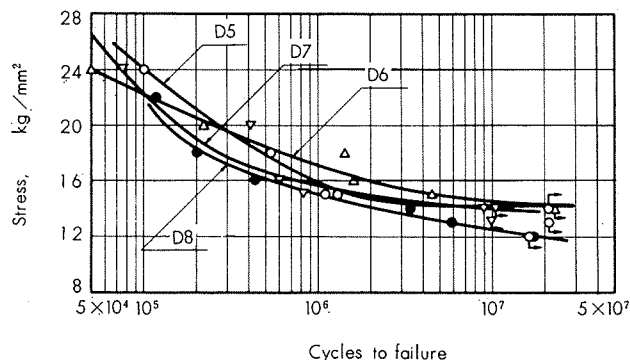


Fig. 10 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy having hole-type notch of 1mm depth made by drilling method at the central part of the surface of specimen.

(1) d と疲労強度の関係ならびに d/W と β の関係はそれぞれ前項の角型欠陥の場合と類似な傾向をもつが、 $t=1$ mm における疲労強度は $t=0.05$ mm の場合と同様に d が大きくなるにつれて低下した。

(2) つぎに、 t が同じ場合、円孔欠陥は角型欠陥と比べて疲労強度が高く、 β は小さい。もちろん、欠陥の形状の相違が疲労強度に影響を及ぼしているが、欠陥の成形方法の相違も考えねばなるまい。

(3) 放電加工による $t=1$ mm の円孔欠陥の疲労強度を求めると Fig. 12 に●印で示すようになり、その値はドリル加工の欠陥が試験片を貫通した場合よりおよそ 2kg/mm^2 低い。そこで、両者の欠陥 ($t=1$ mm) の断面について欠陥の縁とその周辺の顕微鏡組織を倍率100および700で検鏡し、また、同じ断面についてライツ型微小硬度計 (荷重 100g) を用い、縁から 0.05 および 0.1 mm 離れた欠陥の両側の側面と底部におけるカタサ分布を 0.05 mm 間隔で測定した。その結果によると、ドリル加工と放電加工とでは欠陥の周辺に組織的に、または、カタサの相違などがあるとみなすのはむずかしかった。

欠陥の円周を顕微鏡で観察すると、Photo. 3 に示すようにドリル加工と放電加工とではその状態が若干異なる。すなわち、前者は比較的なだらかな円周をもつが、後者は小さな凹凸が見られる。この相違により前者が後者より高い疲労強度を示したものと考えられる。

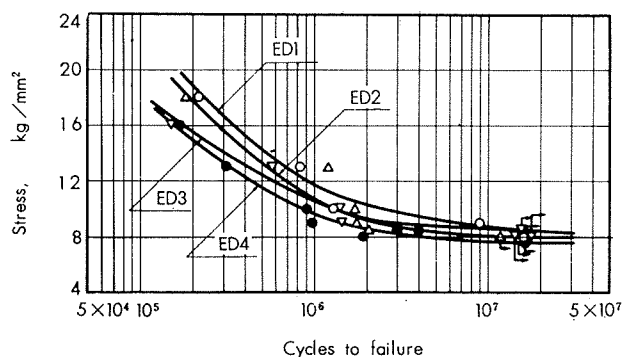


Fig. 11 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy having hole-type notch of 1mm depth made by electric-discharge method at the central part of the surface of specimen.

Table 6 Fatigue strengths and fatigue strength reduction factors of hole-type notched specimens.

Mark	Fatigue strength, kg/mm^2			Fatigue strength reduction factor β		
	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
(Un-notched)	(23.7)	(16.5)	(14.5)	(1)	(1)	(1)
D 1	26.6	18.4	15.7	0.89	0.90	0.92
D 2	—	19.4	15.2	—	0.85	0.95
D 3	26.3	18.8	15.7	0.90	0.88	0.92
D 4	23.5	17.2	15.0	1.01	0.96	0.97
D 5	24.0	15.9	14.2	0.99	1.04	1.02
D 6	22.1	17.2	14.5	1.07	0.96	1.00
D 7	22.0	15.5	14.0	1.08	1.06	1.04
D 8	—	15.0	12.5	—	1.10	1.16
D 9	19.9	14.1	12.4	1.19	1.17	1.17
D 10	—	13.7	11.8	—	1.20	1.23
D 11	19.7	11.7	10.3	1.20	1.41	1.41
D 12	19.9	12.6	10.0	1.19	1.31	1.45
D 13	—	13.6	10.7	—	1.21	1.35
ED 1	—	11.6	8.8	—	1.42	1.65
ED 2	—	10.8	8.2	—	1.53	1.77
ED 3	—	10.5	8.6	—	1.57	1.69
ED 4	—	9.6	7.7	—	1.72	1.88

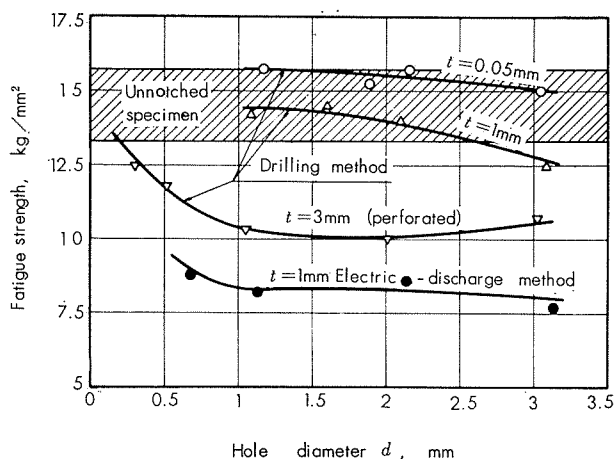


Fig. 12 Effect of hole-type notch made by drilling or electric-discharge method on the fatigue strength at 10^7 cycles of extruded 7075-T6 aluminium alloy.

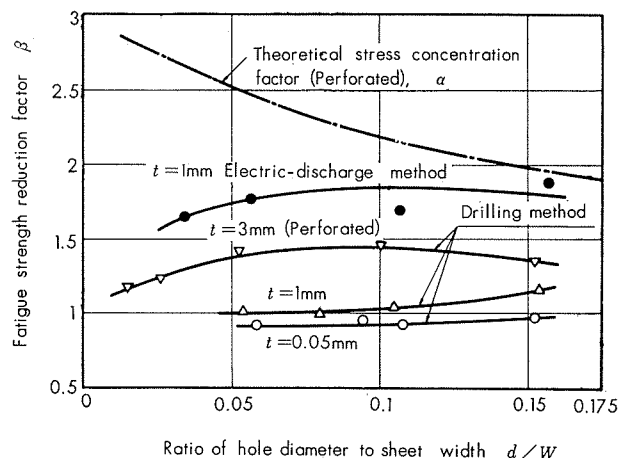
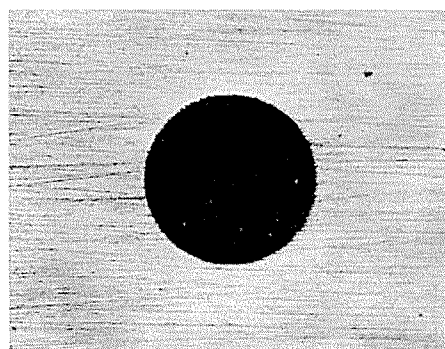
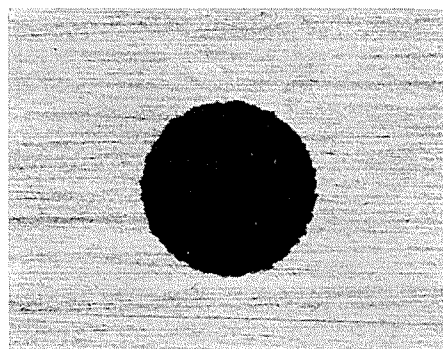


Fig. 13 Variation of fatigue strength reduction factor at 10^7 cycles for Plane-bending fatigue test of extruded 7075-T6 aluminium alloy with hole-type notch.



(a) Drilling method (D5)



(b) Electric-discharge method (ED2)

Photo 3 Hole-type notch. ($\times 20$)

4. 結 語

高力アルミニウム合金 7075-T6 について放電加工による角型欠陥およびドリル加工による円孔欠陥をもつ場合の疲労強度を検討し、金属間化合物をもつ場合の値と比較した。得られた結果を要約するとつぎのようである。

- (1) 金属間化合物をもつ場合の疲労強度は角型欠陥の深サ 0.1mm 程度の値とかなりよく一致した。したがって、金属間化合物は角型欠陥とみなすことができる。
- (2) 疲労強度は欠陥の幅が大きくなるにつれて低下するが、欠陥の深サの影響のほうが大きい。
- (3) 円孔欠陥材の疲労強度は角型欠陥材の場合より高い。

また、円孔欠陥は同じ寸法でも放電加工によるものがドリル加工によるより低い疲労強度をもつ。

なお、本実験は昭和40年2月9日、日本材料学会第70回疲労部門委員会で発表した。ご討論いただいた委員会各位に謝意を表する。

文 献

- 1) L.E. Steels, D.L.W. Collins : J. Inst. Metals, 88 (1960), 260
- 2) 深井, 竹内 : 本誌, 2-3(1961-7), 216
- 3) 深井, 竹内 : 本誌, 3-1(1962-1), 63
- 4) H. J. Grover : ASTM Proc., 50(1950), 717
- 5) R.E. Peterson : Stress Concent. Design Factor, (1953)

アルミニウム合金合せ板の芯材合金成分の皮材への
拡散防止に対する二, 三の添加元素の効果

寺 井 士 郎
萩 原 理 樹

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金合せ板の芯材合金成分の皮材への拡散防止に対する二、三の添加元素の効果

寺井士郎* 萩原理樹**

Effect of Some Additional Elements on the Diffusion of Core Materials into Clad Part of Aluminium Alloy Cladding Sheets

by Shiro Terai and Michiki Hagiwara

We studied the effect of third element on the diffusion of some Alclad-aluminium alloy sheets by the microscopic observation and micro hardness testing on the cladding parts of test specimens.

The results were as follows.

1. 0.35~0.5% zirconium addition to the cladding part seems to have a markedly inhibiting effect for the diffusion of core materials to the cladding part, and manganese and chromium have the same effects as zirconium.
2. The effect of manganese or chromium is not so stable as that of zirconium in this experimental conditions.
3. It was observed that the addition of manganese, chromium or zirconium to the cladding part inhibits the boundary peak diffusion of core materials in the cladding parts.
4. Some different hardness values were obtained at the diffusion zone of the same distance from the boundary of the cladding-sheets.

1. 緒言

アルミニウム合金において、芯材と成分が同一または異なった材料を表面に、鋳造または加工の際に接合させることにより、いわゆる clad 材を製造することがしばしばある。この一つの目的は、表面処理特に陽極酸化処理を行なう材料の場合には、表面性質の安定度を目的としたもので、ANOCLAD などと呼ばれ、また第2の目的には、表面に芯材より溶融点の低い、溶湯の湯流れ性のよい材料を合せた BRAZING SHEET があり、また第3の目的は、ある種高力合金材の耐食性を補う目的で、表面に芯材より耐食性のよい材料を合せる場合である。このような場合、特に高力アルミニウム系の合金は焼入時効処理をして使用する¹⁾ことが多いため、芯材がともすれば皮材に拡散し、いわゆる Excess Diffusion を起し、このため、最初に目的とした耐食性が低下するようなことがあり、高力合金合せ板においては板厚によって熱処理回数が制限されている。このため、芯材成分が皮材へできる限り拡散し難いものが望ましい^{2,3)}わけで、過去の文献では、マンガンあるいはクロムなどがこの拡散防止に効果があるとされている。しかしマンガンの添加は、その管理をあやまると、皮板の結晶粒異常成長などが起り、必ずしも好ましいものではなかった。そ

こで著者らは、マンガンあるいはクロム以外に、芯材成分の皮板への拡散防止に効果のありそうな元素、チタニウム、ジルコニウム、ホウ素およびマグネシウムをえらび、Al-Zn-Mg 系または Al-Cu-Mg 系などの拡散防止に、これら元素が果して効果をもっているかどうか、従来のマンガンあるいはクロムなどと比較してどのような特徴があるだろうかなどを調査することにした。

2. 実験方法

2.1 資 料

実験は、実用合金、2元合金および3元合金(疑2元合金)について別個に行なった。

2.2.1 実用合金(実験1)

Alclad 7075 合金を利用し、6種類の添加元素をそれぞれ単独に皮材(Al-1%Zn 合金)に添加した。添加元素および添加量は Table 1 に示す。

2.1.2 2元合金(実験2)

2元合金として、Al-4.5%Zn, Al-4.5%Mg, Al-4.5%Cu の3種類の合金を芯材として用い、皮材としては第3元素を添加した純アルミニウムを利用した。Table 2 に添加元素量を示す。

2.1.3 3元合金(実験3)

Al-7% MgZn₂の疑2元合金を芯材に、純アルミニウム

*研究部 工学博士

**研究部

Table 1 Chemical composition of specimens in experiment No. 1.

Clad No.	Quoted, wt %				Analyzed, wt %			
	Zn	Fe	Si	Added element	Zn	Fe	Si	Added element
1	1.0	—	—	—	1.08	0.04	0.04	—
2	1.0	—	—	B 0.03	1.05	0.05	0.05	B 0.023
3	1.0	—	—	0.05	1.04	0.06	0.05	0.050
4	1.0	—	—	Ti 0.05	1.04	0.05	0.05	Ti 0.06
5	1.0	—	—	0.3	1.05	0.05	0.05	0.32
6	1.0	—	—	Zr 0.05	0.97	0.04	0.05	Zr 0.05
7	1.0	—	—	0.5	0.98	0.06	0.05	0.46
8	1.0	—	—	Mg 0.2	1.06	0.05	0.06	Mg 0.23
9	1.0	—	—	1.1	1.07	0.07	0.08	1.07
10	1.0	—	—	Mn 0.05	1.03	0.07	0.06	Mn 0.05
11	1.0	—	—	0.3	1.03	0.08	0.06	0.32
12	1.0	—	—	Cr 0.05	1.03	0.07	0.06	Cr 0.05
13	1.0	—	—	0.3	1.03	0.07	0.07	0.35
Core remelting 7075					Cu 1.78	Fe 0.24	Si 0.16	Mg 2.50
					Mn 0.02	Cr 0.26	Zn 5.69	Ti 0.01

Table 2 Chemical composition of Specimens in experiment No. 2.

Core No.	Quoted, wt%				Analyzed, wt%			
		Fe	Si		Fe	Si		
1	Cu 4.5	—	—	Cu 4.56	0.14	0.10		
2	Mg 4.5	—	—	Mg 4.74	0.07	0.06		
3	Zn 4.5	—	—	Zn 4.55	0.09	0.07		

Clad No.	Added element	Fe	Si	Added element	Fe	Si
1	B 0.05	—	—	B 0.04	0.07	0.05
2	Ti 0.35	—	—	Ti 0.31	0.06	0.05
3	Zr 0.35	—	—	Zr 0.36	0.05	0.05
4	Mg 0.35	—	—	Mg 0.44	0.06	0.06
5	Mn 0.35	—	—	Mn 0.35	0.07	0.06
6	Cr 0.35	—	—	Cr 0.38	0.07	0.07

Table 3 Chemical composition of specimens in experiment No. 3.

Core No.	Quoted, wt%				Analyzed, wt%					
	Zn	Mg	Mn	Zr	Zn	Mg	Mn	Zr	Fe	Si
1	5.88	1.12	—	—	5.90	1.14	—	—	0.12	0.10
2	5.88	1.12	0.6	—	5.88	1.11	0.58	—	0.16	0.13
3	5.88	1.12	0.6	0.35	5.92	1.12	0.59	0.35	0.18	0.15

Clad No.	Quoted, wt%		Analyzed, wt%			
	Mn	Zr	Mn	Zr	Fe	Si
1	—	—	—	—	0.04	0.03
2	0.6	—	0.61	—	0.09	0.07
3	—	0.35	—	0.35	0.06	0.05
4	0.6	0.35	0.58	0.34	0.11	0.08

を皮材にし、芯材あるいは皮材に、マンガンおよびジルコニウムを単独あるいは複合添加した6種類の合せ板を用いた。

皮材および芯材の化学成分をTable 3に示す。

なお、実験1. 2. 3いずれも、99.9% Al地金を基材にし、各添加元素はそれぞれ、Al-0.5%B中間合金、Al-8.2% Ti中間合金、Al-5.6%Zr中間合金、Al-7%Mn中間合金、Al-6.8%Cr中間合金および市販純度のマグネシウム、亜鉛を用いて添加した。

以上の試料はいずれも約2.5kgの板用鋳塊(30t×180w×180l)を両面2mm切削して後圧延したもので、合せ板の割合、圧延条件は下記のごとくである。

実験1 両面7%clad 400°C熱間圧延 中間焼鈍なし
冷間上り板厚1mm

実験2 両面8%clad 450°C熱間圧延 中間焼鈍なし
冷間上り板厚1mm (Al-Znは10%clad1.2mm)

実験3 両面10%clad 450°C熱間圧延 中間焼鈍なし
冷間上り板厚1.2mm

2.2 実験

上記のごとく作製した試料の熱処理後の顕微鏡組織を観察した。顕微鏡試料は板の圧延方向に対して直角断面を手研磨し、ケラー氏液(2.5ccHNO₃, 1.5ccHCl, 1.0ccHF, 95ccH₂O)または2%HF溶液にて2分間食刻後の組織を

観察した。

熱処理条件は、実験1については450°C×1.24hr→水焼入、実験2, 3についてはT6処理(465°C×1hr→水焼入, 120°C×24hr→空冷)の1.2.5回繰返しである。

5. 実験結果

3.1 実験1の結果

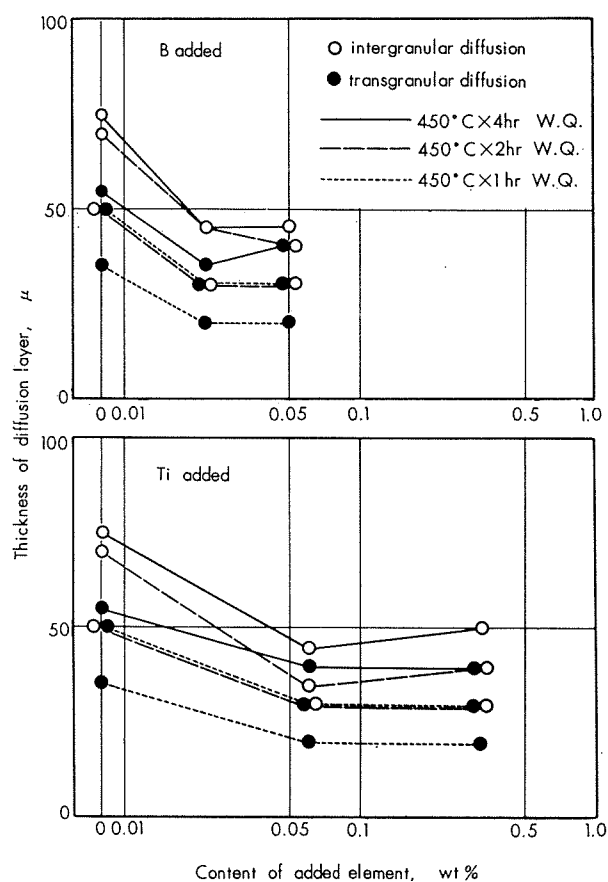
3.1.1 顕微鏡組織

各試料の顕微鏡組織は、Photo.1~7に示すごとく、合せ板の境界面から皮板側に白色に輝く焼きの入ったような領域が認められ、この領域内を結晶粒界が走っており、粒界近傍において白色領域の幅が増大している。この白色領域内の硬さは皮板本来のそれより硬く、この領域に芯材成分が拡散してきていることが考えられる。

一般に粒界の拡散速度は粒内のそれよりはるかに大である³⁾⁴⁾り、また粒界近傍はvacancyとかdislocation, slip lineなども多く、この部分の拡散は粒界優先拡散の影響もあり粒

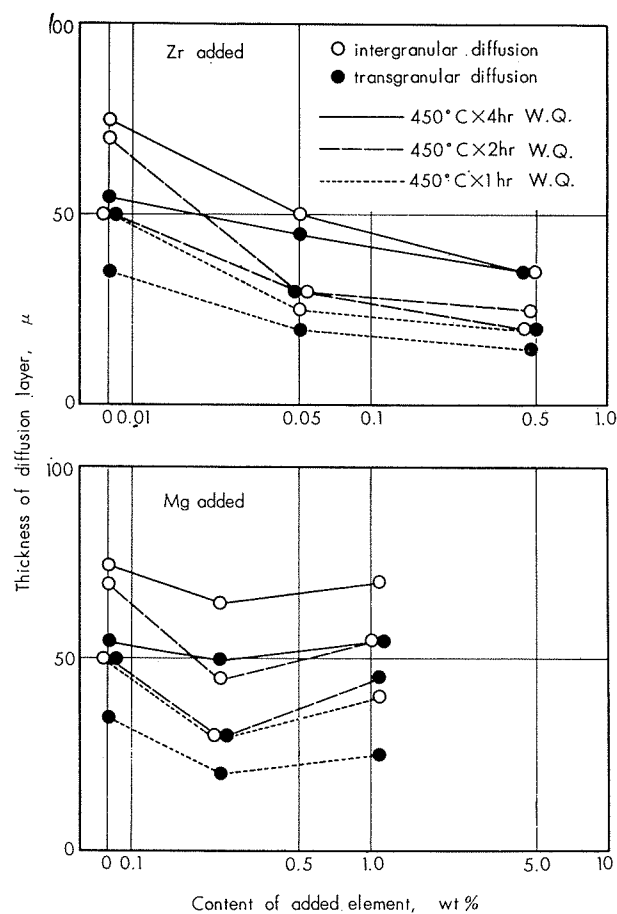
Table 4 Thickness of the diffusion layer in clad parts of specimens in experiment No. 1 after solution heat treatment with different soaking time. (μ)

Added element, wt%		450°C×1hr W.Q.			450°C×2hr W.Q.			450°C×4hr W.Q.		
		μ_B	μ_G	$\mu_B \cdot \mu_G$	μ_B	μ_G	$\mu_B \cdot \mu_G$	μ_B	μ_G	$\mu_B \cdot \mu_G$
None		50	35	15	70	50	20	75	55	20
B	0.023	30	20	10	45	30	15	45	35	10
	0.050	30	20	10	40	30	10	45	40	5
Ti	0.06	30	20	10	35	30	5	45	40	5
	0.32	30	20	10	40	30	10	50	40	10
Zr	0.05	25	20	5	30	30	0	50	45	5
	0.46	20	15	5	25	20	5	35	35	0
Mg	0.23	30	20	10	45	30	15	65	50	15
	1.07	40	25	15	55	45	10	70	55	15
Mn	0.05	25	25	0	25	25	0	45	45	0
	0.32	25	20	5	25	25	0	45	45	0
Cr	0.05	30	30	0	35	35	0	30	30	0
	0.35	25	25	0	30	30	0	45	45	0

 μ_B : intergranular diffusion μ_G : transgranular diffusion**Fig. 1** Effect of B and Ti addition to the clad part on the diffusion zone of Alcad-7075 alloys after solution heat treatment with different soaking time.

thickness core: 0.85mm

clad: 0.07mm

**Fig. 2** Effect of Zr and Mg addition to the clad part on the diffusion zone of Alcad-7075 alloys after solution heat treatment with different soaking time.

thickness core: 0.85mm

clad: 0.07mm

内部分よりその進行は速いと思われる。

各試料について、粒界、粒内部分の白色領域の幅を測定した結果、Table 4 の値を得た。これらの結果を横軸に添加元素量を、縦軸に拡散領域の幅をとり、Fig. 1~3 に添

加元素別に図示した。これらを総括すると以下のごとくである。

- 1) 熱処理時間の増加とともに拡散領域の幅は増す。
- 2) 皮板に元素を添加したものは、添加元素なしのもの

よりも値が低くなっている。

- 3) 粒界、粒内部分の領域の幅の差について眺めると、マンガン、クロムおよびジルコニウムを添加したものではほとんど差がなく、マグネシウムを加えたものはかなり差が大きく添加元素なしの場合にほぼ匹敵す

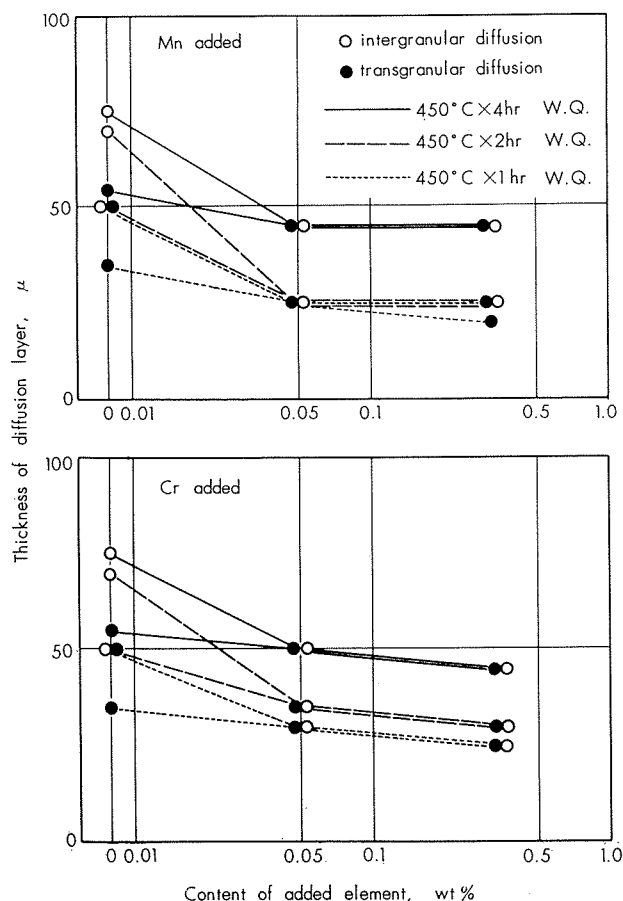


Fig. 3 Effect of Mn and Cr addition to the clad part on the diffusion zone of Alclad-7075 alloys after solution heat treatment with different soaking time.

thickness core: 0.85mm

clad: 0.07mm

Table 5 Micro Vickers Hardness Number in clad parts of specimens in experiment No. 1 after solution heat treatment ($450^{\circ}\text{C} \times 4\text{hr} \rightarrow \text{W.Q.}$).
[Load 15gr. 3 points measured]

Added element, wt%	A			B			C		
None	25.2	24.9	24.9	30.1	31.4	31.1	57.5	59.6	63.1
B 0.05	24.9	24.9	24.9	38.4	39.9	39.6	62.5	63.7	61.3
Ti 0.32	28.2	28.6	27.5	33.8	33.3	33.3	66.2	66.2	65.5
Zr 0.46	20.3	19.9	19.7	26.9	27.2	25.9	50.4	50.8	50.8
Mg 1.07	32.0	32.6	32.4	44.5	42.4	38.2	70.2	72.4	68.2
Mn 0.32	30.5	30.1	29.3	33.6	33.1	34.0	46.7	48.7	51.7
Cr 0.35	31.1	28.9	30.9	41.2	40.9	40.9	57.0	60.7	63.7



る。ホウ素およびチタニウムを添加したものは前2者の中間程度の値を示す。

3.1.2 皮板のマイクロ硬サ

皮板内のマイクロ硬サを種々測定した結果、芯材との境界面に近いほど硬くなっており、拡散の進行状況が確認されたが、一方、合せ板境界面からほぼ等距離の位置において、必ずしも同程度の値を示さない現象をもあわせて観察した。(Photo 8 参照)

各試料のマイクロ硬サ測定値を Table 5 に示す。

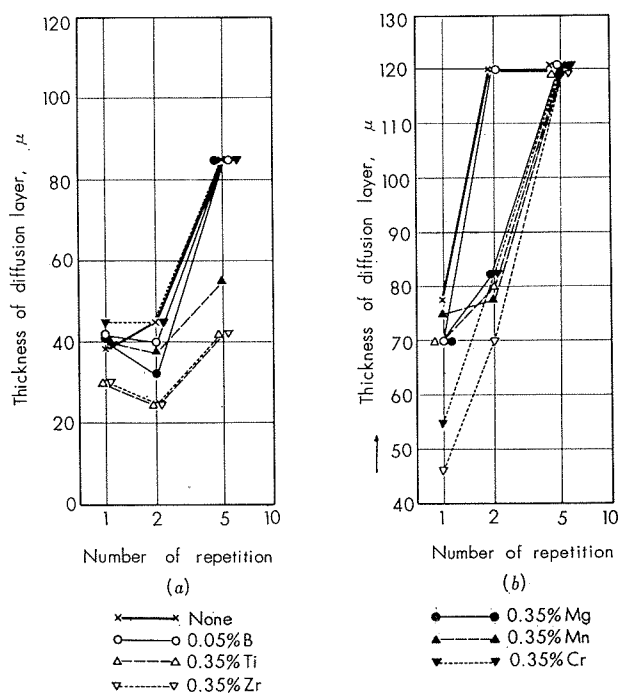


Fig. 4 Effect of added elements on the diffusion zone of the binary aluminium alloy cladding-sheets after repeated solution heat treatment. $465^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr} \rightarrow \text{W.Q.}$ $120^{\circ}\text{C} \times 24\text{hr} \rightarrow \text{A.C.}$

(a) Al-4.5%Cu alloy cladding-sheets thickness
core: 0.83mm clad: 0.085mm

(b) Al-4.5%Zn alloy cladding-sheets thickness
core: 0.96mm clad: 0.12mm



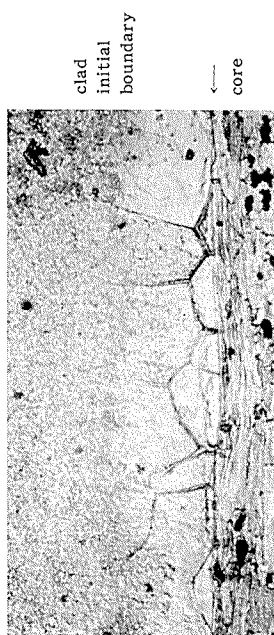
450°C × 4hr W.Q.



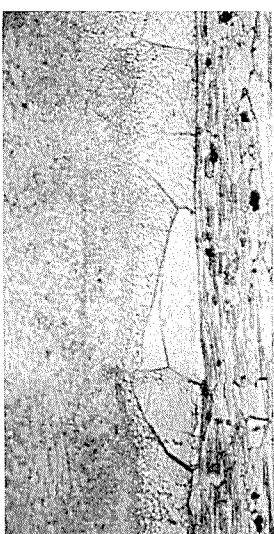
450°C × 2hr W.Q.



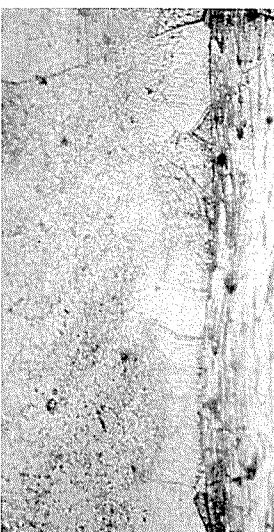
450°C × 1hr W.Q.

Photo. 1 Micro structure of clad part of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. (×280)

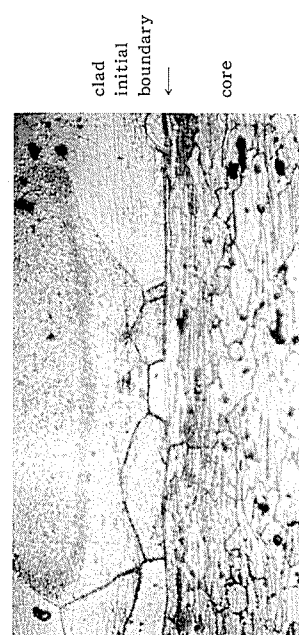
450°C × 4hr W.Q.



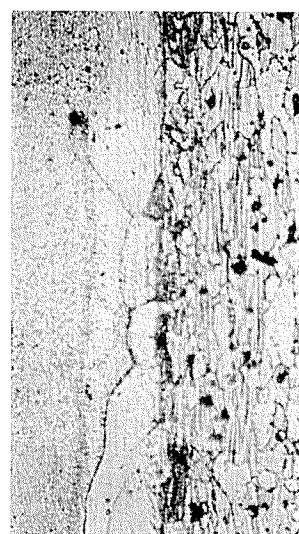
450°C × 2hr W.Q.



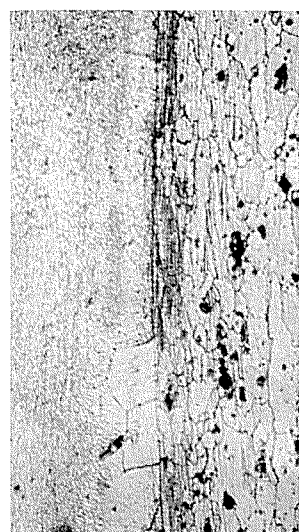
450°C × 1hr W.Q.

Photo. 2 Micro structure of clad part 0.05%B added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. (×280)

450°C × 4hr W.Q.



450°C × 2hr W.Q.



450°C × 1hr W.Q.

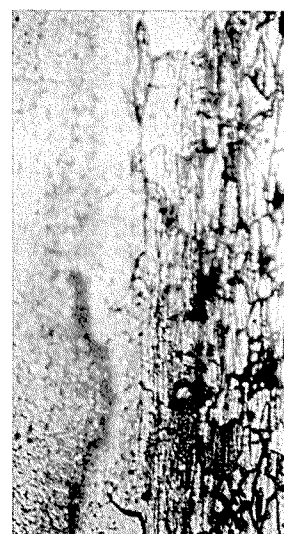
Photo. 3 Micro structure of clad part 0.32%Ti added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. (×280)



450°C × 4hr W.Q.



450°C × 2hr W.Q.



450°C × 1hr W.Q.

Photo. 4 Micro structure of clad part 0.46%Zr added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. (×280)



450°C × 4hr W.Q.

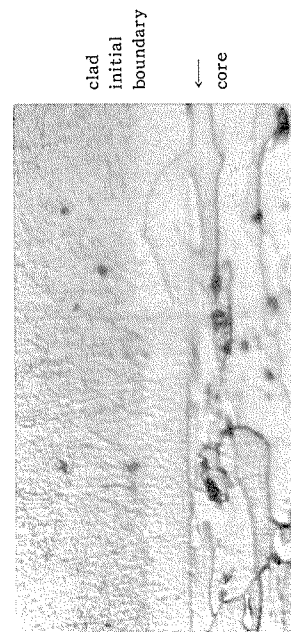


450°C × 2hr W.Q.

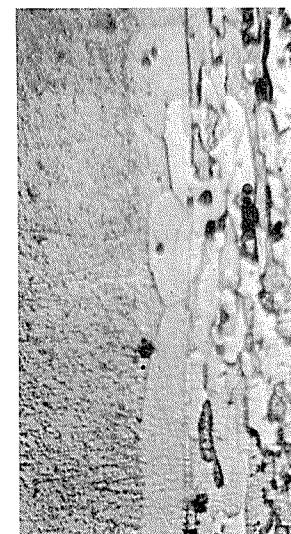


450°C × 1hr W.Q.

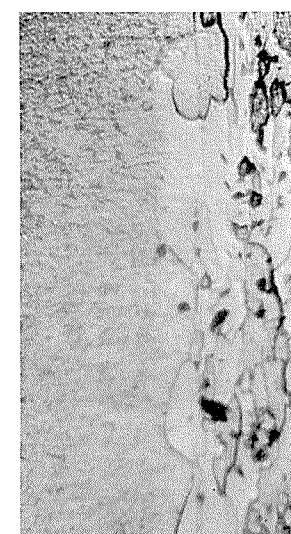
Photo. 5 Micro structure of clad part 1.07% Mg added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. (×280)



450°C × 4hr W.Q.



450°C × 2hr W.Q.



450°C × 1hr W.Q.

Photo. 6 Micro structure of clad part 0.32% Mn added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment' (×280)

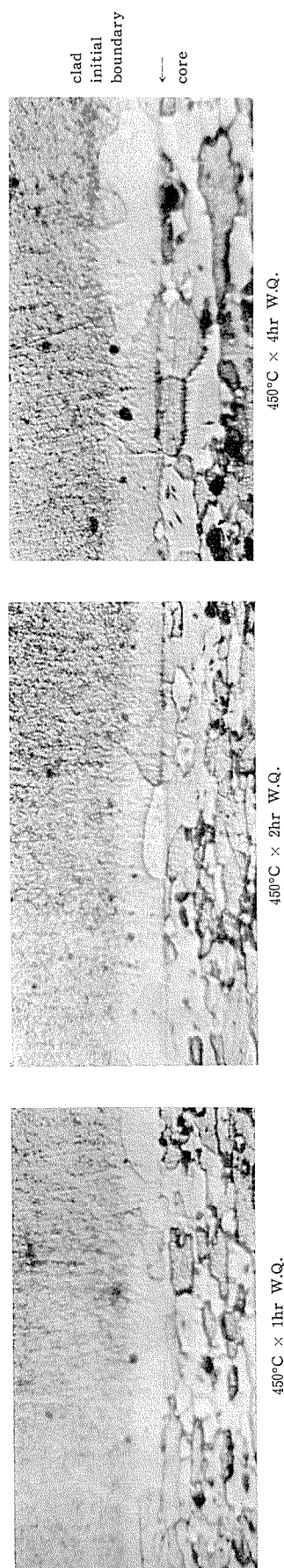


Photo. 7 Micro structure of clad part 0.35% Cr added of Alclad 7075 alloys after solution heat treatment. ($\times 280$)

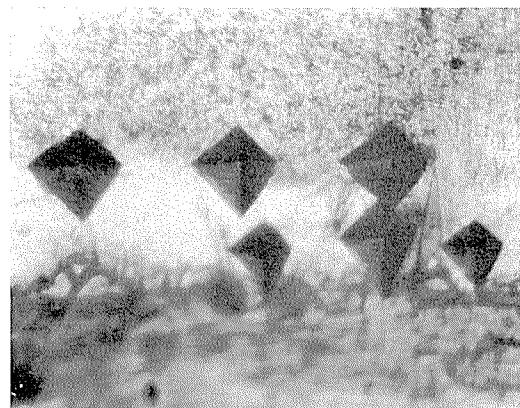


Photo. 8 Micro structure of clad part of Alclad-7075 alloys measured micro vickers hardness after solution heat treatment. $450^{\circ}\text{C} \times 4\text{hr W.Q.}$ ($\times 400$)

ジルコニウムを添加したものでは、他の試料に比較して全般に値が低く、マグネシウムを加えたものでは逆に高い値を示している。前述のごとく、拡散が必ずしも一様に進行しないため、Table 5 の結果を直接各元素の影響と結びつけて考えることは疑問があると思われる。

3.2 実験 2 の結果

Al-Cu, Al-Zn 2 元合金合せ板においては、合せ板境界面から皮板側に粒界の現れる拡散領域が認められたが、Al-Mg 合金合せ板には、この領域はあまり明瞭には現れなかった。また、実験 1 の結果と異なり、拡散領域が白く輝く現象もあまり明瞭でなく、粒界近傍で拡散領域の幅が増す現象も認められなかった。

Al-Cu, Al-Zn 合金合せ板について拡散領域の幅を測定した結果を Table 6 に示す。横軸に T6 処理回数を、縦軸に拡散領域の幅をとり図示すると Fig. 4 のごとくなる。これらの結果をまとめると次のごとくである。

- 1) Al-Cu 合金において、T6 処理 1 回と 2 回との差はほとんどなく、5 回繰返しにおいてかなり幅が増大している。

添加元素なし、ホウ素、マグネシウムおよびクロムを添加したものでは、T6 処理 5 回繰返しの後、拡散は表面まで到達しているが、マンガン、チタニウムおよびジルコニウムを加えたものでは抑制効果が認められる。

- 2) Al-Zn 合金の場合、拡散の進行は Al-Cu 合金と比較して著しく、T6 処理 2 回においてすでに表面まで到達しているものもあり、5 回繰返しではすべて表面まで拡散している。

抑制効果は Al-Cu 合金の場合ほど有効ではないと思われるが、2 回繰返しのものとみると、ジルコニウムおよびクロムは他のものより効果があると考えられる。

添加元素なしのものと 0.35% Zr を添加した試料の顕微鏡組織を Photo. 9, 10 に示す。

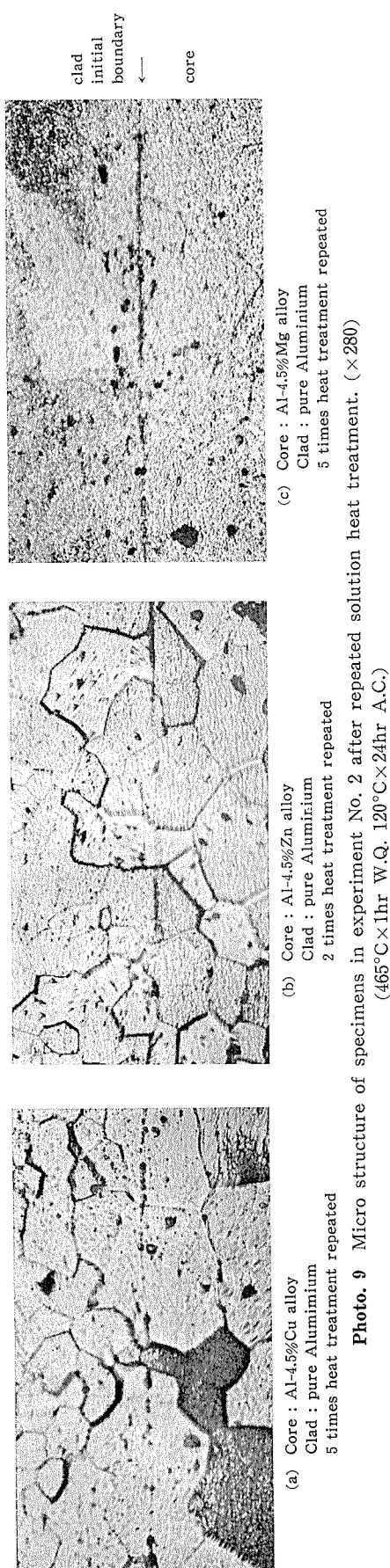


Photo. 9

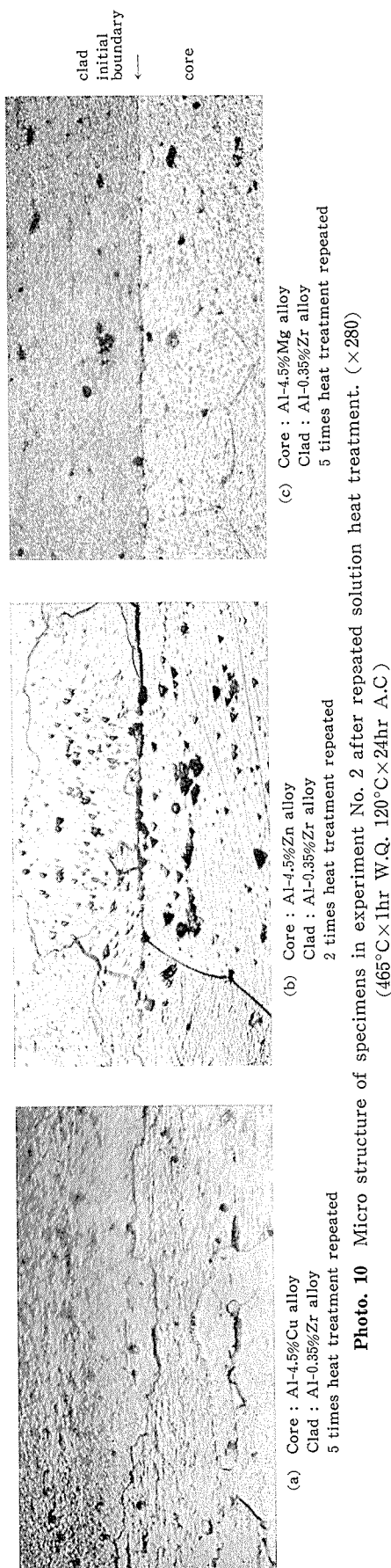


Photo. 10

3・3 実験3の結果

実験1において、マンガン、クロムおよびジルコニウムに著しい拡散抑制効果が認められ、実験2においても、ジルコニウムの抑制効果が観察されたが、これらの効果が、マンガン、ジルコニウムを芯材に添加した場合と皮材に添加した場合とで差があるかどうかをAl-MgZn₂ 疑2元合金を用いて比較した結果、

- 1) マンガンおよびジルコニウムを芯材に単独または複合添加しても、芯材合金成分の皮板への拡散を抑制することはできない。
- 2) 皮板に添加した場合の抑制効果は著しく、単独添加の場合、マンガンよりジルコニウムの方がその効果はすぐれている。
- 3) 皮板にマンガン、ジルコニウムを複合添加した場合の拡散領域の幅は、ジルコニウム単独添加のものとはほとんど差はなかった。

Table 7 に各試料の拡散領域の幅の測定値を示す。Fig. 5 はこれを図示したもので、横軸はT6処理回数を、縦軸は拡散領域の幅を示している。

4. 結果に対する考察

各添加元素の拡散防止作用を検討すると、マンガン、クロム、ジルコニウムなどは、実験1において観察されたごとく粒界近傍の拡散を抑制している。これらの元素を添加すると皮板の再結晶粒は微細になり、その形状も圧延方向に伸びた形をとる。従って、添加元素なしの場合と比較すると、粒界の拡散は再結晶粒度、結晶粒の方位などにより皮板表面への進行が抑制されることになる。ホウ素、チタニウムなどにも多少この傾向があるかもしれない。マグネシウムを添加した場合、芯材から拡散してきた亜鉛と反応してMgZn₂

Table 6 Thickness of the diffusion layer in clad parts of specimens in experiment No. 2 after repeated solution heat treatment. (μ)
(465°C×1hr W.Q. 120°C×24hr A.C.)

Specimens			Repeated solution heat treatment		
Core	Clad	Thickness of clad, μ	Once	Twice	Five times
Al-4.5%Cu	Al	85	38.5	45	85
"	Al+0.05%B	85	42.5	40	85
"	0.35 Ti	85	30	25	42.5
"	0.35 Zr	85	30	25.3	42.5
"	0.35 Mg	85	41.3	32.5	85
"	0.35 Mn	85	40	37.5	55
"	0.35 Cr	85	45	45	85
Al-4.5% Zn	Al	120	77.5	120	120
"	Al+0.05%B	120	70	120	120
"	0.35 Ti	120	70	80	120
"	0.35 Zr	120	46.3	70	120
"	0.35 Mg	120	70	82.5	120
"	0.35 Mn	120	70	77.5	120
"	0.35 Cr	120	55	82.5	120

Table 7 Thickness of the diffusion layer in clad parts of specimens in experiment No. 3 after repeated solution heat treatment. (μ)
(465°C×1hr W.Q. 120°C×24hr A.C.)

Specimens			Repeated solution heat treatment		
Core	Clad	Thickness of clad, μ	Once	Twice	Five times
7% MgZn ₂	Al	120	37.5	47.5	75
" +0.6%Mn	"	120	27.5	50	75
" 0.6%Mn+0.35%Zr	"	120	30	40	55
"	" +0.6%Mn	120	12.5	20	25
"	" 0.35%Zr	120	10	15	15
"	" 0.6%Mn+0.35%Zr	120	10	12.5	15

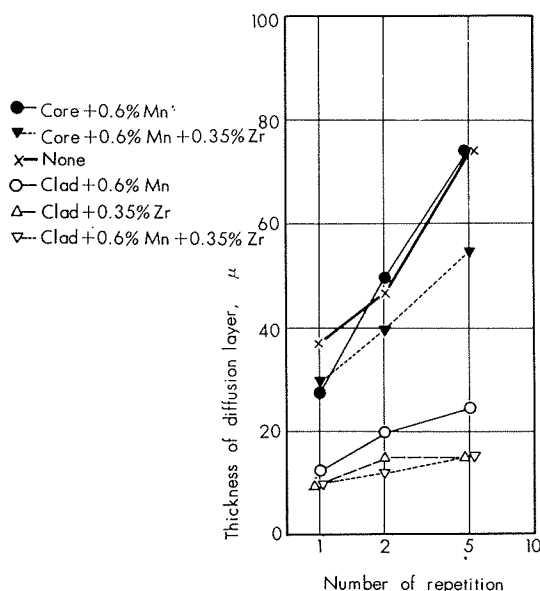


Fig. 5 Effect of Mn and Zr addition to core or clad on the diffusion zone of Al-Zn-Mg alloy cladding-sheets after repeated solution heat treatment.
(465°C×1hr→W.Q. 120°C×24hr→A.C.)
thickness of core : 0.96mm
thickness of clad : 0.12mm

として析出することも考えられ、エッチングによって組織を観察するだけでは拡散現象との関係をとらえることは困難と考えられる。

また一方、マンガン、クロムなどは、応力腐食を防止する添加元素として有効で、これらの元素が粒界近傍の析出に影響をおよぼすことがその原因の一つと思われる。マンガン、クロムのかかる作用と、実験1において観察された粒界近傍の拡散抑制作用とは若干関係があるのではないかと考えられ、ジルコニウムにも似たような作用があるものと思われる。

ジルコニウムの拡散抑制作用は、2元系、擬2元系合金合せ板においてもかなり有効なことが認められたが、マンガン、クロムなどの効果は、今回の実験条件においてはジルコニウムほど安定ではないと考えられる。

皮板のマイクロ硬さ測定にあたり、合せ板境界面からほぼ等距離の位置において硬さに差が生じた原因ははっきりしないが、皮板内の結晶の間で拡散に差のあることは推定される。芯材と皮材との接着状況のごくわずかの相違とか、芯材と皮材との結晶粒の方位の差、皮板内の結晶粒間の方位の差などによっても拡散の進行状況が影響をうけるので

はないかと思われる。

5. 結 言

アルミニウム合金合せ板の芯材合金成分の皮材への拡散現象におよぼす添加元素の影響を、皮板の顕微鏡組織調査およびマイクロ硬サ測定によって調べた結果を得た。

- 1) 今回試験した添加元素のうち、ジルコニウムの皮材への0.35~0.5%の添加が芯材成分の皮材への拡散防止にすぐれていることがわかった。マンガンおよびクロムも従来の文献にみられるように拡散防止効果はすぐれている。
- 2) マンガンおよびクロムの拡散防止作用は拡散成分によって異なり、Al-Zn合金ではマンガンの効果が少なく、Al-Cu合金ではクロムはほとんど効果がないことが認められた。
- 3) マンガン、クロムおよびジルコニウムを皮板に添加すると、皮板の粒界近傍の優先拡散が抑制されることが認められた。
- 4) 他の元素では、チタニウムがAl-Cu合金においてジルコニウムと同程度の拡散防止効果を示した以外には、ホウ素、マグネシウムの効果はあまり顕著には認められなかった。
- 5) マンガンおよびジルコニウムの拡散防止作用は、これらを皮材に添加した場合は顕著に認められるが、芯材に添加すると有効には作用しないことが、Al-Zn-Mg合金合せ板において観察された。
- 6) 皮板内のマイクロ硬サを測定した結果、合せ板境界面からはほぼ等距離の位置において必ずしも同程度の値を示さなかった。すなわち、異なった結晶間での成分拡散に差のあることが想像される。

文 献

- 1) Seith W. : Diffusion in Metallen, (1955), 2
- 2) 五十嵐 勇 : 住友金属研究報告, 2, [12], (1935), 1280
- 3) H. Kostron : Aluminium, 23 (1941), 195
- 4) Schimmel G. : Aluminium, 37 (1961), 5, 294
- 5) von W. Gruhl, Bon : Aluminium, 37 (1961), 7, 416
- 6) von W. Gruhl, Bon : Aluminium, 38 (1962), 3, 145
- 7) 五十嵐 勇 : 住友金属研究報告, 3, [5], (1936)

中部電力株式会社名港発電所におけるモデルコン
デンサーによる復水器管の腐食試験(第3報)

大	津	武	通
佐	藤	史	郎
福	田	保	夫
渡	辺	敏	彦

住友軽金属工業株式会社

中部電力株式会社名港発電所における モデルコンデンサーによる復水器管の 腐食試験（第3報）

大津武通* 佐藤史郎** 福田保夫** 渡辺敏彦**

Corrosion Test on Condenser Tubes by Model Condenser at Meiko Power Station (Rep. 3)

by Takemichi Otsu, Shiro Sato, Yasuo Fukuda and Toshihiko Watanabe

A corrosion test on condenser tube of various copper alloys has been running in model condenser at Meiko Power Station of Chubu Electric Co. since Jan. 1955.

The study on corrosion in this condenser was begun to obtain the data of corrosion of condenser tubes of various alloys by sea water.

In previous papers (Rep. 1 and 2) the results of inspection on some tubes taken out in Sep. 1956 and Jun. 1962 were reported, and it was found that the each alloy tube except Admiralty brass tube was resistant to corrosion by clean sea water.

Since 1961, the pollution of sea water in Nagoya Harbor has been advanced and the troubles of corrosion of condenser tubes by polluted sea water arose in other power stations along Nagoya Harbor. These facts caused the demand for new alloy tubes resistant to polluted sea water.

In Jun. 1962 and Oct. 1963, new alloy tubes of seven kinds which had been developed from our reserch in laboratory were installed in model condenser to obtain the service data.

This report deals with the results of inspection on the test tubes containing new alloy tubes, taken out in Oct. 1963 and Dec. 1964.

Following results were obtained by detailed inspection.

1. The features of corrosion on the test tubes were characterized as follows:

- (1) Corrosion depth increased rapidly during Jun. 1962 and Oct. 1963.
- (2) In brass tubes (Admiralty brass, Aluminium brass and Albrac) and Aluminium bronze tube, main type of corrosion was pitting.
- (3) In 10% and 30% Cupronickel tubes, main type of corrosion was deep local corrosion.
- (4) The tubes were covered with slimy deposit in which sulfide was contained.

From the results of inspection mentioned above it was concluded that the corrosive condition to which the tubes were exposed had changed in the course of pollution of clean sea water.

2. By comparing the results of previous inspection (Rep. 1 and 2) with those of this inspection (Rep. 3), it was clarified that the condenser tubes of such various copper alloys as Aluminium brass, Albrac and Cupronickel, which can be supplied in commercial base, were resistant or less resistant to corrosion according to the degree of pollution.

3. The results of inspection of new alloy tubes were as follws:

- (1) Some Cu-Zn-Al alloy tubes were suffered from pitting.
- (2) Tin bronze tubes were suffered from general corrosion, but free from pitting, and were excellently resistant to polluted sea water.
- (3) Corrosion resistance of tin bronze tube is much improved by the increase of tin content or by the addition of both Al and Si.

4. From the results of inspection of the test tubes, it is concluded that among the condenser tubes of various copper alloys tin bronze tube, especially AP bronze tube modified by addition of Al 1% and Si 0.2%, was the most resistant to corrosion by polluted sea water.

* 研究部 工学博士

** 研究部

1. 緒 言

中部電力(株)名港発電所に設置されたモデルコンデンサーは、1955年1月に正式運転に入ってから、今日(1965年9月現在)なお運転が継続されている。

本モデルコンデンサー設立時における研究の目的は、各種銅合金よりなる実用復水器管について、一般の冷却海水に対する耐食性をはじめとする性能を実地使用条件下において明らかにすることにあった。特に本モデルコンデンサーは当発電所1号機ハウスタービン復水器に併設されているため、熱負荷に関する条件が実用復水器とほとんど同一の条件にあることから、上記研究目的に適したものと考えられた。そして、主としてこのような目的にそって第1回および第2回の抜取調査がそれぞれ1956年9月および1962年6月に実施され、第1報¹⁾ならびに第2報²⁾として報告されている。

しかしよく知られているように、1959年頃から東京、大阪等の発電所において、海水の汚染に起因する復水器管の腐食の問題が、新しい重要な問題として発生しはじめた。これにつづいて、1961年頃より当名古屋港周辺の名古屋火力発電所および新名古屋火力発電所においても海水の汚染による復水器管の腐食の問題がみられるようになった。当名港発電所モデルコンデンサーにも第2回抜取調査時に、すでに海水の汚染による腐食の兆候が認められており、その後典型的な汚染海水による腐食の問題もみられるようになっていく。

このようにして、初期の目的に加えて汚染海水による復水器管の腐食の問題が重視されるようになったので、本モデルコンデンサーにおいてもこの問題をとりあげることにした。そして、1962年6月第2回、1963年10月第3回および1964年12月第4回の各調査時に、抜取跡に以前に取付けた管と同種の管の一部を取付けるとともに、それぞれその時点における汚染海水耐食性復水器管用新合金材料の研究の進展状況に応じて試作合金管をも取付け、試験をおこなってきた。

なお、1963年10月以降は当発電所の事情により1号機ハウスタービンはほとんど大半の期間にわたり運転停止状態にあることになったが、中部電力(株)関係各位の御好意により本試験目的のためにハウスタービンの稼働に関係なく運転が継続された。したがって1963年10月以降は、ほとんど熱負荷の存在しない状態で運転されたことになる。

1963年6月および第3回(同10月)ならびに第4回(翌10月)の抜取調査時にはそれに先立って、渦電流探傷器による腐食状況の調査をもおこない、腐食状況の経年度化についても検討した。

本執(第3報)では1963年10月におこなった第3回抜取調査および1964年10月におこなった第4回抜取調査の結果について主として報告する。あわせて、渦電流探傷器による調査データについても簡単に報告する。

なお、本モデルコンデンサーの経緯を要的にしてつぎに記す。

(1) 設置および運転開始(1954年12月): 12種の管(Table 1, No. 1~121)を取付け、試運転を開始し、引続き翌年1月より正式運転に入った。

(2) 第1回抜取調査(1956年9月): 上記の管から総計140本を抜取り調査した(Rep. 1¹⁾)。抜取り跡へは、No. 1~13管(Table 1)を取付けた。

(3) 第2回抜取調査(1962年6月): 総計100本を抜取り調査した(Rep. 2²⁾)。抜取り跡へは上記管材の他に7種の耐汚染海水用復水器用試作合金管7種(Table 1, C~H, J)を取付けた。

(4) エディオグラフ調査(1963年6月): エディオグラフにより全管について調査した。

(5) エディオグラフ調査(1963年10月): 第3回抜取調査に先立って全管についてエディオグラフ調査をおこなった。

(6) 第3回抜取調査(1963年10月): 1954年12月、および1956年9月取付管から総計212本を抜取り調査した。抜取り跡へはB, TF-2(0材)、ならびに3種の耐汚染海水用復水器管(Table 1 C~E)を取付けた。

(7) エディオグラフ調査(1964年12月): 第4回抜取調査に先立って全管についてエディオグラフにより調査した。

(8) 第4回抜取調査(1964年12月): A側上下両室に取付けられている管全数を抜取り調査した。

2. 供 試 管

供試管をTable 1に示す。これらの管は熱交換器管として、すでに一般に活用されている実用銅合金管((No. 1~13, 第1報および第2報と同じロットの管)、比較材(アルブラックおよび30%キューブロニッケル軟質材)ならびに試作銅合金管よりなるものであり、運転開始時(1954年12月)、1956年10月、1962年6月および1963年10月の各時期に取付けられている。

試作銅合金管は、汚染海水を冷却水に使用する復水器の管材の開発のためにおこなった研究の結果にもとづいて試作された合金管であり、アルブラック管を基準に考えれば、それぞれつぎのような特徴を有していることが予期されていたものである。

C SK-4: スズ青銅管で汚染海水により孔食を受けることが少ない。ただし、価格がやや高い。

D SK-6: アルブラック管とほぼ等しい価格であるが、孔食を受けることが少ない。

E APブロンズ: スズ青銅にSiおよびAlの添加により改良した管で、汚染海水に対する耐食性および耐潰食性がSK-4よりも大きく、特に孔食を受け難い。(住友軽金属の特許該当合金管³⁾)

Table 1 Details of the tubes used in model condenser.

