

P

146

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol. 8 No. 1 January 1967

銅合金の焼鈍脆化現象の研究（第3報）

黄銅の焼鈍脆化現象の結晶粒度依存性について

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

論文

銅合金の焼鈍脆化現象の研究(第3報)

黄銅の焼鈍脆化現象の結晶粒度依存性について*

佐藤 史郎**

On the Embrittling Phenomenon of Copper Alloys During Annealing (Rep. 3)

Grain Size Dependence of Embrittling Phenomenon of Brass During Annealing
by Shiro Sato

In the previous paper (Rep. 2), the effect of some factors affecting the embrittling phenomenon were shown and explained by the proposed mechanism for the cavitation fracture in creep test. But as an exception, no explanation was made on the remarkable effect of grain size.

This paper deals with the mechanism of the grain size effect on the susceptibility to the embrittlement of α brass during annealing.

The creep and creep rupture tests were conducted at 300°C on cold roled specimens of 70-30 brass of different grain size (0.03~0.50 mm) under different stress levels. The relations between elongation during creep and grain size of ruptured and embrittled specimens were examined.

The results obtained were as follows:

- (1) Elongation (ε_c) in ruptured specimens or elongation (ε') required to embrittle the specimens decreased with grain size (L). The products of L and ε_c or L and ε' showed constant values in a wide range of grain size.
- (2) This can be explained by taking into account the relation that the length of grain boundary sliding (Δs) is nearly proportional to grain size L under a constant elongation,

$$\Delta s = \alpha \cdot \varepsilon \cdot L / \cos \theta$$

where α is the contribution of grain boundary sliding to the overall elongation, ε is the overall elongation, and θ is the angle between the stressing direction and the sliding direction.

- (3) Same experiments were conducted on cold worked aluminium brass which is empirically known to be sensitive to the embrittlement during annealing. The value of $L \cdot \varepsilon_c$ or $L \cdot \varepsilon'$ of the aluminium brass was nearly 1/3 of that of 70-30 brass.
- (4) The application of these results to the phenomenon of embrittlement encountered in the brass mill gives a satisfactory explanation for the remarkable effect of grain size on this phenomenon.

1. 緒言

黄銅の焼鈍脆化現象は古くから知られている現象であるが、その本質はよくわかつていなかった。筆者は第1報¹⁾において製造工程中に焼鈍脆化現象を呈したアルミニウム黄銅管について検討し、焼鈍脆化現象は焼鈍時の昇温過程において、再結晶前の結晶粒界に生ずる void 状の欠陥とそれから生じた粒界のワレに起因するものであることをまず明らかにした。そして、さらにその void は焼鈍時に再結晶温度に達するまでの残留応力除去過程において、残留応力を応力源とする広義のクリープ現象がみられるようになり、クリープ現象において cavitation 現象として知ら

れている現象と本質的には同一の現象によって生じたものとみなしえることを示した。ついで第2報²⁾においては70-30黄銅の焼鈍脆化現象に影響する因子として、応力(残留応力)、焼鈍温度、焼鈍時間、および結晶粒度の影響を検討しつぎのことを実験によって明らかにした。

- (1) 焼鈍脆化は焼鈍前の引張応力値 (σ_0) の増加とともに生じやすくなること。
- (2) 脆化の原因となる粒界の void は300~350°Cでとくに生じやすく、この void は再結晶およびそれに続く結晶粒の成長過程において形状は変化するが消滅し難いこと。
- (3) void は300~350°Cに保持される時間が増大するにつれて時間とともに成長すること。
- (4) 結晶粒度が大である材料は引張応力の作用を受けて焼

* 日本国金属学会誌, 30(1966), 925に一部発表

** 研究部

鈍脆化しやすいこと。

そして、このような各因子の作用機構について考察し、上記4因子のうち結晶粒度を除く3因子の作用は、(1)式および(2)式で示すような原子空孔の拡散によって生ずる void の成長の速度ならびに(2)式で示すような void の成長に際して生ずる表面エネルギーの増加と応力のなす仕事量のつり合いの関係から説明しうることを明らかにした。

void の径(r)の変化につき

$$r = \sqrt{v \cdot k_1 \cdot D_0 \exp(-E_m/kT) \cdot (A/G) \cdot \sigma_0 \cdot t} \quad (1)$$

void が成長するための条件につき

$$\sigma_0^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{t} (1 - A \ln t) > \frac{2\gamma_s}{\sqrt{v \cdot k_1 \cdot D_0 \exp(-E_m/kT) \cdot (A/G) \cdot \cos^2 \theta}} \quad (2)$$

v : 欠陥(vacancy)の体積

k_1 : 欠陥の発生源に関する係数

$D_0 \exp(-E_m/kT)$: 欠陥の拡散恒数

A : 残留応力除去特性に関する常数 (温度によって変る)

G : 弹性係数

σ_0 : 残留応力の大きさ

t : 焼鈍時間

γ_s : 表面エネルギー

θ : 引張応力と粒界の法線のなす角度

しかし(1)式および(2)式から明らかなように前報における考察によっては結晶粒度が焼鈍脆化現象に対して示す影響をよく説明することができなかった。結晶粒度と焼鈍脆化現象の関係は極めて顕著なものであるばかりでなく、工業的立場からみれば焼鈍脆化現象の発生の可能性の有無は、結晶粒の大きさによって決っているといつてもよいようでありその機構を知ることは極めて重要なこととみなされる。

本報においては、この点を解明するため前報と同様に基本的な α 黄銅である70-30黄銅を用いて高温引張試験機による短時間のクリープ試験とその後の脆性調査を行ない、結晶粒度が焼鈍脆化現象におよぼす影響に関する機構について検討した。なお、これと並行して焼鈍脆化を生じやすいことが経験的に知られているアルミニウム黄銅について、同じような実験を簡略化して行なってデータを求め、単純黄銅(70-30黄銅)とアルミニウム黄銅の焼鈍脆化現象に対する感受性の差について、結晶粒度との関連性を考慮して検討を加えた。

2. 試 料

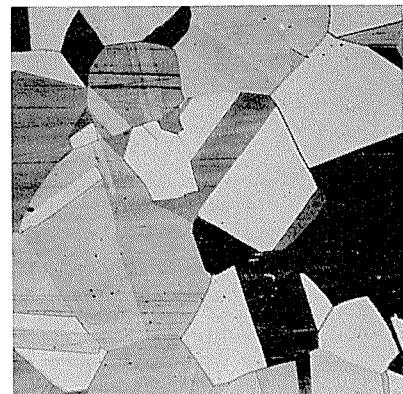
Table 1 に示す化学成分の 70-30 黄銅板とアルミニウム黄銅板(板厚2.0mm)を Table 2 に示す結晶粒度になるように焼鈍温度を変えて焼鈍した。Photo. 1 に焼鈍した試料(圧延前)の顕微鏡組織の代表例を示す。この板を1.4mmまで冷間圧延し(圧延率30%), Fig. 1 に示す高温引張試験片を採取した。試験片の長手方向は板の圧延方向に直角になるように採取した。

Table 1 Chemical composition of specimens.

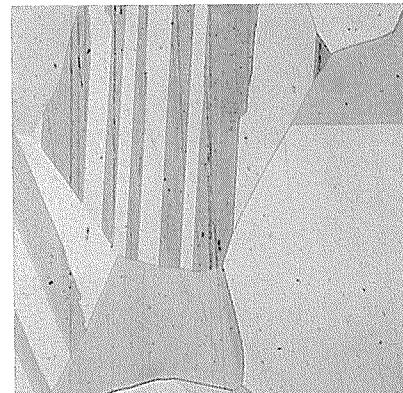
Alloys	Cu	Al	Si	Fe	Pb	As	Zn
70-30 brass	70.0	—	—	0.01	0.00	—	R
Aluminium brass	77.4	2.0	0.24	0.00	0.00	0.05	R



A(Grain size, L : 0.03mm)



C(Grain size, L : 0.23mm)



E(Grain size, L : 0.50mm) (×100)

Photo. 1 Micro structure of 70-30 brass specimens A, C and E before final rolling.

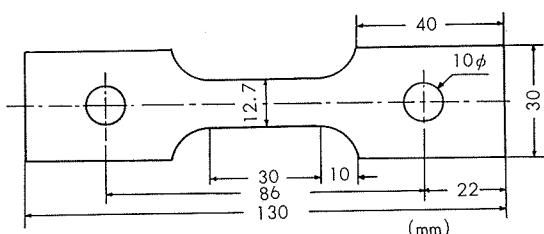


Fig. 1 Specimen.

Table 2 Average grain size of specimens annealed at various temperature for 1 hour before final rolling.

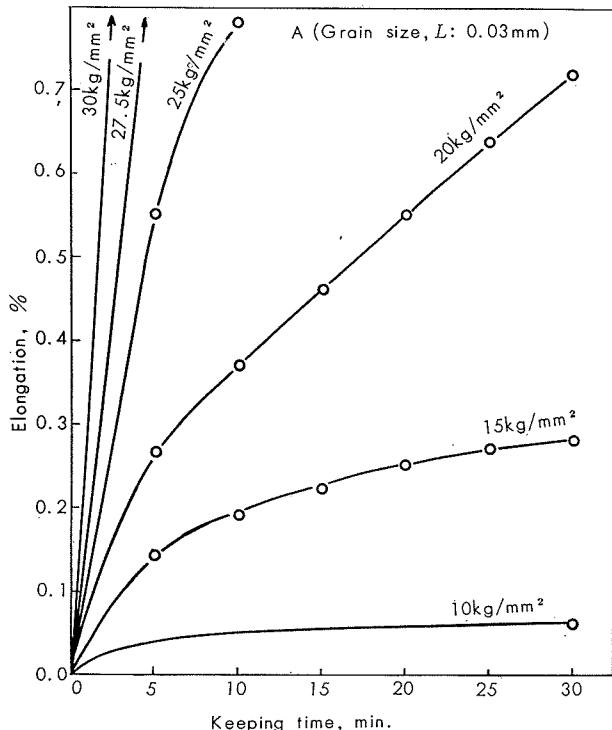
Alloys	70-30 brass					Aluminium brass		
	A	B	C	D	E	A	B	C
Mark	A	B	C	D	E	A	B	C
Annealing temp., °C×1hr	450	600	650	700	800	500	700	850
Average grain size L, mm	0.03	0.10	0.23	0.32	0.50	0.02	0.08	0.65

3. 実験方法

各結晶粒度の試験片（いずれも30%冷間圧延材）についてクリープ試験によって脆化が生ずるために必要な最小の引張応力値とそれに対応するクリープ伸びの大きさ、ならびに脆性破断に至るまでのクリープ伸びの大きさをみるため、つぎのようなクリープ試験を行なった。すなわちクリープ試験には高温引張試験機を用い、X-Yレコーダに記録させた応力-ヒズミ線図をもとに応力値は常に一定値を保つように調節しつつ、5min間隔で伸びの値を読みとった。クリープ試験の条件は前報の結果および焼純脆化現象の特質を考慮してつぎのように定めた。すなわち、温度は300°C、保持時間は30min間とし、付加する引張応力の大きさは5~35kg/mm²の範囲内で状況に応じて上記目的に沿うように選んだ。なお、クリープ試験によって脆化したか否かは、クリープ試験後常温で引張試験を行なってその破断状況からマクロ的に判断した。しかし、その基準は必ずしも明確でなく、多少の不正確さを避けることはできなかった。

4. 実験結果

実測したデータ(X-Yレコーダによる)の一例として試



料AおよびDにおける応力(荷重)、伸びおよび時間の関係をFig. 2に示す。また、実測値をクリープ曲線として整理した結果の一代表例をFig. 3に示す。Fig. 4は代表例として付加応力20kg/mm²で30min間保持した場合に

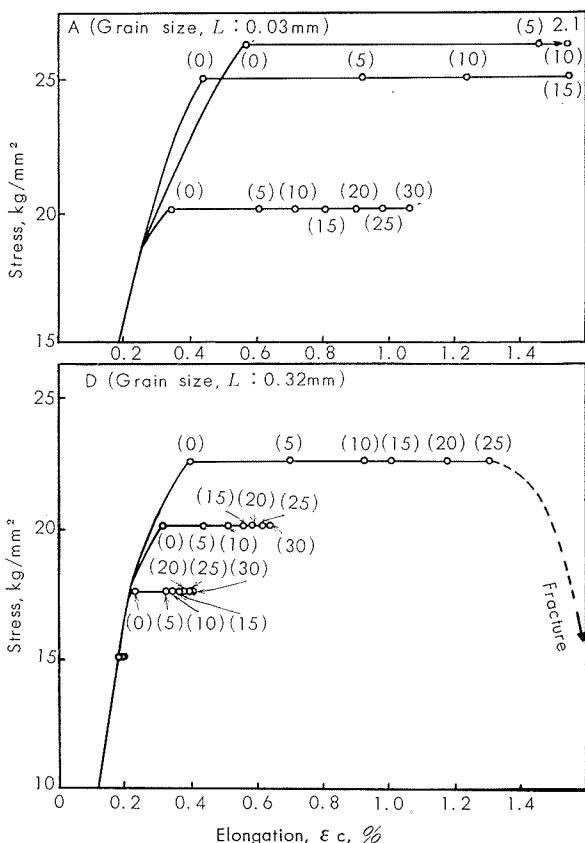


Fig. 2 Stress-elongation curve at 300°C in 0~30 minutes recorded by X-Y recorder.
(0),(5),(10),(15),(20),(25),(30) : keeping time in minutes

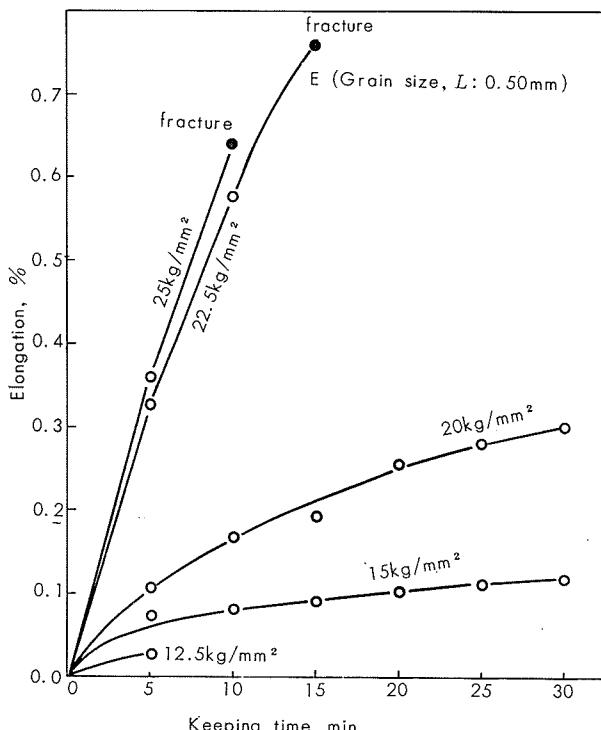


Fig. 3 Creep curve of cold rolled 70-30 brass at 300°C.

おける 70-30 黄銅の結晶粒度とクリープ伸びの関係を示すものである。Fig. 5 にクリープ試験中に破断した試験片のうち、破断時間が 10~30 分間であった試験片の破断時の全クリープ伸びと結晶粒度の関係を示す。Fig. 6 に脆化の発生有無に関するクリープ伸びと結晶粒度の関係を示す。Fig. 6 の中に引かれた線は脆化の発生有無について境界線と推定される線の傾向を現わすものである。Photo. 2 に代表例として、脆化していない試験片とクリープ試験中に脆化した試験片について、常温で引張試験を行なって破

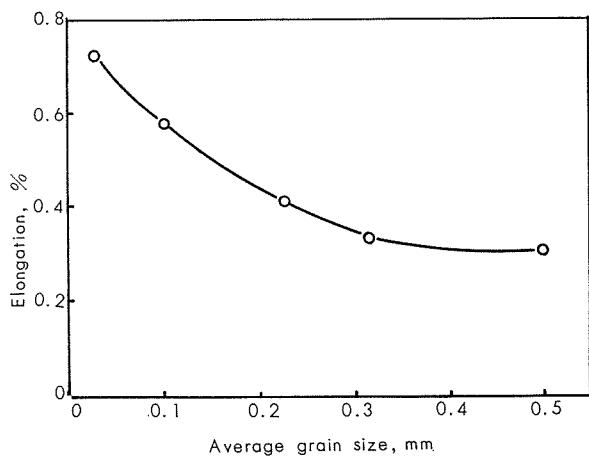


Fig. 4 Effect of grain size on the elongation of cold rolled 70-30 brass in creep test at 300°C for 30 minutes under the constant stress of 20 kg/mm².

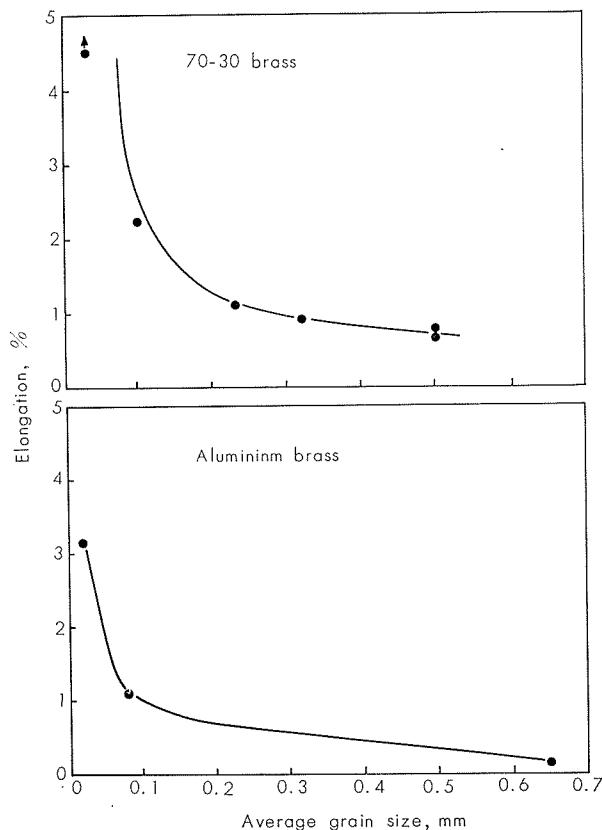


Fig. 5 Effect of grain size on the elongation of cold rolled 70-30 brass and aluminium brass ruptured in 10~30 minutes during creep test at 300°C.

断させたときの破断部の断面状況を示す。脆化した試験片に完全な粒界破断がみられる。

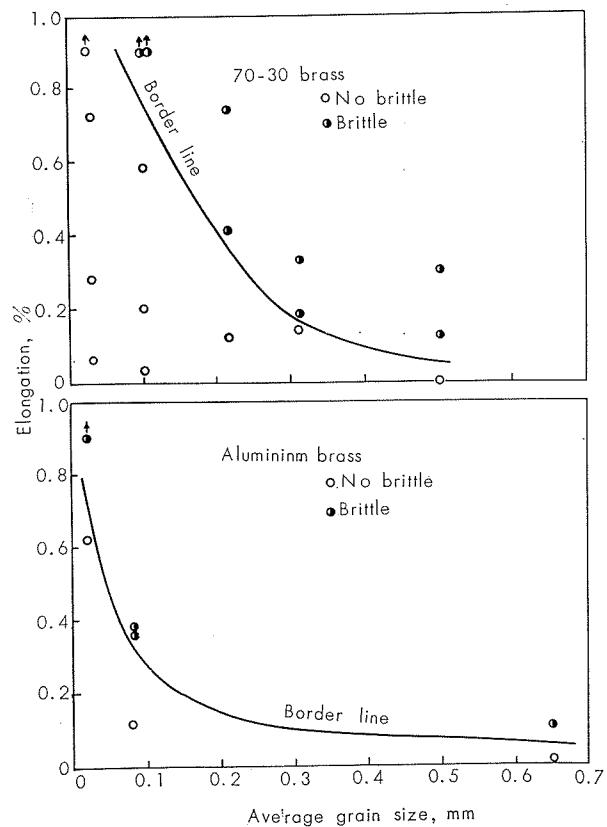


Fig. 6 Effect of grain size and elongation during creep test on the embrittlement of cold rolled 70-30 brass and aluminium brass.

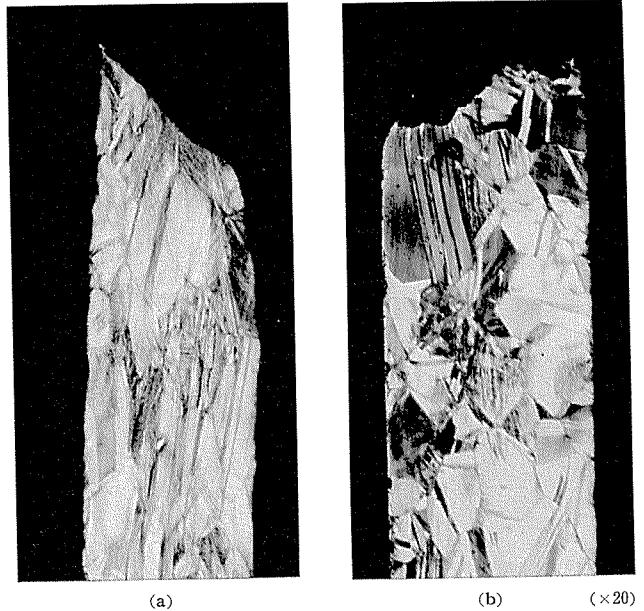


Photo. 2 Fracture profile of tensile specimens of cold rolled 70-30 brass showing the ductile and brittle fracture.

Grain size: 0.50 mm,

(a) As prepared; (b) After creep test at 300°C for 30 minutes under the stress of 20kg/mm² in tension.

5. 考 察

(1) Fig. 4 から、結晶粒が大きくなるにつれてクリープ伸びが小さくなる傾向がみられる。この現象を焼鈍脆化現象の立場からみれば、結晶粒が大きい試験片は小さい試験片よりも残留応力が除去され難い傾向にあることを示すものであり、void (半径 r) が成長するために必要とされる応力 (σ) と表面エネルギー (γ_s) の間の関係式⁴⁾、 $\sigma > 2\gamma_s / r \cos^2 \theta$ 、がよく長時間にわたり満たされることを示すものとみられる。しかし、このことから結晶粒度と焼鈍脆化現象の間にみられる極めて顕著な関係を十分に説明することはできない。なぜなら、Fig. 4において、結晶粒度が 0.1 mm 程度の試験片と 0.5 mm 程度の試験片のクリープ伸びの大きさ、換言すれば付加されている応力の除去のされやすさ、を比較すれば、その比率は前者が後者に比してほぼ 2 倍程度大きいに過ぎない。しかし、前報²⁾のデータを引用すれば、結晶粒度が 0.15 mm の試験片と 0.75 mm の試験片の間における焼鈍脆化現象に対する感受性の差は極めて大きく、かりに前者の試験片に対して後者の試験片の 2 倍の応力を付加しても、焼鈍脆化現象の現われ方は前者よりも後者の方がはるかに顕著である。すなわち、結晶粒度が焼鈍脆化現象に対して示す極めて顕著な作用は、応力除去速度の差のみからはとうてい説明できない。

(2) Fig. 5 は 300°Cにおいて脆性破断するまでに生じた全クリープ伸びが結晶粒の増大につれて減少することを示すものであり、粗大結晶粒よりなる試験片は僅少な伸びで破断すること、つまり脆化しやすいこと、を示している。この関係をさらに詳細に検討すれば、結晶粒の大きさ (L) と破断時の伸び (ε_c) の間には、70-30 黄銅およびアルミニウム黄銅につきそれぞれ Table 3 のように(3)式の関係がほぼ成立しているようにみられる。

Table 3 Relations between grain size and elongation of cold rolled specimens ruptured in creep test.

(a) 70-30 brass

Mark	Grain size L, mm	Elongation $\varepsilon_c, \%$	$L \times \varepsilon_c$
A-4	0.03	11.00	0.33
B-3	0.10	3.50	0.35
C-3	0.23	1.11	0.25
D-2	0.32	1.17	0.38
E-1, E-2	0.50	0.70	0.35

(b) Aluminium brass

A-3	0.02	3.16	0.08
B-4	0.08	1.10	0.09
C-3	0.65	0.16	0.10

$$L \times \varepsilon_c = \text{constant} \quad (3)$$

すなわち、70-30 黄銅およびアルミニウム黄銅の $L \times \varepsilon_c$ の

値はそれぞれほぼ 0.35($\text{mm} \times \%$) および 0.1($\text{mm} \times \%$) である。このことから 70-30 黄銅とアルミニウム黄銅の結晶粒度が同一であればアルミニウム黄銅は 70-30 黄銅の 1/3 のクリープ伸びで破断することが起りうるものと考えられる。そして、このことは工場における経験（すなわちアルミニウム黄銅は 70/30 黄銅よりも fire crack を起しやすい）と一致している。

(3) Fig. 6 から脆化するために必要なクリープ伸びの値（最少値）は結晶粒度の増大とともに減少することがわかる。脆化の有無について境界に位置する試験片の結晶粒度 (L) とクリープ伸びの関係をさらに検討すれば、Table 4 のごとくであり、 $L \times \varepsilon'$ は一定値を示す可能性があるよう

Table 4 Relations between grain size and critical elongation of cold rolled specimens during creep test on which none or little embrittlement was detected by tensile test at room temperature after creep test.

(a) 70-30 brass ○ no brittle ● brittle

Mark	Grain size L, mm	Elongation $\varepsilon', \%$	$L \times \varepsilon'$	
			no brittle	brittle
B-1	0.10	0.58	○	0.058~0.17
		1.70	●	
C-4	0.23	0.33	○	0.076~0.094
		0.41	●	
D-3	0.32	0.14	○	0.045~0.058
		0.18	●	
E-6	0.50	—	○	~0.060
		0.12	●	

(b) Aluminium brass

A-1	0.02	0.62	○	0.012~0.027
A-2	0.02	1.34	●	0.010~0.029
		—	—	
B-1	0.08	0.12	○	0.010~0.029
		0.36	●	
C-1	0.65	—	○	~0.065
		0.10	●	

である。ここで ε' は脆化のために必要な最小クリープ伸びの大きさとする。すなわち、 $L \times \varepsilon'$ の値は 70-30 黄銅についてはほぼ 0.06($\text{mm} \times \%$)、アルミニウム黄銅についてはデータが不十分であるがほぼ 0.02($\text{mm} \times \%$) 程度とみられる。ただし、脆化の有無の判定は肉眼観察によっているため厳密なことはいえない。

(4) クリープ現象における粒界の void の核発生について、粒界 jog が起点であるとする説³⁾、粒界の異物の効果を重要視する説^{4), 5)}、および亜結晶粒界が起点であるとする説⁶⁾などがあるが、そのいずれもが粒界すべり (grain boundary sliding) を必須の条件としている。上記(2)および(3)でみられた実験事実 $L \times \varepsilon_c = \text{const.}$ 、および $L \times \varepsilon' =$

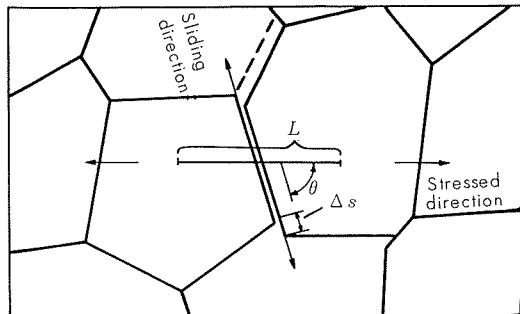
const.はクリープ条件下における結晶粒度と粒界すべりの長さの関係を考慮すれば、容易に説明を与えることができる。

いま、かりに結晶粒の平均直径を L とし、生じた全クリープ伸びを ϵ 、全クリープ伸びの中に占める粒界すべりの比率を α 、応力の方向と粒界すべりの方向のなす角度を θ とすれば次式の関係が成立しよう (Fig. 7)。

$$\Delta s \cdot \cos\theta = L \cdot \alpha \cdot \epsilon, \quad \alpha < 1 \quad (4)$$

$$\therefore \Delta s = L \cdot \alpha \cdot \epsilon / \cos\theta \quad (5)$$

すなわち、粒界すべりの長さは結晶粒度 L に比例することとなる。黄銅のクリープ現象における α の値について、測定例が提示されてはいるが⁷⁾、その値の結晶粒度依存性は明らかにされていない。ただ、アルミニウム合金における α の値は結晶粒度依存性を有していないようであるので⁸⁾、とりあえず、本論文では α の値は一定値とみなしておく。



Δs : length of grain boundary sliding

L : average grain size

Fig. 7 Grain size and grain boundary sliding.

void の核は、Gifkins の説によれば粒界の jog が粒界すべりによってさけたために生ずるものであるとされている。このことは全クリープ伸びが一定値を示すならば結晶粒の大きさと粒界の jog におけるさけ疵の長さとが比例関係にあることを示すものと同義であり、この関係が結晶粒度と脆化の感受性の間の関係を生ぜしめている主要因とみられる。

(5) 黄銅の焼鈍脆化現象は冷間加工によって生じた残留応力を有する黄銅を焼鈍するに際し、昇温時の残留応力除去過程において起るものである。この残留応力除去過程は残留応力を応力源とするクリープ現象によるものとみなすことができる。そして、粒界すべりの現象はクリープ現象としての残留応力除去現象に含まれているものとみなされる（その比率が前項の α である）。したがって、焼鈍脆化現象において生じる粒界すべりの大きさは、焼鈍前の材料が有していた残留応力の大きさに見合う大きさのヒズミに依存するものであることは当然である。加工された黄銅の残留応力の大きさは最も大きい場合でも、実測値または黄銅の応力-ヒズミ線図からみて、 40kg/mm^2 程度とみられる。本章(2)および(3)の考察によれば、脆性破断および脆

化が生ずるためには、70-30 黄銅ならびにアルミニウム黄銅について、 $L \times \epsilon$ の値がそれぞれ 0.35 および 0.06、ならびに 0.1 および 0.02 を越えたときであることがわかっている。いま、かりに 40kg/mm^2 の残留応力が存在し、それが粒界すべりを伴ったクリープ現象で除去されるものとするならば、ヤング率は $11,000\text{kg/mm}^2$ であるから、 ϵ に相当する値は 0.36% となる。したがって、70-30 黄銅ならびにアルミニウム黄銅が焼鈍時にワレを生じたりまたは脆化したりするときには、それぞれの結晶粒度が $L \times \epsilon / 0.36$ を越えたときであることとなり、 L の値は簡単に計算され、大略の目安としてつぎの値が得られる。

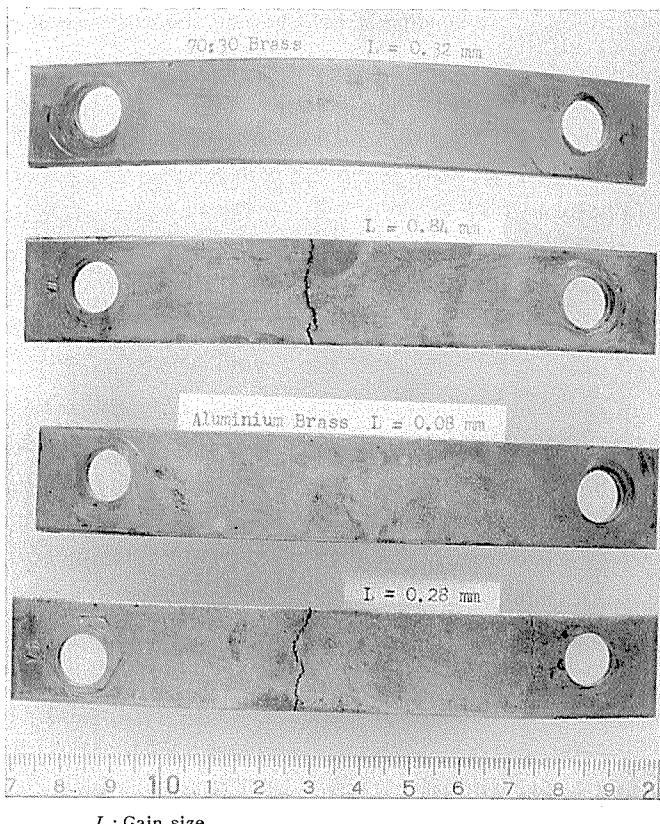
70-30 黄銅；破断 $L > 1.0\text{mm}$

脆化 $L > 0.2\text{mm}$

アルミニウム黄銅；破断 $L > 0.28\text{mm}$

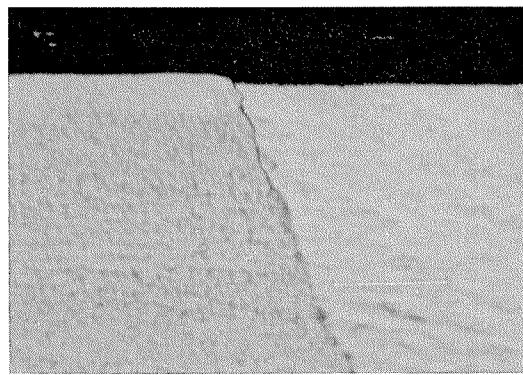
脆化 $L > 0.06\text{mm}$

(6) このような考えが妥当なものであるか否かを確認するため、追加実験として結晶粒度が約 1mm (0.84mm) および 0.32mm の 70-30 黄銅ならびに結晶粒度が 0.28mm および 0.08mm のアルミニウム黄銅の各 30% 冷間圧延材を第 2 報で用いた固定曲げによる焼鈍脆化試験装置 (曲率半径 100mm) に取付けて、焼鈍脆化試験 ($300^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$) を実施してみた。その結果は Photo. 3 のようであって、結晶粒度が約 1mm の 70-30 黄銅および 0.32mm のアルミニウム黄

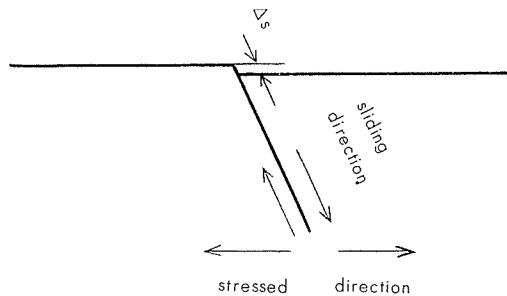


L : Grain size

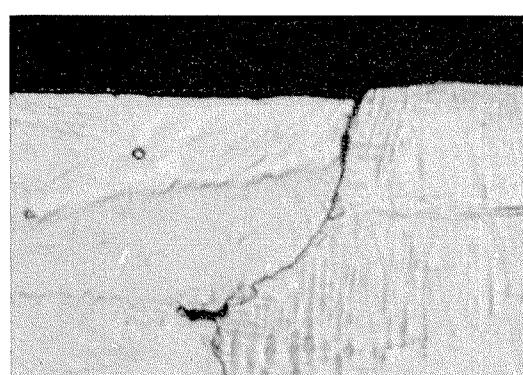
Photo. 3 Brittle fracture of the specimens of large grain size during annealing. Cold rolled 70-30 brass and aluminium brass were fixed on the bending blocks and then annealed at 300°C for 1 hour.



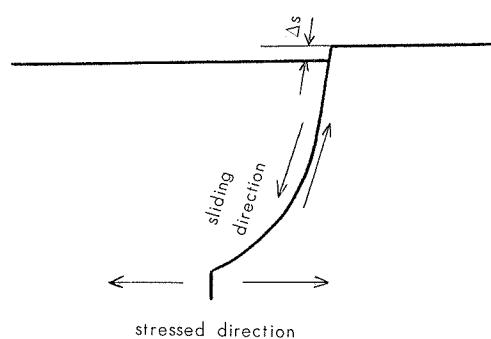
(a) 70-30 brass



(×1,000)



(b) Aluminium brass



(×1,000)

Photo. 4 Micro structure of cold rolled specimens of large grain size fractured by annealing at 300°C under bending stress, showing the existence of grain boundary sliding.

銅は焼鈍中に破断—fire crack—を生じた。そしてこ試験片の断面を観察したところ、表面層近傍において Photo. 4 のように食違の存在することがみられた。このことは Photo. 4 右欄に示したように、粒界すべりによって生じたものと考えられる。

(7) すなわち、黄銅の加工材においては結晶粒の大きさがある限界を越えておれば、残留応力の除去現象として生ずる僅少なクリープ伸びによって void が発生し、それによつて破断や脆化が起りうるものであることがわかる。ただ、本稿におけるデータ(冷間加工材に関するデータ)と、再結晶した黄銅のクリープ試験データとを比較したとき⁹⁾、後者においては、前者におけるよりも桁違いに大きい伸びを生じてから void の発生およびそれに続く破断がみられることがわかっている。この差はクリープ試験条件下において加工材が再結晶材よりも粒内変形によるクリープ伸びを著しく生じ難いことによるものと解され、焼鈍脆化現象が加工材にのみ経験されていることを説明するものであるとみられる(なお、黄銅のクリープ特性と冷間加工の関係については別途検討を行なうことにしている)。

(8) 焼鈍脆化現象と結晶粒の大きさの関係を考える場合、Gifkinsの粒界 jog 説をとれば、無視し得ないとみなされるものに粒界の jog と結晶粒の大きさの関係がある。粒界の jog は冷間加工時に粒内の転位群が粒界に堆積し、応力集中を生じた結果隣接する結晶粒内にすべり(accom-

odating slip) を生ぜしめることにより生ずるものと解されている。その因となる応力集中は結晶粒が大きい方が大きいことが知られている。粒界すべりによって生じた粒界 jog における亀裂が void の核であるとすれば大きな jog の存在すること(結晶粒が大きいこと)が、void の発生を容易にすることは当然のこととして考慮されよう。このことも焼鈍脆化現象に対する結晶粒の大きさの影響について寄与している可能性があるものと考えられる。しかし、この作用が本主題に対してどの程度寄与しているかはよくわからない。

6. 結 び

焼鈍脆化現象における結晶粒度依存性を説明するため、70-30 黄銅とアルミニウム黄銅(焼鈍脆化しやすい)の 30% 冷間圧延材を用いて結晶粒度の異なる試験片を作成し、短時間のクリープ試験結果から結晶粒度、クリープ伸びおよび脆化または脆性破断の間の関係を求めた。

本実験結果から、脆化または脆性破断が生ずるまでに必要とされるクリープ伸びの大きさは、結晶粒度に逆比例し、両者の積はそれぞれの合金について、ほぼ一定値をとることを明らかにした。そして、アルミニウム黄銅のこの値は、70-30 黄銅の値の 1/3 に過ぎないことを示した。さらに、この関係を焼鈍脆化現象の事例に適用し、ほぼ妥当な結果が得られることを確かめた。このような関係が成立す

るのは、黄銅の冷間加工材においてクリープ伸びの値が一定の場合、粒界すべりの大きさが、結晶粒度に正比例する関係にあると考察されることから説明し得ることを示した。

文 献

- 1) 佐藤：本誌，7(1966), 3
佐藤、田中：日本金属学会誌，26(1962), 656
- 2) 佐藤：本誌，7(1966), 143
佐藤：日本金属学会誌，29(1965), 41
- 3) R.D. Gifkins : Acta Met., 4(1956), 98
- 4) A.H. Cottrell : *Structural Process in Creep*, 1, Iron and Steel Institute, Metal Joint Symposium, London(1961)
- 5) J.E. Harris : Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), 1509
- 6) A.E.B. Presland and R.I. Hutchinson : J. Inst. Metals, 92(1963-64), 264
- 7) R.C. Gifkins : *Fracture*, 579, The Technology Press of MIT and John Willy & Sons, New York (1959)
- 8) N.J. Grant : *Fracture*, 562, The Technology Press of MIT and John Willy & Sons, New York(1959)
- 9) 佐藤：未発表

P

147

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 8 No. 1 January 1967

復水器管用銅合金の流動食塩水中の分極挙動の経時変化について

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

復水器管用銅合金の流動食塩水中の分極挙動の 経時変化について*

田 部 善 一**

Effect of Immersion Time for Polarization Phenomena of Condenser Tube in the Flowing NaCl Solution

by Zen-ichi Tanabe.

When copper alloys are used for condenser tube in sea water, as we have already seen, water velocity is about 2m/sec. If condenser tubes have oxide film in contact with the unpolluted sea water, corrosion is not too severe. Therefore, effects of immersion time for corrosion of condenser tube were studied with polarization measurement.

The alloys selected for experiment were Albrac, Cupro-nickel, Admiralty metal and pure copper.

Potentiostatic polarization curves were obtained under the following condition.

Electrolyte, 3% NaCl sol. and 3% NaCl sol. contg. 5ppm Na₂S

Flowing rate of solution, 2m/sec

Temperature of solution, 35±1.5°C

Polarization rate, 0.1 V/min

Potentiostat (Gleichspannungsverstärker) Response time, 10⁻³ sec

Input impedance, 10MΩ

Max current, 10 mA

Immediate polarization curves after immersion illustrate only instantaneous corrosion behavior. But condenser tubes are used continuously for a long time, and their corrosion rate decreases mostly with the increase of immersion time. Therefore, even if immediate corrosion rate after immersion is small, it is not always illustrated that the corrosion resistance of condenser tube remains constant for a long time. Effect of immersion time for polarization curve of condenser tube alloy is important.

1. 緒 言

復水器管用として使用されている銅合金は、通常 2m/sec 程度の流動海水中において使用されており、その耐食性についてはひろく研究されている。¹⁾

これらの耐食性は通常回転腐食試験やモデルコンデンサーを用いての腐食試験が多く、これによる一定期間内の腐食減量や肉厚減少の測定によって、その合金の耐食性の判断を行っている。

しかしながらこのような試験では比較的長期間の試験期間の平均腐食速度を得るので、その腐食反応の支配の形や各瞬間の腐食速度を知ることはできない。

従って試料の腐食速度の経時変化を求めるることは非常に困難である。

ところがたいていの銅合金材料の腐食速度は浸漬初期には比較的大きいが時間の経過によって急激に減少することが多い。そこでこのような経時変化の測定には分極曲線の測定が有力な武器となる。

* 第13回腐食防食討論会（1966年11月松山）にて講演

** 研究部

分極曲線の測定にしても、浸漬直後の測定結果は単にその時点の腐食挙動を示すにすぎず、長期にわたる腐食挙動を推測するためには分極曲線の経時変化を検討する必要がある。

そこでこのような復水器管用銅合金の腐食挙動を検討するために、流動食塩水中の分極挙動を各種浸漬時間経過後測定した。

2. 試料ならびに実験法

試料は主としてアルブラック (BsTF-2) を用い、比較のために30% キュプロニッケル (CNTF-1), アドミラルティーメタル (BsTF-1), 純銅などを用いた。²⁾

これらの冷間圧延板（肉厚 1mm）を 34mmφ の円板に成形し、600°C×1hr 焼鈍して #240番までペーパー仕上げ後、中央部を 10×10mm 残して他をビニール塗料で 3 回塗装し乾燥した。これを Fig.1 に示すような環流装置によって 2m/sec に流動させた 3% NaCl 水溶液中に浸漬し（溶液はポテンショスタットと組合せても差支えないようアースしないよう絶縁されている）、各種時間経過後に

ゲリッシャー型ポテンショスタット³⁾（入力抵抗約 $10M\Omega$, 電流容量 $10mA$, 応答速度 $10^{-3}sec$ ）を用いて $0.1V/min$ のポテンショダイナミック法によって自然電極電位より電位を移動させながら分極曲線を測定した。試料取付部は Fig. 2 のようであって Luggin 細管を用いずに試料の下流で極く近くに小孔をあけ、ここから照合電極（飽和カロメル電極を使用）に導いた。

溶液中の溶存酸素は Winkler の方法によって分析したが、ほとんど飽和状態と考えて差支えない。また液温は $35 \pm 1.5^\circ C$ に調節した。

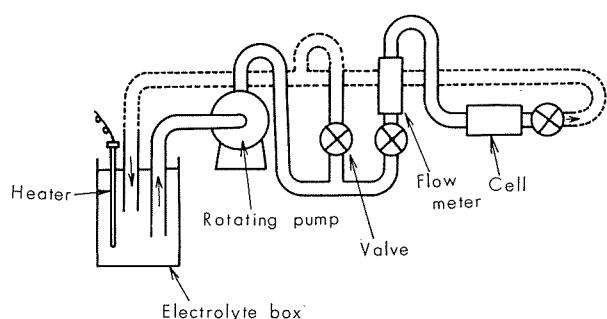


Fig. 1 Schematic diagram of experimental method.

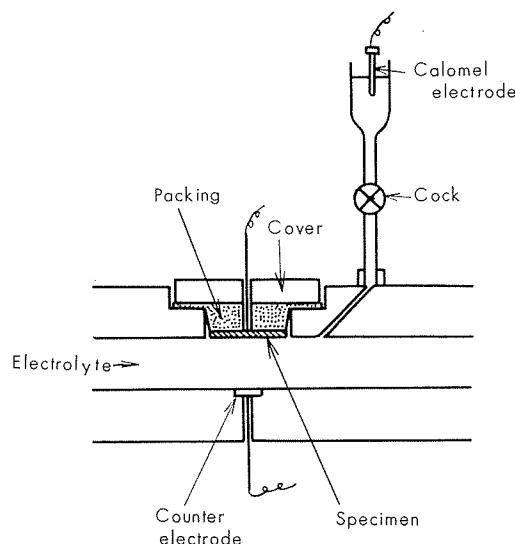


Fig. 2 Structure of cell.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 浸漬直後の分極曲線と流速の影響

初期の腐食挙動をあらわす浸漬直後の分極曲線は、30% キュプロニッケルを除く他の合金はほぼ同一の分極曲線を示し陰極支配である。従って30%キュプロニッケル以外の合金の初期腐食速度はほぼ同一であろう (Fig. 3)。

またこの分極曲線は流速に大きく影響される (Fig. 4)。この場合の陰極限界拡散電流と流速の関係は Fig. 5 のごとくであり、これも合金の種類によって差はない。従つてもしこの系の腐食反応を完全な陰極拡散支配と考えるなら

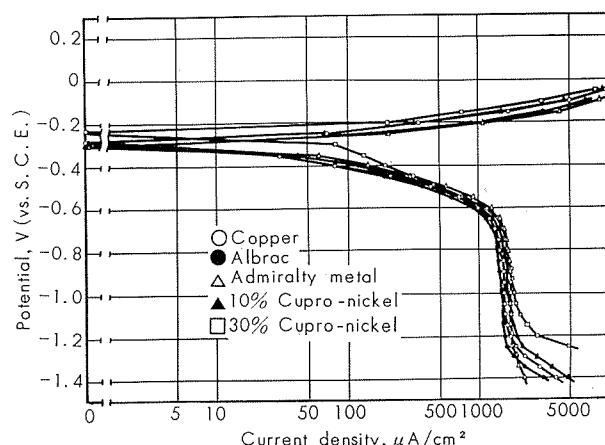


Fig. 3 Polarization curves of polished condenser tube alloys in 3% NaCl sol. (2m/sec).

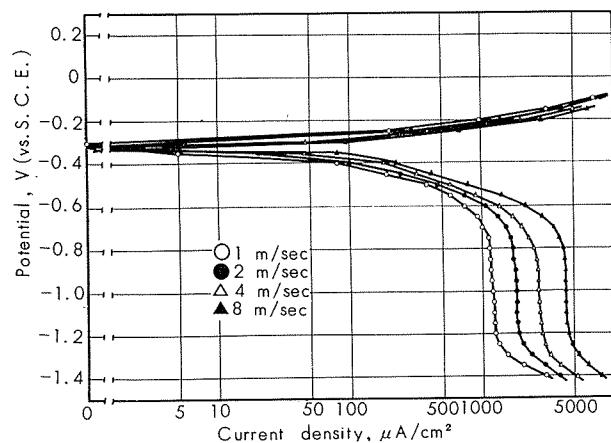


Fig. 4 Effect of solution velocity for polarization curve of Albrac in 3%NaCl sol..

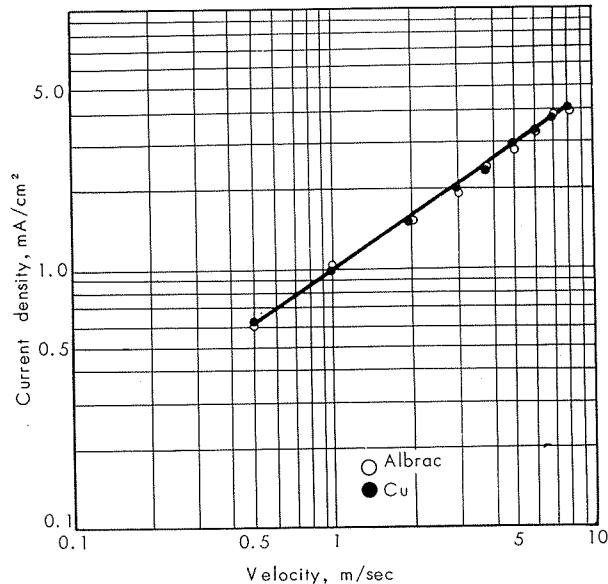


Fig. 5 Relation between cathodic limiting current and solution velocity.

ば、その初期腐食速度は限界拡散電流を自然電極電位まで外挿した値に近くなければならない⁴⁾。しかしながら初期の8時間の腐食試験結果より計算した腐食電流はFig. 6のようになり、前者に比し非常に小さな値をとり、しかも5m/sec以上の流速において流速の影響がなくなる。

従ってこの部分では活性化支配と考えて差支えないであろう。これ以下の流速においてもかなり活性化反応速度が影響を与えていたと見て差支えないであろう⁵⁾。

もちろん流速が小さくなれば順次拡散支配型に移行することも認められ、静止の3%NaCl水溶液中においては、陰極限界拡散電流と腐食試験結果より計算した腐食電流はよく一致していた。

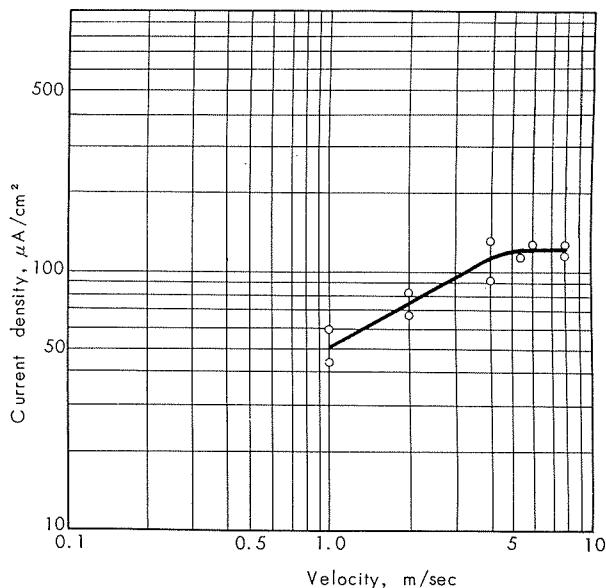


Fig. 6 Relation between corrosion current which is converted for corrosion loss and solution velocity.

3.2 2m/sec の3%NaCl水溶液中における分極曲線の経時変化

実際の使用条件に近いと考えられる2m/secの流速における3%NaCl水溶液中の分極曲線はFig. 7, Fig. 8のように時間の経過に従って著しく変化する。しかしながら純銅においてはあまり著しい変化は認められない。このことは純銅では初期腐食速度をいつまでも保つものと考えられることを示している。これは2m/secの流速で銅管が非常に急激に腐食されるという事実ともよく一致している。純銅でも流速を1m/sec以下にすれば経時変化は認められるようになり、もし純銅を使用するようなことがあればこのような流速の範囲で使用すべきであろう。静止の3%NaCl水溶液中の分極曲線の経時変化をFig. 9, Fig. 10に示す。

2m/secの流速における各種復水器管用銅合金の腐食電流の経時変化はFig. 11に示す。これによれば最初は30%キュプロニッケルの経時変化が最も大きく、アルブラックがこれに次ぐ。しかしながら2ヶ月を経過するとアルブラック

の腐食速度が最も小さくなる。10%キュプロニッケルはこれらに次ぎ、アドミラルティーメタルはこれらに比べると腐食速度減少の傾向が小さく、かなり劣っている。

しかしながらいずれも3%NaCl水溶液中では良好な耐食性を示している。

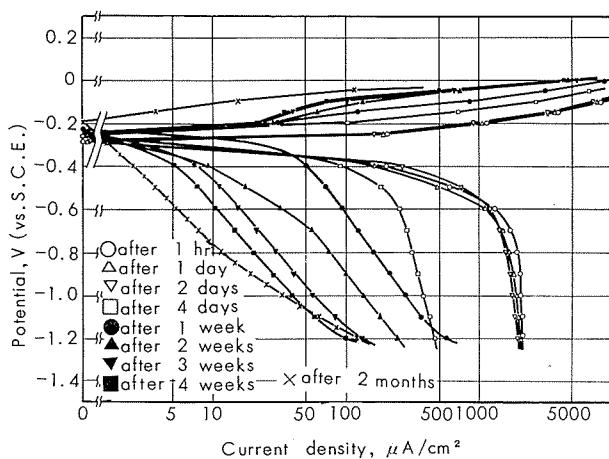


Fig. 7 Time effect for polarization curve of Albrac in 3%NaCl sol. (2m/sec).

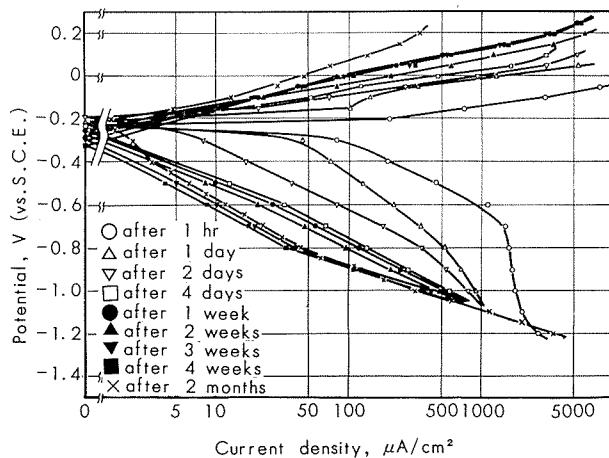


Fig. 8 Time effect for polarization curve of 30%cupronickel in 3%NaCl sol. (2m/sec).

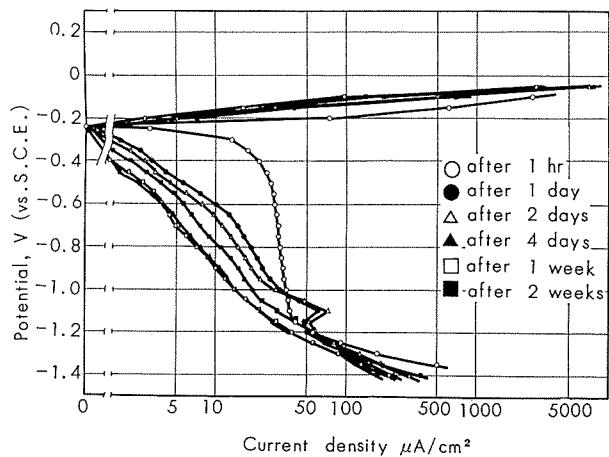


Fig. 9 Time effect for polarization curve of Albrac in 3%NaCl sol. (static).

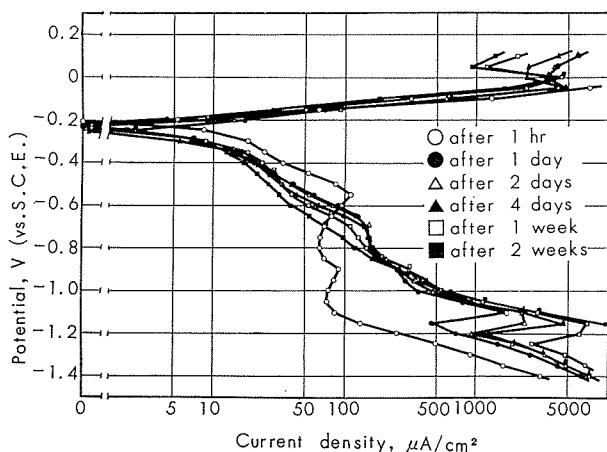


Fig. 10 Time effect for polarization curve of copper in 3% NaCl sol. (static).

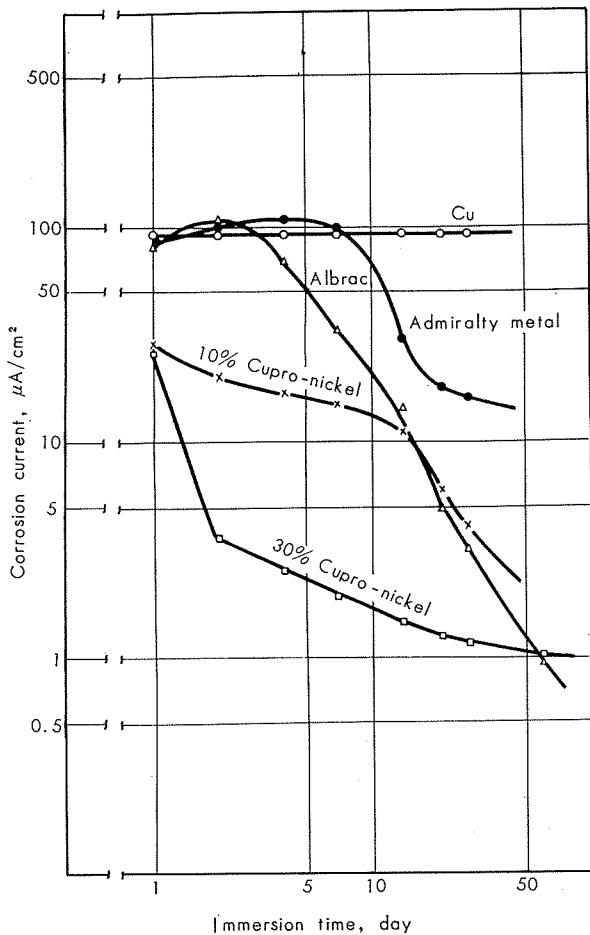


Fig. 11 Time effect of corrosion rate of alloys in 3% NaCl sol. (2m/sec).

3・3 硫化物を含んだ場合の分極曲線の経時変化

近年臨海工業地帯において冷却用海水の汚染によって復水器管が著しく腐食されている。このような汚染水は硫化物を多く含み pH の比較的小さいことを特徴としている⁶⁾。

このような環境においては硫化物の還元反応が陰極反応を増大することや、表面の保護皮膜が破壊されると環境に

補修能力がないのでそのまま大きな腐食速度を保つことがいわれている。^{7),8)}そこで Na_2S を 5 ppm 含み pH を 6 に保った 3% NaCl 水溶液 (2m/sec) 中の分極曲線の経時変化を観察した (Fig. 12, Fig. 13)。

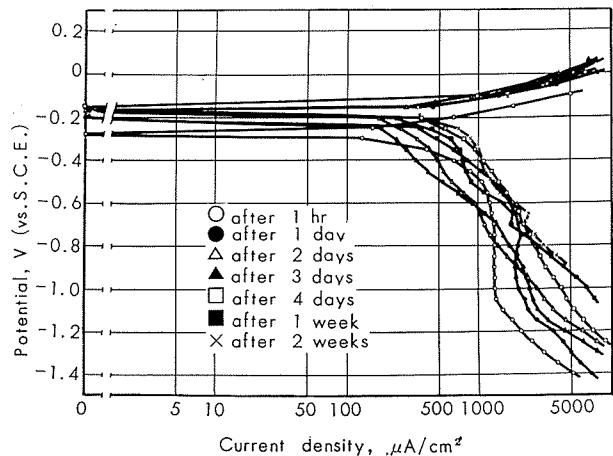


Fig. 12 Time effect for polarization curve of Albrac in 3% NaCl sol. containing 5ppm Na_2S (2m/sec, pH=6).

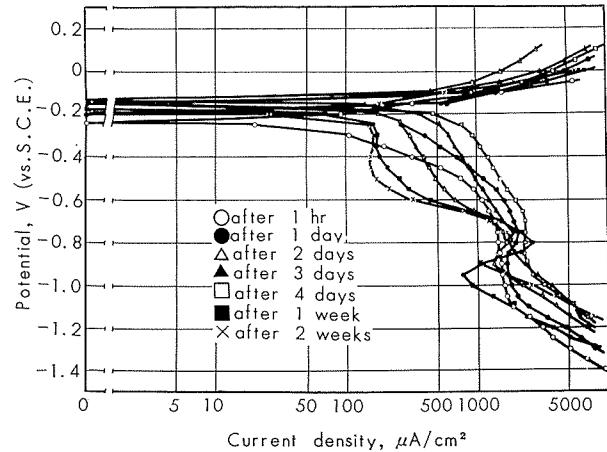


Fig. 13 Time effect for polarization curve of 30% cupro-nickel in 3% NaCl sol. containing 5 ppm Na_2S (2m/sec, pH=6).

これによれば Na_2S の存在による初期腐食速度の増大は僅かであり、ある時間後に表面に生成される硫化物の還元によるためと考えられる陰極反応の増大が認められる。そして清浄な 3% NaCl 水溶液中においてみられるような、腐食速度を急激に下げるような方向の経時変化は見られない。従ってこの初期腐食速度のまま進行するため、すなわち陰極反応を減少させるような因子を生成することを妨害するために、汚染水中における腐食が激しいのであり、この作用の方が硫化物の還元反応の増大より影響が大きいと思われる。

このような汚染環境においては AP ブロンズの経時変化が優れている (Fig. 14)。⁹⁾

3・4 復水器の運転休止の影響

復水器は検査等のために運転を休止することがあるが、さきに述べたようにその腐食速度は浸漬時間の経過によって著しく減少するものであるので運転休止によって表面が乾燥されると、その後再び運転を開始した場合に休止前の分極挙動と異った挙動を示すことが考えられる。

そこで2ヶ月間運転した後に5日間または2週間運転を休止し、再び運転を開始してから1時間後の分極曲線を測定した。この曲線を Fig. 15 に示す。

これによれば運転休止によって腐食速度の増大が見られ、しかも運休時間が長いほど陰極反応速度は増大する。

従って復水器の運転休止はできるだけ避けるほうが耐食性の上から有利である。

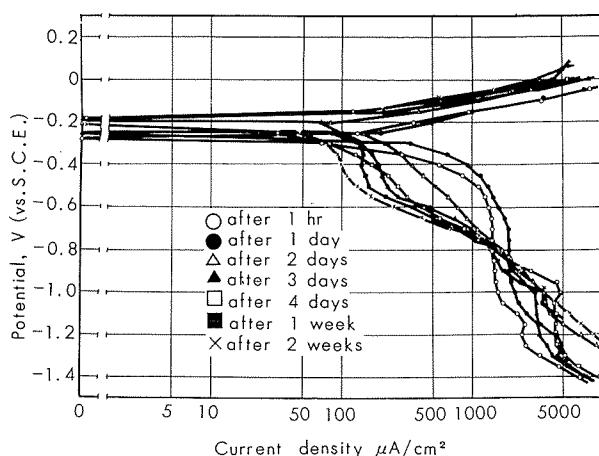


Fig. 14 Time effect for polarization curve of AP-bronze in 3% NaCl sol. containing 5 ppm Na₂S (2m/sec, pH=6).

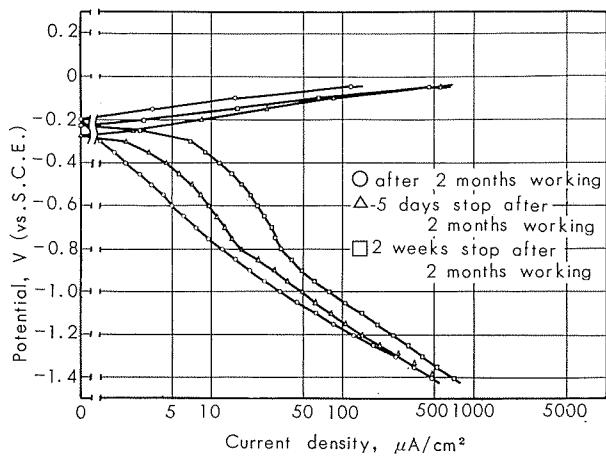


Fig. 15 Effect of working stop for polarization curve.

3・5 復水器管の表面に高温酸化皮膜を生成させた場合

の分極曲線の経時変化

復水器管の表面に高温酸化皮膜を生成させ、これによって耐食性を向上させようとする試みは、種々実験されて

いるがはっきりした結論は得られていないようである。^{10),11)}

これについても分極曲線の経時変化から検討した。

まず初期腐食速度を示す浸漬直後の分極曲線をみると、400°C~700°C で各種時間高温大気中で酸化をほどこしたもののはいずれも研磨面より腐食電流が小さいことを示し、初期腐食速度に関する限り高温酸化皮膜の生成は有効であろう。

しかしながら長期間使用される復水器管のような場合、その初期腐食速度が問題になるよりもその期間を通じての腐食量が問題になる。腐食量は腐食速度の期間中の積分であるから、その腐食速度がその後どのように変化するか、ということの方が大事である。

高温酸化することによって Fig. 16 ならびに Fig. 17 のように陽極分極曲線ならびに陰極分極曲線の双方とも分極抵抗が増加する。しかしながら陰極限界拡散電流には大き

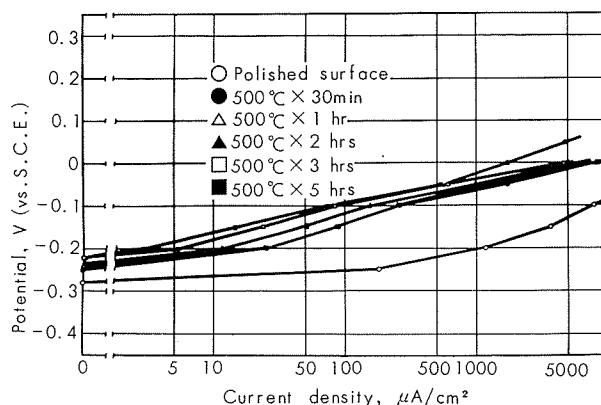


Fig. 16 Anodic polarization curves of hot oxidized Albrac in 3% NaCl sol. (2m/sec).

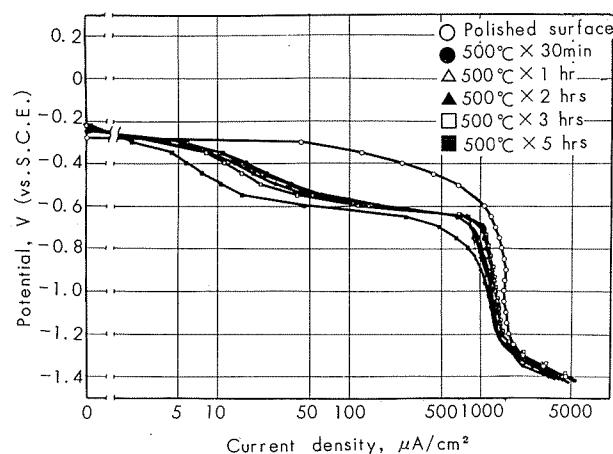


Fig. 17 Cathodic polarization curves of hot oxidized Albrac in 3% NaCl sol. (2m/sec).

な変化はない。この図は500°Cにおける高温酸化による分極曲線の変化を示したにすぎないが、400°C~700°Cの間においても影響がある。いま各種温度および時間における高温酸化が陽極分極曲線における-0.1V (vs.S.C.E.)の電流にどのように影響したかを示すと Fig. 18 のようである。

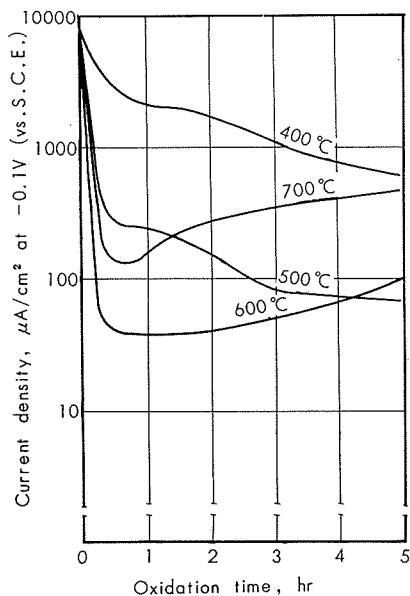


Fig. 18 Effect of oxidation time for anodic current density at -0.1V (S.C.E.) in 3%NaCl sol. (2m/sec).

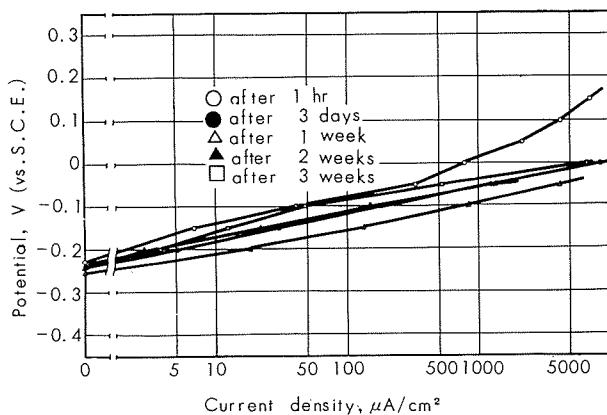


Fig. 19 Effect of immersion time for anodic polarization curve of hot oxidized Albrac (at $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$) in 3%NaCl sol. (2m/sec).

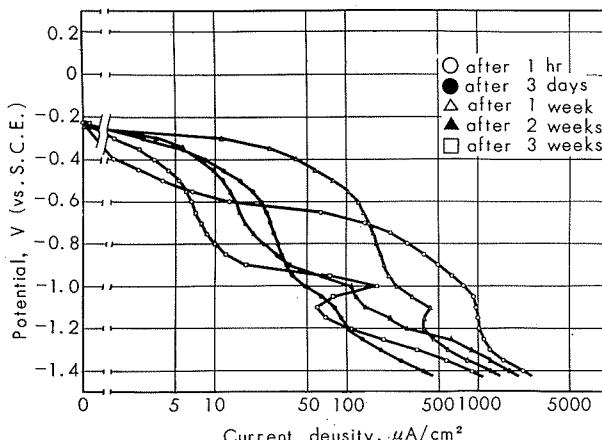


Fig. 20 Effect of immersion time for cathodic polarization curve of hot oxidized Albrac (at $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$) in 3%NaCl sol. (2m/sec).

これらのうち初期腐食速度を最も効果的に低下させたところの $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 大気中高温酸化面の分極曲線の流動 3%NaCl 水溶液中における経時変化を示すと Fig. 19 および Fig. 20 のようになる。

このように浸漬初期には良好な耐食性を示すような分極挙動であるが、時間と共に腐食速度が増加し、ある一定期間後に最大値に達してその後減少するようになる。この高温酸化面の経時変化を研磨面の経時変化と比較して、腐食電流および -0.1V (S.C.E.) における陽極電流の経時変化として示すと Fig. 21 および Fig. 22 のごとくなる。

これによれば高温酸化面が研磨面に比して著しく耐食性の優れた性質を示すのは、浸漬後約 1 週間に過ぎず、その後両者の腐食速度の差はすくなくなり 2 ヶ月後には完全に一致してしまう。

汚染水腐食として問題になる硫化物を含んだような水溶液中の場合には 1 週間でほぼ一致する。

このように高温酸化によって復水器管の耐食性を向上させようとする試みはほとんど効果がないといふことがいえる。

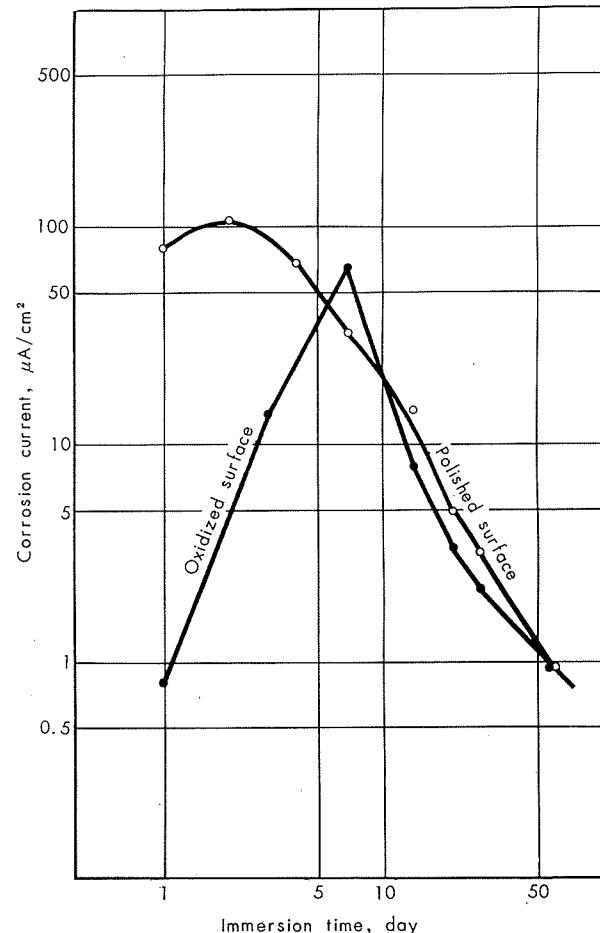


Fig. 21 Time effect for corrosion rate of polished and oxidized surface of Albrac in 3%NaCl sol. (2m/sec).

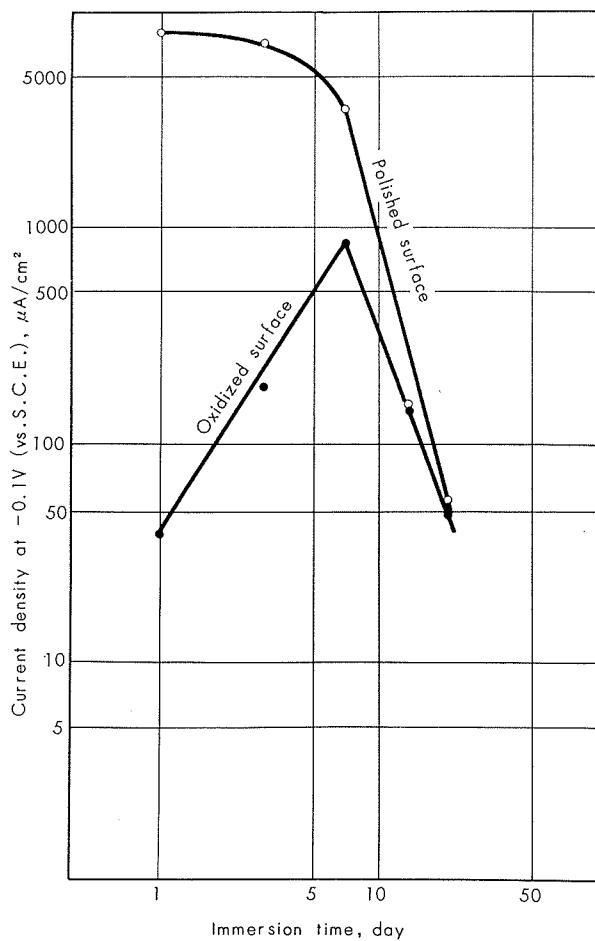


Fig. 22 Time effect for anodic current of polished and oxidized surface of Albrac in 3% NaCl sol. (2m/sec).

これを通常の回転腐食試験で判定する場合、初期の腐食速度の積分値の差が大きく影響するような比較的短時日の試験では、一見高温酸化が有効であるような実験値を示すが長期にわたる試験結果では全く効果は認められていない。^{11) 10)}

このように経時変化が問題になるような腐食挙動を示す場合には試験期間によってその判断が異ってくるから、試験方法の選定には充分注意しなければならない。

4. まとめ

復水器管用銅合金の流動食塩水中の分極曲線の経時変化を測定した結果、次のようなことがいえる。

1) 合金の耐食性を検討する場合、その浸漬初期の分極曲線のみから推測することは危険であって、分極曲線の経時変化が重要である。これと同様に短時日の腐食試験から長期間にわたる耐食性を判断しようとしても危険であろう。

2) 復水器管用銅合金の3%NaCl水溶液(2m/sec)中の初期分極曲線はいずれもほぼ同じであるが、経時変化の

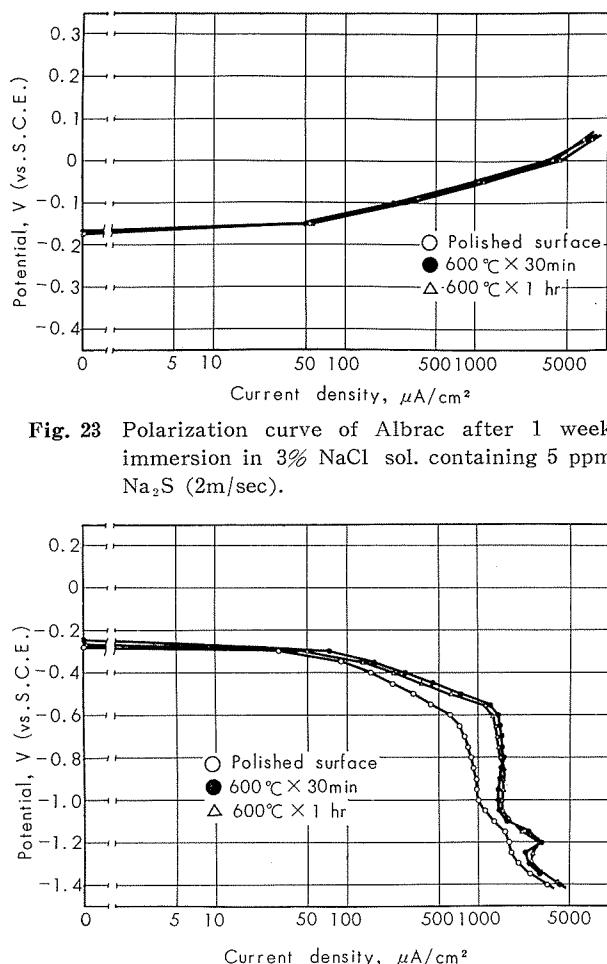


Fig. 23 Polarization curve of Albrac after 1 week immersion in 3% NaCl sol. containing 5 ppm Na₂S (2m/sec).

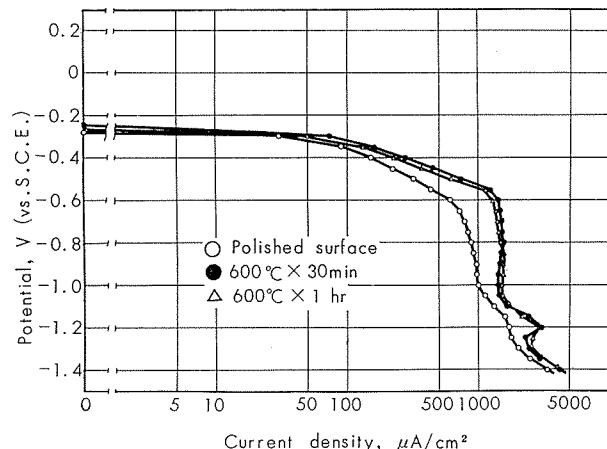


Fig. 24 Polarization curve of Albrac after 1 week immersion in 3% NaCl sol. containing 5 ppm Na₂S (2m/sec).

著しいアルブラックや30%キュプロニッケル等が優れた耐食性を持っている。アドミラルティーメタルはこれらに比べるとかなり劣っている。

3) 硫化物を多く含んだ汚染水中において復水器管用銅合金の腐食の激しいのは、硫化物による陰極反応速度の増大もさることながら経時変化が非常に劣るようになるためであり、清浄な食塩水中でみられる腐食反応を大きく低下させる作用がみられない。

このような汚染水中においてはAPブロンズの経時変化が良好であり耐汚染海水用合金として優れたものであることを示している。

4) 復水器の運転休止はその後の復水器管の腐食速度を増加させる。そして休止期間の長いほど腐食速度増加の傾向が大きい。従って復水器管の耐食性のみからいえば、運転休止はできるだけ避けたいものである。

5) 高温酸化皮膜をつけて合金の耐食性を向上させようとする試みはその初期腐食速度を低下させるのみで、腐食速度はその後増加してその効果はなくなる。通常の腐食試験で判断する場合初期の腐食速度の積分値の差が影響する

ような比較的短時日の試験結果では一見高温酸化が有効であるような値を示すが、長期にわたる試験では効果は認められない。

文 献

- 1) R. May : J. Inst. Metals, **40**(1928),40 など多くがある
- 2) JIS-H3632
- 3) 下平：昭和33年度金属材料講習会資料
- 4) 岡本, 久保田, 永山 : 電気化学, **22**(1954), 8
- 5) M.Stern : Corrosion, **13**(1957), 775t
- 6) 田中 : 本誌, **3**(1962), 55,72
- 7) T.H. Rogers : J. Inst. Metals, **75**(1948), 19
- 8) 下平, 菅原, 佐藤 : 本誌, **4**(1963), 31
- 9) 深井, 大津, 佐藤 : 本誌, **5**(1964), 52 ; 佐藤 : 特許公告, 昭38-25006
- 10) 大津, 佐藤 : 本誌, **1**(1960), 260
- 11) J. Serre, J. Laurey : Corrosion et Anticorrosion, **11**(1963),360 ; Corrosion Science, **5**(1965), 135

P

148

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 8 No. 1 January 1967

アルミニウムおよびアルミニウム合金中のバナジウムの定量方法

沢 田 敏 男
加 藤 栄
青 木 英 夫

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の バナジウムの定量方法

沢田敏男* 加藤栄* 青木英夫*

Method for the Determination of Vanadium in Aluminium and Aluminium Alloys

by Toshio Sawada, Sakae Kato and Hideo Aoki

To fulfil the need for the precise, rapid determination of vanadium in aluminium and aluminium alloys, the spectrophotometric determination of vanadium by the use of N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine (BPNA)·benzene-extraction procedure has been developed as the confirmatory tentative method for the quantometric production control analysis of this element.

The method established is based on the following conditions: The sample containing less than 200 μg of vanadium is first dissolved in 15ml of 5N sodium hydroxide, then followed with 16ml of 18N sulfuric acid, 1ml of 16N nitric acid and 1g of urea. Interfering element copper is separated by the extraction of the diethyldithiocarbamate with carbon-tetrachloride from 3.5N sulfuric acid solution of the sample. The solution is treated by the addition of 0.3% potassium permanganate until faint pink color persists, and then made 3.5N in hydrochloric acid. The vanadium is then extracted with 20ml of 0.043% BPNA·benzene solution. Spectrophotometric measurement of the color is made at 525m μ .

Under the conditions the color system shows that two molecules of the reagent are combined with one atom of vanadium, and gives a maximum absorption at 525m μ and a molecular extinction coefficient of 4890. The benzene is reasonably accepted instead of chloroform as the solvent for the reagent and the complex, because it allows the extraction of vanadium from 0.3-7N hydrochloric acid with the same color except for the intensity. The reaction of the complex formation and the structure are postulated as given by equation (2). Further, equation (3) and (2-1) are also postulated for the equilibrium reactions, under the thermodynamic consideration, among specified chemical species. Thus, the following equation (11) is derived:

$$D = \frac{K_{ex}[\text{HA}]^2_{org}(aH^+)^{-1}}{1 + \beta \frac{K_{HA}[\text{HA}]^2_{org}(aH^+)^{-1}}{K_d^2}}$$

where D is the benzene/aqueous apparent distribution ratio of VO_2^+ as the complex HA_2VO_2 , K_{ex} is the apparent extraction constant of VO_2^+ as HA_2VO_2 as a function of the concentration of HA and (aH^+) , HA is the undissociated BPNA, (aH^+) is the activity of hydrogen ion, β is the apparent formation constant of HA_2VO_2 , K_{HA} is the acid dissociation constant of HA, and K_d is the benzene/aqueous distribution constant of HA. Brackets with a subscript org indicate benzene phase concentrations. By the evaluations of the K_{ex} and β from the continuous variation method, equation (11) gives the $K_{ex}=10^{10.5}$ and $\beta=10^{20.5}$ respectively.

By the developed method, the coefficient of variation for the synthetic standard samples with vanadium levels of 10~200ppm is given within 1.5 percent ($n=5$). The average deviation of the differences between the analytical results of vanadium by the developed method and quantometric production control analysis is calculated to ± 0.00026 (percent) at 0.0013~0.0043 percent vanadium levels. Clearly, almost satisfactory results have been obtained.

1. 緒 言

微量のバナジウムの吸光光度定量にはいろいろな試薬を用いる方法がある。¹⁾これらの試薬のうち N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン試薬は、はじめ Shome

が pH1.9~2.8 でバナジウム(V)との錯塩を生成させて吸光光度定量に用いたが、選択性に問題があつて広く応用されるには至らなかつた。その後操作条件を改良して選択性³⁾および感度を高めて定量した Ryan, Priyadarshini et al⁴⁾の報告が行なわれると、わが国でも鉄鋼中のバナジウムの

* 研究部

⁵⁾ 定量からその JIS 法の制定、また抽出条件の検討、そして食塩電解液中のバナジウムの定量などつぎつぎとこの方法の研究成果が報告された。

しかし、この試薬を用いてアルミニウムおよびアルミニウム合金中のバナジウムを定量した報告はいまのところ行なわれていない。またこの方法の抽出条件すなわち溶液の種類と酸濃度および抽出溶媒の間には、バナジウム(V)との錯塩生成およびその呈色反応におよぼす複雑な問題があるようみうけられる。

著者らは、アルミニウムおよびアルミニウム合金中の微量一少量のバナジウム定量のその後の要望に応ずるため、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン試薬を用いるこの方法を検討し、その結果分析方法を確立した。確立した方法によりアルミニウムおよびアルミニウム合金中の微量一少量のバナジウムを迅速に精度よく定量してほぼ満足な結果を得ている。この方法は管理分析法としても十分実用できる。なお、Sandell の表示方法による本法の感度は、アルミニウムおよびアルミニウム合金中のバナジウムの吸光光度定量法について、著者らの一人がさきに報告したジフェニルアミン法と比較して約1/2であるが¹¹⁾、くりかえし性ははるかに良好であり、また Biechler et al によるリンパナドタンクスチレン酸-ヘキシルアルコール抽出吸光光度法よりも操作が容易で感度もよい。以下にその成果を報告する。

2. 主な試薬と装置

2・1 試薬

標準バナジウム溶液：あらかじめ500°Cで30分間強熱した五酸化バナジウムV₂O₅を正しく0.1785gはかりとり、水酸化ナトリウム溶液(10%)を滴加して加熱溶解し過剰に5mlを加えたのち、水で正しく500mlにうすめて1ml中バナジウム100μgを含む標準原溶液を調製した。この原溶液を分取してうすめ1ml中バナジウム20μgを含む標準バナジウム溶液を調製して用いた。

水酸化ナトリウム溶液(20%)

硫酸(1+1)、硝酸、塩酸

尿素(固体)

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(0.5%)：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.5gをあらかじめ水酸化ナトリウム溶液でpH9~10に調節した水100mlに溶解した。この試薬は1週間ごとに新しく調製して用いた。以後はDDC溶液と略記する。

四塩化炭素：特級または同等品

過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)

N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン・ベンゼン溶液：N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(同仁薬化学研究所製および東京化成工業製を用いた。以後はBPHAと略記する)0.215gをベンゼン(試薬特

級)に溶解し、ベンゼンで500mlにうすめて0.043%(2×10⁻³M/l)BPHA・ベンゼン溶液を調製して用いた。この溶液は冷暗所に保存し、3週間ごとに新しく調製した。以後はBPHA溶液と略記する。

その他の試薬もすべて特級または同等品を用いた。

2・2 装置

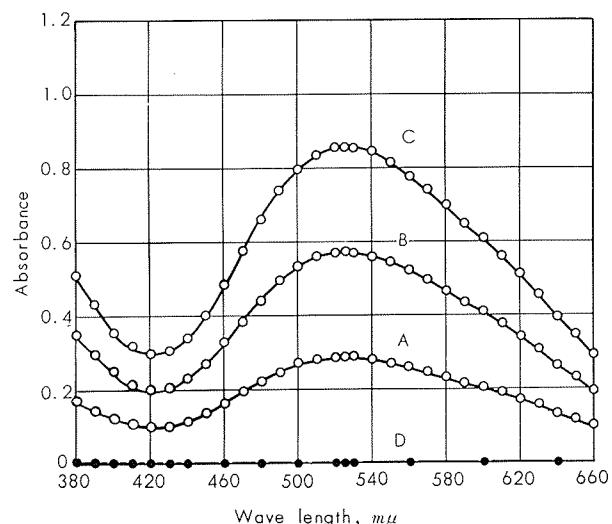
日立分光光電光度計 EPU-2型 10-mmセル
イワキKM式シェーカー

3. 実験結果および考察

3・1 実験方法および測定波長の選定

「標準バナジウム溶液を分液漏斗に分取し(例えは、0, 3, 6, 9ml), 硫酸(1+1)1mlを加えたのち水で約35mlにうすめる。つぎに過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)を滴加して溶液を微紅色としたのち、塩酸15mlを加えてふりまぜ、流水中に移して20°C以下に冷却する。塩酸添加より5分間以内にBPHA溶液を正しく20ml加えて約3分間はげしくふりまぜる。静置して分相させ水溶液をとりする。ベンゼン相の一部を光度計のセルにとり、波長525mμで吸光度を測定する。」

各種濃度のバナジウム溶液を用い、予備実験の結果立案した上記の実験方法にしたがって操作し、抽出したバナジウム・BPHA錯塩(以後は単に錯塩と略記する)の波長380~660mμにおける吸光度を測定して作図した吸収曲線をFig. 1に示した。



Curve A, B, and C are the complex from 60, 120, and 180 μg of vanadium (V) per 20 ml of benzene respectively.

Fig. 1 Absorption curves of the N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine complex of vanadium.

錯塩は525mμ付近に極大吸収を与え、この波長における錯塩の吸光度とバナジウム分取量の関係は直線で結ばれた。また、この波長付近におけるBPHA試薬の吸収は小さくて無視できた。この結果から測定主波長は525mμとした。

3・2 抽出時の酸および酸濃度

錯塩の生成・抽出におよぼす酸の種類と酸濃度の影響を検討した。実験結果を Table 1 に示した。

Table 1 Extraction of vanadium with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine-benzene solution from various acid solutions.

(1) Extraction from single acid solution

Vanadium added, $\mu\text{g}/50\text{ml}$	Sodium chloride added, $\text{g}/50\text{ml}$	Acid and its concentration, Acid N	Vanadium found, absorbance	Blank, absorbance
100	3.0	HCl	1 0.131	0.005
			2 0.352	
			3 0.470	0.005
			4 0.479	
			5 0.482	0.000
			6 0.482	
			7 0.428	0.000
			8 0.210	
		HClO ₄	1 0.007*	0.000
			3 0.000*	0.000
			5 0.000*	0.000
			7 0.174*	0.000
		H ₂ SO ₄	8 0.290*	0.000
			1 0.032*	0.000
			3 0.011*	0.000
			5 0.004*	0.000
			7 0.000*	0.000
			9 0.000*	0.000
120	3.0	HCl	1 0.372	0.000
			2 0.545	
			3 0.578	0.000
			4 0.587	0.002
			6 0.578**	0.002**
			8 0.337**	0.000**
			10 0.272**	0.003**
	3.0	H ₂ SO ₄	1 0.173	0.000
			3 0.438	0.002
			5 0.538	0.000
			7 0.580	0.002
			10 0.585	0.002

* Absorbance at 20 min after the extraction. (The developed purple-color complexes in benzene were rapidly disappeared.)