Mark	Alloy	Chemical composition, %								Temper	Mechanical properties	
		Cu	Zn	Sn	Al	Ni	Si	As	Fe		Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
1	Arsenical Admiralty Brass	70.0	R	1.0	—	—	—	0.04	—	Annealed	35.7	72
2	Aluminium Brass	77.0	R	—	2.0	—	—	0.04	—	Annealed	42.6	58
3	Admiralty Brass	70.0	R	1.0	—	—	—	—	—	Stress relieved	38.2	63
4										Annealed	34.8	69
5	70-30 Cupronickel	R	—	—	—	30.0	—	—	0.5	Annealed	43.3	43
6	90-10 Cupronickel	R	—	—	—	10.0	—	—	1.25	Quenched	30.1	30
7										Precipitation treated	45.2	14
8										Annealed	33.8	44
9	Albrac	78.0	R	—	2.0	—	0.3	0.04	—	Work hardened	64.5	10
10										Stress relieved	52.0	47
11										Annealed	47.1	53
12										Over annealed	38.9	70
13	Aluminium Bronze	R	—	—	6.0	—	—	0.15	—	Annealed	52.0	56
A	70-30 Cupronickel	R	—	—	—	30.0	—	—	0.5	Annealed	43.3	43
B	Albrac	78.0	R	—	2.0	—	0.3	0.04	—	Annealed	46.0	55
C	SK-4	R	—	10.0	—	—	—	—	—	Annealed	48.1	70
D	SK-6	R	10.0	—	2.0	—	—	0.04	—	Annealed	38.2	61
E	AP bronze	R	—	6.0	1.0	—	0.2	—	—	Annealed	42.9	72
F	X106	R	5.0	—	—	—	—	—	—	Annealed	34.3	58
G	X123	R	10.0	—	0.5	—	—	0.05	—	Annealed	31.7	56
H	X105	R	—	3.0	—	—	—	—	—	Annealed	31.8	57
J	Mercury Inhibited Brass	70.0	R	—	—	—	—	—	Hg 0.025	Annealed	—	—
K	X129	R	—	6.0	—	—	1.0	—	—	Annealed	49.8	68

F X-106: スズ青銅管 (Sn: 5%) であり, SK-4 より安価で SK-4 に近い耐食性を有する。

G X-123: SK-6 と同系統で SK-6 よりも全面腐食量は多いが, さらに孔食を受け難い。

H X-105: X-106 よりもさらに Sn 含有量を少なくした管。

K X-129: SK-4 に Si を添加することにより改良した管で, 汚染海水により孔食を生じ難い。

J (水銀添加 70-30 黄銅): 米国で Mercury Inhibited Brass Tube として開発された合金で Bridge Port Brass Co. の特許該当品。特に Bio-fouling に対する抵抗が大きいといわれている。

3. 運 転 概 況

運転開始以来の期間別運転時間を Table2 に示す。

4. エディオグラフによる調査

1963年6月26日に全供試管について最初のエディオグラフ調査をおこなった。ついで, 1963年10月26日および1964年11月9日にそれぞれ抜管に先立ってエディオグラフ調査をおこなった。

エディオグラフ測定は周波数1kcを用い, 標準欠陥(5mmφ孔1ヶ)を有するアルブラック管におけるエディオグラフのフレが片フレで6.0mmになるように調節してから全管についておこなった。エディオグラフ測定時点における腐食の進行状況の概略をみる目的で, 代表的な合金管についてエディオグラフ調査をおこなった結果をまとめて Table3 に示す。アルブラック管以外の管についても, アルブラック管を測定したときと同一の条件で測定しているため, エディオグラフのフレの大きさから材質相互間の耐食性の比較はできないので, Table3 においてはほぼ同

Table 2 Running hours of Model Condenser in various period.

Period	Dec. 1954 Oct. 1956	Oct. 1956 Jun. 1962	Jun. 1962 Oct. 1963	Oct. 1963 Dec. 1964	Cumulative running hours
Running hours	6,257	17,000	5,000	8,084	36,341

5. 第3回抜取調査**5.1 調査管**

1963調査年6月および10月、全供試管についてエディオグラフ調査をおこなってから第3回の抜管調査を実施し

Table 3 Results of eddy current inspection by Eddio Graph.

Mark	Alloys	Date of instl- lation	Date of inspection and magnitude of pen deflection (mm)											
			Jun. 1963				Oct. 1963				Dec. 1964			
			n ⁽¹⁾	$\bar{x}$ ⁽²⁾	σ ⁽³⁾	R ⁽⁴⁾	n ⁽¹⁾	$\bar{x}$ ⁽²⁾	σ ⁽³⁾	R ⁽⁴⁾	n ⁽¹⁾	$\bar{x}$ ⁽²⁾	σ ⁽³⁾	R ⁽⁴⁾
3, 4	Admiralty Brass	Dec. 1954	16	1.2	0.4	1~2.5	16	1.8	0.2	1~3	8	3.3	0.8	2~4.5
		Jun. 1962	4	1	0.0	1	3	1.7	0.2	1.5~2	4	3.6	0.8	25~4.5
1	Arsenical Admiralty Brass	Dec. 1954	8	3.8	1.7	2~7.5	8	4.8	1.7	2~7.5	4	6.4	1.6	4~8.5
		Jun. 1962	11	1.6	1.6	1~2.5	9	1.6	0.6	1.5~4	9	4.1	1.2	3.5~4.5
2	Aluminium Brass	Dec. 1954	16	0.7	0.3	0.5~1.5	16	1.5	0.1	1~2	8	3.0	0.5	3~4
		Jun. 1962	5	1.0	0	1	5	1.5	0.1	1~2	5	2.7	0.7	2~4
9, 10 11, 12	Albrac	Dec. 1954	181	0.5	0.2	0~1.5	180	1.5	0.6	0.5~3.5	81	3.0	0.7	1~4.5
		Jun. 1962	10	1.2	0.7	0.5~2.5	10	1.8	0.5	1~2.5	10	3.3	0.8	2~4.5
B	Albrac	Jun. 1962	15	2.9	2.5	1~8.5	1.5	2.9	1.9	1~8	1.5	4.0	1.4	2~9
		Oct. 1963	—	—	—	—	—	—	—	—	50	1.7	1.0	1~6.5
C	SK-4	Jun. 1962	12	0.9	0.3	0~1	12	1.2	0.3	1~2	11	1.4	1.0	1~3
		Oct. 1963	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1.0	0.0	1.0
E	AP Bronze	Jun. 1962	5	1	0.1	0~1	—	—	—	—	5	1.0	0.0	1.0
		Oct. 1963	—	—	—	—	—	—	—	—	100	0.1	0.3	0~1.0

- (1) Number of tubes for inspection
 (2) Mean value of magnitude of pen deflection
 (3) Standard deviation
 (4) Range

一水準で比較しうるよう別に求めた補正係数により補正した値で示した。(補正係数はアルブラック:1.0に対し、アドミラルティー:1.0, SK-4:2.0, APブロンズ:1.3)。このような調査結果よりつぎのことがわかる。すなわち、1) 各管のフレの大きさは試験時間の経過とともに増大の傾向にある。2) アルブラック管の場合は1962年6月取付管の方が1954年12月取付管よりも、通水時間が短いにもかかわらず、フレの大きさ、したがって腐食進行量がかなり大きく現われている。このことと1962年から1963年にかけて海水の汚染が激しくなってきたことを考え合せると、未使用管(いわゆる新管)が汚染海水に接した場合、すでに清浄海水と長時間接触したことにより何らかの被膜を有する管(いわゆる旧管)に比して、より激しく腐食されやすいことを示すものとみられる。このことは使用例における経験ともよく一致する。3) フレの大きさから耐食性をみれば、APブロンズ管のフレが最も小さく耐食性良好であるとみられる。

た。抜管に際し、さきにおこなわれたエディオグラフ調査の結果からみて一部に典型的な汚染海水による腐食が生じていることがわかっていたので、今後の研究の主眼点を耐汚染海水耐食性復水器管用材料の研究におくこととし、そのために必要な新挿入管の取付位置を得る目的もかねて、抜取管として半数の管212本をつぎのように決めた。

すなわち、1954年12月および1956年10月取付管のうちから約2/3を選び抜管することにした。1962年6月取付管については材質間の優劣が一層明らかになるよう更に試験を継続することにした。したがって第3回抜管調査の対象となった管は既知合金管のみであり、汚染海水耐食性復水器管として新しく試作された管は含まれていない。

ただし、1962年に取付けた試作合金管のうち水銀添加黄銅(2本取付)は2本とも早期に漏洩し盲栓が打たれていたため、この管は例外として抜取り調査した。

抜取調査管の明細をTable 4に、抜取位置をFig. 1に示す。

Table 4 Sampling schedule of the test tubes for inspection in Oct. 1963. Sample tubes/Installed tubes

Mark	Alloys	Section Flow Temper Date of installation	A						B					
			A-U (upper)			A-L (lower)			B-U (upper)			B-L (lower)		
			2nd			1st			2nd			1st		
			Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	2/4	2/4	1/4	—	—	0/1	2/4	2/4	0/4	—	—	0/4
2	Aluminium Brass	Annealed	3/6	1/1	0/1	1/2	5/9	0/1	3/6	1/1	0/2	1/2	1/1	0/1
3	Admiralty Brass	Stress relieved	2/4	1/1	0/1	—	—	—	2/4	1/1	0/1	—	—	—
4	Admiralty Brass	Annealed	2/4	1/1	0/1	—	—	—	2/4	1/1	0/1	—	—	—
5	70-30 Cupronickel	Annealed	—	1/1	—	—	5/9	—	—	2/4	—	—	4/8	0/1
6	90-10 Cupronickel	Quenched	3/6	1/1	—	1/2	2/3	—	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—
8	90-10 Cupronickel	Annealed	3/6	1/2	—	2/3	1/2	—	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—
9	Albrac	Work hardened	5/6	—	0/2	2/3	1/2	0/1	3/6	1/1	0/1	2/3	1/2	0/1
10	Albrac	Stress relieved	7/13	3/5	0/1	13/26	1/1	0/1	7/13	1/1	0/2	27/53	1/2	0/1
10-1	Albrac	Stress relieved	—	—	—	4/7	—	—	—	—	—	—	—	—
10-2	Albrac	Stress relieved	—	—	—	4/7	—	—	—	—	—	—	—	—
10-3	Albrac	Stress relieved	—	—	—	4/7	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Albrac	Annealed	3/5	1/1	—	2/3	1/2	—	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—
12	Albrac	Over annealed	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—	3/6	1/1	—	2/3	1/2	—
13	Aluminium Bronze	Annealed	—	—	—	—	2/3	—	—	—	—	—	2/3	—
J	Mercury Inhibited Brass	Annealed	—	—	1/1	—	—	—	—	—	1/1	—	—	—
Total			36/66	14/19	2/35	37/66	20/3	50/14	34/67	14/18	1/35	40/73	14/26	0/16

5.2 腐食状況

各管外面はいずれも黒褐色に変化していたが、ほとんど腐食を受けていないようであった。管を縦割り、まず管内面の腐食状況を付着物が付着している状態で観察し、ついで付着物を洗浄除去してから腐食状況の観察および腐食深サ（平均腐食深サおよび最大腐食深サの各平均値）の測定をおこなった。腐食深サの測定に際しては、管の全長を入口端から 200mm 区間の上下に分け、肉厚測定によりその区間内における最大腐食深サ ($\bar{x}$) をまずもとめ、この値を各管別に平均 ($\bar{\bar{x}}$) し、更に管の取付水室 (上, 下, A, B), 合金および試験期間に区分して、同一区分に入る $\bar{x}$ の値の平均値 ($\bar{\bar{x}}$) を求め、この値をもって各管の平均腐食深サとした。また、取管の全長における最大の腐食深サ (x_{max}) を求め、同様の区分にしたがって最大腐食深サの平均値 ($\bar{x}_{max}$) を求めた。腐食深サの測定結果の Table 5 に示す。また、各管の内面腐食状況（洗浄前および洗浄後）の代表例を Photo. 1 (a), (b), (c), (d) に示す。

各管の腐食概況をつぎに記す。

5.2.1 アドミラルティー黄銅管（マーク 3：低軟材，マーク 4：軟質材）およびヒ素入りアドミラルティー黄銅管（マーク 1：軟質材）

管内面は全域に茶褐色の厚い付着物におおわれ、所々緑白色の部分がみられた。いずれの管もほぼ全域に孔食の密在および線状腐食が認められた。入口管端部に苛烈なインレットアタックを生じている管もあり、ヒ素入りの管 9 本のうち 2 本にはこの部分に漏洩を生じていた。漏洩部およびその断面状況を Photo. 2 (a) に示す。ヒ素を含まない管には Photo. 2 (b) にも示すごとく脱亜鉛腐食の様相もみられた。

腐食深サをみれば、3 種類のアドミラルティー黄銅管のうち、平均および最大腐食深サともにヒ素入りアドミラルティー黄銅管の腐食深サが最も大である。このことは前回 (第 2 報) においても認められたことであり単なるバラッキではない可能性がある。

5.2.2 アルミニウム黄銅管（マーク 2：軟質材）

全域に茶褐色の剝離性付着物が存在していた。

いずれも汚染海水による腐食現象特有の孔食密在型の腐

Table 5 Determination of corrosion depth of the test tubes.

Mark	Alloy	Temper	Section Item Date of installation	A-U(2nd flow)			A-L (1st flow)			B-U (2nd flow)			B-L (1st flow)			Total		
				No. of test tubes	Depth of corrosion pits		No. of test tubes	Depth of corrosion pits		No. of test tubes	Depth of corrosion pits		No. of test tubes	Depth of corrosion pits		No. of test tubes	Depth of corrosion pits	
			$\bar{x}$		$\bar{x}_{max}$	$\bar{x}$		$\bar{x}_{max}$	$\bar{x}$		$\bar{x}_{max}$	$\bar{x}$		$\bar{x}_{max}$	$\bar{x}$		$\bar{x}_{max}$	$\bar{x}$
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	2	0.35	0.48	—	—	—	2	0.33	0.57	—	—	—	4	0.34	0.53
			Oct. '56	2	0.42	0.63	—	—	—	2	0.43	0.71	—	—	—	4	0.43	0.67
			Jun. '62	1	0.32	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.32	1.00
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	3	0.26	0.35	1	0.20	0.42	3	0.29	0.37	1	0.22	0.26	8	0.24	0.35
			Oct. '56	1	0.18	0.28	5	0.20	0.30	1	0.28	0.37	1	0.22	0.29	8	0.22	0.31
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54	2	0.28	0.36	—	—	—	2	0.32	0.61	—	—	—	4	0.30	0.48
			Oct. '56	1	0.30	0.42	—	—	—	1	0.38	0.48	—	—	—	2	0.34	0.45
4		Annealed	Dec. '54	2	0.29	0.46	—	—	—	2	0.29	0.45	—	—	—	4	0.29	0.46
			Oct. '56	1	0.27	0.36	—	—	—	1	0.36	0.78	—	—	—	2	0.32	0.57
5	70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56	1	0.13	0.29	5	0.13	0.19	2	0.13	0.22	4	0.14	0.21	12	0.13	0.23
6	90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54	3	0.40	0.54	1	0.26	0.35	3	0.47	0.60	2	0.38	0.51	9	0.38	0.50
			Oct. '56	1	0.33	0.50	2	0.33	0.40	1	0.44	0.53	1	0.26	0.33	5	0.34	0.44
7		Pre-precipitation treated	Dec. '54	3	0.21	0.35	2	0.18	0.27	3	0.23	0.38	2	0.16	0.31	10	0.20	0.33
			Oct. '56	1	0.22	0.40	1	0.19	0.30	1	0.27	0.35	1	0.22	0.27	4	0.23	0.33
8		Annealed	Dec. '54	3	0.33	0.41	2	0.27	0.45	3	0.35	0.45	2	0.28	0.42	10	0.31	0.43
			Oct. '56	1	0.34	0.43	1	0.25	0.31	1	0.35	0.50	1	0.19	0.32	4	0.28	0.39
9	Albrac	Work hardened	Dec. '54	5	0.34	0.41	2	0.21	0.32	3	0.34	0.40	2	0.29	0.36	12	0.30	0.37
			Oct. '56	—	—	—	1	0.21	0.31	1	0.28	0.42	1	0.26	0.36	3	0.28	0.38
10		Stress relieved	Dec. '54	7	0.34	0.43	25	0.28	0.39	7	0.33	0.41	27	0.25	0.36	66	0.30	0.40
			Oct. '56	3	0.41	0.55	1	0.33	0.44	1	0.37	0.50	1	0.32	0.45	6	0.36	0.49
11		Annealed	Dec. '54	3	0.34	0.43	2	0.24	0.35	3	0.27	0.36	2	0.27	0.39	10	0.28	0.38
			Oct. '56	1	0.33	0.48	1	0.25	0.35	1	0.27	0.36	1	0.21	0.32	4	0.27	0.38
12		Over annealed	Dec. '54	3	0.30	0.40	2	0.21	0.29	3	0.34	0.42	2	0.28	0.39	10	0.28	0.38
			Oct. '56	1	0.35	0.44	1	0.29	0.39	1	0.35	0.42	1	0.26	0.49	4	0.31	0.44
13	Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56	—	—	—	12	0.29	0.42	—	—	—	2	0.33	0.40	4	0.31	0.41
J	Mercury Inhibited Brass	Annealed	Jun. '62	1	0.22	0.54	—	—	—	1	0.18	0.44	—	—	—	2	0.21	0.49

食を呈し、 $\bar{x}_{max}$ が 0.33mm に達しており、線状腐食が共存していた。このような腐食状況は前回の調査結果（第2報）に比してきわめて激しくなっており、前回の調査後海水の汚染がかなり急激に進行したことを示しているものとみられる。

5・2・3 30%キュプロニッケル管（マーク5：軟質材）

茶褐色の付着物におおわれており、剝離部には金属地肌の露出部もみられた。いずれの管も肌荒れ状の全面腐食を生じており、所々に深サ 0.10~0.30mm 程度の局部腐食部もみられ、前回（第2報）の調査時に比して腐食の進行が顕著であった。

5・2・4 10%キュプロニッケル管（マーク6：焼入材，マーク7：折出処理材，マーク8：軟質材）

茶褐色の剝離性の付着物におおわれていた。いずれの管

も肌荒れ状の全面腐食を生じており、所々にかなり深い局部腐食部が存在していた。特に入口管端部では深サ 0.5~0.6mm に達する局部腐食部もみられた。10%キュプロニッケル管3種類の耐食性を腐食深サより判定した場合、焼入材および軟質材にくらべて折出処理材が最もすぐれていた。

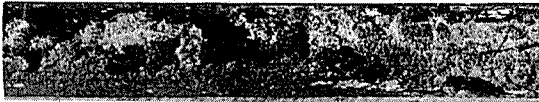
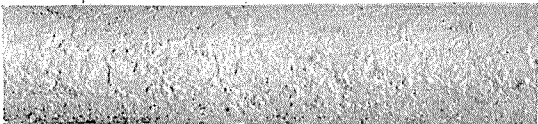
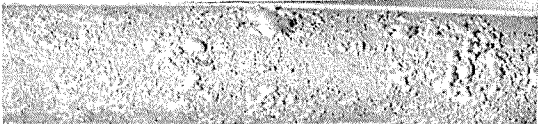
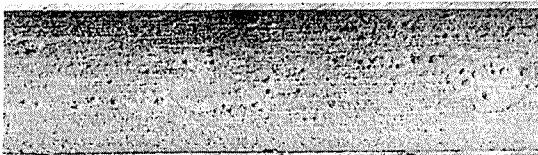
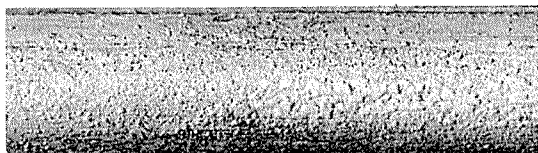
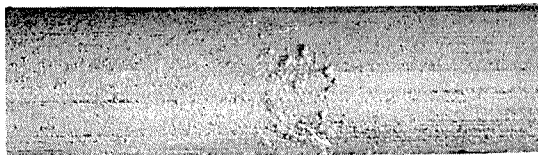
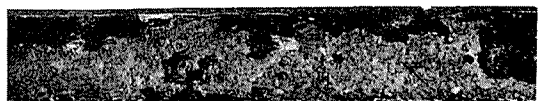
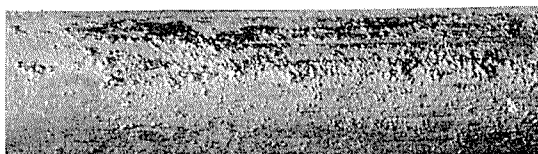
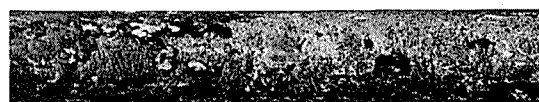
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(1) Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		
		Oct. '56		
(2) Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		
(3) (4) Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		

Photo. 1 (a) Corrosion of the test tubes.

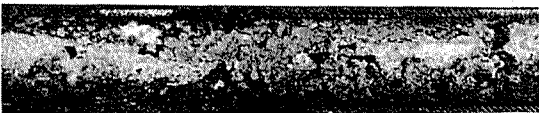
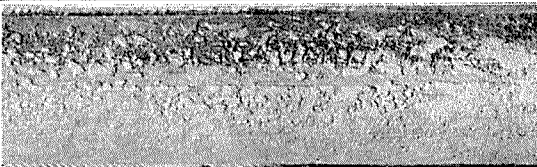
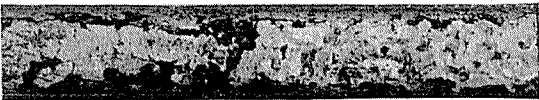
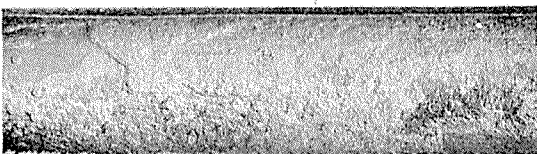
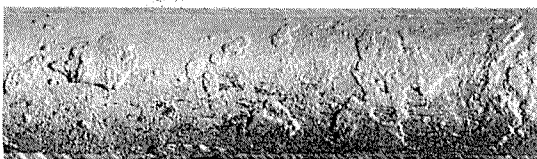
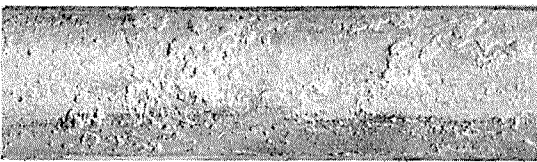
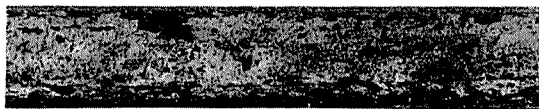
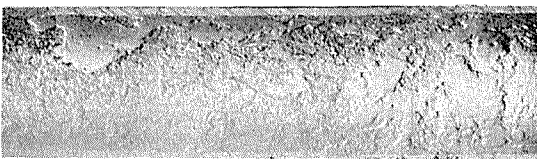
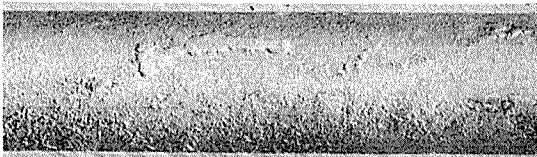
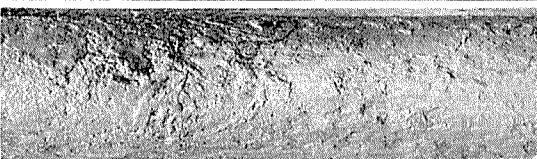
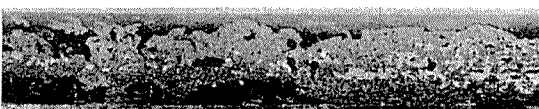
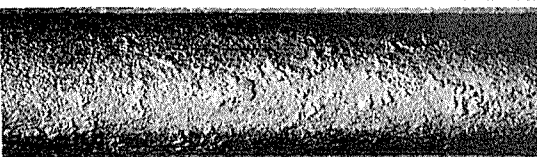
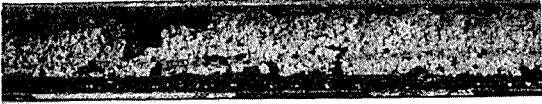
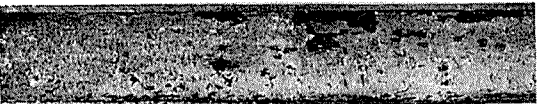
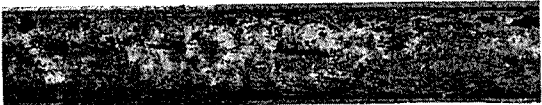
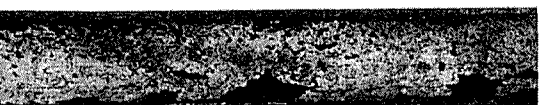
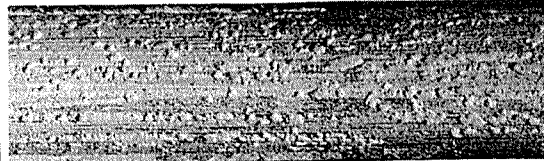
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(5) 70-30 Cupronickel	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Quenched	Dec. '54		
		Oct. '56		
(6) (7) (8) 90-10 Cupronickel	Precipitation treated	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		

Photo. 1 (b) Corrosion of the test tubes.

(9) (10) (11) (12) Albrac										Alloy (Mark)
Over annealed		Annealed		Stress relieved		Work hardened		Temper	Date of installation	
						Oct. '56	Dec. '54	Oct. '56		
Oct. '56		Oct. '56		Oct. '56		Oct. '56			Oct. '56	
Dec. '54		Dec. '54		Dec. '54		Dec. '54			Dec. '54	
Scale formed on the tube surface.										Corrosion of the tube surface.

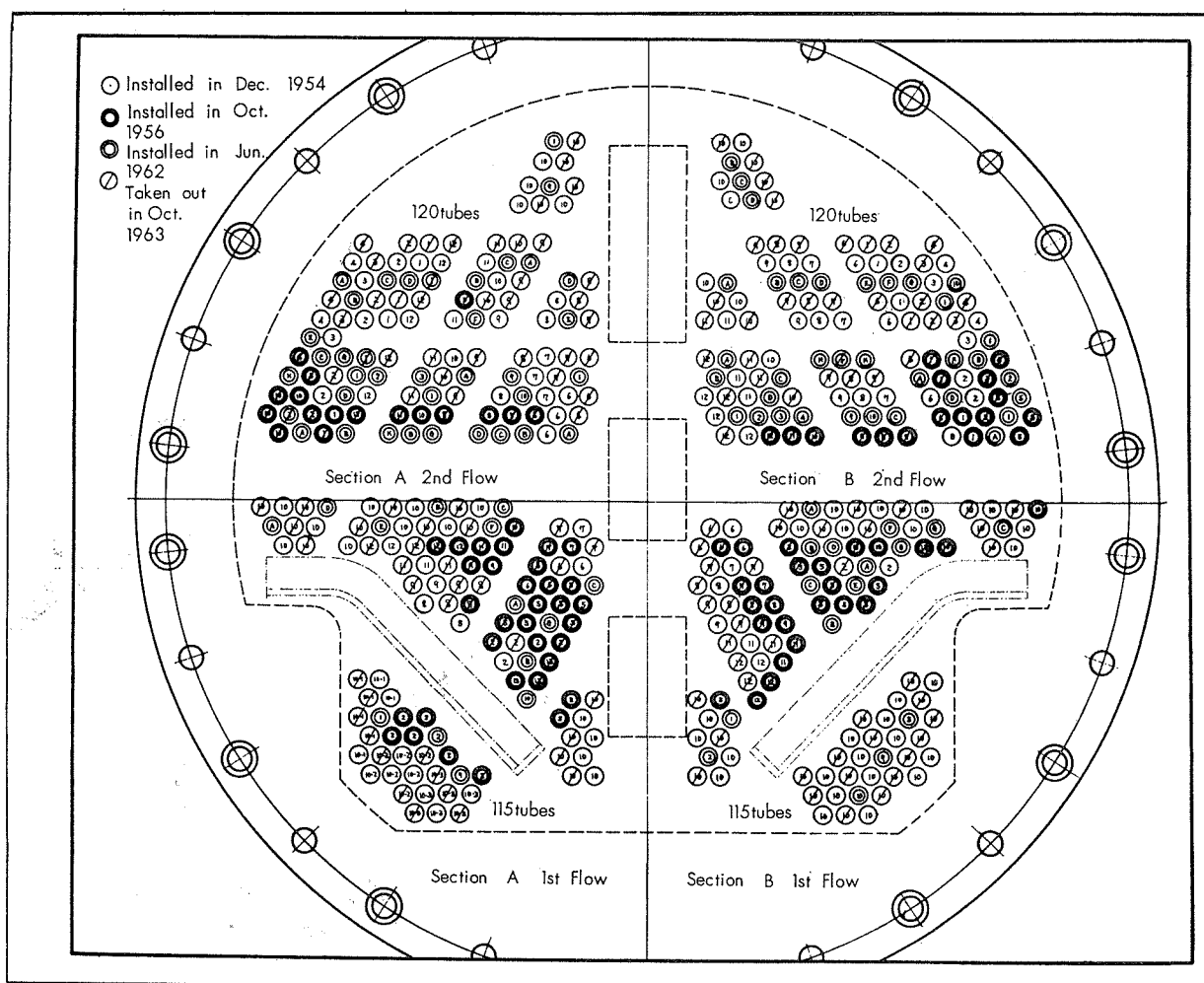
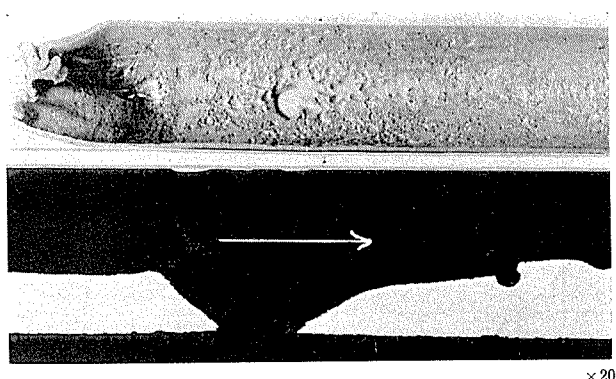


Fig. 1 Installation of the test tubes in Jun. 1962~Oct. 1963. (Front view of the tube sheet)

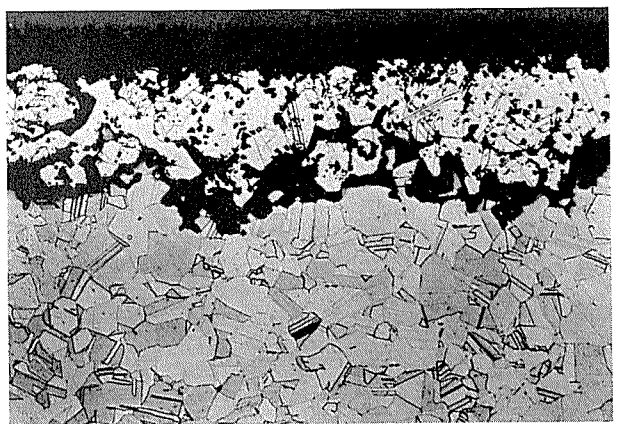
Table 6 Chemical analyses of scale formed on the inner surface of the test tubes. (wt%)

Alloys	Cu	Fe	Zn	SO ₄ ²⁻	Total sulfur	S*	LOI
Arsenical Admiralty Brass	43.26	3.90	4.41	1.79	5.49	4.89	30.88
Admiralty Brass	47.92	2.40	2.45	1.97	8.66	8.00	29.56
Admiralty Brass	43.50	5.05	2.73	1.52	6.38	5.87	28.70
70-30 Cupronickel	48.06	0.55	1.61	2.76	8.77	7.85	32.56
90-10 Cupronickel	47.58	0.55	2.52	1.08	6.62	6.26	37.26
Albrac	46.42	2.75	2.41	1.64	8.19	7.61	24.88
Aluminium Bronze	45.18	0.65	1.92	4.00	10.10	8.77	24.06
Mercury Inhibited Brass	28.18	9.90	9.90	1.60	1.40	0.87	44.20

* Sulfur not belonging to sulfate.



(a) Inlet attack on Arsenical Admiralty brass tube. (AU-111)



(b) Dezincification corrosion on noninhibited Admiralty brass tube. (AU-11)

Photo. 2 Corrosion of Admiralty brass tubes.

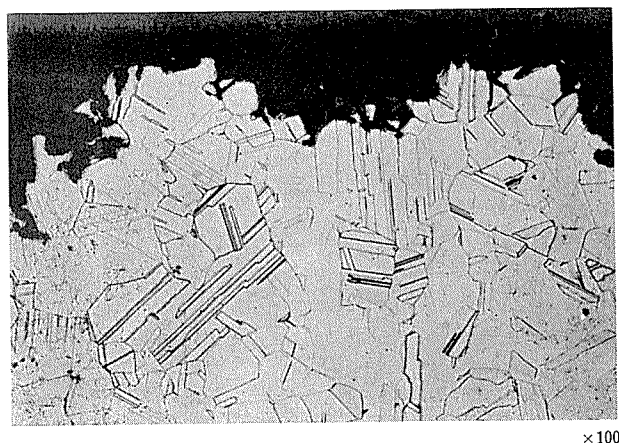


Photo. 3 Intergranular corrosion on Albrac tube.

5・2・5 アルブラック管 (マーク9: 硬質材, マーク10: 低軟材, マーク11: 軟質材, マーク12: 極軟材)

各管内面には茶褐色の厚い付着物が存在していた。いずれの管も全域に孔食の密在と線状腐食を生じていた。Photo. 3は腐食部断面状況の代表例を示したものであるが、粒界腐食が生じており、典型的な汚染海水による腐食の特徴を示していた。

アルブラック管4種類の腐食深さはいずれも0.2～0.5

mm程度であり、前回調査時に比して著しい腐食の増大がみられたが、4種類の間にはほとんど差は認められなかった。

5・2・6 アルミニウム青銅管 (マーク13: 軟質材)

茶褐色の付着物におおわれていた。各管はいずれもアルブラック管と同様に全域に孔食密在型の腐食を呈し、それらには深さ0.43mmに達するものもみられた。

5・2・7 水銀入70-30黄銅 (マークJ: 軟質材)

管内面は黄緑色の薄い付着物におおわれていた。2本の管はいずれも各所に鋭い局部潰食を生じていた。特に入口端部において激しく、2本のうち1本の管は取付後短時間(400時間)で漏洩したものであるが、このことは本合金管の耐潰食性が劣ることによるものとみられる。

5・3 管内面付着物量測定

各管中央部より試験片(19mmφ×60mmL)を採取し、酸洗い前後の重量変化より内面付着物量を求めた。運搬ならびに切断中に剝離したものもあり、正確とはいえないが大略の値をFig. 2に示す。10%および30%キューブロニッケル管には10～20mg/cm²、それ以外の管にはいずれも20～30mg/cm²の内面付着物量が認められた。管取付時期による差およびA、B両水室間の差はみられなかったが、汚染海水腐食にみられる特徴として、内面付着物は前回調査時と比べてスライム状の厚いものに変化しており、その量は大巾な増加を示していた。

5・4 内面付着物の分析

各種管の内面付着物の分析結果をTable 6に示す。いずれもLOI(有機泥土等)およびCuを主成分とするものであったが、第2回調査時に比べてS分(SO₄²⁻以外のS)の著しい増加が認められた。

一般に、汚染海水による腐食をうけた復水器管に共通する特徴として、その付着物はかなりのS分(1～5%)を含有している。このことから考えても本復水器管は汚染海水環境のもとに置かれていたものとみなすことができよう。

5・5 機械的性質

各管の中央部より試験片を採取し引張強さ、および伸びの測定をおこなった。試験前の値と比較した結果をTable 7に示す。ヒ素入りアドミラルティー黄銅管においては引張強さ、伸びともに比較的大きな低下を示しているが、これは引張試験片採取位置に腐食部が存在していたためと考えられる。

6. 第4回抜取調査

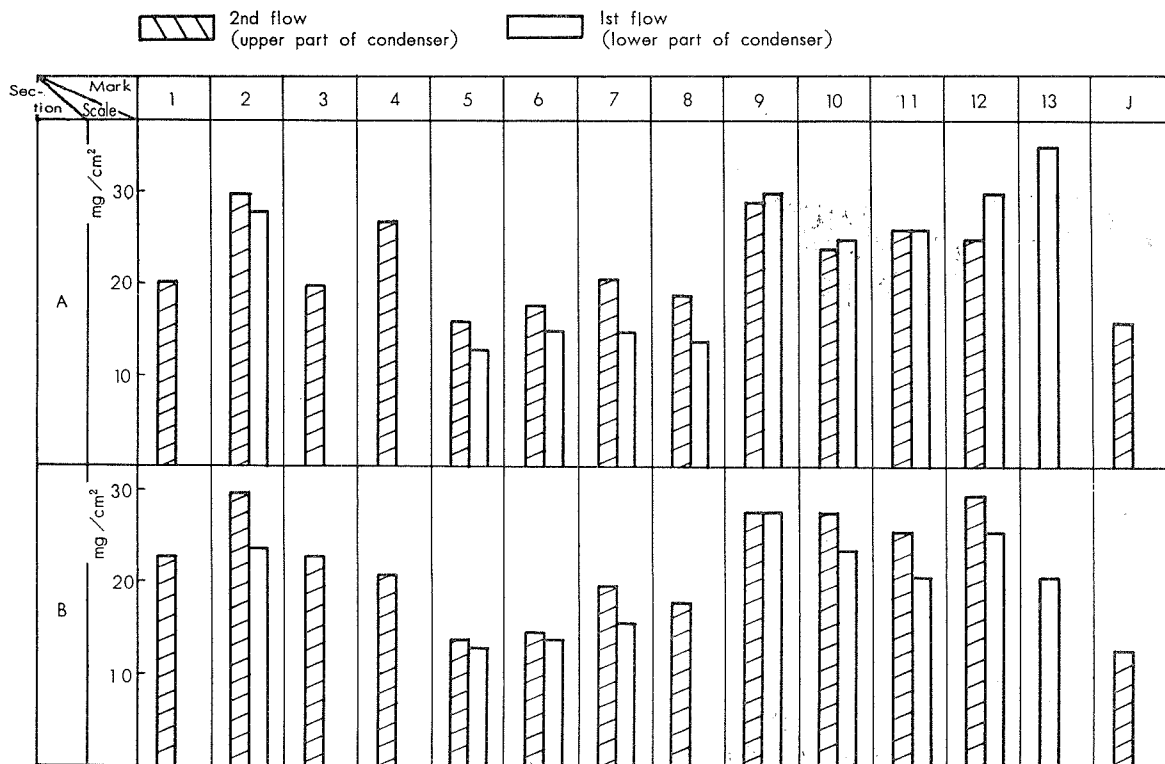
1964年12月A側全部の管について第4回目の抜取り調査をおこなった。抜取り管は既知復水器管13種類ならびに試作合金管7種類、計20種類、総計235本で、1954年12月運転開始以来の管と1956年10月、1962年6月および1963年10月取付け管よりなる。

6・1 腐食状況

全般的にみて今回の調査管の腐食状況は前回(第3回抜

Table 7 Effect of corrosion on the tensile strength and the elongation of the test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Tensile strength, kg/mm ²			Elongation, %		
			As prepared	After corrosion test		As prepared	After corrosion test	
				Mean	Range		Mean	Range
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	35.7	28.9	27.0~32.0	72	45	22~64
2	Aluminium Brass	Annealed	42.6	39.5	38.3~41.2	58	50	44~56
3	Admiralty Brass	Stress relieved	48.2	34.2	32.7~35.7	63	49	40~60
4	Admiralty Brass	Annealed	34.8	30.9	28.5~32.3	69	55	46~62
5	70-30 Cupronickel	Annealed	43.3	42.4	40.7~44.4	43	34	29~41
6	90-10 Cupronickel	Quenched	30.1	30.9	29.4~31.6	30	15	9~30
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	45.2	43.9	38.5~51.6	14	7	3~17
8	90-10 Cupronickel	Annealed	33.8	32.2	28.3~35.8	44	29	20~39
9	Albrac	Work hardened	64.5	54.4	52.5~57.7	10	6	4~11
10	Albrac	Stress relieved	52.0	44.1	37.8~48.5	47	36	14~49
11	Albrac	Annealed	47.1	44.1	37.5~57.9	53	37	7~48
12	Albrac	Over annealed	38.9	36.7	33.6~48.0	70	46	31~62
13	Aluminium Bronze	Annealed	52.0	47.2	46.4~50.1	56	39	32~45
J	Mercury Inhibited Brass	Annealed	36.6	32.2	33.0~33.3	64	57	57

**Fig. 2** Mean value of quantity of scale formed on each tube.

- | | | |
|---|--|---------------------------------------|
| 1. Arsenical Admiralty brass (annealed) | 6. 90-10 Cupronickel (quenched) | 10. Albrac (stress relieved), |
| 2. Aluminium brass (annealed), | 7. 90-10 Cupronickel (precipitation treated) | 11. Albrac (annealed) |
| 3. Admiralty brass (stress relieved) | | 12. Albrac (over annealed) |
| 4. Admiralty brass (annealed), | 8. 90-10 Cupronickel (annealed) | 13. Aluminium bronze (annealed), |
| 5. 70-30 Cupronickel (annealed), | 9. Albrac (work hardened) | J. Mercury inhibited brass (annealed) |

取管)と同様に汚染海水による腐食の特徴を有しており、腐食環境は“汚染”が主体であることがわかった。調査管の明細および採取位置をそれぞれ Table 8, Fig.3 に示す。各調査管については腐食状況の調査(深サの測定等),引張試験,内面付着物量測定,内側付着物の分析等をおこなった。

調査管外面はいずれも黒褐色の薄い付着物におおわれ、隔板接触部には鉄さびの付着がみられたが、各管の間に大きな差はなく、いずれの管にも軽い肌荒れが認められた。各調査管の腐食深サ測定は第3回抜き取り調査時と同様な方法でおこなった。腐食深サ測定値を一括して Table 9 に示す。Fig. 4 は、腐食深サを取付時期別、材質別にみたものである。また、各調査管の内面腐食状況の代表例を Photo. 4 (a), (b), (c), (d), (e) に示す。以下順を追って各種合金の内面腐食状況について述べる。

6・1・1 アドミラルティー黄銅管 (マーク3: 低軟材, マーク4: 軟質材) および ヒ素入り アドミラルティー黄銅管 (マーク1: 軟質材)

管内面は淡緑色の付着物におおわれ、その下層物は黒色あるいは白色を呈していた。腐食形態はいずれも孔食密在

型で線状腐食が共存している管も見出された。両種管とも粒界腐食が認められたが、特にヒ素入りの管の粒界腐食が激しかった。ヒ素入りアドミラルティー黄銅管は入口管端部にかなり激しい局部腐食が生じている管が多く、それら局部腐食部には深サ 0.6mm に達するものもみられた。ヒ素を含まない管には脱亜鉛腐食の様相もみられた。腐食深サより各アドミラルティー黄銅管の耐食性を比較したところ、ヒ素入りアドミラルティー黄銅管が最も劣るようであった。また、腐食深サよりみて、前回調査時よりの腐食の進行はあまり認められなかった。

6・1・2 アルミニウム黄銅管 (マーク2: 軟質材)

管内面は淡緑色の付着物におおわれ、その下層部は黒色あるいは白色を呈していた。腐食形態はいずれも孔食密在型で線状腐食が共存し、粒界腐食を生じていた。取付時期と腐食深サとの関係をみれば、調査本数が少ないため一概にはいえないが、1962年10月取付管の腐食進行量がやや大きいように見受けられた。前回調査がおこなわれた1954年12月月および1956年6月取付管においては $\bar{x}0.19\sim0.30\text{mm}$ であり、前回調査時よりの腐食の進行量は平均0.03mm程度にすぎなかった。

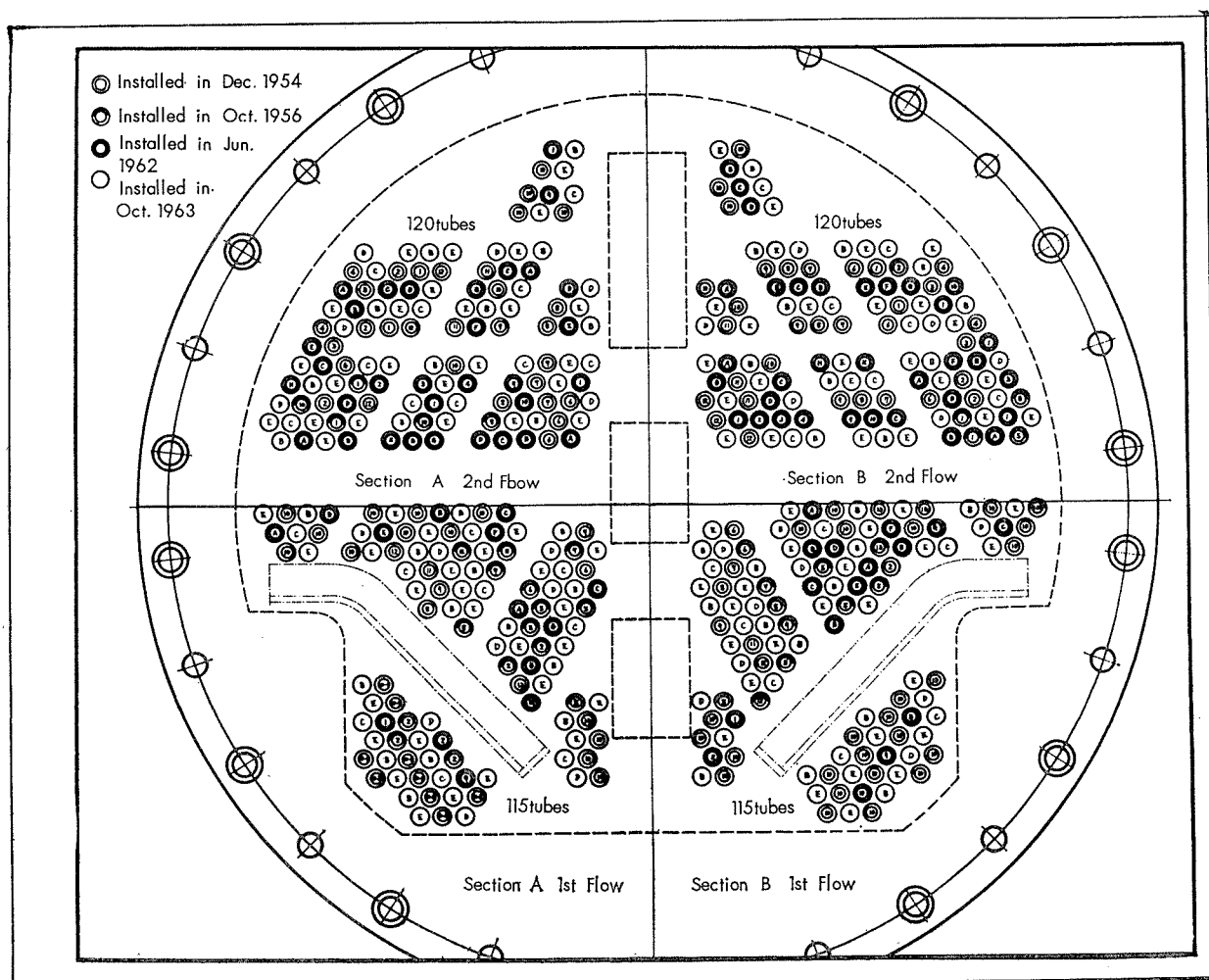
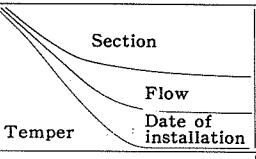


Fig. 3 Installation of test tubes in Oct. 1963~Dec. 1964. (Front view of the tube sheet)

Table 8 Sampling schedule of the test tubes for inspection. Sample tubes/Installed tubes

Mark	Alloys		A							
			A-U (upper)				A-L (lower)			
			2 nd				1 st			
			Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Oct. '63	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Oct. '63
A	70-30 Cupronickel	Annealed	—	—	4	—	—	—	2	—
B	Albrac	Annealed	—	—	5	11	—	—	2	14
C	SK-4	Annealed	—	—	4	10	—	—	2	9
D	SK-6	Annealed	—	—	4	6	—	—	1	9
E	AP Bronze	Annealed	—	—	2	25	—	—	1	25
F	X106	Annealed	—	—	1	—	—	—	1	—
G	X123	Annealed	—	—	2	—	—	—	1	—
H	X105	Annealed	—	—	1	—	—	—	—	—
K	X129	Annealed	—	—	1	—	—	—	—	—
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	2	2	3	—	—	—	1	—
2	Aluminum Brass	Annealed	3	—	1	—	1	4	1	—
3	Admiralty Brass	Stress relieved	2	—	1	—	—	—	—	—
4	Admiralty Brass	Annealed	2	—	1	—	—	—	—	—
5	70-30 Cupronickel	Annealed	—	—	—	—	—	4	—	—
6	90-10 Cupronickel	Quenched	3	—	—	—	1	1	—	—
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	3	—	—	—	1	1	—	—
8	90-10 Cupronickel	Annealed	3	1	—	—	1	1	—	—
9	Albrac	Work hardened	1	—	2	—	1	1	1	—
10	Albrac	Stress relieved	6	2	1	—	13	—	1	—
10-1	Albrac	Stress relieved	—	—	—	—	3	—	—	—
10-2	Albrac	Stress relieved	—	—	—	—	3	—	—	—
10 3	Albrac	Stress relieved	—	—	—	—	3	—	—	—
11	Albrac	Annealed	2	—	—	—	1	1	—	—
12	Albrac	Over Annealed	3	—	—	—	1	1	—	—
13	Aluminium Bronze	Annealed	—	—	—	—	—	1	—	—
Total			30	5	3	52	29	15	14	57

6・1・3 アルブラック管（マーク9：低軟材，マーク10：加工硬質材，マーク11およびマークB：軟質材，マーク12：極軟質材）

管内面は淡緑色の付着物におおわれ，その下層部は黒色あるいは白色を呈していた。1963年10月取付管は軽い粒界腐食を生じ，汚染海水腐食の様相を示してはいたが，管内面は局部的孔食と肌荒れ程度の腐食を受けているにすぎず， $\bar{x}_{max}0.18\text{mm}$ であり腐食はかなり軽いものであった。

1963年10月取付管以外はいずれも全域に孔食が密在しており，1962年6月取付管軟質材を除くほとんどの管には線状腐食（特に両管端部においては激しい）の共存もみられた。腐食深サについてみれば，1962年取付管が $\bar{x}0.23\sim0.49\text{mm}$ で最も大きかった。1954年12月ならびに1956年10月取付管においては $\bar{x}0.19\sim0.36\text{mm}$ で前回調査時よりの腐食の進行はあまり大でなかった。

6・1・4 10%キュープロニッケル管（マーク6：焼入材，マー

Table 9 Determination of corrosion depth of the test tubes.

Mark	Alloy	Temper	Section	A-U (2nd flow)					A-L (1st flow)				
			Item	Depth of corrosion pits				Depth of corrosion pits					
				Date of instal- lation	No. of test tubes	$\bar{x}$	Range	$\bar{x}_{max}$	Range	No. of test tubes	$\bar{x}$	Range	$\bar{x}_{max}$
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	2	0.35	0.33~0.36	0.27	0.53~0.41	—	—	—	—	—
			Oct. '56	2	0.38	0.37~0.39	0.60	0.60~0.60	—	—	—	—	—
			Jun. '62	3	0.27	0.25~0.31	0.42	0.39~0.46	1	0.23	0.29	0.29	0.29
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	3	0.27	0.25~0.28	0.39	0.36~0.42	1	0.19	0.19	0.24	0.24
			Oct. '56	—	—	—	—	4	0.27	0.21~0.30	0.39	0.32~0.46	
			Jun. '62	1	0.30	0.30	0.47	0.47	1	0.27	0.27	0.37	0.37
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54	2	0.30	0.27~0.33	0.41	0.41	—	—	—	—	—
			Jun. '62	1	0.29	0.29	0.43	0.43	—	—	—	—	—
4	Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	2	0.33	0.32~0.34	0.45	0.43~0.46	—	—	—	—	—
			Jun. '62	1	0.28	0.28	0.51	0.51	—	—	—	—	—
5	70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56	—	—	—	—	—	4	0.15	0.09~0.23	0.38	0.15~0.92
6	90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54	3	0.26	0.18~0.32	0.48	0.39~0.54	1	0.27	0.27	0.56	0.56
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1	0.33	0.33	0.52	0.52
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	Dec. '54	3	0.22	0.18~0.25	9.36	0.33~0.39	1	0.10	0.10	0.15	0.15
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1	0.19	0.19	0.27	0.27
8	90-10 Cupronickel	Annealed	Dec. '54	3	0.25	0.23~0.26	0.42	0.33~0.57	1	0.18	0.18	0.25	0.25
			Oct. '56	1	0.29	0.29	0.48	0.48	1	0.24	0.24	0.37	0.37
9	Albrac	Work hardened	Dec. '54	1	0.30	0.30	0.39	0.39	1	0.21	0.21	0.26	0.29
			Oct. '56	—	—	—	—	1	0.21	0.21	0.26	0.26	
			Jun. '62	2	0.35	0.33~0.36	0.41	0.39~0.43	1	0.23	0.23	0.31	0.31
10	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	6	0.33	0.30~0.36	0.41	0.39~0.46	13	0.28	0.22~0.35	0.37	0.27~0.53
			Oct. '56	2	0.34	0.31~0.36	0.42	0.40~0.43	—	—	—	—	—
			Jun. '62	1	0.43	0.42	0.49	0.49	1	0.27	0.27	0.35	0.35
10-1	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	—	—	—	—	—	3	0.28	0.22~0.38	0.37	0.26~0.51
10-2	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	—	—	—	—	—	3	0.33	0.30~0.36	0.42	0.34~0.48
10-3	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	—	—	—	—	—	3	0.34	0.27~0.42	0.40	0.34~0.48
11	Albrac	Annealed	Dec. '54	2	0.33	0.28~0.38	0.39	0.36~0.42	1	0.22	0.22	0.25	0.25
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1	0.36	0.36	0.25	0.50
12	Albrac	Over annealed	Dec. '54	3	0.39	0.33~0.45	0.49	0.39~0.60	1	0.23	0.23	0.30	0.30
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1	0.19	0.19	0.28	0.28
13	Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56	—	—	—	—	—	1	0.28	0.28	0.33	0.33
A	70-30 Cupronickel	Annealed	Jun. '62	4	0.32	0.23~0.52	0.58	0.36~0.72	2	0.23	0.16~0.30	0.47	0.32~0.62
B	Albrac	Annealed	Jun. '62	5	0.38	0.36~0.49	0.66	0.48~0.84	2	0.31	0.29~0.32	0.46	0.44~0.48
			Oct. '63	11	0.08	0.04~0.12	0.15	0.09~0.24	14	0.11	0.07~0.19	0.20	0.10~0.30
C	SK-4	Annealed	Jun. '62	4	0.08	0.08~0.09	0.14	0.11~0.19	2	0.07	0.06~0.08	0.13	0.10~0.16
			Oct. '63	10	0.04	0.03~0.05	0.07	0.05~0.09	9	0.04	0.04~0.05	0.06	0.05~0.07
D	SK-6	Annealed	Jun. '62	4	0.34	0.28~0.37	0.49	0.46~0.53	1	0.31	0.31	0.37	0.37
			Oct. '63	6	0.06	0.04~0.10	0.12	0.08~0.17	9	0.11	0.07~0.22	0.19	0.11~0.32
E	AP Bronze	Annealed	Jun. '62	2	0.04	0.04	0.07	0.06~0.08	1	0.06	0.06	0.09	0.09
			Oct. '63	25	0.02	0.02~0.03	0.04	0.03~0.05	25	0.02	0.02~0.03	0.04	0.03~0.06
F	X106	Annealed	Jun. '62	1	0.12	0.12	0.23	0.23	1	0.13	0.13	0.19	0.19
G	X123	Annealed	Jun. '62	2	0.21	0.20~0.21	0.42	0.41~0.42	1	0.17	0.17	0.24	0.24
H	X105	Annealed	Jun. '62	1	0.16	0.16	0.18	0.18	—	—	—	—	—
K	X129	Annealed	Jun. '62	1	0.10	0.10	0.17	0.17	—	—	—	—	—

ク7：折出処理，マーク8：軟質材)

管内面は淡緑色の付着物におおわれており，剥離部には金属地肌の露出部もみられた。焼入材，折出処理材はアバタ状あるいは肌荒れ状の全面腐食を受けていた。軟質材は上記2種類のものに比べて内面は平滑であったが，所々に局部腐食部がみられた。また，いずれの管にもインレットアタックが認められた。キュプロニッケル管3種類につきその腐食深さから耐食性を比較したところ焼入材，軟質材

に比して，折出処理材がやや優れているように見受けられた。

6・1・5 30%キュプロニッケル管 (マーク5およびA：焼入材)

内面腐食状況は10%キュプロニッケル管と類似しており，アバタ状あるいは肌荒れ状の全面腐食を生じていたが，所々にかなり深い局部腐食部が存在し，深いものは0.70~0.92mmにも達していた。また，いずれの管にもイ

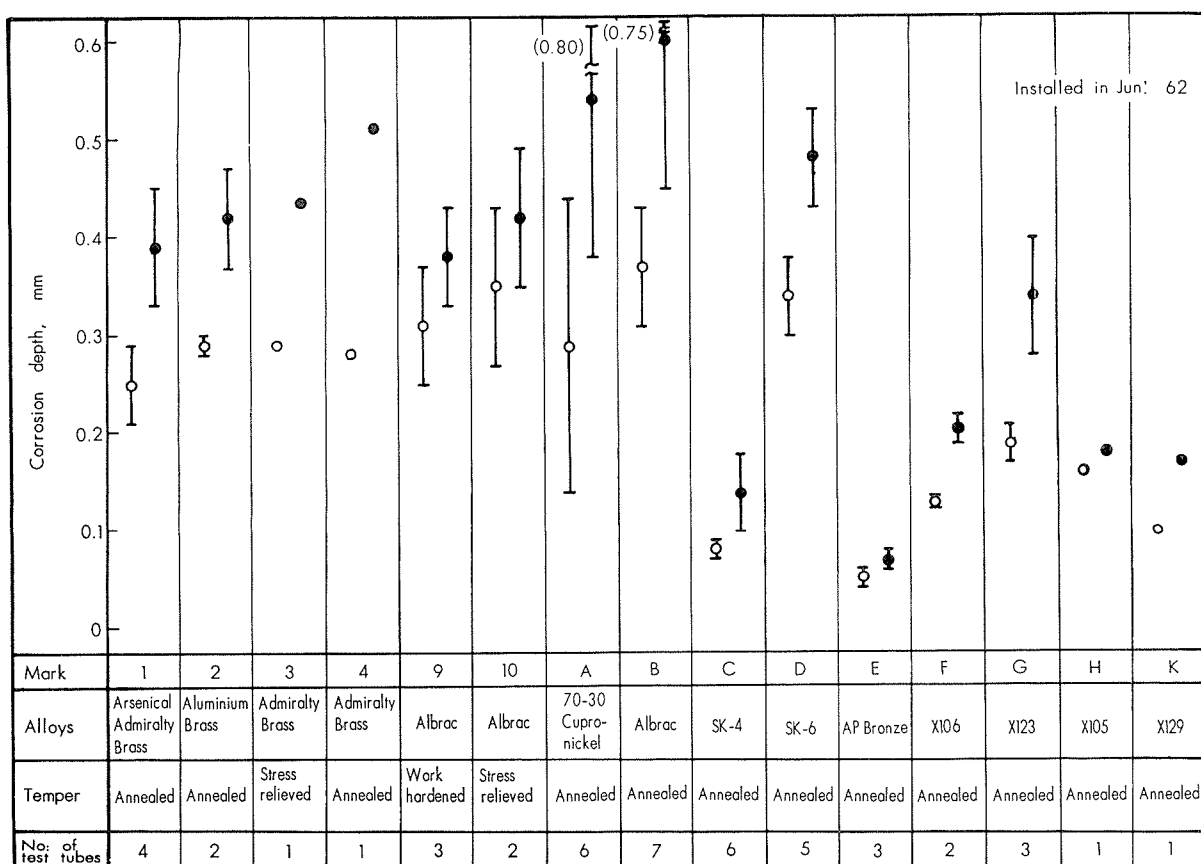
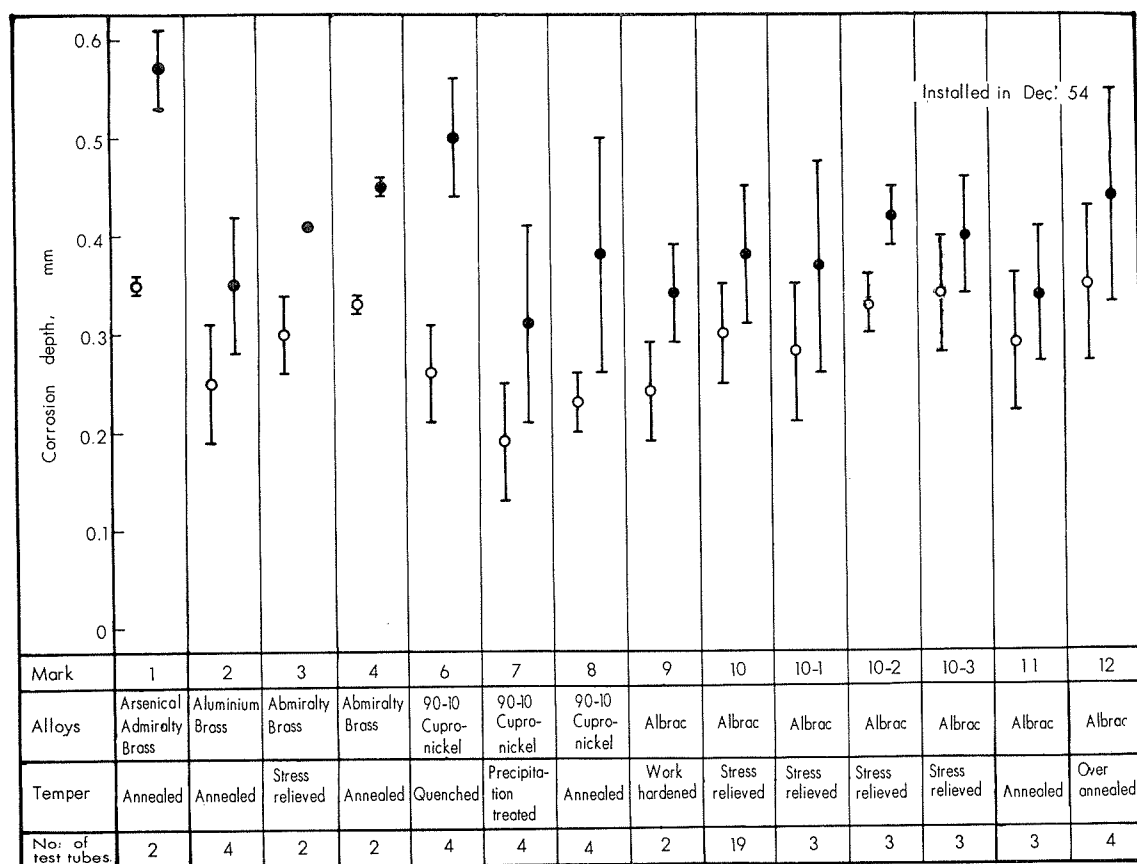
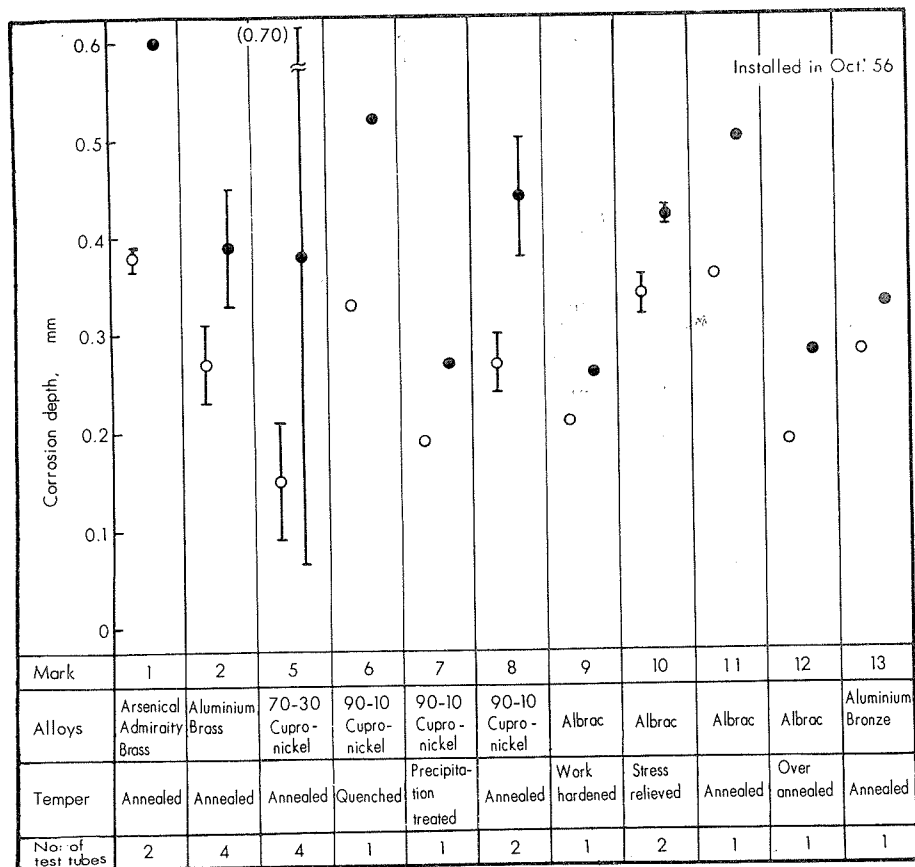


Fig. 4 Results of determination of $\bar{x}$, $\bar{x}_{max}$, and the standard deviation on each test tube.