** A part of sodium chloride was precipitated in these solution.

単一酸溶液系では、過マンガン酸カリウム溶液で酸化したのち4~6N 塩酸、1M 塩化ナトリウム-3~6N 塩酸、および1M 塩化ナトリウム-7~10N 硫酸とした溶液から抽出したとき、錯塩は最高で一定の吸光度を与えた。1~8N 過塩

(2) Extraction from mixed acid solution

Vanadi-um added, $\mu\text{g}/50\text{ml}$	Sodium chloride added, $\text{g}/50\text{ml}$	Acid and its concentration				Vanadi-um found, absorbance*	Blank, absorbance
		H ₂ SO ₄ , $\text{m}/50\text{ml}$	HNO ₃ , $\text{m}/50\text{ml}$	(NH ₂) ₂ CO, $\text{g}/50\text{ml}$	HCl, N		
100	3.0	HCl	3 {			1 0.298	0.000
						2 0.463	
						3 0.483	0.000
						4 0.487	
						5 0.490	0.000
						6 0.425	
						7 0.146	0.000
		HClO ₄	1 {			4 {	0.482
			2 {			4 {	0.483
			3 {			4 {	0.480
			4 {			4 {	0.482
		H ₂ SO ₄	5 {			4 {	0.482
			6 {			4 {	0.480
			7 {			4 {	0.468
			8 {			4 {	0.452
		H ₂ SO ₄	9 {			4 {	0.391
			10 {			4 {	0.369
			3 { 1 {			4 { 0.494	0.012
			3 { 1.0 {			4 { 0.490	0.004
		H ₂ SO ₄	3 { 1.5 {			4 { 0.486	0.000
			3 { 2 { 0.5 {			4 { 0.509	0.032
			3 { 2 { 1.0 {			4 { 0.502	0.018
			3 { 2 { 2.0 {			4 { 0.488	0.004
		H ₂ SO ₄	3 { 2 { 3.0 {			4 { 0.482	0.002
			3 { 3 { 0.5 {			4 { 0.509	0.048
			3 { 3 { 1.5 {			4 { 0.494	0.012
			3 { 3 { 3.0 {			4 { 0.482	0.003
		H ₂ SO ₄	3 { 3 { 4.5 {			4 { 0.442**	0.000**
			120 { 1.5 { 3 { 1 {			4 { 0.509	0.048
			120 { 1.5 { 3 { 1.5 {			4 { 0.494	0.012
			120 { 1.5 { 3 { 2.0 {			4 { 0.482	0.003
			120 { 1.5 { 3 { 3.0 {			4 { 0.442**	0.000**
		H ₂ SO ₄	120 { 1.5 { 3 { 4.5 {			4 { 0.509	0.048
			120 { 1.5 { 3 { 5 {			4 { 0.494	0.012
			120 { 1.5 { 3 { 4 {			4 { 0.482	0.003
			120 { 1.5 { 3 { 5 {			4 { 0.442**	0.000**

* Absorbance that did not subtract blank value.

** A part of urea was precipitated.

*** A part of sodium chloride was precipitated.

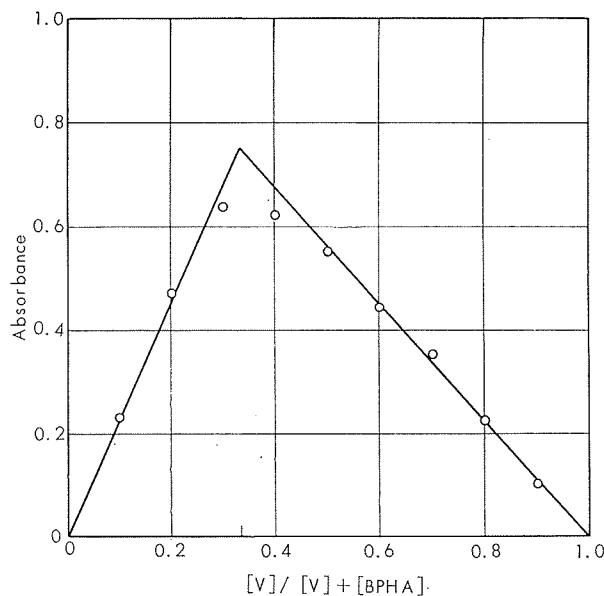
素酸、および1~9N 硫酸溶液から抽出した錯塩の呈色は、みかけ上 Fig. 1 に示した錯塩のそれとほぼ同じようであったが、安定性がすぐぶる悪くてすみやかに退色していった。1~3N 過塩素酸溶液からはほとんど抽出されなかつ

た。混酸溶液系についてみると、バナジウムは2N硫酸-3~5N塩酸、0.7~4.3N硫酸-4N塩酸の各溶液からBPHA錯塩として定量的に抽出できている。硝酸はBPHAを酸化してバナジウムの抽出を妨害したが、尿素3gを加えることによって2N硫酸-4N塩酸溶液50ml中3mlまで許容できた。また、この溶液で塩化ナトリウムを1M/lとするときBPHA錯塩として定量的な抽出ができる酸濃度が塩酸に関して2~5Nとなって下限は2Nまで拡大できた。

以上の結果から、アルミニウム試料を水酸化ナトリウム溶液で分解し、硫酸と硝酸を加えて溶解したのち、尿素を加え、過マンガン酸カリウム溶液で酸化後2.0~3.5N硫酸-3~4N塩酸溶液として操作する条件を決定した。

3・3 錯塩の組成

連続変化法およびモル比法によって錯塩の組成を確認した。ただし、この実験では2・1の試薬調製操作に準じて別途新らしく調製した $2 \times 10^{-3} M/l$ の標準バナジウム溶液と $2 \times 10^{-3} M/l$ BPHA溶液を用い、溶媒相はベンゼンを添加して全量40mlとして抽出した。連続変化法による結果をFig. 2に示した。



Solvent: benzene

Volume ratio of benzene to aqueous solution is 1 to 1.25.

Fig. 2 Continuous variation method for the complex extracted from 3.5N hydrochloric acid solution.

錯塩の吸光度は $[V]/([V]+[BPHA])$ が0.33で最高に達することがわかる。また、モル比法による結果も $[BPHA]/[V]=2$ に明らかな折点を与える、2~10の範囲で最高の一定した吸光度を与えた。これらの結果から錯塩は $[V]:[BPHA]=1:2$ のみかけ組成よりなることが確認できた。

バナジウムの定量的な抽出を行なうためには、その抽出平衡から理解されるように過剰量のBPHA溶液を用いるのがよい。そこで0.04% BPHA溶液の使用量を20mlと決定した。

3・4 バナジウムの抽出操作と抽出錯塩の呈色の安定性

いろいろな処理を行ないそして操作条件を変化したバナジウム溶液を用いて、バナジウムの抽出操作を検討した結果の一例をTable 2に示した。また抽出した錯塩の呈色の安定性を検討した結果をTable 3に示した。

Table 2 Extraction of vanadium under various conditions.

Solution	Stand time after the addition of hydrochloric acid, min	Conditions		Absorbance of benzene extract for 120 μg of vanadium,
		1st	2nd	
(1) 50ml of 2N H ₂ SO ₄ -3.5N HCl solution containing sodium chloride in 1M	<5	0.556 0.558		
(2) As in(1), but added 1ml of N/50 FeSO ₄ before the addition of HCl		0.000 0.000		
(3) As in (1), but added KMnO ₄ solution until a faint pink color was persisted before the addition of HCl.	<5 10 15	0.578 0.580 0.585 0.575 0.582 0.578	0.002 0.002	
(4) As in(3), but volumes of the solution were 75ml without changing the acidities.	<5	0.569 0.578	0.000 0.002	
(5) As in(3), but volumes of the solution were 150ml without changing the acidities.	<5	0.578 0.575	0.002 0.000	

Vanadium was added in the quinquevalent state, and for the extraction 20ml of 0.04% N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine-benzene solution was used.

Table 3 Stability of the color of complex in benzene.
(Solution kept in separatory funnel: 100 μg of vanadium in 20ml of benzene)

Conditions	Stand time, min				
	<5	15	30	45	60
Absorbance					
Darkness	0.480	0.480	0.484	0.484	0.484
Five metre from window	0.482 0.479	0.480 0.480	0.486 0.484	0.486 0.484	0.488 0.486

Table 2から、バナジウムの完全な抽出を行なうためにはバナジウムを5価に酸化しなければならないことがわかる。この酸化は常法の過マンガン酸カリウム溶液を用いて容易に達成できた。バナジウム(V)は濃厚な塩酸溶液^{5,7,8,13)}では還元される傾向があるといわれているが、選定した条件では3.5N塩酸溶液としてから15分後までその影響を無

視できた。またこれらの条件では、水溶液量が50～150mlに変化してもBPFA溶液20mlを用いる一回の抽出操作で定量的に抽出できたので、この範囲の水溶液量の変化は錯塩の分配比にほとんど影響しないものとみてよい。

抽出した錯塩の呈色はTable 3から通常の室内において少なくとも60分間安定であることがわかる。時間の経過とともに吸光度がわずかづつ増加しているが、これは溶媒の蒸発に原因したものと思われる。この程度の変化にもとづく誤差は測定操作を規定することによって無視することができると言える。

以上の結果から、試験液は過マンガン酸カリウム溶液で酸化し、つぎに3.5N 塩酸溶液として5分以内にBPFA溶液で抽出し、30分以内に測定する操作を決定した。

3・5 諸元素および錯形成剤の共存による影響、および銅の分離操作

3・5・1 諸元素および錯形成剤の共存による影響

抽出時の溶液構成が次のような3種類の試験溶液を用いて諸元素の共存による影響を比較検討した。

A. 2N 硫酸-3.5N 塩酸溶液50ml中に尿素1gを添加した溶液

B. 溶液(A)中にさらに塩化ナトリウムを1M/l含む溶液

C. 溶液(B)中にさらにアルミニウム(硫酸塩として添加)1gを含む溶液

実験結果をTable 4に示した。

Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, Fe³⁺各1mgおよびCrO₄²⁻, Cu²⁺各0.1mgまでは許容できたが、これを越えるTi⁴⁺およびCrO₄²⁻は黄色の呈色体を生じて高い吸光度を与え、またMo⁶⁺, Fe³⁺およびCu²⁺はバナジウムの抽出を不完全にした。これに対して1M/lの塩化ナトリウムを含む溶液(B)では、Fe³⁺は100mgそしてCu²⁺は300mgまで許容できた。しかしアルミニウム1gが共存する溶液(C)では、Fe³⁺の許容量は10mgそしてCu²⁺の許容量は0.10mgとなつた。Ni²⁺は20mgまで影響しないことを再確認した。その他の元素については、Ag⁺を除いて、許容量は大きくまた溶液間の差異も認めなかつた。Ag⁺の妨害は塩化ナトリウムを含む溶液では大きいが、その妨害はFe³⁺およびCu²⁺のそれと同様になだらかな濃度依存性を与えた。これら妨害元素の許容量はその共存によって±0.005の吸光度差を生ずる濃度で示した。

Table 4に示した各元素の許容量から実用上の問題点はCu²⁺の妨害を除くことによって解決されることになる。

なお、クエン酸は1M溶液1mlまで許容できたが、より多量のクエン酸およびEDTAは0.1M溶液1mlの添加量で著しくバナジウムの抽出を妨害した。

3・5・2 銅の分離方法

ジエチルジチオカルバミン酸-四塩化炭素およびジチゾン-四塩化炭素を用いる銅の抽出分離を比較検討した。試

Table 4 Amounts of many elements and salts not interfering with spectrophotometric determination of vanadium.

Group	Element	Added as	Solution		
			(1)	(2)	(3)
			Amounts that did not interfere, mg/50ml		
II A	Be	BeSO ₄	10	10	10
	Mg	MgSO ₄	50	50	50
	Ca	CaCl ₂	10	10	10
IV B	Ti	Ti(SO ₄) ₂	1*	1*	1*
	Zr	Zr(SO ₄) ₂	10	10	10
VI B	Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	10	10	10
		H ₂ CrO ₄		0.1**	0.1**
	Mo	Na ₂ MoO ₄	1*	1*	1*
	W	Na ₂ WO ₄	3	3	3
VI B	Mn	MnSO ₄	30	30	30
VII	Fe	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1*	100	10
	Co	CoSO ₄	5	5	5
	Ni	NiSO ₄	100	100	20
I B	Cu	CuSO ₄	0.1**	300	0.1**
	Ag	AgNO ₃	3	0.5*	
II B	Zn	ZnSO ₄	70	70	70
	Cd	CdSO ₄	10	10	10
III A	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	1000	1000
IV A	Si	Na ₂ SiO ₃	10	10	10
	Sn	Sn(SO ₄) ₂	20	20	20
	Pb	Pb(NO ₃) ₂	5	5	5
V A	P	KH ₂ PO ₄	5	5	5
	Sb	SbCl ₃	1	1	1
	Bi	Bi(NO ₃) ₃	10	10	10
NaCl			1M/l	1M/l	
Na ₂ SO ₄			1M/l		1M/l

Solution : (1) 50ml of 2N H₂SO₄-3.5N HCl solution contained 1g of urea.

(2) As in (1), but with 3.0g of sodium chloride added.

(3) As in (2), but with 1.0g of aluminium as sulfate added.

* Permissible amount.

** Maximum amount permissible.

験溶液はアルミニウム1gをはかりとり、バナジウム120μgと銅の各種量を添加し、水酸化ナトリウム溶液(20%)15mlで分解後硫酸(1+1)16mlと硝酸1mlを加えて加熱溶解し、次に尿素1gを加えて溶解したのち50mlにうすめて調製した。2つの分離方法によりそれぞれ抽出溶媒相に銅錯塩の抽出が認められなくなるまで抽出・分離をくりかえし行なったのち、以下3・1の過マンガン酸カリウム溶液を滴加する操作から行なってバナジウムを抽出定量した。ただし、塩酸の添加量は20mlとした。実験結果をTable 5に示した。なお、Table 6には四塩化炭素-水溶液-ベンゼン相間にまたがる錯塩の分配について調査した結果を示した。

Table 5 Separation of copper from vanadium.

Solution			Separation of copper, extraction times	Vanadium found, μg
Aluminium added, mg/50ml	Vanadium added, $\mu\text{g}/50\text{ml}$	Copper added, mg/50ml		
1000	120	0	1 (A)	122
		1	7 (A)	115
		3	18 (A)	88
		5	30 (A)	20
		0	1 (A)	0
0	0	0	(B-1)	122
		1	(B-2)	119
		3	(B-3)	119
		5	(B-4)	118
		0	(B-5)	0
1000	120	0	(C)	121
		1	(C)	103
		3	(C)	100
		5	(C)	102

- (A) With each 20ml of 0.012% dithizone-carbon tetrachloride solution.
(B-1) With 2ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride.
(B-2) Twice each with 2ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride.
(B-3) Twice, first with 6ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride, and second with 2ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride.
(B-4) Twice, first with 10ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride, and second with 2ml of 0.5% diethyldithiocarbamate + 20ml of carbon tetrachloride.
(B-5) As in (B-1).
(C) Did not separate copper.

Table 6 Distribution of the complex of vanadium with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine among carbon-tetrachloride-aqueous-benzene phases at 18°C.

Solution	Carbon tetrachloride added, ml	Reagent benzene solution used, ml	Phase after shaking, Number	Vanadium found :			
				Absorbance	$\mu\text{g}/20\text{ml}$	Apparent multiple	μg
50ml of $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ -3.5N HCl solution contained 120 μg of vanadium	0	20	2 (A)	0.575	120	1.00	120
	1	20	2 (A)	0.551	115	1.05	121
	5	20	2 (A)	0.467	98	1.25	122
	10	20	2 (A)	0.384	80	1.50	120
	15	20	2 (A)	0.330	69	1.75	121
	20	20	2 (B)	0.286	60	2.00	120

(A) Carbon tetrachloride dissolved into a benzene.

(B) Benzene dissolved into a carbon tetrachloride.

ジエチルジオカルバミン酸-四塩化炭素を用いる抽出法により、銅 1mg に対して 0.5% DDC 溶液 2ml の割合で試験液を十分にふりませながら加え、四塩化炭素 20ml づ

つで 2 回抽出分離することによって銅 5mg まで定量的に分離できてバナジウムを精度よく定量できた。これに対してジチゾーン-四塩化炭素法では多数回の抽出分離を行なう必要があり、さらにバナジウム定量値は低値を与えた。

Table 6 についてみると、四塩化炭素-ベンゼン系の相互溶解度は非常に大きく、容量比が四塩化炭素 : ベンゼン = <1:1 では四塩化炭素はベンゼン相に、また >1:1 ではベンゼンが四塩化炭素相にそれぞれ溶解して 1 相を形成した。そしてこれらと水溶液相との間の相互溶解度は、バナジウムの抽出定量結果から非常に小さく無視してよいものと考えられる。なお錯塩はこの混合溶媒にも定量的に分配するのみならず、また呈色にも何らの影響を受けないことがわかった。

以上の結果から、DDC 溶液と四塩化炭素を用いる銅の抽出分離操作を決定した。この場合分相・分離操作を確実に行なうよう注意しなければならない。

3·6 錯塩の分子吸光係数

各種濃度のバナジウム溶液を調製し、4. 分析方法にしたがってバナジウムを抽出して吸光度を測定し、吸光度とバナジウム添加量の関係図表を作成して Fig. 3 に示した。

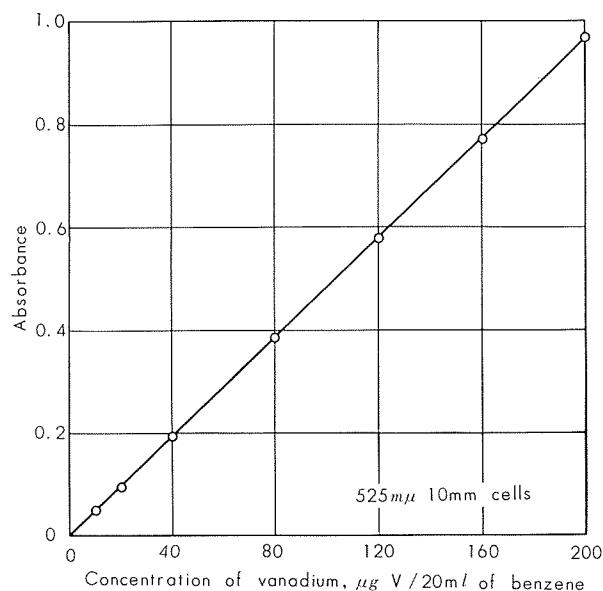


Fig. 3 Calibration curve for vanadium.

主波長 525m μ , 10-mm セルを用いてベンゼン 20ml 中バナジウム 200 μg まで Beer の法則にしたがった。この条件下求めた錯塩の分子吸光係数 ϵ_m は 4890 であった。¹¹⁾

この方法の感度は、ジフェニルアミン法の $\epsilon_{m580}=10400$ と比較して約 1/2 であるが、錯塩の分配比から抽出溶媒量は 10ml でも操作できるので、0.08% BPFA 溶液 10ml を用いて操作することにより測定感度は事実上ジフェニルアミン法の約 5 倍に高められる。この場合 0.01 の吸光度はほぼ 1 μg のバナジウム量に相当する。

4. 分析方法

3・1~6の実験結果にもとづいて次のように分析方法を確立した。¹⁾

試料 1g をビーカーにはかりとり、水 10ml と水酸化ナトリウム溶液(20%) 15ml を加えて加熱溶解する。つぎに硫酸(1+1) 16ml と硝酸 1ml を加えて加熱溶解したち、尿素 1g を加えて溶解する。

溶液を 20°C 以下に冷却したのち、分液漏斗(容量 150 ml) に移し、水で約 50ml にうすめる。

分液漏斗の溶液をはげしくふりまぜながら、0.5% ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 2ml を加える。つぎに四塩化炭素 20ml を加えて約 3 分間はげしくふりまぜる。静置して分相させ、分離した四塩化炭素相をとりする。再びジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液の添加から同様に操作して分離した四塩化炭素相を完全にとりする。

分液漏斗の溶液に過マンガン酸カリウム溶液(0.3%) を滴加して溶液を微紅色とする。つぎに溶液を 20°C 以下に冷却し、塩酸 25ml を加えてよくまぜる。ただちに 0.04% N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン・ベンゼン溶液を正しく 20ml 加えて、約 3 分間はげしくふりまぜてバナジウムを抽出する。静置して分相させ、分離した水溶液相をとりする。

ベンゼン相の一部を光度計のセルにとり、波長 525m μ ⁷⁾ で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差し引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料のバナジウム含有率を求める。

[注]*1 バナジウム量が 200 μ g 以下になるようにはかりとる。

*2 銅 1mg について 2ml の割合で加える。

*3 このときの添加量は 2ml でよい。この 2 回の抽出操作によってバナジウムの定量に影響することなく銅 5mg まで完全に分離できる。

*4 このときの溶液の塩酸濃度は約 3.5N となる。

*5 バナジウム量が極めて微量のときは、0.08% N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン・ベンゼン溶液 10ml で抽出して測定感度を高めることができる。

*6 塩酸添加より 5 分以内おそらくとも 10 分以内に抽出を完了する。

*7 呈色は少くとも 1 時間安定であるが、溶媒の蒸発にもとづく誤差を最小にするために室温以下の一定温度で一定時間に測定する。

*8 検量線は標準バナジウム溶液を分取して調製した各種濃度のバナジウム溶液を用い、本文操作にしたがってバナジウムを抽出して吸光度を測定し、吸光度とバナジウム分取量の関係で作図してくる。Fig. 3 参照。

*9 測定範囲は主波長 525m μ 、10-mm セルを用いて、ベンゼン 20ml 中バナジウム 2~200 μ g (吸光度、0.01~0.960) である。

5. 分析結果

5・1 分析精度

合成試料、および研究用および実用アルミニウム合金試料中のバナジウムを分析した結果の一例を Table 7 に示した。

Table 7 Spectrophotometric determination of vanadium in aluminium alloys.

Sample	Vanadium added, ppm	Vanadium found average, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determina- tion
Aluminium (99.8%)	0	0	0	3
	10	9.4	0.0	5
	30	29.8	1.5	5
	50	49.8	0.6	5
	70	70.0	0.0	5
	100	99.9	0.6	5
	130	130.0	0.0	5
	150	149.2	0.7	5
	170	168.8	0.5	5
	200	201.2	0.7	5
Aluminium alloy	A-1	5.6	6.2	5
	A-2	24.4	1.1	4
	A-3	50.1	1.6	5
	B-1	0	0	3
	B-2	7.6	6.4	4
	B-3	28.8	1.0	5
	B-4	16.8	2.3	5
	B-5	85.8	2.7	5
	C-1	935	0.8	3
	C-2	930	0.0	5
	C-3	940	0.0	3
	D-1	185	1.9	5
	D-2	571	2.3	5
	D-3	935	0.5	5
	D-4	1844	1.6	5
	D-5	3548	0.7	5

確立した分析方法により合成試料中の 10~200ppm バナジウムを偏動係数 1.5% 以下 ($n=5$) で分析できた。研究用および実用アルミニウム合金中のバナジウム分析値 5.6~3548ppm については 6.4~0.7% ($n=3\sim 5$) の偏動係数であった。

5・2 管理分析結果

実用アルミニウム合金試料のカントメーターによる品質管理分析結果のうちバナジウムの分析結果と確立した方法によるその検定分析結果の比較の一例を Table 8 に示した。なお、カントメーター分析条件は Table 9 に示したようであり、用いられた標準試料のバナジウム含有率は確立した方法により決定されたものである。

カントメーター分析法による管理分析結果と確立した方法による検定分析結果との差の平均偏差は、0.0013~0.0043

%バナジウム水準について $\sigma \pm = 0.00026\%$ であり、良好な管理分析結果が得られている。

Table 8 Production control analysis of vanadium in aluminium alloys by the quantometric method and by the developed method.

Sample	Vanadium found, %			Difference	
	By quantometric analysis		By developed method		
	Average of three	Range			
Aluminium alloys E-1	0.0015	0.00091	0.0013	+0.0002	
	0.0014	0.00081	0.0013	+0.0001	
	0.0013	0.00047	0.0013	±0	
	0.0012	0.00082	0.0013	-0.0001	
	0.0037	0.00040	0.0041	-0.0004	
	0.0039	0.00044	0.0043	-0.0005	
	0.0039	0.00076	0.0042	-0.0003	
Mean of difference				-0.00014	
Standard deviation				±0.00026	

Table 9 Analytical conditions for the quantometric analysis.

Apparatus	Shimadzu Quanto Recorder
Method	Low-voltage arc
Analytical line	V 4379.2 Å, A1 2568.0 Å
Excitation conditions	Inductance, μH
	Capacitance, μF
	Resistance, Ω
	Out-put voltage, V
	Counter-electrode
	Rotary gap
	Spark gap, mm
	Pre-sparking time, sec
Calibration	The eight standard samples with 0.0000~0.0050% vanadium level standardized by the developed method were used for the control analysis of aluminium alloys series E.

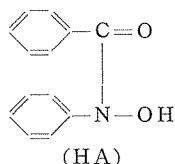
6. 考 察

6.1 ベンゼン溶媒の選択および N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン・ベンゼン溶液の安定性について

錯塩の溶媒抽出法において溶媒の占める役割は非常に大きなものがある。水溶液相では水の誘電率が80であるために電解質の解離は大きくなるわけであるが、これに対する有機溶媒たとえばクロロホルムの誘電率は5.0、ベンゼンの誘電率は2.3と非常に小さい。したがって、このように2相間分配平衡による分析操作においては、キレート剤と分析する金属イオンとから生成するその化学種の性質およびこ

れらと溶媒との間の関係について情報を求めるとともに、それらの組合せには十分な選択を行なう必要がある。

N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン (BP HA) は次の構造式で表わされ、分子量 213.22、融点 121~122°C の針状結晶でこのものは熱、光、空気に対して非常に安定である。^{5), 14)}



水に対する溶解度は 0.002M と非常に小さいが、クロロホルムには 0.74M と有機溶媒にはよくとける。試薬はアルカリ溶液および濃硝酸によって分解するが、8N までの硫酸および塩酸溶液では安定であり、多くの金属イオンと有機溶媒により抽出できる非水溶性キレートを生成するので、バナジウムの他にもこの試薬を用いた吸光光度法の研究例は数多い。ここに、BP HA の解離定数は $pK_{HA} = 8.15$ (25°C, $\mu = 0.1$)、また 2 相間分配定数 K_d はクロロホルム-水溶液について $\log K_d = 2.33$ (25°C, $\mu = 0.1$)、およびベンゼン-水溶液について $\log K_d = 1.66$ (20°C, $\mu = 1.0$)^{14), 15)} なる値が報告されている。このようなキレート酸の分配定数 K_d は一般にクロロホルム、ベンゼン、四塩化炭素の順で小さくなるといわれているが、BP HA の K_d にも溶媒の極性および無極性との関係において一応の規則性がうかがわれる。

さて、この試薬を用いるバナジウム (V) の抽出条件では、3.2 でのべたように水溶液相の $[H^+]$ は非常に高い。また、バナジウム (V) との錯塩生成および抽出による呈色反応には、水溶液相の構成因子と抽出溶媒の関係などなかなか複雑な問題のあることがうかがわれる。

〔注〕たとえば、Priyadarshini et al.⁴⁾は塩酸溶液から BP HA・クロロホルム抽出した錯酸の呈色は水溶液の塩酸濃度によって異なることをのべており、0.01N 塩酸溶液からは 440m μ に、また 3.6N 塩酸溶液からは 510m μ に極大吸収を与える錯塩を得ている。また、富岡⁷⁾は 1.5N 硫酸溶液からエタノール・クロロホルム混合溶媒 (2:8) に抽出し、440m μ に極大吸収を与える安定な呈色を得ている。しかし、ベンゼン抽出した錯塩の呈色はみる間に退色していることをのべている。

3.1~4 でのべた実験結果から、バナジウム (V) との錯塩生成反応は水相中または 2 相間界面反応かの判別は別としても、無荷電錯塩の生成によるものであることは容易に理解されよう。それゆえに、錯塩の分配によよぼす BP HA の 2 相間分配定数のほかに抽出溶媒中の錯塩：化学種の純粹性が、溶媒中における BP HA の安定性とともに重要な事項として考えられる。そこで、この錯塩の呈色反応によよぼす抽出溶媒の関係を、3.1 でのべた実験方法の立案に先立って、諸文献において用いられているクロロホルムと著者らが選定したベンゼンについて比較検討した。実験結

果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

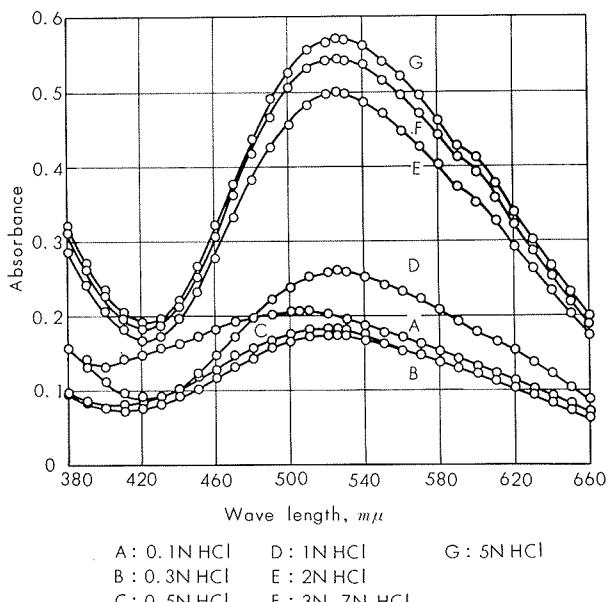


Fig. 4 Absorption curves of the N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine complexes with vanadium (v) extracted into 20ml of benzene from various hydrochloric acid solutions containing 120 μ g of vanadium respectively.

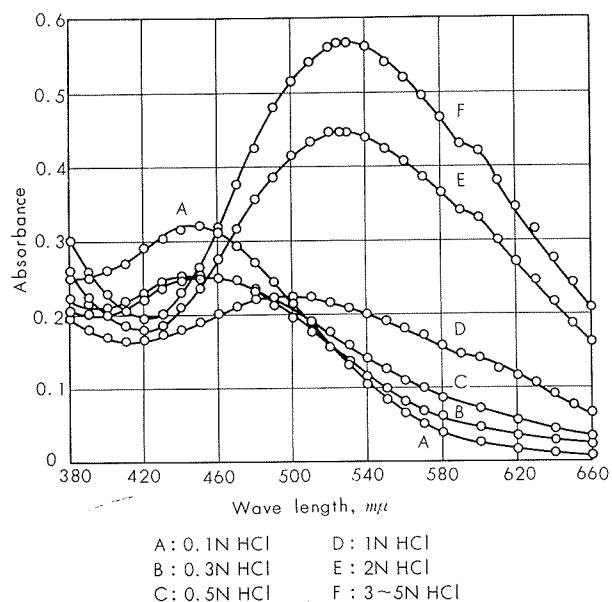


Fig. 5 Absorption curves of the N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine complexes with vanadium (v) extracted into 20ml of chloroform from various hydrochloric acid solutions containing 120 μ g of vanadium respectively.

BPHA・ベンゼン抽出した錯塩の呈色は、Fig. 4 から明らかなように、0.3~7N 塩酸溶液から抽出したとき塩酸濃度によって呈色強度は異なるが、525m μ に極大吸収を与える一定の化学種によるものであることがわかる。0.1N 塩酸溶液からは若干異種の化学種が抽出されているように推察される。これに対して BPHA・クロロホルム抽出し

た錯塩の呈色は、Fig. 5 から明らかなように、水溶液の塩酸濃度が 2~5N ではベンゼン抽出による呈色と全く同じ 525m μ に極大吸収を与える化学種であるが、0.1~0.5N では 450m μ 付近に極大吸収を与える異なった化学種によるものであり、またそれらの酸濃度を半ばする 1N 塩酸溶液からの抽出体は上記の 2 つの化学種の共存によるみかけ錯塩の呈色を思わせるものである。このクロロホルム抽出した錯塩の呈色はほぼ Priyadarshini et al の結果と適合している。⁴⁾

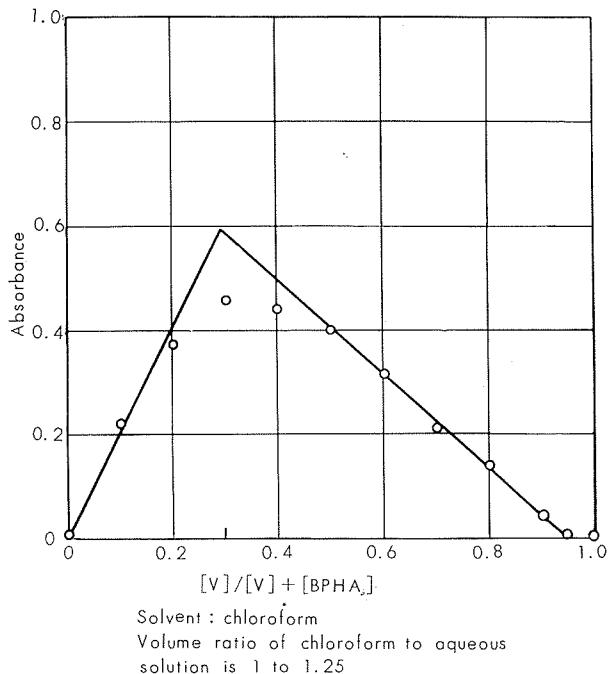


Fig. 6 Continuous variation method for the complex extracted from 0.1N hydrochloric acid solution.

Fig. 6 は極大吸収波長 450m μ の錯塩生成の反応比を連続変化法によって確認した結果である。問題はあるが x 軸における零点移動量に相当する BPHA を不活性量としてしひくと、折点は $[V] : [BPHA] = 1 : 2.1$ に位置することになるので、みかけ組成は 0.3~7N 塩酸溶液から BPHA・ベンゼン抽出した錯塩のそれと全く異なるものと考えられる。錯塩の抽出・呈色反応には水溶液の塩酸濃度が重要な役割を持っていることは 3・2 の結果から十分理解されるが、この場合の結果については上記の溶媒の誘電率などが錯塩の溶存状態：例えば溶媒中の錯塩の電離、水和など、におよぼす影響がクロロホルムにおいてはより大きいはずであることと矛盾しない。なお、2N 塩酸溶液から抽出した錯塩の呈色強度を比較すると、BPHA・ベンゼン抽出による呈色強度はクロロホルム抽出によるそれよりもより高い。これについてはあとで考察する錯塩の分配におよぼす上記の BPHA の 2 相間分配定数の大きさといさか矛盾しているが、 $[H^+]$ などの他の条件が一定であることを考えると他にさらにこの無荷電錯塩の溶媒和など一種の錯塩形成現象を考慮する必要があるものと考察する。

以上のもとに選定した BPHA・ベンゼン溶液の安定性を、1週ごとに3・1の操作により、バナジウム 100 μ g を含む溶液を用いて0.043% BPHA・ベンゼン溶液 2.0mL とベンゼン 18.0mL で抽出して測定し調査した。

Table 10 Stability of N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in benzene

(At room temperature)

Experiment day	Lapsed time	Stability relative, %
April	19	30 min
	26	1 weeks
May	3	2 weeks
	10	3 weeks
	17	4 weeks
	31	6 weeks

For each test 2.0ml of 0.04% (W/V) N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine was provided.

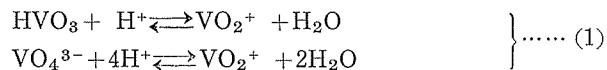
結果は Table 10 に示したようであって、ベンゼン溶液として調製後少なくとも 3 週間は安定であったが、以後次第に分解していくことがわかった。しかし実用上は調製後 4 週間まで使用できると考えてよい。

なお呈色度については、錯塩のクロロホルム抽出による分子吸光係数として Ryan³⁾ は 5~9N 塩酸溶液から抽出して極大吸収波長 530m μ で 4490, Priyadarshini et al.⁴⁾ は 3.6N 塩酸溶液からの抽出体については極大吸収波長 510 m μ で 4650 および 0.01N 塩酸溶液からの抽出体については⁵⁾ 極大吸収波長 440m μ で 3200 を得ており、また後藤、柿田らは 5100 を報告している。著者らは 3.6 でのべたようにベンゼン抽出による測定値として極大吸収波長 525m μ で分子吸光係数 4890 を得ている。この感度は上記の文献のそれと比較すると極大吸収波長に若干の差はあるが、錯塩の溶媒抽出による呈色反応を溶媒の性質との関係において考察するとき一つの見識を与えているものと考える。

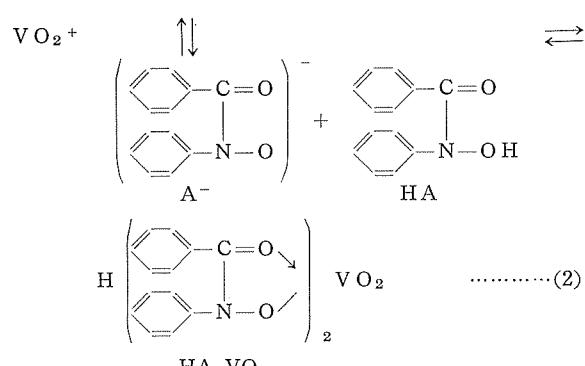
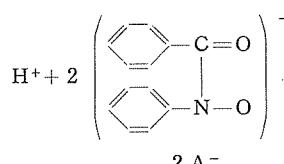
6・2 BPBA・ベンゼン溶液を用いるバナジウム(V)の抽出に関する一考察

錯塩の生成および錯塩の水溶液相-ベンゼン相の2相間にまたがる分配平衡に関する速度論的な研究は行なっていないので、いわゆる熱力学的平衡のみをとりあつかうこととする。それゆえに測定因子は原系と生成系のみであり、この過程にある状態はすべて不明である。

ここで、錯塩が水溶液中に分配した BPFA とバナジウム(V)との間の反応によって生成し、ただちにベンゼン相に抽出されるものと考えると、水溶液中における錯塩の構造は 3・3 で求めた反応比と錯塩の荷電およびバナジウムの溶存状態を考慮して導くことができる。確立した条件において、抽出時の酸性溶液中のバナジウム(V)は次の平衡式^{13),16)}で示されるように VO_2^+ イオンとして溶存するものとする。

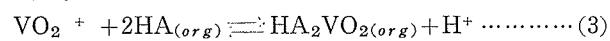


いま錯塩の化学式は A_2V が正しいものと考えると負に荷電した錯イオンが生成することになる。しかし実験結果から明らかのように錯塩のベンゼン相への分配は非常に大きいので、錯塩は明らかに中性の化学種であることが理解される。それゆえに錯塩の生成には水素イオンが、酸解離していない1つの BPFA 分子の形があるいは $(A_2V)^-$ イオンにイオン結合したプロトンの形のどちらかによって含まれているものと考察される。この仮説にしたがって、錯塩生成の平衡式と生成する錯塩の構造式は次のようなものであろうと考えられる。



3つの $3d$ 軌道と1つの $4s$ 軌道が結合にかかわっていることになるので、錯塩は四座配位の形をとることになる。
17), 18)

式(2)は錯塩のみかけ抽出平衡に書きかえると次のようになる。



質量作用の法則から式(3)のみかけ平衡定数 K_{ex} は次のように表わされる。ただし、厳密には活量を用いなければならないが、イオン強度を一定にして活量を一定とみなして検討しているのでここでは簡単のために H^+ 以外は濃度を用いる。

(aH^+)：水素イオンの活量

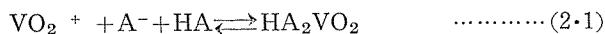
また、BPHA のベンゼン相と水溶液相にまたがる分配平衡は、分配比を K_d とすると

$$K_d = -\frac{[\text{HA}]_{org}}{[\text{HA}]} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

水溶液相における酸解離反応は、酸解離定数を K_{HA} として次のように表わせる。

$$K_{\text{HA}} = \frac{(a\text{H}^+)[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

次に錯塩の生成反応を式(2)から、単純に式(2・1)で表わせるとする。



式(2・1)のみかけ生成定数を β とすると

$$\beta = \frac{[\text{HA}_2\text{VO}_2^-]}{[\text{VO}_2^+] [\text{A}^-] [\text{HA}]} \quad \dots \dots \dots (7)$$

したがって、錯塩の2相間みかけ分配比 D は次のように表わせる。

$$D = \frac{[\text{HA}_2\text{VO}_2]_{org}}{[\text{VO}_2^+] + [\text{HA}_2\text{VO}_2]} \approx \frac{\Sigma [\text{V}]_{org}}{\Sigma [\text{V}]_{aq}} \quad \dots \dots \dots (8)$$

式(8)に式(7)を入れると

$$D = \frac{[\text{HA}_2\text{VO}_2]_{org}}{[\text{VO}_2^+] (1 + \beta [\text{A}^-] / [\text{HA}])} \quad \dots \dots \dots (9)$$

式(5)および式(6)を組合わせると

$$[\text{A}^-] = \frac{K_{\text{HA}}}{K_d} \cdot \frac{[\text{HA}]_{org}}{[a\text{H}^+]} \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

式(9)に式(4)と(5)および(10)を代入して次式が得られる。

$$D = \frac{K_{ex} [\text{HA}]_{org}^2 (a\text{H}^+)^{-1}}{1 + \beta \frac{K_{\text{HA}}}{K_{org}^2} [\text{HA}]_{org}^2 (a\text{H}^+)^{-1}} \quad \dots \dots \dots (11)$$

式(11)を変形して式(12・1,2)が導かれる。

$$\log D \quad (aH^+) \quad [HA]_{org}^{-2} = \log K_{ex} - \log$$

$$\left\{ 1 + \beta \frac{K_{HA}}{K^2} \cdot [HA]_{org}^2 \quad (aH^+)^{-1} \right\} \quad \dots \dots \dots (12 \cdot 1)$$

$$\log D = -\log(aH^+) + \log \frac{K_{ex} [HA]_{org}^2}{\left\{ 1 + \beta \frac{K_{HA}}{K_d^2} [HA]_{org}^2 (aH^+)^{-1} \right\}} \quad \dots \quad (12.2)$$

式(12-1)により、Fig. 2 の結果を用い、 $[HA]_{org}^2$
 $\approx [HA]_{initial\ in\ benzene}^2 - [V]_{bound}^2$ を変数として、

$$Y = \log D(aH^+) [HA]_{org}^{-2}$$

$$X = \log K_{\text{HA}} \cdot K^{-2} d [\text{HA}]_{\text{org}}^2 (a\text{H}^+)^{-1}$$

の関係で作図して Fig. 7 に示した。ただし、(aH⁺)は、¹⁹⁾ 塩酸の平均活量係数 γ (25°C) を用いて求めた。2つの漸近線の交点から、

$$\log K_{ex} = 10.15, \quad \log \beta = 20.5$$

が与えられる。

また、Fig. 4 および Table 1 に示した結果から錯塩の抽出率を塩酸濃度の関数として求め、式(12・2)にもとづいて $\log D$ vs. $-\log(aH^+)$ の関係で作図したのが Fig. 8 である。勾配-2の直線を与えている範囲の 塩酸溶液からは、Fig. 4 すでに明らかなように一定の化学種がベンゼンにより抽出されていることを示している。

式(11)から(aH^+)が一定であるならば、錯塩の分配比はBPHAの2相間分配定数 K_d の大きさの2乗で影響することになるので、この点に関してはベンゼンよりもクロロホルムが溶媒としてよいことになる。しかし、ベンゼン溶媒を用いることによる問題点は認められないばかりか、む

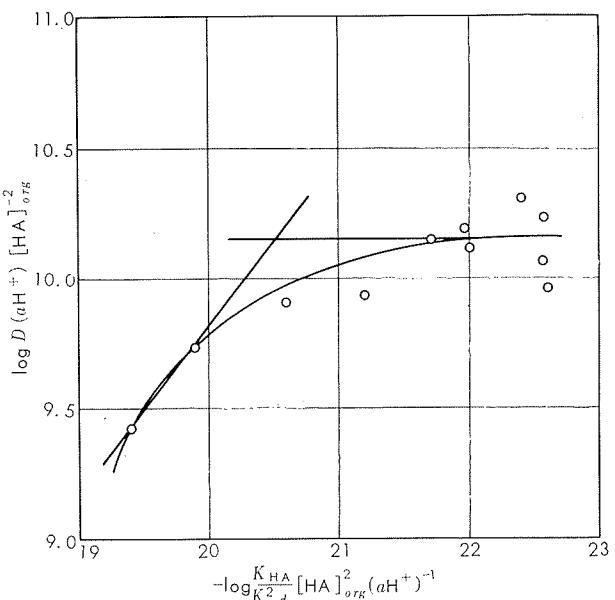
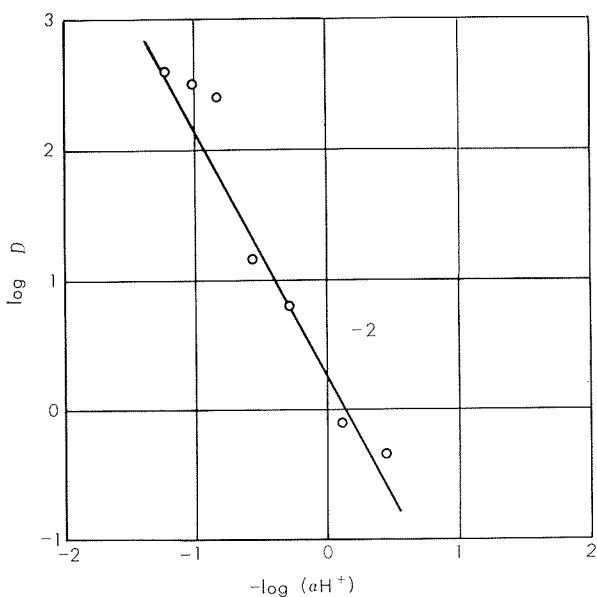


Fig. 7 Effect of concentration of N-benzoyl-N-phenylhydrazylamine in benzene for the apparent extraction constant of vanadium(V) (cf. equation 121).



Solvent : 20 ml of benzene
 Concentration of N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine
 in benzene is 2×10^{-3} M.
 Volume ratio of benzene to aqueous solution is
 1 to 2.5

Fig. 8 Apparent distribution ratio of the complex HA_2VO_2 as a function of $-\log (\alpha \text{H}^+)$ (cf. equation 12.2).

しろFig.4および Fig. 8 に示したように広い濃度範囲の塩酸溶液から一定の呈色反応を与える錯塩として抽出できる利点がある。また、硫酸の平均活量係数 γ_{S} (25°C)をみると 1M 溶液で 0.130, 4M 溶液で 0.171 であり、塩酸のそれと比較して非常に小さい。¹⁹⁾ このことを考慮すると式(2)で表わした錯塩生成反応は、3・2 でのべた (Table 1) 硫酸溶液からのバナジウム(V)の抽出が不完全であった原因の一

つと矛盾しないことになる。より高い濃度の塩酸溶液において認められた錯塩の分配比の減少は、多分に VO_2^+ の溶存状態に変化をきたしたことによるためと考える。また、1N以下の低い塩酸溶液からクロロホルム抽出されて450m μ 付近に極大吸収を与える化学種については、同じ化学式 HA_2VO_2 で表わされる立体異性体であろうと考察している。

7. 総 括

N -ベンゾイル- N -フェニルヒドロキシルアミン・ベンゼン溶液を用いるバナジウムの抽出吸光光度法をくわしく検討した。その結果、

(1) アルミニウムおよびアルミニウム合金中の微量ー少量のバナジウムを迅速に精度よく定量できる分析方法を確立した：

試料1gを水酸化ナトリウム溶液で分解したのち、硫酸と硝酸1mlを加えて溶解して $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 0.7\text{MNa}_2\text{SO}_4 - 3.5\text{N H}_2\text{SO}_4 - \text{Urea } 1\text{g}$ の溶液(約50mL)とする。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液と四塩化炭素で銅を抽出分離する。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、約3.5N塩酸に調節する。0.043%BPFA・ベンゼン溶液20mLを用いてバナジウムを抽出し、525m μ で呈色の吸光度を測定して定量する。

錯塩は $[\text{V}]:[\text{BPFA}] = 1:2$ の結合からなり、極大吸収波長525m μ 、分子吸光係数4890を与えた。確立した方法により、合成試料中の10~200ppmバナジウムを偏動係数1.5%以下($n=5$)で分析できた。

(2) バナジウム(V)のBPFA・ベンゼン抽出法について一、二の考察を試みた：

錯塩の呈色反応を水溶液の塩酸濃度と溶媒の性質との関係でみるととき、ベンゼン溶媒を用いるときにはクロロホルム溶媒を用いたときの2~7N塩酸と比較してより広い濃度範囲の0.3~7N塩酸溶液から一定した呈色反応を与える錯塩として抽出できた。

錯塩の生成反応および錯塩の構造式を式(2)のように考察した。この考察にもとづいて錯塩のみかけ抽出反応式(3)および錯塩の生成反応式(2-1)を仮定して式(11)を導いた。実測値から式(11)により錯塩のみかけ抽出定数 $K_{ex} = 10^{10.15}$ [式(4)]およびみかけ生成定数 $\beta = 10^{20.5}$ [式(7)]を得た。

なお、クロロホルム溶媒により1N以下の低い塩酸溶液から抽出されて450m μ 付近に極大吸収を与える化学種については、同じ化学式 HA_2VO_2 で表わされる立体異性体であろうと考察した。

(3) 管理分析法と比較して良好な再現性が得られた：

カントメーター分析法による品質管理分析結果のうちバナジウムの分析結果を確立した方法による検定分析結果と比較し良好な一致を得た。一例として、カントメーター分析結果と確立した方法による検定分析結果との差の平均偏

差は、0.0013~0.0043%バナジウム水準について $\sigma_{\pm} = 0.00026\%$ であり良好な管理結果が得られている。

文 献

- 1) E.B. Sandell : *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers Inc., New York (1959), 923
- 2) S.C. Shome : Anal. Chem., 23(1951), 1186
- 3) D.E. Ryan : Analyst, 85(1960), 569
- 4) U. Priyadarshini, S.G. Tandon : Anal. Chem., 33(1961), 435
- 5) 後藤秀弘, 柿田八千代 : 分析化学, 10(1961), 904 ; Dotite News Letter, 11[3](1963).2
- 6) JIS G1221-1963
- 7) 富岡秀夫 : 分析化学, 12(1963), 271
- 8) 鈴木正己, 武内次夫 : 工業化学雑誌, 66(1963), 191
- 9) 森園幹夫, 中村 宏, 池上弘三, 上原博義, 三浦利夫 : 分析化学進歩総説, 14(1965), 168R
- 10) D.F. Boltz, M.G. Mellon : Anal. Chem., Annual Reviews, 38(1966), 317R
- 11) 橋本鹿雄, 加藤 栄, 一柳昭成 : 本誌, 2(1961), 161
- 12) D.G. Eiechler, D.E. Jordan, W.D. Leslie : Anal. Chem., 35 (1963), 1685
- 13) F.P. Treadwell, W.T. Hall : *Analytical Chemistry*, Vol. 1 9th ed.(1959), 579
- 14) J. Stary : *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, London (1964), 123
- 15) 関根達也, 長谷川佑子 : 分析化学, 14(1965), 851 ; I.P. Alimarin, F.P. Sudakov, B.G. Golovkin : Uspekhi Khim., 31(1962), 989
- 16) D. Dyressen, T. Sekine : J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 981; 関根達也, 長谷川佑子 : 分析化学, 14(1965), 764
- 17) A.E. Martelli, M. Calvin : *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York Prentice-Hall, Inc., (1952)
- 18) 小泉正夫訳 : 化学結合論, 共立出版(1946)
- 19) 日本化学会編 : 化学便覧, 丸善(1958), 874

P

149

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol. 8 No. 1 January 1967

純チタニウムの耐食性に及ぼす侵入型元素
および微量 Fe 添加の影響について

鈴木脩二郎

住友軽金属工業株式会社

純チタンの耐食性に及ぼす侵入型元素および 微量 Fe 添加の影響について

鈴木脩二郎*

Effect of Interstitial Elements and Iron on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Hydrochloric Acid and Sulfuric Acid

by Shūjiro Suzuki

An investigation was carried out to clarify the effect of interstitial elements and iron on corrosion resistance of commercially pure titanium in hydrochloric acid and sulfuric acid at room temperature and their boiling temperature.

The results obtained in this study were summarized as follows.

- (1) Oxygen, nitrogen or carbon, up to 0.5%, improved the corrosion resistance of commercially pure titanium in hydrochloric and sulfuric acid.
- (2) Addition of iron to the specimens containing oxygen, nitrogen or carbon, showed a tendency to decrease corrosion resistance.
- (3) The specimen containing semi-transformed and grain grown structure was inferior to equiaxed α structure as for corrosion resistance.
- (4) Anodic polarization was measured in the hydrochloric acid by Gerischer type potentiostat. And the above mentioned results were confirmed from the standpoint of anodic polarization.

1. 緒 言

純チタンは、近年耐食性金属材料として、化学工業その他広く各方面に使用されると考えられる環境にあっても、その使用条件によって、たまたま腐食がおこることがあり、その原因究明に際し、材料中の不純物の影響が問題になってくることがある。しかし、われわれの経験によれば純度の良いものが、必ずしも使用寿命が長いとは限らない。

しかして、今までに発表されたチタンの耐食性に関する多くの論文は、おもに純チタンの耐食性や、合金元素のチタンの耐食性に及ぼす影響、あるいは、金属イオン添加の影響について研究されたものであって、純チタンのおもなる不純物である O_2 , N_2 , C および微量の Fe などのその耐食性に及ぼす影響については、僅かに W. R. Fischer および W. Knorr らが O_2 および N_2 量の異なる鉄塊を 2.5% H_2SO_4 溶液中で腐食試験を行い、 O_2 は 0.6% までは影響のないこと、および N_2 は 0.7% までは影響のないことを報告しており、 C については、高尾、中野および土屋らが、各種薬品に対する腐食試験を行い、腐食条件の苛酷になるにつれて、 C 量の高い方が耐食性が良くなる傾向があると報告しているのみで他に見当らない。

そこで、純チタン展伸材として製造可能と考えられる成分範囲にわたって、 O_2 , N_2 および C などの侵入型元素それぞれと、さらにそれらに微量の Fe を、現在工業的に

最も純度の良いスponジ・チタンに系統的に添加し、 HCl および H_2SO_4 水溶液中での、実験室的な浸漬腐食試験を行い、さらに一部の試料については、従来ほとんど報告のない HCl 水溶液における、ポテンショ・スタットを用いた分極曲線測定による電気化学的な検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

実験に供した試料は、Table 1 に示すように $Ti-O_2-Fe$ 系 16 種類、 $Ti-N_2-Fe$ 系 16 種類および $Ti-C-Fe$ 系 24 種類である。地金は高純スponジ・チタン (99.95% Ti 以上、BHN 90 以下) を用い、 O_2 添加には、化学用一級の TiO_2 を、 N_2 は高純チタン板を窒化後、アーケ溶解によって製作した $Ti-8\%N_2$ 中間合金を、 C は高純黒鉛を、さらに Fe は高純の電解鉄などを用いた。上記原料を所要の成分に配合し、真空アーケ炉によって製作した鉄塊は、展伸材製造の場合と同じように、鍛造、圧延を行って厚さ 1mm の板とし、最後に 700°C にて真空焼鈍を行った。この 700°C で焼鈍を行った試料の金属組織に於ては、Photo. 1 に示すごとく純チタンの代表的な α 組織を有するが、 C を含むものでは炭化物が析出しており、 Fe を添加したものでは、粒内に微細な析出物らしきものの存在が認められる。なお、純チタンの変態点近傍の温度すなわち 900°C で熱処理を行った試料では、Photo. 2 に示すごとく結晶粒度の極端に粗大化した組織のもの、あるいは、溶接二番

* 研究部

Table 1. Chemical composition of specimens.

1. Ti-O₂-Fe

Elements	Fe (Nominal) %	0	0.15	0.30	0.50
O ₂ (Nominal) %					
0	Fe	0.03	0.16	0.35	0.54
	O ₂	0.08	0.08	0.08	0.08
0.15	Fe	0.03	0.16	0.32	0.53
	O ₂	0.17	0.16	0.18	0.18
0.30	Fe	0.03	0.15	0.32	0.54
	O ₂	0.32	0.37	0.38	0.39
0.50	Fe	0.03	0.14	0.32	0.55
	O ₂	0.48	0.49	0.51	0.52

2. Ti-N₂-Fe

Elements	Fe (Nominal) %	0	0.15	0.30	0.50
N ₂ (Nominal) %					
0	Fe	0.01	0.14	0.27	0.48
	N ₂	0.004	0.005	0.006	0.006
0.15	Fe	0.01	0.16	0.30	0.48
	N ₂	0.16	0.16	0.14	0.17
0.30	Fe	0.02	0.16	0.26	0.47
	N ₂	0.32	0.29	0.31	0.31
0.50	Fe	0.02	0.16	0.32	0.47
	N ₂	0.49	0.50	0.52	0.56

3. Ti-C-Fe

Elements	Fe (Nominal) %	0	0.15	0.30	0.50
C (Nominal) %					
0	Fe	0.01	0.16	0.35	0.54
	C	0.01	0.01	0.01	0.01
0.05	Fe	0.01	0.17	0.30	0.47
	C	0.051	0.06	0.05	0.06
0.10	Fe	0.01	0.16	0.28	0.49
	C	0.09	0.08	0.09	0.09
0.20	Fe	0.01	0.17	0.29	0.50
	C	0.17	0.16	0.18	0.19
0.30	Fe	0.01	0.17	0.31	0.49
	C	0.31	0.27	0.29	0.33
0.50	Fe	0.01	0.17	0.32	0.48
	C	0.42	0.39	0.43	0.51

の組織に類似した α および β 変態組織の混在した組織を有するもの、また、CあるいはFeを添加した試料は前記析出物が地に固溶し、析出物が少なくなったもの等がある。上記試料の分析結果は、Table 1に示す通りである。

浸漬腐食試験に用いた試料の大きさは、 $1 \times 20 \times 35\text{mm}$ で、その表面をエメリー研磨紙#02まで十分研磨し、アルコールにて脱脂洗浄を行い、デシケーター中に十分乾燥後秤量し、腐食試験を行った。

分極曲線の測定および迅速分極曲線の測定に用いた試料

は、すべて 700°C の焼鈍材で研磨後対極面の大きさ $10 \times 10\text{mm}$ を残し、その他の部分をビニールペイントで塗布し、乾燥後直ちに実験に供した。

2.2 実験方法

常温の腐食試験は、広口薬品瓶を用い、10% HClおよび10% H₂SO₄水溶液 500cc 中に1ヶの試料を浸漬し、14日間行った。その間の液温は、毎日朝、夕方の3回おののおの一定の時間に測定したところ、HCl水溶液は、20～ 26°C 、H₂SO₄水溶液は $24 \sim 28^\circ\text{C}$ であった。

高温腐食試験は、十分な冷却面積を有する堅型コンデンサー付 $1l$ フラスコを用い、500ccの溶液中に試料1ヶ吊し、5% HClおよび5% H₂SO₄沸騰水溶液中で21時間の腐食試験を行った。なお、上記常温および沸騰腐食試験はすべて同一条件に対し、3個の試料を用い、その重量減を測定して腐食量を求めた。

陽極分極曲線の測定は、液温 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ の10% HCl水溶液中に約20分間アルゴンガスを通して十分脱気し、その後Gerischer型のポテンショ・スタットを用いて一点5分の準定常法によって陽極分極曲線を測定した。照合電極には飽和カロメル電極を使用し、極間距離50mmで、無攪拌にて行った。測定点は $-0.5\text{V} \sim -0.1\text{V}$ の範囲では 0.05V 、 $-0.1\text{V} \sim +0.2\text{V}$ の範囲では 0.1V 、 $+0.2\text{V}$ 以上では 0.2V づつそれぞれ電位を上げた。上記いずれの場合も各電位に5分間保ってから電流を読んだ。すなわち、活性態域では不働態への変化をよく追跡するために電位間隔を小さくし、その後は徐々に電位間隔を大きくするように選んだ。

迅速分極曲線の測定は、Fig. 1に示す回路からなる迅速分極曲線測定装置によって測定し、それより自然腐食電流を求めた。この場合の測定条件は、三栄測器100A型の電磁オシロおよびG-50 A型ガルバナー・メーターを使用し、10% HCl溶液をスターラーで試料表面の流速が約50cm/secになるよう攪拌し、N₂ガスを吹込みながら一点の電流印加時間 $1/20$ 秒で測定した。

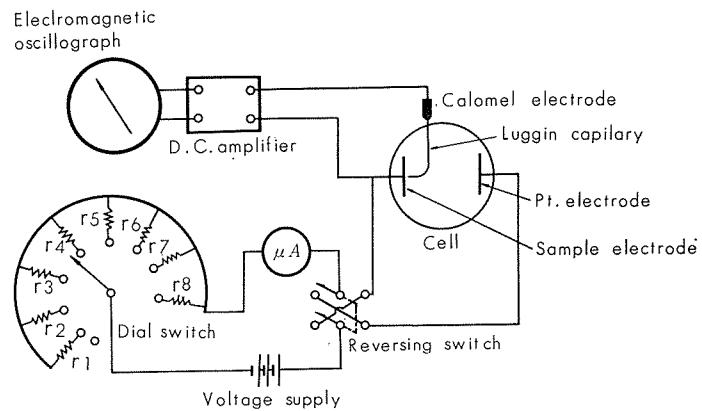


Fig. 1 Circuit for the measurement of polarization curve.

3. 実験結果および考察

3.1 Ti-O₂-Fe系の耐食性

等軸 α 組織を有する試料の常温および高温 HCl並びに

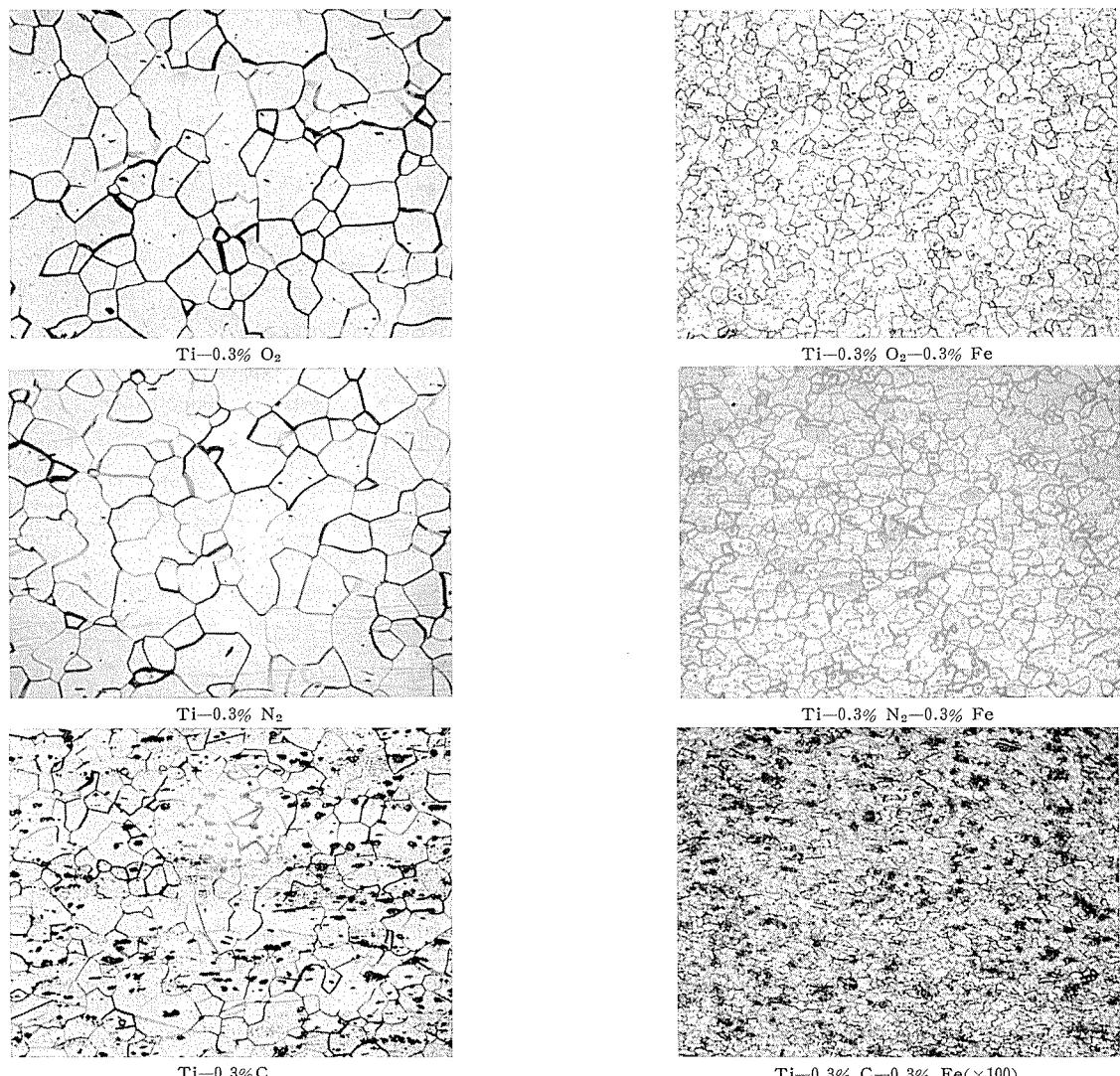
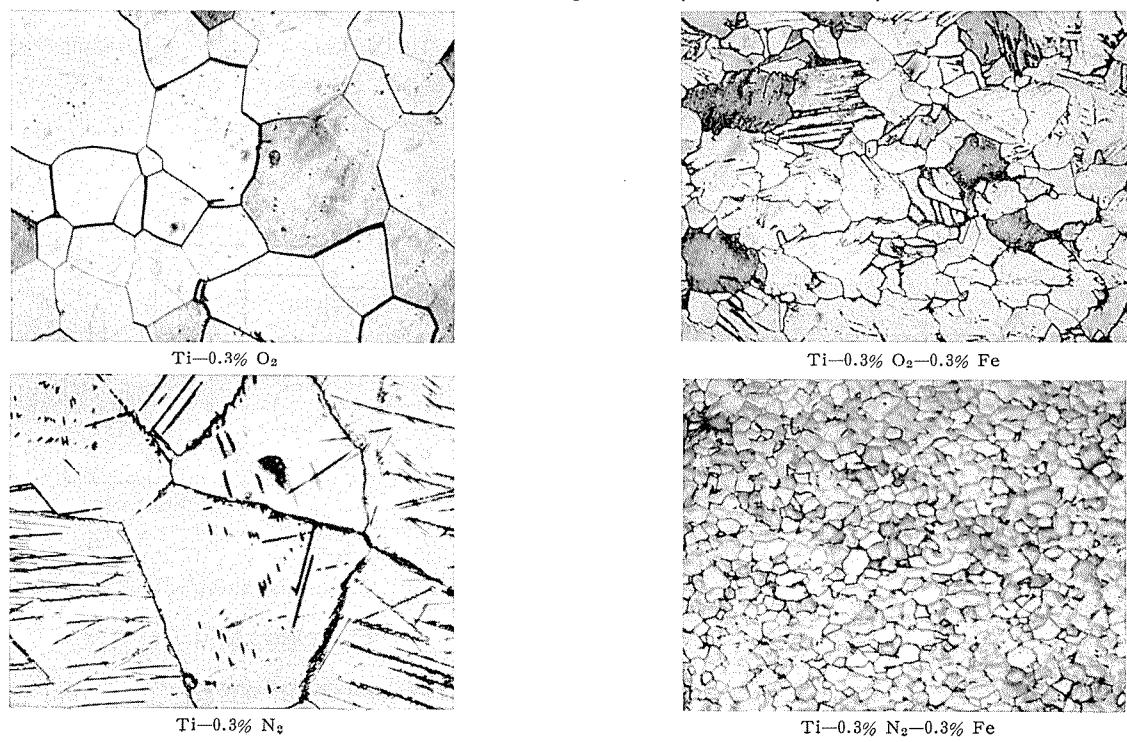
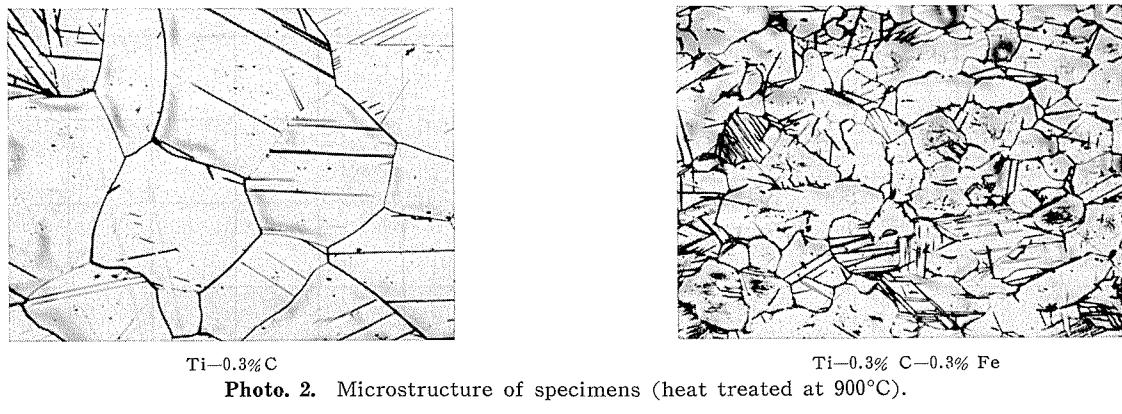


Photo. 1. Microstructure of specimens (annealed at 700°C).





Ti-0.3% C
Photo. 2. Microstructure of specimens (heat treated at 900°C).

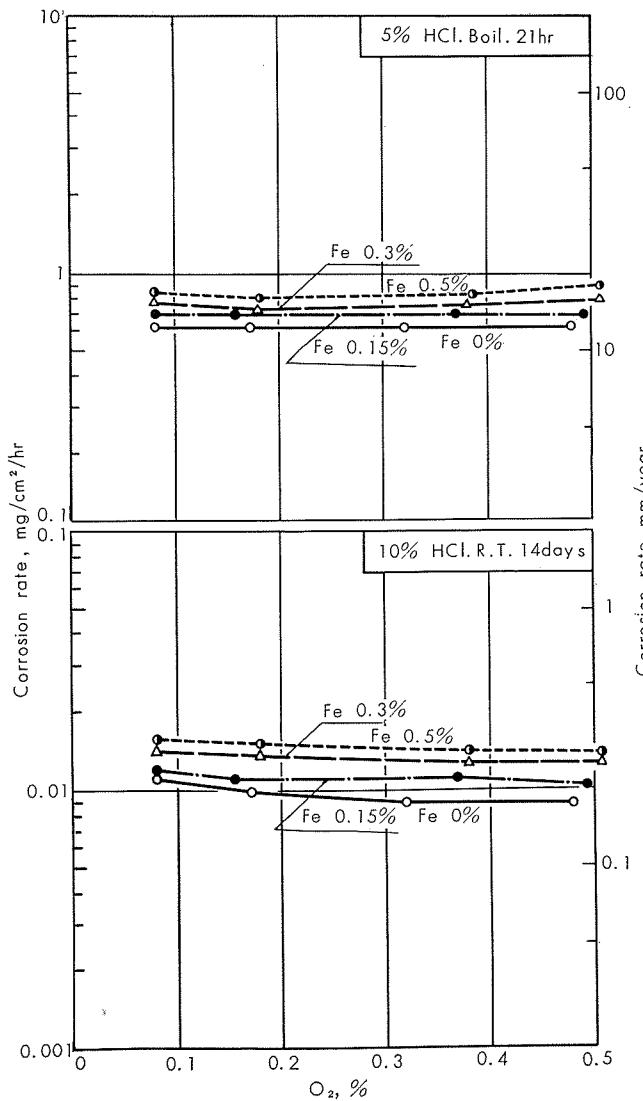


Fig. 2 Effect of O_2 and Fe on the corrosion rate of titanium in HCl.

H_2SO_4 水溶液に対する腐食試験結果を Fig. 2 および Fig. 3 に、900°C 热処理材の高温腐食試験結果を Fig. 4 に示す。これらの結果から常温の腐食試験においては、 O_2 量が多くなるにつれて耐食性は僅かに良くなる傾向を有するが、高温沸騰溶液においてはほとんど変わらない。これは、W. R. Fischer および W. Knorr の報文に示されている結果と同じ傾向であって、チタン中の O_2 は、チタ

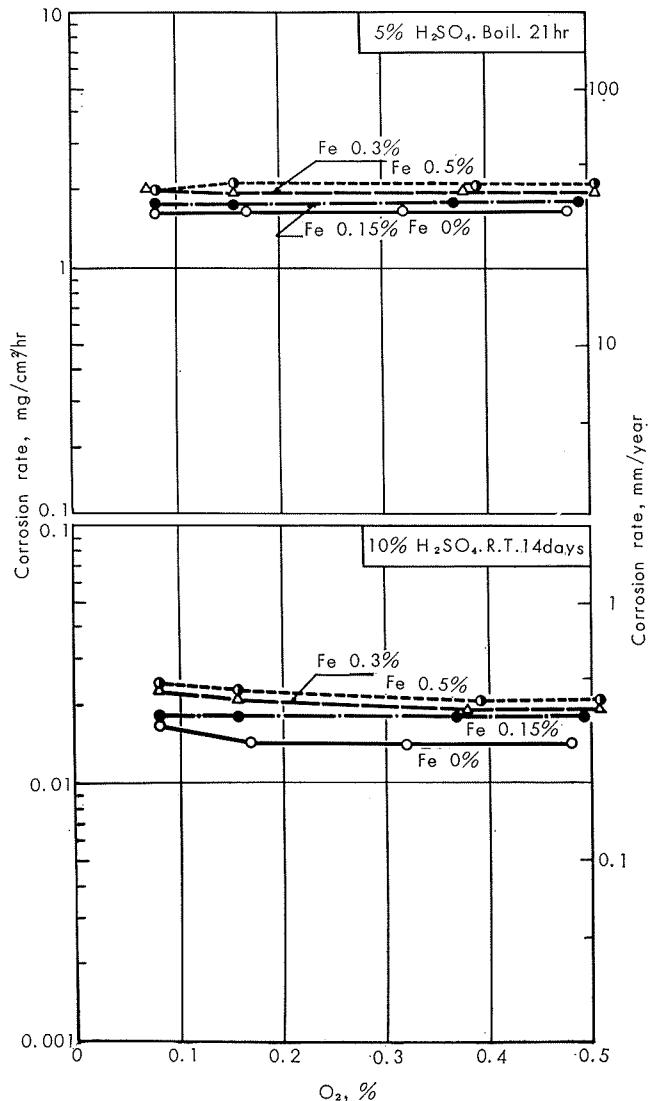


Fig. 3 Effect of O_2 and Fe on the corrosion rate of titanium in H_2SO_4 .

ンの耐食性に悪い影響を及ぼさないものと考えてよい。しかし、900°C で熱処理を行い結晶粒度の極端に粗大化したもの、および α と β の混在するような組織を有する試料の耐食性の傾向は、等軸 α 組織を有する試料と同様であるが、その腐食量は、1.5~3.5 $\text{mg/cm}^2/\text{hr}$ と α 組織の場合に比べて 3~4 倍多い。それゆえ、金属組織もチタンの耐食性に大なる影響を与える因子であると考えられ

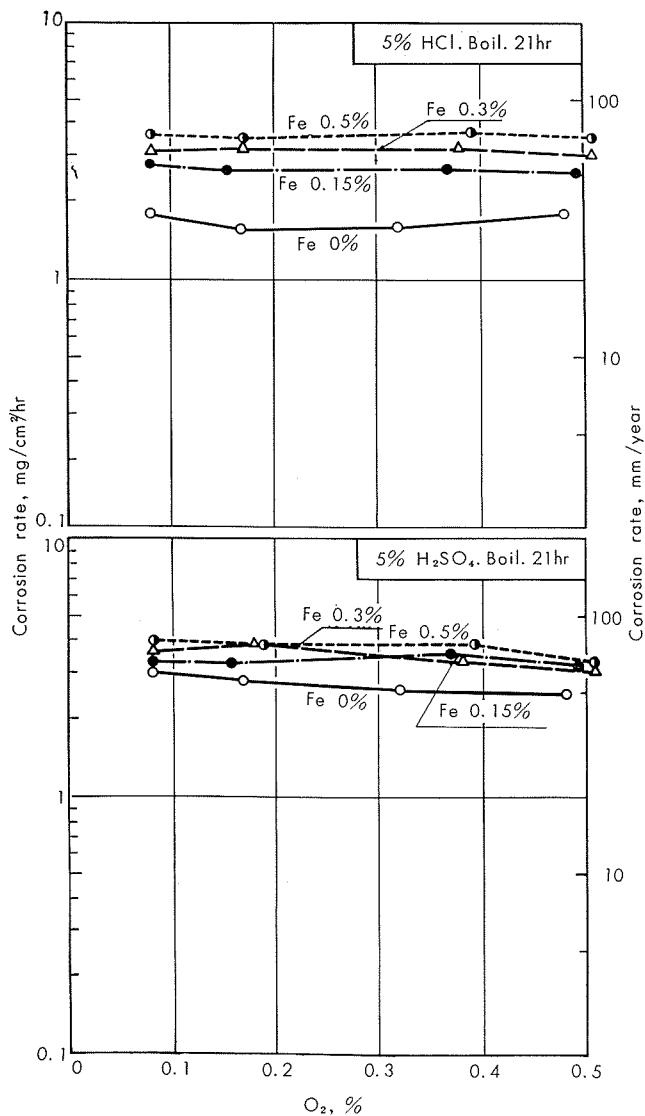


Fig. 4 Effect of O_2 and Fe on the corrosion rate of the β -treated titanium in HCl and H_2SO_4 .

る。

Fe の微量添加による影響は、Fe を添加しないものより添加したものの方が、W. R. Fischer¹⁵⁾らの報告と同様、腐食量はやや多くなる。また本実験においては、Fe の添加量が多いほど平行的に腐食量が多くなり、この傾向は、HCl, H_2SO_4 および液温によっても変わらない結果を示した。

次に、常温の HCl 水溶液について、陽極分極曲線を測定した結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 は O_2 の影響について実験した結果で、10% HCl 水溶液においては外部陽極電流の極大値は小さく、チタン中の O_2 が多くなるほど耐食性が向上するような挙動を示す。また不働態域が狭く、-0.1V の電位以上では電流密度が高くなる傾向を示した。そこで繰り返し実験を行っても同様の傾向を示すので、 H_2SO_4 水溶液について同様の測定を試みたところ M. Stern¹⁶⁾の報告と同じ傾向を示した。これはチタンの HCl に対する腐食機構が H_2SO_4 水溶液に対する場合とは相違するものがあることを暗示するものであると考え

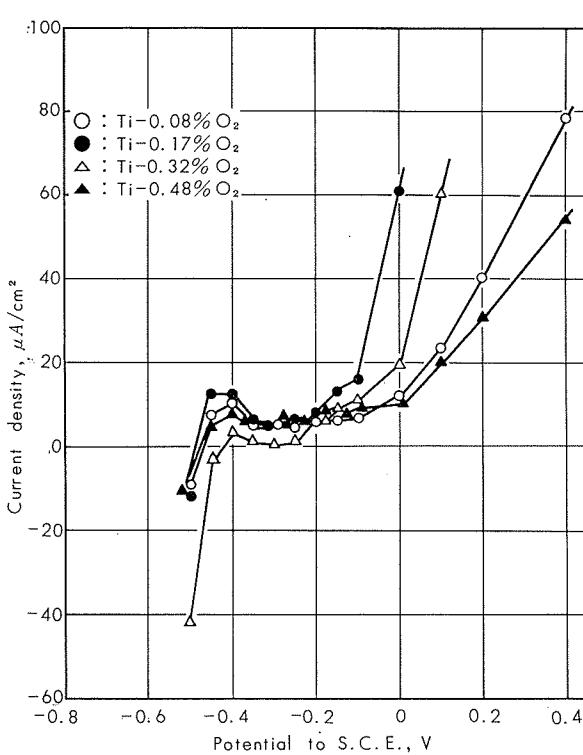


Fig. 5 Polarization curve of $Ti-O_2$ alloy in 10%HCl solution.

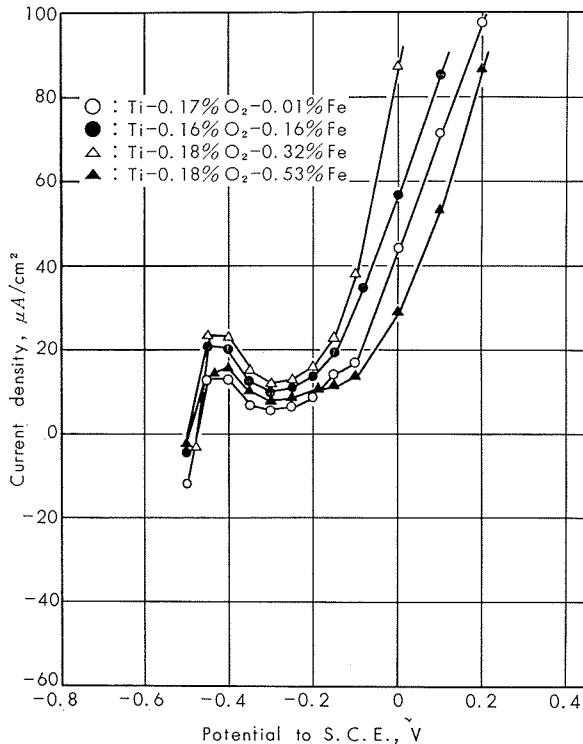


Fig. 6 Polarization curve of $Ti-O_2$ -Fe alloy in 10%HCl solution.

られる。同様に O_2 0.15% 配合の試料について、Fe 添加量の影響を陽極分極曲線の測定より求めた結果は、Fig. 6 の通りで、これより Fe 0.5% 配合のものを除いて、外部陽極電流の極大値が Fe の多いほど高い。このことは浸漬腐食試験同様 Fe 含有量の多いほどチタンの耐食性が悪くなる傾向を示すことを暗示するものであろう。更に常温の

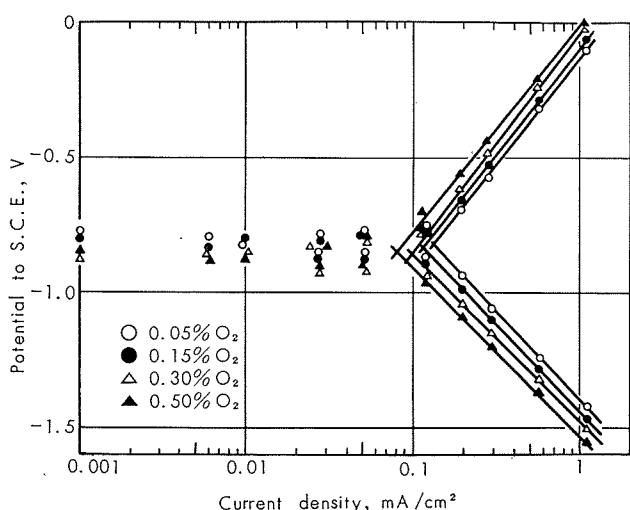


Fig. 7 Polarization curve of Ti-O₂ alloy in the 10% HCl solution

10% HCl 水溶液について、O₂ 添加量の異なる試料を用いて迅速分極曲線を測定し、自然腐食電流を求めた。その結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。これより O₂ の添加量が多くなるほどチタンの自然腐食電流が小さくなり、前記分極曲線測定結果と同様 O₂ が多くなるほどチタンの耐食性が向上するような挙動を示す。なお Table 2 はこの

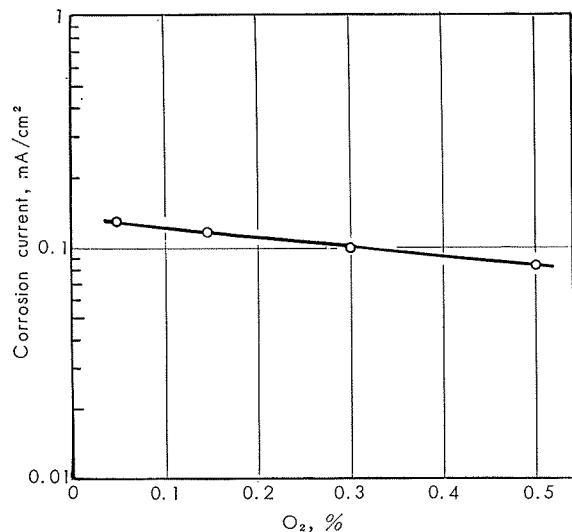


Fig. 8 Effect of O₂ on the corrosion current in 10%HCl solution.

Table 2. Corrosion rate of Ti-N₂ System.

Specimen	Natural corrosion current density, mA/cm²	Estimated initial corrosion rate, mg/cm²/hr	Actual corrosion rate after testing, mg/cm²/hr
Ti-0.08 O ₂	0.13	0.077	0.011
Ti-0.17 O ₂	0.113	0.066	0.010
Ti-0.32 O ₂	0.098	0.058	0.0091
Ti-0.48 O ₂	0.082	0.048	0.0088

自然腐食電流より腐食量を計算した結果で、浸漬腐食試験の方が小さい値を示すが、これは測定時間の長短に起因するものであろうと考えられる。

3-2 Ti-N₂-Fe 系の耐食性

上記3-1同様等軸 α 組織を有する試料の腐食試験結果を Fig. 9 および Fig. 10 に、900°C熱処理材の高温腐食試験結果を Fig. 11 に示す。これらの結果から上記 O₂ 添加の場合より、N₂ 添加の場合は、N₂ 量が多くなるほどチタンの耐食性が約1.5～3倍良くなる。900°C熱処理材の場合は α 組織の試料に比べて N₂ 添加による耐食性の向上は少ないが、上記同様耐食性を改善する傾向がある。また、900°C熱処理材の腐食量は、O₂ の場合同様 α 組織の試料に比べて高い。Fe の微量添加による影響は、Ti-O₂-Fe 系のごとく Fe を添加しないものより添加した方が Fe の添加量が多くなるほど、腐食量はやや多い傾向がある。とくに HCl 水溶液の場合には、Ti-O₂-Fe 系と同じように Fe の多い方が平行的に腐食量が高い傾向がある。

次に常温の HCl 水溶液について、陽極分極曲線を測定した結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。Fig. 12 は N₂ の影響について実験した結果で、外部陽極電流の極大

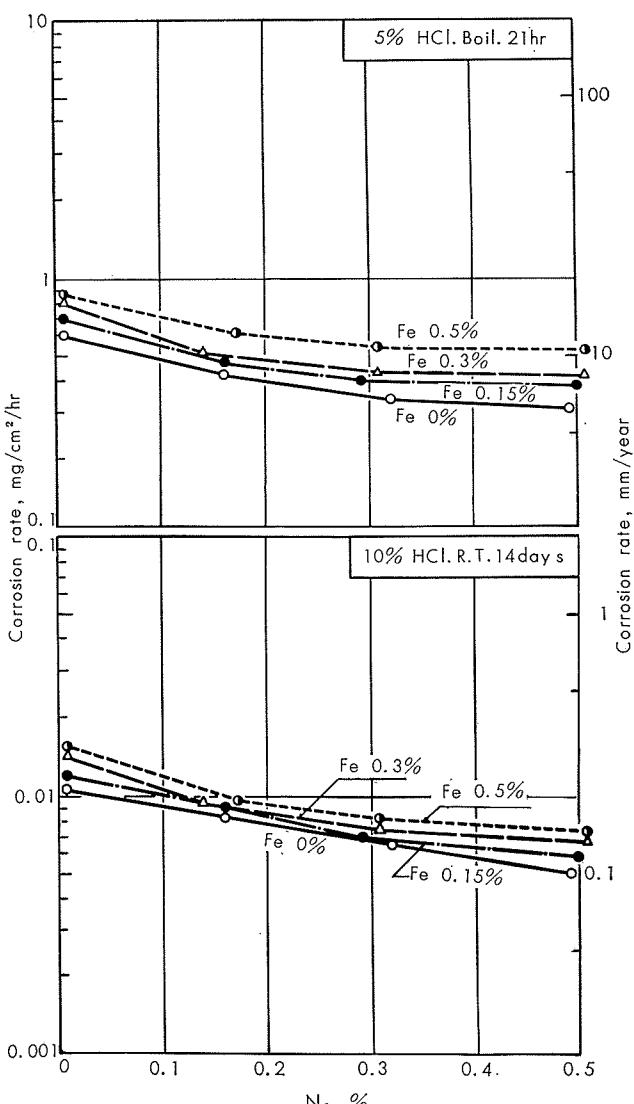


Fig. 9 Effect of N₂ and Fe on the corrosion rate of titanium in HCl.

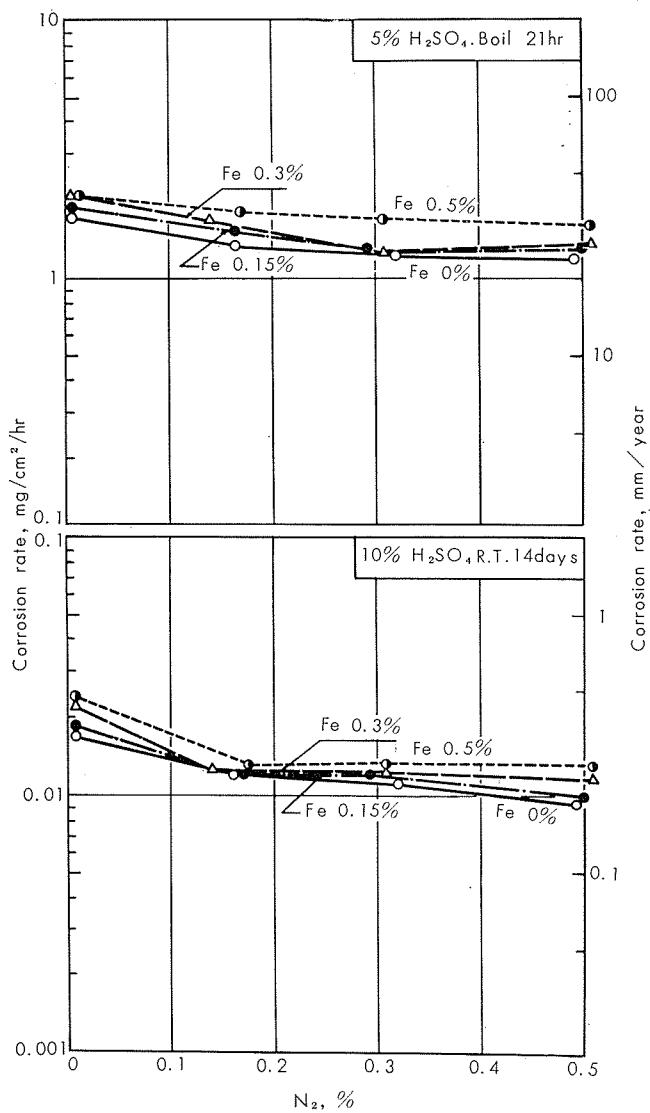


Fig. 10 Effect of N_2 and Fe on the corrosion rate of titanium in H_2SO_4 .