ンレットアタックが認められた。

6・1・6 α アルミニウム青銅 (マーク13: 軟質材)

管内面は淡黄色の付着物におおわれていた。全域に孔食が存在しており、線状腐食の共存もみられた。

6・1・7 試作合金管

1962年6月および1963年10月の2回にわたって取付けられた7種の試作合金管の腐食状況を以下に述べる。

(1) SK-4 管 (マークC: 軟質材)

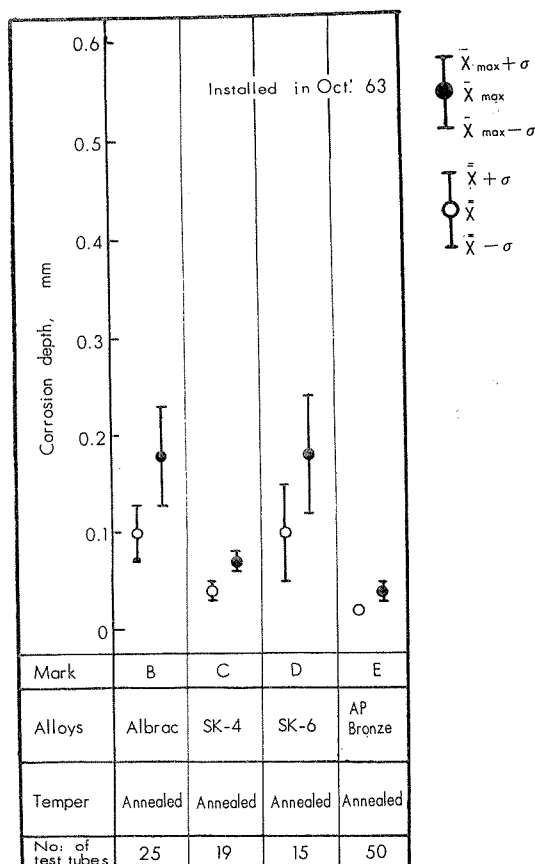
管内面は淡緑色の薄い付着物におおわれており、下層部は白色を呈していた。剝離部には金属地肌の露出部もみられた。いずれも全域が軽いアバタ状あるいは肌荒れ状の腐食を受けていた。各管の腐食深さについてみれば、最も深い所でも1962年6月取付管で0.16mm, 1963年10月取付管では0.09mmときわめて軽いものであった。

(2) SK-6 管 (マークD: 軟質材)

同時期に挿入したアルブラック管と全く同様な内面腐食状況を示していた。すなわち、1963年10月取付管は同時期に取付けられたアルブラック管と同様、肌荒れあるいは軽いアバタ状腐食を生じているにすぎず、0.04~0.22mmであり腐食はかなり軽いものであったが、1962年6月取付管はいずれも全域に孔食密在型に腐食形態を示し、x 0.28~0.37mmであった。また、取付時期に関係なくいずれの管にも粒界腐食が生じていた。

(3) AP ブロンズ管 (マークE: 軟質材)

管内面腐食状況はSK-4管と全く同様であったが、腐食



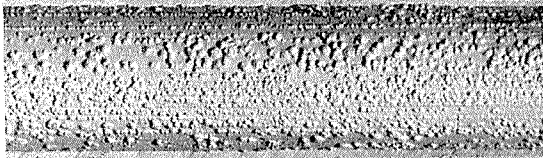
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(13) Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56		
(J) Mercury Inhibited Brass	Annealed	Oct. '56		

Photo. 1 (d) Corrosion of the test tubes.

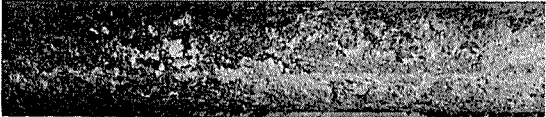
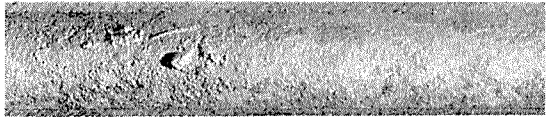
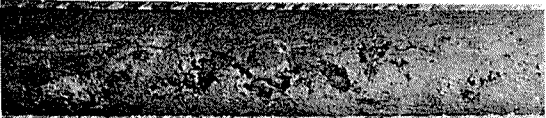
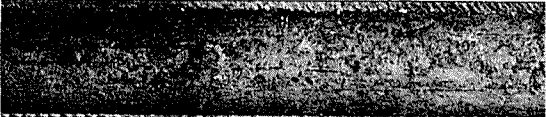
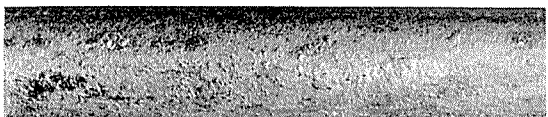
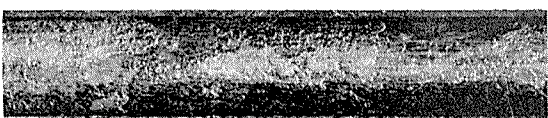
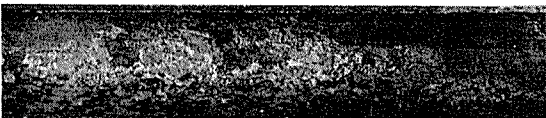
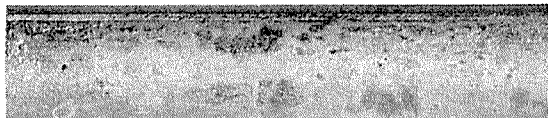
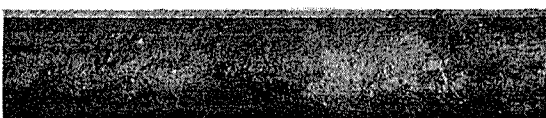
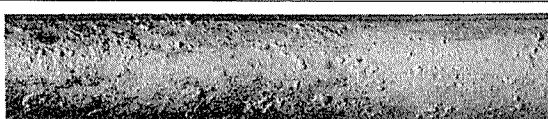
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(5) 70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56		
(6) (7) (8) 90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Precipitation treated	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		

Photo. 4 (b) Corrosion of the test tubes.

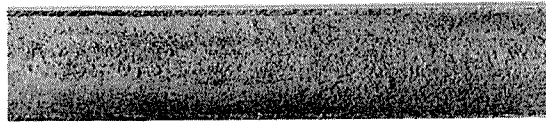
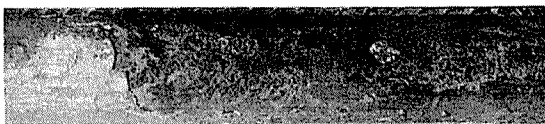
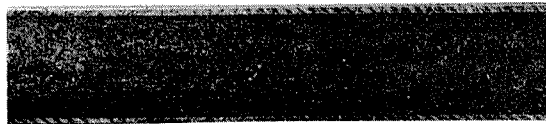
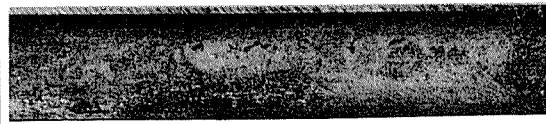
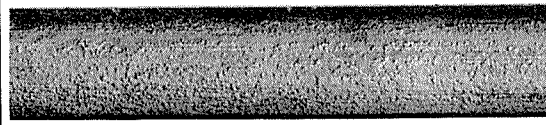
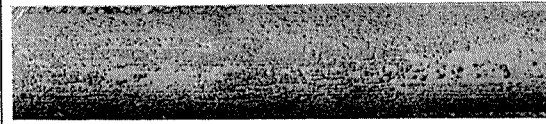
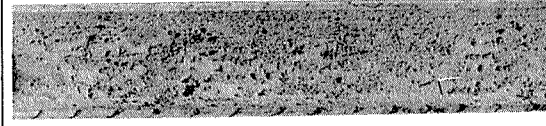
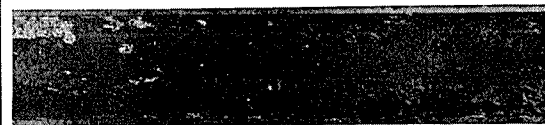
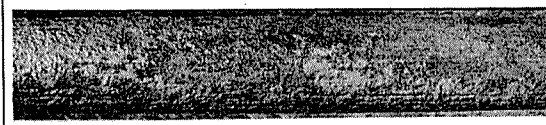
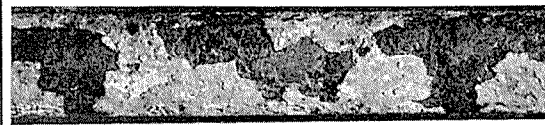
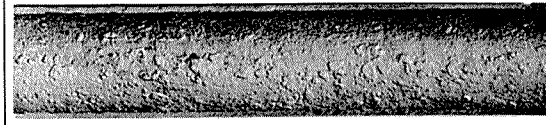
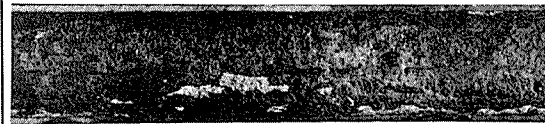
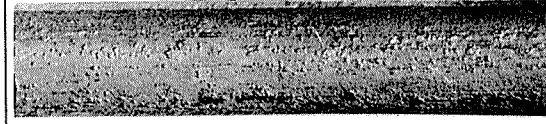
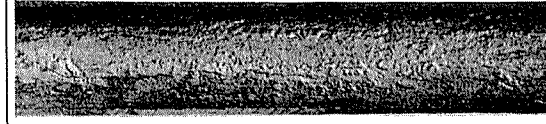
Alloy (Mark)			Temper			
(1) Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54			Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
		Oct. '56				
		Jun. '62				
(2) Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54			Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
		Oct. '56				
		Jun. '62				
(3) (4) Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54			Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
		Jun. '56				
	Annealed	Dec. '54			Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
		Jun. '62				

Photo. 4 (a) Corrosion of the test tubes.

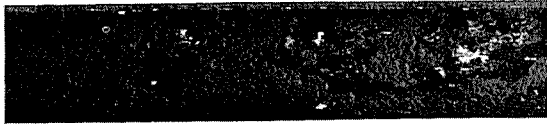
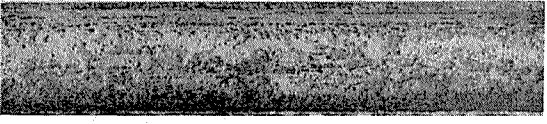
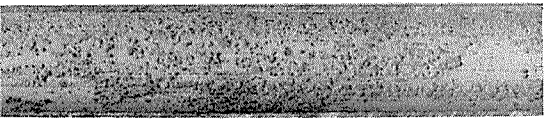
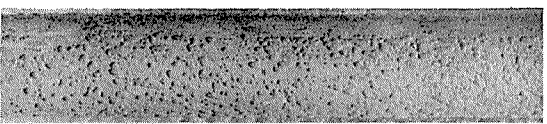
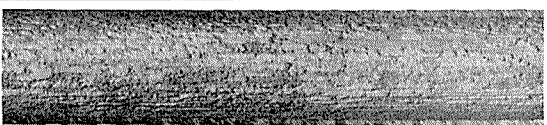
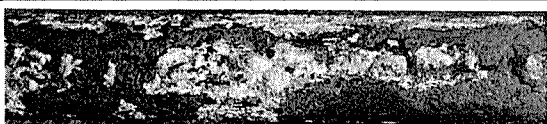
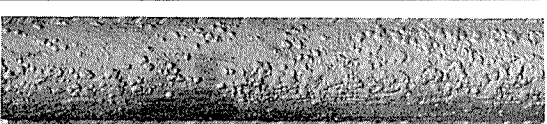
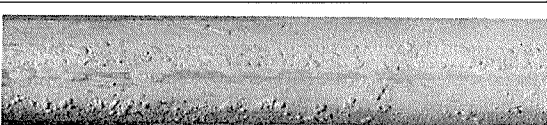
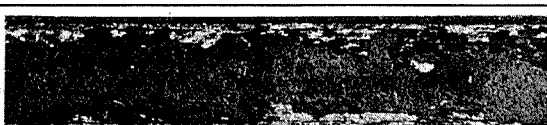
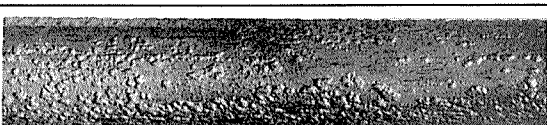
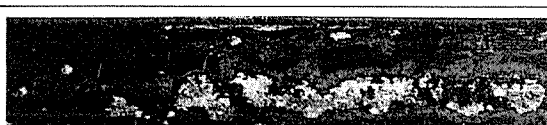
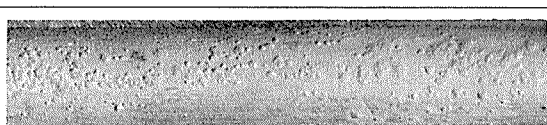
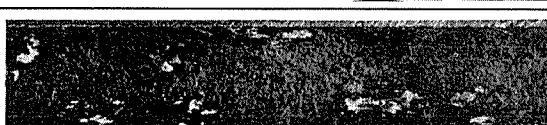
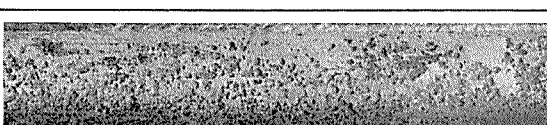
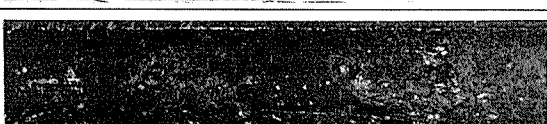
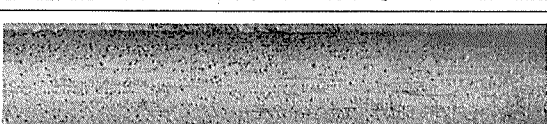
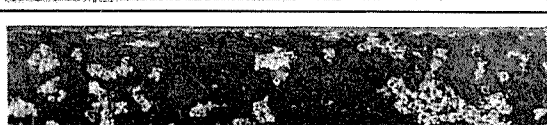
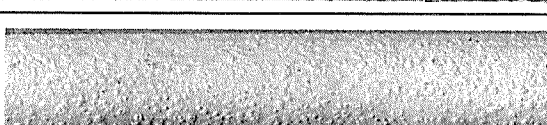
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation		
			Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(9) (10) (11) (12) (13) Albrac	Work hardened	Dec. '54		
		Oct. '56		
		Jun. '62		
	Stress relieved	Dec. '54		
		Oct. '56		
		Jun. '62		
	Annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		
	Over annealed	Dec. '54		
		Oct. '56		
(13) Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56		

Photo. 4 (c) Corrosion of the stest tubes.

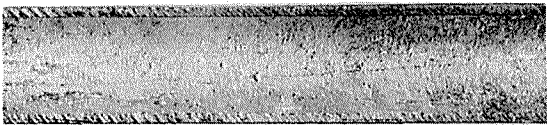
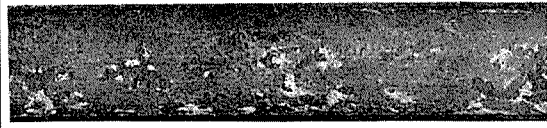
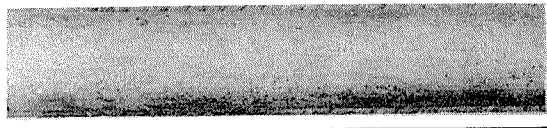
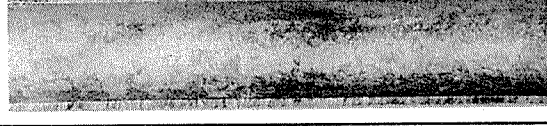
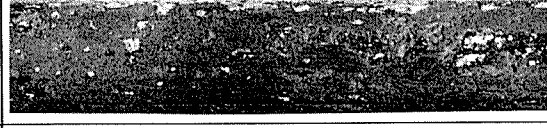
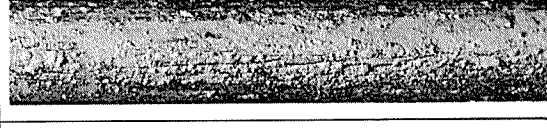
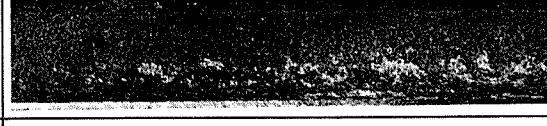
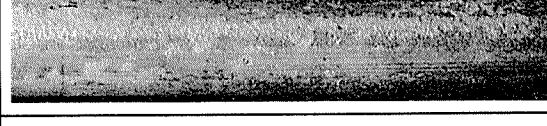
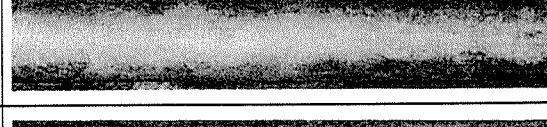
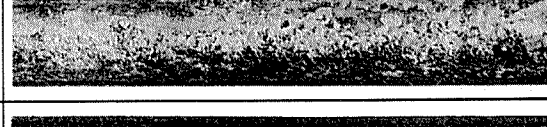
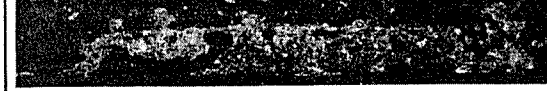
Alloy (Mark)		Temper		Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(A) 70-30 Cupronickel	Annealed	Jun. '62				
(B) Albrac	Annealed	Jun. '62				
		Oct. '63				
(C) SK-4	Annealed	Jun. '62				
		Oct. '63				
(D) SK-6	Annealed	Jun. '62				
		Oct. '63				
(E) AP bronze	Annealed	Jun. '62				
		Oct. '63				
(F) X106	Annealed	Jun. '62				
(G) X123	Annealed	Jun. '62				

Photo. 4 (d) Corrosion of the test tube.

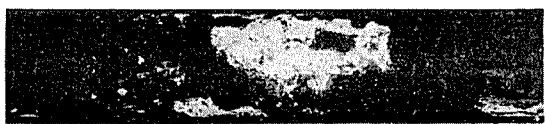
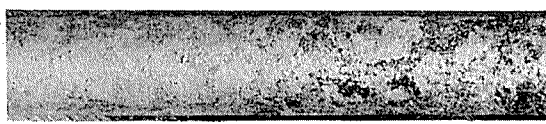
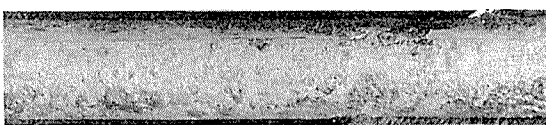
Alloy (Mark)	Temper	Date of installation	Scale formed on the tube surface.	Corrosion of the tube surface.
(H) X105	Annealed	Jun. '62		
(K) X129	Annealed	Jun. '62		

Photo. 4 (e) Corrosion of the test tubes.

程度はさらに軽く、腐食深さ最大の所でも1962年6月取付管で0.09mm、1963年10月取付管では0.06mmであった。

(4) x105管 (マークH:軟質材), x106管 (マークF:軟質材) および x129 管 (マークK:軟質材)

管内面は淡緑色と白色のまだらな付着物におおわれていた。肌荒れおよび、軽いアバタ状腐食を受けており、いずれの管においても $\bar{x}$ 0.10mmであった。

(5) x123管 (マークG:軟質材)

アバタ状腐食と針孔状腐食を受けており、所々に局部腐食部が散在していた。

6・2 内面付着物量および熱貫流率測定

内面付着物量および熱貫流率測定結果をそれぞれ Table 10, Table 11に示す。アドミラルティー黄銅管 (ヒ素入りも含む)、アルミニウム黄銅管、アルブラック管、およびSK-6管の内面付着物量が比較的多く、1963年10月取付管を除けばいずれも少ないものでも10mg/cm²、多いものでは50mg/cm²近い内面付着物が認められた。ただ、1963年10月に取付けられた2種の管 (アルブラック管マークB:軟質材および試作合金SK-6管マークD:軟質材) においては、いずれも5mg/cm²程度の内面付着物を認めたにすぎなかった。

試作合金管SK-4およびAPブロンズは1962年6月、1963年10月の2回にわたり取付けられたが、その内面付着物量はいずれも4mg/cm²程度であった。

10%キュプロニッケル管および30%キュプロニッケル管の内面付着物量は1.5mg/cm²程度で、第4回抜取調査管のうち最も少なかった。また、取付位置による内面付着物量の差はいずれの合金管においてもみられなかった。

熱貫流率の低下率については管内面付着物量の大小と、ほぼ対応した値を示していた。

6・3 機械的性質

調査管より試験片を採取して引張強さ、および伸びの測定をおこない、試験前の値と比較した結果を Table 12 に示す。ヒ素入りアドミラルティー黄銅管においては引張強

さ、伸び、ともに比較的大きな低下を示している。このことは前回調査時にもみられたことであり、単なるバラッキではなく腐食深さからもわかるように、ヒ素入りアドミラルティー黄銅の腐食が他の合金管に比して、やや大きいことによるためと考えられる。

6・4 管内面付着物の分析

各種管の内面付着物分析結果をTable 13に示す。SO₄²⁻以外のSについて着目すれば、アルミニウム黄銅管、アルブラック管、および試作合金SK-6管においては取付時期に関係なく、4%以上という比較的多量のSが検出された。ただ、これらの管のうち、1963年10月に取付けられた2種の管 (アルブラック管マークB:軟質材、およびSK-6管マークD:軟質材) のみは0.6%程度のSを認めたにすぎなかった。これは1963年10月以後海水の汚染が比較的軽くなったことによるものとみられるが、1963年10月以前に取付けられたアルミニウム黄銅管、アルブラック管および試作合金SK-6管においては4%以上のSが検出されたことから考えて、一度復水器管内面に生じた硫化物は、その後、水の汚染がやわらいでも容易に管内面から除去されないことを示すものと思われる。試作合金SK-4管ならびにAPブロンズ管、および10%キュプロニッケル管、30%キュプロニッケル管では1%、アドミラルティー黄銅管 (ヒ素入りも含む) では2%程度のSを認めた。

7. 考 察

以上の調査結果をもとに、第1報および第2報の結果とあわせて、本モデルコンデンサーにおける腐食試験により得られた主要な結果について考察を加えれば次のごとくである。

7・1 腐食の進行について

第2回～第4回各調査時点における腐食の進行状況 (仮に $\bar{x}$ で代表させる) を、既知合金管について一括図示すればFig.5のようになった。Fig.5によれば、各合金管に生じた腐食量は、第2回抜取調査時に比べて、第3回および

Table 10 Determination of quantity of scale formed on the inner surface of the test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Date of installation	Quantity of scale mg/cm ²	
				Mean	Range
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	22.05	13.03~30.27
			Oct. '56	13.30	13.29~13.30
			Jun. '62	16.89	11.58~22.41
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	30.03	19.07~41.03
			Oct. '56	20.83	16.70~26.00
			Jun. '62	31.72	31.35~32.10
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54	16.98	15.63~18.33
			Jun. '62	15.08	15.08
4	Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	13.57	12.00~15.14
			Jun. '62	24.42	24.42
5	70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56	1.65	0.99~2.16
6	90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54	1.94	1.19~2.94
			Oct. '56	2.18	2.18
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	Dec. '54	0.89	0.25~2.42
			Oct. '56	0.30	0.30
8	90-10 Cupronickel	Annealed	Dec. '54	1.03	0.35~1.79
			Oct. '56	3.34	1.75~4.93
9	Albrac	Work hardened	Dec. '54	37.23	36.92~37.54
			Oct. '56	34.98	34.98
			Jun. '62	31.79	13.15~47.74
10-1	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	28.97	25.65~33.26
10-2	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	29.35	20.58~35.66
10-3	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	32.00	13.03~45.75
10	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	40.00	17.44~49.66
			Oct. '56	25.69	18.81~32.57
			Jun. '62	25.06	20.79~29.32
11	Albrac	Annealed	Dec. '54	48.86	32.32~68.61
			Oct. '56	14.55	14.55
12	Albrac	Over annealed	Dec. '54	33.59	20.83~42.57
			Oct. '56	19.84	19.84
13	Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56	25.32	25.32
A	70-30 Cupronickel	Annealed	Jun. '62	1.05	0.47~2.83
B	Albrac	Annealed	Jun. '62	21.27	13.20~31.87
			Oct. '63	5.12	3.25~7.81
C	SK-4	Annealed	Jun. '62	3.35	1.10~4.78
			Oct. '63	5.34	1.58~9.09
D	SK-6	Annealed	Jun. '62	15.94	8.39~23.01
			Oct. '63	4.54	3.08~5.86
E	AP Bronze	Annealed	Jun. '62	8.94	4.73~11.65
			Oct. '63	4.26	0.97~11.65
F	X106	Annealed	Jun. '62	6.01	4.85~7.16
G	X123	Annealed	Jun. '62	14.64	7.02~26.82
H	X105	Annealed	Jun. '62	2.08	2.08
K	X129	Annealed	Jun. '62	1.45	1.45

第4回調査時において著しく増大しており、少なくとも第2回抜管調査後、第3回抜管時までの期間に腐食条件が著しく増大したものと考えられる。この期間における変化は腐食速度ばかりでなく、腐食状況についても明瞭な変化が存在する。すなわち、第1回および第2回調査においては、アドミラルティー黄銅管における入口端の潰食の発生が最も目立った腐食型態であり、それ以外の管（いずれもアドミラルティー黄銅管より後に開発された耐潰食性が大である合金管）においては特定の少数の管に限りみられた固形物の沈着による局部腐食を除けば0.1mm以上の腐食痕

は全くみられなかった。このことは清浄海水を冷却海水に使用する復水器管の腐食の状態として予期されたものと一致していた。しかし、この腐食状況に対し第3回および第4回調査における腐食状況は大きく変化しており、汚染海水による腐食例としてわれわれが実地使用例で経験しているものとほとんど完全に一致するつぎのような腐食状況がみられた。すなわち、

1) アルブラック管、アルミニウム黄銅管およびアルミニウム青銅管における顕著な多数の孔食の全域にわたる発生、ならびに10%および30%両キュプロニッケル管におけ

Table 11 Overall heat transfer coefficient of the test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Section No.	Date of installation	Overall heat transfer coefficient, Kcal/m ² ·h·°C		Degree of loss in %
					As prepared	After corrosion test	
5	70-30 Cupronickel	Annealed	A-L 63	Oct. '56	4,386	4,253	3.0
10	Albrac	Stress relieved	A-U 65	Dec. '54	5,155	3,070	40.4
			A-L 5	"		3,747	27.3
			A-L 93	"		2,387	53.6
			A-U 84	Oct. '56		3,987	22.6
			A-U 92	Jun. '62		3,007	40.3
			A-L 79	"		2,971	42.3
11	Albrac	Annealed	A-U 51	Dec. '54	5,155	2,642	48.7
			A-L 39	"		2,692	47.8
			A-L 34	Oct. '56		3,994	22.5
A	70-30 Cupronickel	Annealed	A-U 26	Jun. '62	4,386	4,127	5.9
			A-L 57			4,205	4.1
B	Albrac	Annealed	A-U 37	Jun. '62	5,155	2,961	42.5
			A-U 112	"		3,369	34.6
			A-L 8	"		3,420	33.6
			A-U 38	Oct. '63		5,030	2.41
			A-U 101	"		4,126	9.9
			A-L 55	"		4,699	8.8
C	SK-4	Annealed	A-U 28	Jun. '62	4,808	3,899	18.9
			A-U 60	"		4,646	3.41
			A-U 67	Oct. '63		4,252	1.51
			A-U 90	"		4,271	1.2
			A-L 49	"		4,658	3.1
E	AP Bronze	Annealed	A-U 57	Jun. '62	4,950	3,963	11.9
			A-L 16	"		4,244	14.2
			A-U 14	Oct. '63		4,539	8.3
			A-U 66	"		4,029	18.6
			A-U 81	"		4,766	3.7
			A-L 22	"		4,630	6.5
			A-L 81	"		4,556	7.9

る激しい肌荒れと局部腐食の発生。

2) 管内面における多量のスライム状付着物の発生。すなわち、第2回調査(1962年6月)時における内面付着物量はアドミラルティー黄銅管が約16mg/cm²、他の管はいずれも5~7mg/cm²程度であったが、第3回調査(1963年10月)時においてはアドミラルティー黄銅管の内面付着物が約22mg/cm²ではほぼ1.4倍に、アルミニウム黄銅管、アルブラック管は20~30mg/cm²といずれも4~5倍程度の増加を示していた。

3) 管内面付着物中における多量のイオウの存在。すなわち、第2回調査(1962年6月)時における内面付着物中のSO₄²⁻以外のS分はいずれの黄銅系合金管についても、0.1~0.2%であったが、第3回調査(1963年10月)時にはSO₄²⁻以外のS分5~9%と増加した。

このようなことから、第2回抜管後、名港発電所の近傍の海水は激しく汚染され、この結果当モデルコンデンサーにおける主要な腐食作用は、清浄海水によるものから汚染海水による腐食作用へ移行したことがわかる。そして、清浄海水を対象に考えた場合、アドミラルティー管より後に開発された復水器管材はいずれも優れた耐食性(実用性といってもよい)を有することが確認されたが、汚染海水を対象と考えた場合は、既知復水器管材はいずれも実用上満足な耐食性を有していないことが立証された。したがって、この実験結果からも汚染海水耐食性に優れている合金

管の開発の必要なことが十分認識された。

7.2 取付時期と腐食の進行

取付時期別に腐食の進行状況をみれば、アルミニウム黄銅管、30%キュプロニッケル管および4種類のアルブラック管においては、いずれも1962年6月取付管の腐食量がそれ以前に取付けられた管に比べていく分大きい傾向を示している(Fig. 4)。

エディオグラフ調査結果においてもこの傾向が著しかったことは4.においてすでに述べたところである。このことと、1962年から1963年にかけて海水の汚染が急激に進行したことを考え合わせると、汚染海水に接した場合、未使用管(いわゆる新管)と取付け後清浄海水と長時間接触して何らかの皮膜を有する管(いわゆる旧管)との間にはかなり大きな耐食性の差が現われることを示しているものと考えられる。

3種類のアドミラルティー黄銅管にはこの傾向が認められないことから、すべての合金管にみられる特色とはいえないが、黄銅系合金管ではAlを含有する合金管に顕著にみられる特色ではないかと考えられる。

7.3 粒界腐食について

第2回抜取調査(1962年6月)後海水の汚染が急激に進行し、黄銅系合金管においては孔食の発生および粒界腐食がみられるようになった。ここで、第4回抜取調査管の粒界腐食について調査した結果にもとずいて、粒界腐食の要

Table 12 Effect of corrosion on the tensile strength and the elongation of the test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Date of installation	Tensile strength, kg/mm ²			Elongation, %		
				As prepared	After corrosion test		As prepared	After corrosion test	
					Mean	Range		Mean	Range
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	35.7	19.9	19.9	72	20.0	20
			Oct. '56	35.7	27.0	25.5~28.5	72	39.5	31~48
			Jun. '62	35.7	29.0	26.7~31.6	72	47.0	37~63
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	42.6	38.9	38.2~39.4	58	47.8	46~50
			Oct. '56	42.6	39.4	38.5~40.9	58	43.8	43~47
			Jun. '62	42.6	39.6	39.4~39.8	58	46.5	44~49
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54	38.2	33.4	33.2~33.6	63	42.0	41~43
			Jun. '62	38.2	33.5	33.5	63	42.5	41~44
4	Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	34.8	29.6	29.5~29.6	69	48.5	46~51
			Jun. '62	34.8	40.0	40.0	69	32.0	32
5	70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56	43.3	36.6	30.6~38.9	43	30.3	21~35
6	90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54	30.1	28.0	26.7~29.4	30	20.3	13~36
			Oct. '56	30.1	25.5	25.5	30	9	9
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	Dec. '54	45.2	44.8	40.6~47.6	14	4.3	3~6
			Oct. '56	45.2	43.0	43.0	14	3.0	3
8	90-10 Cupronickel	Annealed	Dec. '54	33.8	31.1	29.3~33.2	44	19.5	6~32
			Oct. '56	33.8	29.1	29.0~29.1	44	29.5	28~31
9	Albrac	Work hardened	Dec. '54	64.5	54.1	52.8~55.4	10	4	4
			Oct. '56	64.5	54.0	54.0	10	4	4
			Jun. '62	64.5	55.9	54.0~57.7	10	6	4~8
10-1	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	52.0	44.3	42.3~46.3	47	31.3	24~35
10-2	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	52.0	43.4	42.7~44.0	47	31.0	26~37
10-3	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	52.0	41.5	40.9~42.3	47	33.0	31~35
10	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	52.0	44.1	40.4~47.0	47	33.6	30~42
			Oct. '56	52.0	44.3	44.0~44.5	47	27.0	26~29
			Jun. '62	52.0	43.7	43.0~44.4	47	26.0	26
11	Albrac	Annealed	Dec. '54	47.1	41.9	40.5~42.8	53	35.7	28~43
			Oct. '56	47.1	43.2	42.2	53	34.0	34
12	Albrac	Over annealed	Dec. '54	38.9	32.9	22.4~41.0	70	33.8	18~48
			Oct. '56	38.9	33.6	33.6	70	47.0	47
13	Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56	38.9	46.9	46.9	56	43.0	43
A	70-30 Cupronickel	Annealed	Jun. '62	43.3	40.6	35.8~43.2	43	20.8	15~29
B	Albrac	Annealed	Jun. '62	46.0	42.1	40.4~44.2	55	32.8	27~37
			Oct. '63	46.0	42.9	41.2~44.9	55	54.3	39~61
C	SK-4	Annealed	Jun. '62	48.1	42.3	41.7~43.4	70	71.8	69~73
			Oct. '63	48.1	46.4	43.9~48.4	70	68.3	64~72
D	SK-6	Annealed	Jun. '62	38.2	39.0	37.3~41.2	61	35.4	25~49
			Oct. '63	38.2	35.4	33.7~37.4	61	60.9	55~66
E	AP Bronze	Annealed	Jun. '62	42.9	42.8	42.8	72	62.0	62
			Oct. '63	42.9	42.2	40.8~44.0	72	71.0	62~75
F	X106	Annealed	Jun. '62	34.3	31.7	31.5~31.8	58	57.0	55~59
G	X123	Annealed	Jun. '62	31.7	26.5	26.1~27.4	56	37.0	27~42
H	X105	Annealed	Jun. '62	31.8	31.9	31.9	57	62.0	62
K	X129	Annealed	Jun. '62	49.8	44.6	44.6	68	61.0	61

因などについて若干検討を加えてみた。第4回調査管のうち粒界腐食のみられた管は、アドミラルティー黄銅管（ヒ素入りも含む）、アルミニウム黄銅管、アルブラック管および試作合金 SK-6 管である。腐食部の断面写真から粒界腐食の侵入深さをまとめると Table 14 のようになる。すなわち、アドミラルティー黄銅管3種類（ヒ素入り、低軟材、軟質材）、のうちではヒ素入りの管の粒界腐食が最も激しく、軟質材がこれにつぎ、低軟材の粒界腐食はあまり大でない。アルミニウム黄銅管およびアルブラック管の粒界

腐食についてみれば、アルブラック管極軟質材が激しく、アルミニウム黄銅管軟質材、アルブラック管低軟材および軟質材においてはあまり大でない。

筆者らは汚染海水によって腐食を受けたアルミニウム黄銅管の粒界腐食の発生要因について、合金中のアルミニウム原子の粒界偏析によるものとする考え、（高温高圧水による粒界腐食の発生現象などから類推）、および脱亜鉛防止剤である As の粒界析出に起因するものとする考え（As の過剰は粒界腐食を増大させるといわれていることからの類推）を有

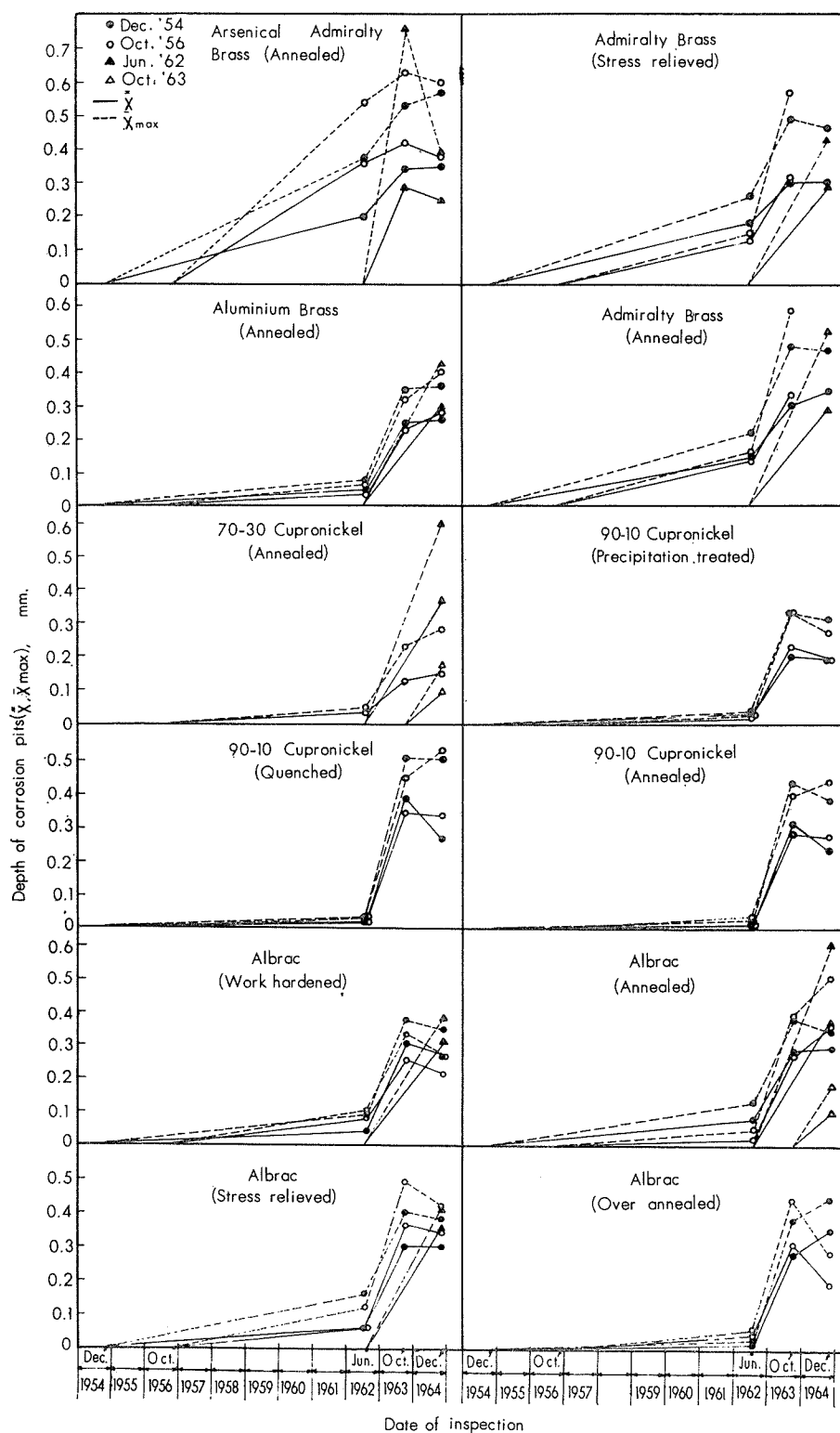


Fig. 5 Results of the periodical inspections on the depth of corrosion pits ($\bar{x}$, $\bar{x}_{max}$) of the test tubes.

Table 13 Chemical analyses of scale formed on the inner surface of the test tubes.

Mark	Alloys	Temper	Date of installation	Chemical composition, %							
				Cu	Fe	Zn	Sn	Al	Total sulfur	SO ₄ --	S*
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	—	—	—	—	—	1.79	—	—
			Oct. '56	48.64	1.75	3.55	—	—	2.24	0.82	1.97
			Jun. '62	48.18	1.45	9.00	—	—	2.25	1.12	1.88
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	53.00	1.55	2.55	—	—	5.27	1.28	4.84
			Oct. '56	50.44	1.80	4.25	—	—	5.42	1.86	4.80
			Jun. '62	51.48	1.60	4.40	—	—	5.43	1.74	4.85
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54	45.98	2.65	6.30	—	—	2.90	1.06	2.55
			Jun. '62	40.80	1.56	13.90	—	—	2.08	1.47	1.59
4	Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	44.62	2.65	7.40	—	—	2.81	0.87	2.52
			Jun. '62	40.34	1.45	12.25	—	—	2.25	1.79	1.65
5	70-30 Cupronickel	Annealed	Oct. '56	—	—	—	—	—	1.07	1.65	0.52
6	90-10 Cupronickel	Quenched	Dec. '54	—	—	—	—	—	1.33	—	—
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1.35	—	—
7	90-10 Cupronickel	Precipitation treated	Dec. '54	—	—	—	—	—	1.56	—	—
			Oct. '56	—	—	—	—	—	0.88	—	—
8	90-10 Cupronickel	Annealed	Dec. '54	—	—	—	—	—	1.89	—	—
			Oct. '56	—	—	—	—	—	1.03	—	—
9	Albrac	Work hardened	Dec. '54	52.08	1.65	2.80	—	—	5.45	1.46	4.96
			Oct. '56	53.74	1.60	2.60	—	—	6.16	1.23	5.75
			Jun. '62	53.48	1.60	2.60	—	—	5.26	1.25	4.84
10	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	48.00	1.35	4.25	—	—	4.85	2.05	4.17
			Oct. '56	46.62	2.40	3.65	—	—	4.24	1.87	3.62
			Jun. '62	49.42	1.85	4.75	—	—	4.79	2.10	4.09
11	Albrac	Annealed	Dec. '54	50.86	1.40	3.35	—	—	5.67	1.55	5.15
			Oct. '56	45.28	2.00	3.95	—	—	3.69	2.16	2.97
12	Albrac	Over annealed	Dec. '54	50.88	1.30	3.60	—	—	4.98	1.51	4.48
			Oct. '56	50.55	2.50	—	—	—	4.80	1.83	4.19
13	Aluminium Bronze	Annealed	Oct. '56	42.74	1.54	—	—	5.05	6.43	4.46	4.94
A	70-30 Cupronickel	Annealed	Jun. '62	—	—	—	—	—	1.35	1.09	0.99
B	Albrac	Annealed	Jun. '62	50.02	1.45	3.85	—	—	5.05	1.51	4.55
			Oct. '63	50.56	1.15	1.84	—	—	4.13	1.24	3.72
			Oct. '63	44.48	2.30	3.95	—	—	1.12	1.07	0.76
			Oct. '63	46.16	1.68	2.20	—	—	0.87	0.96	0.54
C	SK-4	Annealed	Jun. '62	—	—	—	—	—	1.07	0.78	0.81
			Oct. '63	28.98	1.89	—	—	—	1.60	0.73	1.36
			Oct. '63	39.52	1.46	—	12.73	—	1.03	0.62	0.82
			Oct. '63	39.25	1.78	—	—	—	1.35	0.78	1.08
D	SK-6	Annealed	Jun. '62	47.32	1.50	3.95	—	—	5.04	2.46	4.22
			Oct. '63	43.36	2.60	2.25	—	—	1.13	1.61	0.59
E	AP Bronze	Annealed	Jun. '62	39.68	1.88	—	7.73	—	1.26	1.13	0.88
			Oct. '63	35.14	2.38	—	—	—	2.27	0.89	1.97
			Oct. '63	26.71	1.77	—	—	—	0.86	2.42	0.05
			Oct. '63	42.47	1.63	—	—	—	1.32	0.79	1.07
F	X106	Annealed	Jun. '62	41.70	1.76	—	12.95	—	0.81	0.80	0.54
G	X123	Annealed	Jun. '62	47.82	1.45	4.45	—	—	3.28	1.68	2.72
H	X105	Annealed	Jun. '62	—	—	—	—	—	1.05	1.00	0.72
K	X129	Annealed	Jun. '62	—	—	—	—	—	0.91	0.71	0.67

* Sulfur not belonging to sulfate

していた。上記調査結果からみて、アルミニウムを含有しないアドミラルティ黄銅管についても粒界腐食を生じていることから、アルミニウム原子の粒界偏析が粒界腐食の主要因であるとする考えは成立し得ない。しかしAsとの関係をみれば、Asを含有しないアドミラルティ黄銅管にも粒界腐食が生じているが、Asを含むものはAsを含まないものより粒界腐食が大であるようである。すなわち、Asの存在は粒界腐食発生の主要因ではないが、それを促

進する作用を有しているとみなしてよいのではないかと考えられる。

7.4 耐食合金について

抜取調査管を黄銅系合金管（アドミラルティ黄銅管，アルミニウム黄銅管，アルブラック管，SK-6管，X123管），青銅系合金管（SK-4，APブロンズ，X105，X106，およびX129管），およびキュプロニッケル合金管の3種に分類して考えると，汚染海水によるそれぞれの腐食形態上の

Table 14 Determination of intergranular corrosion depth of each alloy tube.

Mark	Alloys		Date of installation	Grain size, mm	Mean Depth, mm
1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54	0.045	0.10
			Oct. '56	0.043	0.16
			Jun. '62	0.045	0.09
2	Aluminium Brass	Annealed	Dec. '54	0.020	0.02
			Oct. '56	0.025	0.04
			Jun. '62	0.025	0.01
3	Admiralty Brass	Stress relieved	Dec. '54 Jun. '62	0.025 0.025	0.01 0.01
4	Admiralty Brass	Annealed	Dec. '54 Jun. '62	0.043 0.040	0.03 0.05
10	Albrac	Stress relieved	Dec. '54	0.010	0
			Oct. '56	0.010	0
			Jun. '62	0.012	0.02
B 11	Albrac	Annealed	Dec. '54	0.015	0.30
			Oct. '56	0.012	0.01
			Jun. '62	0.020	0.03
			Oct. '63	0.023	0.03
12	Albrac	Over annealed	Dec. '54	0.010	0.10
			Oct. '56	0.095	0.10
D	SK-6	Annealed	Jun. '62	0.010	0.01
			Oct. '63	0.030	0.03

特徴は次のごとくである。

(1) 黄銅系合金管；孔食密在型，アドミラルティ-黄銅管はインフレットアタックを有する。

(2) 青銅系合金管；全面腐食。

(3) キュプロニッケル合金管；全面腐食，局部腐食，インフレットアタック。

1962年6月取付管について腐食の進行量を要約すれば Table 15 のごとくであり，汚染海水にたいしては，3合金系のうちでは全面腐食を示す青銅系合金管が最もすぐれている。各種黄銅系合金およびキュプロニッケル系合金の間には大きな差は認められない。

Fig. 6 は青銅系合金管における Sn 量と腐食率との関係を示したものであるが，耐食性は Sn 含有量の増加につれて向上する。青銅系合金管のうちでは Sn 6% を含み，Al 1%，Si 0.2% を含有する AP ブロンズ管が最もすぐれている。

8. 結 び

中部電力株名港発電所モデルコンデンサーにおける第3回（1962年10月）および第4回（1963年12月）抜取調査結果について，第1報，第2報の結果もあわせて考察を加えまとめた結果，次のことがわかった。

1. 第3回および第4回調査時においては，第2回調査時に比べて，各種合金管の腐食状況に次のごとく顕著な変化がみられた。

1) 腐食量の著しい増大。

2) 黄銅系合金管（アドミラルティ-黄銅管，アルミニウム黄銅管，アルブラック管）およびアルミニウム青銅管における全域にわたる孔食の発生。

Table 15 Corrosion rate of each alloy tube by polluted sea water.

Installed in Jun. '62

Base of alloys	Mark	Alloys	Temper	No. of test tubes	$\bar{x}$, mm	Range, mm	Corrosion rate, mm/yr	Anti corrosion index
Cu-Zn base	1	Arsenical Admiralty Brass	Annealed	4	0.25	0.20~0.31	0.17	1.5
	2	Aluminium Brass	Annealed	2	0.29	0.27~0.30	0.19	1.3
	3	Admiralty Brass	Stress relieved	1	0.29	0.29	0.19	1.3
	4	Admiralty Brass	Annealed	1	0.28	0.28	0.19	1.3
	9	Albrac	Work hardened	3	0.31	0.23~0.36	0.21	1.2
	10	Albrac	Stress relieved	2	0.35	0.27~0.42	0.23	1.1
	B	Albrac	Annealed	7	0.37	0.29~0.49	0.25	1
	D	SK-6	Annealed	5	0.33	0.28~0.37	0.22	1.1
	G	X 123	Annealed	3	0.19	0.17~0.21	0.13	1.9
Cu-Sn base	C	SK-4	Annealed	6	0.08	0.06~0.09	0.05	5.0
	E	AP Bronze	Annealed	3	0.05	0.04~0.06	0.03	8.3
	F	X106	Annealed	2	0.13	0.07~0.23	0.0.	3.6
	H	X105	Annealed	1	0.16	0.16	0.07	3.6
	K	X129	Annealed	1	0.10	0.10	0.07	3.6
Cu-Ni base	A	70-30 Cupronickel	Annealed	6	0.29	0.16~0.52	0.19	1.3

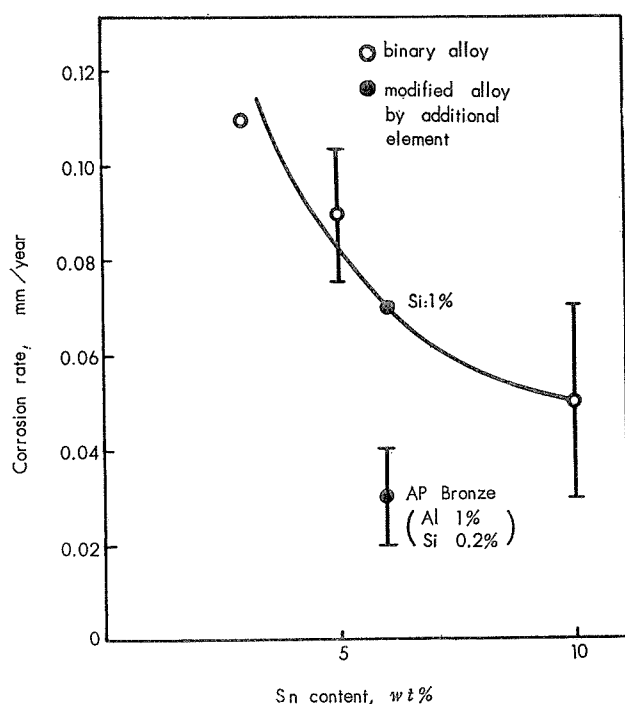


Fig. 6 Effect of tin content on corrosion rate by polluted sea water.

3) 10%および30%キューブロニッケル管における局部腐食の発生。

4) 各管内面における多量のスライム状付着物の発生。

5) 管内面付着物中における多量のSの存在。

このようなことから、第2回抜取調査(1962年6月)後、名港発電所近傍では急激に海水の汚染が進行し、当モデルコンデンサーにおける主要な腐食作用は、清浄海水によるものから汚染海水による腐食作用へ移行したことがわかる。

2. 既知復水器管用合金管は、清浄海水にたいしいずれもすぐれた耐食性を有することが確認されたが、汚染海水を対象として考えた場合には、既知復水器管用合金管はいずれも実用上十分な耐食性を有していないことが立証された。

3. 耐汚染海水用復水器管材として試作した7種の合金管のうち、スズ青銅系合金管は全面腐食型の腐食を受けるのみで孔食を受けず、耐食性はSn含有量の増加につれて向上する。スズ青銅系合金管のうちでも、Sn6%を含み、Al1%、Si0.2%を含有するAPブロンズ管は、予想された通りに最もすぐれた耐食性を有していることが明らかになった。

本稿を終えるに際し、本試験の遂行にあたり運転、記録、保守およびその他運営について御尽力いただいた中部電力株式会社名港発電所関係者各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 大津, 佐藤: 本誌 2 (1961), 299
- 2) 大津, 佐藤, 渡辺: 本誌, 4 (1963), 109

ジチオール・ベンゼン抽出法によるチタニウム，
ジルコニウムおよびそれら合金中のモリブデン
およびタングステンの吸光光度定量法

沢 田 敏 男
加 藤 栄

住友軽金属工業株式会社

ジチオール・ベンゼン抽出法によるチタニウム、ジルコニウムおよびそれら合金中のモリブデンおよびタングステンの吸光光度定量法

沢 田 敏 男 * 加 藤 栄 *

Spectrophotometric Determination of Molybdenum and Tungsten in Titanium, Zirconium and their Alloys Using Dithiol

by Toshio Sawada and Sakae Kato

No doubt the fact that tungsten introduced into titanium, zirconium and their alloys by contamination from the tungsten electrodes that are frequently used in the arc melting of evaluation buttons is a particularly undesirable element has prompted the need for satisfactory method for the determination of the element. As a matter of fact, many analysts will meet it and also meet with trace amounts of molybdenum as impurity in the course of the analytical work.

Fortunately, toluene-3,4-dithiol forms the complexes with molybdenum as well as tungsten under the similar conditions and is confirmed to be superior to others because of its sensitivities and its general freedoms from interference. To fulfil the need, the spectrophotometric procedure using toluene-3,4-dithiol has been developed for the successive determinations of trace amounts of molybdenum and tungsten in titanium, zirconium and their alloys:

Transfer 1.000g of the sample containing upto 100 μ g of molybdenum and upto 170 μ g of tungsten to a polyethylen-beaker, add 8 ml of 18N sulfuric acid and 6 ml of 11.5N hydrofluoric acid, and heat to dissolve completely. When the reaction subsides, add 1.5g of boric acid and dissolve. Oxidize the most trivalent titanium, but not all, by dropwise additions of 3% hydrogen peroxide, then completely with 3% potassium permanganate solution to just color the permanganate.