値は、 $-0.4V$ 附近にあるが、 N_2 量の多いほど小さくなる。すなわち、チタン中の N_2 量の多いほど耐食性が向上するような挙動を示す。また、その傾向も $Ti-O_2-Fe$ 系と同様不働態域が狭く、+側の電位において電流密度が高くなる傾向を有する。

Fig. 13 より Fe の添加量が多いほど、外部陽極電流の極大値が高く、浸漬腐食試験同様、Fe はチタンの耐食性を悪くするような挙動を示した。

さらに、 N_2 量の異なる試料について、迅速分極曲線を測定し、 O_2 添加試料同様その自然腐食電流を求めた。その結果を Fig. 14 および Fig. 15 に示す。これより N_2 の場合も O_2 の場合と同様、 N_2 添加量が多くなるほどチタンの自然腐食電流が小さくなり、分極曲線測定結果と同じように N_2 が多くなるほどチタンの耐食性が向上する挙動を示した。なお、この自然腐食電流より腐食量を計算した結果は、Table 3 に示すごときで、これは $Ti-O_2$ 系と同様、浸漬腐食試験の腐食量の方が小さい結果を示す。

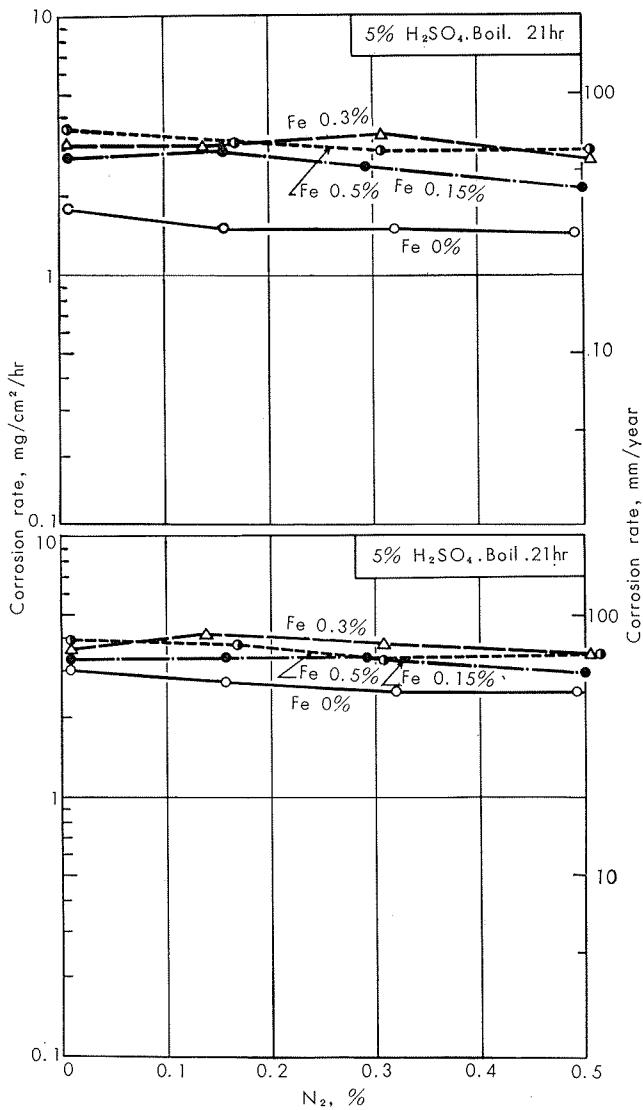


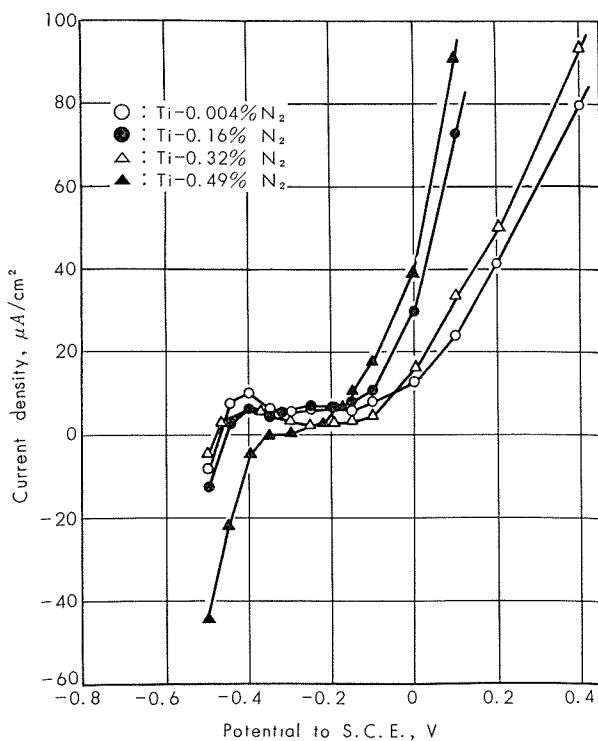
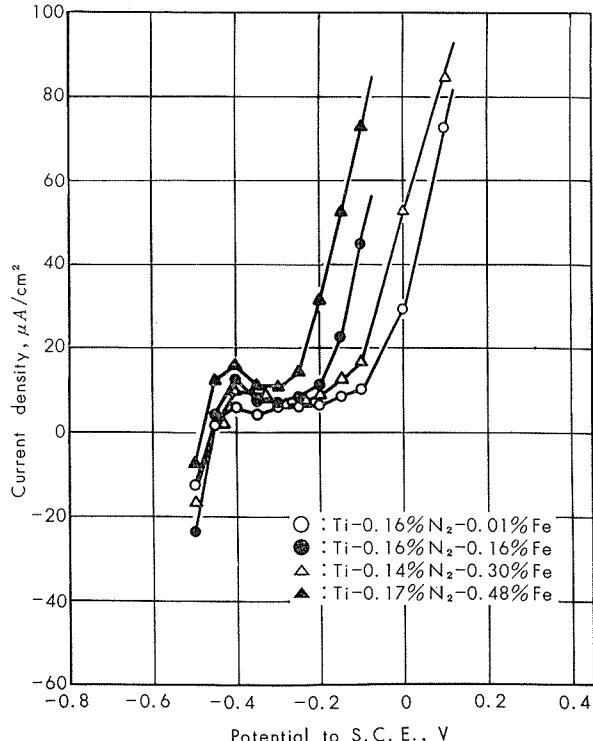
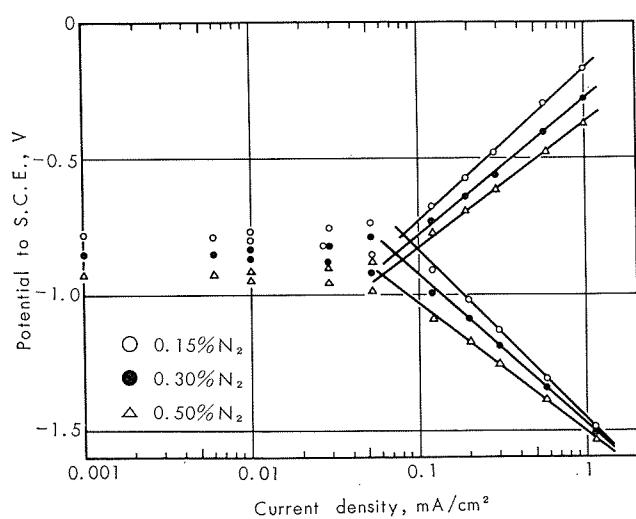
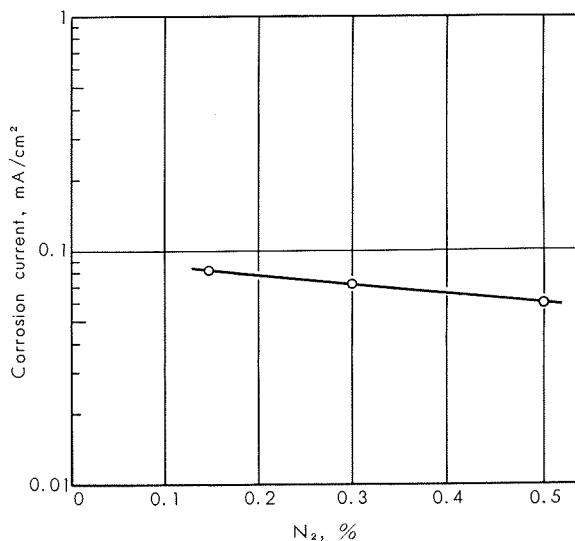
Fig. 11 Effect of N_2 and Fe on the corrosion rate of the β -treated titanium in HCl and H_2SO_4 .

3・3 Ti-C-Fe 系の耐食性

上記3・1および3・2同様、等軸 α 組織を有する試料の腐食試験結果を Fig. 16 および Fig. 17 に、 $900^{\circ}C$ 熱処理材の高温腐食試験結果を Fig. 18 に示す。HCl および H_2SO_4 水溶液の常温腐食試験では N_2 添加の場合と同じように、Cの添加量が多くなるほどチタンの耐食性は良くなる。たとえば、0.42%Cを含有する試料は、Cを含まない試料の腐食量の約 $\frac{1}{2}$ で、耐食性の良いことがわかる。このことは高尾、土屋、中野らの各種薬品に対する腐食試験結果とまったく同じ傾向を示すものである。¹⁵⁾

Table 3. Corrosion rate of $Ti-N_2$ system.

Specimen	Natural corrosion current density, mA/cm²	Estimated initial corrosion rate, mg/cm²/hr	Actual corrosion rate after testing, mg/cm²/hr
Ti-0.16 N_2	0.082	0.048	0.0082
Ti-0.32 N_2	0.071	0.042	0.0065
Ti-0.49 N_2	0.059	0.035	0.005

Fig. 12 Polarization curve of Ti-N₂ alloy in 10%HCl solution.Fig. 13 Polarization curve of Ti-N₂-Fe alloy in 10%HCl solution.Fig. 14 Polarization curve of Ti-N₂ alloy in the 10%HCl solution.Fig. 15 Effect of N₂ on the corrosion current in 10%HCl solution.

しかし、Fe をさらに添加した場合は、Ti-O₂-Fe 系および Ti-N₂-Fe 系と異なり、Fe の添加量が多いほど Fe を添加しなかった場合に比べ、数段耐食性が良い。これら試料の表面状況は他の場合に比べて明瞭に異なり、金属光沢を有し、明らかに耐食性が優れている。そこで、これらの試料のうち Ti-0.5% C-0.15% Fe および Ti-0.1%

C-0.5% Fe を配合した試料より、粉末を採取し、X線回折により調査した結果、前者には TiC と弱い Fe₂C および FeC の線が認められ、後者には TiC と弱い Fe₂C の線が認められた。それゆえ、TiCが存在すればチタンの耐食性は良くなり、またさらにCとFeの金属間化合物が共存すれば一層チタンの耐食性が良くなると考えられる。

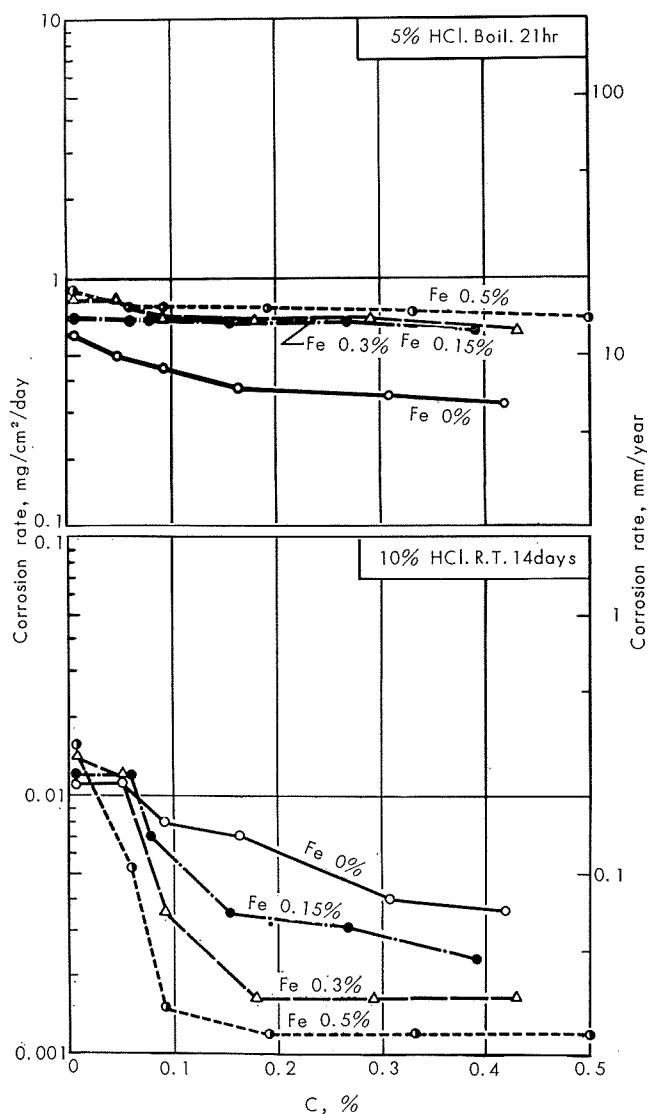


Fig. 16 Effect of C and Fe on the corrosion rate of titanium in HCl.

高温腐食試験において、 α 組織の試料は、Ti-N₂-Fe系の試料と同じようにCの添加量が多いほど耐食性が良くなる傾向を有する。Feをさらに添加した場合、Ti-N₂-Fe系と同様、Feの添加量が多いほど耐食性は悪くなる。また、900°C熱処理材において、Feを添加しなかった試料のうち0.3%以上Cを含有するものは、とくに耐食性が良くなり、 α 組織の場合の腐食量に近い値を示す。

次に常温のHCl水溶液中において、チタン中のCの影響について陽極分極曲線を測定した結果はFig. 19に、C0.2%添加した試料のFeの影響について測定した結果は、Fig. 20に示した。これによればCの添加は、チタンの耐食性の向上に役立ち、Feの添加は耐食性を劣化させる傾向を示すことになり、前記浸漬腐食試験結果と相違するが、CとFeの金属間化合物の選択腐食を測定したのではないかと考えられる。しかし、このことは今後に残された問題点としてさらに検討する必要があろう。

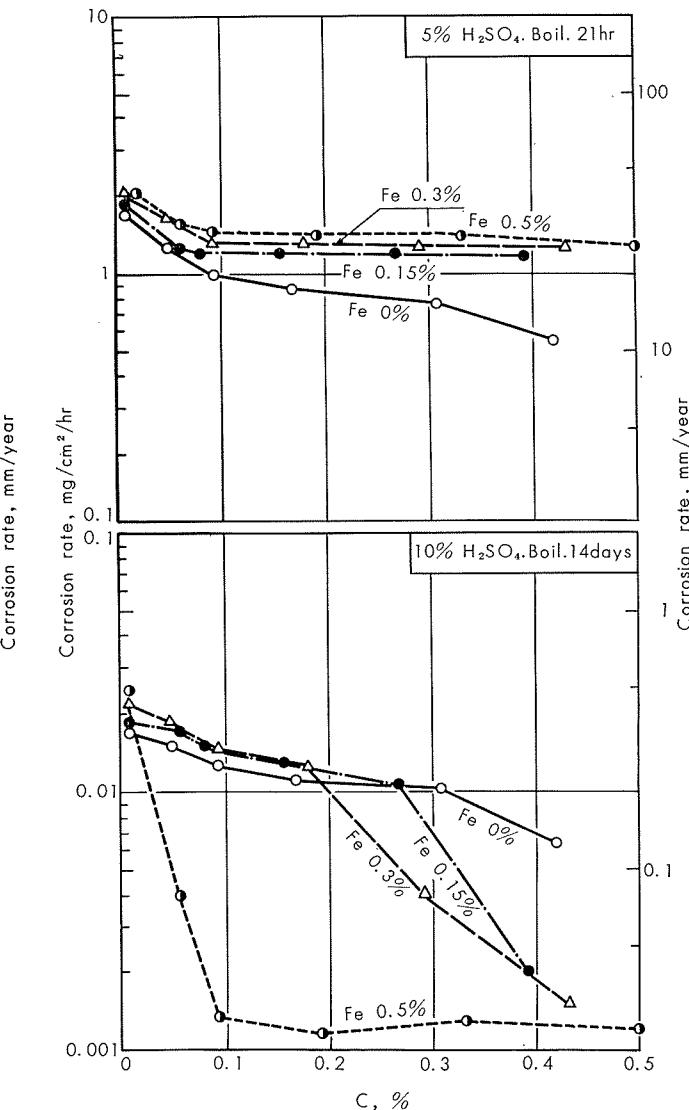


Fig. 17 Effect of C and Fe on the corrosion rate of titanium in H₂SO₄.

さらに、迅速分極曲線の測定を試みたが、C添加試料はPhoto. 1の金属組織からも明らかなように析出物の存在によるためか測定値が非常にばらつき、正確なデーターを得られなかった。

4. 結び

- 1) O₂は純チタンの耐食性を劣化させず、幾分良くする傾向がある。
- 2) N₂はO₂以上に純チタンの耐食性を改善する効果がある。
- 3) CはN₂同様、純チタンの耐食性を改善する。
- 4) Feは一般に純チタンの耐食性を劣化せしめる傾向があるが、Cと共に存在する場合、Fe₂CあるいはFeCのごとき金属間化合物を生成し、チタンの耐食性を向上するような結果を得た。しかし、分極曲線測定結果とは相違する点もあるので、さらに検討しなければならない。

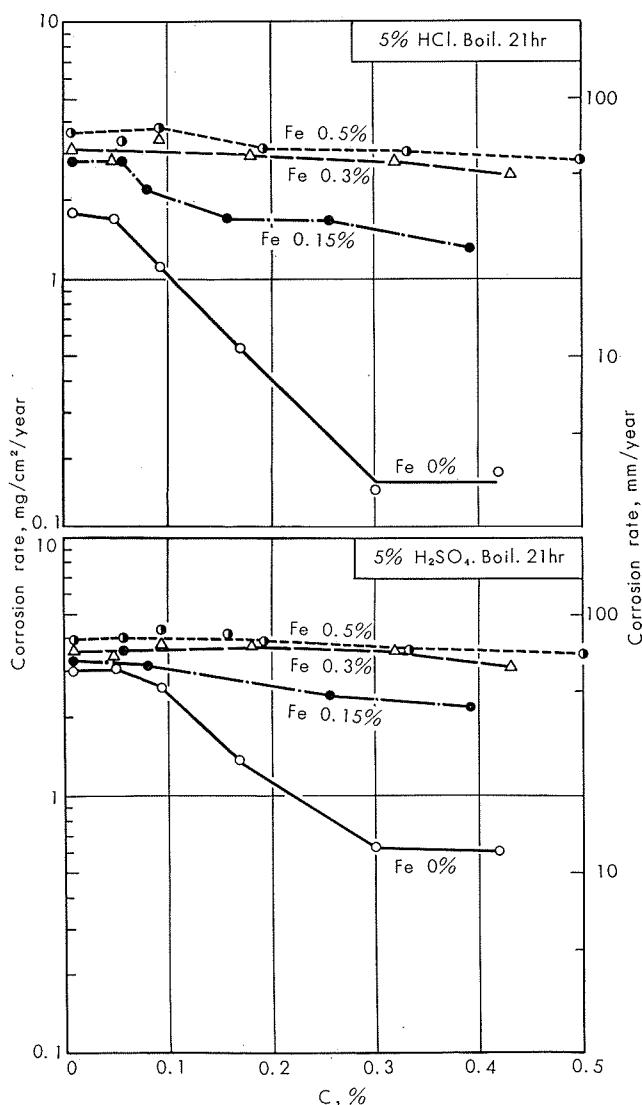


Fig. 18 Effect of C and Fe on the corrosion rate of β -treated titanium in HCl and H_2SO_4 .

5) 900°C 热处理材は、標準 α 組織の純チタンに比べて耐食性が劣る。それゆえ純チタンの金属組織もその耐食性に影響を及ぼす因子と考えられる。

6) ポテンショ・スタッフにより、分極曲線を測定した結果も C と Fe が共存する場合を除いて、浸漬腐食試験と同じ傾向を示す結果を得た。

7) 上記結果から一般に市販の純チタン展伸材の O_2 , N_2 , C 等の不純物は、純チタンの耐食性に有害でないと考えられるが、Fe は耐食性を低下せしめる傾向があるので注意しなければならない。

文 献

- 1) M. F. Straumann & P. C. Chen : Corrosion, 7, No. 7 (1951) July, 229~37
- 2) L. B. Golden, I. R. Lane & W. L. Acherman : Ind. Eng. Chem., 44, No. 8, (1952) Aug., 1930~39
- 3) M. G. Fontana : ibid., 46, No. 7 (1954) July, 103A

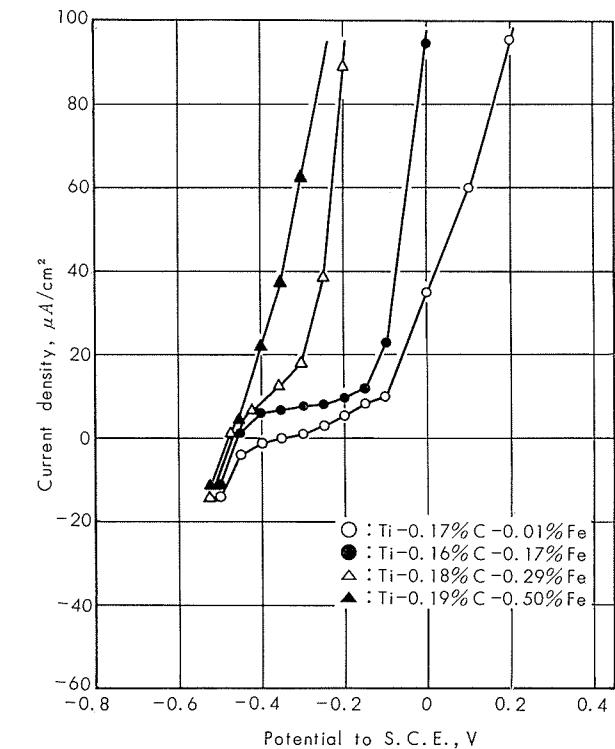


Fig. 19 Polarization curve of Ti-C-Fe alloy in 10%HCl solution.

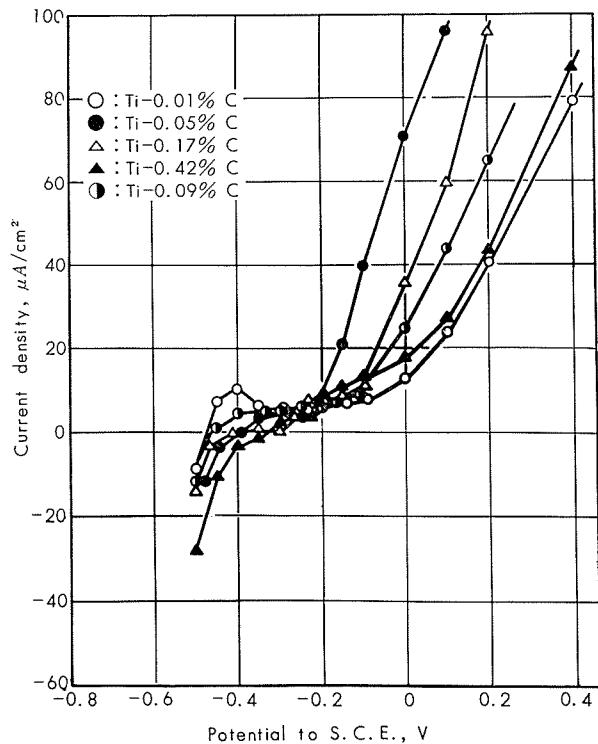


Fig. 20 Polarization curve of Ti-C alloy in 10%HCl solution.

- 4) P. J. Gegner & W. L. Wilson : Corrosion, **15**, No. 7
(1959) July, 341t~350t
- 5) 近藤豊：住友金属, **7**, No. 1 (1955) Jan., 35~40
- 6) 近藤, 鈴木(脩)：住友金属, **7**, No. 4 (1955) Oct., 187~95
- 7) W. R. Fischer & W. Knorr : Z. Metallk., **47**, Ht 8,
(1956), 599~604
- 8) 吉田, 岡本, 荒木: 金属学会誌, **21**, No. 3 (1957), 183~86
- 9) 西村, 平松: チタニウム, **6**, No. 6 (1958) June, 151~160
- 10) 西村, 平松: チタニウム, **6**, No. 7 (1958) July, 175~183
- 11) M. Stern & H. Wissenberg : J. Electrochem. Soc., **106**,
No. 9 (1959) Sept., 759~764
- 12) J. R. Cobb. et al : ibid., **99**, No. 1 (1952) Jan., 13~15
- 13) 鈴木(脩)：本誌, **5**, No. 2 (1964) Apr., 95~104
- 14) W. R. Fischer & W. Knorr : Werks. Korr., **12**, Ht. 10
(1961) Okt., 597~607
- 15) 高尾, 土屋, 中野: 防蝕技術, **5**, No. 4 (1956) Apr., 159~
169
- 16) M. Stern & H. Wissenberg : J. Electrochem. Soc.,
106, No. 9 (1959) Sept., 755~759

R80

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 8 No. 1 January 1967

エルミン窓の構造と性能について

山本正実
鈴木重次
小林武誠
太田

住友軽金属工業株式会社

エルミン窓の構造と性能について

山本正実* 鈴木重次**
小林武*** 太田誠***

1. はじめに

ビルの高層化は、急速度に膨脹し、かつ過密化してゆく大都市において、その都市改造、あるいは土地の再開発という点から考えると極めて重要な課題である。最近わが国においても容積制限、すなわち敷地面積に対するビルの延面積は制限を受けるが、従来の高さ制限が撤廃されて、ようやく高層ビルの時代が訪れようとしている。

ビルが高層・巨大化すると、それにともなって必然的にその維持費の増大を招き、その中で最も大きな比重を占める冷暖房費の低減、すなわちその効果を大きく左右する窓の品質向上が強く要求されるようになった。

一方において、窓にはガラスの清掃という避けられない作業があり、ビルの高層・巨大化にともなって大きな問題となってきていている。窓から身をのり出し、あるいはビルの外壁に沿って足場を吊るなどして専門の業者に頼ってきた従来の清掃方式では、作業者がつねに危険にさらされ、また清掃作業を要する経費も決して少なくはなかった。そこで窓の内・外面を室内から安全、容易に清掃できるものが強く要求されるようになった。

エルミン窓は当社が1964年2月にスイスのインデックス社から技術導入したもので、これらの要求に充分応じ得る窓としての特質を具えているといえる。本資料はエルミン窓の沿革、構造およびその諸性能について紹介する。

2. エルミン窓の沿革

窓は採光、換気などの目的の他に、風景を眺めるという視的な願いと心理的な解放感を満足させるものであって、その住居中にしめる価値が大きく、古くから地域ごとに多くの人々によって開発と改良が重ねられてきた。エルミン窓は約30年前に北欧のスウェーデンにおいて木製の回転窓として開発された。すなわち2重ガラス構造で、その2枚のガラス間にブラインドを装備し、断熱、遮音、水密および気密などの優れた性能を具えており、冬が長く、日照時間の著しく短い北欧地方においては、この窓の出現によって建物の居住性が大きく改善された。

その後、アルミニウム合金によって任意の断面をもつ押出形材が得られるようになると、その外観の美しさと耐食性の点から、この新材料はエルミン窓にとり入れられたことになった。当初は木製窓の一部材として用いられる程度であったが、現在ではアルミニウム合金押出形材を主体と

するエルミン窓が製作されている。しかも、その優れた諸性能がひろく認められるにつれ、需要が急速に拡大し、歐米ではほとんどすべての種類のビル、たとえば一般オフィスビル、銀行、ホテル、アパート、官公庁舎、学校、病院、図書館、放送局、空港ビル等広範囲にわたって使用されている。

エルミン窓の性能はこれまで欧州およびアメリカにおいて権威ある機関による試験、あるいは多くの使用例などにより既に実証されている。しかし、わが国には台風、地震などの地域的な気象現象があるため導入したままの技術でただちに窓の製作、販売を開始するわけにはいかず、当社はわが国の気候、風土に適するよう種々の角度から検討と改良を加え、さらに各種の試験を行なって、ここにわが国の実状に合ったエルミン窓の完成をみるにいたった。なお、写真1はエルミン窓を316枚使用した朝日放送本社ビルの外観である。



写真1 エルミン窓を使用した朝日放送本社ビルの外観

3. エルミン窓の構造および特徴

3.1 エルミン窓の部材とその材質

エルミン窓の構成部材とその材質を次に示す。

* 日本エルミンサッシ㈱常務取締役・生産開発部長

** 同社生産開発部設計課長

*** 同社生産開発部設計課

1) 窓枠および障子かまち材

耐食アルミニウム合金押出形材5種

JIS H4172 A2S5S-T5, -T6, -T42, -F

ならびに上記と同等またはそれ以上の性能を有する発色アルミニウム合金押出形材

2) 金物および付属部品

耐食アルミニウム合金板1種

JIS H4104 A2P1S

アルミニウム合金ダイカスト10種

JIS H5302 ADC10

冷間圧延鋼板1種

JIS G3310 SPC1

一般構造用圧延鋼材2種

JIS G3101 SS41

冷間圧延ステンレス鋼板27種

JIS G4305 SUS27CP

クロム・ニッケルステンレス鋼鋳鋼品2種(精密鋳造品)

JIS G5121 SCS12

亜鉛合金ダイカスト2種

JIS H5301 ZnADC2

射出成形ナイロン

3) 断熱材および気密材

ネオプレン(クロロプレン)押出成形材

ネオプレンスポンジ(発泡クロロプレン)押出成形材

射出成形硬質塩化ビニール

軟質塩化ビニール押出成形材

4) ガラス

5) ベネシアン・ブラインド

3・2 エルミン窓の構造

1) エルミン窓の構造の概略は写真2に示す。すなわち、特殊な軸によって作動する横軸式の回転窓であって、ガラスの入った障子は写真3に示すように開き角度15°、もしくはそれ以下の任意の角度で停止することができ、さらに回転を続けると写真4に示すように障子は室内側に向って180°回転できる構造となっている。そのためビルの冷暖房を行なわない期間には、障子を15°だけ開けておくことによって、室内の紙片が舞うなどの突風による弊害を防ぎつつ、同時にその開口部において気流の衝突が起らないので効果的な自然換気を行なうことができる。また障子を180°回転させるとガラスの外側が室内側に面するので、その清掃にはいささかの危険もともなうことなく容易に行なうことができる。

2) 窓枠と障子はその回転軸部において容易に着脱できる。障子は第1図に掲げるよう90°回転した、すなわち水平の状態で真上に持ち上げると枠から離脱するので、室内任意の場所でガラス交換などの作業を行ない得る。

3) 窓枠は写真2に示したように内側および外側の2本

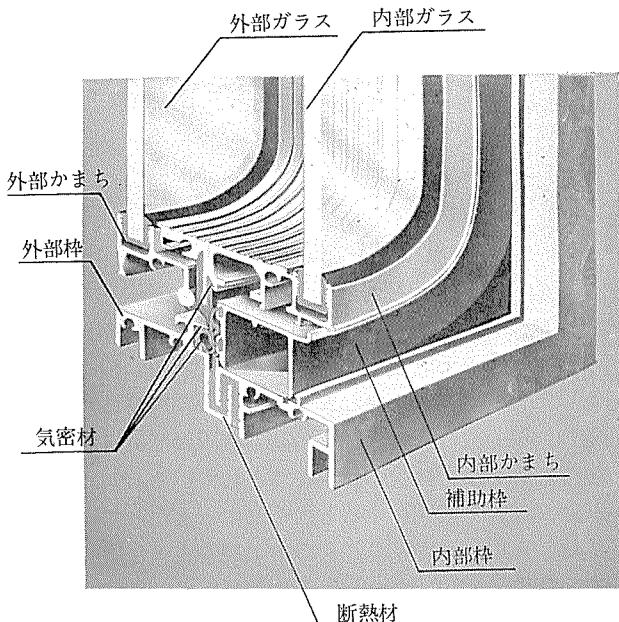


写真2 エルミン窓の断面

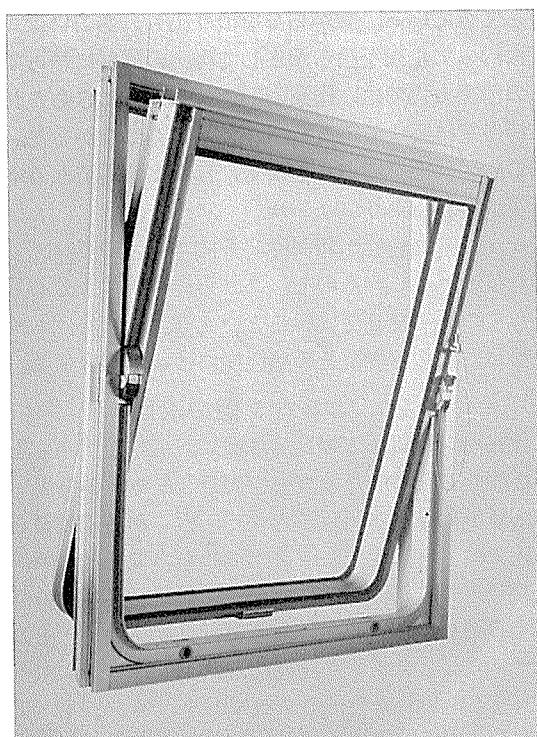
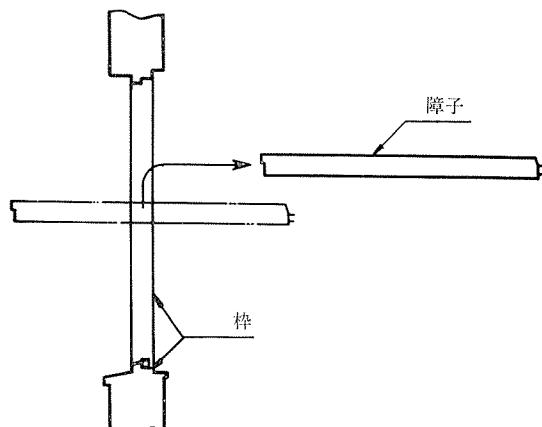


写真3 障子を15°開いた状態

の形材が断熱材を介して噛み合わされたもので、枠自体の断熱性能を向上させ、結露の発生を防止している。

4) ガラスは内・外別々のかまち材にはめ込まれてそれぞれ内障子および外障子を構成し、その2枚の障子が一体となって一つの障子をなしている。また内・外障子の接触面にはすべてネオプレンを配し、断熱・気密効果をあげ得る構造となっている。なお障子を180°回転したときに外障子を室内側に引くと写真5に示すように内外の障子を分離



第1図 枠と障子の着脱

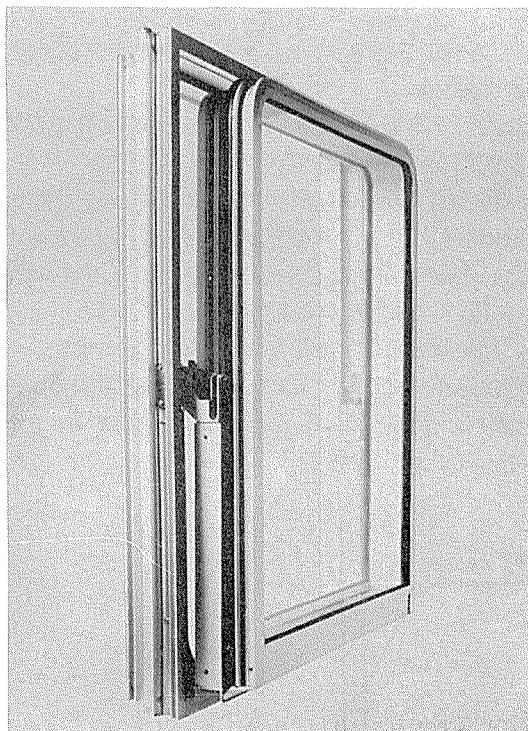


写真4 障子を180°回転した状態

することができ、2重ガラス内面の清掃とブラインドの補修、交換が容易にできる。

5) 内・外ガラスの間隔は68.5mm（ガラス厚6mmの場合）になっており、それによって遮音性と断熱性を向上させている。

6) ガラス間には室内から操作できるブラインドを内蔵し、遮光、断熱および防火性を向上させるとともに、ブラインドの汚損を防いでいる。写真6はブラインドをおろした場合の内観を示す。

3-3 エルミン窓の改良

当社はエルミン窓の技術導入にあたりわが国の気象条件を考慮して以下に掲げる改良を行なった。

1) わが国が地震多発国であるということを考慮し、窓枠の内・外形材の噛み合せ方式を耐震的に改良した。なお

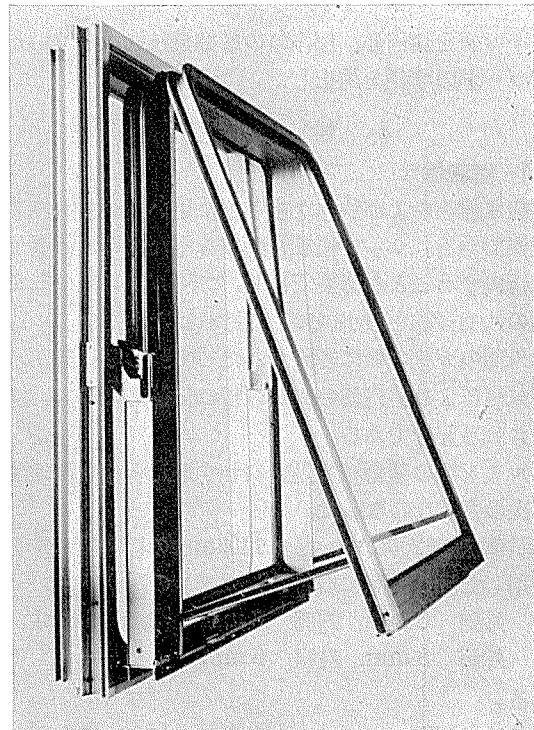


写真5 内・外障子を分離した状態

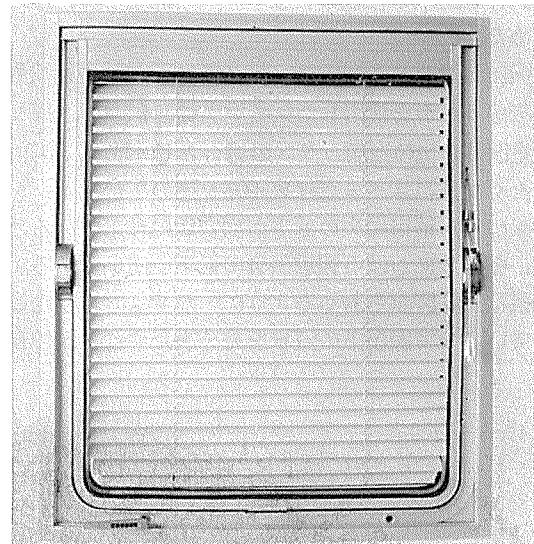


写真6 ブラインドをおろした場合の内観

前掲の写真2は改良型を示したものである。

2) 窓枠の形材間に用いる断熱材は塩化ビニールからネオプレンに替え防火性能の向上をはかった。

3) 使用する押出形材は耐食アルミニウム合金5種（A2S5S）であるが、障子・かまち等一部の曲げ加工をする形材はその質別をFからT5に変更し、機械的性質を向上させた。

4) 回転軸は従来アルミニウム合金ダイカスト10種（ADC10）が用いられていたが、大窓の現場取付作業時等における破損を防止するためステンレス鋼鋳鋼品2種製のものも考案し、すでに一部使用している。

5) ベネシアン・ブラインドのコード案内部にローラーベアリングを装備し、操作時の摩擦抵抗を少なくし、あわせてコードの摩耗を防止した。

4. 性能試験

4.1 遮音性

高級な建物および特殊な室などに用いるサッシは遮音性が重要である。サッシに遮音効果をもたせるには高度の気密機構にする必要があり、二重ガラス窓にしてガラス間の共鳴振動を最小限にしなければならない。エルミン窓は外側のガラス板に音波があたって生じる振動が、中間の空気室により室内側のガラス板に伝播したのち、空間に放射されるわけである。

エルミン窓の音響減衰量を表わす透過損失を測定するために次の実験を行なった。

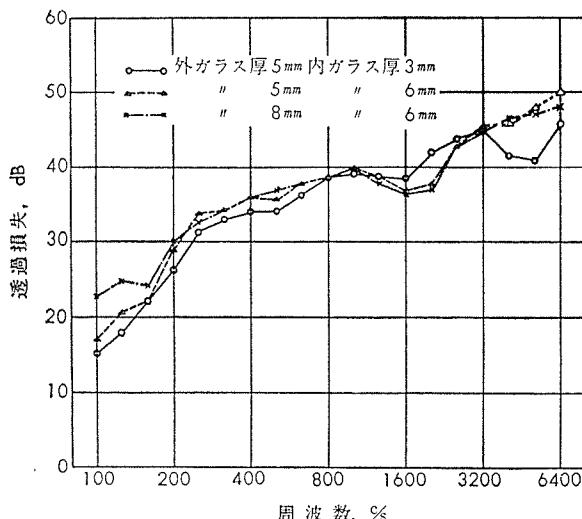
供試体は幅1200mm、高さ1400mmの標準型エルミン窓を使用した。この窓に取付けたガラスの厚さは

- 1) 外側 5 mm, 内側 3 mm および 6 mm
- 2) 外側 8 mm, 内側 6 mm

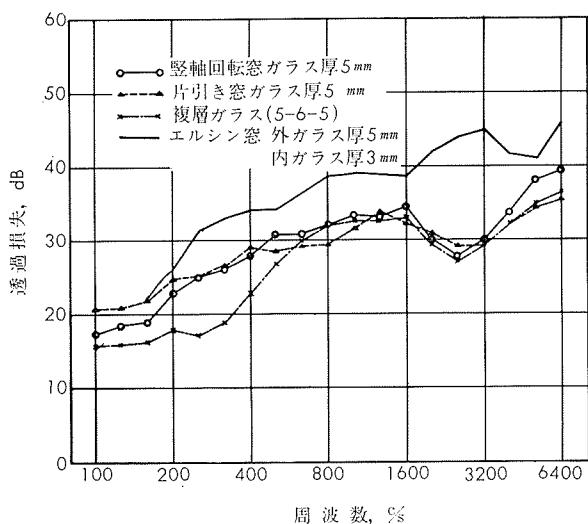
である。

試験は音源室のスピーカーからノイズを定常発振させ、拡散した音圧レベルを測定し、つぎに音源室内の拡散音波が供試体を透過した後の音圧レベルを測定して、透過損失を求めた。

試験結果は第2図に示す。第2図に示した透過損失をガラス板厚5 mmを使用した気密型堅軸回転窓と、厚さ5 mmで空間6 mmの複層ガラスの場合と比べて第3図に掲げた。とくに注目すべき点はエルミン窓の場合コインシデンス効果による透過損失の低下が高音域に移っていることであり、中音域における透過損失の低下を防いでいる。エルミン窓は第3図からわかるように一般サッシより遮音性が優れているので実用上の要求を充分満たすことができる。



第2図 エルミン窓の透過損失



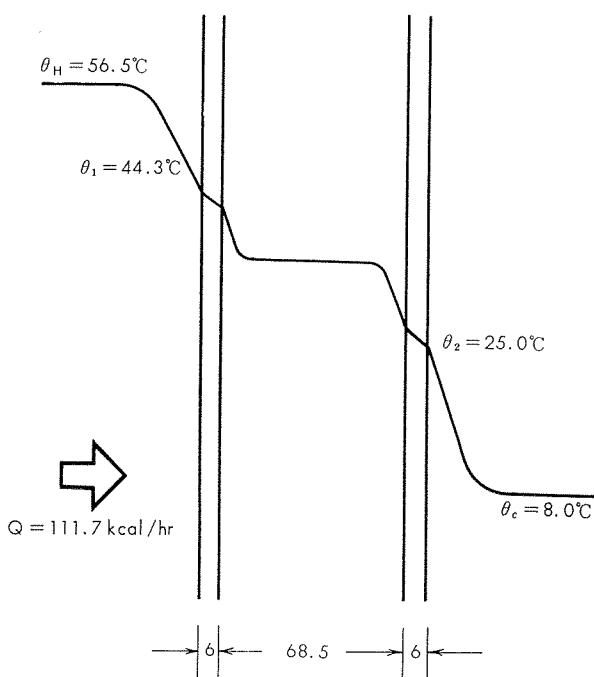
第3図 一般サッシとエルミン窓の透過損失の比較

4.2 断熱性

窓を設計する場合、室内的熱損失を小さくするために、窓の断熱性をよくする事が大切である。

供試体は幅867mm、高さ878mmのエルミン窓を使用し、窓に取付けたガラスの厚さは、外側・内側とも6mmとした。試験に用いた熱貫流測定装置はGuarded Hot Boxを用い、加熱箱から発生した熱が逃げないように保護し、加熱室と冷却室との境に供試体を取り付けた。

実験は第4図に示すように、供給熱量と供試体両面の温度を測定し、熱貫流率Kを(1)式から求めると、2.3kcal/m²·hr·°Cであった。



$$Q : \text{供給熱量 kcal/hr} \\ \theta_H : \text{加熱側温度 } ^\circ\text{C} \quad \theta_c : \text{冷却側温度 } ^\circ\text{C} \\ \theta_1 : \text{加熱側ガラス表面温度 } ^\circ\text{C} \quad \theta_2 : \text{冷却側ガラス表面温度 } ^\circ\text{C}$$

第4図 ガラス部分温度分布

$$K = Q / (\theta_H - \theta_C) S \quad (1)$$

ここに, K : 热貫流率 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$
 Q : 供給熱量 $111.7 \text{kcal}/\text{hr}$
 θ_H : 加熱側温度 $56.5 {}^\circ\text{C}$
 θ_C : 冷却側温度 $8.0 {}^\circ\text{C}$
 S : 受熱面積 1.0m^2

次に熱伝達率を (2), (3) 式から求めた。

$$\alpha_H = Q / (\theta_H - \theta_1) S \quad (2)$$

$$\alpha_C = Q / (\theta_2 - \theta_C) S \quad (3)$$

ここに α_H : 加熱側熱伝達率 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$
 α_C : 冷却側熱伝達率 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$
 θ_1 : 加熱側ガラス表面温度 $44.3 {}^\circ\text{C}$
 θ_2 : 冷却側ガラス表面温度 $25.0 {}^\circ\text{C}$

すなわち $\alpha_H = 9.2 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$, $\alpha_C = 7.1 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ であった。

エルミン窓と他のサッシの熱貫流率を比べると前者が 2.²⁾ であるのに対し、一重アルミニウムサッシは 6.1 であり、また空気層 6 mm の複層ガラスを用いたアルミニウムサッシは $3.9 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ である。エルミン窓を使用する事により、ガラス面からの熱損失は少なくなり、冷房負荷の軽減が期待できる。

4・3 防露性

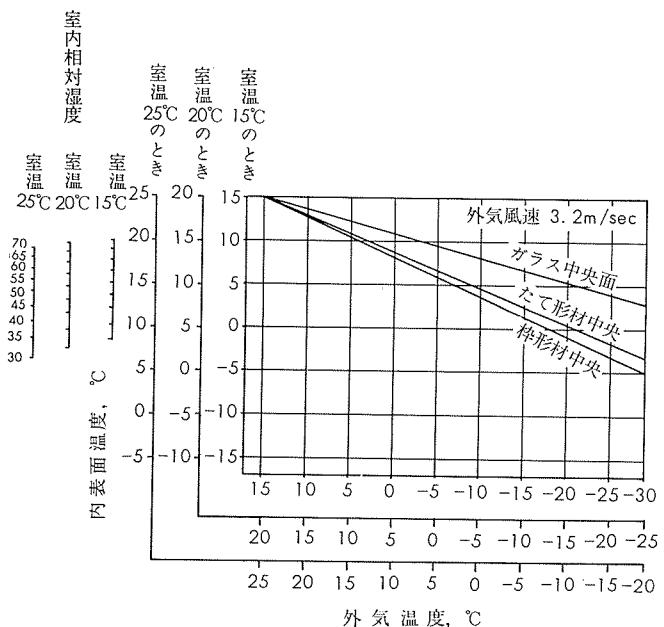
一般アルミニウムサッシは、熱抵抗が小さいため寒冷時には、室内側表面に結露する可能性がある。エルミン窓の防露上許容し得る室内相対湿度を求めた。

供試体は幅 967mm, 高さ 978mm の標準型エルミン窓を使用し、その窓に取付けたガラスの厚さは、外側 6 mm, 内側 5 mm である。冷凍機により冷却された空気(外気)は可変的に $-30 {}^\circ\text{C}$ まで冷却され、ダクト内を循環する。この冷風の循環風速は風量調節ダンパーによって加減し、 $0 \sim 7 \text{ m/sec}$ の範囲内で種々変化させることができる。一方、室内側空間を構成する木製箱の気温(室温)は、任意にできる。供試体は木製箱と冷風ダクトの境界面にセットした。

試験は外気風速を 0.3, 1.6 および 3.2 m/sec の 3 段階に変えて行なったが、ここでは第 5 図に 3.2 m/sec の場合の室内側表面温度特性のみを示す。この図において任意の外気温度の点で横軸に垂線を立てると本窓の室内側表面温度がわかる。また同図左側にある室内相対湿度目盛を通る水平線と特性曲線との交点から本窓の室内側表面上の結露の限界点を知り得る。試験結果を次に示す。

1) 外気風速を 3.2 m/sec , 室温を $20 {}^\circ\text{C}$, 室内湿度を快感帶の下限(³⁾ 30%) に保持するものとすれば、本窓は最も寒い月の日の最低気温の月平均が $-14 {}^\circ\text{C}$ 以上を示す地域で耐結露的であるといえる。なお耐結露的とは、快感帶範囲内において室内相対湿度を調整し本窓室内側表面結露を防止得ることの意味である。

2) 結露の発生後は、その凝縮熱のために、外気温を下



第 5 図 室内側表面温度特性

げても本窓の室内側表面温度はあまり下がらない。

この防露試験によつてもエルミン窓は、断熱窓としての優秀さが実証された。

4・4 遮蔽性

最近の建築のように窓ガラスが外壁の多くの部分を占めている場合、透過した日射熱は室内空気を温める。従ってこの熱量が冷房負荷となるが、エルミン窓がこれをどの程度軽減できるかを実験によって測定した。

供試体はプライドを降した幅 1947mm, 高さ 958mm の標準型エルミン窓で、窓に取付けたガラスは外側・内側とも厚さ 5 mm, ならびに外側を 5 mm 厚の熱線吸収ガラスとしたものを試験に供した。

試験室の大きさは、内法で間口 2 m, 奥行 1 m, 高さ 1 m, 床は $1 \times 2 \text{ m}$ で 12 cm 厚のコンクリート、室的一面が $1 \times 2 \text{ m}$ の窓ガラスで西に面している。そしてこの面に供試体を設置した。遮蔽係数 k_s は(4)式で表わされ、実験結果からそれを求めるところである。

$$k_s = \frac{\text{日射量による負荷の最大値}}{3 \text{ mm 透明ガラスを透過する日射量の最大値}} \quad (4)$$

1) 外側普通ガラス厚さ 5 mm の場合, $k_s = 0.35$

2) 外側熱線吸収ガラス厚さ 5 mm の場合, $k_s = 0.30$

つぎにこの値を各種類のガラスの場合と比較すると、磨板ガラス厚さ 6 mm では $k_s = 0.94$ であるが、内側に中間色羽根角度 $45 {}^\circ$ ベネシアン・プライドを取付けた場合には $k_s = 0.65$ となり、このガラスを熱線吸収ガラスにすれば、 $k_s = 0.39$ であるから、エルミン窓を使用することにより、日射量の減少が期待でき、冷房のイニシャルコストに大きな影響をおよぼす。

4・5 水密性

漏水現象は窓面にかかる水量と水が入る通路、通路へ水

を送り込む力、の三つが備わって始めて起る。従ってこのうち一つでも除去できれば、漏水は起らぬが、雨仕舞についてこの三つのうち一つだけを除去するのは、実際的に難しい。

試験装置は、加圧室 $2.5 \times 3.0 \times 1.8m$ の鋼板製チャンバーと送風機で構成され、風圧調整用ダンパーで指定の圧力を加える。噴霧装置はスプレーノズルを49個取付けたものを用い、位置は供試体取付面より 45cm とし、全面に均等に噴霧させた。

供試体は幅 1150mm・高さ 1947mm の標準型エルミン窓を使用し、この窓に取付けたガラスは外側・内側とも厚さ 6 mm である。

加圧室と室内の圧力差を ΔP で表わすと、 $\Delta P = 40 \text{ mm Aq}$ の場合形材曲線部より滲水するが量的に僅かであり、室内側には全く影響がない。 $\Delta P = 50 \text{ mm Aq}$ でもその量は微少であった。 $\Delta P = 60 \text{ mm Aq}$ になるとペントヒンジの通気孔より断続的に空気室へ気泡を吹き始めるが、室内には同様に影響がない。 $\Delta P = 80 \text{ mm Aq}$ でも室内側に漏水現象が認められず、 ΔP を 90, 100 mm Aq と増加しても、大丈夫であった。これは障子と窓枠の気密材の接触がよいこと、障子が厚いので外表面からの奥行が深く、水が接触部に達する前にほとんど落下してしまうためと考えられる。

この実験から或る地域における漏水回数を予想し得る。⁴⁾ たとえば比較的水密圧力の高い鹿児島地方の場合、地上 30 m の建物にエルミン窓を使用すれば 10 年に 2 回の漏水確率となり、これは風雨の同時性から考慮して高性能である。

4・6 気密性

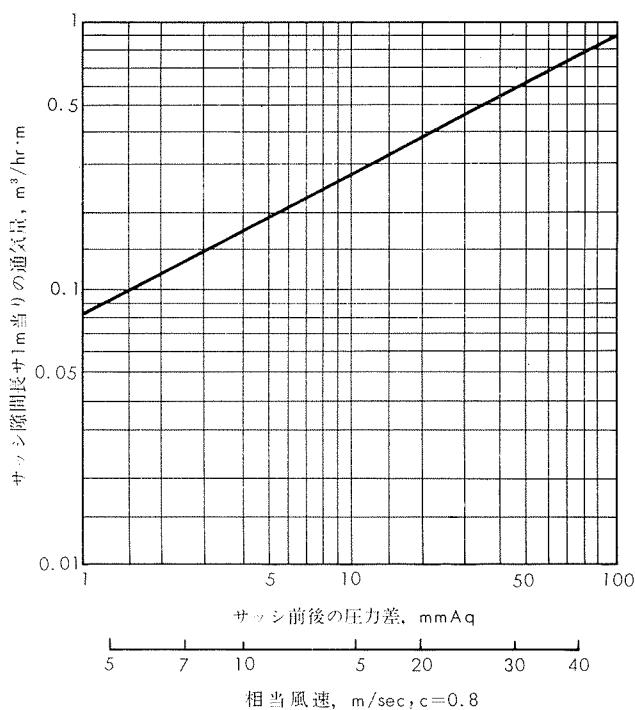
最近の暖冷房は高度に発達し、これによりサッシもより優秀な性能を有するものが要求されてきたので、とくに気密性が問題となる。

試験は加圧室 ($2.5 \times 3.0 \times 1.8m$) と、通気受チャンバーとの中間にエルミン窓を設置し、両室を互に引きよせて密着させる。次に送風機により空気を加圧室に送り指定の圧力を加え、供試体の隙間を通った空気はチャンバーに集め、これを測定した。

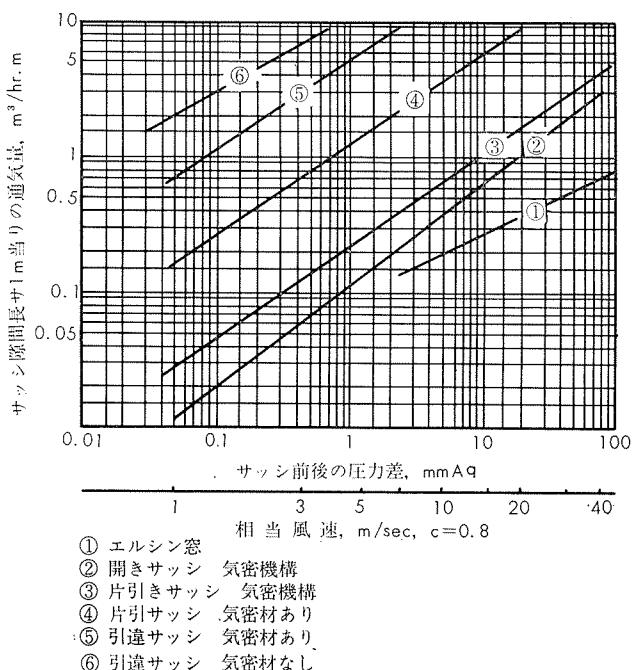
供試体は幅 1150mm、高さ 1947mm の標準型エルミン窓であり、窓に取付けたガラスは外側・内側とも厚さ 6 mm である。

試験結果は第 6 図に示す。

室外側加圧 $\Delta P = 1 \text{ mm Aq}$ ではサッシ隙間 1m 当りの通気量が $0.1 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}$ 以下、 $\Delta P = 10 \text{ mm Aq}$ になると、 $0.3 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}$ 以下であり、通気量は非常に少ない。これは上下左右計 7 個のロックにより障子が枠に引き寄せられて気密材がよく密着しているためである。供試体エルミン窓の通気特性と「金属性サッシの気密性能」⁵⁾ とを比較すると第 7 図のようであり、いかにエルミン窓の通気性が優秀であるかがわかる。



第 6 図 エルミン窓の損失圧力特性曲線



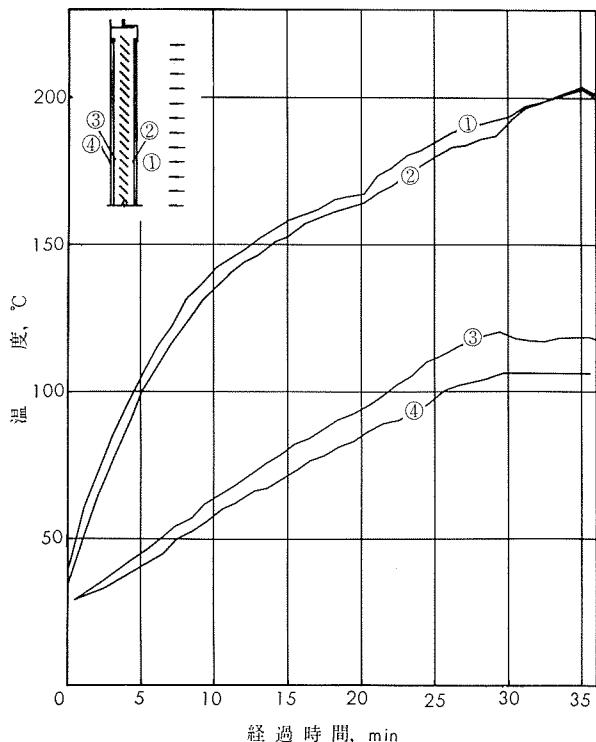
第 7 図 サッシの損失圧力特性曲線

4・7 防火性

アルミニウムサッシの防火性は、それぞれの窓について JIS A1302 の規格に基き、屋外 2 級加熱試験に合格して、建築基準法施行令 第 109 条の乙種防火戸として認定されなければならない。エルミン窓は網入ガラスを外側・内側一方にいれることによって乙種防火戸となり、防火地域にも使用できる。

実際にエルミン窓が火災を受けた場合を想定し、その輻射熱による構造の変化を観察した。試験装置は重油を燃料

とする大型壁炉であり、輻射面は幅 2.6m、高さ 3.0m である。供試体は幅 886mm、高さ 1325mm の標準型エルミン窓を使用し、プラインドを降した状態で試験を行なった。この窓に取付けたガラスは外側・内側とも厚さ 5 mm である。試験結果は第 8 図に示す。



第 8 図 加熱時におけるガラス温度分布

外側ガラスを透過した輻射熱はプラインドに反射し、一部は吸収されるのでプラインドが高温になる。内側ガラスはプラインドにより空気層が加熱されるので高温となるが、亀裂の発生は認められなかった。これによりプラインドが内側ガラスを保護していることがわかる。

4・8 圧力分布

エルミン窓は、2枚のガラス間に空気層があり、外気および空気層・室内空気とが微小な通気孔によって通じている。この通気孔により圧力は風下側に伝達され、2枚のガラス板がそれぞれ不均等に圧力を分担する。

試験装置は直径 2 m の風洞である。

圧力測定の際圧力差係数 C_p は(5)式によった。

$$C_p = (P - P_o) / 0.5 \rho v^2 \quad (5)$$

ここに C_p : 圧力差係数

P : 圧力

P_o : 大気圧

v : 風速

ρ : 空気密度 (標準状態で $0.125 \text{ kg} \cdot \text{sec}^2 / \text{m}^4$)

窓中央の風上側および風下側の圧力差係数を第 1 表に示す。なお C_p の添字は風速 m/sec を示す。

風速を急変した場合、窓正面、空気層の圧力変化を測定したが、両者共風速とほとんど同時に変化し、時間的遅れがわずかであることを確認した。

風下側にかかる C_p は第 1 表に示す。風上側 C_p はすべて 1.0 付近にあり、一様な風の動圧が風上側に作用していた。エルミン窓の受ける風圧のうち風上側の受持つ分は約 10% で、残りの 90% は内側が負担する。それは隙間に風の動圧が作用し、空気層の圧力を高めるためと考えられる。

本試験と圧力函によるものとを照合してみると、ほぼ同様な結果を得たが、自然風は完全な定常流ではなく速度および圧力が時間的に不規則な変動を起すので、自然風に近い風洞の実験を紹介した。

第 1 表 風力差係数

内側ガラス	風力差係数			
	C_{p10}	C_{p20}	C_{p30}	C_{p40}
ガラス中央	0.8	0.917	0.933	0.925
ガラス端部	0.8	0.917	0.933	0.925

4・9 耐風圧強度

窓が備えるべき機能は、いろいろとあるが、とくに風圧に対する安全性を検討しなければならない。これは建物の設計荷重とサッシの設計荷重とを比較して考えるべきものであるが一方、アルミニウム合金製サッシについては、JIS A4706 の 6 項に品質および試験の規定があり、エルミン窓もこの規定に添い、圧力を受けた場合における構造上の安全を確めた。

供試体は幅 1300mm、高さ 2200mm のエルミン窓を使用し、この窓に取付けたガラスの厚さは外側 5 mm、内側 6 mm である。

試験装置は空気を外部よりプローパーを経て加圧本体に送りこみ所定の圧力にする。この装置は正圧、負圧を負荷でき、また空気を断続させることにより、脈動も得られる。供試体エルミン窓は形材の断面二次モーメントが非常に大きいため、タツミが少なく、最大荷重は 460 kg/m^2 であった。この時のガラスはサッシ破損による二次的な割れであり、ガラスの計算強度は 486 kg/m^2 である。

供試体エルミン窓は最大荷重 460 kg/m^2 まで耐えられたが、台風時の心理的な影響を考え、許容荷重を 400 kg/m^2

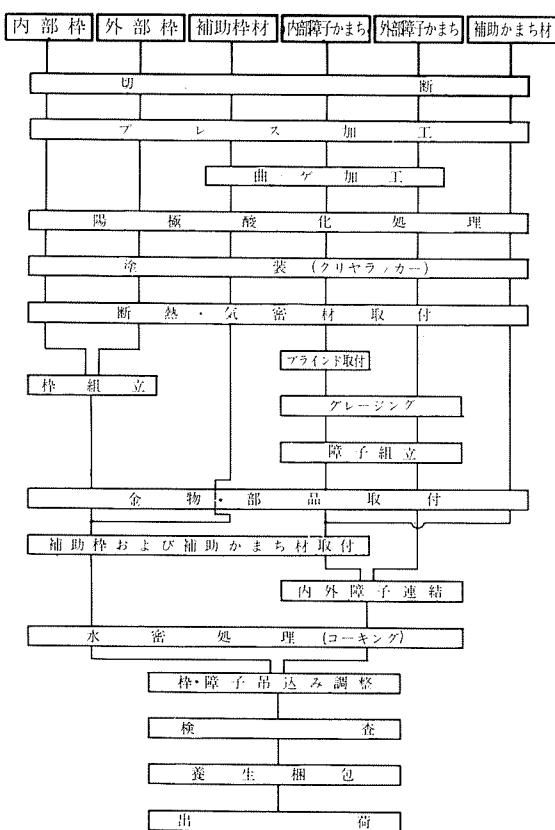
(風速に換算すると約 80 m/sec) としても、エルミン窓は中高層建物の最上階に使用して安全であり、大きな開口面積が得られる。また建築基準法施行令にある風圧力の式に許容荷重を代入して地盤高を求める $h \div 70 \text{ m} (C=0.8)$ となり、高層ビルに使用して安全であることがわかる。

5. エルミン窓の製作方法

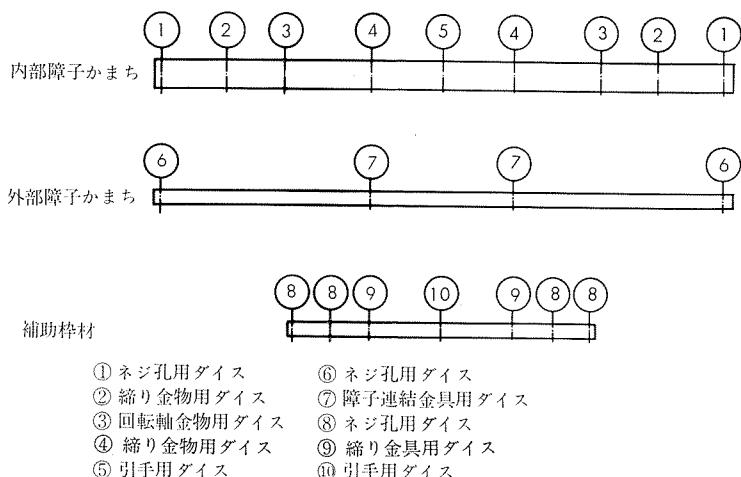
エルミン窓は 3, 4 章において述べたように窓としての優れた構造および諸性能をもっているが、一方製作にあたっては以下に掲げるような特殊な方法がとられている。エルミン窓の製作工程を第 9 図にかけた。

5・1 プレス加工

窓枠および障子かまちなどに用いる形材は、所定の長さに切断された後特殊なプレスによって切欠き、孔あけ、継ぎ等の加工が同時にに行なわれる。加工に際しては第 10 図に



第9図 エルミン窓製作工程



第10図 プレス加工ダイス配置例

示すようにはじめにプレスのダイスをそれぞれの目的に応じて所定の位置に固定するので、形材を1本1本けがく必要もなく全材料を連続的に加工することができる。したがって寸法精度が極めて高く、またひろい互換性をもった部材を得ることができる。

5・2 曲げ加工

プレス加工を終えた障子かまち等の曲げ材は、特殊な曲げ専用機械によってその左右が同時にU形に成形される。作業にあたってはじめに機械のダイスを所定の寸法に位置

決めするだけで連続的に形材の成形を行なうことができる。

5・3 アルミニウム材の表面処理

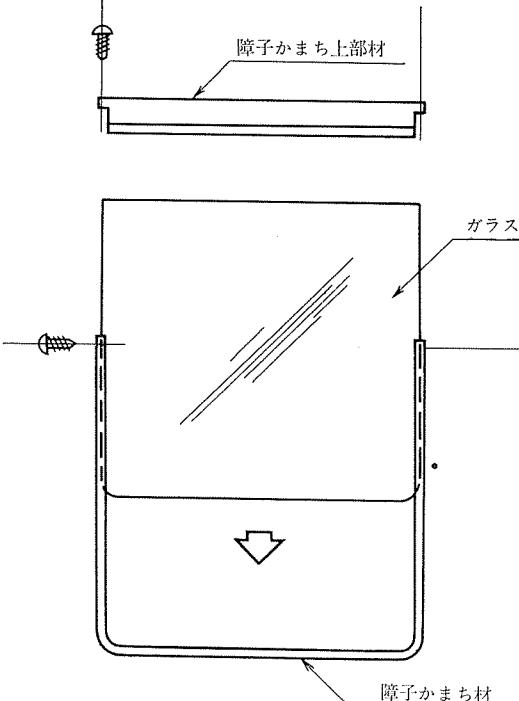
窓枠、障子かまちおよび付属部品に用いるアルミニウム材はすべて陽極酸化処理が行なわれる。膜厚はJIS H8601に規定される硫酸皮膜1級(B₁)、すなわち9μ以上に処理される。また需要家の要求があった場合にはスミトーンあるいはスカノカラー等の自然発色処理も行なわれる。

5・4 組立作業

窓枠および障子かまち材の組立ては、すべてタッピングネジによって締結・接合する。したがって形材は変形を起さず、組立て作業が容易で陽極酸化皮膜を損傷することができない。

グレージング(ガラスのはめ込み)はこれまで多用されてきた押しぶちによる方式でなく、第11図に示すようにあらかじめU形に成形された障子かまち材の溝に沿ってガラスを挿入し、上部の開口辺を別に準備した障子かまち上部材でふさぎ、タッピングネジによって締結する。グレージングにあたってはあらかじめガラスの周囲にネオプレン・スポンジ製のビードをまきつけ、水密性を良くするとともに作業の簡略化をはかっている。

エルミン窓は従来の一般サッシと異なり完成された窓として工場から出荷される。すなわちガラス、ベネシャン・プライドをはじめ金物およびその他の付属品がすべて工場において取付・組立てられる。したがってビルの工事現



第11図 グレージング

場における作業を著しく軽減し、その結果工期を短縮することができる。

6. 結 び

本資料はエルミン窓の沿革、構造および諸性能の詳細について紹介した。エルミン窓はその技術を導入して以来いまだ数年を経ていないが、種々改良の努力を重ね、現在では北海道から九州・沖縄に至る広範な地域にわたって御使用を頂いており、さらに遠くは南極の昭和基地にも取付け使用されることになっている。また当社は東南アジア諸国への販売権も有しております、今後は輸出にも貢献できるものと確信している。事実金物等の部品については当社の技術改良の結果すでにオーストラリア、南アフリカ共和国およびスペイン等へ輸出されている。

われわれはエルミン窓の品質向上に不斷の研究を重ねておりますが、今後各界からの御批判と御指導を仰ぎ、なお一層の努力を致す所存であります。

なお、それぞれの性能試験については建設省建築研究所、北海道立寒地建築研究所、東京大学生産技術研究所、東京大学宇宙航空研究所、東北大学工学部、早稲田大学理工学研究所、日本板硝子株式会社において実施して頂きました。関係各位に厚く謝意を表する次第であります。

文 献

- 1) 久我：建築技術，No. 155, (1964)
- 2) 空気調和・衛生工学会編：空気調和・衛生工学便覧（上），(1964), 208
- 3) 木村：建築計画原論(1964), 67
- 4) 寺沢：日本カーテンウォール工業会，No. 2, (1964), 1, カーテンウォール接合部の水密性能について。
- 5) 勝田, 寺沢：空気調和衛生工学, 37, 3
- 6) 日本板硝子㈱：Glass Handbook, 13

R81

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 8 No. 1 January 1967

溶接構造用アルミニウム合金ZG43-T5製

橋梁架設工事用マットについて

竹内勝治
中村授
木間壮介

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-T5製 橋梁架設工事用マットについて*

竹内勝治** 中村授*** 本間壮介****

1.はじめに

橋梁架設工事の現場においては枕木、または鋼材を組合せたサンドルを用いるが、枕木などが重いため取り扱いに不便であるという問題がある。ここに述べるアルミニウム合金製マットは積み重ねて仮りの支柱として使用するものであり、軽量なので作業能率が向上し、かつ、地盤の軟らかいところにも適し、また、耐食、耐候性が良好なので長期にわたって使用できるという特徴をもつ。

本資料は日本国有鉄道田端操一隅田川間通路線変更工事の第3三河島架道橋架設工事でサンドルとして用いられた溶接構造用アルミニウム合金ZG43-T5製マットの構造とその荷重試験および使用例をまとめたものである。

2.マットの構造と設計

2・1 マットの形状と材質

第3三河島架道橋架設工事に使用したマットは第1図に掲げる押出形材をMIG自動溶接によってそのフランジ端を結合したものであり、その寸法と形状を第2図に示す。

マットの材質は用途上かなりの強度を必要とし、かつ、溶接作業をともなうので、溶接構造用アルミニウム合金ZG43-T5¹⁾をえらんだ。第1表は使用形材の化学成分を、第2表は形材のウェブから採取した試験片の機械的性質をそれぞれ示す。

2・2 強度計算

2・2・1 設計条件 マットは使用にあたり数段積み重ね、最上段マット中央に厚さ25mmで500mm角の鋼板をおき、その上に130tonの最大垂直荷重を、ときには13tonの最大横荷重を受ける油圧ジャッキが設置される。したがって、最上段マットはその中央500mm角に、2枚目以下のマットは全面にわたってそれぞれ130tonの等分布荷重を受け、その際に13tonの横荷重も負荷されるという条件で以下の強度計算を行なった。

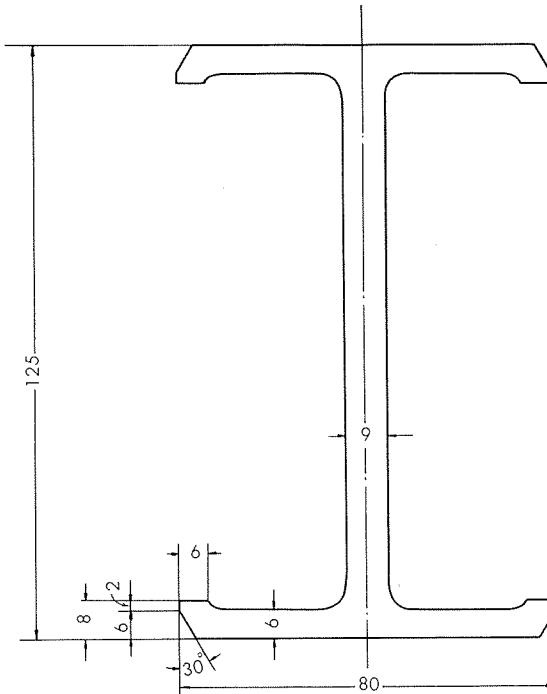
2・2・2 座屈強さ 第1図に示したI型押出形材桁部の回転半径 r および細長比 λ はそれぞれ(1)および(2)式から得られる。

* 昭和41年12月6日アルミニウム建築研究会第3回秋季講演会（於東京）にて発表。

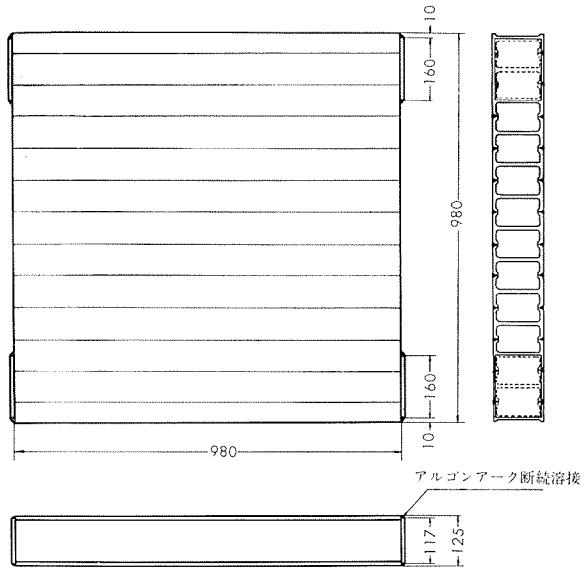
** 研究部 工学博士

*** 研究部

**** 開発部



第1図 形材の形状



第2図 マットの形状と寸法

第1表 化学成分

材質	化成分, %								
	Zn	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Al
JIS規格(案) ZG43-T5	3.5~5.0 4.38	1.0~2.5 1.47	0.20~0.9 0.33	<0.25 0.01	<0.30 0.03	<0.40 0.16	<0.35 0.01	<0.20 0.01	残 残

第2表 機械的性質

材質	引張性質			カタサ	
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Fスケール
JIS規格(案)	>25	>33	>10	—	—
ZG43-T5	長手方向 直角方向	30.8 —	35.9 35.8	17 16	115 94

$$r = \{h^2 / 12(1 - \nu^2)\}^{1/2} \quad (1)$$

$$\lambda = kl/r \quad (2)$$

ただし, h : ウエブの厚さ, 9 mm

ν : ポアソン比, 0.33

l : 座屈長さ, 113mm

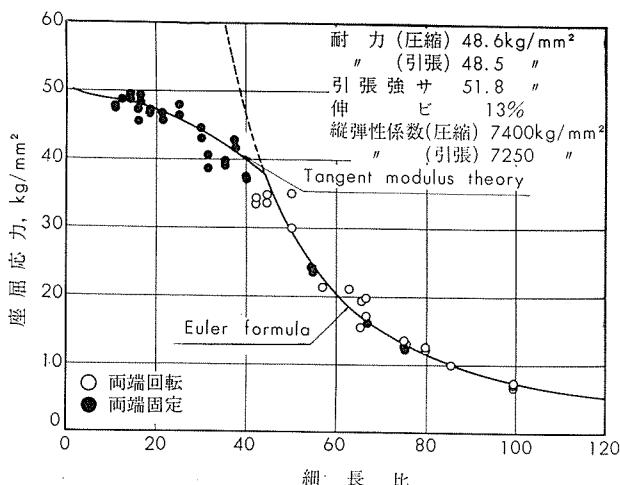
k :両端固定として0.5

細長比は20.5である。最上段マットにおいて、500mm角の鋼板の下に位置する形材の桁数 n は7本であり、それが130tonの垂直荷重 W を受ける場合の圧縮応力 σ は(3)式から得られ、4.1kg/mm²である。

$$\sigma = W/nhL_1 \quad (3)$$

ここに, L_1 : 鋼板の長さ, 500mm

すなわち、細長比20.5における圧縮応力が4.1kg/mm²である。ZG43-T5材の座屈応力—細長比曲線はないが、本系合金T5材はT6材と類似な挙動をもつことから、第3図に示す後者の実験結果によって座屈に対する安全率を類推した。T6材の細長比20.5における座屈応力はおよそ45kg/mm²で耐力の93%である。T5材の耐力の規格値25kg/mm²の93%は23.2kg/mm²であるから、安全率はおよそ5.7となる。また、実際に使用した材料は耐力30.8kg/mm²であるので、これに対する安全率は7.0となる。



第3図 アルミニウム合金ZG43-T6円形断面棒の座屈強さ

2・2・3 セン断強さ 13tonの横荷重 W によってマットの桁に生じるセン断応力 τ は(4)式から得られ、セン断応力は0.11kg/mm²で無視できるほど小さい。

$$\tau = W/nhL_2 \quad (4)$$

ただし、 L_2 : 桁の長さ, 980mm

2・2・4 曲げ強さ マットの下面是平坦な面におかれ、桁部と梁部は剛結合とみなし、タワミ角法で曲げモーメントを求めた。この場合、最上段マットには垂直荷重が500mm角鋼板に等分布するとみなすわけであるが、実際には6スパン等分布負荷(長さ480mm, 分布荷重 $q=2.708 \times 10^2 \text{kg/mm}$)として、また、2枚目のマットは長さ960mm(分布荷重 $q=1.354 \times 10^2 \text{kg/mm}$)としてそれぞれ取り扱い、各スパンはピッチから、桁部の肉厚を除いた正味の長さを計算に用いた。

第4図は最上段マットの、第5図は2枚目マットの曲げモーメントおよび軸力の計算値をそれぞれ示し、第6図は横荷重のみを受けた場合のモーメントを示す。

これらから(5)式により主な位置の応力 σ を求めると第3表に掲げるようになる。

$$\sigma = \frac{P}{A} \pm \frac{M}{Z} \quad (5)$$

ここに, P : 軸力, kg

A : 断面積, mm²

M : 曲げモーメント, kg-mm

Z : 断面係数, mm³

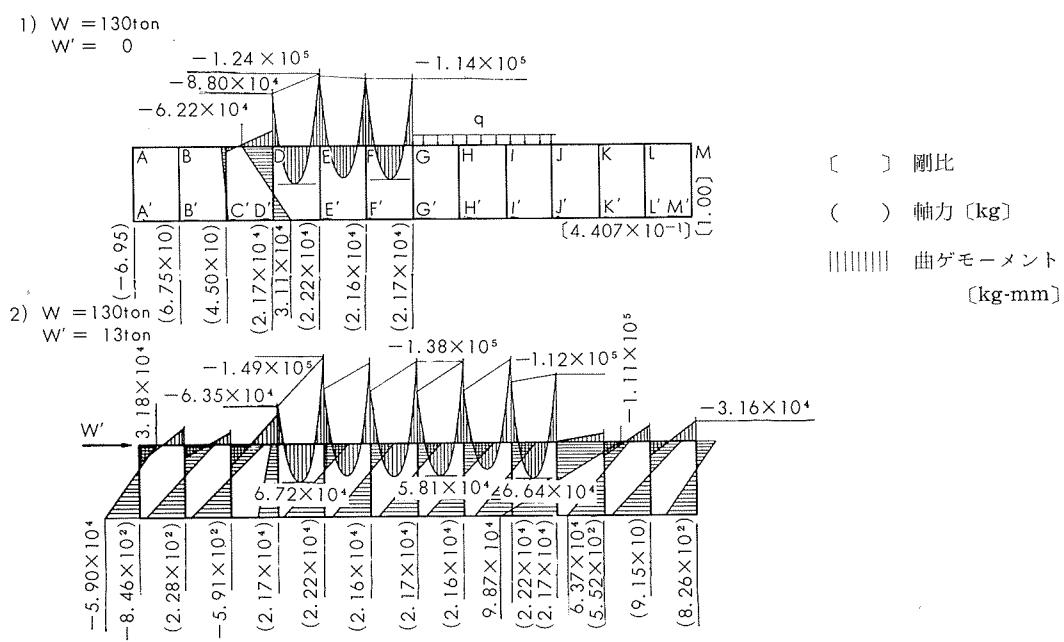
許容応力は耐力(規格値)の2/3とすると16.7kg/mm²であり、また、溶接部の耐力を20kg/mm²とすればその許容応力は13.3kg/mm²である。これと第3表の応力をくらべると2枚目のマット、すなわち全面垂直荷重を受ける場合は安全であるが、最上段マットの梁の一部は許容応力をはるかに越えるので危険である。しかし、いずれも表面応力であり、第4図からわかるように応力勾配が極めて大きいことと、さらに厚さ方向の大きい応力勾配を考えると負荷に堪えると判断した。また、使用した場合に前述の計算に用いたような理想的な負荷はおきないとみなされるのも理由の一つである。

3. マットの製造方法

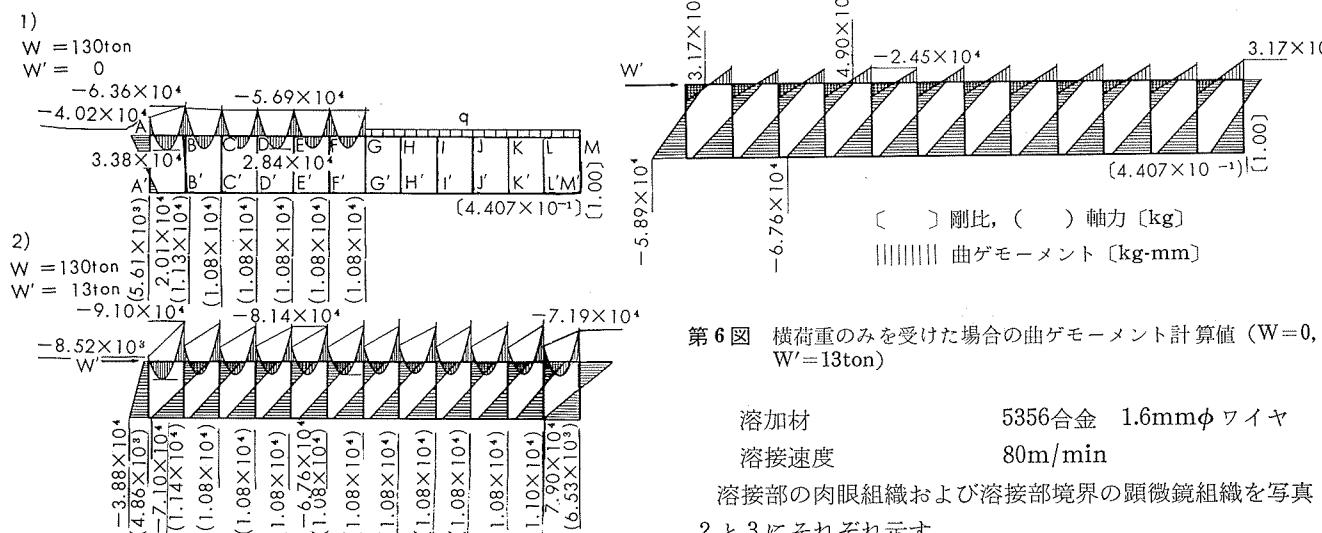
I型押出形材の結合はMIG自動溶接によって行ない、写真1はその作業状況を示し、溶接条件の1例をつぎに述べる。

溶接電圧および電流 開始時24V, 260~265A

終了時23V, 230~240A



第4図 最上段マットの曲げモーメントおよび軸力の計算値



第5図 二枚目マットの曲げモーメントおよび軸力の計算値

第3表 表皮最大応力の計算値

応力算出位置		応 力	
		kg/mm ²	kg/mm ²
		全面垂直荷重	6スパン垂直荷重
		$W=130\text{Ton}$	$W=130\text{Ton}$
		$q=1.354 \times 10^2\text{kg/mm}^2$	$q=2.708 \times 10^2\text{kg/mm}^2$
位 置	横荷重,ton	長サ 980mm	長サ 480mm
梁 部	0	$\sigma_{BA} = \pm 10.8$	$\sigma_{ED} = \pm 43.1$
	13	$\sigma_{BA} = \pm 15.5$	$\sigma_{ED} = \pm 51.6$
桁 部	1	$\sigma_{AA'} = -3.7$ +2.4	$\sigma_{CC'} = -1.2$ +1.0
	13	$\sigma_{B'B} = -6.6$ +4.1	$\sigma_{E'E} = -16.1$ +5.9
	2	$\sigma_{BB'} = -4.9$ +2.4	$\sigma_{DD'} = -14.6$ +4.6
	13	$\sigma_{MM'} = -6.7$ +5.2	$\sigma_{JJ'} = -22.2$ +12.1

W: 垂直荷重。 q: 垂直等分布荷重。

* 有効長サ 960mm として算出。

第6図 横荷重のみを受けた場合の曲げモーメント計算値 ($W=0$, $W'=13\text{ton}$)

溶加材 5356合金 1.6mmφ ワイヤ
 溶接速度 80m/min

溶接部の肉眼組織および溶接部境界の顕微鏡組織を写真2と3にそれぞれ示す。

なお、溶接部の余盛の高さはマット面と同じ、もしくはやや低くし、また、マットのソリは10mm以下となるようにした。

4. 荷重試験

4.1 実験方法

荷重試験は200tonリーレ型構造物試験機（島津製作所製）を用いて行なった。供試マットは試験機のベットの有効幅が800mmなので、製品から幅200および780mmのものを採取して用い、つぎのように負荷した。

1) 幅200mmマット 全面等分布荷重とし、負荷順序は全荷重で表わして次のとおりである。

0→10→20→25→30→40→60→80ton

幅200mmは製品のおよそ1/5の幅であるから、等分布全荷重25tonは製品に130ton（実際は122.5ton）負荷した場合に近い状態であり、2枚目以下に使用するマットの

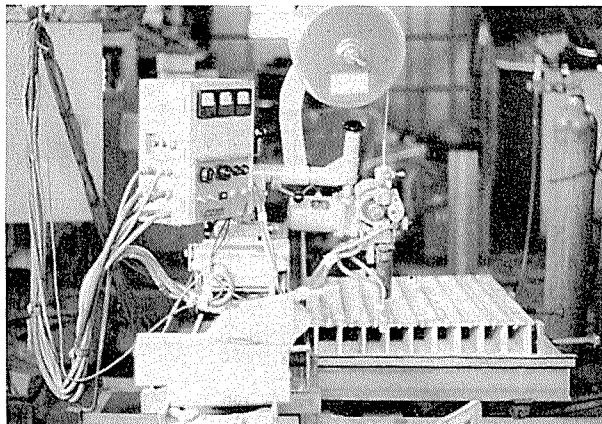


写真1 MIG自動溶接作業

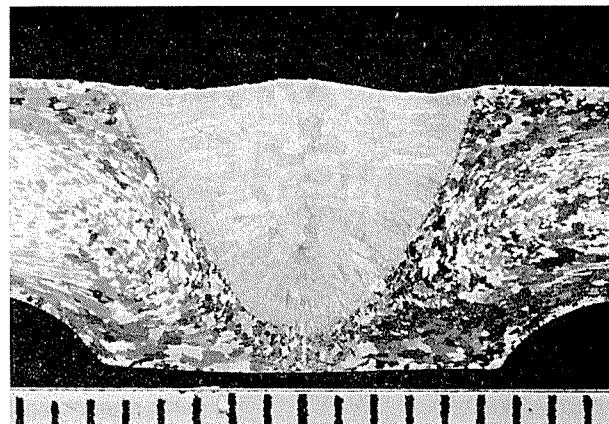
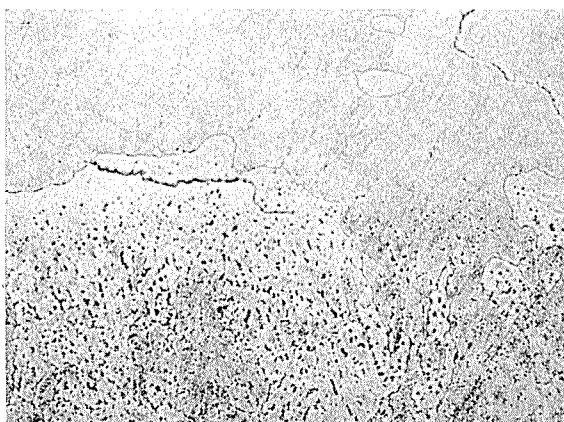


写真2 溶接部肉眼組織

写真3 溶接部境界の顕微鏡組織 ($\times 100 \times \%10$)

荷重に相当する。それ以上の負荷はマットの破壊荷重を知るためのものである。なお、等分布荷重は溶接によって製作した鋼製治具を用いて供試マット全面に負荷されるようにして、その要領を写真4に示す。

2) 幅780mmマット 供試マットの上面に高さ200および300mmのH形鋼を3段に並べて負荷が等分布となるようにし、荷重は30および60tonとした。荷重60tonは後述の橋梁架設工事において重量250tonの橋桁を4隅で支持した場合、マットは62.5tonの荷重を受けるので、それに近い条件の負荷としてえらんだ。

つぎに、H形鋼を除去し、供試マットの中央に厚さ25×500mm角鋼板をのせ、鋼板に30tonから遂次200tonまで負荷した。すなわち、最上段マットの荷重試験に相当する。

応力はコンタクトメータ（フリット・ステーガル社製、標点距離100mm、ヒズミの測定精度 10^{-5} ）とストレンゲージ（新興通信工業製S₂₁、測定器は同PS7型静ヒズミ計）を用いて測定したヒズミから綫弾性係数 7000kg/mm^2 として算出した。測定位置は第7図に示すようにいずれも桁部であり、コンタクトメータは桁の端面のヒズミを、ストレンゲージは幅200mmマットの場合端面から50mm、幅780mmマットでは60mm内部の位置におけるヒズミを測定した。

なお、参考までに、ダイヤルゲージ（最小目盛0.001mm）

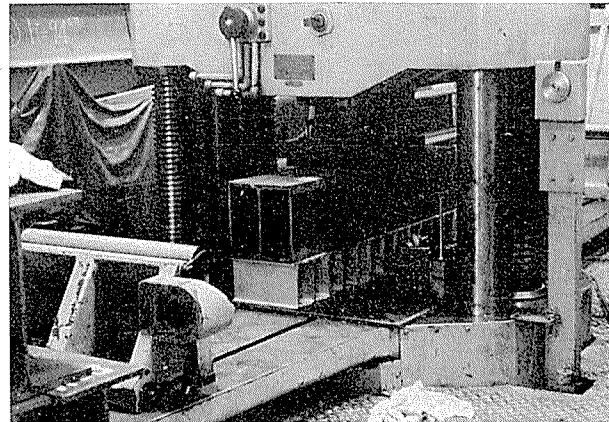
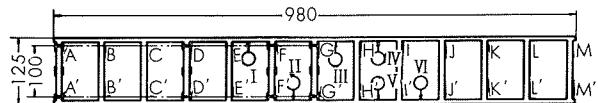