Transfer the solution to a separatory funnel. Add 5 ml of 1M citric acid and 1 ml of 10% hydroxylamine hydrochloride solution, mix and cool to below 20°C. Add 20 ml of 0.012% dithizone-carbon tetrachloride, and shake for 10min. Allow the layers to separate, draw off the carbon tetrachloride layer, and discard it. Repeat the extraction as in the above until copper is completely extracted. Remove the dispersing dithizone by extracting with 10 ml portions of carbon tetrachloride until carbon tetrachloride layer is water white.

Add 5 ml of 1×10^{-2} M toluene-3,4-dithiol-0.25N sodium hydroxide solution, mix and cool to below 15°C. Shake for 3 min with exactly 20 ml of benzene. Allow the phases to separate, and draw off the aqueous layer to another separatory funnel. Reserve the extract for the determination of molybenum.

Add 15 ml of 11.5N hydrochloric acid, 0.2g of titanium chips and 0.3g of zinc chips to the aqueous solution. Take off the stopper in the neck of the funnel, place the funnel holding with its neck and stem part on a boiling water bath, and heat gently until all of titanium and zinc chips have dissolved. When the reductants have dissolved completely, add 10 ml of 1×10^{-2} M toluene-3,4-dithiol-0.25N sodium hydroxide solution and heat gently for 30 min, swirling the funnel occasionally. Remove from the boiling water bath, and allow to cool below 15°C. Add exactly 20 ml of benzene, and shake for 3 min. Allow the phases to separate, draw off the aqueous layer, and discard it. Reserve the extract for the determination of tungsten.

Measure the absorbance for the extract of molybdenum-dithiol complex at 680 m μ , and for that of tungsten-dithiol complex at 640 m μ , using benzene as the reference solution, respectively.

* 研究部

Under the conditions the systems conform to Beer's law, as given by 24800 for the molecular extinction coefficient of molybdenum and by 25640 for that of tungsten. All elements would be normally found in titanium, zirconium and their alloys cause no interference except copper and tin. Interference of copper is eliminated previously, as in the above, by extracting as the dithizonate in the normal course of the procedure. To overcome the interference of tin, the toluene-3,4-dithiol solution is added in 5 ml increments for 1~3mg of tin and 15 ml for 3~7mg of tin presence respectively, and tin-dithiol complex dispersed in benzene layer in which the molybdenum complex being extracted has to remove by filtering through dry filter paper before the measurement of the extract.

The coefficients of variation for the synthetic standard samples with molybdenum levels of 9.6~86.4 ppm and tungsten levels of 18.4~165.6 ppm are 10.0~0.8(n=3~4) and 3.2~0.0 percent(n=3~4) respectively.

1. 緒 言

モリブデンおよびタングステンは週期律表 VI 族 B に属し類似の化学反応を与えることから、これらの定量には同じ試薬を用いて操作できる場合が多いが、一方相互妨害も大変大きいことが知られている。モリブデンおよびタングステンの定量方法として最もよく応用されているものに塩化第一スズチオシアン酸塩による方法、およびくわしく検討された報告はないがジチオール法がある¹⁾。このうち、ジチオール試薬を用いるモリブデンおよびタングステンの定量感度はチオシアン酸法に比較して高く、そして同じ溶液からモリブデンおよびタングステンを分別定量できる利点がある¹⁾。

ジチオール試薬は1963年 Clark²⁾によって初めてスズの検出反応に用いられたが、その後さらにこの試薬の分析化学的应用を目的として各種の溶液における金属イオンとの呈色反応が報告され、また、ジチオール試薬の安定性を改善するためにこの試薬の誘導体の合成およびその分析化学的应用も検討された³⁾。Clark^{2),3),4)}によるこれら一連の研究の成果として、とり扱い上最も欠点とされていたジチオール試薬の不安定性はジチオール・亜鉛錯塩とすることによって大きく改善できることが明らかにされ、これによって最近ジチオールの分析用試薬としての実用性が高められた。

ジチオール試薬を用いたモリブデンの新しい検出反応は1940年に Hamence⁵⁾によって発表され、そしてその後 Miller⁶⁾によってタングステンの検出反応に用いられた。この試薬を用いて鉱石および鉄鋼中のモリブデンおよびタングステンを光度定量した報告は種々ある¹⁾。しかし、チタニウム中のモリブデンおよびタングステンの定量に関しては、ジチオール・サク酸イソアミル溶媒を用いて抽出定量した Short⁷⁾の報告、チタニウムおよびジルコニウム中のタングステンをジチオール・サク酸イソアミル溶媒を用いて抽出定量した Greenberg⁸⁾ および Wood, Clark⁹⁾の報告があるのみで、著者らの知る範囲ではその応用例は極く少ないように思はれる。

著者らは、これらの文献を参考にして掲題金属および合金中の微量のモリブデンおよびタングステンのジチオール

・サク酸イソアミル溶媒を用いる抽出吸光光度法を検討した結果、モリブデンの定量はできたがタングステンについては定量的条件を明らかにすることができなかった。そこで、この実験結果から、ジチオール・水酸化ナトリウム溶液を用いて反応させたのちベンゼンにより抽出する方法を立案して検討を行なった。実験の結果、チタニウム、ジルコニウムおよびそれら合金中の微量のモリブデンおよびタングステンを精度よく迅速に定量できる分析方法を確立することができた。以下これについて報告する。

2. 主な試薬と装置

2.1 主な試薬

標準モリブデン溶液：500°C で1時間焼成した酸化モリブデン Mo_2O_3 1.4395g を正しくはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (10%) 100ml に溶解したのち水で 1l にうすめ、 1.0×10^{-2} M モリブデン・0.25 N 水酸化ナトリウム標準原溶液を調製した。この標準原溶液の一定量を分取してうすめ 1.0×10^{-4} M モリブデン標準溶液を調製して実験に用いた。この標準溶液 1ml はモリブデン 9.6 μg を含む。

標準タングステン溶液：650°C で1時間焼成した酸化タングステン WO_3 1.1596g を正しくはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (10%) 100ml に溶解したのち水で 1l にうすめ、 5.0×10^{-3} M タングステン・0.25 N 水酸化ナトリウム標準原溶液を調製した。この標準原溶液の一定量を分取してうすめ 5.0×10^{-5} M タングステン標準溶液を調製して実験に用いた。この標準溶液 1ml はタングステン 9.2 μg を含む。

過酸化水素水 (3%)

過マンガン酸カリウム溶液 (3%)

クエン酸溶液 (1M)

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%)

ジチゾン四塩化炭素溶液：精製したジチゾン 0.256g を四塩化炭素に溶解し 1l にうすめて 0.025% (1.0×10^{-3} M) ジチゾン四塩化炭素溶液を調製した。必要に応じて、この溶液の一定量を分取し四塩化炭素でうすめて用いた。

四塩化炭素：特級または同等品

ジチオール溶液 ($1 \times 10^{-2} M$) : ドータイト亜鉛ジチオール 0.22g をビーカーにはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (1%) 80ml に溶解したのちチオグリコール酸 (90%) 0.5ml を加え水酸化ナトリウム溶液 (1%) で正しく 100 ml にうすめて調製した。この溶液は冷蔵庫中で $5^{\circ}C$ 以下に保ち、1 週間ごとに新しく調製して用いた。

ベンゼン : 特級または同等品

還元剤 : 銅, モリブデンおよびタングステン含有量微量の金属チタニウム片および金属亜鉛片

2.2 主な装置

イワキ KM 式シエカー : ふりまぜ回数 400 回/min

日立分光光度計 EPU-2 型 10-mm セル

3. 実験経過および考察

3.1 実験方法

予備実験の結果、立案した次の操作にしたがって諸条件を検討した。

3.1.1 モリブデン定量操作

標準モリブデン溶液の一定量 (例へば, 6ml) を分液漏斗に分取し、硫酸 (1+1) 8ml とフッ化水素酸 3ml およびホウ酸 1.5g を加えたのち水で約 40ml にうすめる。次にクエン酸溶液 (1M) 5ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1ml およびジチオール溶液 5ml を加えてよくふりまぜる。液温を $15^{\circ}C$ 以下に保ち、ベンゼンを正しく 20ml 加えて約 3 分間はげしくふりまぜて抽出する。静置して分相し、水溶液相をとりずてる。ベンゼン相の一部を光度計のセルにとり、波長 680m μ で吸光度を測定する。

3.1.2 タングステン定量操作

標準タングステン溶液の一定量 (例へば, 12ml) を分液漏斗に分取し、硫酸 (1+1) 8ml, 塩酸 15ml, フッ化水素酸 3ml, ホウ酸 1.5g およびクエン酸溶液 (1M) 5ml を加えたのち水で約 40ml にうすめる。次に金属チタニウム 0.2g と金属亜鉛 0.3g を加え、栓をとったまま分液漏斗を湯浴上に横に保持して加熱溶解したのち、ただちにジチオール溶液 10ml を加えて湯浴上でときどきふりまぜて約 30 分間加熱を続ける。溶液を $15^{\circ}C$ 以下に冷却し、ベンゼンを正しく 20ml 加えて約 3 分間はげしくふりまぜて抽出する。静置して分相し、水溶液相をとりずてる。ベンゼン相の一部を光度計のセルにとり波長 640m μ で吸光度を測定する。

3.1.3 モリブデンおよびタングステンの定量操作

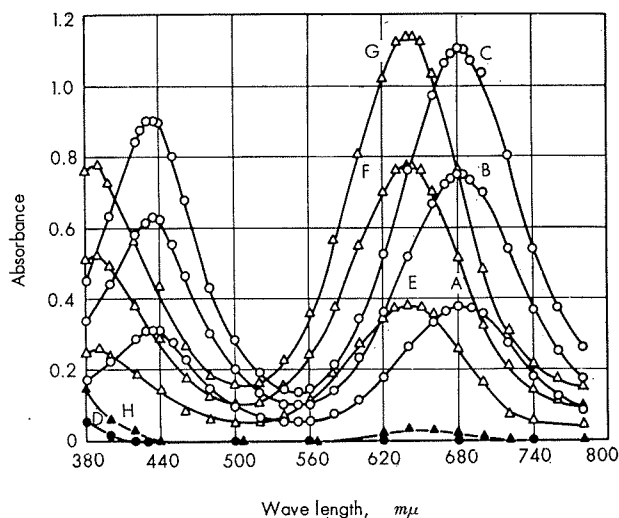
標準モリブデンおよび標準タングステン溶液のそれぞれ一定量を分液漏斗に分取し、以下「3.1.1」の操作を行なってモリブデンを抽出して定量する。このとき水溶液は別の分液漏斗に分液して塩酸 15ml を加えたのち、「3.1.2」の「次に金属チタニウム 0.2g と金属亜鉛 0.3g を加えて…」の操作から続けてタングステンを抽出し定量する。

3.2 モリブデンの定量条件

3.2.1 モリブデン・ジチオール錯塩の吸収曲線

標準モリブデン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、「3.1.1」の操作にしたがって抽出したモリブデン・ジチオール錯塩の 380~800m μ における吸光度を測定して作成した吸収曲線を Fig. 1 に示した。

錯塩は 435m μ および 680m μ 付近に吸収のピークを与えた。しかし、680m μ の波長の方がより感度が高く、また、この波長付近では試薬による吸収も全く認められなく、そして吸光度とモリブデン濃度との関係線はほぼ直線となったので、以後の測定には 680m μ を主波長に用いた。



Curve A, B, and C are the complex from 28.8, 57.6, and 86.4 μg of molybdenum, per 20ml of benzene, respectively. Curve D is the blank against water as reference. Curve E, F, and G are the complex from 55.2, 110.4, and 165.6 μg of tungsten, per 20ml of benzene, respectively. Curve H is the blank against water as reference.

Fig. 1 Absorption spectra of the dithiol complexes of molybdenum and tungsten in benzene.

3.2.2 硫酸、塩酸およびホウフッ酸濃度の影響

硫酸および塩酸の単一系についてモリブデン・ジチオール錯塩の抽出におよぼす酸濃度の影響を検討した結果、および硫酸-ホウフッ酸系について検討した結果を Table 1 に示した。

モリブデンは硫酸溶液では 2~10 N また塩酸溶液では 3~9 N の濃度から抽出するときほぼ一定した最高の吸光度を与えたので、これらの条件では定量的に抽出されるものと考えられる。しかし、1N 硫酸および 1~2N 塩酸溶液では抽出がやや不完全であった。また、硫酸-ホウフッ酸溶液では、3~5N 硫酸 50ml 中フッ化水素酸 5ml + ホウ酸 2.5g の濃度まで影響を認めなかった。1N 硫酸溶液では、硫酸単独の場合と比較してホウフッ酸濃度が増すといくらかよく抽出されたが、なお全体的にやや低い結果を与えた。そして、硫酸、塩酸の各単一系および硫酸-ホウフッ酸系のどの溶液でも、酸濃度が高くなると抽出溶媒の吸光度がわずかに高くなる傾向が認められた。なお、後節で述べるタングステンとジチオールの反応から、モリブデンの抽出はできるだけ低い酸濃度の溶液で操作するのが適切と考え

Table 1 Effects of concentrations of sulfuric, hydrochloric, and sulfuric(hydrochloric)-fluoboric acid on the formation and the extraction of molybdenum-dithiol complex.

Concentration of acid				Molybdenum added, 57.6 μ g	Blank
Acid	N	HF, ml/50ml	H ₂ BO ₃ , g/50ml		
H ₂ SO ₄	1			0.738, 0.738	0.000
	2			0.745	
	3			0.748	
	5			0.745	0.002
	7			0.750	
	10			0.757	0.002
HCl	1			0.690	0.000
	2			0.714	
	3			0.752	
	5			0.757	0.002
	7			0.754	
	9			0.762	0.004
H ₂ SO ₄ (HCl)	1	1.0	0.5	0.724, 0.730	
	1	3.0	1.5	0.740	
	1	5.0	2.5	0.745	
	3	1.0	0.5	0.750	0.000
	3	3.0	1.5	0.764	
	3	5.0	2.5	0.755	0.000
	5	1.0	0.5	0.754	0.000
	5	3.0	1.5	0.761	
	5	5.0	2.5	0.764	0.002
	7	1.0	0.5	0.757	0.000
	7	3.0	1.5	0.754	
	7	5.0	2.5	0.764	0.004

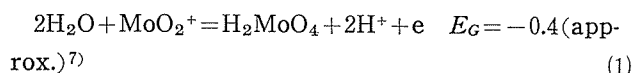
られる。

以上の結果から、「3・1・1」の硫酸-ホウフッ酸濃度でよいことが確認できた。

3・2・3 クエン酸および EDTA 濃度と塩酸ヒドロキシルアミン溶液の添加量

クエン酸および EDTA 濃度と塩酸ヒドロキシルアミン溶液の添加量について検討した結果、および特に還元剤を加えないで調製したジチオール溶液を用いて還元剤の溶存しない溶液で操作した結果を Table 2 に示した。

クエン酸は 1M 溶液 15ml また EDTA は 0.25M 溶液 15ml まで影響を認めなかった。また、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) は 0.5~5ml のどの添加量でもよいことがわかった。しかし、モリブデン・ジチオール錯塩は、他の還元剤を全く加えない溶液でも吸光度はやや低い抽出されることがわかった。それゆえに、ジチオールとの反応が V 価のモリブデンとの反応によるものとすれば、(1) 式のモリブデンの還元反応はジチオール溶液の添加によって速やかに進行し同時に錯塩生成が行なわれることになる。したがって、この場合、塩酸ヒドロキシルアミンの添加によってこの還元反応が完了しているならば、ジチオールとの錯塩生成反応は容易に進行して定量的になるものと考えられる。



以上の結果から、「3・3」でのべるタングステン¹⁰⁾の定量に関連してその沈殿生成を防止し、また共存する一部元素

の妨害を防止するなどの効果を含めて、クエン酸溶液 (1 M) 5ml および塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1ml の各添加量を決定した。

Table 2 Effects of citric acid, EDTA, and hydroxylamine hydrochloride on the formation and the extraction of molybdenum-dithiol complex.

Reagent and its concentration		Molybdenum added, 57.6 μ g	Blank
Reagent	ml/50ml		
1M citric acid	0	0.757	0.000
	5	0.762	
	10	0.757	
	15	0.757	0.000
0.25M EDTA	5	0.750	
	10	0.752	
	15	0.752	0.000
Hydroxylamine hydrochloride (10%)	0*	0.684, 0.695	
	0**	0.733, 0.738	
	0.5	0.751	
	1	0.757	0.000
	2	0.752	
	3	0.754	0.000
	5	0.760	

* The solution contained no reducing agent at all.

** The solution contained smaller amount of thioglycolic acid from toluene-3,4-dithiol solution.

3・2・4 モリブデン・ジチオール錯塩の抽出溶媒

若干の溶媒を選んで錯塩の抽出性を検討した結果を Table 3 に示した。

Table 3 Solvents for the extraction of molybdenum-dithiol complex. (Extraction of 57.6 μ g of molybdenum)

Solvent	First extraction		Second extraction		Absorption maximum, $m\mu$
	Used, ml	Absorbance at 680 $m\mu$ *	Used, ml	Absorbance at 680 $m\mu$	
iso-Amylacetate	20	0.575	10	0.000	60
Chloroform	20	0.569	10	0.004	675~690
Benzene	20	0.599	10	0.000	680
Carbon tetrachloride	20	0.585	10	0.012	680

* The extracts from first extraction were made to 25 ml diluting with each fresh solvent and then the absorbances were measured.

モリブデン・ジチオール錯塩は、極性および無極性のどちらの溶媒にもよく抽出できた。それらのうちサク酸イソアミル、クロロホルム、ベンゼンおよび四塩化炭素溶媒中の錯塩は、いずれも 680 $m\mu$ 付近に最高の吸収を与えたが、錯塩の吸光度はベンゼンが最も高く、次に四塩化炭素、サク酸イソアミル、クロロホルムの順序であった。また、それぞれ 2 回の抽出から抽出錯塩量の比をとってみると $[\text{Mo} \cdot \text{dithiolate}] \text{ 1st. extracted portion} / [\text{Mo} \cdot \text{dithiolate}] \text{ 2nd. extracted portion} \approx 10^2$ となり、そしてこの場合の吸光度測定誤差を 0.005/25ml とすると第 2 回抽出量はほぼこの吸光度に相当するので、どの溶媒を用いるときも溶媒 20ml を用いる 1 回の抽出でよいものと考えられる。これらの結果と溶媒の蒸気圧そして水-溶媒平衡による相互溶解度の¹⁰⁾小さいことおよび操作上の観点から、抽出溶媒にベンゼンを選定した。

3・2・5 チタニウムおよびジルコニウム試料の溶解とモリブデンの抽出

チタニウム 1g をポリエチレンビーカーに数個ばかりとり標準モリブデン溶液を段階的に加えたのち、硫酸 (1+1) 8ml とフッ化水素酸 3ml を加えて加熱分解し、ホウ酸 1.5g を加えて溶解した溶液を用いて、チタニウム (Ⅲ価) 溶液の酸化方法を検討した。種々の酸化方法について検討した結果、「温溶液に過酸化水素水 (3%) を滴加して大部分の Ti^{3+} を酸化したのち、過マンガン酸カリウム溶液 (3%) を滴加して残存する Ti^{3+} を酸化し、さらにわずかに紅色となるまで滴加する。次にクエン酸溶液 (1M) 5ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1ml を加えてふりまぜたのち、「3・1・1」のジチオール溶液添加から以後の操作を行なってモリブデンを定量する」の操作を立案した。

チタニウム 1g をこの方法で溶解そして酸化して得た溶液と、チタニウム 1g を硫酸とフッ化水素酸に分解し硝酸を加えて酸化し、ひきつづき加熱して硫酸白煙としたのち水に溶解した溶液を用い、おのおのに塩酸 10ml を加え水で 100ml にうすめたのち、それぞれの空試験液を対照に用いて吸収曲線を測定して Fig. 2 に比較して示した。立案した方法により、過チタン酸を生成させることなく、チタニウム (Ⅲ価) 溶液を容易に酸化できることを確認した。なお、ジルコニウムの場合には、過酸化水素水を用いる酸化は不必要であり、過マンガン酸カリウム溶液を用いる酸化のみでよいことを確認した。

この溶解方法によって、チタニウム 1g、およびジルコニウム 1g を加えた合成試料中のモリブデンを定量した結

果の一例を Table 4 に示した。どちらの合成試料についても良好な結果が得られた。

Table 4 Dissolution of titanium, and zirconium.

Metal taken, g	Molybdenum added, μ g	Treatment after decomposition of the metal by acids	Molybdenum found, absorbance
Titanium 1.0	0.	Added hydrogen peroxide dropwise till the trivalent titanium solution became deep to slight color, then added permanganate solution to just color the permanganate.	0.002
	28.8		0.382
	57.6		0.768
Titanium 1.0	57.6	Added 1 ml of nitric acid. Added 1.5 ml of nitric acid.	0.692, 0.616*
	57.6		0.452, 0.360*
Zirconium 1.0	0.	Added permanganate solution dropwise to just color the permanganate.	0.000
	28.8		0.384
	57.6		0.762

* After standing for 60 min.

硝酸を用いて酸化したときには、少量の (たとえば、0.5 ml) 遊離硝酸が生じてモリブデン試薬を酸化してモリブデンの抽出が不完全となり、また抽出した錯塩の安定性も悪くて良好な結果を得ることができなかった。

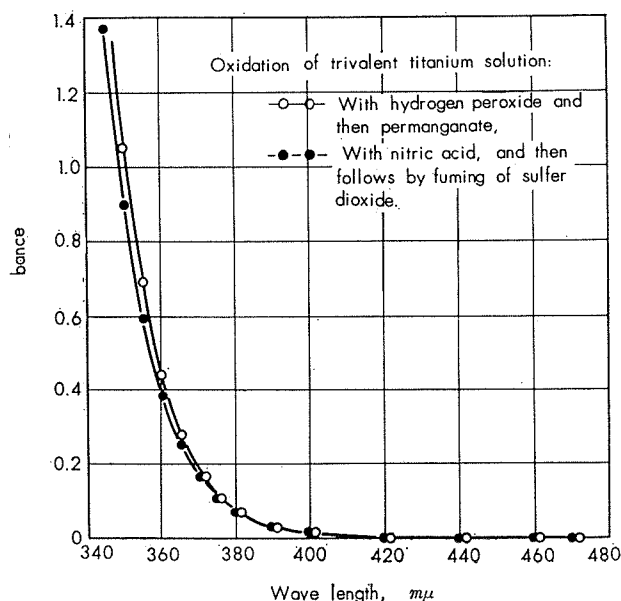
3・2・6 ジチオール溶液の添加量

モリブデンのみの溶液と、チタニウム 1g およびジルコニウム 1g に標準モリブデン溶液の一定量を添加して調製した合成試料を「3・2・5」で述べた方法で完全に溶解した溶液を用いて、各溶液系のモリブデンの抽出におよぼすジチオール溶液の添加量の影響を検討した。

実験結果は、各溶液系について得た錯塩の最高そして一定した吸光度をみかけ抽出率 100% として、みかけ抽出率とジチオール試薬濃度の関係で Fig. 3 に示した。なお、100% みかけ抽出率における検出モリブデン量の溶液系間の相対誤差は、57.6 μ g Mo 添加量水準で $\pm 3\%$ 以下であった。

モリブデンのみの溶液では $1.0 \times 10^{-3}M$ ジチオール溶液 3ml 以上を添加するとき、また、ジルコニウム 1g を含む溶液では 5ml 以上およびチタニウム 1g を含む溶液では 10 ml 以上添加するとき、抽出したモリブデン・ジチオール錯塩はほぼ一定した最高の吸光度を与えたので、これらのジチオール溶液の添加量のときに錯塩は定量的に生成し、そして、ベンゼン溶媒に分配されるものと考えられる。しかし、チタニウム 1g を含む溶液では、モリブデンのみの溶液におけるジチオール溶液の添加量に比較して 3 倍以上の添加量が必要であった。これは、ジチオールとチタニウムイオン (Ⅲ価) とが何らかの反応性をもつために、遊離ジチオール濃度が低くなってモリブデン・ジチオール錯塩の生成が不完全になることによるためと考えられる。

以上の結果から、 $1 \times 10^{-2}M$ ジチオール溶液の添加量を 5ml とした。



Each solution contained 1g of titanium per 100 ml.
The absorption curves are obtained using a each blank solution as reference, and the one plotted with circle indicates the developed method for the oxidation of trivalent titanium solution did not produced any perititanic acid complex.

Fig. 2 Absorption spectra of titanium solutions obtained by developed way and by common way.

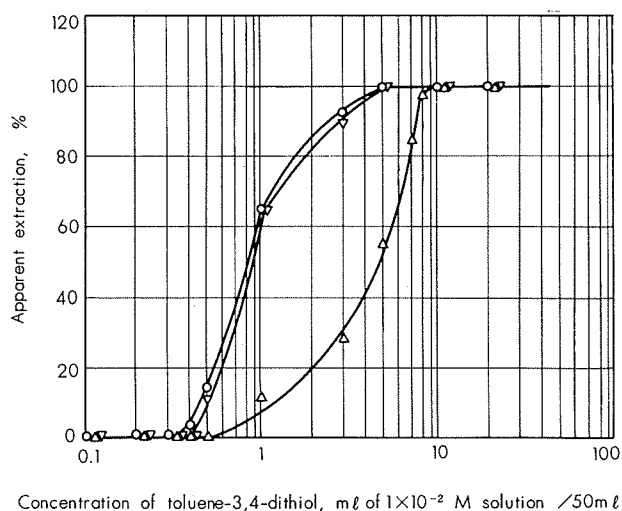


Fig. 3 Effect of the concentration of toluene-3,4-dithiol for the extraction of molybdenum with benzene.

3・2・7 モリブデン・ジチオール錯塩のみかけ分配比と抽出した錯塩の安定性

モリブデンのみの溶液、チタニウムそしてジルコニウム 1g に標準モリブデン溶液の一定量を添加して調製した合成試料を用いてモリブデン・ジチオール錯塩を生成させて抽出したのち、抽出後の各溶液に過マンガン酸カリウム溶液（3%）を滴加して微紅色とし、次に標準モリブデン溶液を前と同じモリブデン量だけ添加してから再び同様に操作してモリブデン・ジチオール錯塩を生成させて抽出し吸光度を測定して、平衡溶解度の差からモリブデン・ジチオール錯塩の抽出性の検討と抽出した錯塩の安定性の検討を試みた。ただし、錯塩の抽出はベンゼン 20ml を用いる 1 回の抽出のみで、くり返し抽出は行なわなかった。実験結果を Table 5 に示した。

どの溶液も最初のモリブデン添加溶液について得た錯塩の吸光度と、抽出後の溶液に再び同一濃度のモリブデン (57.6 μ g) を添加して同様に操作して得た吸光度は、それぞれ測定誤差以内でよく一致した。しかし、最初のモリブデン添加溶液から抽出した錯塩の吸光度は、抽出後の溶液に再び同一量のモリブデンを添加して抽出して得た吸光度に比較してやや低い傾向を与えた。これらの結果からモリブデン・ジチオール錯塩のベンゼン抽出による水溶液への平衡溶解度は、溶液 100ml 中 2 μ gMo 以下と考えてよいことがわかった。この平衡溶解度を用いてモリブデン・ジチオール錯塩のみかけ分配比 D_{Mo} を求めると $D_{Mo} = [\text{Mo} \cdot \text{dithiolate}]_0 / \Sigma[\text{Mo}]_w \approx 64$ 、ただし、 $[\text{Mo} \cdot \text{dithiolate}]_0$: 最初のモリブデン添加溶液から抽出されたモリブデン・ジチオール錯塩量、 $\Sigma[\text{Mo}]_w$: (モリブデン・ジチオール錯

Table 5 Distribution of molybdenum-dithiol complex into a benzene, and the stability of the dithiolate in benzene.

(1) Distribution of molybdenum-dithiol complex into a benzene.

Metal taken, g	For fresh solution:		For regenerated solution:		Apparent distributi- on ratio
	Molybdenum		Molybdenum		
	Added, μg	Found, absorbance	Added, μg	Found, absorbance	
	0	0.000	0	0.000	77 64
	57.6	0.762	57.6	0.772	
	57.6	0.760	57.6	0.774	
Titanium 1.0	0	0.002	0	0.002	128 77
	57.6	0.762	57.6	0.768	
	57.6	0.764	57.6	0.774	
Zirconium 1.0	0	0.002	0	0.002	96 64
	57.6	0.764	57.6	0.772	
	57.6	0.760	57.6	0.772	

The results shown in above table, indicate that negative errors of the first extracts from fresh solution compared to the second were associated with fresh solution that was in use for the first time for the estimation of the distribution of molybdenum-dithiol complex.

(2) Stability of the molybdenum-dithiolate in benzene.

Molybdenum added, μ g	Stand time, min					
	5	15	30	60	90	120
	Absorbance					
28.8	0.380	0.380	0.382	0.382	0.384	0.384
57.6	0.760	0.762	0.760	0.762	0.768	0.768

The extracts were kept in a ordinary room at the temperature of 20°C.

塩抽出後の溶液に再び同一量のモリブデンを添加して抽出して得たモリブデン・ジチオール錯塩量) (最初のモリブデン添加溶液から抽出されたモリブデン・ジチオール錯塩量) が得られるので、ベンゼンを用いる抽出操作は 1 回でよいものと考えられる。

また、ベンゼン溶媒中の錯塩は、通常の室内で 20°C 以下の温度において抽出直後より 2 時間は一定した吸光度を与えた。

3・2・8 諸元素の影響

(1) 諸元素の影響

諸元素の影響を検討した結果を Table 6 に示した。諸元素のうち、 Fe^{3+} は青色錯塩を生成して吸収して妨害するが、塩酸ヒドロキシルアミンを添加した操作条件では Fe^{2+} に還元されるので、4mg まで許容できた。 Fe^{2+} は 100 mg 共存しても全く妨害を認めなかった。 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} は、赤色の錯塩を生成するのでジチオール試薬を消費してモリブデン・ジチオール錯塩の生成を妨害し、また沈殿が溶媒中に分散するので測定を妨害するが、0.7mg までは寛容できた。しかし、ジチオール試薬の添加量を 10ml として操作し、そして抽出溶媒を乾燥ろ紙を用いてこしわたのち測定することによって 3mg まで、また試薬添加量を 20ml として同様に操作するときには 7mg まで許容できた。 W^{6+} は多量に共存するとき一部が抽出されるので吸収して妨害するが、2mg までは完全に分離されたのでその影響を無視することができた。それゆえに、このタングステ

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

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/50 ml
Aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃	50
Cadmium	CdSO ₄	10
Calcium	CaCl ₂	5
Chromium	Cr ₂ (SO ₄) ₃	20
	H ₂ CrO ₄	20
Cobalt	CoCl ₂	10
Copper	CuSO ₄	0.015 (Maximum amount permissible)
Iron	FeCl ₂	100
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4 (Maximum amount permissible)
Lead	PbCl ₂	10
Magnesium	MgSO ₄	10
Manganese	MnSO ₄	20
Nickel	NiCl ₂	10
Phosphorous	(NH ₄) ₂ HPO ₄	5
Silicon	Ti-Si alloy	10
Tin	SnCl ₂	0.7, 3*, 7**
	SnCl ₄	0.7, 3*, 7**
Titanium	Metal	1000
Tungsten	Na ₂ WO ₄	2.0 (Permissible amount for clean-cut separation)
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	5
Zinc	ZnSO ₄	10
Zirconium	Metal	1000
Salt:	NaCl	7g
	Na ₂ SO ₄	30g
	NH ₄ Cl	6g
	(NH ₄) ₂ SO ₄	25g

Some modifications for the procedure are required when much amounts of tin is present; increase the concentration of $1 \times 10^{-2} \text{M}$ toluene-3, 4-dithiol-0.25N sodium hydroxide solution 5 ml to 10 ml for tin amount of * and to 20 ml for **, respectively, and remove by filtering tin-dithiol complex dispersed in benzene layer in which molybdenum-dithiol complex being extracted before spectrophotometric measurement of the extract.

ン量までは、モリブデン抽出後の同じ溶液から定量的に分別抽出して定量できるものと考えられる。Cu²⁺は15μgまで許容できたが、この濃度を越えるとモリブデン・ジチオール錯塩の生成を著しく妨害した。これらの元素の許容量はいずれも、モリブデンのみの溶液から抽出して得られる吸光度と比較して、0.005の吸光度差を生じた濃度で示した。

その他の元素および塩類の許容量は、チタニウム、ジルコニウムおよびそれら合金中の微量のモリブデンを定量するのに適切と考えられる。

(2) 銅の分離方法

実験結果から明らかなように Cu²⁺の許容量は非常に低い、また、一般的な元素である点に問題がある。このため、分析操作上あらかじめ試料および使用する試薬類の銅含有率を定量して許容範囲にあることを確かめる必要が生じ、分析方法の適用性が限定されることになる。そこで、この Cu²⁺による妨害を除去するために、Cu²⁺の分離方法に関して検討を試みた。この条件で考えられる銅の分離方法には、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いる方法¹⁾およびジチゾンを用いる方法がある。若干の検討を試みた結果、ジエチルジチオカルバミン酸を用いるときには、1~5N硫酸溶液からモリブデンもまた銅と同時にほぼ定量的に沈殿して、ベンゼンまたはクロロホルムにより抽出さ

れたので、この試薬を用いて銅のみを抽出分離できないことがわかった(銅とタングステンとは定量的に分離できることを確認した)。そこで、ジチゾンを用いる方法についてくわしく検討した結果、一応の成果を得たので、以下にこの分離条件をのべる。

a. ジチゾン四塩化炭素溶液を用いる銅の抽出分離における酸濃度とジチゾン濃度および抽出時間の影響

1ml中銅10μgを含む標準銅溶液を分取して銅70μgを含む溶液を調製し、硫酸(1+1)の各種液量を加えたのち、「3・1・1」の操作に準じてフッ化水素酸3ml、ホウ酸1.5g、クエン酸溶液(1M)5mlおよび塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)1mlを加えて水で50mlにうすめて試験液を調製した。次に0.006%ジチゾン四塩化炭素溶液20mlと0.012%ジチゾン四塩化炭素溶液20mlの各使用量で抽出時間を5~15分に変化して抽出したのち、水溶液相に分散するジチゾンを四塩化炭素10mlずつを用いて2回抽出して除去した。おのおの抽出溶媒は加熱して蒸発させ、次に混酸(硫酸:塩酸:硝酸:水=1:1:3:5)10mlを加えて硫酸の白煙が発生するまで加熱して有機物を完全に分解し、放冷後少量の水を加えて塩類を加熱溶解したのち、溶液中の銅をジエチルジチオカルバミン酸-ベンゼン抽出¹⁾吸光光度法によって定量した。実験結果をTable 7に示した。

0.006%ジチゾン四塩化炭素溶液20mlで抽出するときには、1N硫酸溶液でのみ約90%の回収率が得られたが、硫酸濃度が2N以上になると回収率は著しく減少して5N溶液では約60%となった。しかし、0.012%ジチゾン四塩化炭素溶液20mlを用いるときには、ジチゾンのイオン化定数式から明らかなごとく、このような強酸性溶液では、ジチゾンの四塩化炭素溶液-水溶液系の分配によって生ずるジチゾンイオンの濃度が無視されるほど小さくなるにもかかわらず、1~4N硫酸溶液からはほぼ定量的に抽出できて95%以上の回収率が得られた。抽出時間との関係では、抽出時間が長いほど回収率は高くなる傾向を与えたが、0.012%ジチゾン四塩化炭素溶液を用いたときには5~15分間では特に差異は認められなかった。

これらの結果から、高い濃度のジチゾン四塩化炭素溶液を用いれば1~4Nの非酸化性の強酸性溶液から銅をほぼ定量的に抽出分離できることがわかった。また、この条件における銅の抽出速度は、ジチゾンイオン濃度に関してほぼ1次であると考えられることができる。

以上の結果から、「3・1・1」の酸濃度を変えることなくジチゾン四塩化炭素による抽出分離法を付加して操作できることがわかった。なお、この操作で水溶液に分散するジチゾンは、四塩化炭素を加えてふりまぜることによって容易に除去できたので、特に高い濃度のジチゾン四塩化炭素溶液を用いても問題は認められなかった。

b. 銅の分離とモリブデンおよびタングステンの定量
標準モリブデンおよび標準タングステン溶液の一定量を

Table 7 Effects of acidity, concentration of dithizone, and shaking time for the extraction-separation of copper with dithizone-carbontetrachloride.

(Each solution contained 70 μ g of copper, determined amount of sulfuric acid, 3 ml of hydrofluoric acid, 1.5g of boric acid, 5 ml of 1M citric acid and 1 ml of 10% hydroxylamine hydrochloride in 50 ml of total volume.)

Acidity on sulfuric acid, N	Copper added, μ g	Dithizone carbontetrachloride used	Extraction time, min	Copper*	
				Found, μ g	Recovery, %
1	70	20ml of 0.006% dithizone solution	5	63	90.0
2	70		5	56	80.0
3	70		5	50	71.4
5	70		5	41	58.6
1	70		10	65	92.9
2	70		10	59	84.3
3	70		10	53	75.7
5	70		10	44	62.9
1	70		15	64	91.4
2	70		15	62	88.6
3	70	20 ml of 0.012 % dithizone solution	15	55	78.6
5	70		15	47	67.1
1	70		5	66	94.3
2	70		5	67	95.7
3	70		5	72	102.9
4	70		5	68	97.1
5	70		5	64	91.4
1	70		10	72	102.9
2	70		10	72	102.9
3	70		10	67	95.7
4	70		10	67	95.7
5	70		10	63	90.0
1	70		15	69	98.6
2	70		15	69	98.6
3	70		15	67	95.7
4	70		15	68	97.1
5	70		15	64	91.4

* Separated copper was finally determined spectrophotometrically by the diethyldithiocarbamate-benzene extraction method¹¹⁾.

分取し、これに銅 100 μ g を添加して調製した溶液を用いて、硫酸 (1+1) の各種液量を加え「3・1・1」の塩酸ヒドロキシルアミン溶液の添加までの操作を行なったのち、0.012% ジチゾン四塩化炭素溶液 20ml を加えて 10 分間抽出して銅を分離し、次に四塩化炭素 10ml ずつを用いて 2 回抽出した。銅を分離した溶液はジチオール溶液添加より以後の操作を行なってモリブデンを定量し、次に「3・1・3」の操作を行なってタングステンを定量した。また、特に銅 1mg を添加して、0.025% ジチゾン四塩化炭素溶液 20ml ずつで 2 回抽出して、溶媒中に未反応の過剰ジチゾンが溶存していることを確認したのち、前と同様に操作してモリブデンを定量した。比較のために銅を分離しないで定量した結果とともに実験結果を Table 8 にまとめた。

実験結果から、モリブデン定量の操作条件をそのまま利用して銅を定量的に抽出分離できて、モリブデンおよびタングステンを精度よく分別定量できることが確認できた。

なお、このジチゾン四塩化炭素溶液による銅の抽出分離を、銅の定量方法へ発展できることは Table 7 から明らかであるが、ジエチルジチオカルバミン酸-ベンゼン抽出¹¹⁾法に比較して操作が繁雑であり、それだけ微量の銅の定量

Table 8 Effect of the extraction-separation of copper that does strongly interfere the determinations of molybdenum and tungsten with dithiol method.

Acidity on sulfuric acid, N	Copper		Molybdenum added, 57.6 μ g	Tungsten added, 110.4 μ g
	Present, μ g	Removed with	Found, μ g	
1	100	20 ml of 0.012% dithizone-carbon- tetrachloride	57.6	110.4
2	100		55.7	108.6
3	100		56.2	110.4
4	100		56.2	113.2
5	100		56.2	113.2
3	100	Twice, each 20 ml portions of 0.025% dithizone-carbon- trachloride	57.6	—
3	100		57.6	—
3	100		56.2	—
3	20	Not removed	53.7	—
3	30		38.4	—
3	50		25.0	—
3	100		13.4	—

の場合誤差因子が加わり方法として好ましくないの、ここでは分離のみを目的とすることにした。

c. 銅の分離操作

一般にチタニウム、ジルコニウムおよびそれら合金中の不純分としての銅含有率は極く微量であるが、方法の確実さと適用性を広げるために以上の実験結果にもとづいて、「3・1・1」の塩酸ヒドロキシルアミン溶液添加後に「0.012% ジチゾン四塩化炭素溶液 20ml を加えて 10 分間はげしく振りまぜて銅を抽出する。静置して分相し溶媒相を取りずる。銅を完全に抽出分離できるまでこの操作をくりかえす。次に四塩化炭素 10ml ずつを用いて 2 回前と同様に操作して抽出する。」の操作を加え、以下ジチオール溶液添加以後の操作を行なってモリブデン (およびタングステン) を定量することにした。

3・2・9 検量線

標準モリブデン溶液を段階的に分取して調製した溶液、およびチタニウム 1g、およびジルコニウム 1g にそれぞれ標準モリブデン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」にしたがって操作してモリブデンを抽出し、吸光度とモリブデン量の関係で作図して Fig. 4 に示した。

三系統の溶液を用いて操作して得た錯塩の吸光度とモリブデン添加量の関係は、 ± 0.005 の吸光度差以内でよく一致した。測定結果から、ジチオール-ベンゼン抽出法によるモリブデンの分子吸光係数 ϵ_m を求め 24800 を得た (吸光係数 $E_{\%}^{1\text{cm}}$ は 0.2585 Absorbance $\cdot$ ppm $^{-1}$)。0.01 の吸光度を測定下限とした場合、測定範囲は波長 680m μ 、10-mmセルを用いてベンゼン溶媒 20ml 中 1~100 μ g モリブデンである。この範囲では Beer の法則によくしたがった。

3・3 タングステンの定量条件

3・3・1 タングステン・ジチオール錯塩の吸収曲線

標準タングステン溶液の各種液量に分取して調製した溶液を用い、「3・1・2」の操作にしたがって抽出したタングステン・ジチオール錯塩の 380~800m μ における吸光度を

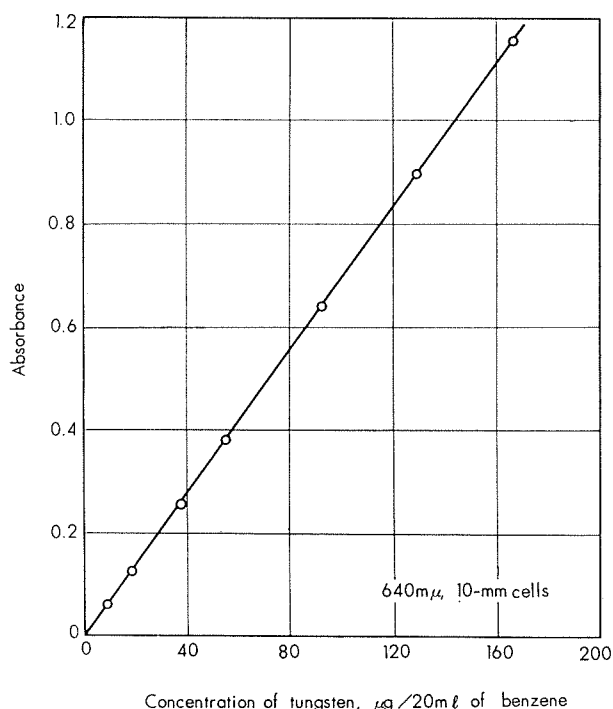


Fig. 4 Calibration curve for molybdenum.

測定して作成した吸収曲線を Fig. 1 に併記した。

錯塩は 390mμ および 640mμ 付近に吸収のピークを与えた。そして、この吸収曲線の形は、さきに得たモリブデン・ジチオール錯塩の吸収曲線をあたかも約 40mμ 短波長側に平行移動して得られるような近似したものであった。測定主波長としては、感度が高くまた試薬による吸収を無視でき、そして吸光度とタングステン量の関係がほぼ直線となる 640mμ が適切である。それゆえに、以後の測定は 640mμ を主波長に用いた。

3.3.2 還元抽出時の酸濃度

標準タングステン溶液の一定量を分取して調製した溶液を用い、モリブデン抽出時の溶液の酸濃度を基礎として、タングステンの還元抽出におよぼす酸濃度の影響を検討した結果を Table 9 に示した。

硫酸および塩酸の濃度についてみると、1~5N 硫酸—1~2N 塩酸、1~7N 硫酸—3~5N 塩酸および 1~5N 硫酸—6N 塩酸溶液で還元し抽出したタングステン・ジチオール錯塩はほぼ一定した最高の吸光度を与えたので、これらの条件でタングステンは定量的に還元そして抽出されるものと考えられる。これに対して、塩酸を添加しない 1~10N 硫酸溶液、硫酸が 7~10N で塩酸が 2N 以下の溶液および硫酸が 10N で塩酸が 3~5N の溶液では、抽出した錯塩の吸光度が低くまたバラツキが大きくて定量的な結果が得られなかった。

以上の結果から、硫酸および塩酸濃度をそれぞれ 3N として操作することにした。それゆえに、モリブデン定量後の溶液を用いるときには、塩酸を 3N になるように添加して操作すればよい。

Table 9 Effects of concentrations of sulfuric-fluoboric-hydrochloric acids on the reduction of tungsten and the extraction of the dithiol complex.

Concentrations of acid				Tungsten added, 110.4μg	Blank
H ₂ SO ₄ , N	HF, ml/50ml	H ₃ BO ₃ , g/50ml	HCl, N	Found, absorbance	
				*	**
1	3	1.5	—	0.732, 0.760	0.030
3	3	1.5	—	0.766	0.030
5	3	1.5	—	0.583, 0.691	0.012
7	3	1.5	—	0.650	0.014
10	3	1.5	—	0.362	0.008
1	3	1.5	1	0.780	0.035
3	3	1.5	1	0.780	0.035
5	3	1.5	1	0.775	0.034
7	3	1.5	1	0.761, 0.745	0.032
10	3	1.5	1	0.722, 0.532	0.029
1	3	1.5	2	0.780	0.035
3	3	1.5	2	0.775	0.034
5	3	1.5	2	0.780	0.035
7	3	1.5	2	0.753, 0.725	0.032
1	3	1.5	3	0.775	0.034
3	3	1.5	3	0.775	0.034
5	3	1.5	3	0.770	0.035
7	3	1.5	3	0.773	0.035
10	3	1.5	3	0.729, 0.742	0.029
1	3	1.5	4	0.772	0.035
3	3	1.5	4	0.769	0.035
5	3	1.5	4	0.772	0.035
7	3	1.5	4	0.766	0.034
1	3	1.5	5	0.775	0.035
3	3	1.5	5	0.780	0.035
5	3	1.5	5	0.775	0.034
7	3	1.5	5	0.780	0.036
10	3	1.5	5	0.691, 0.716	0.026
1	3	1.5	6	0.768	0.036
3	3	1.5	6	0.780	0.036
5	3	1.5	6	0.779	0.036

* Absorbance that subtracted respective blank.

** These blank absorbances except lower four are well agreed with the tungsten content of titanium chips of 0.20g used as the one of the reductants.

3.3.3 有機錯形成剤の共存および抽出溶媒について

クエン酸、EDTA および塩酸ヒドロキシルアミンの共存による影響を検討した。実験の結果、モリブデンの抽出に関して「3.2.3」でのべた各試薬添加量までは、タングステンの還元、抽出に対してもまた全く影響を与えないことがわかった。

タングステン・ジチオール錯塩の抽出溶媒には極性溶媒^{1),8),9)}サク酸イソamilが比較的によく用いられているが、水—溶媒平衡による相互溶解度が大きいので錯塩の分配に影響を与える傾向があり、また操作的観点からもベンゼンに比較して優れた点は認められなかったので、抽出溶媒にベンゼンを選定した。

標準タングステン溶液を分取して調製した溶液を用い、「3.1.2」の操作にしたがってタングステン・ジチオール錯塩を抽出したのち、再びベンゼン 20ml を加えてくりかえして抽出して吸光度を測定した。それぞれの吸光度を用いて抽出錯塩量の比を求めると、タングステン 110.4μg の添加量水準で、 $[W \cdot \text{dithiolate}]_{1st. \text{ extracted portion}} / [W \cdot$

dithiolate] 2nd. extracted portion $\geq 10^2$ が得られた。それゆえに、この場合の吸光度測定誤差を 0.005/20ml とすると、第2回抽出タングステン量はほぼこの吸光度に相当するので、抽出操作はベンゼン 20ml を用いる1回の抽出でよいものとする。

3・3・4 タングステンの還元剤

標準タングステン溶液の一定量を分取して調製したタングステン溶液と、チタニウム 1g およびジルコニウム 1g にそれぞれ標準タングステン溶液の一定量を添加して調製した合成試料を用い、還元剤にはその標準酸化電位および操作上の許容性などの点から金属アルミニウム、金属亜鉛および金属チタニウムの3金属を選んで、タングステンの還元抽出におよぼす還元効果を「3・1・2」の操作にしたがって検討した。なお、還元操作は通常雰囲気で行なった。実験結果の一例を Table 10 に示した。

金属アルミニウム、金属亜鉛および金属チタニウムをそれぞれ単独におよび複合して用いて操作した結果：

タングステンのみの溶液；金属チタニウム 0.15~0.50g で還元したとき抽出した錯塩は最高そして一定した吸光度を与えた。金属アルミニウム 0.5~1.5g、および金属亜鉛 1~2g で還元した溶液からは、わずかしき錯塩の抽出を認めなかった。

チタニウム 1g を含む溶液；金属亜鉛 1.5~3.0g およびややバラツキが大きい金属チタニウム 0.20~0.30g で還元したとき、抽出した錯塩は最高のそして一定した吸光度を与えた。なお、金属チタニウムと金属亜鉛を複合して用いたときには、(金属チタニウム 0.2~0.3g)+(金属亜鉛 0.1~0.5g)の使用範囲でタングステン・ジチオール錯塩の定量的な抽出結果が得られた。この方法によるときは、金属チタニウム単独で還元した場合のようなバラツキは認められなく、また、金属亜鉛単独の場合に必要な最小使用量の 1/15 の亜鉛量で定量的に還元できるので、その還元効果は各金属を単独に用いた還元法に比較して最も高いように考える。金属アルミニウム 0.5~1.5g で還元した溶液では、錯塩の抽出が不完全であった。

ジルコニウム 1g を含む溶液；金属アルミニウムについては検討を行なわなかった。金属亜鉛 2g を用いて操作したが定量的な結果は得られなかった。しかし、金属チタニウム 0.2~0.5g で還元したときには、抽出した錯塩は最高のそして一定した吸光度を与えた。

以上のべた結果に共通している点は、金属チタニウム 0.20~0.30g で還元して操作するとき錯塩の定量的な抽出結果が得られていることである。タングステンに関しての還元効率は極めて低いが、この条件で考えられる酸化還元反応についてみると：

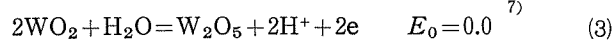
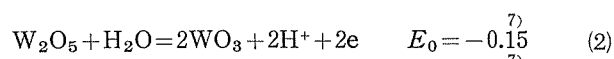


Table 10 Reducing agents and those effects for the formation of tungsten-dithiol complex.

Metal taken, g	Hydrochloric acid added additionally, ml/52~70ml	Reducing agent and its amount used, g	Tungsten added, 110.4 μg		Blank			
			Found, absorbance					
			*	**				
	6	Aluminium chips	0.5	0.171	0.000			
	12		1.0	0.156	0.000			
	18		1.5	0.190	0.000			
	3	Zinc chips	1.0	0.161	0.000			
	6		2.0	0.161	0.000			
		Titanium chips	0.10	0.164	0.000			
			0.15	0.775	0.020			
			0.20	0.770	0.026			
			0.30	0.775	0.041			
			0.50	0.768	0.066			
Titanium 1.0	6	Aluminium chips	0.5	0.688	0.108			
	12		1.0	0.718	0.121			
	18		1.5	0.633	0.112			
	1.5	Zinc chips	0.5	0.405	0.051			
	3.0		1.0	0.674	0.108			
	4.5		1.5	0.771	0.138			
	6.0		2.0	0.765	0.138			
	9.0		3.0	0.774	0.138			
		Titanium chips	0	0.030	0.008			
			0.05	0.149	0.031			
			0.10	0.465	0.164			
			0.15	0.642	0.188			
			0.20	0.745, 0.770	0.202			
			0.25	0.765, 0.773	0.204			
			0.30	0.768, 0.759	0.196			
			0.40	0.745, 0.701	0.208			
			0.50	0.721, 0.666	0.186			
				Titanium chips 0.10	+ Zinc chips	0.1	0.524, 0.573	0.142
						0.3	0.647, 0.679	0.148
						0.5	0.731, 0.728	0.151
		Titanium chips 0.20	+ Zinc chips	0.1	0.775, 0.770	0.148		
				0.3	0.772, 0.775	0.152		
				0.5	0.770, 0.774	0.152		
		Titanium chips 0.30	+ Zinc chips	0.1	0.769, 0.769	0.145		
				0.3	0.769, 0.775	0.150		
				0.5	0.772, 0.760	0.147		
Zirconium 1.0	3	Zinc chips	1.0	0.172	0.026			
	6		2.0	0.175	0.024			
		Titanium chips	0.10	0.182	0.000			
			0.20	0.775	0.084			
			0.50	0.772	0.082			

* Absorbance that subtracted respective blank.

** These indicate the absorbance of the dithiol complex of tungsten that the metal taken and titanium chips used as the reducing agent were contained, but there are much difference owing to the reduction effects.

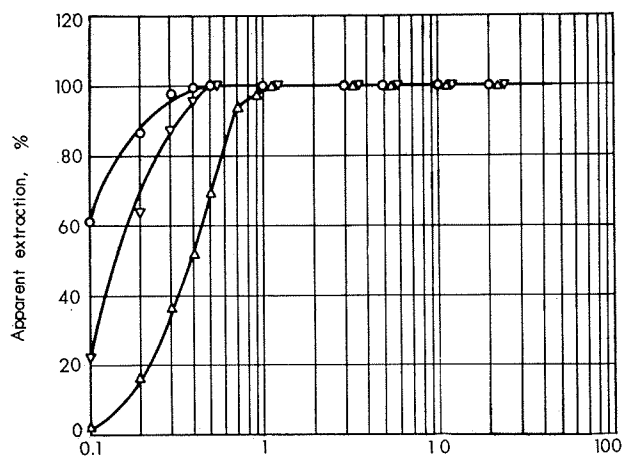


(2)式および(3)式の標準酸化電位からタングステンの還元には高い酸濃度ほどよいことになる。しかし、この場合の共通的な効果を説明するためには、還元したタングステンの空気酸化による再酸化を防止する要素として、 Ti^{3+} の溶存をあげねばならない。

以上の結果から、還元効果を高めて各溶液系に共通的に適用できて定量的な還元ができる金属チタニウム 0.2g と金属亜鉛 0.3g を用いる還元操作を決定した。

3.3.5 ジチオール溶液の添加量

標準タングステン溶液を一定量分取して調製した溶液とチタニウム 1g およびジルコニウム 1g に標準タングステン溶液の一定量を添加した合成試料を用い、タングステン・ジチオール錯塩の抽出におよぼすジチオール溶液の添加量の影響を「3.1.2」の操作にしたがって検討した。実験結果を Fig. 5 に示した。



Concentration of toluene-3,4-dithiol, mL of 1×10^{-2} M solution / 50mL

- : Standard molybdenum solution contained 57.6 μ g of molybdenum.
- △— : Synthetic standard titanium solution contained 1.0g of titanium(IV) and 57.6 μ g of molybdenum.
- ▽— : Synthetic standard zirconium solution contained 1.0g of zirconium(IV) and 57.6 μ g of molybdenum.

Fig. 5 Effect of the concentration of toluene-3,4-dithiol for the extraction of tungsten with benzene.

Fig. 5 のみかけの抽出率は、各溶液系について得た錯塩の最高そして一定した吸光度をみかけ抽出率 100% として求めたものであり、100% のみかけ抽出率における検出タングステン量の溶液系間の相対誤差は 110.4 μ g タングステン添加量水準で $\pm 5\%$ 以下であった。

タングステンのみの溶液およびジルコニウム 1g を含む溶液では、 1×10^{-2} M ジチオール溶液 5mL 以上添加するとき、またチタニウム 1g を含む溶液では 8mL 以上添加するとき、タングステン・ジチオール錯塩は最高そして一定した吸光度を与えた。それゆえに、これらのジチオール溶液添加量のとき、錯塩は定量的に生成しそしてベンゼンに抽出されるものと考えられる。

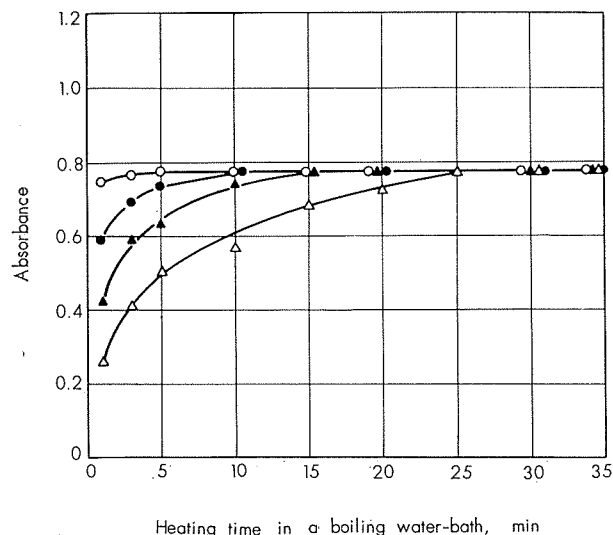
これらのジチオール試薬添加量は、「3.2.6」でのべたモリブデン抽出に対するそれと比較して非常に高い。そして、溶液系間との関係では「3.2.6」でのべたのと同じ傾向が認められ、チタン溶液では他の溶液に比較してタングステンの定量的抽出を行なうためにジチオール濃度をより高くする必要があった。

以上の結果から、 1×10^{-2} M ジチオール溶液の添加量を

10mL とした。

3.3.6 加熱効果

ジチオール溶液添加後の溶液のタングステン・ジチオール錯塩の生成におよぼす加熱効果を、タングステンのみの溶液とチタニウム合成試料およびジルコニウム合成試料を用いて検討した。実験結果の一例を Fig. 6 に示した。



Standard solution :

—○— ; 110.4 μ g of tungsten

Synthetic standard solution :

—●— ; 1.0g of zirconium and 110.4 μ g of tungsten

—▲— ; 0.5g of titanium and 110.4 μ g of tungsten

—△— ; 1.0g of titanium and 110.4 μ g of tungsten

Fig. 6 Heating effect for the formation of tungsten-dithiol complex.

タングステンのみの溶液では、沸騰する湯浴を用いて約 5 分間以上加熱することによって定量的なタングステン・ジチオール錯塩の抽出結果が得られた。しかし、ジルコニウム 1g を含む溶液では約 10 分間、チタニウム 0.5g を含む溶液では約 15 分間そして 1.0g を含む溶液では約 25 分間以上それぞれ加熱したときに、錯塩の定量的な抽出が認められた。どの溶液についても加熱開始より 35 分間以内の加熱時間では、一度生成した錯塩の熱分解的な傾向は全く認められなかった。チタニウム 1g を含む溶液とタングステンのみの溶液を比較すると両溶液におけるタングステン・ジチオール錯塩のみかけ生成速度に大きな差が認められる。これについては、Table 10 に示したチタニウム合成試料溶液で還元剤の金属チタニウム使用量が 0.4g 以上のときにやや低い吸光度が得られていること、および Fig. 5 に示したタングステンのみの溶液とチタニウム合成試料の両溶液に対するジチオール溶液の添加量の関係とを併せて考えると、タングステン・ジチオール錯塩の生成反応が多分に電解質濃度、特に Ti^{3+} 濃度によって大きく影響を受けていることが明らかである。

以上の結果から、錯塩の生成を促進させるための加熱時間をタングステンのみの溶液、空試験液およびジルコニウム溶液に対しては約20分間、またチタニウム溶液に対しては約30分間とした。

3・3・7 タングステン・ジチオール錯塩のみかけ分配比と抽出した錯塩の安定性

タングステン・ジチオール錯塩のみかけ分配比を、標準タングステン溶液の一定量を添加して調製したタングステン溶液とチタニウム合成試料およびジルコニウム合成試料を用いて「3・1・2」の操作にしたがってしらべた。ただし、分配平衡の結果として各溶液中に残存するタングステン量は、一度生成した錯塩はその後の還元、加熱操作時においても全く分解しないものと仮定して、タングステンのみの溶液についてタングステン抽出後のその溶液に、再び同一濃度のタングステンを添加して同様に操作して得た結果との差として求めた。実験結果から、タングステン・ジチオール錯塩のみかけ分配比 $D_w = [W \cdot \text{dithiolate}]_o / \Sigma[W]_w$ ただし、 $[W \cdot \text{dithiolate}]_o$: タングステン添加溶液から抽出されたタングステン・ジチオール錯塩量、 $\Sigma[W]_w$: (タングステンのみの溶液について、そのジチオール錯塩を抽出後の溶液に再び同一濃度のタングステンを添加して同様に操作して得たタングステン・ジチオール錯塩量) - (最初のタングステン添加溶液から抽出されたタングステン・ジチオール錯塩量)、を求めて Table 11 に示した。また、抽出した錯塩のベンゼン溶媒中における安定性を検討した結果を Table 11 に併記した。

Table 11 Distribution of tungsten-dithiol complex into a benzene, and the stability of the dithiolate in benzene.

(1) Distribution of tungsten-dithiol complex into a benzene.

Metal taken, g	For fresh solution :		For regenerated solution :		Apparent distribution ratio
	Tungsten		Tungsten		
	Added, μg	Found, absorbance	Added, μg	Found, absorbance	
	0	0.028	0	0.028	
	110.4	0.776*	110.4	0.784*	97
	110.4	0.770*	110.4	0.786*	48
	110.4	0.775*	110.4	0.788*	60
Titanium 1.0	0	0.168	—	—	} >48**
	110.4	0.778*			
	110.4	0.770*			
Zirconium 1.0	0	0.108	—	—	} >64**
	110.4	0.774*			
	110.4	0.774*			

* Absorbance that subtracted respective blank.

** These are estimated using the average absorbance 0.786 obtained from regenerated standard tungsten solution.

(2) Stability of the tungsten-dithiolate in benzene.

Tungsten added, μg	Stand time, min					
	5	15	30	60	90	120
	Absorbance					
55.2	0.380	0.384	0.384	0.385	0.385	0.385
110.4	0.772	0.775	0.775	0.774	0.778	0.778

The extracts were kept in a ordinary room at the temperature of 20°C.

どの溶液から抽出した錯塩も測定誤差以内で一致した吸光度を与えたが、タングステン溶液について、タングステン・ジチオール錯塩を抽出後の溶液に、再び同一量のタングステンを添加して同様に操作し抽出した錯塩の吸光度と比較するとき、わずかに低い傾向が認められた。ここに認められた差がタングステン・ジチオール錯塩の平衡溶解度にもついたものであると考えて、錯塩のみかけ分配比を概算すると $D_w \geq 48$ が得られる。それゆえに、操作範囲の錯塩はベンゼン 20ml を用いる 1 回の抽出操作でよく、またその水溶液中の平衡溶解度は 110.4 μg タングステン水準で 3 μg タングステン以下と考えてよいことがわかった。

ベンゼン抽出した錯塩は、通常の室内で 20°C 以下の温度において抽出直後より少なくとも 2 時間ほぼ一定した吸光度を与えた。

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・3・8 諸元素の影響

Table 6 に示した諸元素およびそれらの許容量から、タングステンの還元操作時において原子価変化を生ずる元素を重点において、タングステン・ジチオール錯塩の生成そして抽出におよぼす諸元素の影響を検討した。実験結果を Table 12 に示した。

Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} および V^{5+} は、いずれもタングステンの還元操作時に還元されるので多量の共存は好ましくない。このうち、 Cu^{2+} はタングステン・ジチオール錯塩の生成を著しく妨害するが、0.07mg までは許容できた。 Cr^{6+} は 20mg, Fe^{3+} は 30mg, Ti^{4+} は 1g および V^{5+} は 5mg まで影響しないことを確認した。 Sn^{4+} , Sn^{2+} は、赤色沈澱を生成してジチオール試薬を消費してタングステン・ジチオール錯塩の生成を妨害する、また、沈澱がベンゼン溶媒中に分散するので測定を妨害するが、0.7mg までは影響を無視できた。また、こしわけて測定することによって 5mg まで許容できた。

これらの元素のうち、ジチオール溶液の添加量を 20ml とすることによって Cu^{2+} は 0.2mg また Sn^{4+} および Sn^{2+} は各々 11mg まで許容量を拡大できることがわかった。

Mo^{6+} は、ほぼ定量的に沈澱して抽出されるので吸収して妨害するが、10 μg までは許容できた。

Table 12 において許容限界を示した元素の許容量は、いずれもタングステンのみの溶液から抽出して得られる錯塩の吸光度と比較して 0.005 の吸光度差を生ずる濃度で示した。

その他の元素は、少なくとも Table 6 と同じ各濃度までタングステンの定量に対してもまた全く影響しないことを確認した。

なお、モリブデンおよびタングステンを同一溶液を用い

Table 12 Amounts of many elements not interfering with the spectrophotometric determination of tungsten.
(Elements that being reduced to lower valence state.)

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/50 ml
Chromium	H ₂ CrO ₄	20
Copper	CuSO ₄	0.07, 0.2* (Maximum amount permissible)
Iron	FeCl ₂	100
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	30 (Permissible amount)
Molybdenum	Na ₂ MoO ₄	0.0010 (Maximum amount permissible)
Tin	SnCl ₂	0.7, 5**, 11***
	SnCl ₄	0.7, 5**, 11***
Titanium	H ₂ TiF ₆	1000
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	5
Zinc	ZnSO ₄	1000
Zirconium	Metal	1000

As for the other elements, almost the same amounts being listed in Table 6 have been also confirmed to be permissible for the determination of tungsten.

* If the addition of $1 \times 10^{-2}M$ toluene-3, 4-dithiol-0.25N sodium hydroxide solution increases from 10 to 20 ml, the concentrations of these can also be permissible.

** Tin-dithiol complex dispersed into benzene layer in which tungsten-dithiol complex being extracted has to remove by filtering through dry filter paper before the spectrophotometric measurement of the extract.

て分別抽出して定量するときには、モリブデン定量操作においてCr⁶⁺, Fe³⁺ および V⁵⁺ は塩酸ヒドロキシルアミンの添加によって還元され、また Cu²⁺, Sn²⁺ および Sn⁴⁺ はあらかじめ分離されていていずれも許容限界内で操作されるので、タングステン定量時には諸元素の影響は事実上ないことになる。

3.3.9 検量線

標準タングステン溶液を段階的に分取して調製した溶液、およびチタニウム 1g、およびジルコニウム 1g にそれぞれ標準タングステン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」にしたがって操作してタングステンを抽出し、吸光度とタングステン量の関係で作図したのが Fig. 7 に示した検量線である。

三系統の溶液を用いて操作して得た錯塩の吸光度とタングステン添加量の関係は、 ± 0.005 の吸光度差以内でよく一致した。測定結果から、ジチオールベンゼン抽出法によるタングステンの分子吸光係数 ϵ_m を求め 25640 を得た (吸光係数 E_{640}^W は $0.1394 \text{ Absorbance} \cdot \text{ppm}^{-1}$)。

0.01 の吸光度を測定下限とした場合、測定範囲は波長 640μ , 10-mm セルを用いて溶媒 20ml 中 $1.5 \sim 170\mu\text{g}$ タングステンである。この範囲では Beer の法則を適用できる。なお、定量感度はモリブデンのそれと比較して約 $1/2$ となり低い。

3.3.10 モリブデンおよびタングステンの分別抽出定量

標準モリブデン溶液および標準タングステン溶液をそれぞれ各種液量添加して調製した合成試料を用い、「3.2.8

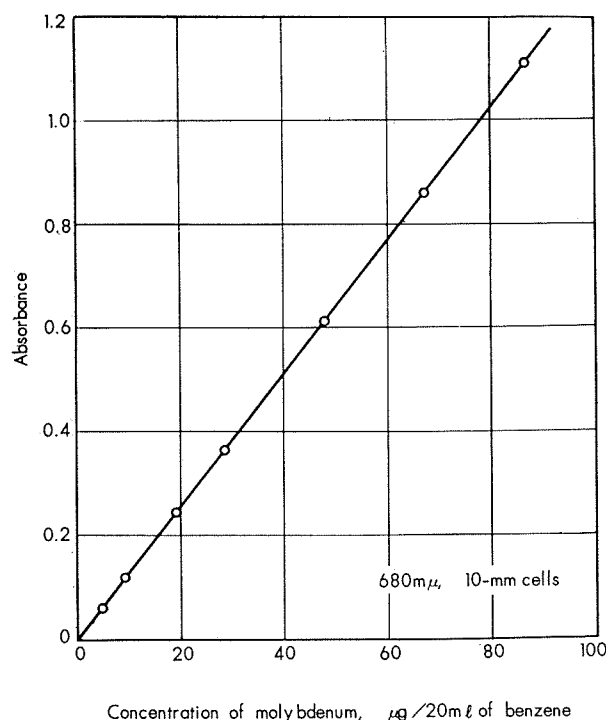


Fig. 7 Calibration curve for tungsten.

(2)C」で立案した銅の分離操作を付加した他は「3.1.3」の操作を行なって、モリブデンおよびタングステンの分別抽出定量を行なった。実験結果からチタニウム合成試料について得た結果の一例を Table 13 に示した。

Table 13 Recoveries of molybdenum and tungsten.

Matrix	Molybdenum added	Tungsten added	Molybdenum recovered		Tungsten recovered	
	μg	μg	μg	%	μg	%
Titanium 1.0g	9.6	165.6	10.4	108.3	163.8	98.9
	28.8	128.8	28.1	97.6	126.7	98.4
	48.0	92.0	48.3	100.6	89.9	97.7
	67.2	55.2	67.1	99.9	56.4	102.2
	86.4	18.4	85.1	98.5	18.5	100.5

立案した方法により、微量のモリブデンおよびタングステンを精度よく分別抽出して定量できることを確認した。

3.4 ジチオール溶液について

ジチオール試薬を用いる定量方法の欠点は、ジチオール試薬そのものが特に遊離状態では酸化され易いことである。そこで、主なジチオール試薬の溶媒とジチオールの安定性に関して比較検討を試みた。

「2.1」でのべた調製方法にしたがって $1 \times 10^{-2}M$ ジチオール $\cdot 0.25N$ 水酸化ナトリウム溶液と、別に亜鉛ジチオールを $5N$ 硫酸 $1ml$ とサク酸イソアミル $50ml$ を加えてよくふりまぜて溶解して水溶液相を分離したのち、サク酸イソアミルで $100ml$ にうすめて $1 \times 10^{-2}M$ ジチオール-サク酸イソアミル溶液を調製した。各溶液とも一部は $5^\circ C$ 以下の冷蔵庫中に、他の一部は室温 ($10 \sim 35^\circ C$) で暗所に、

また残りの一部は室温で通常の室内にいずれも密栓をして保存した。調製直後および一定時間経過ごとに各保存状態の溶液をそれぞれ一定量分取して、あらかじめ標準モリブデン溶液をモリブデンとして1mg添加して「3・1・1」の操作にしたがって調製した溶液に加えて操作し、モリブデン・ジチオール錯塩として抽出して測定した。調製直後の試薬溶液について得た吸光度を基準として、各保存状態における試薬の安定度を経過時間との関係で作図して Fig. 8 (1)および(2)に示した。ただし、ジチオール-サク酸イソアミル溶液を用いる抽出操作は、さきに行なった研究成果¹²⁾にもとづいて、溶媒量が20mlになるごとくサク酸イソアミルを付加したのち、約60°Cの湯浴を用いてときどきふりまぜながら10分間加熱して行なった。

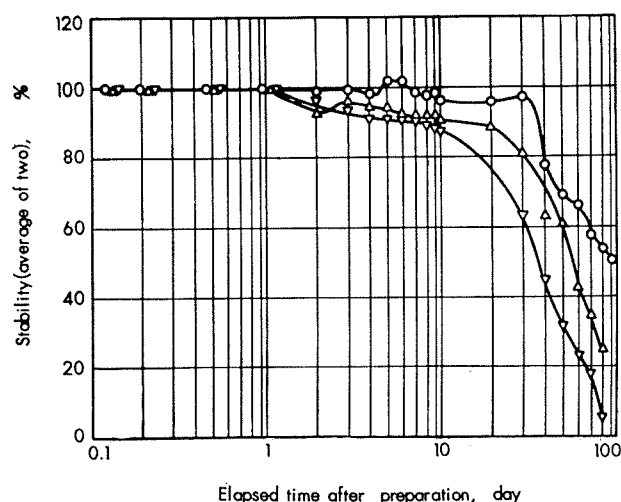
水酸化ナトリウム溶液では、どの条件で保存しても調製後24時間は100%の安定度を与えた。ジチオール試薬の純度および反応率を100%と仮定した場合、この条件で抽出された錯塩のモリブデンとジチオールの濃度組成比は、 $5.5 \times 10^{-4} \text{MMo} : 25 \times 10^{-4} \text{M}$ ジチオールの関係となる。そして、冷蔵庫中に保存したときには約30日間、室温で暗所に保存したときには約10日間、また通常の室内では約7日間90%以上の安定度を与えた。分解率が50%となるまでの期間は冷蔵庫中で50~100日、室温で暗所では40~80日、および通常の室内では30~70日であった。なお、この範囲は製造番号の異なったジチオール試薬を用いて得た結果である。

他方サク酸イソアミル溶液では、室温以下の温度ではジチオールの安定性におよぼす温度および光の影響はほとんど認められなく、むしろ製造番号の異なった試薬との間に相対的に大きな差が認められた。これについては、サク酸イソアミル溶媒は再蒸溜して精製したのち用いたもので、溶媒そのものによる相対的關係での影響は無視できるものとする。異なった製造番号の8個の試薬のうち、4個は調製後より3時間、3個は6時間、および1個は5日間ほぼ100%の安定度を与えたが、以後急速に分解した。

また、同じジチオール試薬を用いて調製した調製直後のジチオール・水酸化ナトリウム溶液を加えてベンゼンにより抽出して得たモリブデン量と、ジチオール・サク酸イソアミル溶液として用いて抽出して得られたモリブデン量を Table 14 に比較して示した。

サク酸イソアミル溶液を用いて抽出されたモリブデン量は、水酸化ナトリウム溶液として加えて抽出して得られたモリブデン量と比較して約1/4であった¹³⁾。これは、ジチオールのイオン化定数が Gilbert によれば $k_1 \approx 4 \times 10^{-6}$ で非常に小さいことの他に、分配反応が加わること、そしてサク酸イソアミル溶媒中でのジチオールの安定性が小さいことなどが付加されて、それだけ操作途上でジチオールが分解されてしまうことによるためと考える。

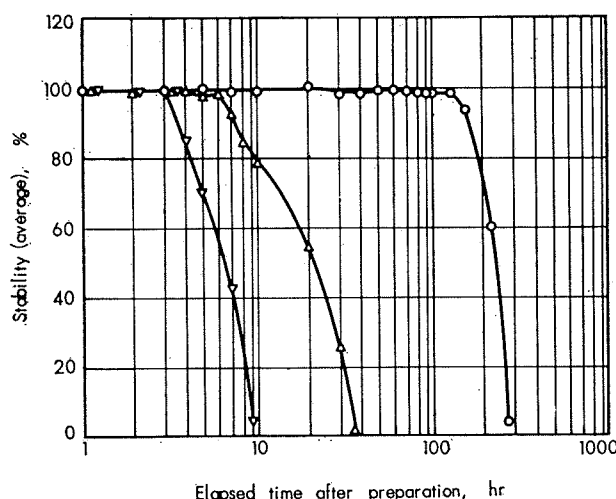
以上の結果から、ジチオール溶液は「2・1」でのべたチオグリコール酸を添加した水酸化ナトリウム溶液とし、冷



For the test, the toluene-3, 4- dithiol from the same source W was used.
Store conditions of the reagent solution:

- : In refrigerator at 5°C.
- △ : In a dark box at room temperatures of 10 to 35°C.
- ▽ : At near window, sunnyday (not in direct rays of sun), in a ordinary room.

Fig. 8-(1) Stability of toluene-3, 4- dithiol in 0.25N sodium hydroxide solution contained thioglycollic acid.



For the test, the toluene-3, 4- dithiol from the same source W was used.

- : Toluene-3, 4- dithiol from the one in eight different lots.
- △ : Toluene-3, 4- dithiol from the other three different lots.
- ▽ : Toluene-3, 4- dithiol from the remains, four different lots.

No evidence confirmed the effects for the stability of toluene-3, 4- dithiol of such store conditions as in refrigerator at 5°C, in a dark box at room temperatures of 10 to 35°C, and at near window, sunny day (not in direct rays of sun), in a ordinary room.

Fig. 8-(2) Stability of toluene-3, 4- dithiol in iso-amyl acetate.

暗所に保存して1週ごとに新しく調製して用いることにした。

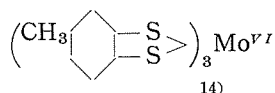
Table 14 Amounts of molybdenum extracted using toluene-3,4-dithiol-sodium hydroxide solution with benzene, and with toluene-3, 4-dithiol-iso-amylacetate.
(Solution contained 1.0 mg of molybdenum.)

Solvent for dithiol	Concentration of dithiol,* M	Dithiol solution added, ml	Molybdenum extracted, μg	Method for the determination
0.25N sodium hydroxide added thioglycollic acid	2.5×10^{-3}	1.0	52.8	Developed method
		1.0	52.6	
		1.0	53.0	
iso-Amyl-acetate	1.0×10^{-2}	1.0	58.2	Previously developed method ¹²⁾
		1.0	58.8	
		1.0	58.4	

* Toluene-3, 4-dithiol from the same source was used for the preparation of the respective reagent solution.

3.5 錯塩の生成条件に関する一、二の考察

モリブデン・ジチオール錯塩は Gilbert¹³⁾によって次の組成を有していることが見出されている：



また、Bickford et al¹⁴⁾によれば、ジチオールは Mo (V 価) と反応して Fig. 1 に示した Mo (V I 価) の緑色錯塩を生成することが報告されている。ここで、モリブデン・ジチオール錯塩の生成が比較的高い酸濃度で行なわれている理由として、ジチオールとの錯塩生成反応が還元生成した Mo (V 価) 陽イオンとの反応によるものであるとすれば、陰イオン種を形成する可能性の強い低い酸濃度では錯塩の生成は不完全となるはずである。

著者らは、「3.2.3」の実験結果から錯塩はジチオールと Mo (V I 価) の間の反応によってもほぼ定量的に生成することを確認した。それゆえに、この錯塩生成反応には、ジチオールが非常に酸化されやすいことと(1)式のモリブデンの酸化電位から反応イオン種の相互間に同時に酸化還元反応が進行しているはずである。そこで、この錯塩生成反応についてさらに知識を得るために、特に低い酸濃度の溶液を用い「3.1.1」の操作に準じて検討を試みたのが Table 15 に示した結果である。

錯塩は pH 1~4 の溶液では緑色を呈し、pH 5~7.3 では青色を呈したが、ベンゼン抽出した結果はいずれも Fig. 1 に示した吸収曲線と一致した吸収曲線を与えた。そして、pH 3~7.3 の溶液からでもほぼ定量的に抽出できることがわかった。pH 1~2 の溶液から抽出した錯塩はやや低い吸光度を与えたが、これはケイモリブデン酸錯塩の生成に適切な pH 範囲と一致していることから、本操作では特に試験液のケイ酸含有量について管理しなかったのも、他の pH の溶液におけるジチオールとモリブデンイオンとの反応による錯塩生成反応の質量作用則に、さらにケイ酸イオンあるいはケイ酸分子との関係が加わるために、モリブデン・ジチオール錯塩の生成反応の平衡定数がそれだけ小さ

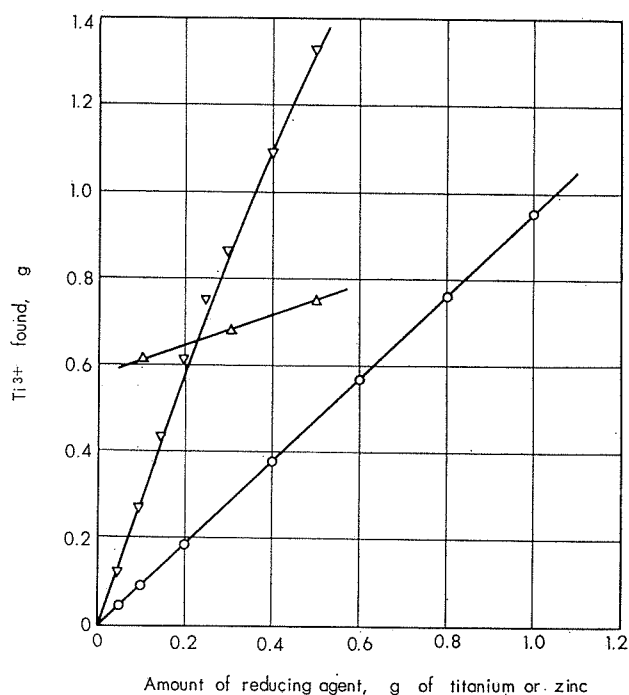
Table 15 The formation of molybdenum-dithiol complex in the solutions of pH 1 to 7, and the extraction of the complex with benzene.
(Ionic strength: 0.1)

pH	Molybdenum	
	Added, μg	Found, μg
1.15	57.6	52.4, 54.8
2.00	57.6	55.1, 54.6
3.10	57.6	58.1
4.25	57.6	58.1
5.20	57.6	57.3
6.40	57.6	56.8
7.30	57.6	57.2

くなることと矛盾しない。

タングステン・ジチオール錯塩もまたタングステン (V 価) とジチオールとの反応によって生成されるものとされているが、反応機構に関しては明らかでない点が多く、またこれに関する報告もなされていないようである。

「3.3.4」で Table 10 に示した実験結果から、チタニウム溶液ではタングステンのみの溶液と比較して、還元剤としての金属チタニウム使用量が 0.40g 以上のとき低い結果が得られていることがわかる。そこで、この原因は多量の Ti^{3+} の生成による妨害であると考えて、タングステンの



All the reduction had been made in ordinary atmosphere.

- : Solution that dissolved various amounts of titanium metal.
- ▽— : Reduction of the solution contained 1g of titanium ion (IV) with various amounts of titanium metal.
- △— : Reduction of the solution contained 1g of titanium ion (IV) with 0.2g of titanium and various amounts of zinc metal.

Fig. 9 Concentration of trivalent titanium ion in the solution that dissolved titanium metal as reductant.

みの溶液を比較に用いてチタニウム 1g を含む溶液に対する還元剤金属チタニウムの使用量と生成 Ti^{3+} 量の関係をしらべた。

生成 Ti^{3+} 量を過マンガン酸カリウム溶液を用いる滴定法によって求めて還元剤の使用量との関係で作図すると、どちらの溶液でも Fig. 9 に示したように直線関係となった。タングステン⁶のみの溶液では生成 Ti^{3+} 量はほぼ理論値と合致するが、1g の Ti^{4+} を含む溶液では還元剤の溶解反応： $Ti \rightarrow Ti^{3+} + 3e$ の結果として $[Ti]_{reducing\ agent} \approx 3[Ti^{3+}]_{product}$ の還元効果を与えた。実験結果から金属チタニウム 0.4g を加えて還元した場合 Ti^{4+} 1g を含む溶液では、 Ti^{3+} の生成量が 1.1g に達することが確認できた。

モリブデン・ジチオール錯塩およびタングステン・ジチオール錯塩の錯塩生成反応および機構に関してはさらに知見を得るために検討を試みたが、説明できる結果を得ることができなかった。この理由の一つとして、反応条件におけるジチオール試薬の安定性の問題がある。これらについては、さらに適切な実験方法を学び、機会を得て検討を試みたいと考えている。

4. 分 析 方 法

試料^{*1} 1g をポリエチレンビーカー（定量 300ml）にはかりとり、硫酸（1+1）8ml とフッ化水素酸（1+1）6ml を加えて湯浴を用いて加熱分解する。次にホウ酸 1.5g を加えて溶解する。

溶液はふりまぜながら過酸化水素水（3%）を滴加して大部分のチタニウム（Ⅲ価）を酸化したのち、過マンガン酸カリウム溶液（3%）を滴加して残存するチタニウム（Ⅲ価）を酸化し、さらに溶液がわずかに紅色となるまで滴加する。^{*2}

溶液を分液漏斗（定量 150ml）に移し、クエン酸溶液（1M）5ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液（10%）1ml を加えてふりまぜたのち、20°C 以下に冷却する。

分液漏斗に 0.012% ジチゾン四塩化炭素溶液 20ml を加えて10分間はげしくふりまぜて銅を抽出する。静置して分相し溶媒相をとりすてる。四塩化炭素相がもはや赤色に変化しなくなるまでこの操作をくりかえして銅を完全に抽出分離する。次に四塩化炭素 10ml ずつを用いて2回、それぞれ1分間のふりまぜを行なったのち、分相、分液して水溶液相に分散しているジチゾン^{*3}をとり除く。

分液漏斗に $1 \times 10^{-2}M$ ジチオール・0.25N 水酸化ナトリウム溶液 5ml^{*4} を加えてよくふりまぜる。液温を 15°C 以下に保ち、ベンゼンを正しく 20ml 加えて約3分間はげしくふりまぜて抽出する。静置して分相し、水溶液相を別の分液漏斗（容量 150ml）に正しく分液する。

ここで得たベンゼン相にはモリブデン・ジチオール錯塩が抽出されているので、あとの測定まで分液漏斗に密栓をしたまま保存する。

水溶液相を移した分液漏斗に塩酸 15ml を加えたのち金属チタニウム 0.2g と金属亜鉛 0.3g を加え、栓をとったまま分液漏斗を湯浴上に横に保持して加熱溶解する。溶解したならば、ただちに $1 \times 10^{-2}M$ ジチオール・0.25N 水酸化ナトリウム溶液 10ml を加えて湯浴上でときどきふりまぜて約30分間加熱を続ける。溶液を 15°C 以下に冷却し、ベンゼンを正しく 20ml 加えて約3分間はげしくふりまぜて抽出する。静置して分相し、水溶液相をとりすてる。

ここで得たベンゼン相にはタングステン・ジチオール錯塩が抽出されている。

モリブデン・ジチオール錯塩を抽出したベンゼン相の一部を光度計のセルにとり、波長 680mμ で吸光度を測定する。また、タングステン・ジチオール錯塩を抽出したベンゼン相は波長 640mμ で吸光度を測定する。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モリブデンおよびタングステン含有率を求める。^{*7}

註 *1 モリブデン量は 100μg 以下およびタングステン量は 170μg 以下になるようにはかりとる。

*2 ジルコニウム溶液および空試験溶液に対しては、この過酸化水素水による酸化操作を省く。

*3 試験液中の銅量が 15μg 以下であるときには、この分離操作を省くことができる。

*4 試験液中のスズ量が 1mg 以上 3mg の範囲のときにはジチオール溶液の添加量を 10ml として、また 3~7mg のときには 20ml として操作する。

*5 銅、モリブデンおよびタングステン含有量が微量の金属チタニウムを用いる。

*6 赤色沈殿が分散しているときには、乾燥ろ紙を用いてこしわけて測定する。

*7 「2.1」の操作にしたがって調製した標準モリブデン溶液および標準タングステン溶液を、モリブデンは 0~100μg またタングステンは 0~170μg の範囲でそれぞれ段階的に分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがってモリブデンおよびタングステンを分別抽出して吸光度を測定し、モリブデン量と吸光度およびタングステン量と吸光度の関係で作図する。このように操作して得られる検量線は、Fig. 4 および Fig. 7 に一致する。

5. 分 析 結 果

標準モリブデンおよび標準タングステン溶液をそれぞれ段階的に添加して調製したチタニウム合成試料、ジルコニウム合成試料および実用されているチタニウムおよびチタニウム合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金試料中のモリブデンおよびタングステンを「4. 分析方法」にしたがって定量した。分析結果の一例を Table 16 に示した。

チタニウムおよびジルコニウム合成試料についての分析結果をみると、9.6~86.4ppm モリブデン水準を標準偏差率 10.0~0.8%，また 18.4~165.6ppm タングステン水準を標準偏差率 3.2~0.0% で分別抽出して定量できた。

実験に供したチタニウムおよびその合金中のモリブデン

Table 16 Spectrophotometric determinations of molybdenum and tungsten in titanium, zirconium, and their alloys.

Sample	Molybdenum	Tungsten	Molybdenum found average, ppm	Coefficient of variation, %	Tungsten found average, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determi- nation
	Added, ppm						
Titanium	9.6	18.4	10.2	10.0	18.3	3.2	3
	28.8	55.2	29.3	1.0	54.6	1.3	3
	48.0	92.0	48.8	2.0	90.5	0.5	3
	67.2	128.8	66.2	1.1	126.1	2.4	3
	86.4	165.6	84.8	0.8	162.6	0.6	3
Zirconium	9.6	18.4	11.0	4.0	18.1	0.3	4
	28.8	55.2	28.2	3.2	55.0	1.4	4
	48.0	92.0	46.9	3.2	91.2	0.4	4
	67.2	128.8	66.4	0.7	125.9	1.5	3
	86.4	165.6	85.3	0.8	161.9	0.0	3
Titanium (ST-40)			0.3	42.3	16.8	11.1	5
Titanium (ST-60)			1.9	12.9	27.0	0.7	5
Titanium alloy (ST-A90)			0.4	31.0	17.0	0.0	5
Titanium alloy (ST-A130)			0.7	5.6	3.6	4.6	5
Zirconium (SZ-C)			0.4	52.6	11.3	0.9	5
Zirconium (SZ-R)			1.0	20.3	6.7	3.6	5
Zircaloy-2 (SZ-A2)			2.0	3.8	8.3	1.3	5
Zircaloy-2			0.8	21.2	5.1	8.1	5

含有率は1.9ppm 以下, またタングステン含有率は 27.0 ppm 以下であった。ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のモリブデンおよびタングステンの含有率は, それぞれ2.0ppm および 11.3ppm 以下であった。

6. 総 括

チタニウム, ジルコニウムおよびそれら合金中の微量のモリブデンおよびタングステンを, それぞれジチオール錯塩とし, ベンゼンにより抽出したのち吸光度定量する方法について, 諸条件をくわしく検討した。その結果:

(1) チタニウムおよびチタニウム合金試料 1g を硫酸とフッ化水素酸に分解し, ホウ酸を加え, 過酸化水素水と次に過マンガン酸カリウム溶液を滴加して酸化したのち, クエン酸溶液と塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加え, 水でうすめて 3N 硫酸溶液とする。ジチゾン四塩化炭素溶液を用いて銅を抽出分離したのち, $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ジチオール・0.25N 水酸化ナトリウム溶液 5ml を加えてモリブデン・ジチオール錯塩を生成させ, ベンゼンにより抽出する。モリブデン抽出後の溶液に塩酸を 3N になるように加え, 次に金属チタニウム 0.2g と金属亜鉛 0.3g を加えて溶解してタングステンを還元する。ただちに, $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ジチオール・0.25 N 水酸化ナトリウム溶液 10ml を加え, 約30分間加熱してタングステン・ジチオール錯塩を生成させる。冷却したのち, ベンゼンを用いて抽出する。抽出後のそれぞれのベンゼン溶媒の吸光度を測定して, モリブデンおよびタングステンの含有率を求める——の分析方法を確立した。確立した方法は, ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のモリブデンおよびタングステンの定量にも適用できる。

i. この条件で抽出したモリブデン・ジチオール錯塩は, 波長 680m μ 付近に最高の吸収を与え, その分子吸光係数は 24800 であった。また, タングステン・ジチオール錯塩

は, 波長 640m μ 付近に最高の吸収を示し, 25640 の分子吸光係数を与えた。

ii. 諸元素のうち銅はあらかじめジチゾン四塩化炭素溶液を用いて抽出分離することによってその妨害を除去できた。多量のスズの妨害は, ジチオール溶液の添加量を増加して, そして抽出溶媒をこしわけて測定する方法によって除去できた。その他, チタニウム, ジルコニウムおよびそれら合金中に通常含まれている合金元素および不純分による影響は認められなかった。

(2) モリブデンおよびタングステンのジチオール錯塩の生成および生成条件に関して若干の検討を行ない, それらのジチオール錯塩の生成には同時に反応イオン種間に酸化還元反応が伴われていることを考察した。

(3) 確立した方法により, チタニウムおよびジルコニウム合金試料中の 9.6~86.4ppm モリブデンおよび 18.4~165.6ppm タングステンを, それぞれ 10.0~0.8% ($n=3 \sim 4$) および 3.2~0.0% ($n=3 \sim 4$) の標準偏差率で分別抽出して定量できた。

実験に供したチタニウムおよびチタニウム合金中のモリブデン含有率は1.9ppm 以下, またタングステン含有率は 27.0ppm 以下であった。ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のモリブデンおよびタングステン含有率は, それぞれ 2.0ppm および 11.3ppm 以下であった。

文 献

- 1) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers Inc., New York(1959)
- 2) R. E. D. Clark: *Analyst*, **61**(1936), 242; **62**(1937), 661
- 3) R. E. D. Clark: *Analyst*, **82**(1957), 177
- 4) R. E. D. Clark: *Analyst*, **82**(1957), 182; **82**(1957), 760; **83**(1958), 103
- 5) J. H. Hamence: *Analyst*, **65**(1940), 152

- 6) C. C. Miller : Analyst, **69**(1944), 109
- 7) H. G. Short : Analyst, **76**(1951), 710
- 8) P. Greenberg : Anal. Chem., **29**(1957), 896
- 9) D. F. Wood, R. T. Clark : Analyst, **83**(1958), 326
- 10) 日本化学会編：化学便覧，丸善，(1958)
- 11) 沢田，加藤：本誌，**4**(1963)，2
- 12) 加藤 栄：住友軽金属社内研究報告，**No. 4543**(1962)
- 13) T. W. Gilbert: See Ref. 1) P. 196
- 14) C. F. Bickford, W. S. Jones, J. S. Keene : See Ref. 1)
P. 651

アルミニウムの表面処理について（第7報）
陽極酸化皮膜の性能試験法に関する考察

鈴 木 敏 夫
西 邑 弘

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムの表面処理について(第7報) 陽極酸化皮膜の性能試験法に関する考察

鈴木 敏夫* 西 邑 弘**

1. ま え が き

アルミニウムの陽極酸化処理で生成される酸化皮膜の性能を知るためにはその生成のメカニズムを知らねばならない。しかし、現時点では未だ不明な点が多く、解明されるには時間を要する、もちろん、最近における電子顕微鏡のこの分野での活躍は目覚ましいものがあり、生成された酸化皮膜の構造に関して新しい知識の提供が続き、酸化皮膜の生成条件と皮膜の性質の関係は逐次明らかにされつつある。また近年におけるアルミニウムの使用量の増大は、特に建築関係に大きく、この場合、皮膜に要求される厳密な品質管理は性質、性能の調査研究に大いに役立ち、結果的にはより優秀な皮膜生成に寄与している。

しかるに今日皮膜の性能を管理しようとする場合、わが国では規格的なものとしては JIS H 8601 にそのきわめて不完全な規格例を見るにすぎない。これは1952年改正当時にアルミニウムの使用の主な領域が器物製品の範囲を出す、工業製品としてはその適用が限られていたためではなかろうか。たとえば上述の建材製品においては、近年自然発色皮膜法による酸化皮膜の生成が増加の一途をたどっている。このとき発色の原因が添加元素によるものでもまた特殊な有機酸によるものでもいずれもその目的とした発色皮膜を得るためには概して厚い皮膜を厳重に管理した電解条件下で生成させねばならない。このような自然発色皮膜法は優秀な皮膜の生成に大いに役立っており、結果的には JIS の特級皮膜をはるかに凌ぐものとなり、規準とすべき JIS の値との隔たりはあまりに大きく JIS の規格に不備を感じる。実際に試験する場合、耐食性の試験では苛性ソーダ液の滴下によって皮膜が化学的に溶解されるまでの時間を秒単位で測定するが、この時、液の組成、温度、滴下量がある条件下に設定することが必要であるが、この方法で試験してみると膜厚が30~40 μ と非常に厚くなった時、果してそれだけの滴下量が適切かどうか非常に疑問である。経験的には膜厚が30 μ を越えると、試料表面の酸化物は完全に苛性ソーダ液で溶解されないことがしばしばある。ある程度溶解反応が進行すると反応速度は極端に遅くなり、液が酸化物との反応で飽和されてそれから先は緩慢な溶解が進行す

るのみとなり、耐食性データーとしては大きな値を示すことになる。このような耐アルカリ性のみの極端な促進腐食試験結果と実際の使用条件下での腐食の進行とを比較することは無意味に近い。各種の促進試験法でも同様なことがいえるわけであるが、今回はこのような各種の促進腐食試験法、および諸外国における規格例を解説し、今後の検討課題とすべく技術資料の作成を試みた。

2. 酸化皮膜の試験法

建材用に自然発色皮膜生成法を選んだ場合にも付带的には皮膜の防食効果が期待されている。このとき酸化皮膜の三つの性質、すなわち酸化皮膜の厚さ、封孔の完全性、皮膜の稠密さが試験の主な対象になるが、これらは陽極酸化処理製品の耐摩耗性、耐食性と密接な関係を持っている。以下にこれらの試験法から概観してみる。

2.1 酸化皮膜の厚さ

酸化皮膜の厚さの測定法は大きく分けて二種類になる。その一つは製品を破壊することが必要な試験法で、酸化皮膜が生成した製品断面を顕微鏡的に観察測定する方法、金属から酸化皮膜を剝離してその絶対値を測定する法および酸化皮膜も溶解し去りその前後の厚さをマイクロメーターで測定し、かつ、重量差を求めて酸化皮膜の厚さを計算によって求める方法である。他の方法は非破壊的に各種の膜厚測定機を使用する場合である。これには渦動電流による方法、光学的に光の干渉作用を利用するもの、[同じく45°の方角から投射した光束が酸化皮膜の表面で反射する光と、酸化皮膜を透過し金属表面で反射する光とに分かれるのを酸化皮膜の屈折率を考慮に入れて膜厚を測定する方法等がある。これらはいずれも装置として市販の状態にあり、このような装置の取扱いはある規準に注意する限り非常に簡単である。けれども、その原理の解説は遙かに困難でこれらの装置の取扱い上の問題点に関しては発色皮膜の解説とともに別の機会にゆずりたい。ここでは破壊法に関する注意だけに限る。

2.2 膜厚測定上の問題点

顕微鏡で試験片断面を観察する場合、測定用試料作製に関しては金属試験片は添え板と共に垂直に立てて樹脂中に埋め、細心の注意を払って平滑に磨く。これを普通400倍程度の顕微鏡を使用し接眼鏡に入れたスケールで読み

* 研究部

** 開発部

±0.2μまでの測定精度をうる。このような測定法では酸化皮膜の厚さが2μ以上であることが実際上必要である。酸化皮膜を溶解しその溶解前後の重量の差から皮膜厚さを換算する方法では、皮膜、すなわち、酸化物のみを溶解しアルミニウムをアタックしない溶液であること、および酸化皮膜の見掛け上の比重が問題である。通常使用する酸化皮膜除去液は蒸留水1lに対しCrO₃20g, 85% H₃PO₄35mlを含む溶液でこれを温度95~100°Cで浸漬溶解処理をする。5minまたは10min間の浸漬後水洗一乾燥し秤量する。これも少くとも2回は繰返し重量に差がないこと、恒量であることを確認しなくてはならない。まず、溶解前後の膜厚をマイクロメーターで測定する。1/1000mmまで測定できる機器があればそれを利用すべきである。次に重量差から測定した酸化皮膜の厚さに関してはその換算に用いた式での皮膜の比重が問題である。まず換算式の例を次に示す。

$$A = \frac{0.1(P_1 - P_2) 1.4}{3.42F}$$

ここでA：皮膜の厚さ, μ

P₁：陽極酸化処理した試料の重さ, mg

P₂：酸化皮膜を溶解し去った後の試料の重さ, mg

1.4：皮膜の多孔性を考慮に入れた係数

0.1：寸法係数

3.42：皮膜の比重

E：陽極酸化処理した試料の表面積, dm²

$$\text{または } H = \frac{100 \times G}{3.1 \times F}$$

ここに H：皮膜の厚さ, μ.

F：全面積, dm²

G：重量の差, g.

酸化皮膜の比重としてある一定値を仮定して計算すればたとえ絶対値が違っても比較すべき試料間の相対的な差は知ることができる。この陽極酸化処理で生成する酸化物は通電孔による多孔度を考慮に入れなくてはならないが、通電孔の壁部を構成する酸化物の比重も問題がある。¹⁾最近の報文ではこの値に2.78g/cm³の値を求めている例もあるが、酸化物の各種の形態を考慮して一般的なアルミニウム酸化物の比重をとる例もある。²⁾第1表にそれらの参考に酸化物の性質の一覧表を示す。皮膜の多孔性に関しては次項で考慮したい。

次に陽極酸化処理後の試料から酸化皮膜を剝離しこれを高度に精密な顕微鏡で測定する場合について述べる。まず皮膜の剝離法としては臭素—メタノール溶液を用いるWernerの方法、または沃素—メタノール溶液を用いるPryorとKeirの方法が一般的であろう。これらの方法は金属アルミニウムを溶解し去り、皮膜を分離独立せしめる方法で、剝離後充分に洗浄し乾燥させる。測定は試料台上で皮膜表面に顕微鏡の焦点をまず鋭く合わせる。これに

第1表 アルミニウムの酸化物とその比重

名 称	式	比 重
Hydrargillite (gibbsite) alumina γ-trihydrate	Al(OH) ₃ or Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	2.42
Bayerite (bayerite a and b) alumina α-trihydrate	Al(OH) ₃ or Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	2.53
Boehmite, alumina, γ-monohydrate	AlOOH or Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	3.02 3.41
Diaspore, alumina, α-monohydrate	AlOOH or Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	3.41
Amorphous hydrate of alumina	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	—
Deficient boehmite	Al ₂ O ₃ ·0.25~0.27·H ₂ O	—
Amorphous alumina	Al ₂ O ₃	—
δ, γ, θ, χ, κ-aluminas	Al ₂ O ₃ (about 2% water)	2.40~3.60
γ-Alumina	Al ₂ O ₃	3.64, 3.96, 4.00
α-Alumina	Al ₂ O ₃	3.97
β-Alumina	Al ₂ O ₃	3.30

は皮膜表面の微細な疵が選ばれてもよい、次に顕微鏡の微調整装置を作動させて皮膜の裏面部に鋭く焦点を合わせ、前者との差を微調整装置の目盛から読みとる。本法は測定者の技術に依存する点がきわめて大であるが、精度 ±1μの範囲内に可能といわれる。なお全く同じ測定法を用いて皮膜を剝離せずに直接製品について膜厚を求めることも可能である。このときには皮膜が比較的薄く、また皮膜の透明度があることが必要である。³⁾
⁴⁾

2.3 耐食性試験

陽極酸化処理製品を対象にした耐食性の試験法は、残念ながらきわめて実用性に乏しい。これは使用条件と試験法との相関性に関する研究の不足によるものである。かろうじていえることは試験すべき製品間の相互の優劣が定められる程度である。以下に各種の促進試験法の概略を述べ、その問題点をさぐってみる。

i) 塩水噴霧試験

陽極酸化処理したアルミニウムにも適用される最も普通の促進腐蝕試験法である。JISZ2371にその規格がある。5%の食塩水をつくり、0.7~1.8kg/cm²の圧縮空気を送って噴霧とし、噴霧室は35±2°Cに保つことによる。外国例ではASTM B117-61に同様な試験法がある。

本法の問題点は再現性にある。各噴霧装置ごとに、また、同一の装置でも時間ごとに同一の結果を得ることはきわめて難しい。さらに重要な点は何時間試験すべきかである。有意義な結果を得るには使用目的ごとに試験時間を分類すべきであろう。自動車用部品の場合250~500hrが採用されている例がある。

ii) サク酸酸性塩水噴霧試験

前項の溶液はPH6.5~7.2の範囲と定められるが実用的には耐酸性が要求されることが多い。それで同溶液にサク酸

を加え PH3 に調整した溶液も使用される (ASTM Standard Method B287-61)。やはり本法でも前項と同様な問題点は存在する。

iii) CASS 試験 (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray Test) 本法はサク酸を加えて酸性とした食塩水溶液にさらに塩化銅を添加して促進させることを目的としている。本来クロームメッキ製品に対する試験法であったものを陽極酸化処理製品に転用したものである (ASTM Tentative Method B368-61T)。NaCl5±1%溶液にCuCl₂・2H₂O を 0.26g/l の割合で添加し、氷サク酸を加えてPHを3.1~3.3とし、49±2°Cで行なう。そして6時間噴霧を行ない腐食がなければ良好と考える。

この方法では封孔処理の良否に関してなんらかの傾向を示すようであるが、皮膜の厚サとの関係に関しては必ずしも満足な結果は示さないようである。

iv) Corrode-Kote 法

本法もクロームメッキ製品に対する試験法として確立されたものである (ASTM Designation B386-61T)。これにコロドコート泥 (Cu(HO₃)₂・3H₂O 0.035g, FeCl₃・6H₂O 0.165g, NH₄Cl 1.00g, カオリン 30g, 水 50g でペースト状にしたもの) を試料表面に塗布し、1hr 放置してやや乾燥させて後、38°C、湿度90~100%の試験室に24hr放置する。そして腐食欠陥密度から評価する。

この方法はクロームメッキ製品には満足すべき結果を示すようであるが陽極酸化処理製品に関しては封孔の有無、膜厚の大小にかかわらず腐食をさせるようで比較がきわめて問題となるようである。

v) FACT法 (The Ford Anodized Aluminium Corrosion Test) 本法はCASS法の溶液を電解液とし、陽極酸化試料を陰極として3min間電解を行ない、0.8μA/cm²の通電量を保持した場合の(電圧)×(時間sec)の積分量を求めその値で耐食性を比較するもので、6,000以上のものは耐食性良好、600以下のものは耐食性不良と判定する。

この方法は器具的測定に属するが、その使用状態との関連性に一般的とは思われない点がある。

vi) Kape 法

皮膜の耐酸性を目的として調査するためのもので、酸性亜硫酸ソーダ水溶液浸漬法ともいわれる。本法はNa₂SO₃ 10g/l水溶液に氷サク酸を加えてpH3.75 (または3.0) とし、さらに、希硫酸を加えてpH2.5に調整したものを使用溶液とする。そして85°Cで10min間、または、90°Cで20min間浸漬し、試料の重量減少および表面状態で比較する。

2・4 封孔に関する試験

封孔処理の効果を調べるために一般に用いられている試験法としては、陽極酸化処理後の皮膜の多孔性が吸収能力を持つことから着色試験が行なわれる。これは染料溶液を試料面に滴下し所定時間後水洗してその滴下液の痕跡が残るかどうかで判定する。使用される染料としては酸性バイオレット 34 (Color Index No. 61710/61800, ASTM

B136-63T), その他にはメチルバイオレットのアルコール溶液, Blau LLW, Orange RLN, Grün GLW, 万年筆用インキ等がある。

封孔の良否を判定する一例を次に示す。

予備処理として細心の脱脂処理を行ない、次に50vol% HNO₃, 18~22°Cの液中に浸漬、またはその溶液を表面に滴下し、着色しない酸化皮膜の場合10min間、着色した酸化皮膜の場合30min間保持し、次に水洗、乾燥してその表面にGrün GLW (10g/l, Durand & Huguenin)を滴下し5min間保つ。それから石ケン水で洗い清浄な水で水洗する。この時染料の滴下個所の汚れの強さによって次のように判定する。(第2表)

第2表 着色試験の判定例

汚点の強サ	封孔の性能	判 定
汚点なし	0 きわめて良好	許 可
非常に弱い汚点	1 良 好	"
弱い汚点	2 十分である	未 決
中程度の汚点	3 普 通	拒 否
強い汚点	4 劣 る	"
非常に強い汚点	5 きわめて劣る	"

その他の方法としては各種の腐食媒溶液中に浸漬し、重量減少、表面状況の変化などをみることもある。たとえば、1/10N HNO₃ 溶液に120hr浸漬する、浸漬しないものとの外観上の差から定性的な判断を、重量差から定量的な判断を行ない、20mg/cm²以下の重量減少は封孔良好、50mg/dm²以上の重量減少では封孔不良とする。その他の提案されている溶液としては、5vol% H₂SO₄溶液中6hrの浸漬、0.2NHCl 溶液中20hrの浸漬、氷サク酸1l, 蒸留水10l, サク酸ナトリウム5gの溶液の煮沸条件下に15min間浸漬等がある。また、前述の耐食性試験法は封孔効果確認のために用いられる一般的試験法である。

封孔処理はその処理法によって皮膜性能が著しく異なる。蒸留水やイオン交換水を用いた煮沸処理、加圧加熱蒸気による蒸気処理等が一般的であるが、これらに使用される水の純度はきわめて大きな要因であり、ある場合には数回の処理で液の老化が起り好ましからざる結果を生じやすい。これは封孔の前の中和工程、水洗工程が原因でその改善が強く要望されることが多い。

電解後生成される皮膜の多孔性に関して新しいデータを参考までに第3表に記す。これは重量法、電子顕微鏡、BET 法による吸着法で求めた値である。問題はこれらの電解で生じた多孔性が封孔処理で完全にとざされるかどうかである。著者らが日頃電子顕微鏡で観察している範囲内では決して通電孔はその内部までとざされてはいないようである。また、X線回析の結果も酸化皮膜の結晶化に否定

第3表 重量法, 電子顕微鏡および吸着法による皮膜の性質

電流の種類	電流密度, A/dm ²	電解時間, min	膜 厚, μ	酸化物重量, g/cm ² ・10 ⁻⁴	皮膜比, CR	皮膜の体積, cm ³ /cm ² ・10 ⁻⁴	皮膜の表面積, cm ² /cm ²	通電孔の径, Å	皮膜の密度, g/cm ³	吸着法で求 めた孔数, 10 ¹⁰ /cm ²
D. C.	1	30	9.1	20.62	1.30	1.706	597	69.8	2.788	18.28
D. C.	1.5	30	14.6	33.04	1.342	2.590	880	75.6	2.751	17.2
D. C.	1.5	60	29.2	52.66	1.246	7.572	2093	91.4	2.897	15.78
D. C.	2.5	30	24.25	55.94	1.395	4.133	1230	92.4	2.780	11.77
A. C.	1.54	30	9.35	19.83	1.263	—	716	75.2	—	—
A. C.	2.3	30	14.8	31.93	1.310	—	1006	81.8	—	—
A. C.	3.8	30	26.3	57.59	1.355	—	1473	94.4	—	—

的な結果を示している。結晶化に関しては水中で煮沸30min後からその結晶化が始まり21hrでそのベーマイト形成が平衡に達するという報告もある。

少なくとも言い得ることは電解後の表面がきわめて活性(active)であるのに対して、封孔後は各種の化学種に対して安定(stable)な状態になることである。今後、物理的な特性は大いに解明されるであろう。

2・5 皮膜の硬サ, および耐摩耗性

皮膜の耐摩耗性に関しては炭化ケイ素粒子の落下を所定の角度, 所定の高サで受け酸化物のはげるまでの時間で比較する方法が唯一の実用的な試験法のようにである。実際の試験にいい得ることは使用する器具, 作業者の熟練度, カーボランダム粒の粒径, 雰囲気制御等がかなり結果に対して影響することである。JISH 8601 に関してもカーボランダム落下方法そのものがきわめて不明確で器具設計に関しさらに詳細な基準が必要と思う。

酸化皮膜の硬サに関しては皮膜断面に微小硬サ試験機で圧痕を印すことによりその絶対値が求められる。試料表面からこれを求めることは基金属アルミニウムの硬サが皮膜のそれに対してはるかに低いから意味をなさない。

ここで問題となることは微小カタサ試験機の取扱いについてである。酸化皮膜が30μ以上の厚サのときには使用しうる荷重が50~100gであるが, 実際の建材用その他の使用例では膜厚が10~30μの範囲のものが大半であり, このときには15, 25, 50gの軽荷重が使用される。通常のカタサ試験機では荷重が100g未満の軽荷重では荷重が小さくなるにつれてカタサが上昇するものが多いが, 場合によっては逆に低下するものもあるようである。従って試験機の特性として荷重とカタサとの関係をあらかじめつかんでおくことが望ましく, また, カタサの試験結果の表示には使用試験機名, 荷重, 測定者等を併記した方がよいだろう。そして測定にあたっては荷重が低いほど凹痕の測定精度が低下しやすいので許容される範囲内で荷重は大きくとりたい。

2・6 その他の試験法

皮膜の局部的欠陥を見つける方法として次の液組成を用いる。硫酸銅(CuSO₄・5H₂O) 20g, 塩酸(HCl, 22 ボーメ度)20mL, 蒸留水 1l の組成の液で液温 15~20°C にして試料を浸漬し, 5min放置する。欠陥があれば金属銅が析出し暗赤色のスポットが認められる。皮膜の種類の判定として, 次の液組成を用いる。硫酸(40~50%)100mL, フッ化ナトリウム10g, 硫酸銅(CuSO₄・5H₂O)2g, この液を皮膜上に滴下すると, 酸およびフッ化物の作用で皮膜が浸され, 滴下液の周囲に還元銅の環ができる。この環が現われるまでの時間を秒単位で測定し, 皮膜の種類を大別する。たとえば,

①皮膜のない場合には3sec以内に暗赤色のスポットが発生する。

②化成処理で生成した皮膜の場合には 10~15sec で暗赤色の環を形成する。

③陽極酸化処理皮膜の場合には, その膜厚によって環の発生するまでの時間が異なるが, ②項とは判然と区別されるほど時間的な差を生ずる。

皮膜の多孔性の試験例として次のような方法がある。

ヨウ化カリウム溶液中に浸漬した紙片を陽極酸化処理した面と処理しないアルミニウム板との間にはさみ, アルミニウム板を低電圧回路の陰極, 陽極酸化処理した試料を陽極とする。電流は皮膜の多孔部を流れるから局部的なヨウ素の析出がおこり, 多孔部は目で見えるようになる。たとえば,

陰極 1平方インチの純アルミニウム板。

電解条件 60sec間変圧器で6Vに保つ。

指示紙片 1平方インチの沓紙を10%ヨウ化カリウム, ヨウ素酸カリウムの溶液に浸漬したのち試料面にのせる。

陽極酸化処理した試料の外側の一部は十分に研磨し, スプリングクリップで固定する。組立てたならばただちに通電する。

第4表 建築用陽極酸化処理に関する各国の規格例

	BELGIUM A.B.E. Draft Standard	FRANCE Draft Standard 1964	GERMANY D.I.N. 17611 1863	ITALY U.N.I. 4522 1961	SWITZERLAND V.S.M. 1961 (皮膜測定法のみ) Draft Standard V.S.M. 37271	UNITED KINGDOM B.S. 1615 1961 & Draft Architectural Standard 1964	U.S.A. A.S.T.M. & Aluminum Association
膜厚の範囲	15 μ —田園地方 20 μ —海岸または都会 25 μ —海岸/都会地 合	合金組成による	8 μ —屋内 12 μ —ショーウィンドウ 20 μ —屋外	4 μ min 内装用と光輝用 7 μ min 外装用 12 μ min—普通の外装用 20 μ min—厳しい外装用	5 μ —内装 10 μ —田園地方 20 μ —保守を行なう工場 地帯 25 μ —保守を行なわない 工場地帯	1 μ —塗装下地 3 μ —特定の反射体 3 μ —特定の反射体 5 μ —(B.S.1615) 10 μ —内装用 15 μ —(B.S.1615) 25 μ —外装用最低 (B.S.1615および1964)	0.1mil(2.5 μ —内装用 >0.4mil(10 μ)— 0.4mil(10 μ)—保守される 外装用 0.7mil(18 μ)—保守されな い外装用 (Aluminum Association standard)
膜厚測定法	日常— 破壊電圧 渦電流による非 破壊測定法 判定— 顕微鏡	指定された渦電 流および光学的 方法と参考試料 による破壊電圧 重量法と顕微鏡 法	顕微鏡法① 渦電流法 重量法②	破壊電圧(U.N.I. 4115) 顕微鏡(U.N.I. 4237) 渦電流法(U.N.I. 4512) 重量法(U.N.I. 3397)	顕微鏡 “(非破壊的) 渦電流 破壊電圧	日常— 重量法 判定 3 μ またはそれ以下の皮 膜に対する重量法 5 μ またはそれ以上の皮 膜に対する顕微鏡法 渦電流法(1964)	記載された渦電流法④ (B.244-A.S.T.M.) 指定された破壊電圧試験法 (B.110-A.S.T.M.) 記載された重量 (B.136-A.S.T.M.)
封孔試験	着色試験	指定された着色試 験と耐酸試験	着色試験(定性的) 浸漬試験(定量的)	着色試験(U.N.I. 3397)および(1963年 修正) 表面再活性化試験 N20 HCl あるいは Kesternick test(U.N.I.4522) (省かれよう)	指定された着色試験	厳しい環境に暴される皮 膜に対してはSO ₂ /湿分 試験②中程度の環境に暴 される皮膜に対しては着 色試験③(B.S.1615) 亜硫酸ソーダ浸漬 (1968)⑤	記載された着色試験⑤ (B.136-A.S.T.M.)
耐摩耗性 試験	—	染色の準備を検査 するために指定さ れたバフ回転試験	—	炭化ケイ素粒子の吹 付け⑥ (U.N.I.4717) (省かれよう)	指定された炭化ケイ素 粒子の吹付け (V.S.M. 37251)	炭化ケイ素粒子の吹付け (B.S.1615)	炭化ケイ素粒子の吹付け (D.658-A.S.T.M. 1944)
色調整牢 性	—	—	外装用最低値7 内装用4	外装用最低値 7 (Blue Scale)お よび内装用4 (U.N.I. 4529)	検討中	外装用最低値8と内装用 5 (B.S. 1615)	—
反射特性	—	—	—	光学的反射率として 80%反射 光輝仕上りとして65 %反射率	—	3等級の25~27%鏡面反 射率と70~85%の全反射 率; 全赤外反射率60~80 %に対して3等級 (B.S. 1615) 映像明確試験.B.S. 1615)	数人の代理人によつてきめ られた値
耐食性	—	検討中	参考試料と共に 6日間サク酸酸 性塩水噴霧試験	標準試料と比較しな がらサク酸酸性塩水 噴霧試験 (U.N.I. 4530) (省かれよう)	検討中	サク酸酸性塩水噴霧試験 (B.S. 1615)	記載された塩水噴霧試験 (B.117-A.S.T.M.) 記載されたサク酸酸性 塩水噴霧試験 (B.287-A.S.T.M.)
備 考	重点は指定され た地方における アルミニウムの 膜厚におく。	エッチングの前処 理は除外される。	—	材料が規定されるこ とと、サンプリング の方法が規定される (U.N.I. 4522)	—	承認試験とサンプリング法 は買手と業者間で一致す ること。(B.S. 1615)	陽極酸化処理したアルミ ニウムに対する規格は準備中

表-4に関する注釈

① DIN 50943; 測定誤差 $\pm 0.5\mu$.② DIN 50944; 25cm²以上の表面積の試料につき、脱脂(有機溶剤)→水洗い→乾燥し、H₃PO₄(d.1.75) 35ml, CrO₃ 20g, 水965ml (Al 2.5g/l以上で更新)の溶液90°C以上、10min以上で皮膜を溶解し重量差をみる。③ B.S.1615 Method B; H₃PO₄(d. 1.75) 3.5% V/V, CrO₃ 2.0% W/V を使用、皮膜換算に関して皮膜の比重は電解のまま 2.5、沸トウ水による封孔処理皮膜については2.7、をとる。

④ 国内で紹介されているものには次のものがある。

・Dermatron Thickness Tester, Unit Process Assemblies, Inc., 37th Ave, Wovdside 77, N.Y.

・Filmetr, American Instrument Co., Silver Spring, Md.

・Isometer-Type 2-080, Institute. Dr. Forster, Rentlingen/Wrntt. Grathwohlstrasse 4, West Germany.