写真4 幅200mmマットの等分布荷重試験

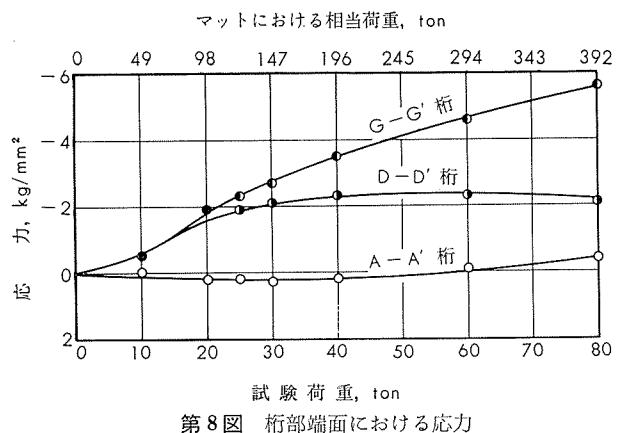


第7図 ヒズミ測定位置

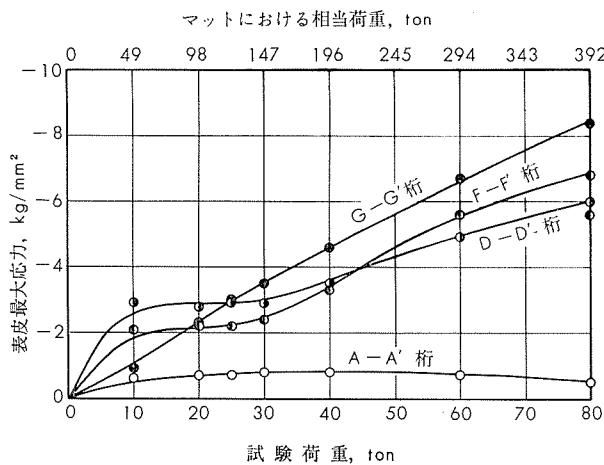
を用い、第7図に示した要領で梁部の変位も測定した。ただし、ダイヤルゲージの支持台を試験機のベットに固定したので、測定値は負荷時における梁のベットに対する変位を表わすことになる。

4・2 実験結果

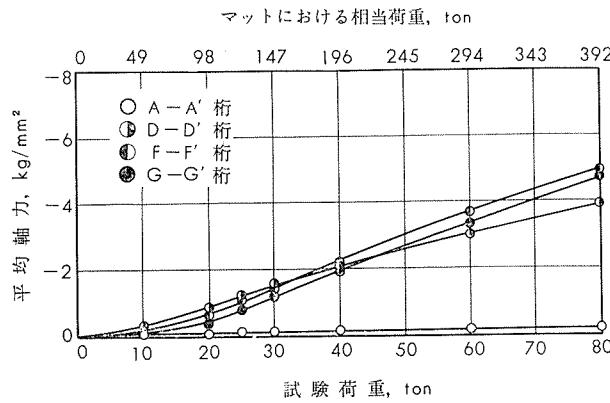
4・2・1 幅200mmマット 第8図は桁部端面の応力を、



第8図 桁部端面における応力



第9図 端面から50mm内部における桁部の応力



第10図 端面から50mm内部における桁部の軸力の平均

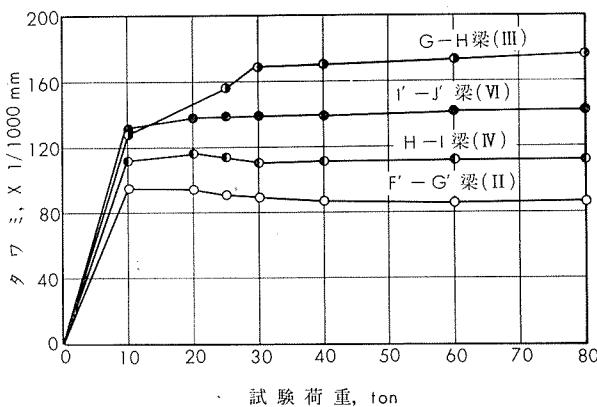
第9図は端面から50mm内部の表皮最大応力を、第10図は同位置の軸力をそれぞれ荷重との関係において示す。

(1) 応力は荷重の増力につれて高くなる傾向をもつが、マットの端の桁A-A'のみはほとんど負荷されていない。最大応力は中央に位置する桁ほど高い値をもつから、等分布負荷であったかどうかは疑わしい。しかし、第10図をみると、A-A'桁の場合を除き、他の桁の軸力はおよそ一致しており、2・2・4項の計算においてC-C'桁より内側に位置する桁の軸力は同じであるというと傾向が合っている。

(2) つぎに、荷重25および60tonにおける軸力を幅200mmマットの場合について計算すると、A-A'桁は-0.60および-1.44kg/mm²であり、D-D'桁ではそれぞれ-1.16または-2.77kg/mm²である。第10図の測定値は前者がそれぞれ-0.13および-0.18kg/mm²、後者は-1.25および-3.00kg/mm²なので、測定値は計算結果とかなり一致している。

(3) 以上のように応力がかなり低いので、充分使用に堪えると考えられる。実験終了後さらに172tonまで負荷を行なった。荷重除去後、マットの寸法変化、溶接部の状況を観察したが、何らの異常もなかった。

(4) なお、梁部のベットに対する変位を荷重との関係において第11図に示す。初荷重10tonで0.1~0.3mmのタワミを生じたが、その後の負荷ではタワミの増加がほとんど



第11図 マットの試験機ベッドに対するタワミ

なかった。したがって、製作時のマットのソリが負荷によって消去されたような結果とみなされる。

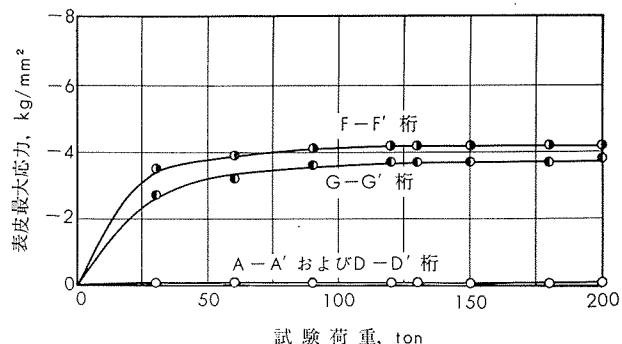
4・2・2 幅780mmマット 荷重30および60tonを負荷した場合の桁部表皮最大応力はそれぞれ-4.5および-5.8kg/mm²であり、G-G'桁で得られた。軸力は第4表に示すように極めて小さく、等分布負荷とはなっていないようである。なお、ダイヤルゲージによってマットのタワミを測定した結果は前項と全く類似なので省略する。

第4表 幅780mmマットの軸力

荷重 ton	軸力, kg/mm²		
	D-D' 桁	F-F' 桁	G-G' 桁
30	(-0.36) -0.05	(-0.36) -0.27	(-0.36) 0
60	(-0.72) -0.17	(-0.72) -1.10	(-0.72) -0.44

() 内は計算値を示す。

つぎに、500mm角鋼板上に負荷した場合の表皮最大応力を第12図に示す。鋼板の端の下に位置するD-D'桁を含めその外側の各桁は負荷を受けておらず、また、荷重60ton以上になると他の桁でも応力の増加が見られない。なお、各桁の軸力は1kg/mm²以下であった。以上の結果は応力測定位置が鋼板の下より外れているために得られたと解され、鋼板の下に位置する桁の応力はより大きいものと考えられるが、200ton負荷後荷重を除去して観察した結果ではマットに何らの異常もなかった。



第12図 端面から60mm内部における桁材の応力

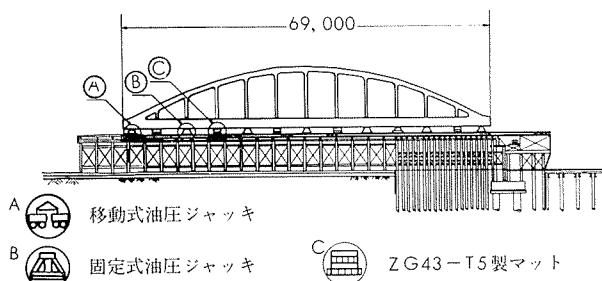
5. マットの使用例

5・1 使用工事の概略

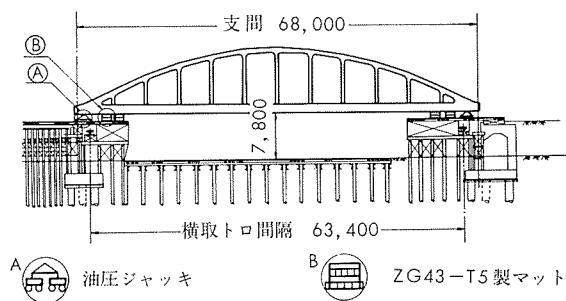
マットを使用した第3三河島架道橋架設工事は三河島駅と隅田川駅間に延長1300mの貨物列車専用線を常盤上り線の海側に盛土式高架線として築造する工事において、同線が環状4号線（通称明治通り）と立体交差する位置に橋をかけるものである。その橋は新幹線馬込橋梁と同型の単線ローゼ桁であり、桁長69m、桁高11.25m、支間68m、重量250ton、主桁中心間隔4.5mの長大橋梁であり、その架設は道路交通の関係上、障害の少ない移動ベントによる引出し工法によって行なわれた。すなわち、田端寄70mの盛土高架上で組立てられたローゼ桁を予め25m引出して道路上にはね出させ、移動ベントによって本引出しを行ない、桁の据付けは6mほど隅田川方に移動させてから2.2mジャッキダウンさせたのち、在来線側に2m横移動させ、センタを合わせてから0.6mジャッキダウンして沓に据付けるわけである。

5・2 マットの使用状況

マットは前項の工事において、第13図に掲げるローゼ桁第1次引出準備完了時、本引出し完了時、第14図に掲げる横移動ならびに据付時にそれぞれサンドルとして使用され、その総数は80枚である。写真5は本引出し完了時、写真6は横移動開始前におけるマットの使用状況を示し、マットは取り扱いが容易で作業能率をたかめ、好評を頂いた。



第13図 橋桁組立終了第1次引出準備完了時



第14図 横移動および据付

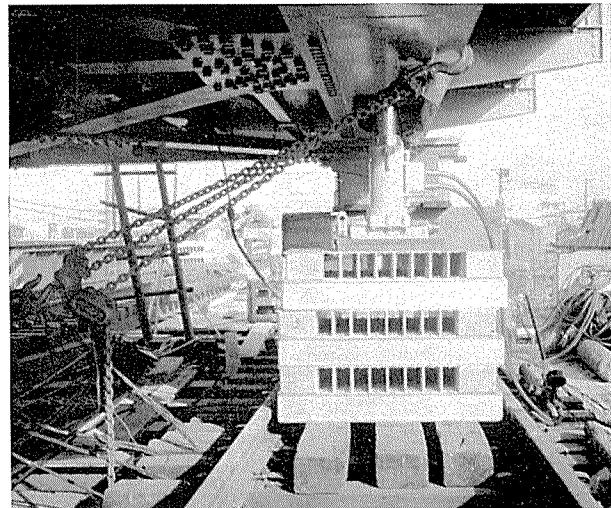


写真5 本引出し作業完了時におけるマットの使用例



写真6 横移動作業前のマットの使用例

6. むすび

第3三河島架道橋架設工事において使用された溶接構造用アルミニウム合金 ZG43-T5 製マットについてその構造、荷重試験、使用状況を紹介した。御参考になれば幸甚である。

なお、本件は日本国有鉄道東京工事局中村一彦技師の御指導と佐藤工業㈱足立一郎、荒井清光両氏の御協力を頂き、また、試験に当っては早稲田大学理工学部村上博智教授の御好意も受けている。ここに厚く御礼申上げるしだいである。

文 献

- 1) 竹内、田中：本誌、6-3 (1965-7), 58

R82

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol. 8 No. 1 January 1967

アルミニウムの回復および再結晶の電子顕微鏡による観察

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムの回復および再結晶の 電子顕微鏡による観察

広沢 栄一*

Electron Microscope Observation of Recovery and Recrystallization of Aluminum

by Eiichi Hirosawa

Direct observations of the process of recovery and recrystallization of aluminum through transmission electron microscope were carried out. The sequence of process of recovery and recrystallization is as follows.

At the early stage of annealing, cell structures formed by cold rolling undergo the re-arrangements of dislocations, which induce the decrease of the dislocation density and formation of dislocation network at cell boundaries, followed by the subgrain formation at the middle stage of annealing.

Then, coalescence of subgrains takes place at more advanced stage of annealing as a means of formation of recrystallized nuclei, and these recrystallized nuclei can grow into the surrounding subgrain structures to form final recrystallized grain structure.

The greater parts of residual strain stored in crystal lattices are released through the reduction of dislocation density and formation of dislocation network, and the rest of the lattice strain are completely released by subgrain formation and recrystallization.

The so-called half hard state obtained as recovery state corresponds to the stage of subgrain structure.

The appearance of cube texture in the matrix with rolling texture means the occurrence of recrystallized grains, while there are no change in texture at the stage of subgrain formation. The facts might mean that a cell transforms directly into a subgrain through the re-arrangement of the dislocations of the cell wall.

1. 緒 言

回復および再結晶は冷間加工された金属または合金を焼鈍する際に起る最も基本的な現象で、加工によるヒズミエネルギーの解放という点では両者とも同じことであるが、回復は焼鈍の比較的初期に生じ、機械的性質に変化が起るが、光学顕微鏡的組織の変化は起らないのに対し、再結晶は新しい再結晶核の発生と成長により、ミクロ組織が一変する点が異っている。回復あるいは再結晶現象そのものは実用的見地から色々と調べられており、現象的にはそれらの特性も色々と知られているが、再結晶の機構そのものは不明な点が多い。最近透過電子顕微鏡を用いて試料を直接観察することにより再結晶核の発生機構も実験的証拠をもって論じられる段階に近づいてきている。ここでは前報のアルミニウムの冷間加工組織の直接観察に引き続いて、金属内部の組織変化と機械的性質の変化とを対応させて、回復および再結晶過程を調べることにする。

2. 実験方法

試料として Cu 0.035%, Fe 0.56%, Si 0.14% を含む純度 99.2% の工場製純アルミニウム冷間圧延板（厚さ 1 mm, 冷間加工度 85.7%）を取り上げ、これを元板として回復およ

び再結晶の進行過程を調べた。すなわち熱処理として 50, 100, 150, 200, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 450, 500, 550°C の各温度で 30 分焼鈍し、空冷して室温にもたらした。これらの試料につき、圧延方向に平行な機械的性質を調べるとともに、X線回折、光学顕微鏡及び電子顕微鏡による組織観察を行った。

X線回折は CuK α 線を用いて透過回折写真を撮影し、回復および再結晶の判定を行い、また(422)線の半価巾を Diffractometer にて求め、格子ヒズミの変化を調べた。

光学顕微鏡による検鏡位置は電子顕微鏡での観察位置と同じくするため、苛性水溶液にて板表面を溶解し、つぎに過塩素酸・メチルアルコール液にて 0.07~0.1 mm 厚みまで電解研磨し、陽極酸化後偏光にて組織観察を行った。

電子顕微鏡試料は光顕用試料をさらに同一電解液を用いて Window 法にて電解研磨し、薄膜試料とした。

3. 実験結果

回復および再結晶の進行過程を機械的性質の変化から見ると、Fig. 1 に示すごとく、圧延状態では引張強さ 21.7 kg/mm²、伸び 5 % であるが、100°C を超えるあたりから引張強さ、耐力ともに減少し始め回復の始まっていることを示している。回復は温度とともに進行し、150°C を超えるあたりから伸びの増加が始まり、200~250°C にかけて急

* 研究部

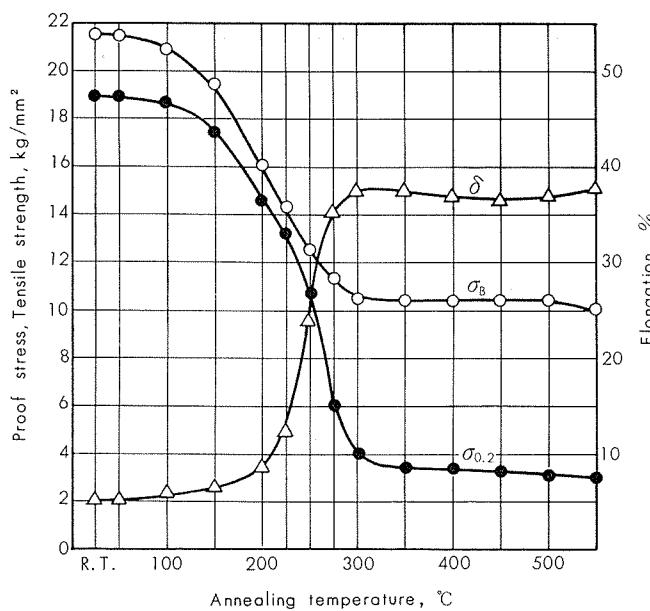


Fig. 1 Annealing curve of commercial aluminum.

速に回復が進み、耐力・引張強さは急激に減少し、一方伸びは急激に増加する。300°Cになると一応耐力・引張強さは最低、伸びは最高となって再結晶の完了したことを示している。これ以後温度が上昇しても機械的性質はほとんど変わらない。

一方光学顕微鏡によりミクロ組織を観察すると、250°Cの焼純まではほとんど組織の変化がなく、275°Cに至って再結晶粒が現れる。このときの再結晶粒の粒度は10~20μであり、300°Cでほぼ再結晶が完了し、500°Cまでほとんど組織の変化すなわち結晶成長は起らない。これらミクロ組織の変化はFig. 1の機械的性質とよく対応しており、250~275°Cの間で再結晶の発生があったことを示す。

再結晶核発生の時期はX線回折によっても知り得る。Fig. 2はX-ray Diffractometerにて圧延面に平行に存在する{200}面および{220}面の回折強度を示したもので、圧延時においては圧延集合組織のため{220}面の強度が著しく高いが、250°Cを境として{220}面の強度が減り、逆

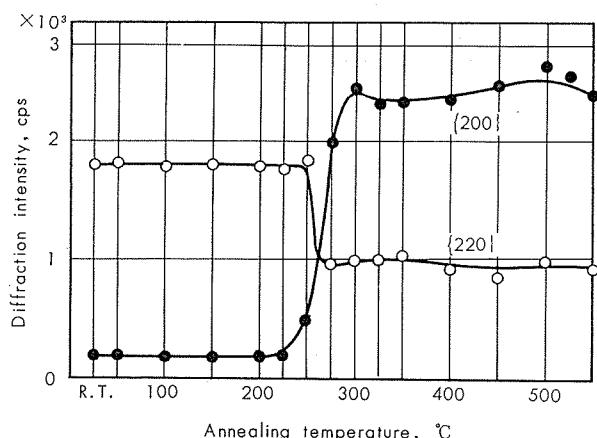
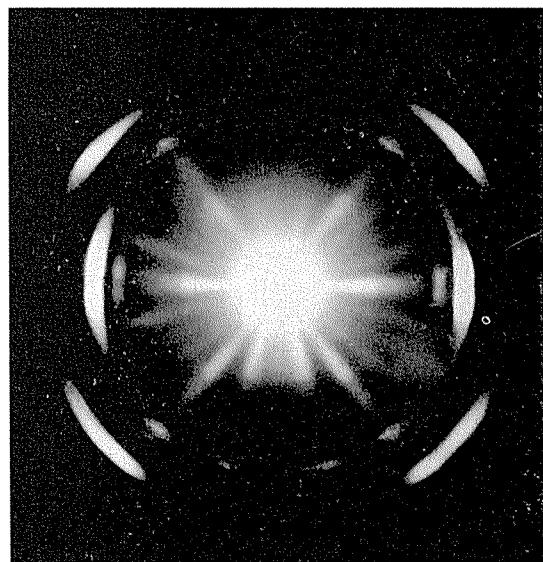


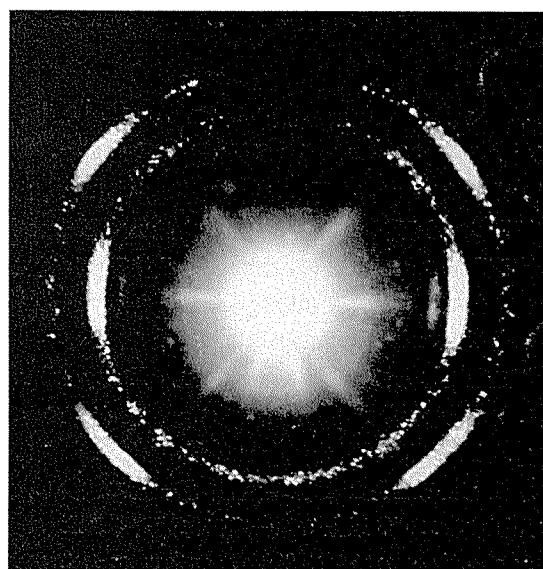
Fig. 2 Intensity of {200} and {220} planes parallel to rolling plane.

に{200}面の強度が急激に増加しており、再結晶の開始を示すと同時に再結晶集合組織としてcube textureの形成されたことを示す。

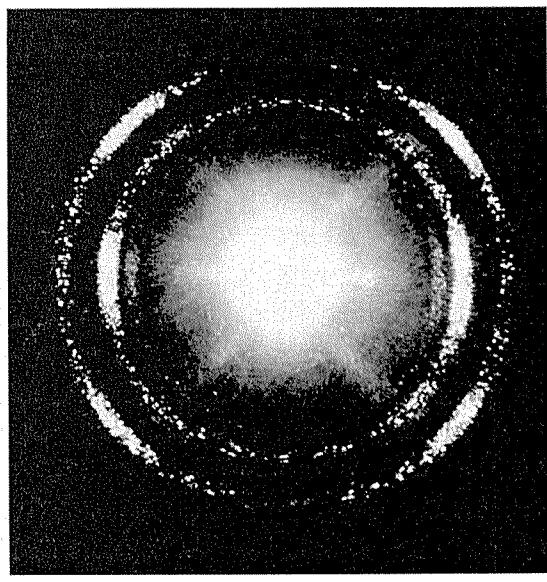
Photo. 1は透過X線回折写真で、(111)および(200)Debye Ringが現れているが、これらからもFig. 2の結果と同じく、250°Cまでは集合組織の変化がなく、275°Cの焼純で新たな斑点が現れてきたことから再結晶の始まったことがわかる。写真から275°Cでは未だ加工組織が残っているが、300°Cでは完全に再結晶が完了したことが示される。また再結晶後も圧延集合組織が認められるが、このことはFig. 2において300°C以上でも{220}面がかなりの強度をもって存在することと一致している。ただしこの写真からはcube textureの発生したことは推定できないが、550°Cで結晶成長が起っていることが示され、ミクロ組織の結果と一致する。250°C以下の温度で焼純された試料のX線回折写真は一見した所、変化が認められない。



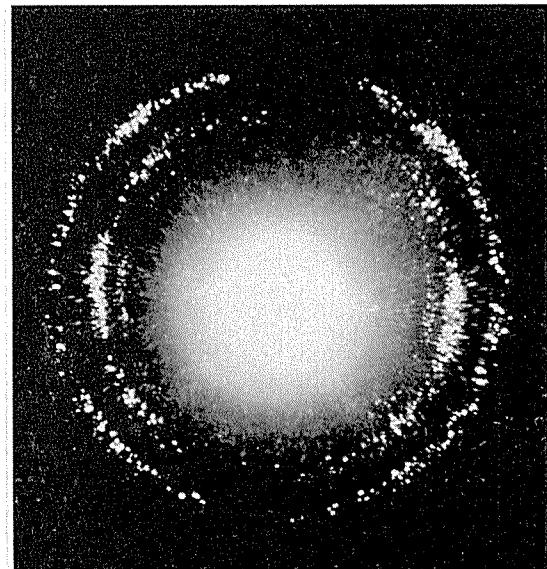
(a) 250°C × 30min



(b) 275°C × 30min



(c) 300°C×30min

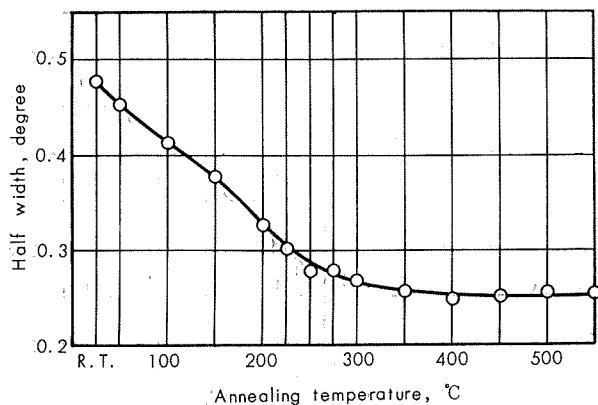


(d) 550°C×30min

Photo. 1 Transmission X-ray diffraction patterns for annealed Al specimens.

が、詳細に Debye Ring を観察すると、150°Cまでは冷間圧延材と変りないが、200°C焼純材では回折リング上に斑点の分裂が認められ、250°Cになるとさらにはっきりする。275°Cでも再結晶粒による斑点を除いて Debye Ring の分裂が認められる。このことは再結晶核発生以前において金属内部で構造的に変化の起ったことを示すもので、いわゆる polygonization の出現にほかならない。

回復過程をさらに詳しく知るために、X-ray diffractometerにより(422)回折線の半価巾を測定したものがFig.3である。回折線の半価巾は結晶格子のヒズミに対応するが、焼純温度の上昇とともに半価巾は一様に減少し、再結晶の完了する300°C以上では一定値に落着く。Fig.3から polygonization の始まる200°Cまでの間に大半の加工ヒズミが取り除かれることがわかる。また半価巾の減少状況

**Fig. 3** Half width of (422) diffraction line.

はFig.1に示された耐力および引張強さの変化ともよく対応している。

4. 電子顕微鏡組織観察結果

透過電子顕微鏡にて圧延状態から再結晶に至る各状態の試料を直接観察した結果を Photo. 2 以下に示す。

Photo. 2 は圧延状態を示すもので、お互にもつれた転位が $1\text{ }\mu$ ほどの大きさの cell 構造を形成しているのが認められる。cell 境界での転位密度は非常に高く、 $10^{10}/\text{cm}^2$ 程度に達する。cell の内部にも転位線同志でからんでいるものや、また所によっては転位網 N を形成しているようなものも見受けられる。転位網の頻度はそれほど高くなく、高々 10% 程度であろう。

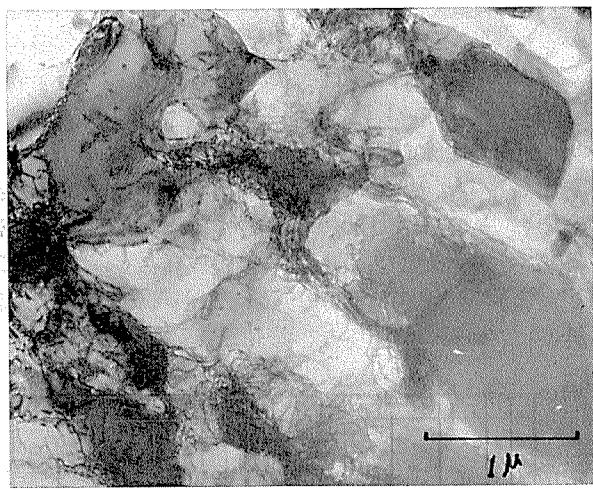


Photo. 2 Transmission electron microstructure of commercial aluminum cold rolled 90%.

Photo. 3 は50°C焼純材の組織であるが、ほとんど圧延状態と変わっていない。ただ多少ともセル内部の転位が減少し、セルの形が少し整ってきたようである。

Photo. 4 は100°C焼純に対応するもので、Fig. 1によれば、このあたりから徐々に機械的性質の回復が始まるのであるが、組織的には圧延状態と比べて顕著な差は見当らない。転位網が多少増えセル境界が少し整ってきたところが認められる。

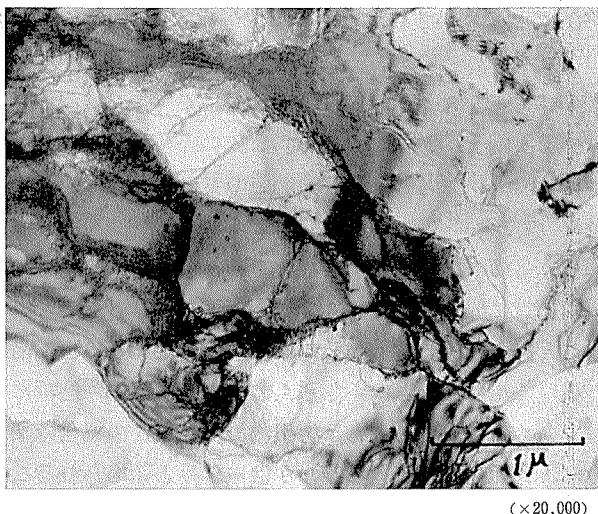


Photo. 3 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 50°C after 90% cold rolling.

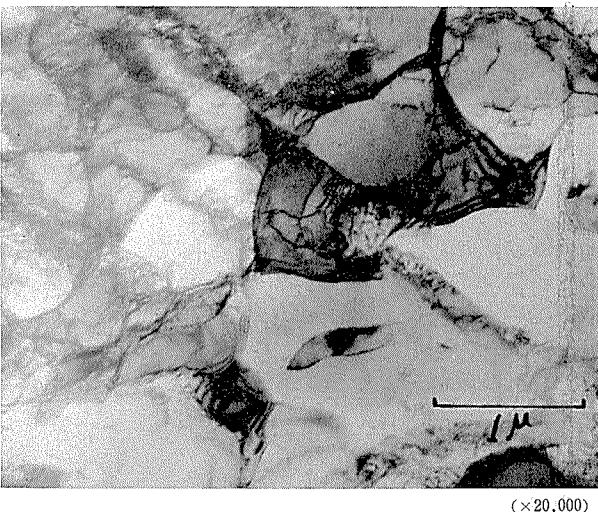


Photo. 4 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 100°C after 90% cold rolling.



Photo. 5 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 150°C after 90% cold rolling.

Photo. 5 は焼鈍温度150°Cに対応するもので、転位網はさらに増加し、また極く少ないとsubgrainの観察される所がある。焼鈍温度200°Cともなると機械的性質はかなり回復し、いわゆる半硬状態(H24)となるが、Photo. 6に示すごとく組織にもかなり変化が起り、150°Cではあまり認められなかつたsubgrainが急激に増加し、一方cell組織は激減している。転位網については、それほど急激な変化はなく、一応増加が認められる。200°C焼鈍でのsubgrainの急増はPhoto. 1のX線によるpolygonizationの開始と一致し、polygonizationはsubgrainの形成にほかなりぬことが明らかにされたことになる。ここで形成されるsubgrainはその大きさはcellとほとんど変わらず1~2μであるが、boundaryが鮮鋭化し、特に入射電子線に対してsubgrainの境界が傾むいているときは電子線の動力学的効果により干渉縞を生ずる。



Photo. 6 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 200°C after 90% cold rolling.

225°CになるとPhoto. 7に示すごとくsubgrainはさらに増加し、全組織の大半を占めるようになる。一方転位網やcell組織は一層減少する。さらにsubgrainは2μ程度のものであるが、中には3μを超えるようなものがあり、再結晶核ではないかと思われる。たとえばPhoto. 8中のgrain Gは巾は2μだが、長さは4μもあり、しかもgrainのほぼ中央に転位列があり、それを挟んでコントラストの違いが見られ、Fujita¹⁾やHu^{2),3)}の主張するsubgrainのcoalescenceによる再結晶核の形成に相当するものと思われる。

焼鈍温度250°Cになると回復もかなり進み引張強さは8割方回復し、伸びも25%にまで達するようになる。この状態の電顕組織はPhoto. 9の示すごとく、ほとんどsubgrainから成るが、転位網も多少認められる。また組織中には数μに達する大きなsubgrainがあり、再結晶核と思われる

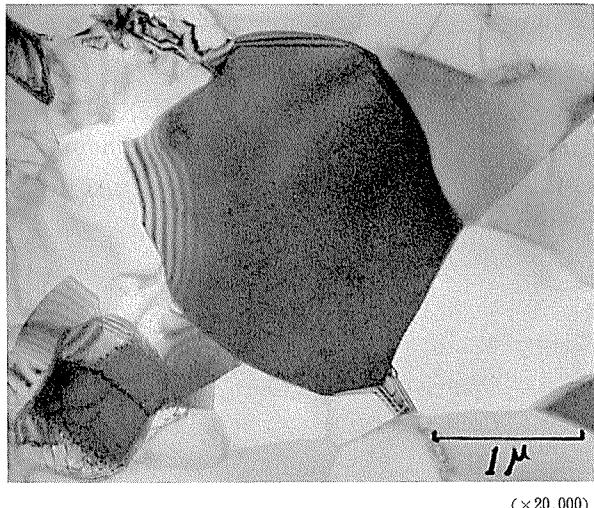


Photo. 7 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 225°C after 90% cold rolling.

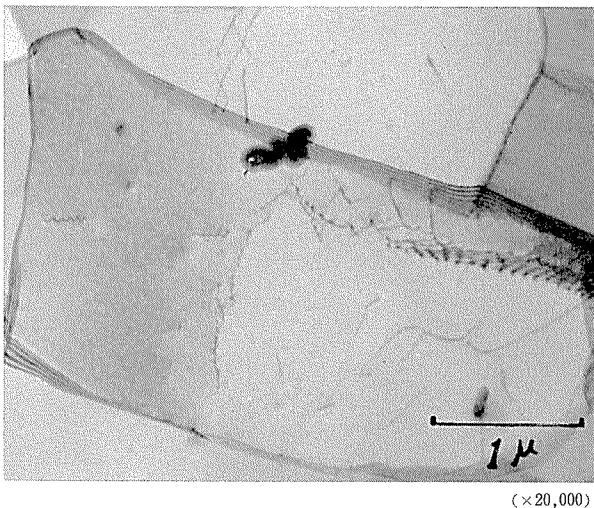


Photo. 8 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 225°C after 90% cold rolling.



Photo. 9 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 250°C after 90% cold rolling.

が、これらはいずれも内部に転位列を含み、coalescence の名残りと思われる。ことに Photo. 10 の grain G は数個の subgrain が同時に coalesce して再結晶核を形成している段階を示すものと思われる。

Photo. 11 は同じく 250°C 烧鈍のものであるが、grain G は Photo. 10 の段階がさらに進んでわゆる再結晶粒となったもので、大きさは約 10μ もあり、この段階に至れば再結晶粒は周囲の subgrain を侵食して grain growth することができる。再結晶粒が subgrain ないしは再結晶核と異なる点は大きさはもちろんのことであるが、内部に転位を全く含まないことと、析出物の存在（この場合は Al-Fe-Si 3 元化合物であろう）がはっきりと認められることがある。結晶方位も当然違ってくるが、この点については別の機会に述べることにする。

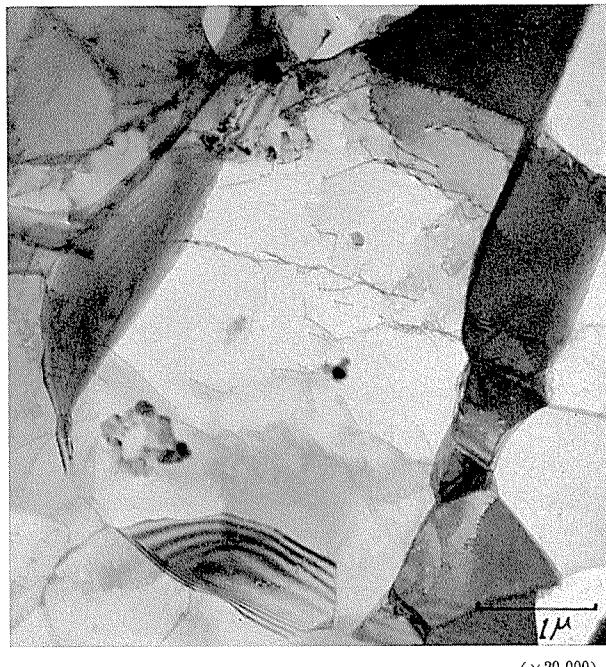


Photo. 10 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 250°C after 90% cold rolling.

Photo. 12 は 275°C 烧鈍の場合であるが、すでに再結晶核の成長が始まっていることがわかる。

300°Cになると Photo. 13 に見るごとく subgrain はほとんど消失し、再結晶粒がお互いに生成して再結晶完了の段階である。325°C 以上では結晶は成長を終って、あまり変化しない。ただ Photo. 14 に示すごとく Al-Fe-Si 3 元化合物が粒界移動の障害物となっているのが認められる。

以上をまとめて各状態での cell 組織、転位網組織 subgrain、再結晶粒の存在比率を示したものが Fig. 4 であり 200°Cあたりから subgrain が cell 組織に取って代り、



Photo. 11 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 250°C after 90% cold rolling.

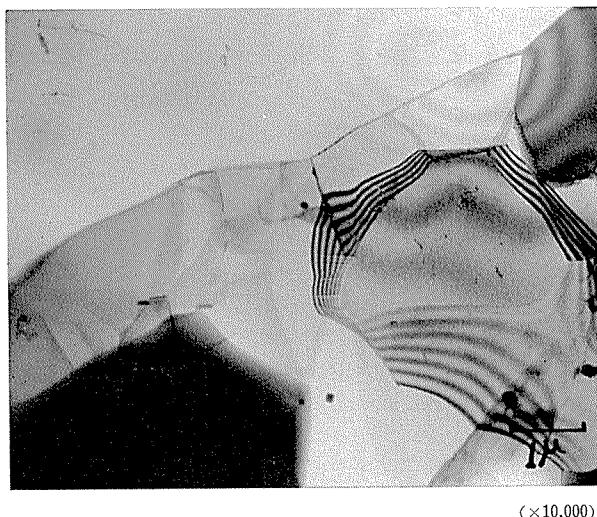


Photo. 12 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 275°C after 90% cold rolling.

250°Cで再結晶核の形成と成長が始まり、300°Cで再結晶が完了するのがよくわかる。

5. 考 察

回復から再結晶過程への変化に対する電子顕微鏡の観察結果は機械的性質の変化やX線回折の結果ともよく一致するが、これまでの結果を総合してAlの圧延加工組織から再結晶組織への進行はつきのよう行われる。すなわち圧延加工で形成された1~2μのcell組織はまづ100~150°Cの比較的低温焼純で、転位の再配列が起ってcell境界

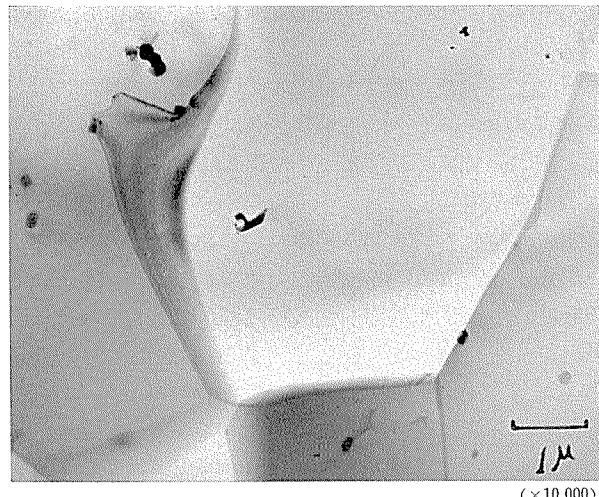


Photo. 13 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 300°C after 90% cold rolling.

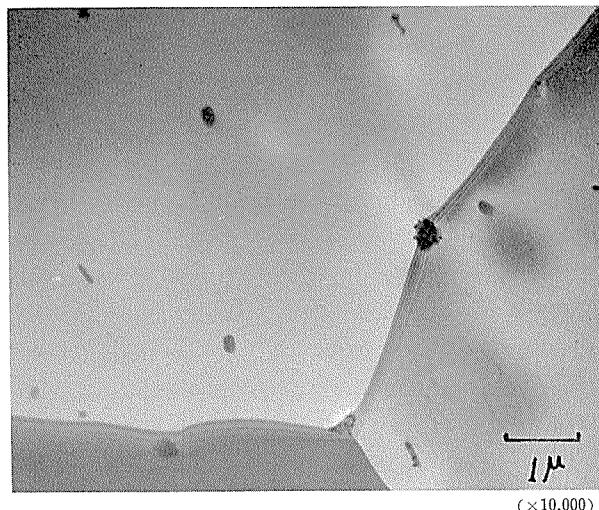


Photo. 14 Transmission electron microstructure of commercial aluminum annealed at 450°C after 90% cold rolling.

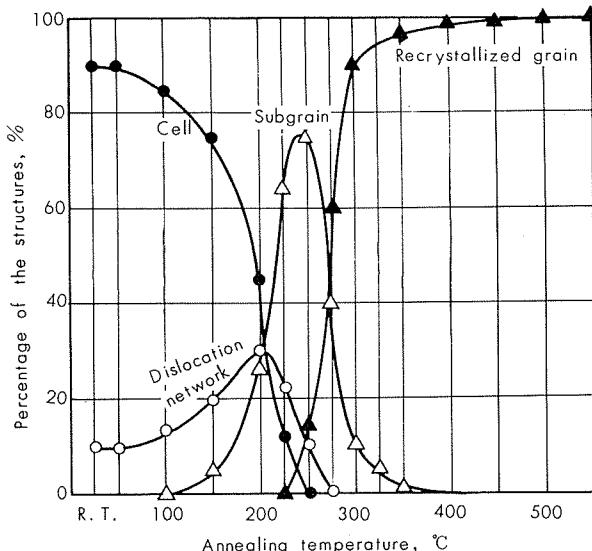


Fig. 4 Variation of electron microscopic structures with annealing temperature.