⑤ Anthraquinone Violet RN 1g を 40ml の水に溶解し汚れを除去した試料面に滴下し、5 min 放置して水洗い、石ケン水で拭い去り着色の程度を判定する。

⑥ Method D; marking testであり、1gのC.I.Acid violet No.34を50mlの純水に溶解した dye solution と 1g の sodium dioctylsulphosuccinateを 純水に溶解し 12hr 放置して後 100ml にした detergent solution を使用し、試料面に dye solution を滴下して 5 min 放置する、次に水洗いし、detergent solution をしませた綿布で 15 sec こそすり、水洗いし、濾紙で乾燥して mark の有無で判定する。

⑦ Method C; Sulphur Dioxide Humidity を使用する方で、0.5~2%(vol%)の SO₂ を含む湿度95~100% の 25 $\pm$ 2°C の cabinet 内に放置し、表面状態を観察する。⑧ Method N; 10g の sodium sulphite を 1l の蒸留水に加え、サク酸で pH を 3.6~3.8 とし、室温において 5NH₂SO₄ を加えて pH 2.5 とし、90~92°C で 20 min 浸漬する。その間 5 min ごとに調べる。白色の粉末が表面にできたかどうかで判定する。⑨ 炭化ケイ素の150メッシュ粉末を圧縮空気を用いて 40l/min で吹き付ける、そして皮膜を破壊し導通するに要した摩耗材の量から耐摩耗性g/ μ mを求める。

3. 各国における規格例

工業国におけるアルミニウムの使用量は毎年増加の一途をたどっているが、その使用条件で要求される性能は陽極酸化処理によって満足されることが最も多い。従って各国ともその処理法に関してはかなり詳細な規格を設置しているようである。次に参考までに建築用陽極酸化処理製品に関する規格を第4表にまとめる。これらから各国における規格そのものが未だ確定的なものでなく今後さらに改訂されるであろうこと、および近い将来に国際的な統一規格が設定されるであろうことが推定される。1日もその達成の早からんことを願うものである。

4. ま と め

陽極酸化処理に携わる者にとって酸化皮膜の性能調査はきわめて大きな関心事である。今後電子顕微鏡、X線回析等の有力な測定器によるより詳細な情報を大いに期待したい。また顧客との取りきめに際し必要以上の性能の要求がいかに作業条件を限定するかを思い合わせ、統一された規格を製品の使用条件に合わせて確立すべきことを痛感している。

以上本課題に関心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. Paolini *etal.* : J. Electrochem. Soc. 112 No.132 (1965)
- 2) A. Domony *etal.* : J. Appl. Chem. USSR 33 1920 (1960)
- 3) Aluminium, (1964), 506
- 4) JCMA レポートNo3 および
石田：機械の研究, 16 No.3 (1964)
- 5) G. Darnault : Aluminium, 40 (1964), 290
- 6) P.W.R. Smith *etal.* : Trans. Inst. Met. Finishing, 41.
(1964), 90

渦流探傷法による復水器管の腐食状況の調査について

佐藤史郎
匂坂喜代治
小木曾昭夫

住友軽金属工業株式会社

渦流探傷法による復水器管の腐食状況の調査について

佐藤 史郎* 匂坂喜代治* 小木曾昭夫*

1. 緒 言

この数年来、復水器管や熱交換器管などの銅合金熱交換器管の腐食状況の調査に、非破壊検査法における渦流探傷法の原理を利用した測定器が用いられるようになってきた。

その中でも、とくに火力発電所の復水器管は、プラントの大容量化とともに使用本数が飛躍的に増大したうえに、冷却海水の汚染をはじめとして、稼働率の上昇、冷却海水の管内流速の増大などの影響もあって、腐食による問題が重視されるようになり、それにつれて、渦流探傷器によって腐食状況を調査する場合が著しく多くなってきた。また渦流探傷器は非破壊検査であるため、腐食状況の経年変化の測定が可能である利点もあって、復水器管の腐食現象ならびに耐食合金の研究にも広く用いられている。

復水器管などの調査に用いられる渦流探傷器として、国外には Sperry Gyroscope Co. による商品名 “Introview”^{1),2)}、Shell Development Co. による商品名 Probolog³⁾、その他いくつかの製品が知られている。

わが国では、原電子測器(株)によりエディオグラフ (Eddio Graph)⁴⁾ と称する装置がまず製作され、その後二、三のメーカーにより類似の性能の装置が製作され今日に至っている。

当社研究部では昭和35年いち早くエディオグラフを購入し、復水器管の研究の目的または需要家の御要望にもとずく復水器管の腐食状況の調査のため、かなり多くの腐食例を対象として調査をおこなってきた。

この結果から、渦流探傷法による復水器管の腐食状況の調査は多くの場合、きわめて有効な情報を提供するものであることがわかったが、調査の目的および対象となる腐食の形態に応じて、その情報の解釈ならびに調査の可能な範囲はかなりの制約を受け、一様なものでないことも明らかとなってきた。

このような渦流探傷器を実地に用いて復水器管の腐食状況を調査した例のうち、公表されているものとしては東北電力(株)仙台火力発電所におけるもの⁵⁾、および九州電力(株)管内の7火力発電所におけるものがある⁶⁾。これらの報告はともに、主として復水器管の漏洩事故防止のための管の取換え基準をエディオグラフのフレ高サより求めており、腐食形態別に考慮が必要なことや、経年変化についての検討結果が報告されている。

しかし、これらの報告においては、エディオグラフの与える情報(フレの高サと形状)とそれに対応する腐食の実態(深サと形態)の関係についてかなり大きなバラツキ

(不確かさといってもよい)が存在すること、したがって確率的な見方の必要ことが述べられているが、その統計的な量については報告がなされていない。

また、上記2報告において対象とされている腐食は、その発電所の立地条件によるものであるが、清浄海水による腐食を主とするものである。今日重要な腐食問題として認識されている汚染海水による腐食問題についてはふれていない。

以上にのべたような現状から、本報では当研究部においておこなった渦流探傷器(エディオグラフ)の欠陥検出特性に及ぼす各種の要因の検討結果、ならびに、エディオグラフによる復水器管の腐食状況の調査例のうち主要なものをとりあげ、腐食状況(とくに腐食深サが重視される)とエディオグラフによる調査結果(主としてフレ高サがとりあげられる)との相関関係について、推計学的手法を加味して検討した結果をあわせて報告する。

2. 探傷器と特性

用いたエディオグラフは Photo. 1 に示すようなもので本体、記録計およびプローブよりなっている。

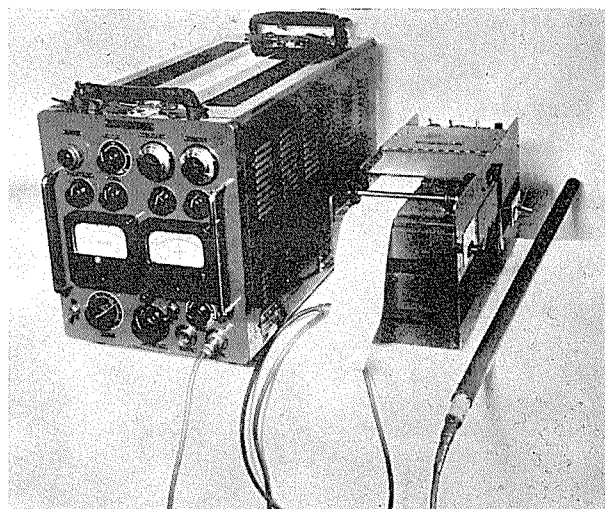


Photo. 1 渦流探傷器・エディオグラフ TD-200型

2.1 仕 様

- 1) 製作者：原電子測器株式会社
- 2) 名称：渦流探傷器エディオグラフ
- 3) 本 体
 - 型式：TD-200型
 - 電源：AC 100V, 50~60c/s
 - 電流：2A
 - 検査周波数：0.5, 1, 5, 10 および 20kc,
5 段切換

* 研究部

4) プローブ

型式：平衡型自己比較インナープローブ

構造：ベークライトセル付鉄芯コイル型

寸法：外径 10~21mmφ

5) 記録計

型式：HP-20 ペン書き日本光電製オシログラフ

電源：100V, 50~60c/s

送り速度：12段切替式

記録紙：巾 65mm, 長さ 40mまたは 60m

2.2 特性

エディオグラフの測定結果は多くの因子の支配を受ける。よい測定をおこなうためには、個々の因子が測定値に与える効果について明らかにし、これにもとづいて有効かつ安定した測定条件を定めることが必要である。エディオグラフ測定に影響を与える可能性がある因子について実験をおこなった。

用いたエディオグラフは当研究部所有の TD-200 型エディオグラフ 1 台のみであり、プローブは Fig. 1 に示す 2 種類のデザインのものを各 1 本のみ用いた。Fig. 1 において、旧型プローブのデザインはエディオグラフを購入当時以来のもので、いまなお使用しているものに該当し、新型プローブは昭和39年度に旧型プローブに替って市販されたものである。以下の実験においては、新旧両プローブの優劣をみる目的もかねて、各特性について両プローブを用いて検討した。

実験の対象にした管は外径 1" (25.4mm), 肉厚 BWG# 18 (1.245mm) のアルブラック管である。この寸法のアルブラック管は復水器管として最も多く用いられているも

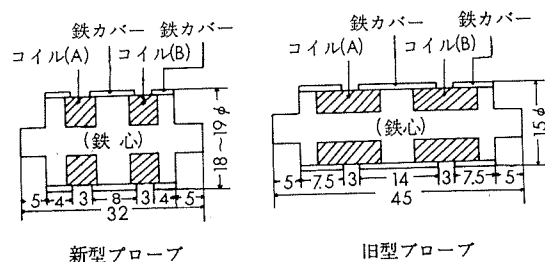


Fig. 1 新旧両プローブの形状

のであり、後で報告する実測例はすべて同一寸法のアルブラック管に関するものである。

プローブは実測例と同じく外径20mmのもののみを用いた。

なお、以下の実験においては各因子の効果をなるべく単独に検討しやすいように、検討しようとしている因子以外の条件は、すべて断りのない限り、つぎのように固定させて測定をおこなった。

- 1) 周波数：1KC
- 2) フェイスシフト：最適(最大感度になるように設定)
- 3) バランス：Xメータ, Rメータともに完全にバランス状態(指示：o)
- 4) レベルコントロール(L)およびゲインコントロール(G)：

旧型プローブについて L=5, G=50

新型プローブについて L=3, G=50

- 5) プローブの引抜速度：0.3m/sec
- 6) 欠陥：同一円周上に 2mmφ キリ孔が5ヶ存在

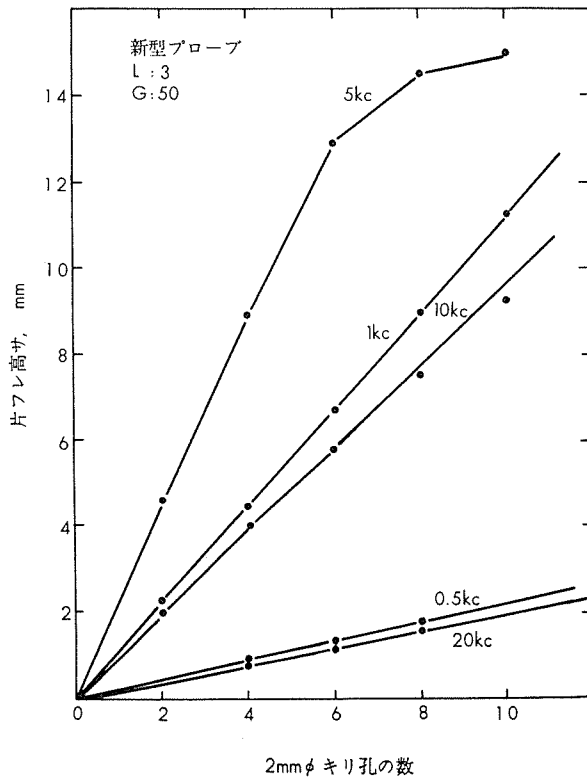
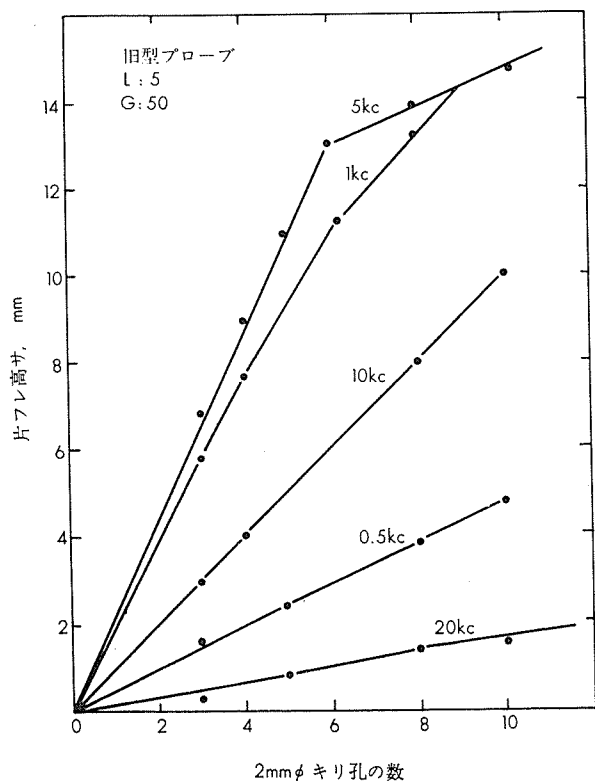


Fig. 2 欠陥の大きさ(キリ孔の数)および周波数とフレ高サの関係

2・2・1 欠陥および周波数とフレ高サの関係

腐食に相当する欠陥としてアルブラック管に 2mmφ キリ孔をあけた。キリ孔は同一円周上に 2~10 ケあけ、その数で欠陥の大きさを現した。この管について新旧両プローブを用いて、周波数を変えてエディオグラフ測定を実施した。

おのおのの測定結果は Fig. 2 に示すように新旧両プローブについてつぎのことがいえる。

- 1) おのおのの周波数について、キリ孔の数(欠陥の大きさ)が増すに従ってフレ高サは単調に大きくなる。
- 2) おのおのキリ孔の数(欠陥の大きさ)について、周波数が 5KC の場合に最もフレ高サが大きく、1KC の場合がこれにつぐ。
- 3) 欠陥の大きさおよび周波数とフレ高サの関係は新旧両プローブについてほとんど類似の傾向にある。

2・2・2 フェイスシフトとフレ高サの関係

フェイスシフトが最適位置からずれる角度 (0~90°) によって、フレ高サがどのように変化するか実験をおこなった。

その結果は Fig. 3 に示す。

- 1) 新旧両プローブについて、フェイスシフトが最適位置からずれるに従ってフレ高サが小さくなる。
- 2) 新型プローブと旧型プローブではフェイスシフトのずれに対するフレ高サの変化率が異なり、やや新型プローブの方が敏感である。

2・2・3 バランスの乱れとフレ高サの関係

エディオグラフのバランスの乱れ (X および R メータの乱れ, 0~20mm) に対して、フレ高サがどのように変化するか実験をおこなった。

その結果は Fig. 4 に示す。

- 1) バランス X メータが多少乱れてもフレ高サはほとん

ど変わらない。

- 2) バランス R メータが 5~10mm 以上乱れるとフレ高サに変化が生ずる。新型プローブよりも旧型プローブを用いた場合の方が、バランス R メータの乱れに対してフレ高サの変化が大きい。

2・2・4 レベルコントロールとフレ高サの関係

レベルコントロールの変動によって、フレ高サがどのような影響を受けるかについて実験をおこなった。

その結果は Fig. 5 に示す。

- 1) 新旧両プローブについて、ともにレベルコントロールが増すに従ってフレ高サが大きくなる。
- 2) 新旧両プローブについて、レベルコントロールが 6 以上になると記録値のセンターラインに乱れが生ずる。

2・2・5 ゲインコントロールとフレ高サの関係

ゲインコントロールの大きさによって、フレ高サがどのように変化するか実験をおこなった。

その結果は Fig. 6 に示す。

- 1) 新旧両プローブについて、ゲインコントロールが大きくなるに従ってフレ高サは単調に大きくなる。
- 2) ゲインコントロールの変動によって、記録値のセンターラインの乱れは生じない。

2・2・6 周波数および欠陥の存在深サとフレ高サの関係

アルブラック管の同一円周上に 2mmφ キリ孔が 5 ケ存在する欠陥と外層の横方向に存在する溝状欠陥 (Fig. 7 参照) に対して、周波数の変化によってフレ高サがどのように変わるか実験をおこなった。

その結果は Fig. 8 に示す。

- 1) フレ高サの最大値の得られる周波数は、外層欠陥における場合の方が貫通欠陥(キリ孔)の場合よりも若干低い。

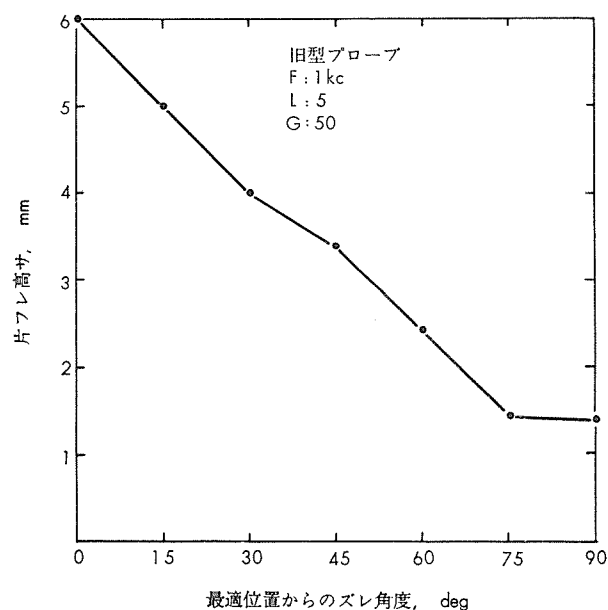
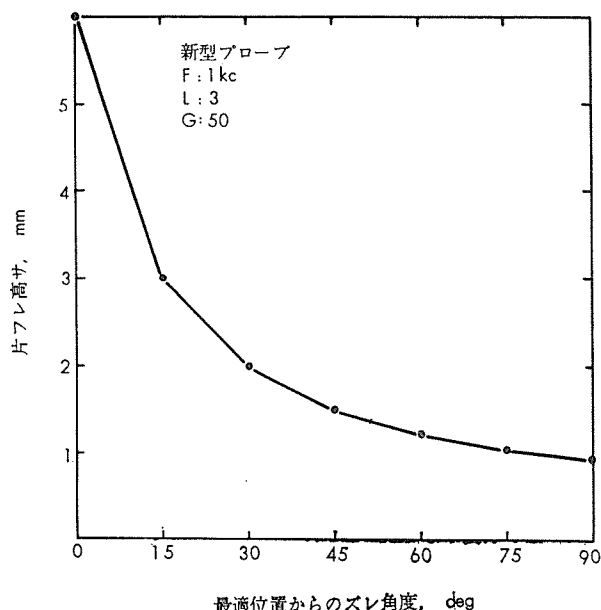


Fig. 3 フェイスシフトのズレとフレ高サの関係

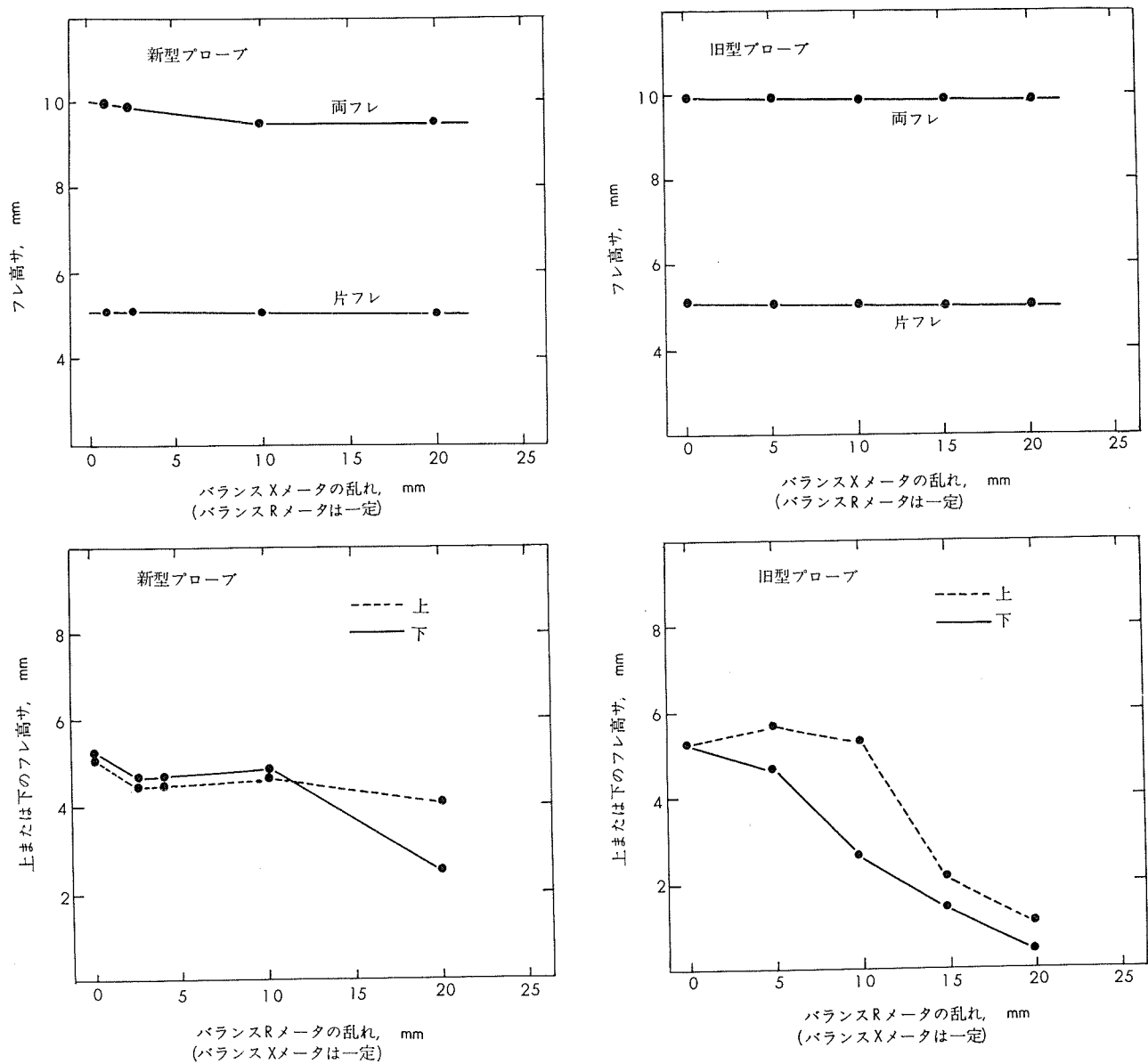


Fig. 4 バランスの乱れとフレ高さの関係

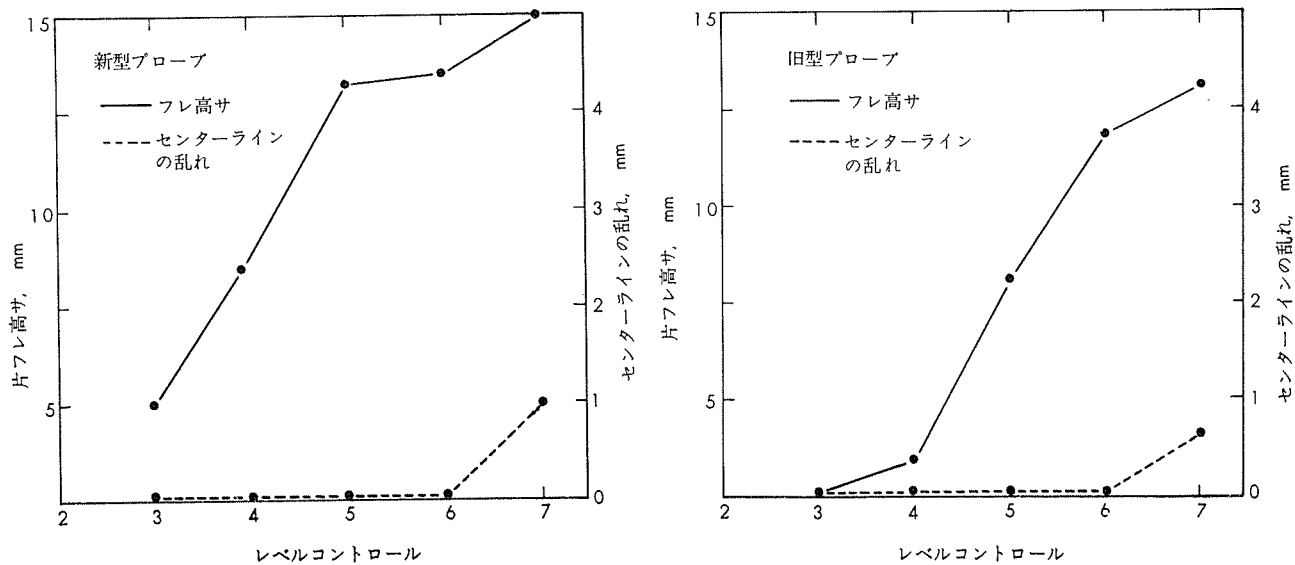


Fig. 5 レベルコントロールとフレ高さの関係

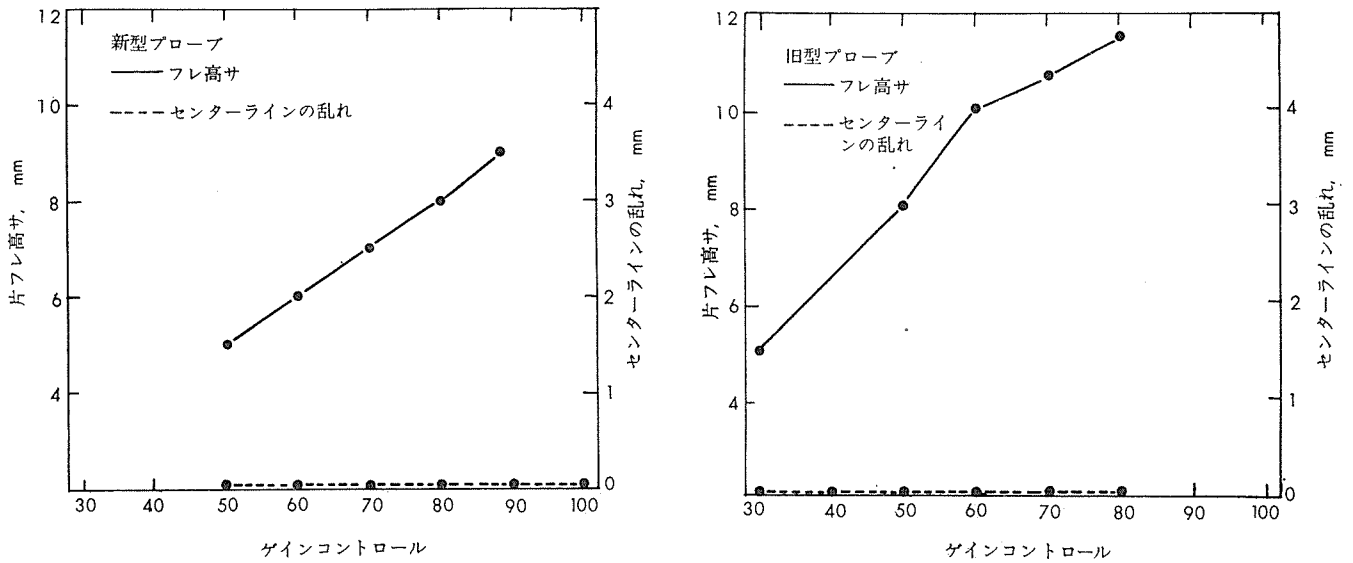


Fig. 6 ゲインコントロールとフレ高サの関係

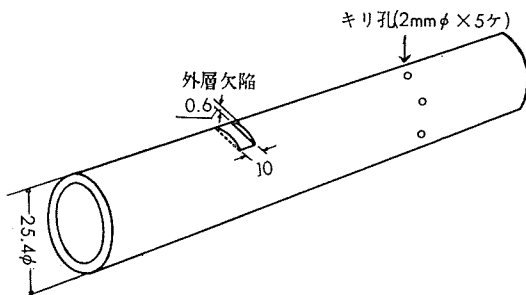


Fig. 7 アルブラック管 (25.4mmφ×1.245mm) 外層欠陥ならびに貫通欠陥 (キリ孔)

2.2.7 引抜速度とフレ高サの関係

プローブの引抜速度がフレ高サにどのような影響を及ぼしているか、旧型プローブについて実験をおこなった。

その結果は Fig. 9 に示す。

1) 引抜速度が 0.5m/sec まではフレ高サが一定に保たれているが、引抜速度が 0.5m/sec 以上になるとそれにつれてフレ高サが小さくなる。つまり、0.5m/sec 以上の引抜速度では応答が不十分である。

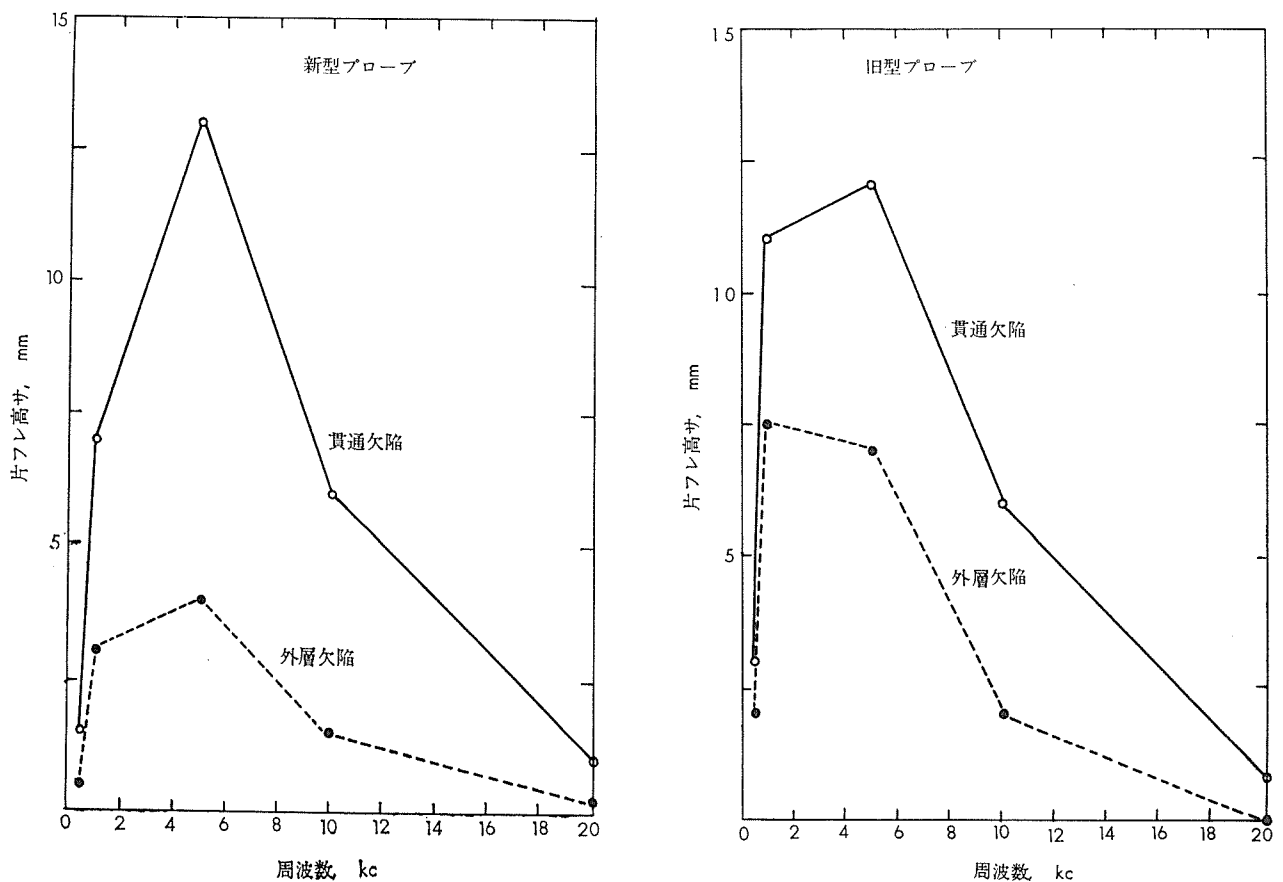


Fig. 8 周波数および欠陥の存在深サとフレの関係

2) したがって、エディオグラフによる欠陥検出特性を一定に保つために、引抜速度は 0.5m/sec 以下である必要がある。

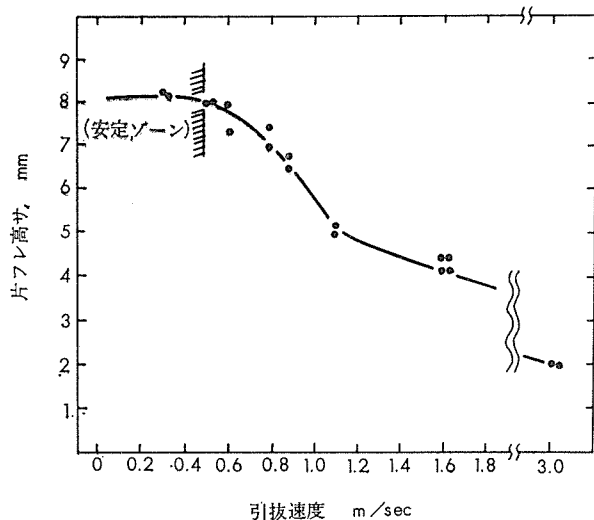


Fig. 9 プローブの引抜速度とフレ高サの関係

2.2.8 ま と め

以上の検討結果から、エディオグラフの操作にはつぎのような条件が適切なものであることがわかった。

- 1) 周波数：1KC または 5KC
- 2) フェイスシフタ：最適
- 3) バランス：X, R とともに 0 に合う。特に R メータをよく 0 点に合う。
- 4) レベルコントロール：6 以下
- 5) ゲインコントロール：標準波形の大きさに任意に決定
- 6) プローブの引抜速度：0.5m/sec 以下

3. 測 定 実 績

3.1 測 定 方 法

おのおのの事例の復水器管のエディオグラフ測定はつぎのようにしておこなった。

3.1.1 条 件

- 1) 測定器：渦流探傷器エディオグラフ TD-200型
- 2) プローブ：旧型プローブ
- 3) 測定条件
 - 周波数：1KC
 - フェイスシフタ：最適 (約270°)
 - バランス：X と R メータを共に 0 点に調整
 - レベルコントロール：6
 - ゲインコントロール：35~40
 - プローブの引抜速度：0.3~0.5m/sec
 - 記録紙送り速度：10mm/sec
- 4) 感 度

同一円周上に 2mmφ キリ孔が 5 ケ存在するアルブラック管 (25.4mmφ×1.245mmt) に対して、フレ高サが片フ

レ 6mm (両フレ 12mm) になるように レベルコントロールおよびゲインコントロールにより調整した。

3.1.2 測 定 作 業

復水器管の一端よりプローブをエアガンで他の一端に達するまで打ち込み、記録計の作動スイッチを入れると同時に手動によって所定の速度で引抜き、腐食状況を記録させた。

3.1.3 データ整理

エディオグラフのフレは、所定間隔に挿入されている隔板部において一定の乱れを生ずる。この乱れを利用して、隔板区間を単位としてデータ整理をおこなった。すなわち、まずこれらの区間における片フレの最大値を読みとった。ついで、管を縦割りし、洗浄してスケールを除去してからその該当区間の最大腐食深さをダイヤルゲージで求めた。

そしておのおのの事例ごとに、エディオグラフの各区間におけるフレ高サと腐食深サの関係について相関分析をおこない相関関係を求めた。

- 1) フレ高サに対する腐食深サの信頼区間(信頼度95%)
- 2) フレ高サと腐食深サの相関係数
- 3) フレ高サと腐食深サの相関回帰直線

3.2 発 電 所

測定実績としてつぎのような概況にある 7 発電所計 9 ユニットの復水器管のデータをまとめてみた。

以下にのべる概況は、該当発電所の冷却海水の分析データ^{7), 8), 9)}も考慮に入れて、主として管の状態(腐食形態、付着物の性状など)より判断したものである。

1) 東京電力俣品川火力発電所 1 号機

腐食の状況は Photo. 2 のごとく全域孔食密在型であり、管内面の付着物は Table 1 のようにその量はかなり多く、1.0% のイオウ分を含んでいる。腐食の進行速度は 0.1~0.3mm/year である。これらのデータからみると、腐食の状況は、たとえば名港、大阪および堺港などの発電所の例よりはやや軽度ではあるが、一応典型的な汚染海水による腐食例に分類される。

2) 中部電力御名港火力発電所 4 号機

腐食状況は Photo. 2 のごとく全域孔食密在型であり、管内面の付着物は Table 1 のように量がきわめて多く、また 4.1% のイオウ分を含んでいる。当ユニットは起動、停止の繰返しが多く、腐食の進行速度は運転時間に換算して 1.7mm/year 程度である。調査した発電所のうちでは最も苛烈な腐食の進行を示した典型的な汚染海水腐食である。

3) 関西電力御大阪発電所

腐食の状況は Photo. 2 のごとく全域孔食密在型であり、管内面の付着物は Table 1 のように量が多く、3.7~6.2% のイオウ分を含んでいる。腐食の進行状況は 0.4~0.7mm/year であり、典型的な汚染海水腐食とみなされる。

4) 関西電力(堺港発電所1号機)

腐食の状況は完全な全域孔食密在型であり Photo. 2 のごとくである。管内面の付着物は Table 1 のように量も多く、3.5%のイオウ分を含んでいる。腐食の進行速度はほぼ 0.6mm/year である。大阪発電所の例と同程度の典型的な汚染海水腐食であるとみなされる。

ただし、当発電所の場合は39年夏季の浚渫工事で一時的に海水が激しく汚染したことにより腐食が著しく促進されたものであり、現在でも上記の速度で腐食が進行しているかどうかはわからない。この場合、海水の汚染していた期間は必ずしも長くはなかったが、その時点においてのべ通水時間が短かった(約1,000時間)ので、いわゆる保護皮膜が形成されていなかったことも腐食を促進させた可能性がある。

5) 中部電力(新名古屋火力発電所2, 4号機)

当発電所の特徴としては、腐食の状況が Photo. 3 のごとく部分孔食密在型であり、管内面の付着物は Table 1 のように 2mg/cm² 程度であって、清浄な海水を冷却水

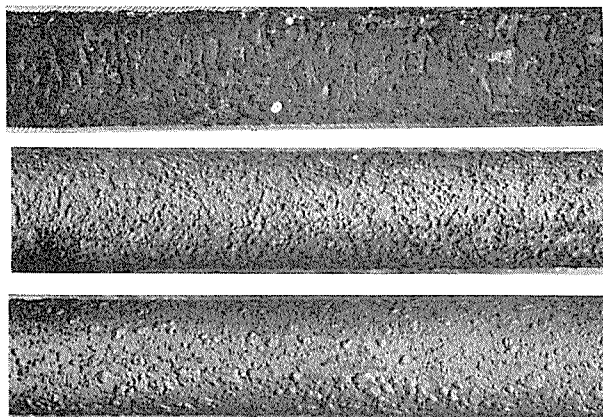


Photo. 2 汚染海水腐食典型例(大阪発電所)

とした場合と同程度であるが、0.8%のイオウ分が認められた。腐食の進行速度は、部分的には 0.1~0.2mm/year またはそれ以上に達しているところもあったが、多くの部分はそれよりも著しく軽い腐食を受けているに過ぎなかった。この例は軽度の汚染海水による腐食例とみなされる。

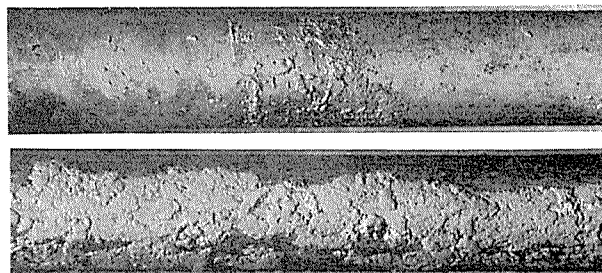


Photo. 3 軽度の汚染海水腐食例(新名古屋火力発電所)

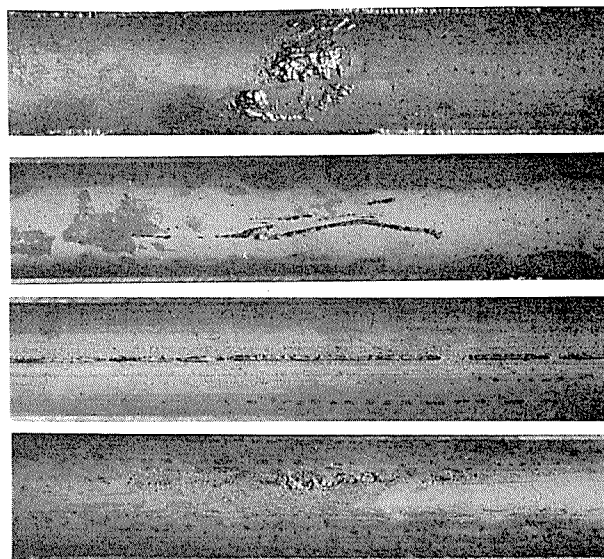


Photo. 4 清浄海水腐食例(上からa~d)

(a. b: 多奈川発電所)
(c. d: 姫路第2発電所)

Table 1 管内面付着物の化学分析(wt%)および付着量測定結果

冷却水	発電所	Cu	Fe	Mn	全S	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外のS	水分	灼熱減量	付着量, mg/cm ²
汚染海水	典型例	東京電力(株)・品川火力発電所	38.66	4.35	0.00	1.50	1.57	0.98	4.65	39.66
		中部電力(株)・名港火力発電所	42.62	2.05	<0.01	4.72	1.77	4.13	3.44	35.44
		関西電力(株)・大阪発電所	40.86	4.45	<0.01	4.50	2.84	3.65	3.14	38.80
			35.72	9.30	<0.01	6.75	1.73	6.17	6.44	23.12
	軽度	関西電力(株)・堺港発電所 ^{a)}	33.40	0.35	—	5.60	6.20	3.53	—	—
		中部電力(株)・新名古屋火力発電所	3.22	0.16	0.14	0.86	1.81	0.26	5.48	24.90
清浄海水	典型例	中部電力(株)・新名古屋火力発電所	30.98	1.25	0.02	2.07	3.91	0.77	5.96	23.00
			—	—	—	—	—	—	—	—
	軽度	関西電力(株)・多奈川発電所 ^{b)}	15.06	5.77	7.59	0.37	0.90	0.06	5.58	27.52
			14.02	7.15	6.52	1.06	2.37	0.27	4.86	33.42
清浄海水	典型例	関西電力(株)・姫路第2発電所 ^{c)}	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—

a) 浚渫工事で一時期汚染

b) 硫酸第一鉄注入後

c) 一部に掃除管混入

Table 2 相関関係解析結果

冷 却 水		復 水 器	挿入年月	調査年月 (報告年月)	測定該当数	相関係数	寄 与 率	回 帰 直 線		r (φ,P)				
								深サー-フレ高サ (y)	フレ高サー-深サ (x)					
汚 染 海 水	典 型 例	東京電力(株)品川火力発電所 1 号機	34年12月	39年10月	89	0.668	44.57	$y=0.038x+0.271$	$x=12.618y-1.004$	ϕ	P	0.05	0.01	
		中部電力(株)名港火力発電所 4 号機	39年 3 月	40年 8 月	246	0.365	13.32	$y=0.030x+0.378$	$x=4.386y+1.066$			10	.5760	.7079
		関西電力(株)大阪発電所 1 号機	36年 7 年 38年 5 月 39 年 5 月	40年 5 月	252	0.788	62.14	$y=0.091x+0.263$	$x=6.865y-0.451$			15	.4821	.6055
		関西電力(株)大阪発電所 3 号機	37年 6 月 38年12月	40年 3 月	315	0.476	22.63	$y=0.031x+0.420$	$x=7.831y+0.031$			20	.4227	.5368
		関西電力(株)堺港発電所 1 号機	39年 4 月	40年 6 月	299	0.511	26.13	$y=0.034x+0.379$	$x=8.842y-0.907$			30	.3494	.4487
	軽 度	中部電力(株)新名古屋火力発電所 2 号機	37年 7 月	39年 8 月	91	0.570	32.47	$y=0.038x+0.196$	$x=9.061y+0.114$			40	.3044	.3932
		中部電力(株)名古屋火力発電所 4 号機	37年 6 月	39年 9 月	99	0.811	65.76	$y=0.055x+0.206$	$x=11.943y-1.134$			50	.2732	.3541
		中部電力(株)新名古屋火力発電所 4 号機	37年 6 月	40年 7 月	269	0.865	74.75	$y=0.076x+0.067$	$x=9.796y-0.097$			60	.2500	.3248
		関西電力(株)多奈川発電所 4 号機	38年10月	40年 3 月	113	0.783	61.26	$y=0.075x+0.423$	$x=8.220y-2.340$			70	.2319	.3017
		関西電力(株)姫路第 2 発電所 1 号機	38年 6 月	40年 1 月	43	0.495	24.53	$y=0.049x+0.654$	$x=4.963y+0.291$			80	.2172	.2830
清 浄 海 水	関西電力(株)多奈川発電所 4 号機	38年10月	40年 3 月	113	0.783	61.26	$y=0.075x+0.423$	$x=8.220y-2.340$	90	.2050	.2673			
	関西電力(株)姫路第 2 発電所 1 号機	38年 6 月	40年 1 月	43	0.495	24.53	$y=0.049x+0.654$	$x=4.963y+0.291$	100	.1946	.2540			

6) 関西電力(株)多奈川発電所4号機

海水の状況は一見して清浄であり、腐食の状況は Photo. 4 のごとくである。管内面の付着物は Table 1 のように量は少ない。イオウ分は少なく 0.1% 以下の例が多いが、場合によっては 0.3% 程度検出されたこともある。また、マンガンを多く含んでいることが特徴の一つである。管内面の大部分は非常に滑らかな健全な面を有しているが、特定の管において局部的に長手方向、斜め方向またはラセン状に溝状の腐食が生じたり、円弧状または半球状の腐食が点々と分布する特徴を有している。

7) 関西電力(株)姫路第2発電所1号機

腐食の状況は多奈川発電所の例と酷似しており、Photo. 4 のごとくである。管内面の付着物は Table 1 のようにその量は少なくマンガンを多く含んでいる。

3.3 測定データ

1) 汚染海水腐食典型例

前節1)~4)の発電所の例がこれに該当する。この例にあつては、管の全域にわたり孔食が密在するために、エディオグラフのフレは Fig. 10 にみられるように全長にわたり連続したフレを生ずる。

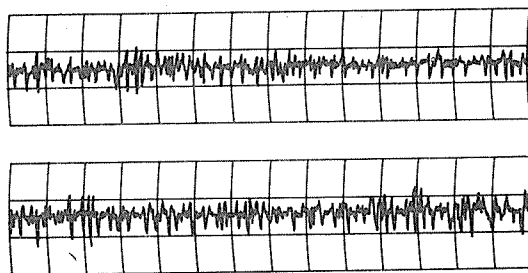


Fig. 10 典型的汚染海水腐食管のエディオグラフ測定例 (大阪発電所)

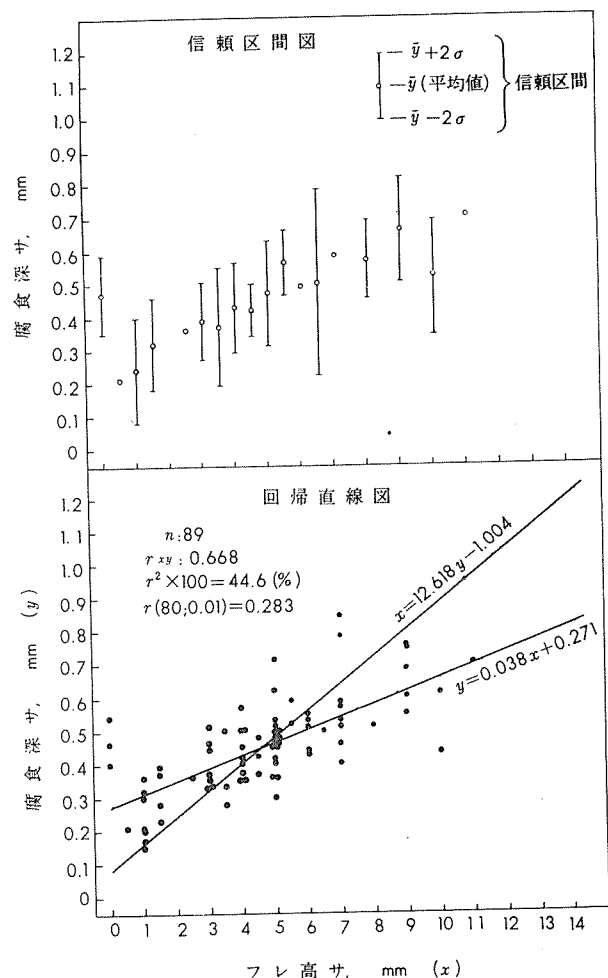


Fig. 11 東京電力(株)品川火力発電所1号機復水器管におけるエディオグラフのフレ高サと腐食深サの関係

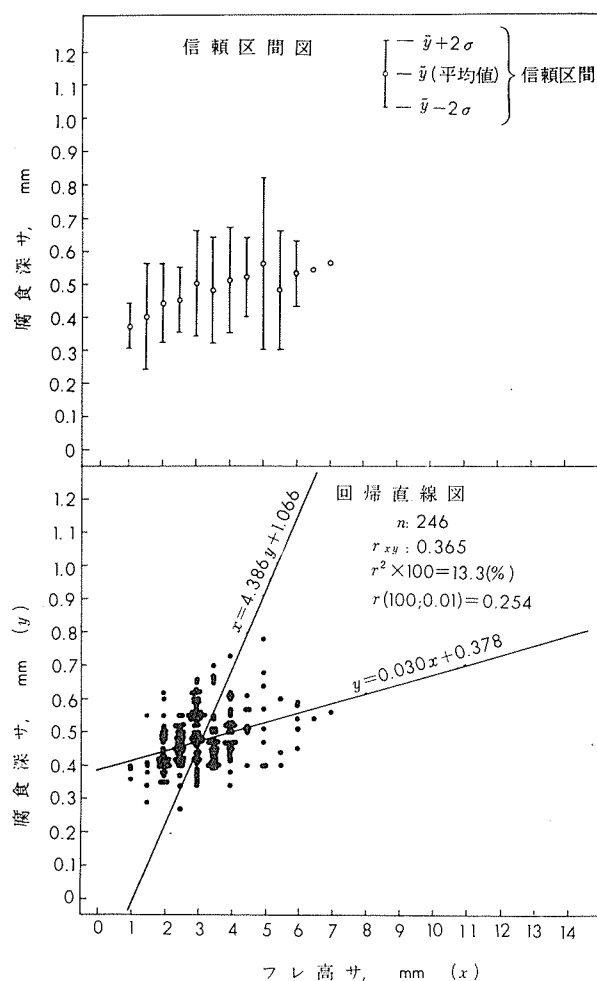


Fig. 12 中部電力(株)名港火力発電所4号機復水器管におけるエディオグラフのフレ高さと腐食深さの関係

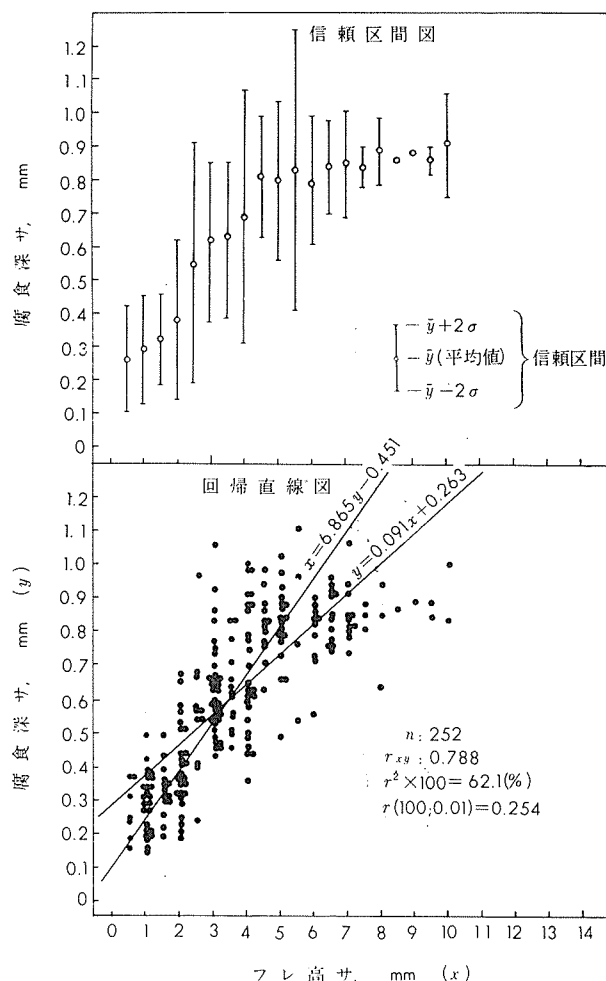


Fig. 13 関西電力(株)大阪発電所1号機復水器管におけるエディオグラフのフレ高さと腐食深さの関係

各事例におけるエディオグラフのフレの高さと腐食深さの関係を Fig. 11~15 に示す。相関関係を解析した結果は Table 2 のようであって、各事例に応じてその寄与率が小さい。

2) 軽度の汚染海水腐食

前節 5) の発電所の例がこれに該当する。この例では、管の一部に部分的に孔食が密在するために、エディオグラフのフレは Fig. 16 にみられるように部分的に連続したフレを生ずる。

各事例におけるエディオグラフのフレの高さと腐食深さの関係を Fig. 17~19 に示す。相関関係を解析した結果は Table 2 のようであって、各事例とも概してその寄与率が大きい。特に4号機の場合はこれが顕著である。このことに関しては、恐らく管内面の腐食形態が部分孔食密在型のために、場所によって腐食状況に極端な差があり、これがエディオグラフの欠陥検出性能を十分に発揮させるうえで

比較的適しているためであると考えられる。

3) 清浄海水腐食

前節 6), 7) の発電所の例がこれに該当する。この腐食例においては、多くの場合各腐食部は互に無関係に独立して分布するため、エディオグラフ測定におけるフレの分布状態も Fig. 20 にみられるように局部的なものになる。

各事例におけるエディオグラフのフレの高さと腐食深さの関係を Fig. 21, 22 に示す。相関関係を解析した結果は Table 2 に示すようであって、各事例ともにその寄与率は概して大きい。ただし、姫路第2発電所の場合、径 1mm またはそれ以下でありながら深さ 0.5mm 程度の針孔状の腐食痕が存在し、このような腐食痕は体積が小さいため、その欠陥によるインピーダンスの増加量が少ないので、エディオグラフのフレ高さが不十分であったものとみられる。

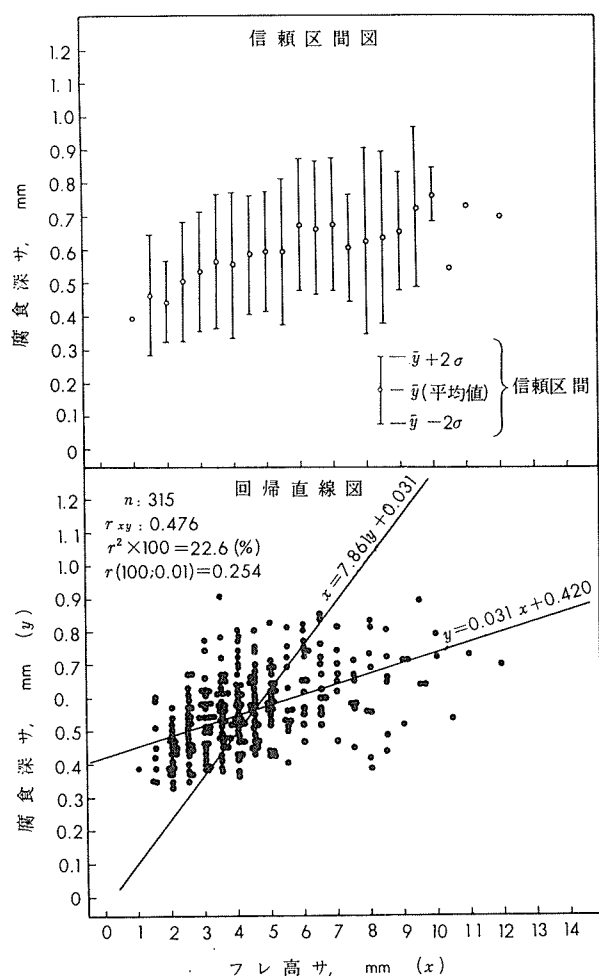


Fig. 14 関西電力(株)大阪発電所1号機復水器管におけるエディオグラフのフレ高サと腐食深サの関係

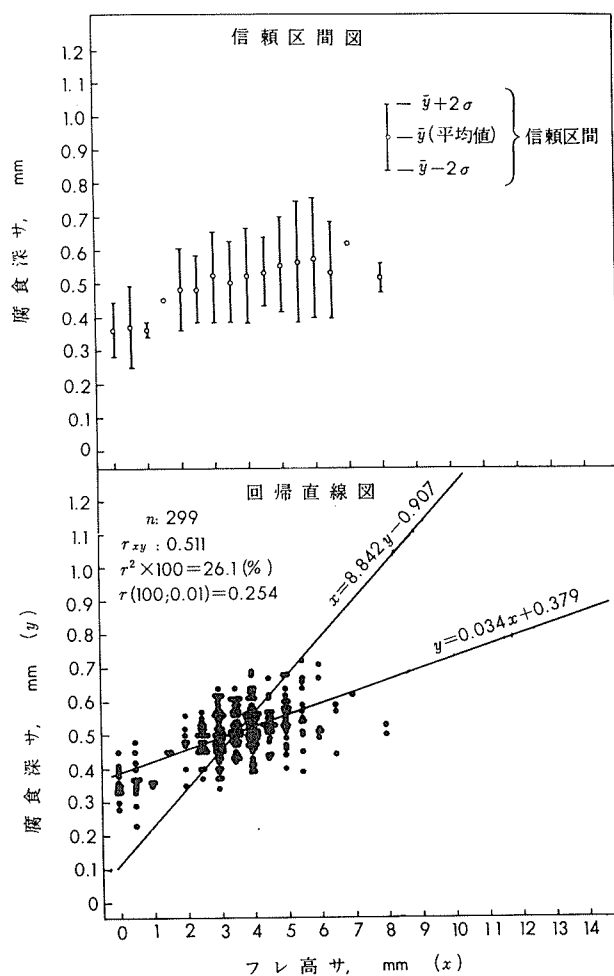


Fig. 15 関西電力(株)堺港発電所1号機復水器管におけるエディオグラフのフレ高サと腐食深サの関係

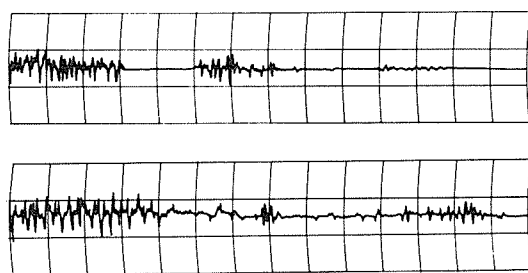


Fig. 16 軽度の汚染海水腐食管のエディオグラフ測定例
(新名古屋火力発電所)

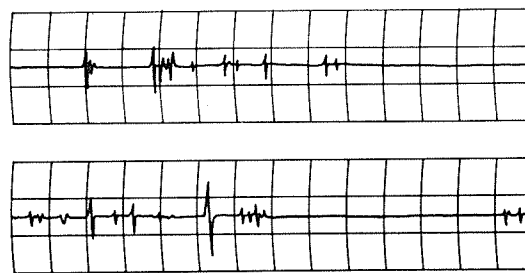
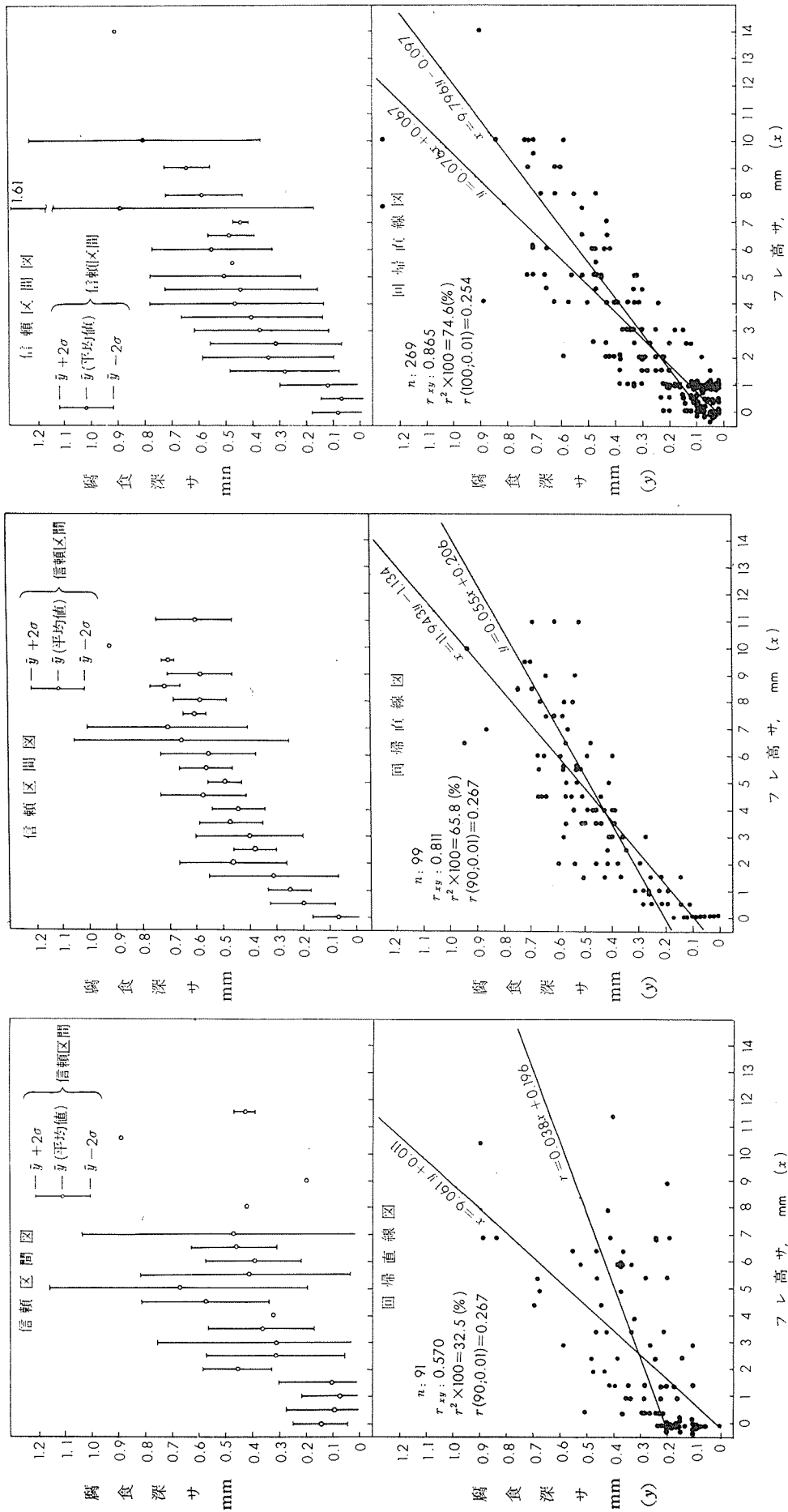


Fig. 20 清浄海水腐食管のエディオグラフ測定例
(姫路第2発電所)



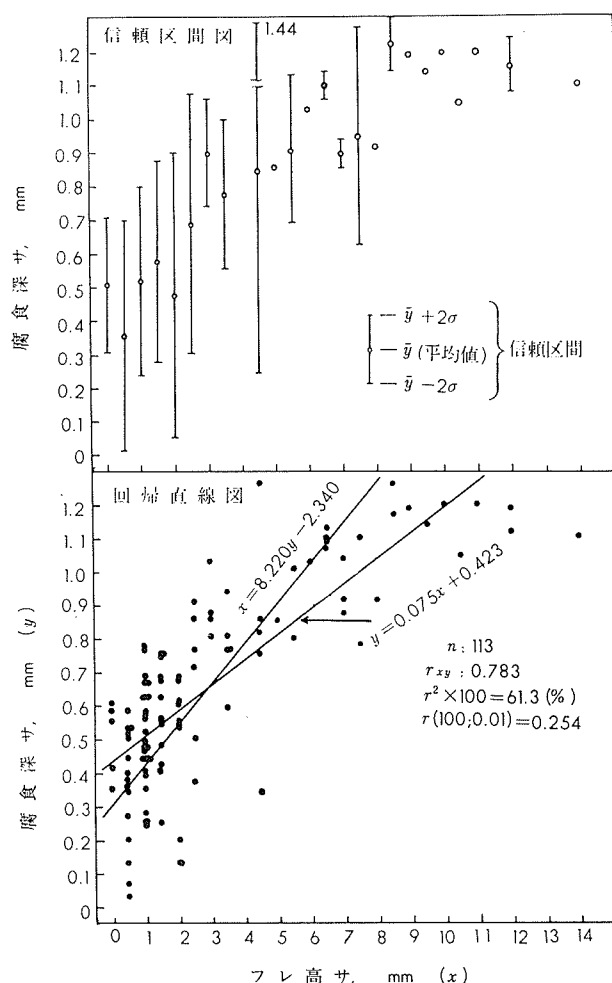


Fig. 21 関西電力（株）多奈川発電所4号機におけるエディオグラフのフレ高さと腐食深さの関係

4. 結 び

以上に述べたごとく、本報においては当研究部でおこなった渦流探傷器（エディオグラフ）の欠陥検出特性に及ぼす各種の要因の検討結果、ならびに、エディオグラフによる復水器管の腐食状況の調査例のうち主要なものを対象にとりあげて、主としてエディオグラフのフレ高サと腐食深サの相関関係について推計学的な手法を加味して検討をおこなった。その結果を要約するとつぎのようである。

1) 汚染海水による典型的な腐食形態としての全域孔食
密在型腐食が生じている復水器管に対して、エディオグラフ測定によってその腐食状態を定量的に推察することは、エディオグラフの原理からして非常に困難なことである。また実測した多くのデータの解析結果から、典型的な汚染海水腐食を示す復水器管についてエディオグラフのフレ高サとそれに対応する腐食深サとの相関関係を求めると、一般にその寄与率が小さい。

2) 軽度の汚染海水による復水器管の腐食形態は部分的に孔食が密在するので、エディオグラフのフレ高サとそれに対応する腐食深サとの相関関係は、各事例とも概してその寄与率が大い。

3) 清浄海水による復水器管の腐食は種々の形態よりなり、その腐食痕は孤立して存在するのが一般的であるため、エディオグラフ調査によって検出されやすい。したがって、

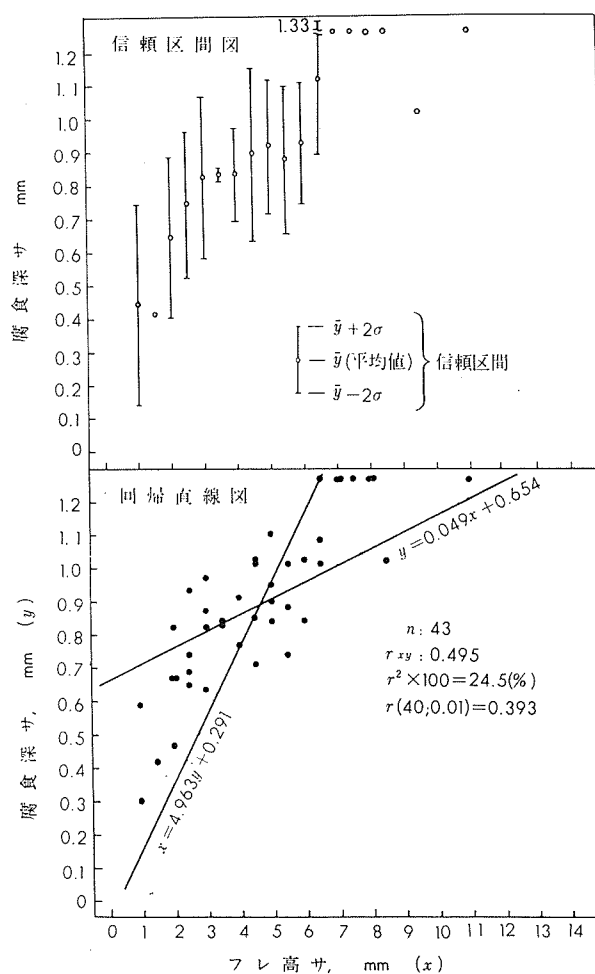


Fig. 22 関西電力（株）姫路第2発電所1号機復水器管におけるエディオグラのフレ高サと腐食深サの関係

エディオグラフのフレ高サと腐食深サとの相関関係は、各事例とも概してその寄与率が高い。しかし、針孔状の腐食のような、体積が小さくて深サが大である腐食痕に対してエディオグラフの検出感度は十分でないので、このような腐食が存在する場合、深サとフレ高サの相関関係の寄与率は低くなる。

4) したがって、渦流探傷器（エディオグラフ）の測定によって復水器管の腐食状況を定量的に推察するためには、まず、おのおのの復水器管の腐食状態（腐食深さを重視する）とエディオグラフの欠陥検出能（主としてフレ高サ）との相関関係を十分に把握し、エディオグラフ測定能力の限界と意義とを慎重に検討する必要がある。

文 献

- 1) J. B. C. Robinson, L. T. Perrian : J. Inst. Metals, **85** (1957-58), 316
- 2) Sperry Gyroscope Co. Ltd. : *Introview*, (Catalogue)
- 3) P.L. Datt, W.T. Warren : Technical Data (Shell Development Co.), Subject No. 18880, Technical Report No. 275-59
- 4) 原電子測器(株) : エディオグラフチューブテスト, (1960)
エディオグラフ TD-200 型取扱説明書, (1963)
- 5) 阿部 : 火力発電, **14**(1963), 907
- 6) 火力発電技術協会 : 火力発電, **16** (1965), 38
- 7) 田中 : 本誌, **3** (1962), 225, 242
- 8) 田中 : 本誌, **5** (1964), 188
- 9) 松田, 野中, 中村, 中島 : 神戸製鋼技報, **5** (1965), 131

溶接構造用アルミニウム合金 ZG 43 の溶接強度について

寺	井	士	郎
杉	山	禎	彦
福	井	利	安

住友軽金属工業株式会社

溶接構造用アルミニウム合金 ZG43 の 溶接強度について

寺井 士郎* 杉山 禎彦** 福井 利安**

1. はじめに

構造物の軽量化にともない、近年脚光をあびるようになった Al-Zn-Mg 系合金は、次のような性質を有する。すなわち、

- 1) 溶体化処理温度が低く、かつ溶体化時間が短い。
- 2) 焼入性がよい。すなわち、溶体化処理温度からの冷却速度が遅くても冷却中に平衡相の析出が起らず、過飽和固溶体がえられる。
- 3) 常温時効性がよく、高い強度がえられる。
- 4) 熱処理によって中間相の成長が起り、過時効となって強度の低下するような傾向が少ない。
- 5) 耐食性がよく、また Mn, Cr などの添加で応力腐食割れが生じない。

従って、本系合金を溶接構造材として用いた場合、溶接時の熱影響により、母材の一部は溶体化し軟化するが、この部分はその後の常温時効によって著しく強度を回復する。一方、熱影響部の非溶体化域も過時効を起す傾向が少なく、強度の低下はほとんどみられない。この点に着目し、溶接構造材として Al-Zn-Mg 系合金の研究開発が欧州においていち早く進められ、1958年西ドイツで初めて実際の溶接構造物に使用された。その後スイス、ハンガリー、あるいは米国においても研究が重ねられ、AlZnMg1¹⁾、AlZnMg3⁵⁾、Unidur⁶⁾、Hegal^{7),8)}、V92T^{9),10)}、AZ4G¹¹⁾、Alcoa X7005¹²⁾、Alcan74S¹³⁾、Reynolds X7002¹⁴⁾、Kaiser7039¹⁵⁾ などの実用合金が開発されている。わが国においても、溶接構造用として本系合金の研究が進められ、各方面で実用化されつつある現状である。

本報は、溶接構造用アルミニウム合金 ZG43 の溶接性および溶接部の強度について種々の試験を行った結果をまとめたものである。

2. 供試材および試験方法

供試材の化学成分を第1表に示す。本合金は、JIS規格案と類似な化学成分をもつもので、Alcan74S¹⁴⁾ 相当材であり、代表的な機械的性質を第2表に示す。

溶加材は母材と同系統の試作合金A、Bおよび5356の3種類であり、いずれもTIG溶接用溶接棒(4.2mmφ)およびMIG溶接用電極線(1.6mmφ)である。その化学成分は第3表に示す。

4mm板はTIG溶接、13mm板はMIG溶接とし、おのおのT4、T6材を上記3種類の溶加材にて溶接した。この場合の溶接条件を第4表に示す。

溶接後、常温時効あるいは高温時効を行い、おのおの溶接強度および溶接部のカタサ分布を測定した。溶接性についてはFish Bone Test、および実際の突合せ溶接時の割れについて検討した。

3. 溶 接 性

Al-Zn-Mg系合金は、母材と同系統の溶加材を用いて溶接するとしばしば割れを生じるので、一般にAl-Mg系の溶加材で溶接されているが、種々の観点より共材にて溶接するのが好ましく、多くの研究の結果優れた溶接性を有する材料が開発されるに至り、溶加材の開発とともに実用化されるようになってきている。

ZG43の溶接性は、Fish Bone Testあるいは実際の突合せ溶接の結果、溶加材として5356を用いた場合が最も良好であり、実際の構造物に用いても割れ発生は全くない。母材と同系統の試作合金AおよびBを溶加材として用いた場合は、Fish Bone Testの結果では、5356よりいく分割れ易い傾向を示すが、実際の突合せ溶接では、割れはほとんど生じない。しかしながら、複雑な構造物の溶接には、本合金の場合、5356あるいはBを用いる方が好ましい。

一方、ブローホールに関してはTIG溶接、MIG溶接いずれの場合も大部分JIS1級、JWA A級を示し、何ら問題は無い。

4. 溶 接 強 度

4.1 溶接材の引張性質

4mm板をTIG溶接、13mm板をMIG溶接した場合のZG43の溶接強度を第1図～第18図に示す。

溶接直後では強度は若干低いが、溶接後の常温時効あるいは高温時効で著しく強度は回復する。すなわち、4mm板をTIG溶接した場合、溶接後1カ月の常温時効で引張強さ35～36kg/mm²、耐力20～21kg/mm²、3カ月の常温時効で引張強さ37～39kg/mm²、耐力22～24kg/mm²に達する。13mm板をMIG溶接した場合、溶接後1カ月の常温時効で引張強さ32～36kg/mm²、耐力20～22kg/mm²、3カ月の常温時効で引張強さ33～39kg/mm²、耐力21～25kg/mm²に達する。溶接後1週間の常温時効の

*研究部 工学博士

**研究部

後 120°C で 24hr の高温時効を施した場合、引張強サの向上は少ないが、耐力の向上が著しい。以上は“余盛のまま”で引張試験した結果であるが、“余盛を削除”した場合は若干異った挙動を示す。

すなわち、“余盛のまま”の場合、TIG溶接材では、引張試験において、しばしば、母材熱影響部で破断する事が多く、したがって、溶加材による影響以外に、母材質別の影響が見られる。しかるに“余盛削除”の場合は、TIG溶接材でも、MIG溶接材でも、いずれも引張試験において、溶接金属あるいは溶接金属と母材の境界で破断する。したがって、溶加材による差が著しく、全体的に“余盛のまま”よりやや低い強度を示す。

なお、参考のために溶接後 1 カ月、3 カ月の常温時効したもの、および溶接後 1 週間の常温時効の後 120°C で 24hr の高温時効を施したものの溶接強度を第 5 表～第 7 表に示す。

4・2 溶接金属の継手強度

4mm 板を TIG 溶接した場合の溶接金属の継手強度を第 19 図～第 24 図に示す。溶加材として A、B および 5356 を用いたが、時効性に劣る 5356 で溶接した時は A、B を用いた時に比べ、溶接後常温時効あるいは高温時効で強度の向上は少ない。おのおの溶接金属の継手強度は、第 1 図～第 6 図に示す溶接強度の“余盛削除”したものにほぼ等しい値を示している。

4・3 溶接材のカタサ分布

溶接金属および母材熱影響部のカタサ分布を第 25 図～第 42 図に示す。

溶接熱影響によって、溶接ビード中央より 20～30mm 以

内は溶体化し軟化しているが、その後の常温時効で徐々にカタサの回復が見られる。T6 材を溶接し、その後 120°C で 24hr の高温時効した場合のみ若干異った挙動を示す。すなわち、溶体化域はほぼ母材と同程度にまで回復するが、溶接ビード中央より 20～25mm の部分はカタサの回復が少ない。この部分は、250～300°C の溶接熱影響を受けており、完全に溶体化せず、いわゆる復元現象を起しその後中間相の析出を起しており、従ってその後の時効で強度の回復が少ないと考えられる。T4 材ではこの傾向は少ない。

溶接金属のカタサに関しては、時効性に劣る 5356 のみカタサの回復は少ないが、溶加材として A および B を用いた場合は、母材とほぼ同程度にまでカタサは向上する。

TIG 溶接と MIG 溶接では、カタサ分布の測定よりも明らかにごとく、TIG 溶接の方が熱影響の巾が広く、著者らの他の研究において定量的に測定されている¹⁶⁾。

4・4 溶接金属の化学成分および肉眼組織

溶加材として A、B および 5356 を用いて TIG 溶接、MIG 溶接した時の溶接金属の化学成分を第 8 表に示し、溶接部の肉眼組織を写真 1～3 に示す。

第 8 表に示す Zn および Mg 含有量よりもわかる如く、溶加材 A および B を用いた場合は、母材の Zn、Mg 量とほとんど変化しないが、5356 を用いた時は、溶接法による相違が著しい。すなわち、TIG 溶接では Zn、Mg はほぼ等量であるが、MIG 溶接では、Zn 量が非常に少ない。

溶接金属の強度あるいは、その時効性は、Zn と Mg の含有量による影響が大きく、したがって、“余盛のまま”にて使用するか“余盛削除”にて使用するかも考え合せ、用いる溶加材あるいは溶接法を選択しなければならない。

第 1 表 供試材の化学成分

試 材		化 学 成 分, %								
		Zn	Mg	Mn	Cu	Fe	Si	Cr	Ti	Al
ZG43	標準成分	4.30	1.70	0.30	—	—	—	—	—	—
	分析結果	4.33	1.86	0.30	0.01	0.20	0.06	<0.01	0.01	残

第 2 表 代表的な機械的性質

板 厚, mm	質 別	引 張 性 質			ビッカース カタサ
		引張強サ, kg/mm ²	耐 力, kg/mm ²	伸 び, %	
4	T 4	37～41	25～29	17～20	110～120
	T 6	41～44	36～39	15～16	135～145
13	T 4	35～38	20～22	25～30	95～105
	T 6	41～43	35～37	23～24	125～135

1) T4 材は 465°C×3hr W.Q. の後、1 カ月以上自然時効。

2) T6 材は 465°C×3hr W.Q. の後、3～7 日自然時効せる後 120°C×24hr の人工時効。

第3表 溶加材の化学的成分

試 材		化 学 成 分, %									備 考
		Zn	Mg	Mn	Zr	Cr	Ti	Cu	Fe	Si	
A	標準成分	4.0	2.0	0.5	—	—	—	—	—	—	XA-192
	分析結果	3.78	1.80	0.51	—	0.01	<0.01	0.02	0.28	0.13	
B	標準成分	5.0	2.0	—	0.21	—	—	—	—	—	XB-192
	分析結果	4.88	2.04	0.01	0.18	<0.01	<0.01	0.01	0.34	0.17	
C	標準成分	—	5.0	0.15	—	0.15	0.15	—	—	—	5356
	分析結果	<0.001	5.15	0.14	—	0.15	0.16	<0.001	0.22	0.13	

1) カントメーター分析および化学分析による。

4-1

第4表 溶 接 条 件

TIG 溶 接 (板厚 4mm)										
開 先 形 状	質 別	溶 加 材	パ ス	溶 接		タングステン 電 極 径, mm	溶 接 棒 径, mm	アルゴンガス		備 考
				電 流, A	速 度, mm/min			流 量, l/min	ノズル内径, mm	
I 型	T 4	A	1	280~320	230~270	4.8~6.4	4.2	10~12	15~20	バックিং使用
		B	"	"	"	"	"	"	"	
		C	"	"	"	"	"	"	"	
	T 6	A	"	"	"	"	"	"	"	"
		B	"	"	"	"	"	"	"	
		C	"	"	"	"	"	"	"	

4-2

MIG 溶 接 (板厚 13mm)									
開 先 形 状	質 別	溶 加 材	パ ス	溶 接			電 極 線 径, mm	アルゴン 流 量, l/min	備 考
				電 流, A	電 圧, V	速 度, mm/min			
X 型	T 4	A	2	380~400	23~24	700	1.6	28	バックিং使用
		B	"	350~380	21	"	"	"	
		C	"	370~390	23~25	"	"	"	
	T 6	A	"	370~400	23~24	"	"	"	"
		B	"	340~380	20~21	"	"	"	
		C	"	380~400	23~25	"	"	"	
Y 型	T 4	A	2	360~390	21~25	450~600	1.6	28	バックিং使用
		B	"	360~390	21~23	"	"	"	
		C	"	340~390	21~26	"	"	"	
	T 6	A	"	360~390	21~25	"	"	"	"
		B	"	360~390	21~23	"	"	"	
		C	"	340~390	21~26	"	"	"	

1) 溶接装置は次のとおりである。

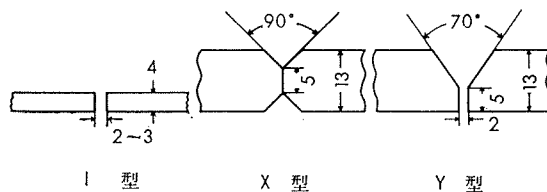
TIG { 交流電源 : KPHM 500
制御装置 : HC-34
トーチ : HW-10,12

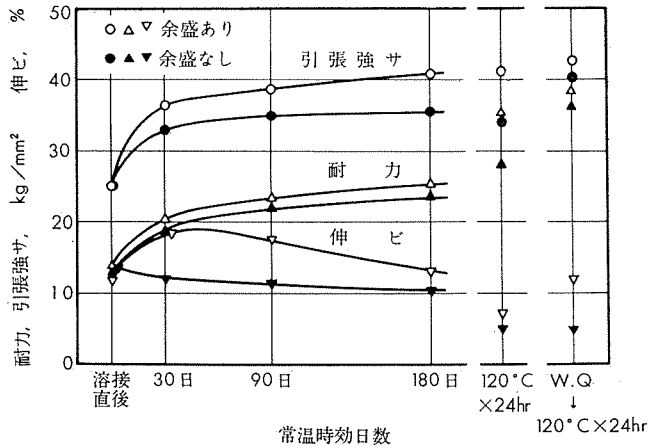
大阪変圧器製

MIG { 直流電源 : FRM-500
制御装置 : SC-43
トーチ : HW-16
キャリジ : CR-63

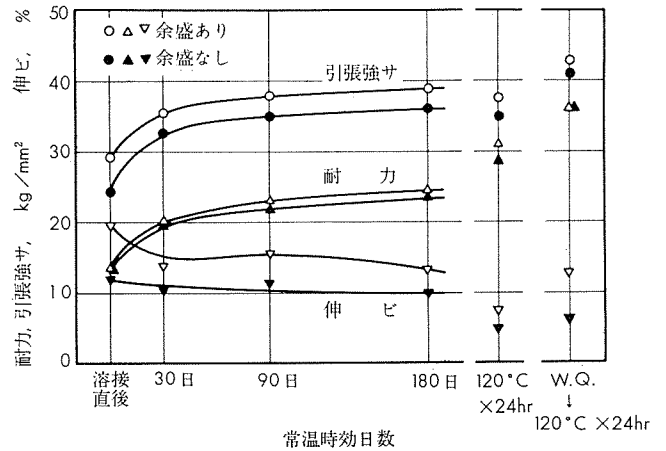
大阪変圧器製

2) 母材の開先形状 I 型, X 型, Y 型は下図の如くである。

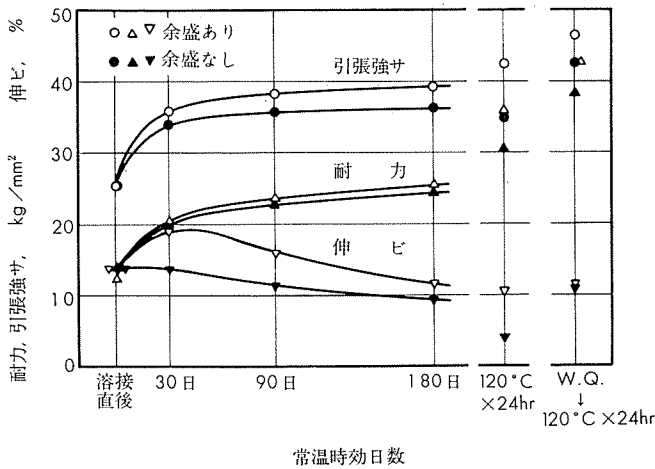




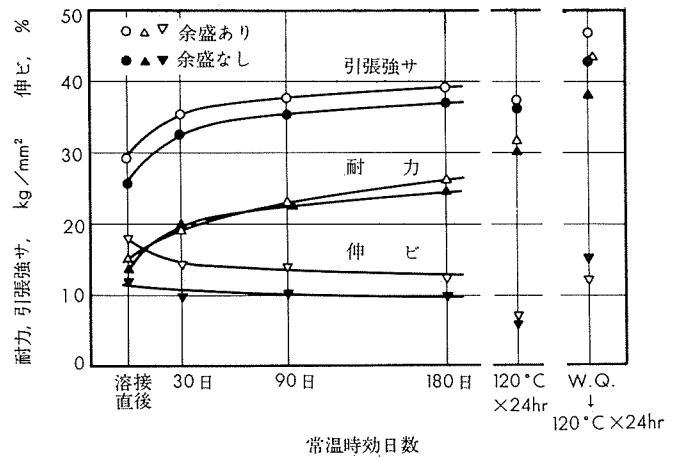
第1図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, I型開先, 溶加材A)



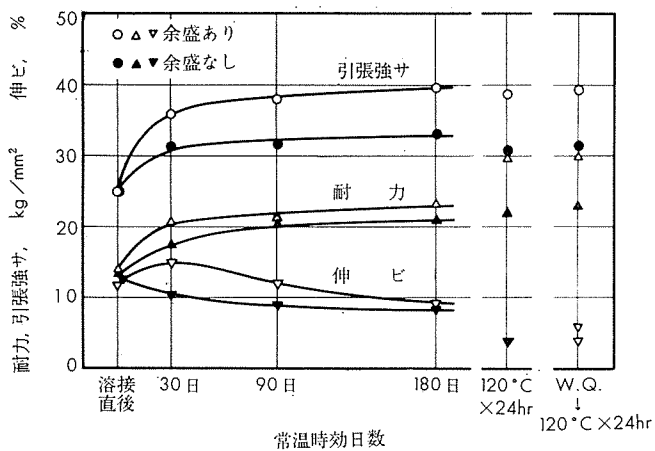
第2図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, I型開先, 溶加材A)



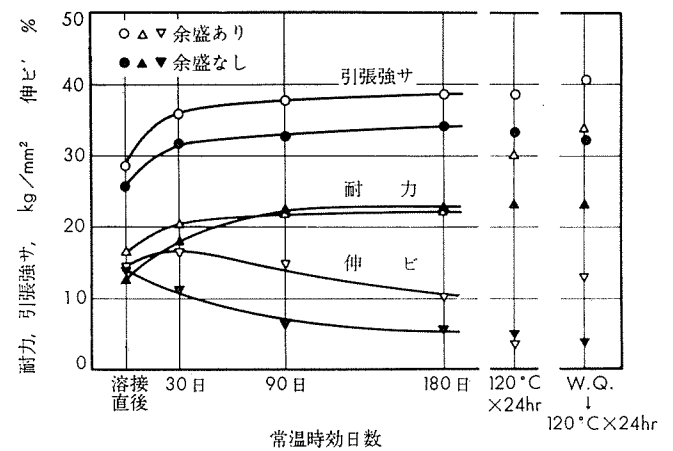
第3図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, I型開先, 溶加材B)



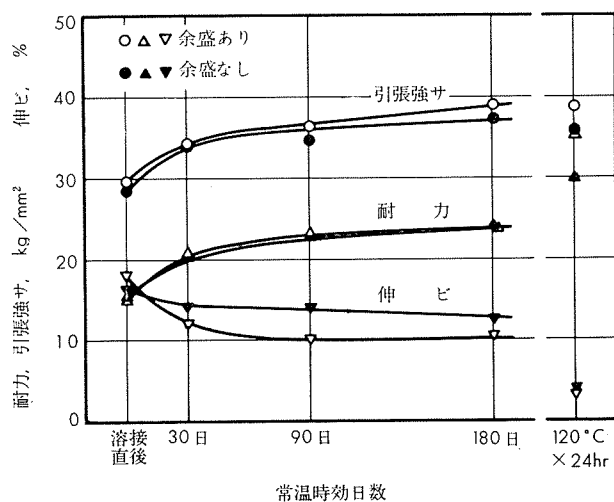
第4図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, I型開先, 溶加材B)



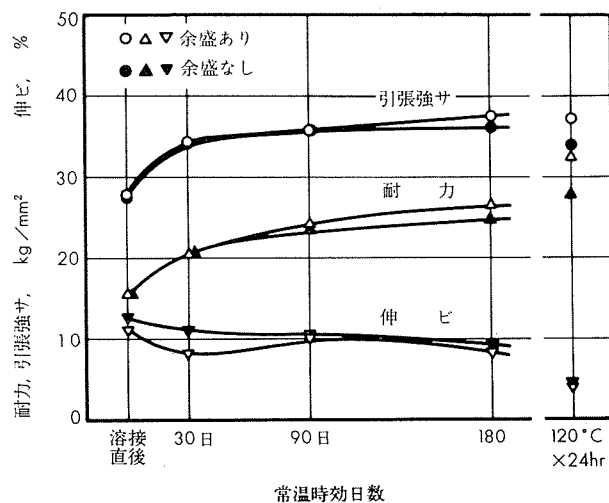
第5図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, I型開先, 溶加材C)



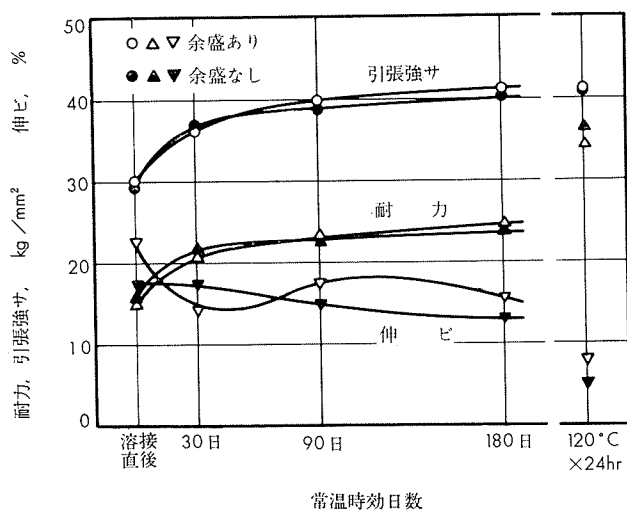
第6図 TIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, I型開先, 溶加材C)



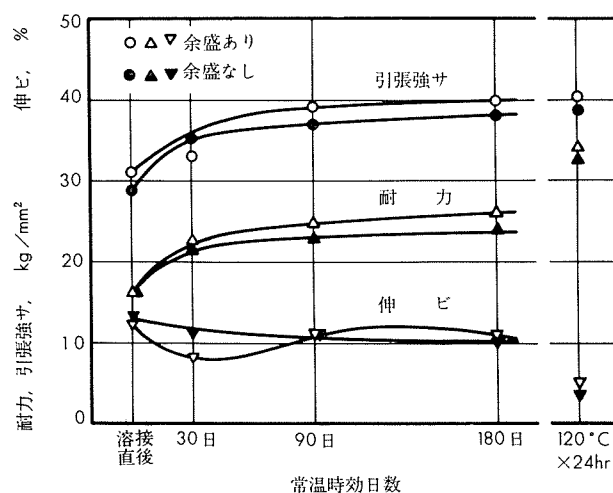
第7図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, X型開先, 溶加材A)



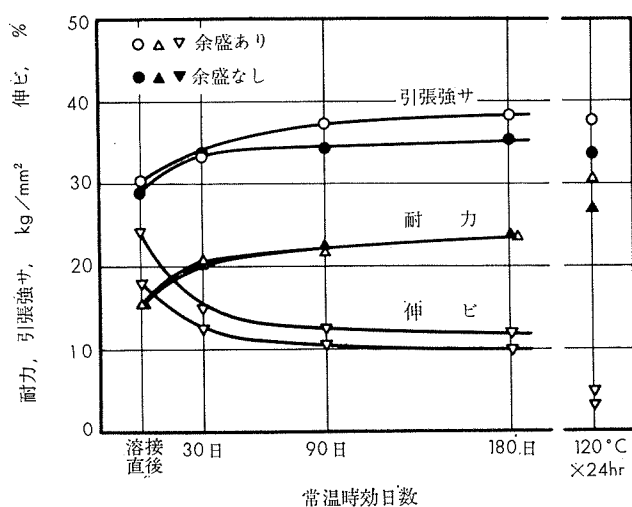
第8図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, X型開先, 溶加材A)



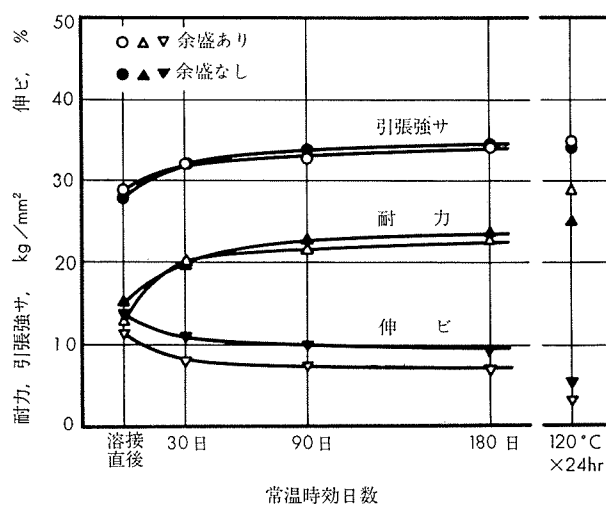
第9図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, X型開先, 溶加材B)



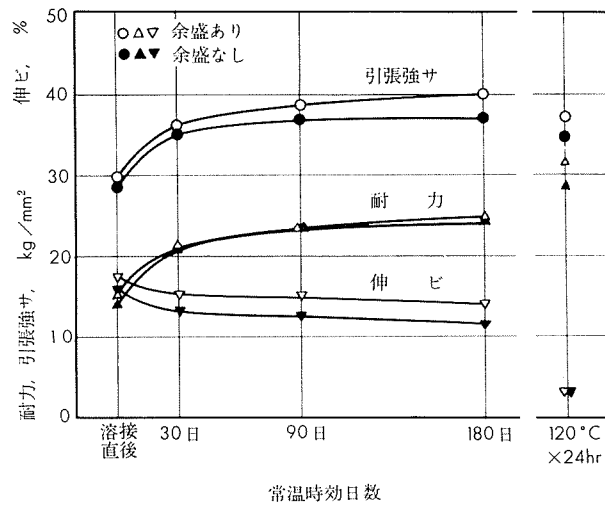
第10図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, X型開先, 溶加材B)



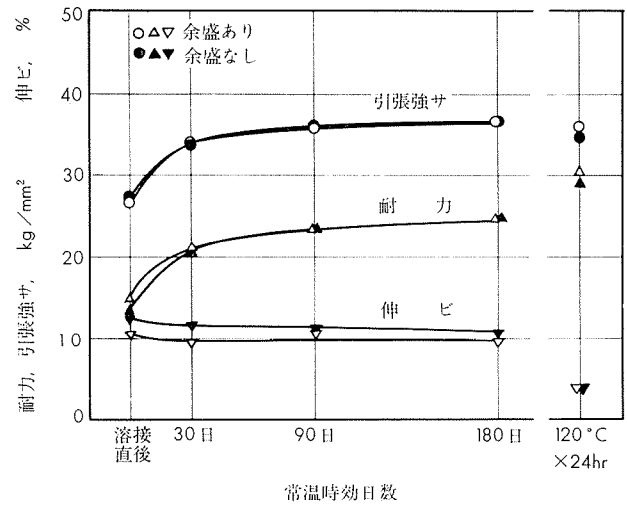
第11図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, X型開先, 溶加材C)



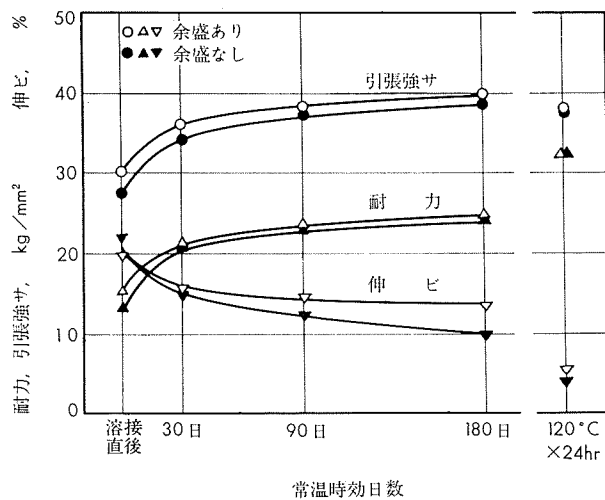
第12図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, X型開先, 溶加材C)



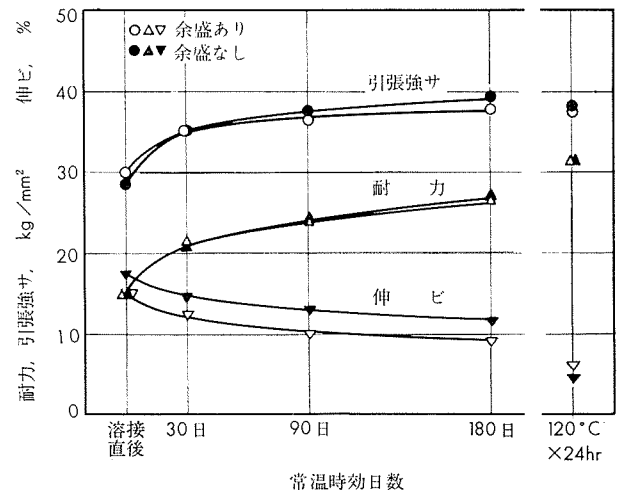
第13図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, Y型開先, 溶加材A)



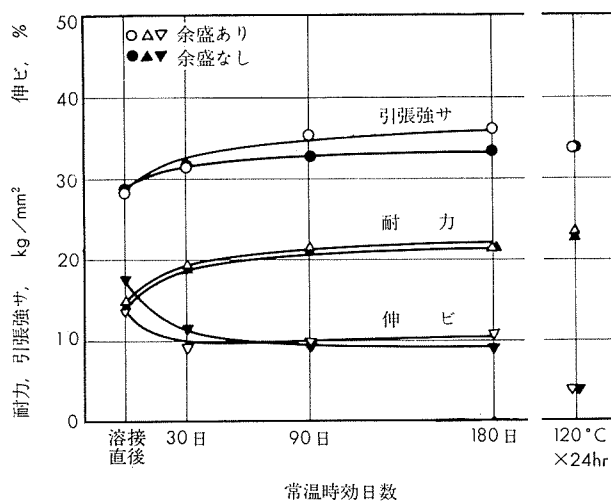
第14図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, Y型開先, 溶加材A)



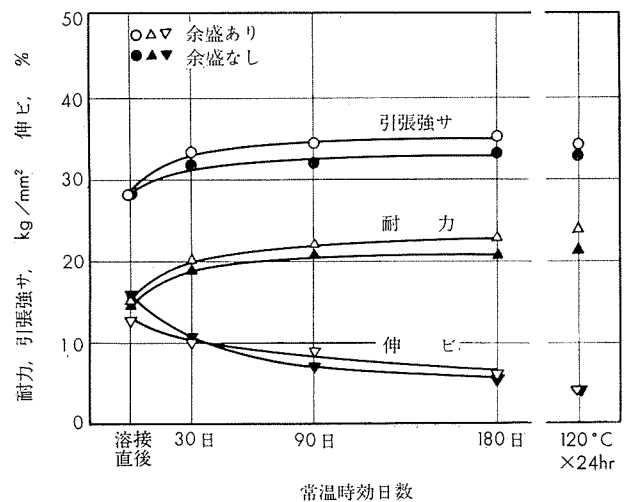
第15図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, Y型開先, 溶加材B)



第16図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, Y型開先, 溶加材B)



第17図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T4, Y型開先, 溶加材C)



第18図 MIG溶接材の強度におよぼす時効の影響
(母材T6, Y型開先, 溶加材C)

第 5 表 TIG, MIG 溶接材の強度 (溶接後 1 カ月常温時効)

5 - 1

TIG 溶 接 (板厚 4mm)									
JIS 5号—余盛のまま									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
I 型	T 4	A	20.5	36.3	19	94.0	母 材		
		B	21.2	36.1	20	93.5	〃		
		C	20.4	35.9	18	93.0	〃		
	T 6	A	20.1	35.7	14	88.5	〃		
		B	19.4	35.7	15	88.5	〃		
		C	20.4	35.7	17	88.5	〃		

JIS 5号—余盛削除									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
I 型	T 4	A	18.8	33.1	12	85.8	溶接金属		
		B	20.1	34.3	14	88.9	〃		
		C	17.8	31.9	11	82.6	〃		
	T 6	A	19.5	32.8	11	81.3	〃		
		B	19.9	32.7	10	81.2	〃		
		C	17.8	31.8	12	78.8	〃		

5 - 2

MIG 溶 接 (板厚13mm)									
JIS 5号—余盛のまま									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
X 型	T 4	A	20.8	35.6	14	97.8	溶接金属		
		B	21.9	36.3	15	99.2	境 界		
		C	20.8	35.6	15	97.7	溶接金属		
	T 6	A	20.5	34.2	10	80.8	〃		
		B	22.5	33.0	8	78.0	境 界		
		C	20.0	31.8	8	75.0	溶接金属		
Y 型	T 4	A	21.3	35.9	15	98.6	〃		
		B	21.2	36.1	16	99.2	〃		
		C	19.6	33.1	11	90.9	〃		
	T 6	A	21.0	34.2	10	80.9	〃		
		B	21.4	35.1	13	83.0	〃		
		C	19.9	33.3	10	78.8	〃		

JIS 5号—余盛削除									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
X 型	T 4	A	20.0	33.8	14	92.9	溶接金属		
		B	21.7	36.9	18	101.4	境 界		
		C	20.0	33.6	13	92.3	溶接金属		
	T 6	A	20.4	33.6	11	79.4	〃		
		B	21.7	35.2	11	83.2	境 界		
		C	19.6	32.2	11	76.1	溶接金属		
Y 型	T 4	A	20.8	34.7	13	95.4	〃		
		B	21.3	35.9	18	98.6	〃		
		C	18.8	31.5	11	86.6	〃		
	T 6	A	20.4	33.6	12	79.4	〃		
		B	20.5	35.0	15	82.8	〃		
		C	18.7	31.4	11	74.2	〃		

- 1) 開先形状 I 型, X 型, Y 型は溶接条件を参照のこと。
 2) 引張方向は圧延方向に直角。
 3) JIS 5号引張試験片の標準距離は 50mm。

第 6 表 TIG, MIG 溶接材の強度 (溶接後 3 カ月常温時効)

6 - 1

TIG 溶 接 (板厚4mm)									
JIS 5号余盛のまま									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
I 型	T 4	A	23.4	38.7	18	100.1	母 材		
		B	23.8	38.4	16	99.5	〃		
		C	22.5	38.0	16	98.6	〃		
	T 6	A	23.1	38.0	16	94.3	〃		
		B	22.9	37.7	14	93.5	〃		
		C	22.1	37.5	15	93.3	〃		

JIS 5号—余盛削除									
開 先	母 材	溶加材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置		
I 型	T 4	A	22.0	35.0	12	90.7	溶接金属		
		B	22.9	36.0	12	93.1	〃		
		C	20.1	31.8	10	82.3	〃		
	T 6	A	21.8	35.1	12	87.1	〃		
		B	22.9	35.9	11	88.6	〃		
		C	22.3	32.6	7	80.8	〃		

6 - 2

MIG 溶 接 (板厚 13mm)									
JIS 5号—余盛のまま									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
X型	T 4		A	22.7	34.6	10	95.0	溶接金属	
			B	23.6	39.6	18	108.8	〃	
			C	21.6	37.1	13	101.9	〃	
	T 6		A	23.9	35.8	10	84.6	〃	
			B	24.9	39.0	11	92.1	〃	
			C	21.5	32.7	8	77.4	〃	
Y型	T 4		A	23.3	38.5	15	105.7	〃	
			B	23.7	37.9	15	104.1	〃	
			C	21.5	35.3	10	96.8	〃	
	T 6		A	23.3	35.4	11	83.7	〃	
			B	23.8	36.0	10	85.1	〃	
			C	21.7	34.2	9	80.9	〃	

JIS 5号—余盛削除									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
X型	T 4		A	22.5	36.4	14	100.0	溶接金属	
			B	22.3	38.6	16	105.9	〃	
			C	22.4	34.2	11	94.0	〃	
	T 6		A	23.3	35.7	12	84.4	〃	
			B	22.8	36.9	12	87.1	〃	
			C	22.7	33.7	11	79.6	〃	
Y型	T 4		A	23.4	36.5	13	100.3	〃	
			B	22.9	37.0	16	101.7	〃	
			C	21.6	32.4	10	89.1	〃	
	T 6		A	23.6	36.0	13	85.0	〃	
			B	23.9	37.3	14	88.1	〃	
			C	20.5	31.7	7	74.9	〃	

- 1) 開先形状 I 型, X型, Y型は溶接条件を参照のこと。
- 2) 引張方向は圧延方向に直角。
- 3) JIS 5号引張試験片の標準距離は50mm。

第 7 表 TIG, MIG 溶接材の強度 (溶接後 120°C×24hr の高温時効)

7 - 1

TIG 溶 接 (板厚 4mm)									
JIS 5号—余盛のまま									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
I 型	T 4		A	34.9	41.4	9	107.3	境 界	
			B	35.9	42.8	12	110.8	母 材	
			C	29.6	38.7	5	100.3	境 界	
	T 6		A	31.1	37.6	8	93.2	母 材	
			B	31.6	37.5	7	93.1	〃	
			C	30.0	38.7	6	95.9	〃	

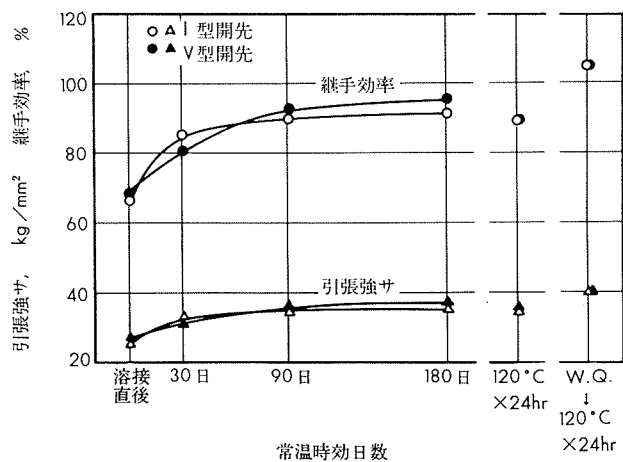
JIS 5号—余盛削除									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
I 型	T 4		A	27.9	34.1	5	88.4	溶接金属	
			B	30.5	35.3	4	91.5	〃	
			C	22.0	30.9	4	80.2	〃	
	T 6		A	28.6	34.7	5	86.0	〃	
			B	30.3	36.4	6	90.4	〃	
			C	23.1	33.3	5	82.7	〃	

7 - 2

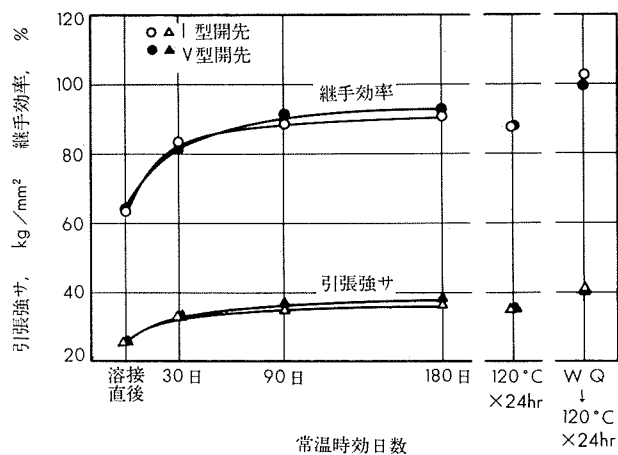
MIG 溶 接 (板厚 13mm)									
JIS 5号—余盛のまま									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
X型	T 4		A	34.1	38.7	3	106.2	境 界	
			B	34.5	40.9	8	112.4	〃	
			C	30.6	37.2	3	102.2	〃	
	T 6		A	32.5	37.1	4	87.7	〃	
			B	34.1	40.2	5	95.0	〃	
			C	38.6	34.7	3	81.9	〃	
Y型	T 4		A	31.2	36.8	4	101.1	〃	
			B	31.9	37.8	6	103.9	〃	
			C	23.3	33.5	4	91.9	〃	
	T 6		A	30.4	35.7	4	84.3	〃	
			B	30.9	37.0	6	87.5	〃	
			C	23.8	33.9	4	80.0	〃	

JIS 5号—余盛削除									
開 形	先 状	母 材 別	溶 加 材	耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸 び, %	継手効率, %	破断位置	
X型	T 4		A	30.0	35.8	4	98.2	溶接金属	
			B	36.5	40.5	5	111.2	〃	
			C	27.1	33.6	5	92.2	〃	
	T 6		A	27.8	33.5	5	80.5	〃	
			B	32.5	38.4	4	90.7	〃	
			C	25.0	34.0	6	85.3	〃	
Y型	T 4		A	28.5	34.7	4	95.2	〃	
			B	32.4	37.5	4	102.9	〃	
			C	22.4	33.4	4	91.8	〃	
	T 6		A	28.8	34.4	4	81.3	〃	
			B	31.1	37.8	5	89.4	〃	
			C	21.1	32.4	4	76.6	〃	

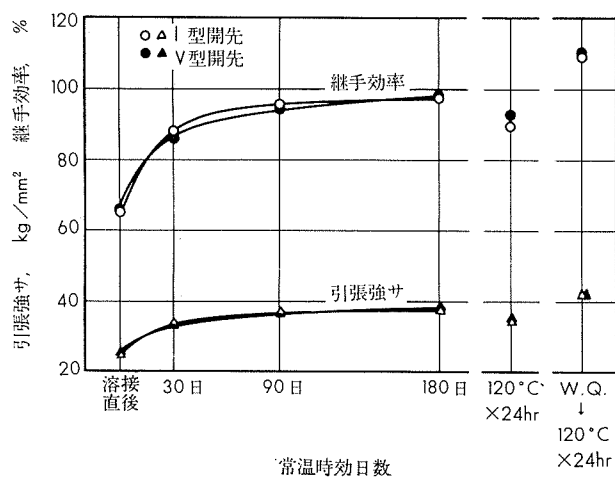
- 1) 開先形状 I 型, X型, Y型は溶接条件を参照のこと。
- 2) 引張方向は圧延方向に直角。
- 3) JIS 5号引張試験片の標準距離は50mm。



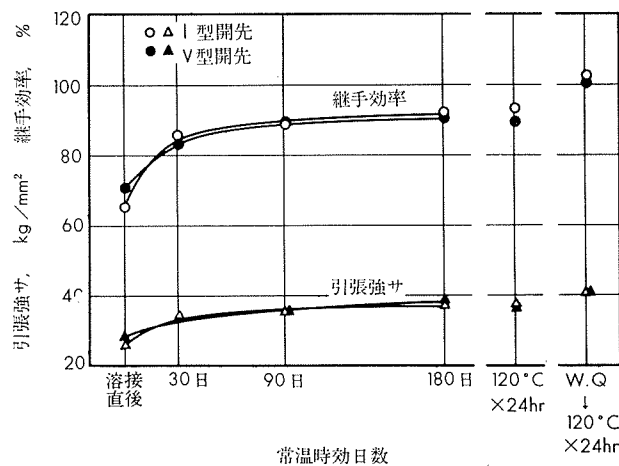
第19図 溶接継手の強度
(溶加材A, 母材T4)



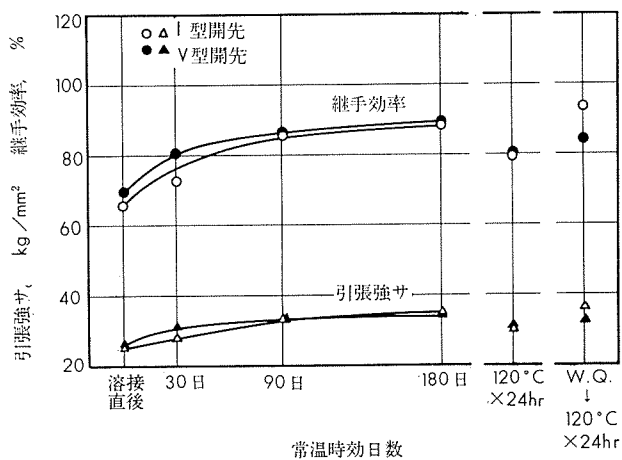
第20図 溶接継手の強度
(溶加材A, 母材T6)



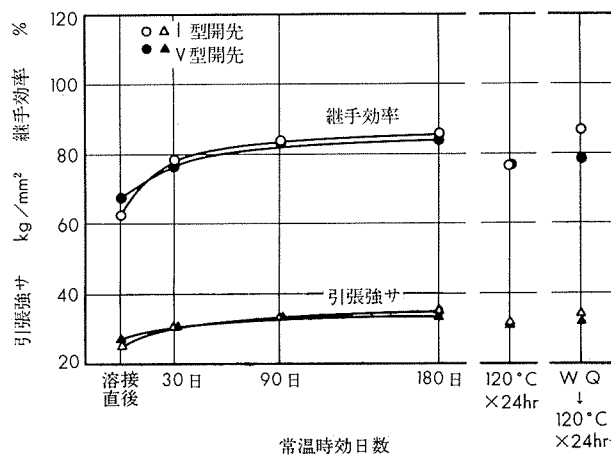
第21図 溶接継手の強度
(溶加材B, 母材T4)



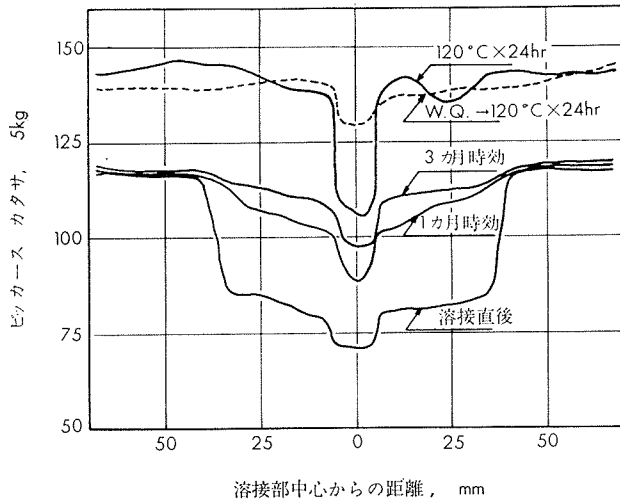
第22図 溶接継手の強度
(溶加材B, 母材T6)



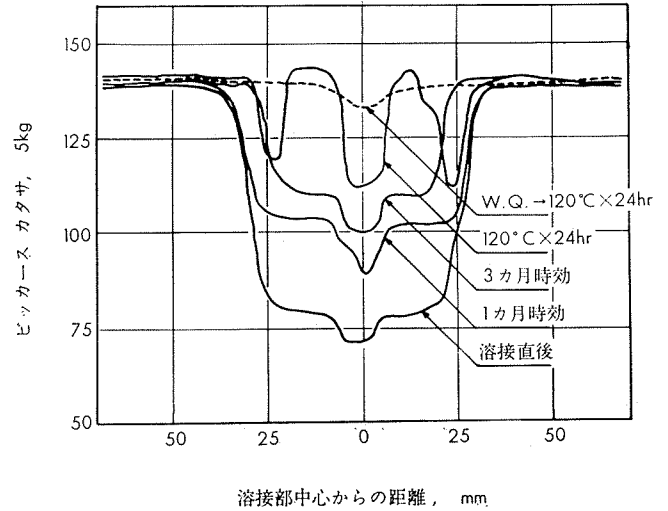
第23図 溶接継手の強度
(溶加材C, 母材T4)



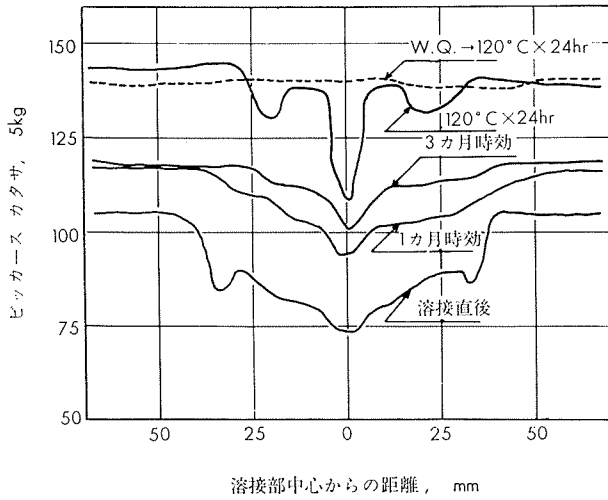
第24図 溶接継手の強度
(溶加材C, 母材T6)



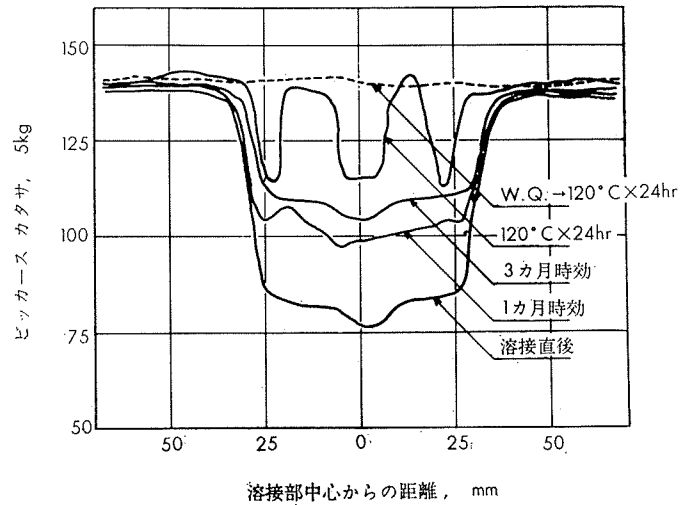
第25図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T4, I型開先, 溶加材A)



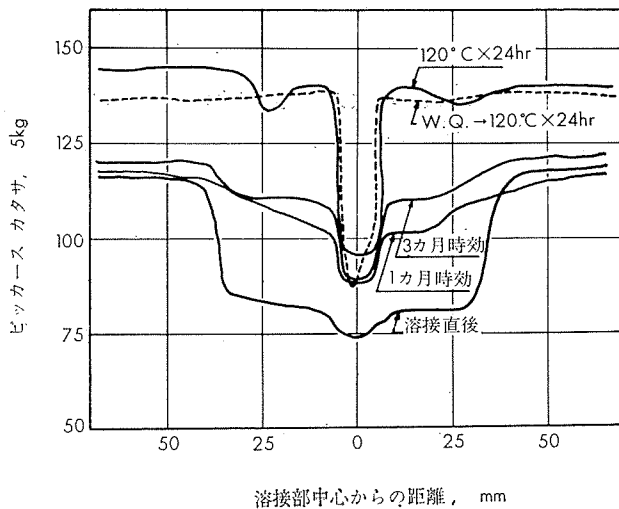
第26図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T6, I型開先, 溶加材A)



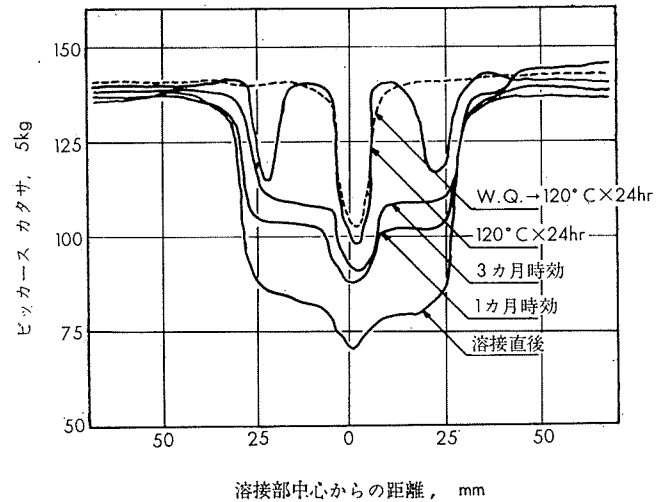
第27図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T4, I型開先, 溶加材B)



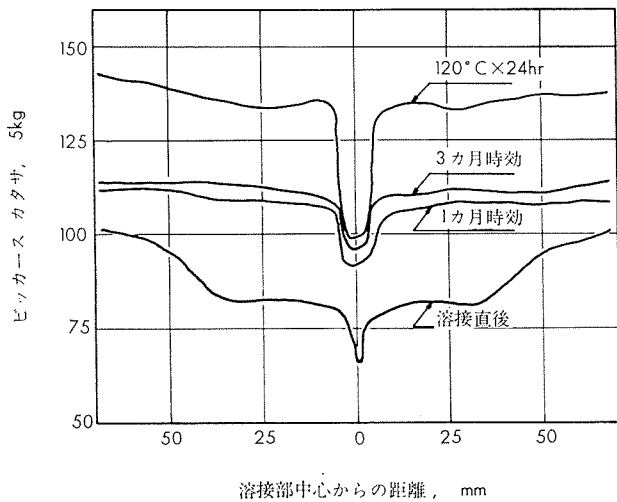
第28図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T6, I型開先, 溶加材B)



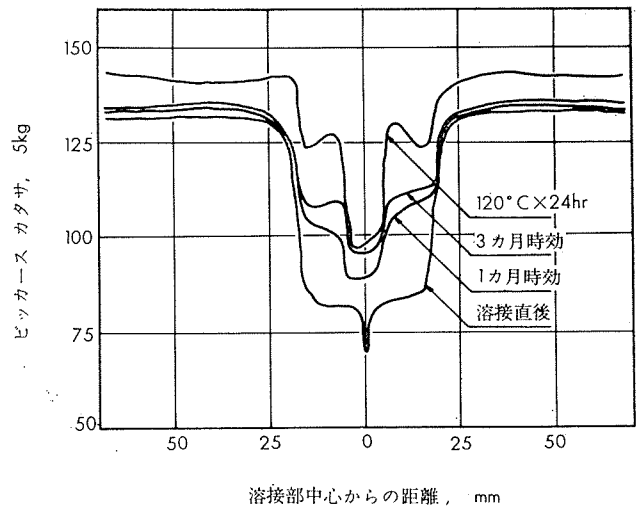
第29図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T4, I型開先, 溶加材C)



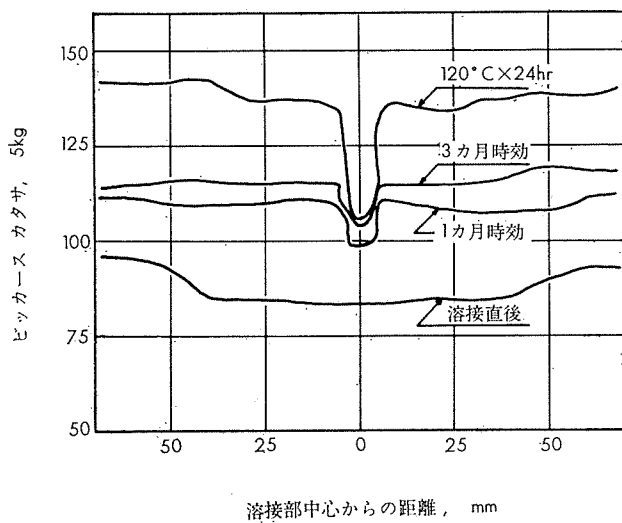
第30図 TIG 溶接材のカタサ分布
(母材T6, I型開先, 溶加材C)



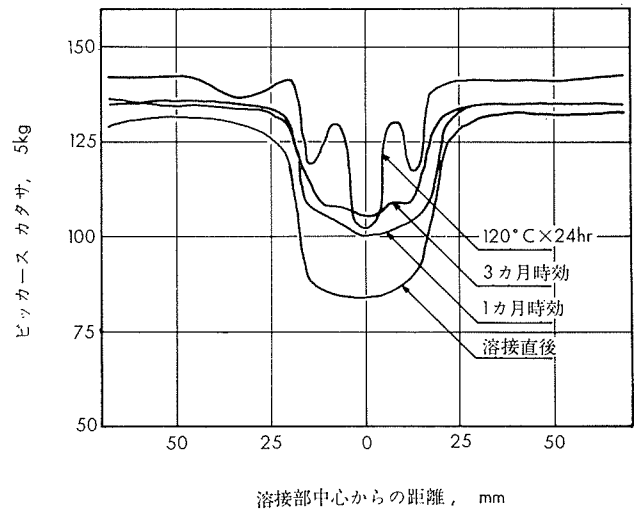
第31図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, X型開先, 溶加材 A)



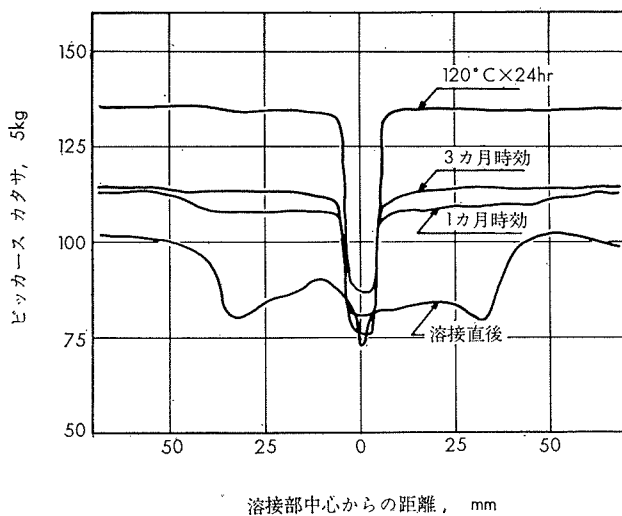
第32図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, X型開先, 溶加材 A)



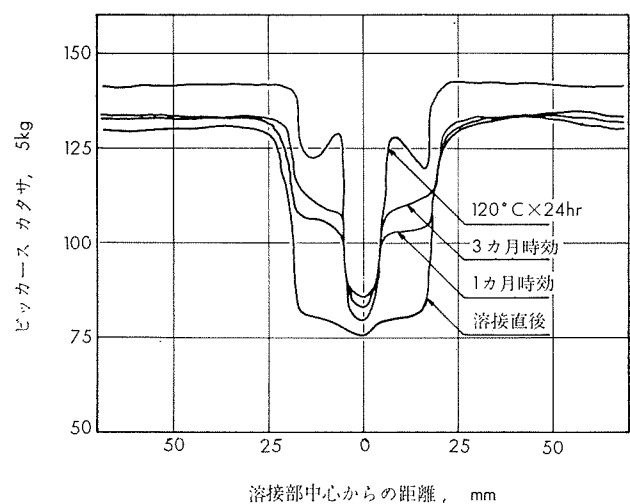
第33図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, X型開先, 溶加材 B)



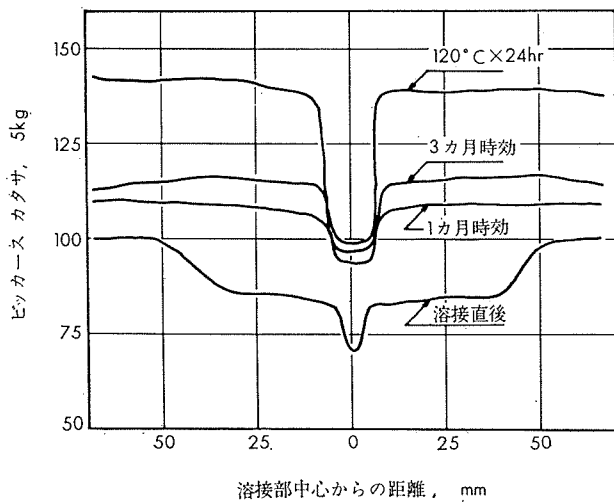
第34図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, X型開先, 溶加材 B)



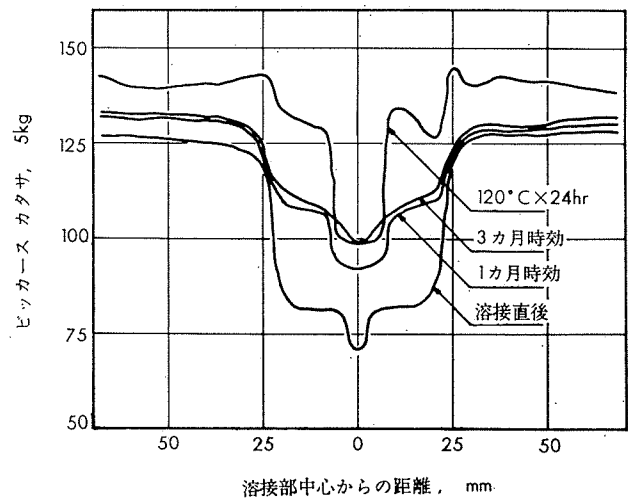
第35図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, X型開先, 溶加材 C)



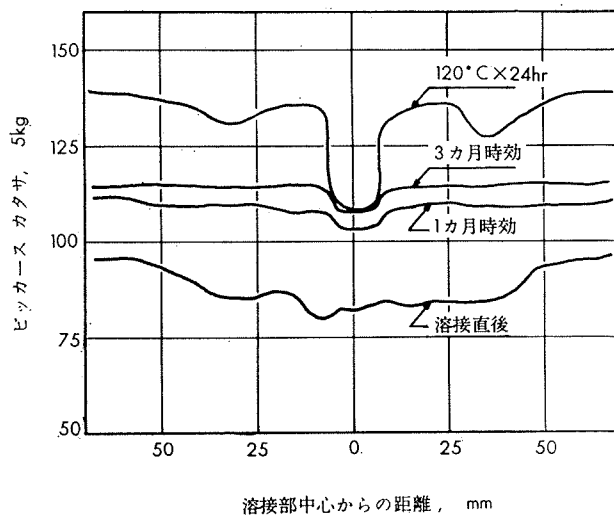
第36図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, X型開先, 溶加材 C)



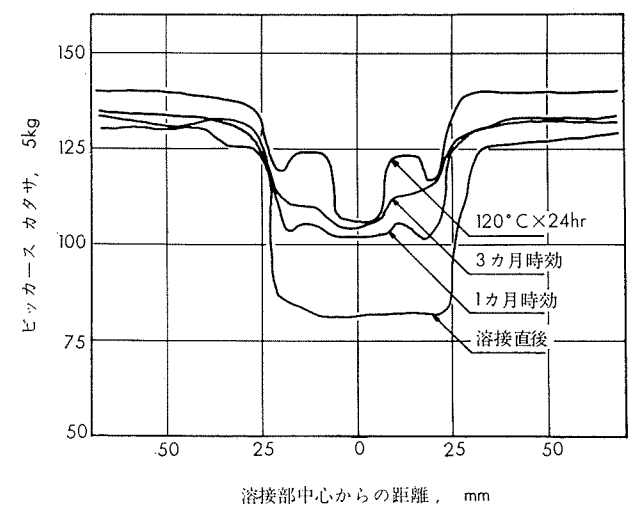
第37図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, Y型開先, 溶加材 A)



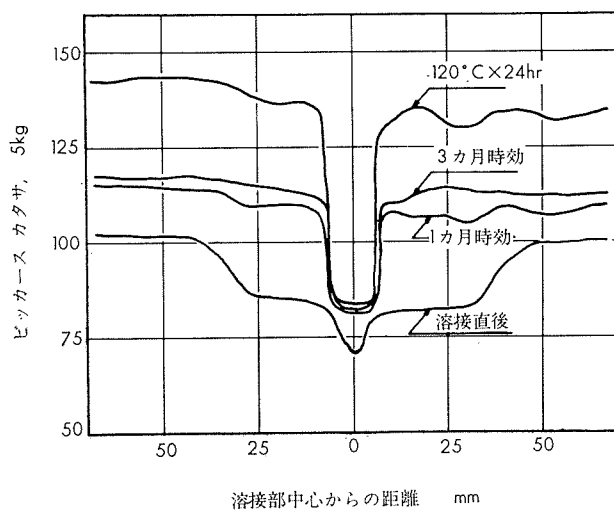
第38図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, Y型開先, 溶加材 A)



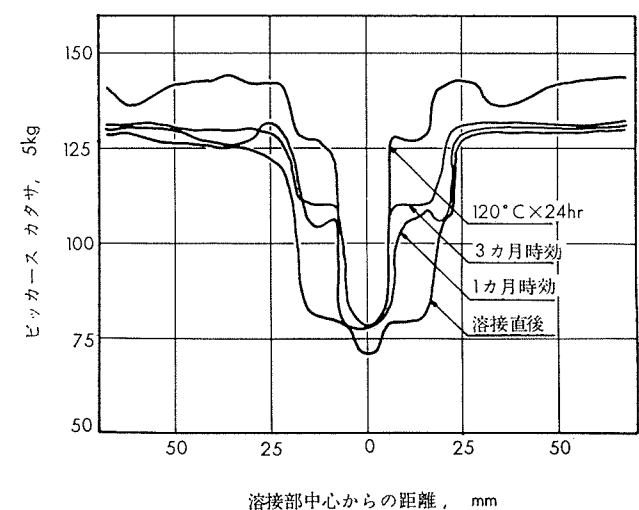
第39図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, Y型開先, 溶加材 B)



第40図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, Y型開先, 溶加材 B)



第41図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T4, Y型開先, 溶加材 C)



第42図 MIG 溶接材のカタサ分布
(母材 T6, Y型開先, 溶加材 C)

第8表 溶接金属の化学成分

溶 接 方 法	溶 加 材	化 学 成 分, %	
		Zn	Mg
TIG	A	3.90	1.83
	B	4.24	1.91
	C	2.76	2.88
MIG	A	3.65	1.77
	B	4.26	1.89
	C	1.49	3.93

- 1) TIG, MIG 溶接材より, 溶接金属全体を切り出し化学分析した。
 2) TIG 溶接の結果は, 開先形状 I 型および Y 型の平均である。

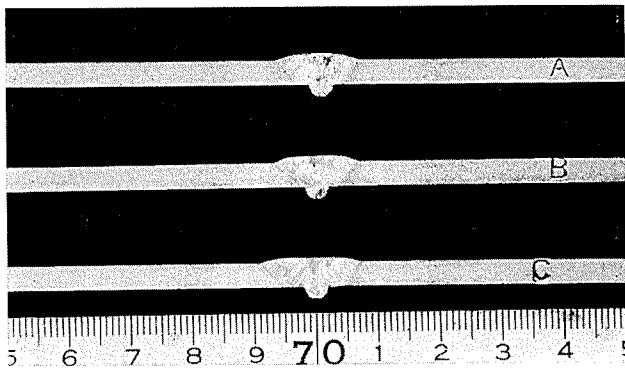


写真1 TIG 溶接部の肉眼組織 (I型開先)

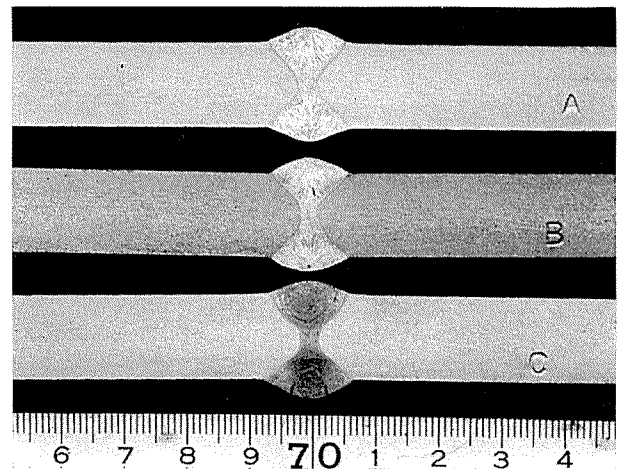


写真2 MIG 溶接部の肉眼組織 (X型開先)

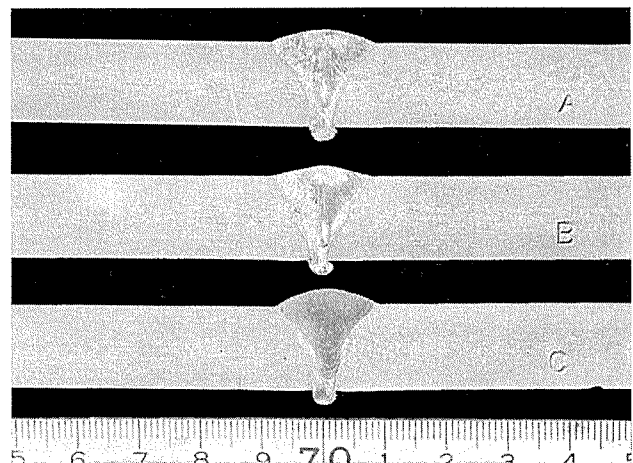


写真3 MIG 溶接部の肉眼組織 (Y型開先)

5. お わ り に

溶接構造用アルミニウム合金 ZG43 の溶接強度および溶接性について記述した。緒言にも記したごとく, 本系合金は常温時効性に富み, 従って溶接熱影響によって軟化した固溶域および溶接金属は, その後の常温時効あるいは高温時効で著しく強度を回復し, かなりの高強度に達する。また, 本合金は溶接性, 耐食性, 耐応力腐食割れ, 疲労強度にも優れており, 溶接構造材としての十分な性質を具備している。

一方, 溶加材に関しては A, B および 5356 いずれでもよい。“余盛のまま”にて実用に供される時は, 強度的には 5356 で充分である。また複雑な構造物で十分な溶接性が要求される時は, 5356 を用いる方が好ましい。溶接後“余盛削除”にて使用される時は, 溶接強度の点より B を用いるのが好ましい。

本報での溶接強度は, すべて引張試験片の標点距離を 50 mm とした場合である。軽金属協会発行の「アルミニウム建築マニュアル」では標点距離を 250 mm としており, この点は, 注意を要する。一般的に標点距離が大きければ高い耐力が得られる。従って ZG43 の場合も, 標点距離を 250 mm とし耐力を求めた時は, 更に高い値が得られる。

文 献

- 1) P. Brenner : Aluminium, 37 (1961), 633
- 2) E. Wauschkuhn : Metall, 19 (1965), H. 3, 244
- 3) K. P. Mudrack : Schweis. u. Schneid. 12 (1960), H. 2, 45
- 4) J.G. Young : Light Metals, 26 (1963), Nov., 47
- 5) H. Hug : Unidur, Schweizerische Aluminium AG
- 6) R. Develay, M. Croutzeilles : Revue de Métallurgie, 59 (1962), 349
- 7) I. Taylor : Metal Progress, 17 (1963), Nov., 74
- 8) 杉山, 福井 : 社内研究報告, K65-7, K65-8 (1965)
- 9) Materials in Design Engg., 59-2, 1964
- 10) 杉山, 福井 : 社内研究報告, K65-16, K65-17 (1965)
- 11) 軽金属溶接技術会 : 溶接構造用強力アルミニウム合金の開発
特別委員会報告
- 12) 軽金属研究会 : 1964 年春期大会
- 13) 馬場, 杉山 : 軽金属, 14 (1964), 371
- 14) 竹内, 田中 : 本誌, 6 (1965)
- 15) 杉山, 福井 : 社内研究報告, K65-18 (1965)
- 16) 杉山, 福井 : 溶接学会 1965 年秋期大会発表の予定。

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

竹 内 勝 治

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET (6-4.1)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

1) 2018-T6 押出棒

第1表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2018-T6	JIS H4131	3.5~4.5	0.45~ 0.9	1.7~2.3	<0.9	<1.0	≤0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試 材	4.34	0.67	2.19	0.58	0.23	0.02	0.01	0.01	0.01	残

第2表 機 械 的 性 質

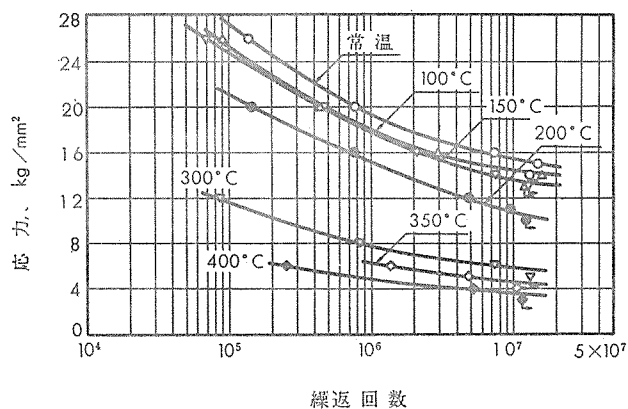
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真切断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ビッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール
2018-T6	18	510°C×1hr湯冷後	(>28)	(>38)	(-)	(>10)	(-)	(>100)	(-)	(-)
		170°C×12hr空 冷	31.4	40.7	48.5	12	—	117	142	76

- 1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。 2) () 内は JIS H4131 の規格値 (鍛造品) を示す。
3) 高温引張性質は、本誌, 6 (昭40), 2, 42 参照。

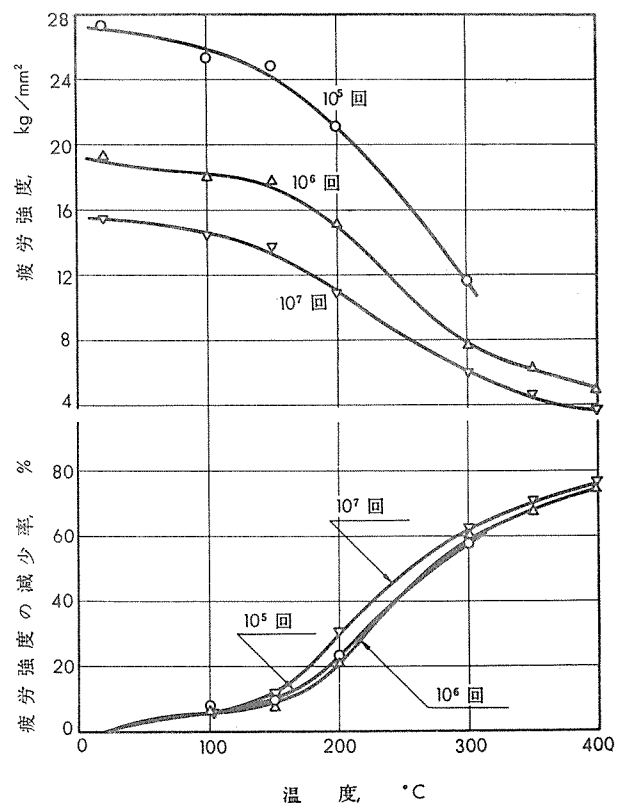
第3表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		27.3	19.3	15.4
100		25.3	18.0	14.4
150		24.8	17.8	13.7
200		21.1	15.2	10.8
300		11.6	7.7	5.9
350		—	6.3	4.6
400		—	4.9	3.6

- 1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型(3000rpm)による。試験片直径は8mmφ。
2) 実験は試験片が所要温度に到達後1hr無負荷運転した後、負荷した。以降に示す各高温疲労強度の測定条件も同様である。



第1図 2018-T6 押出棒のS-N曲線



第2図 2018-T6 押出棒の温度と疲労強度の関係



TECHNICAL DATA SHEET (6-4.2)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

2) 2018-T6 鍛造棒

第4表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2018-T6	JIS H4131	3.5~4.5	0.45~0.9	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試 材	4.21	0.89	2.07	0.54	0.18	痕 跡	痕 跡	0.01	0.04	残

第5表 機 械 的 性 質

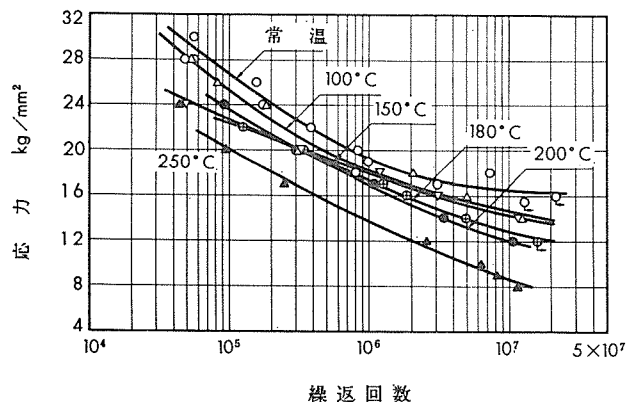
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝 撃 値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	真断強サ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
2018 T6	18	515°C×1hr 湯冷後	(>28)	(>38)	(-)	(>10)	(-)	(>100)	(-)	(-)
		180°C×10hr 空 冷	31.4	42.1	54.9	14	25	112	—	1.3

1) 詳細は本誌, 3 (昭37), 2, 54 参照。 2) () 内は JIS H4131 の規格値を示す。

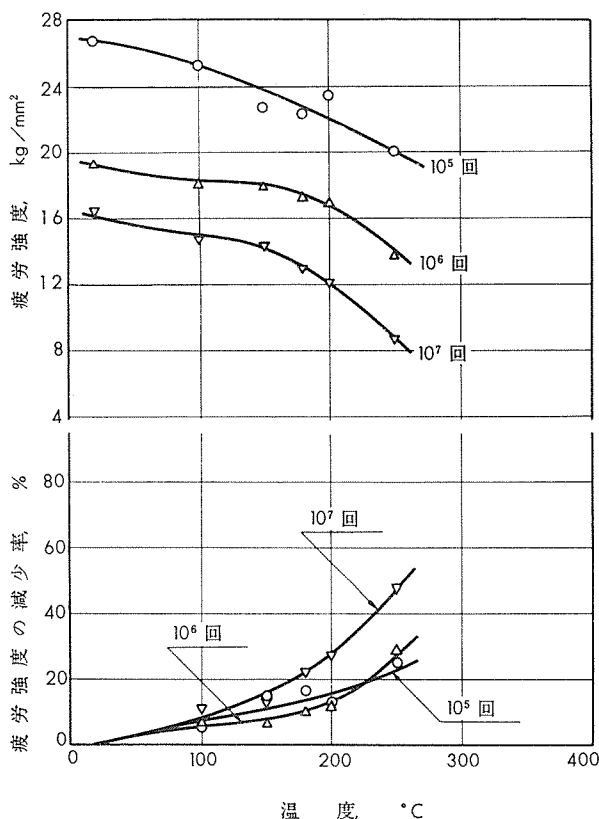
第6表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 ℃	驗 度, mmφ	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		26.8	19.4	16.5
100		25.3	18.2	14.7
150		22.8	18.0	14.3
180		22.4	17.4	12.9
200		23.5	17.0	12.1
250		20.1	13.8	8.7

1) 高温小野式疲労試験機N型(3000rpm)による。試験片直径は8mmφ。
2) 詳細は本誌, 3 (昭37), 2, 54 参照。



第3図 2018-T6 鍛造棒のS-N曲線



第4図 2018-T6 鍛造棒の温度と疲労強度の関係



TECHNICAL DATA SHEET

(6-4.3)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

3) 2218-T6 押出棒

第7表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2218-T6	JIS H4131	3.5~4.5	1.2~1.8	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	4.34	1.51	2.05	0.81	0.23	0.03	痕 跡	0.01	0.05	残

第8表 機 械 的 性 質¹⁾

材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3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 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
2218-T6	18	510°C×1hr湯冷後 170°C×12hr空 冷	(>28)	(>38)	(—)	(>10)	(—)	(>100)	(—)	(—)
			33.0	40.9	—	11	—	131	—	0.6

1) 詳細は本誌, 3 (昭37), 2, 54 参照。

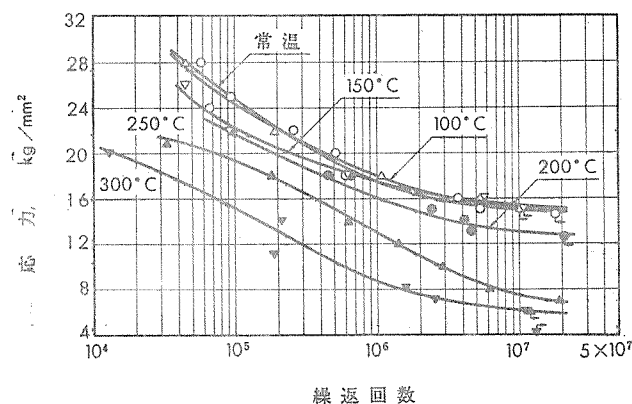
2) () 内は JIS H4131 の規格値 (鍛造品) を示す。

第9表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

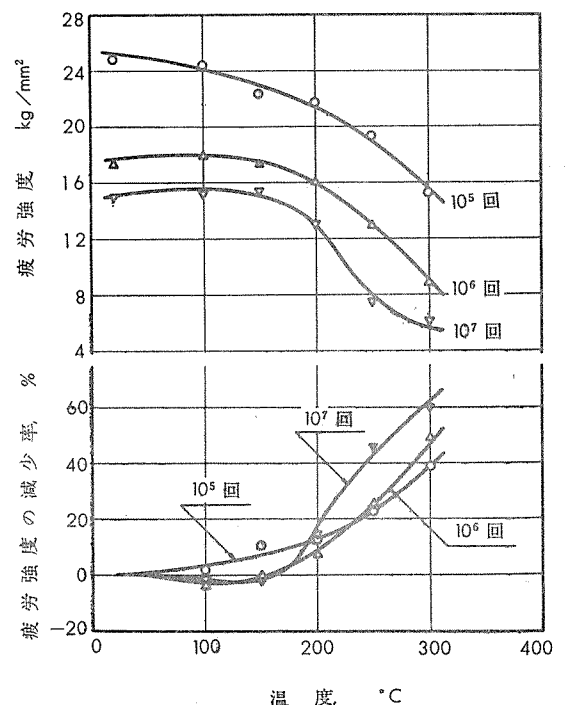
試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		24.8	17.4	15.0
100		24.4	18.0	15.2
150		22.3	17.4	15.4
200		21.7	16.1	13.0
250		19.3	13.0	7.5
300		15.2	8.9	6.1

1) Krouse型高速度高温疲労試験機(5000rpm)による。試験片直径は 8mmφ。

2) 詳細は本誌, 3 (昭37), 2, 54 参照。



第5図 2218-T6 押出棒のS-N曲線



第6図 2218-T6 押出棒の温度と疲労強度の関係

(昭和40年10月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

TECHNICAL DATA SHEET (6-4.4)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

4) 2218-T7 鍛造棒

第10表 化学成分

材 質		化 学 成 分 %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2218-T7	JIS H4131	3.5~4.5	1.2~1.8	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	4.01	1.42	2.10	0.80	0.31	0.01	痕 跡	0.01	0.03	残

第11表 機械的性質

材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3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 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
2218-T7	20	510°C×4hr 湯冷後	(>20.4)	(>26.7)	(—)	(>8)	(—)	(>85)	(—)	(—)
		240°C×7hr 空 冷	30.6	36.6	43.9	10	23	95	63	0.8

1) 試験片は JISZ2201, 4号試験片。

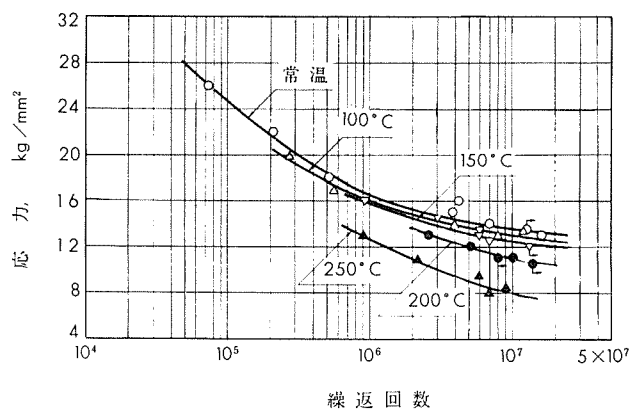
2) ()内は SAE J457b の規格値を示す。

3) 高温引張性質は、本誌、6 (昭40), 2, 45 参照。

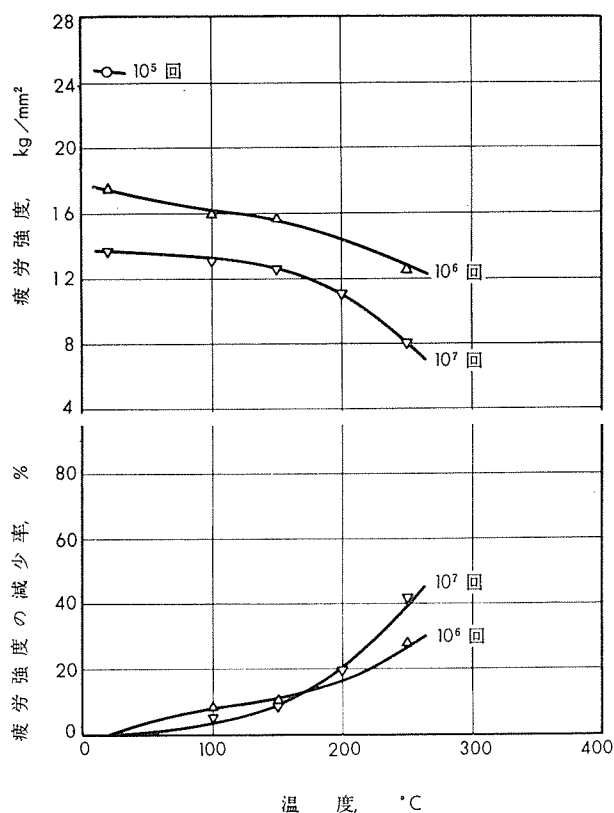
第12表 高温疲労強度¹⁾

試 温 °C	験 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁶ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		24.7	17.5	13.6
100		—	16.0	13.0
150		—	15.7	12.5
200		—	—	11.0
250		—	12.6	8.0

1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型(3000rpm)による。試験片直径は 8mmφ。



第7図 2218-T7 鍛造棒のS-N曲線



第8図 2218-T7 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

(昭和40年10月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

5) 4032-T6 鍛造棒

第13表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %									
		Si	Mg	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
4032-T6	JIS H4131	11.0~13.5	0.8~1.3	0.5~1.3	0.5~1.3	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試 材	12.53	1.21	1.03	0.87	0.61	0.05	—	0.02	0.07	残

第14表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
4032-T6	20	510°C×1hr 湯冷後	(>29)	(>36)	(—)	(>5)	(—)	(>115)	(—)	(—)
		170°C×10hr 空 冷	30.9	36.6	39.6	6	11	117	73	0.4

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

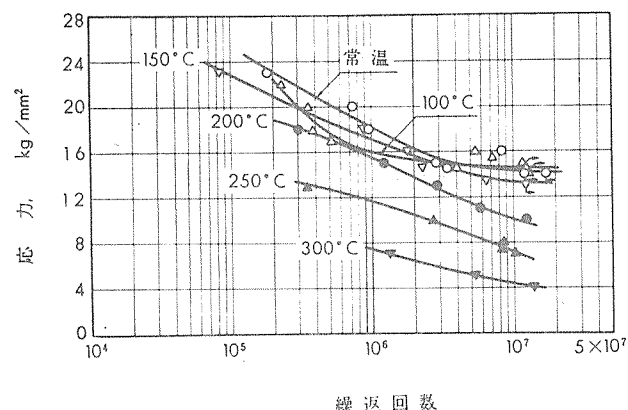
2) ()内は JIS H4131 の規格値を示す。

3) 高温引張性質は、本誌, 6 (昭40), 2, 47 参照。

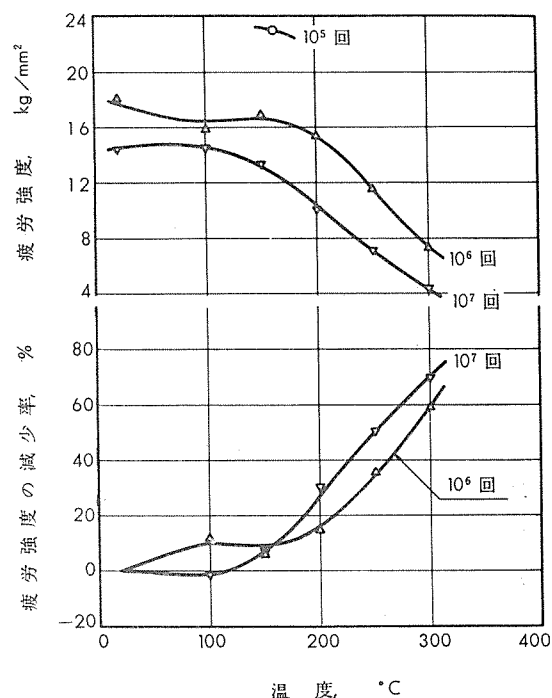
第15表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 度 °C,	疲 勞 強 度, kg/mm ²	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温	—	—	18.1	14.3
100	—	—	15.9	14.5
150	23.0	17.0	13.3	—
200	—	15.4	10.0	—
250	—	11.6	7.1	—
300	—	7.4	4.4	—

1) 高温小野式疲勞試験機Ⅱ型(3000rpm)による。試験片直径は 8mmφ。



第9図 4032-T6 鍛造棒のS-N曲線



第10図 4032-T6 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

6) Hiduminium RR55 鍛造棒

第16表 化学成分

材 質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR55	B.S. 1472, HF12	1.8~2.8	0.6~1.2	0.6~1.4	0.5~1.3	0.6~1.2	<0.5	<0.3	<0.2	残
	試 材	2.66	0.99	0.70	1.23	1.03	0.29	0.01	0.03	残

第17表 機械的性質

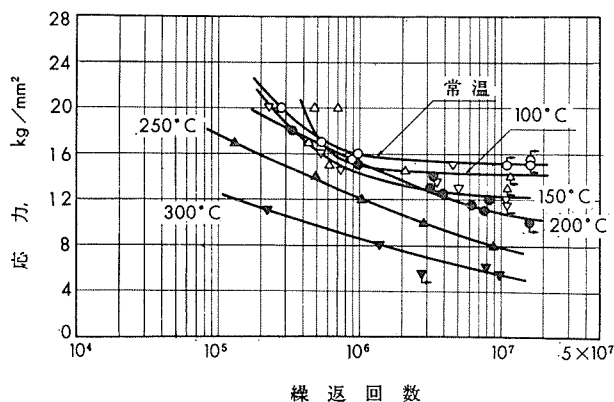
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
Hiduminium RR55	20	530°C×4hr 湯冷後 180°C×10hr 空 冷	(-) 34.0	(>39.4) 44.7	(-) 52.8	(>8) 15	(-) 21	(-) 127	(-) 79	(-) 1.4

- 1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。 2) () 内はB.S. 1472, HF12-WP の規格値を示す。
 3) 0.1%の耐力は 29.9kg/mm² が規格値であり、試材の値は 32.2kg/mm² である。
 4) 高温引張性質は、本誌、6 (昭40), 2, 49 参照。

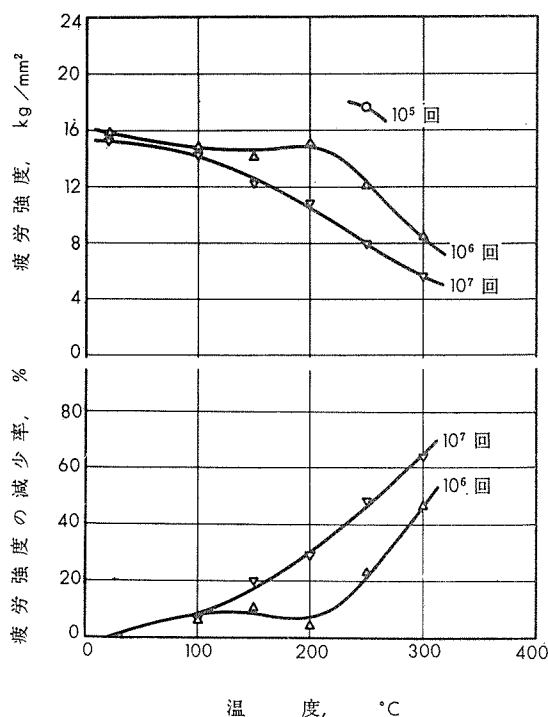
第18表 高温疲労強度¹⁾

試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温	—	15.9	15.2
100	—	14.9	14.2
150	—	14.2	12.2
200	—	15.2	10.8
250	17.6	12.2	7.9
300	—	8.5	5.6

- 1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型 (3000 rpm)による。試験片直径は 8mmφ。



第11図 Hiduminium RR55 鍛造棒のS-N曲線



第12図 Hiduminium RR55 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

7) Hiduminium RR56鍛造棒

第19表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Ti	Mn	Zn	Al
Hiduminium RR56	D.T.D.130A	1.8~2.5	0.65~1.2	0.6~1.4	0.55~1.25	0.6~1.2	0.05~0.15	<0.2	<0.2	残
	試 材	2.07	0.84	1.00	0.64	0.90	0.12	0.02	0.04	残

第20表 機 械 的 性 質

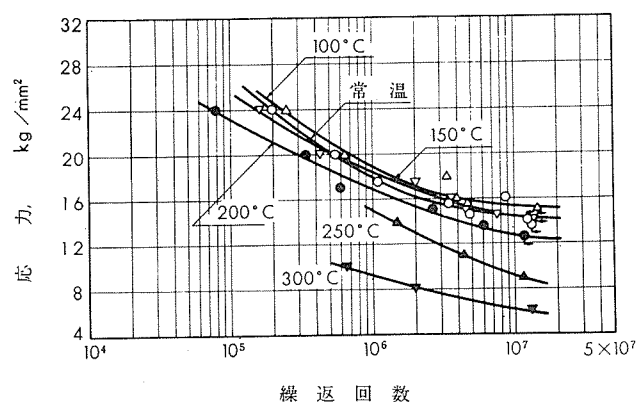
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ ー		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真切断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
Hiduminium RR56	20	530°C×5hr 湿冷後	(-)	(>42.5)	(-)	(>10)	(-)	(-)	(-)	(-)
		175°C×15hr 空冷	36.1	44.9	56.3	14	23	119	77	1.8

- 1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。 2) ()内は D.T.D.130A-WP の規格値を示す。
 3) 0.1%の耐力は 33.1kg/mm² が規格値であり、試材の値は 34.1kg/mm² である。
 4) 高温引張性質は、本誌、6 (昭40), 2, 50 参照。

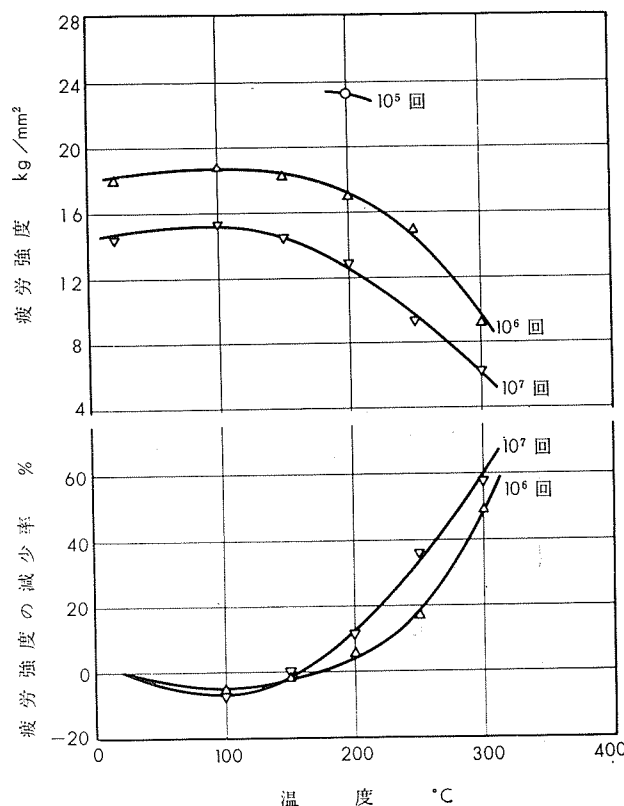
第21表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 ℃	驗 度, ℃	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		—	18.0	14.4
100		—	18.9	15.3
150		—	18.3	14.4
200		23.2	17.0	12.8
250		—	15.0	9.3
300		—	9.2	6.2

- 1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型 (3000 rpm)による。試験片直径は 8mmφ。



第13図 Hiduminium RR56 鍛造棒の S-N 曲線



第14図 Hiduminium RR56 鍛造棒の温度と疲労強度の関係



TECHNICAL DATA SHEET

(6-4.8)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

8) Hiduminium RR57 鍛造棒

第22表 化 学 成 分

材 質	化 学 成 分, %								
	Cu	Mn	Ti	Mg	Si	Fe	Ni	Zn	Al
Hiduminium RR57	6.30	0.27	0.14	0.01	0.17	0.57	<0.01	0.05	残

第23表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真切断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
Hiduminium RR57	20	535°C×15hr湯冷後 215°C×15hr空 冷	25.4	39.1	46.5	11	20	104	61	21

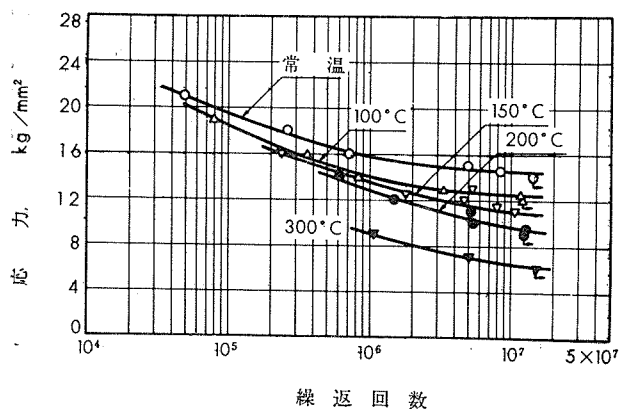
1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) 高温引張性質は、本誌6(昭40), 2, 51 参照。

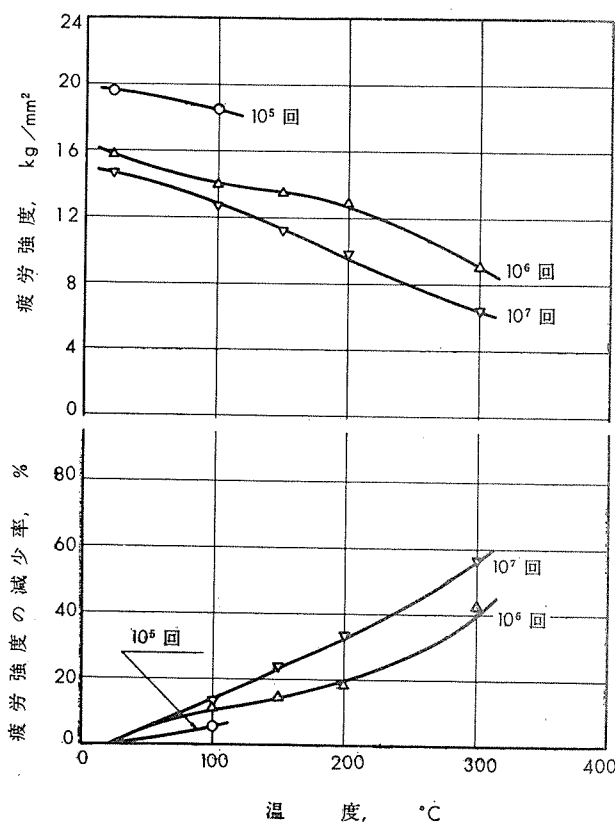
第24表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温	19.6	15.8	14.5
100	18.5	14.0	12.6
150	—	13.5	11.1
200	—	12.9	9.7
300	—	9.1	6.4

1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型(3000rpm)による。試験片直径は 8mmφ。



第15図 Hiduminium RR57 鍛造棒のS-N曲線



第16図 Hiduminium RR57 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

(昭和40年10月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

9) Hiduminium RR58 鍛造棒

第25表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分								
		Cu	Mg	Ni	Fe	Si	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR58	D.T.D.731A	1.8~2.7	1.2~1.8	0.8~1.4	0.9~1.4	<0.25	<0.2	<0.2	<0.1	残
	試 材	2.27	1.67	1.15	0.99	0.11	0.01	0.14	0.05	残

第26表 機 械 的 性 質

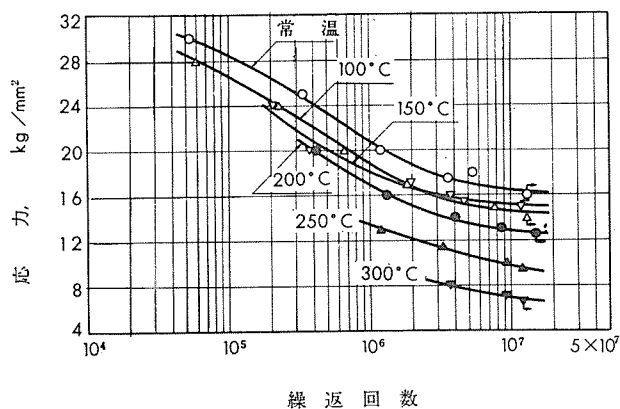
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真切断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
Hiduminium RR58	20	530°C×24hr湯冷後 200°C×20hr空 冷	(-) 37.4	(>44.1) 44.4	(-) 52.3	(>6) 9	(-) 22	(-) —	(-) —	(-) 1.2

- 1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。 2) ()内は D.T.D. 731A-WP の規格値を示す。
 3) 0.1%の耐力は 33.1kg/mm² が規格値であり、試材の値は 35.8kg/mm² である。
 4) 高温引張性質は、本誌、6 (昭40), 2, 52 参照。

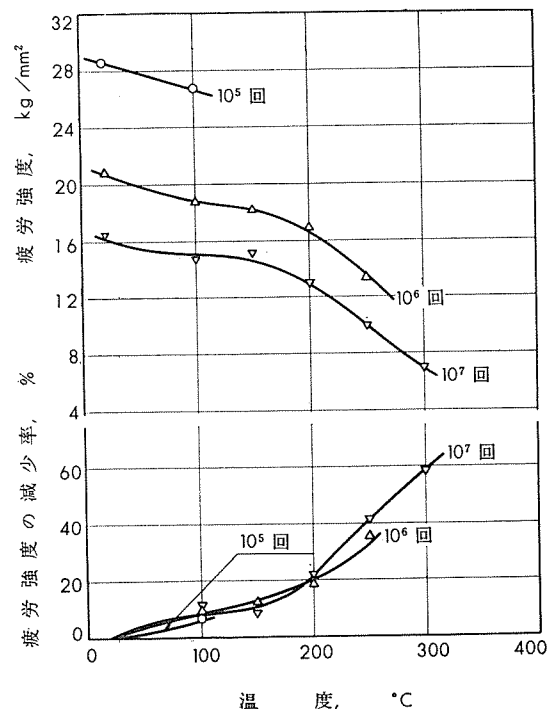
第27表 高 温 疲 勞 強 度¹⁾

試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
	10 ⁶ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温	28.5	20.8	16.4
100	23.7	18.8	14.6
150	—	18.2	15.1
200	—	16.9	12.9
250	—	13.4	9.8
300	—	—	6.9

- 1) 高温小野式疲労試験機Ⅱ型(3000 rpm)による。試験片直径は 8 mmφ。



第17図 Hiduminium RR58 鍛造棒の S-N 曲線



第18図 Hiduminium RR58 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

10) Hiduminium RR59 押出棒

第28表 化学成分

材 質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR59	JIS H4131	1.5~2.5	1.2~1.8	0.6~1.4	0.5~1.3	0.6~1.5	<0.2	—	<0.2	<0.2	残
	試 材	2.03	1.41	0.96	0.84	1.20	0.05	0.04	—	0.05	残

第29表 機械的性質

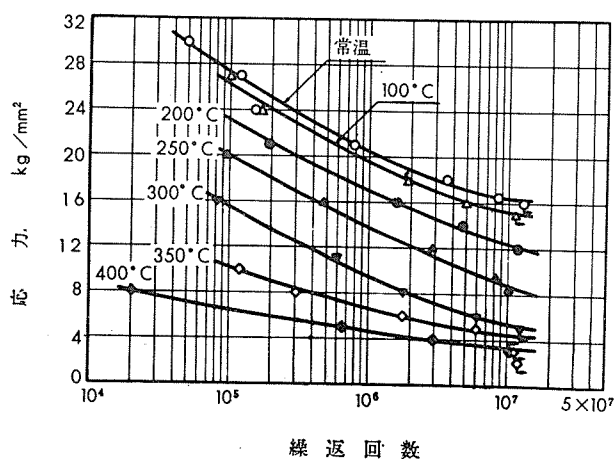
材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル B スケール	
Hiduminium RR59	20	525°C×5hr 湯冷後	(>30)	(>38)	(—)	(>6)	(—)	(>110)	(—)	(—)
		165°C×15hr 空 冷	33.7	43.0	—	11	—	119	—	0.8

- 1) 試験片はJIS Z2201, 4号試験片。 2) (—)内はJIS H4131の規格値(鍛造品)を示す。
3) 高温引張性質は、本誌、6 (昭和40), 2, 53 参照。

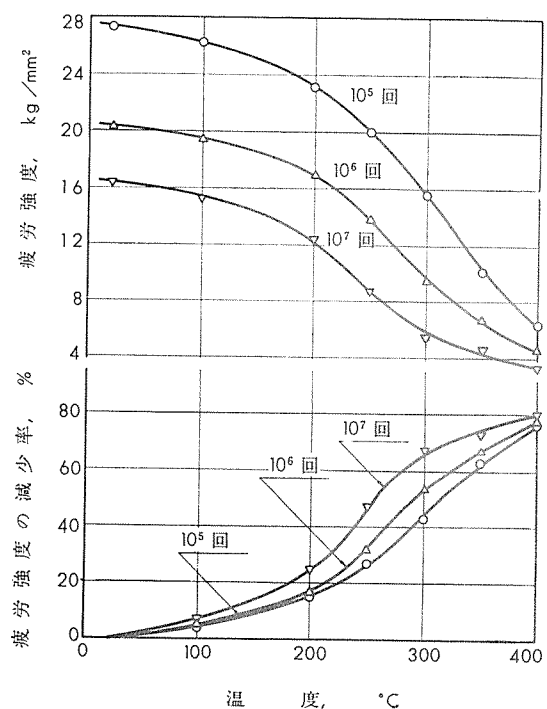
第30表 高温疲労強度¹⁾

試 験 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温	27.3	20.4	16.4
100	26.3	19.5	15.2
200	23.2	17.0	12.4
250	20.0	13.8	8.7
300	15.6	9.5	5.4
350	10.2	6.7	4.5
400	6.4	4.7	3.3

- 1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型(3000rpm)による。試験片直径は8mmφ。



第19図 Hiduminium RR59 押出棒のS-N曲線



第20図 Hiduminium RR59 押出棒の温度と疲労強度の関係



TECHNICAL DATA SHEET (6-4.11)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度

11) コビタリウム押出棒

第31表 化学成分

材 質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
コピタリウム	JIS H4131	3.0~4.0	1.2~2.0	0.2~0.5	0.6~1.0	<0.8	<0.25	<0.2	<0.10	残
	試 材	3.53	1.53	0.39	0.89	0.30	痕 跡	0.01	0.03	残

第32表 機械的性質

材 質	寸 法, mmφ	熱 処 理	引 張 性 質 ¹⁾					カ タ サ		シャルビー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
			耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
コビタリウム	20	500°C×1hr湯冷後	(>28)	(>38)	(-)	(>10)	(-)	(>100)	(-)	(-)
		170°C×10hr空 冷	41.6	50.3	62.1	13	21	119	80	1.7

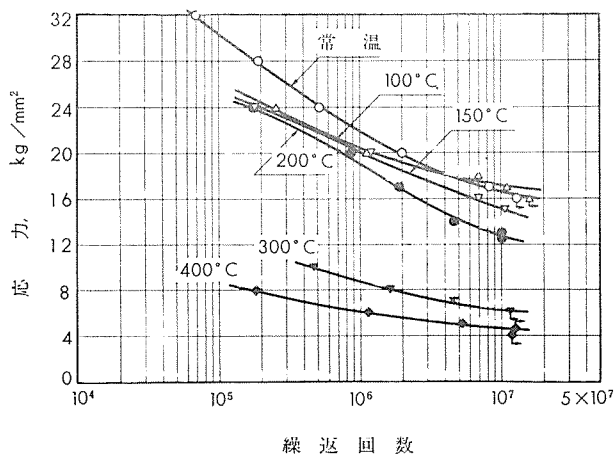
1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) ()内はJIS H4131 の規格値 (鋳造品) を示す。

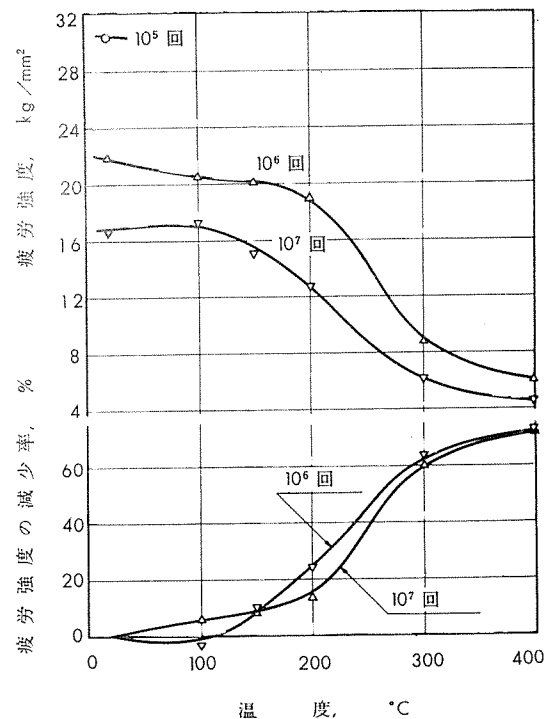
第33表 高温疲労強度¹⁾

試 温 度, °C	疲 勞 強 度, kg/mm ²	疲 勞 強 度, kg/mm ²		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
常 温		30.4	21.9	16.6
100		—	20.6	17.2
150		—	20.1	15.0
200		—	19.0	12.7
300		—	8.8	6.1
400		—	6.1	4.6

1) 高温小野式疲労試験機(3000 rpm)による。試験片直径は 8 mmφ。



第21図 コビタリウム押出棒のS-N曲線



第22図 コビタリウム押出棒の温度と疲労強度の関係

(昭和40年10月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治