が転位のもつれた状態から転位網へと変化し、かつ cell の形も多少整ってくる。ただしすべての cell が転位網を形成することはないようである。この転位の再配列により結晶格子のヒズミが大いに解消され、回折線の半価幅が減少し、それと同時に転位密度の減少も加わって機械的性質にも変化が現れる。

焼鈍がさらに進むと 200~250°C で subgrain の形成が激しく行われ、cell 組織が消失する。このときできる subgrain は cell 組織と別個に形成されるものではなく、cell 組織が転位網形成を通じて、あるいは直接 subgrain に変っていくものと思われ、従って subgrain の size も cell size とほとんど同じで 1~2 μ である。また subgrain を形成しても Fig. 2 や Photo. 1 に見るように集合組織の変化は起らないことからも cell 組織が subgrain にそのまま変化するものと考えられる。このように subgrain の形成は加工組織と全く異った様相を示すものであるが、結晶方位に変化の現れないことに特徴があり、このことは制限視野回折によっても示すことができるが、この点については別の機会に述べることにする。

subgrain の形成に引続いて焼鈍温度 250°C のあたりで再結晶核の形成が行われる。その機構は十分に確立したとはいひ難いが、subgrain と subgrain の coalescence によるものと思われる。すなわち再結晶核と思われるものは通常の subgrain に比べてその大きさが大きく、約 3~5 μ 程度あり、かつその内部には coalescence の跡と思われる転位列がしばしば存在する。この転位列はその前段階において sub-boundary であったか、あるいは転位網の段階にあったのかはわからない。もちろんどのような条件をもつ subgrain が再結晶核として coalesce し得るのか今のところまったくわからない。

再結晶核となったものはさらに進んで内部に coalescence の跡として残っている転位をすべて境界に吸収して、内部ヒズミを完全に取り去ってしまえば、始めて再結晶粒として周囲の subgrain を侵食して結晶成長していくことができる。275~300°C の焼鈍は再結晶粒の成長が行われる段階になるが、300°C でほぼ再結晶は完了し、10~15 μ の再結晶粒となる。

再結晶粒成長の原動力となるのは 3 要素あり、まず再結晶粒と周囲の subgrain の格子ヒズミの差が考えられ、ついで再結晶粒界の mobility として再結晶粒と subgrain 間の結晶方位差が考えられ、最後に結晶境界の表面張力による粒界に対する駆動力が考えられる。最後の表面張力は境界の曲率半径に関係し、この点からも subgrain は再結晶粒に食されることになる。第 1 要素の再結晶粒と subgrain 間の加工ヒズミの差は Fig. 3 からわかるごとく、subgrain の形成される 200°C までの間に cell 界面での転位の再配列による転位の消滅や転位網の形成の段階で格子ヒズミは大部分解消され、subgrain の形成や再結晶核の形成・成長は格子ヒズミの解消にそれほど大きな役割

を演じていないことになり、従って subgrain と再結晶粒との間の格子ヒズミの差は極く少ないものと考えられる。したがって再結晶粒の成長は第 2、第 3 要素が大きくなりいくことになり、この点からも coalescence による再結晶核形成機構の必然性がうかがわれる。

6. 結 び

Al の加工状態から回復を経て再結晶に至る過程はつきのようにして進行する。すなわち圧延でできた cell 組織がまず温度の上昇とともに転位の再配列を行い、転位密度の減少とともに転位網を形成し、さらに subgrain の形成に至る。続いて subgrain の coalescence が行われて、再結晶核の形成となり、この再結晶核が周囲の subgrain を侵食して結晶成長を遂げていくことになる。

結晶格子のヒズミは subgrain 形成以前の転位密度の減少や転位網形成の段階すでに大きく解消されており、機械的性質についても同様であるが、いわゆる半硬状態 (H24) は subgrain 形成の段階に相当しており、subgrain の形成、再結晶を経て機械的性質は完全にもとに戻る。

再結晶粒の発生と同時に cube texture が生ずるが、subgrain の段階では集合組織の変化は起らない。これは cell がそのまま subgrain に変るためと思われ、両者の size もほとんど変わらず 1~2 μ 程度である。

圧延集合組織を有する subgrain から cube texture を有する再結晶粒への移行は再結晶核の形成すなわち coalesce した subgrain を通じて行われるのであるが、どのような条件の subgrain が coalesce するのかは未だ不明の点も多く、さらに研究が必要である。

文 献

- 1) H. Fujita: J. Phys. Soc. Japan **16** (1961), 397
- 2) H. Hu: Trans. AIME, **224** (1962), 75
- 3) H. Hu: Recovery and Recrystallization of Metals, P. 311, Interscience Publishers, (1963)

R83

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol. 8 No. 1 January 1967

アルミニウム合金製高圧ガス容器の
新法規による製造ならびに検査について

竹内勝治

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金製高圧ガス容器の新法規による 製造ならびに検査について

竹内勝治*

1. はじめに

昨年10月1日から高圧ガス取締法（昭和26年法律第204号）に基いて容器保安規則（昭和41年5月25日通商産業省令第50号）が施行され、アルミニウム合金製高圧ガス容器に関しては従来の施行規則および告示とくらべ著しい改正があった。その主な点をあげるとつきのようである。

1) 継目なし高圧ガス容器の材質は従来から認められていた高力アルミニウム合金2種（2017-T4）の外に耐食アルミニウム合金1種（5052-F）および同2種（5056-F）が加えられた。

2) 溶接容器および超低温容器が耐食アルミニウム合金1種および同7種（5083）で製作できる。

3) 充てんできるガスの種類が増加した。

したがって、アルミニウム合金製高圧ガス容器の需要の増大が今後期待できるわけである。

著者はすでにアルミニウム合金製高圧ガス容器に関する法規の変遷、¹⁾当社における容器製造の歴史、また、継目なし高圧ガス容器について今回の法規改正の基礎となった諸実験を述べたが、この機会に「容器保安規則」、通商産業省通牒「容器保安規則の運用および解釈について」および高圧ガス保安協会が容器検査に適用する「容器保安規則関係基準」からアルミニウム合金製高圧ガス容器に関する事項を主として容器の製造ならびに検査の範囲に限ってまとめ、御参考に供したい。

なお、「容器保安規則」は高圧ガス取締法第4章にかかる高圧ガスを充てんするための容器について規定しており、地盤面に対して移動ができるものに限られている。また、通商産業省当局からは、昭和41年11月8日付41化第926号をもって各都道府県知事に対し、高圧ガス保安協会の基準内容により運用するよう通牒がだされている。

2. 用語の定義

用語は「容器保安規則」の第2条に定められており、「通牒」にその解釈が述べられている。

2・1 超低温容器

臨界温度が-50°C以下である液化ガスを充てんするための容器であつて断熱材で被覆することにより容器内のガス温度が常用の温度をこえて上昇しないような措置を講じてあるもの。「常用の温度をこえる」とは、その容器の常用の温度のうち最高のものをこえることをいい、2・2項の

場合も同様である。

2・2 低温容器

断熱材で被覆し、または冷凍設備で冷却することにより容器内のガスの温度が常用の温度をこえて上昇しないような措置を講じてある液化ガスを充てんするための容器であつて超低温容器以外のもの。なお、冷凍設備の故障による不測の事故が考えられるので、冷凍設備の冷却のみによる断熱の措置はさけるようにする。

2・3 非熱処理材料

容器に使用する材料であつて、耐食アルミニウム合金板1種（JIS H4104）、同鍛造品2種（JIS H4131）、同板7種（JIS H4104）をいう。

2・4 热処理材料

容器に使用する材料であつて、非熱処理材料以外のものをいい、高力アルミニウム合金鍛造品2種（JIS H4131）をさす。

2・5 最高充てん圧力

最高充てん圧力は容器の区分によって異なり、第1表に示す。

2・6 耐圧試験圧力

耐圧試験圧力は第2表に示す。ただし、耐力比（耐力／引張強さ）が0.5以下のアルミニウム合金で製造した容器においては第2表の圧力の0.9倍の値を耐圧試験圧力とする。「耐力比0.5以下」とは、その材料の規格値から得た耐力比および実際の試験片により得られた値が0.5以下であることをいう。

2・7 気密試験圧力

超低温容器および低温容器にあっては最高充てん圧力の

第1表 最高充てん圧力

容器の区分	圧力（ゲージ圧力）
圧縮ガスを充てんする容器	35°C（アセチレンガスにあっては15°C）においてその容器に充てんすることができるガスの圧力のうち最高のものの数値
超低温容器	常用の圧力のうち最高のものの数値
低温容器	常用の温度のうち最高のものにおけるガスの圧力の数値
超低温容器および低温容器以外の容器	第2表に規定する耐圧試験圧力の3/5倍の圧力の数値

アセチレンガスの容器についての「その容器に充てんすることができる圧力」とは、充てん後の安定状態における圧力とする。

* 研究部 工学博士

1.1倍、アセチレンガスを充てんする容器においては最高充てん圧力の1.8倍、その他の容器では最高充てん圧力をそれぞれ気密試験圧力とする。

2・8 可燃性ガス

可燃性ガスは、アセチレン、エタン、エチレン、シアノ化水素、水素、トリメチルアミン、ブタジエン、ブタン、ブチレン、プロパン、プロピレン、メタン、メチルエーテル（以上アルミニウム合金製高圧ガス容器に充てんできるもののみを示す、以下同様）のガスであって次の(1)または(2)に該当するもの。

- (1) 爆発限界（空気と混合した場合の爆発限界をいう）の下限が10%以下のもの。
- (2) 爆発限界の上限と下限の差が20%以上のもの。

2・9 毒性ガス

毒性ガスは、シアノ化水素、トリメチルアミンのガスであってじょ限量が200/1000000以下のもの。

3. 充てんしてよいガス

アルミニウム合金製高圧ガス容器に充てんできるガスは昭和41年11月29日通商産業省告示第567号でつぎのように定められた。

(1) アセチレン、アルゴン、キセノン、空気、酸素、シアノ化水素、水素、炭酸ガス、窒素、トリメチルアミン、ネオン、ヘリウム、メタン、メチルエーテルおよび六ふつ化硫黄。

(2) エタン、エチレン、マイクロプロパン、ブタジエン、ブタン、ブチレン、プロパン、プロピレンおよびこれらのガスのうち2以上のものを混合したもの。すなわち、従来の酸素、窒素、炭酸ガスおよび空気の4種類のみに比べ、今回の改正により充てんできるガスの種類がかなり増加した。

なお、液化ガスの質量は(1)式によって求める。

$$G = V/C \quad (1)$$

ここに、
G: 液化ガスの質量、kg

V: 容器の内容積、l

C: 定数

Cは低温容器および内容積が1000lをこえる超低温容器に充てんする液化ガスの場合、当該容器の常用の温度のうち最高のものにおける当該液化ガスの比重(kg/l)の数値に0.9を乗じて得た値の逆数、その他のものにあっては液化ガスの種類に応じて第2表に掲げる値を用いるが、詳細は「容器保安規則」第45条を参照されたい。

第2表 耐圧試験圧力および(1)式における定数Cの値

高圧ガスの種類		圧力、kg/cm ²	定数C	
圧縮ガス	アセチレンガス	最高充てん圧力の数値の3倍	—	
	アセチレンガス以外のガス	最高充てん圧力の数値の5/3倍	—	
超低温容器および低温容器に充てんする液化ガス		最高充てん圧力の数値の5/3倍	—	
液化ガス (超低温容器および低温容器に充てんするものを除く)	液化エチレン	225	3.50	
	液化炭酸ガス	200	1.34	
	液化エタン	200	2.80	
	液化六ふつ化硫黄	200	—	
	液化キセノン	A 130 B 200	0.81	
	液化プロピレン	A 31 B 36	2.27	
	液化石油ガス	48°Cにおける圧力が15.6kg/cm ² をこえ、18.6kg/cm ² 以下のもの	A 31 B 36	〔「容器保安規則」第45条参照。〕
	(炭素数3または4の炭化水素を混合したものを主成分とするものに限る)	48°Cにおける圧力が9kg/cm ² をこえ、15.6kg/cm ² 以下のもの	A 26 B 30	
		48°Cにおける圧力が9kg/cm ² 以下のもの	A 15 B 18	
	液化プロパン	A 26 B 30	2.35	
	液化メチルエーテル	A 18 B 23	1.67	
	液化ブタジエン	A 10 B 12	1.85	
	液化トリメチルアミン	A 6 B 8	1.76	
	液化ブタン	A 9 B 11	2.05	
	液化ブチレン	A 8 B 10	2.00	
	液化シアノ化水素	6	1.57	
その他のガス	A 48°Cにおける圧力の数値の5/3倍 B 55°Cにおける圧力の数値の5/3倍	—		

(1) 「液化石油ガス」の意味については、「液化石油ガス保安規則」の場合と同様であり、高圧ガス取締法第24条でいう液化石油ガスより狭い意味の液化石油ガスをいう。

(2) 「液化プロピレン」、「液化プロパン」等は純粋な「液化プロピレン」、「液化プロパン」等をいう。

4. 製造設備の基準

容器の製造事業を始める場合は、「容器保安規則」第3条により、指定の容器製造事業届書に製造設備等明細書を添えて、事業所の所在地を管轄する都道府県知事を経由して通商産業大臣（内容積500l以下の容器については事業所の所在地を管轄する都道府県知事）に提出しなければならない。製造設備等明細書には、製造する容器の種類、製造設備および製造方法を記載するわけであり、「容器保安規則関係基準」によって容器製造設備の基準をつぎに述べる。

4・1 継目なし容器の製造設備

4・1・1 鍛造設備または成形設備

原管または素材をカッピング、ハンマリングおよびスピニング、またはエージング等により容器の形に加工する設備をいい、プレス、ハンマ、スピニング・マシン、エージング・マシンなどであり、アルミニウム合金製容器の製造には熱間穿孔機も使用されている。

4・1・2 底部接合設備

これは管より容器を製造する場合に必要な設備で、鋼製容器においてはその底部を圧接または鍛接によって閉じたものがあるが、アルミニウム合金製容器ではまだその例がない。製造技術が進歩して管の底部を圧接などによって閉じることがアルミニウム合金の場合も可能となったときを考慮したものであって、鏡板もしくはその一部を溶接によって取りつけることではない。鋼製容器の設備としてはハンマ、スピニング・マシン、エージング・マシンおよび溶接機などが挙げられている。

4・1・3 熱処理設備

高力アルミニウム合金2種の容器を製造する場合には必要な設備であり、炉内の容器を加熱する部分の各部の温度差が25°C以下となる構造の熱処理炉と、炉内の温度を測定する熱電対温度計などをいう。

4・1・4 洗じょう設備

容器の内外部の有害なスケール、油脂、その他の異物を取り除くことができる設備をいい、ショットブラスト、サンドブラスト、酸または薬剤による洗じょう設備、内部清掃機、ワイヤーブラシおよび真空除塵機などが挙げられるが、アルミニウム合金製容器の場合には苛性ソーダ溶液槽が用いられている。

4・1・5 肉厚を確認するための器具

容器の肉厚を確認するための器具とはスケール、マイクロメータ、ノギスまたは超音波厚ミ計等である。

4・2 継目なし容器以外の容器の製造設備

4・1・4～4・1・5項に掲げたものの外に、容器を成形するために必要な設備、すなわち、ロール機、プレス、ヘラ绞り機などと、MIGまたはTIG溶接により容器を溶接によつ

て製造する設備をいう。

5. 製造方法の基準

製造方法の基準は「容器保安規則」第7条に掲げられており、「容器の製造は容器製造業者自らが行なうことが原則であるという考え方に基き、第7条の規制にかかる事項は原則として下請業者に行なわせることができない」と「通牒」に明記されてある。

5・1 容器の材料

容器の材質は第3表に掲げるよう継目なし容器が高力アルミニウム合金2種および耐食アルミニウム合金1種と同2種の3種類、溶接容器では同1種と同7種の2種類であり、しかも溶接容器に用いる板は後述する引張性質の伸びの規格からみると軟質である。

容器を製造する素材は通商産業大臣の認定を受けているメーカーから購入し、指定を受けてないメーカーから素材を買って容器を製造する場合は化学成分の検査を適宜行なわなければならない。

5・2 許容応力および肉厚の計算式

5・2・1 継目なし容器

アルミニウム合金製容器の胴部肉厚は(2)式によって求められる。

$$t = PD / 200S \quad (2)$$

ただし、 t : 胴部肉厚, mm

P : 最高充てん圧力, kg/cm²

D : 胴部内径, mm

S : 容器円筒部内壁に生じる応力, kg/mm²

最高充てん圧力時における円筒部内壁許容応力 S の最大値は第4表に示す。これらの値は「容器保安規則」第7条6項により「アルミニウム合金で製造した容器にあっては最高充てん圧力に1.5、または耐力比の5倍の数値を耐力比に1を加えた数値で除して得た数値の、いずれか大きいものを乗じて得た圧力で降伏を起さないような肉厚以上の肉厚を有し」なければならないので、それに基いて算出したものである。

5・2・2 継目なし容器以外の容器

容器の主要部はつぎの(3)～(5)式によって得た肉厚以上の肉厚を有し、その他の部分は主要部と同等以上の強度をもつようとする。

胴板

$$t = \frac{PD}{200S\eta - 1.2P} + C \quad (3)$$

皿形の鏡板

$$t = \frac{PDW}{200S\eta - 0.2P} + C \quad (4)$$

半だ円体形の鏡板

$$t = \frac{PDV}{200S\eta - 0.2P} + C \quad (5)$$

以上の各式において、

t : 肉厚, mm

P : アセチレンガスの容器にあっては最高充てん圧力の1.62倍, その他のガス容器では最高充てん圧力, kg/cm²

D : 胴板では胴部の内径, 皿形の鏡板にあってはその中央曲り部の内面の半径, 半だ円体形の鏡板の場合は半だ円体形の内面の長軸部の長さにそれぞれ腐れしろの厚さを加えた長さ, mm

W : 皿形の鏡板の形状による係数であって(6)式による。

$$W = (3 + \sqrt{n}) / 4 \quad (6)$$

n は鏡板の中央曲り部の内径と端曲り部の内径の比である。

V : 半だ円体形の鏡板の形状による係数であり, (7)式による。

$$V = (2 + m^2) / 6 \quad (7)$$

m は半だ円体形の内面の長軸部と短軸部の長さの比である。

S : 材料の許容応力, kg/mm²

許容応力は「材料の引張強さと耐力の和の1/3, または耐力の2/3の, いずれか小さい方」の値を用い, 前掲の第4表にあわせて示すように耐食アルミニウム合金1種板が4kg/mm², 同2種板では8kg/mm²である。

η : 胴部の長手継手または鏡板の中央部の継手の溶接効率であり, 第5表に示す。なお, 放射線検査を行なわない場合の突合セ片側溶接継手の効率は0.60である。

C : 腐れしろの厚さ, mm。アンモニアおよび塩素を充てんする容器の場合に必要であるが, アルミニウム合金製容器ではこれらのガスを充てんできないので*C*は不要である。

5・2・3 胴部の肉厚

容器胴部の最大肉厚と最小肉厚の差は平均肉厚の20%以下としなければならない。また, 5・2・1および5・2・2項で計算した容器の所要肉厚は成形加工後においても保証すべきで, プレス加工などによって材料の板厚が減少する可能性がある場合はあらかじめその減少分を考慮して材料をえらぶ必要がある。

5・3 容器の熱処理

高力アルミニウム合金2種で製造した継目なし容器は熱処理を施し, その処理は505°C水冷である。その他の各容器は熱処理を行なわない。

5・4 容器の洗じょう

容器は熱処理後(非熱処理材料で製造したものは熱加工後)洗じょうし, スケール, 油脂類, その他の異物を除去

第3表 容器の材料

容器の区分	材 料	化 学 成 分, %								
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
継目なし	高力アルミニウム合金鍛造品2種	3.5~4.5	<0.8	<1.0	0.4~1.0	0.2~0.8	(<0.25)	(<0.10)	—	残
	耐食アルミニウム合金鍛造品1種	<0.10	Si+Fe <0.45	<0.10	2.2~2.8	<0.10	0.15~0.35	—	—	残
	耐食アルミニウム合金鍛造品2種	<0.10	<0.30	<0.40	0.05~0.20	4.9~5.6	<0.10	0.05~0.20	—	残
溶接	耐食アルミニウム合金板 1種	<0.10	Si+Fe <0.45	<0.10	2.2~2.8	<0.10	0.15~0.35	—	—	残
	耐食アルミニウム合金板 7種	<0.10	<0.40	<0.40	0.30~1.0	3.8~4.8	<0.10	<0.50	<0.20	残

第4表 許容応力の最大値

容器の区分	材 質	引張強さ $\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	耐力 $\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	耐力比 $r = \sigma_{0.2} / \sigma_0$	$\frac{5r}{1+r}$	許容応力 S kg/mm ²
継目なし	高力アルミニウム合金 2種	37	22	0.594	1.86	12 ⁽¹⁾
	耐食アルミニウム合金 1種	18	8	0.445	1.54	5 ⁽¹⁾
	耐食アルミニウム合金 2種	25	12	0.480	1.62	7.5 ⁽¹⁾
溶接	耐食アルミニウム合金 1種	18	(6)	—	—	4 ⁽²⁾
	耐食アルミニウム合金 7種	27	(13)	—	—	8 ⁽³⁾

(1) 許容応力の最大値($= \sigma_{0.2} / \frac{5r}{1+r}$)

(2) 許容応力 = $\sigma_{0.2} \times \frac{2}{3}$

(3) 訸容応力 = $(\sigma_{0.2} + \sigma_0) / 5$

する。

6. 容器の試験および検査

6・1 容器の試験と検査の種類

容器はその区分に応じて第6表に定める試験および検査、または通商産業大臣がこれらと同等以上のものと認める試験等に合格しなければならない。試験および検査の方法の詳細は「容器保安規則関係基準」に記されている。

6・2 外観検査

外観検査は容器ごとに行ない、表面をきれいにして異物を取り除いたのち、目視により内外面を検査する。内面を検査する場合には必要に応じ適当な照明器具を使用する。

検査は容器の仕上面がなめらかであって、容器の使用上

第5表 継手効率

継手の種類	放射線検査の程度 ⁽¹⁾	継手の溶接効率
突合セラミック溶接継手またはこれと同等以上の強度を有する突合セラミック溶接継手	A	1.00
	B	0.95
	C	0.85
裏当金を使用した突合セラミック溶接継手であつて当該裏当金を残すもの	A	0.90
	B	0.85
	C	0.75
突合セラミック溶接継手	—	0.60

(1) Aは容器の溶接部全長について、Bは全長の1/2(肉厚が20mm以下の場合は1/4)以上、Cは容器の区分に応じて容器保安規則第20条1項または第26条1項の規定によって採取した容器について、それぞれ放射線検査を行なって基準に合格したものをいう。

第6表 容器の試験および検査の種類

容器の区分	試験および検査(O印が試験検査をする項目)												
	外観検査	引張試験	(1) 引張試験	(2) 圧かい試験	溶接部にかかる試験						耐圧試験	気密試験	(3) 断熱性能試験
総目なし	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	○	○	—
溶接*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
超低温	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 超低温容器を除く。

** 肉厚12mm をこえる場合に限る。

*** 肉厚が12mm 以下の場合に限る。

**** 肉厚が16mm以上の場合に限る。

(1) 引張試験は容器から採取した試験片について行なう。ただし、容器から採取することが適当でない容器にあっては、容器に加工する以前の材料(熱処理すべき容器にあっては容器と同一条件で熱処理する、同一条件とは成形後の容器の熱処理と同時に行なうことをいう)から採取した試験片を用いてもよい。

(2) 圧かい試験を行なうのが適当でない容器、すなわち、胴部の外径が大であるため試験機にかけ難い容器、または形状が特異(たとえば、長さに比し直径が大であるもの)であるため正確な圧かい試験が行なわれ難い容器の場合は、容器から採取した試験片(容器から採取することが適当でない容器にあっては容器に加工する以前の材料から採取した試験片)についての曲げ試験で代用できる。

(3) 総目なし容器の気密試験は底部を接合して製造したものについて行なう。

支障のある腐食、われ、すじ、しわ等がないものを合格とする。

6・3 材料試験

6・3・1 総目なしおよび溶接容器の引張りおよび圧かい試験の供試容器のえらび方

引張りおよび圧かい試験を容器について行なう場合は、同一の容器製造所において同一のチャージから製造された容器であって、肉厚、胴部の外径および形状が同一であるものを一組(同一の容器製造所において異なるチャージから製造された容器であって、容器の材料の区分が同一で、かつ、肉厚、胴部の外径および形状が同じものであるものについて50個以下を一組)とし、その組から任意に採取した1個(試験片を採取するため必要な場合は2個)の容器について、また、容器に加工する以前の材料について行なう場合は同一のチャージから製造された材料であって肉厚が同一であるものを一組とし、その組から任意に採取した1個の材料について、試験をする。

なお、同一の容器製造所において同一チャージから製造された容器について2回以上に分けて容器検査が申請された場合は第2回目以降の材料試験を省略し、最初の検査成

績を当該容器のそれとするが、この取扱いは原管素材メーカーのやむを得ない都合によりその原管が2回以上に分けて出荷され、容器製造業者がその旨をあらかじめ申告した場合に限られている。

6・3・2 総目なし、溶接および超低温容器の規格

前項によって採取した容器または材料(以下試料といふ)が5・2項の肉厚の計算に必要な引張強さまたは耐力以上を有し、かつ、第7表に示す値を満足するときは、試料は材料試験に合格したものとし、かつ、その容器の属する組の他の容器または材料の属する組の他の材料から加工された容器は材料試験に合格したとみなす。

試料が材料試験に合格しなかった場合は、熱処理すべき容器にあってはその試料の属する組の他の容器または材料について熱処理をした後任意に1個の容器または材料を採取し、その他の容器にあっては第7表の合格基準の90%以上の成績の場合に限りその試料の属する組の他の容器または材料から合格しなかった試料の数の2倍の数の容器または材料を採取し、これらについて1回だけ再試験ができる。

第 7 表 材 料 試 験 の 規 格

容器の区分	材 料	引 張 性 質			圧かい試験 t: 脊部肉厚	曲げ試験内側半径 t: 脊部肉厚
		引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸 %		
継目なし	高力アルミニウム合金 2種	>37	>22	>18	<7t	<2.5t
	耐食アルミニウム合金 1種	>18	>8	>18	<5t	<1.5t
	耐食アルミニウム合金 2種	>25	>12	>15	<7t	<2.5t
溶接および超低温	耐食アルミニウム合金 1種	>18	(>6)	>18	<6t	<2 t**
	耐食アルミニウム合金 7種	>27	(>13)	>15	<8.7t	<3.35t**

* 伸びの数値は容器の脇部の肉厚が 8mm 未満の場合、その肉厚が 8mm から 1mm またはその端数を減少するごとに 1.5 を減じて得た値とする。

** 溶接部にかかる各曲げ試験の内側半径も同じ。

6・3・3 引張試験方法

1) 継目なし容器の試験片 試験片は供試容器または円筒材料から軸に平行に切り取った JIS Z2201-1956 金属材料引張試験片の 12 号（平行部の幅は 19mm、または 25mm）、または常温で打撃を加えないで平片とした同 5 号試験片（平行部の幅を 19mm とすることができる）とし、厚さは原厚のままとする。

2) 溶接および超低温容器の試験片 試験片は供試容器から採取する場合、軸に平行に切り取った JIS 12 号試験片、常温において打撃を加えないで平片とした同 5 号試験片とする。また、容器に加工する以前の材料から採取する場合には JIS 5 号試験片を用いる。厚さはいずれも原厚のままとする。

3) 試験片はいずれも熱処理をしてはならない。

4) 引張試験は JIS Z2241-1956 金属材料引張試験方法によって行なう。

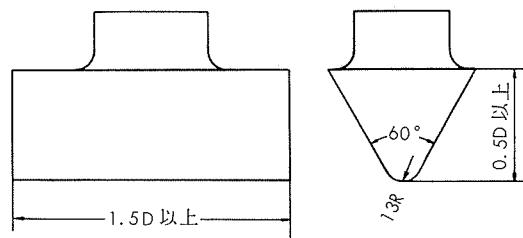
引張試験において、試験片が標点間の中心から標点距離の $\frac{1}{4}$ 以外で破断し、伸びの成績が不合格の場合はその試験を無効とし、あらためて同一供試容器または組から、材料の場合は同一チャージの材料から試験片をとり直すことができる。

6・3・4 圧かい試験

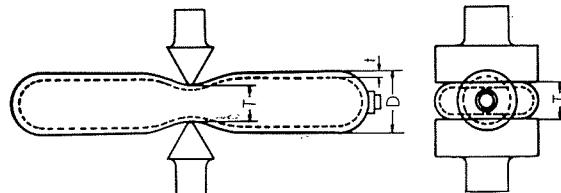
1) 継目なし容器の試験片 供試容器について試験を行なうが、容器の長さが外径の 7 倍以上ある場合は円筒部の長さを外径の 3 倍以上に切断し、その両端をめくらぶた等で閉じたものについて行なうことができる。

2) 溶接容器および超低温容器の試験片 溶接容器は供試容器について試験を行なうが、容器の外径が大きすぎて試験機にかけられないときはこれを脇部の軸を含む平面で二つに切断し、その各々を 1 ケ所づつ圧かいするものとする。超低温容器の圧かい試験は溶接容器の曲げ試験の例によるものとし、容器についての試験を行なわない。

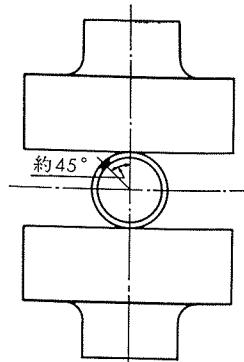
3) 試験方法は第 1 図に示す 2 個の鋼製のくさびを用いて容器または容器に加工する以前の円筒材料を第 2 図に示すごとく、ほぼその中央部で軸に直角に徐々に圧かいすることによって行なう。溶接容器の場合、中央部に周縫手を有するものに対するくさびの位置は溶接部をさけたところとし、長手縫手を有するものにあっては第 3 図に示すよう



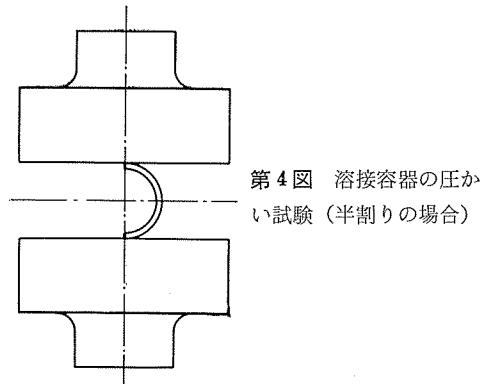
第 1 図 圧かい試験用クサビ



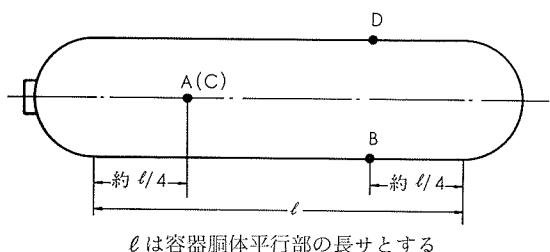
第 2 図 圧かい試験



第 3 図 長手縫手を有する容器の圧かい位置



第 4 図 溶接容器の圧かい試験（半割りの場合）



ℓは容器胴体平行部の長さとする

第5図 肉厚測定位置

に長手継手を位置させるものとする。また、溶接容器を胴部の軸を含む平面で二つに切断したものは第4図に示すごとく位置させる。

肉厚は第5図においてA,Bおよびこれと軸線に対して対称の位置C,Dの4箇所に孔をあけ、それぞれの肉厚の平均値とする。円筒材料の場合の肉厚は一つの端面において測定した肉厚の平均値をもってこれに代えることができる。

6・3・5 曲げ試験

1) 継目なし容器の試験片 供試容器または円筒材料から幅25mm以上の1個のリング状試料を採取し、さらにそれを3等分の円弧に分割してその内の任意の1個を曲げ試験片とする。試験片の側面は機械仕上してもよく、リョウには1.5mm以下の丸みをつける。

2) 溶接容器および超低温容器の試験片 供試容器または材料から切り取った JIS Z2204-1956 金属材料曲げ試験片の4号試験片とし、試験片の側面とリョウの仕上要領は1)項と同じである。

3) 曲げ試験は JIS Z2248-1955 曲げ試験方法に準じ、押曲げ法または巻付法等によって(円筒状の供試材から採取した試験片にあってはその内面を内側にして) 180°の曲げを行なうものとする。

6・3・6 試験の無効

試験片の仕上がり不良であったり、または試験の結果に影響があるとみなされるきずがあったときは試験前にこれを廃却し、供試材が容器の場合には同一供試容器または組から、材料の場合には同一チャージの材料からあらためて試験片をとり直すことができる。

6・4 溶接容器の溶接部試験

6・4・1 供試容器のえらび方

1) 内容積が500l以下の溶接容器 溶接容器の継手引張試験、案内曲げ試験、側曲げ試験、裏曲げ試験および溶着金属引張試験(以下溶接部試験といふ)は、同一の容器製造所において同一の年月日に製造された容器であって肉厚、胴部の外径および形状が同一であるものを一組とし、その組から任意に採取した1個の容器の長手継手および周継手の適当な箇所からそれぞれ採取した試験片について行なう。ただし、内容積が100lをこえる容器であってこの規定により試験片を採取することが適当でないものにあっては2)項によって試験片を採取することができる。

2) 内容積が500lをこえる溶接容器 これらの容器

の溶接部試験は、それぞれの長手継手について溶接線が長手継手と同一線上にあるように仮溶接して同一の条件で引続き溶接した試験板から採取した試験片について行なう。ただし、同一の容器の異なった長手継手であっても、その溶接が同一の条件で引続き行なわれたときは、これらを同一の継手とみなすことができる。

3) 1)項の「同一容器製造所において同一の……一組とする」場合の一組とは、6・4・2項の「溶接容器の溶接部にかかる組本数の基準」による。また、2)項の「同一の条件」とは少なくとも同種の母材、同一の溶接工、同種の溶接棒、同一の電流および電圧であることを必要とする。

6・4・2 溶接部にかかる試験の組本数の基準

これは内容積500l以下の溶接容器の溶接部にかかる試験の組本数で、「容器保安規則関係基準」に定められている。

1) 組本数の基準 試験の対象容器の製造に対する品質管理経験製造実績を条件とし、つぎのように区分する。

イ. 試験対象の容器の製造事業を開始してから5年以上製造の経験を有し、その製造する容器の品質が良好であって、かつ同一形状、寸法(胴部の外径および肉厚)の容器の製造数量が100,000本をこえる場合の容器。

ロ. 前項中、その経験年数が3年以上であって、容器の製造数量が50,000本をこえる場合の容器。

ハ. イまたはロ項に該当する容器を製造するものが、これと肉厚、胴部の外径および形状が異なる容器を製造する場合、内容積が300l以下、耐圧試験圧力が60kg/cm²以下の容器については、その容器の製造数量が5,000本をこえるときは、その容器はそれれイまたはロ項に該当するものとみなす。

ニ. イまたはロ項に該当する容器を製造するものが、当該事業所以外の事業所においてこれらの容器を製造しようとするときは、当該容器の製造に關し3年以上の経験を有する技術者をもって容器製造の管理を行なう場合に限り、その容器の製造数量が10,000本をこえた容器については、その容器はそれれイまたはロ項に該当するものとみなす。

ホ. イ項からニ項までに該当しない場合の容器

2) 試験の組本数 前項の基準に応じてつぎの各項を適用する。

試験の対象容器について、同一の容器製造所において同一の年月日に製造された容器であって、肉厚、胴部の外径および形状が同一であるものは、前項イに該当する容器に対しては301本、ロ項のそれは201本とし、また、ホ項の場合は101本以下をそれぞれ1組とし、その組から採取した1個の容器から採取した試験片について試験を行なうものとする。

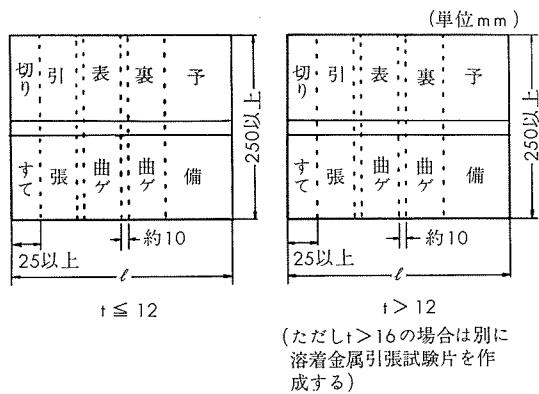
6・4・3 溶接部にかかる継手引張試験

1) 試験片 試験片は供試容器または6・4・1項により採取した第6図に示す試験板から切り取った JIS Z2201-1956 金属材料引張試験片の12号、常温で打撃を加えないで

平片にした同5号、またはJIS Z3121-1961 突合セ溶接継手の引張試験方法の試験片のいずれかとし、溶接部は試験片の中央にあり、かつ、その余盛を母材の面まで仕上げる。

2) 継手引張試験は JIS Z2241-1956 金属材料引張試験方法により行なう。

3) 継手引張試験の試験片は破断した位置にかかわらず、引張強さまたは耐力の数値が「容器保安規則」第7条6項の規定による計算式(5・2・2項参照)によって当該容器の現有肉厚から逆算して得られるSの値に対応する引張強さまたは耐力の数値以上のものを合格とする。



第6図 溶接部試験の試験板

6・4・4 溶接部にかかる案内曲げ試験

1) 試験片 試験片は供試容器または6・4・1項により採取した第6図に示す試験板から切り取った JIS Z3124-1960 突合セ溶接継手のローラ曲げ試験方法の試験片または JIS Z3122-1961 突合セ溶接継手の型曲げ試験方法の試験片のいずれかとし、溶接部は試験片の中央にあって、その余盛を母材の面まで仕上げるものとする。

試験片の切断によってできた側面には機械仕上を行なってもよく、試験片のリョウにはいずれも 1.5mm 以下の丸みをつけることができる。

2) 試験は JIS Z2248-1955 曲げ試験方法に準じ、押曲げ法または巻付け法等によって 180° 曲げを行なう。 JIS Z3122-1961 突合セ溶接継手の型曲げ試験方法または JIS Z3124-1960 突合セ溶接継手のローラ曲げ試験方法に準じて 180° の曲げを行なうことができる。

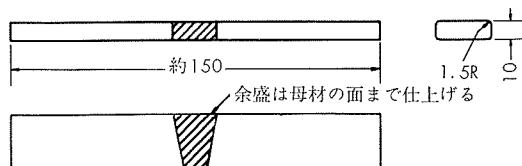
3) 試験は 180° 曲げたとき、溶接部の外側(縁角部を除く)に、1.5mm 以上の長サの割れが生じないものを合格とする。

6・4・5 溶接部にかかる側曲げ試験

1) 試験片 試験片は供試容器または6・4・1項により採取した第6図に示した試験板から切り取った第7図に示す試験片とし、その切断によってできた側面は機械仕上を行ない、その余盛を母材の面まで仕上げるものとする。試験片のリョウにはいずれも 1.5mm 以下の丸みをつけることができる。

2) 側曲げ試験は 6・4・4 項の2)と同様な方法で行ない、180° 曲げたとき、力を加えた側面の反対側の側面の溶接部

(縁角部を除く)に 3mm 以上の長サの割れが生じないものを合格とする。



第7図 溶接部の側曲げ試験片

6・4・6 溶接部にかかる裏曲げ試験

裏曲げ試験は 6・4・4 項の溶接部にかかる案内曲げ試験の例によるが、重ね片側溶接継手、裏当金を使用した突合セ片側溶接継手は裏曲げ試験を行なわない。合格基準は 6・4・5 項の2)と同じである。

6・4・7 溶接部にかかる溶着金属引張試験

1) 試験片 試験片は供試容器、または 6・4・1 項によって採取した JIS Z3111-1964 溶着金属の引張試験方法の A1 号試験片とする。ただし、この試験片が採取できない場合は(8)式によって標点距離を定める。

$$L=4\sqrt{A} \quad (8)$$

ここで、 L : 標点距離(整数值に丸めてよい), mm

A : 試験片の断面積, mm^2

2) 引張試験は JIS Z2241-1956 金属材料引張試験方法により行なう。

3) 試験は引張強さまたは耐力が「容器保安規則」第7条6項(5・2・2項参照)の規定による当該容器の肉厚の計算に用いる当該容器の材料の引張強さまたは耐力以上であり、かつ、伸びが 22% 以上のものを合格とする。

6・4・8 試験の無効

6・3・6項で述べた試験の無効の例による。

6・4・9 溶接部試験の合格と再試験

1) 6・4・1 項の規定により採取した試験片が溶接部試験に合格した場合は、その試験片にかかる容器の属する組の他の容器または当該容器は溶接部試験に合格したものとみなす。

2) 溶接部試験を行なった容器が合格しなかった場合はその継手引張試験および溶着金属引張試験の成績が合格基準の 90% 以上であり、または案内曲げ、側曲げ、もしくは裏曲げの試験において溶接の欠陥以外の原因による場合に限り、6・4・1 項の1)の場合にあってはその容器の属する組の他の容器から、同項2)の場合には当該容器にかかる試験板から合格しなかった試験片の数の 2 倍の数の試験片を採取し、これらについて一回に限り、再び合格しなかった試験を行なうことができる。

6・5 超低温容器の溶接部試験

6・5・1 供試容器のえらび方

1) 内容積が 500 l 以下の超低温容器 溶接部試験は

同一の容器製造所において1月以内に引続いて製造された容器であって肉厚、胴部の外径および形状が同一であるものの100個以下を1組とし、その組から任意に採取した1個の容器の長手継手および周継手の適当な箇所からそれぞれ採取した試験片について行なう。ただし、内容積が100lをこえる容器であってこの規定により試験片を採取することが適當でないものにあっては2)項により試験を採取することができる。

2) 内容積が500lをこえる超低温容器溶接部試験はそれぞれの長手継手について、溶接線が長手継手と同一線上にあるように仮溶接して同一の条件で引続き溶接した試験片について行なうものとする。ただし、同一の容器の異なった長手継手であっても、その溶接が同一の条件で引続き行なわれたときは、これらを同一の継手とみなすことができる。

6・5・2 溶接部試験

継手引張、案内曲げ、側曲げ、裏曲げ、溶着金属引張などの各試験は6・4項の溶接容器の溶接部試験の例による。

6・5・3 試験の無効

6・3・6項で述べた試験の無効の例による。

6・5・4 溶接部試験の合格と再試験

合格基準は溶接容器の溶接部試験のそれと同じであり、6・5・1項の規定により採取した試験片が合格した場合はその試験片にかかる容器の属する組の他の容器または当該容器が当該試験に合格したものとみなす。

不合格の場合における再試験の要領は6・4・9項の2)と同様である。

6・6 溶接容器および超低温容器の放射線検査

6・6・1 供試容器のえらび方

1) 内容積が500l以下の容器 放射線検査は同一の容器製造所において同一の年月日に溶接された(超低温容器の場合は1月間以内に引続いて製造された)容器であって肉厚、胴部の外径および形状が同一であるもの(超低温容器の場合は100個以下)を1組(溶接容器の場合の1組とは溶接部試験の例による)とし、その組から任意に採取した1個の容器について行なう。ただし、内容積が100lをこえる容器であってこの規定により採取した容器について行なうことが適當でないものにあっては2)項の規定により行なうことができる。

2) 内容積が500lをこえる容器 放射線検査は容器ごとに行なう。

6・6・2 撮影方法

透過写真試験法により原則として溶接継手のノド厚方向から撮影するものとする。撮影はつぎに規定する透過度計を使用し、2個取りつけて行ない、撮影された透過写真に

試験部の最大厚さの2%以下の直径の線(試験部の厚さ5mm以下のものにあっては直径0.1mmの線)が認められなければならない。

透過度計は第8図に示すように線を台紙またはワクに取りつけ、種類は第8表に示し、線の配列は第8図において左側より右側に順次太くなるようにする。なお、中央の線の上に型の種類の最初の数字がくるようにする。透過度計の化学成分は第9表に示し、線の直径の許容差は±5%, 線の中心間距離の許容差は±15%, 線の長さの許容差は±1mmとする。

台紙またはワクは線よりも放射線の吸収量が小さいことが必要であり、第8図に例示したように透過度計の型の種類、線の種類および製造番号を表示する。

6・6・3 合格基準

判定は直接撮影したフィルムにより行ない、写真に気孔、タングステン巻込み、融合不足、溶込み不足などの欠陥の数が最も密に存在する10×15mmの区域内において第10表の範囲内にあるものを合格とする。ただし、タングステン巻込みの欠陥数はその数の1/2とし、またタングステン巻込みとその他の欠陥が共存する場合はタングステン巻込みの欠陥数の1/2をその他の欠陥数に加え、第10表によって判定する。

この場合、板厚の異なるときは薄い方の板厚をとるものとする。また、1個と数える欠陥の大きさは1.0mm以下とし、第11表に示す大きさの欠陥は欠陥数に加えない。ただし、第11表に示す大きさの欠陥であってもこれが密集して多数存在する場合には連続した欠陥とみなして欠陥数1個に数える。

0.7mmをこえる大きさの欠陥に対しては、第12表による係数を乗じたものを欠陥数とし、欠陥の大きさが12mmをこえる場合および割れ、または幅のせまい溶込み不足の存在する場合は不合格とする。

6・6・4 放射線検査の合格と再検査

放射線検査は、6・6・1項の1)により採取した容器または同2)項の容器の長手継手および周継手についてそれぞれの長さの1/2(胴部の肉厚が20mm以下の容器については1/4)以上の長さの適当な箇所について行なって判定基準に合格した場合、当該容器またはその容器の属する組の他の容器は当該試験に合格したものとみなす。

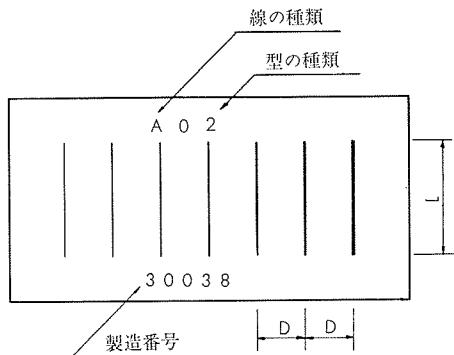
放射線検査に不合格の場合、6・6・1項の1)の場合にあってはその容器の属する組から任意に2個の容器を採取し、同項2)の場合にあっては不合格の原因となった溶接部分についてその溶着金属を削り去ってさらに溶接し、これらについて1回に限り、再び継手の全長について放射線検査を行なうことができる。

第8表 透過度計の寸法

種類	使用材の厚さの範囲, mm	線の直従, mm						線の中央距離 D, mm	線の長さ L, mm
AO2	≤ 20	0.100	0.125	0.160	0.200	0.250	0.320	0.400	3
AO4	10~40	0.200	0.250	0.320	0.400	0.500	0.640	0.800	4

第9表 透過度計の化学成分

Al, %	不純物, %						備考
	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	
99.8以上	<0.15	<0.16	<0.03	<0.02	<0.02	<0.03	AA1080 相当



第8図 透過程計

6・7 耐圧試験

6・7・1 耐圧試験の区分

耐圧試験は第13表に掲げる区分に応じて耐圧試験圧力以上の圧力を加えて行なう。第13表において破壊に対する安全率は継目なし容器の場合には(9)式、それ以外の容器では(10)および(11)式のいずれかによって得られる小さい方の値である。

継目なし容器

$$s = \frac{200 ft}{P(D-t)} \quad (9)$$

ここに s : 安全率

f : 材料の規格における最小引張強さ, kg/mm²

t : 容器の胴部の肉厚の最小値, mm

D : 容器胴部の外径, mm

P : 「容器保安規則」第7条6項による P (最高充てん圧力), kg/mm²

その他の容器

$$s_1 = \frac{200 ft_1}{PD + 1.2Pt_1} \quad (10)$$

$$s_2 = \frac{200 ft_2}{PDX + 0.2Pt_2} \quad (11)$$

ここに s_1, s_2 : 安全率

f : 材料の規格における最小引張強さ, kg/mm²

t_1 : 容器の胴部の肉厚の最小値, mm

D : (10)式においては胴部の内径、(11)式において

第9表 透過度計の化学成分

継手の種類	母材の厚さ, mm			
	≤ 5.0	5.1~10.0	10.1~20.0	20.1~40
長手継手	≤ 8	≤ 12	≤ 16	≤ 20

第10表 判定基準(欠陥数)

欠陥	板厚, mm	
	≤ 20	20.1~40
数えない欠陥の大きさ, mm	0.4	0.7

第11表 判定に当り数えない欠陥の大きさ

欠陥	板厚, mm				
	≤ 1.0	1.1~2.0	2.1~4.0	4.1~8.0	8.1~12
欠陥の大きさ, mm	1	2	4	8	16

第12表 1.0mmをこえる大きさの欠陥に乘じる係数

皿形鏡板の場合はその中央曲り部の内面の半径、半だ円体形の鏡板にあっては半だ円体形の内面の長軸部の長さ, mm

t_2 : 容器の鏡板の肉厚の最小値, mm

P : アセチレンガスの容器にあっては最高充てん圧力の1.62倍、その他のガス容器では最高充てん圧力, kg/mm²

X : 皿形の鏡板では5・2・2項の W 、半だ円体形の鏡板では同じく V の値。

なお、試験前に規定の耐圧試験圧力の90%をこえる圧力を加えてはならない。

第13表 耐圧試験の区分

容器の区分	試験	
継目なし	破壊に対する安全率が3.5以上となるよう肉厚を定めた容器	「容器保安規則」第13条1項(6.3.1項参照)に定める組から採取した容器100個以下につき1個の割合で行なう膨張測定試験に合格した後その組の他の容器ごとに行なう加圧試験(膨張測定試験において合格しなかった場合はその組の他の容器ごとに行なう膨張測定試験(溶接容器、超低温容器の場合も同じ))。
	その他の容器	容器ごとに行なう膨張測定試験。
溶接、超低温	破壊に対する安全率が3.5(長手継手を有する容器にあっては4.5)以上となるよう肉厚を定めた容器	同一の容器製造所において同一の年月日に同一のチャージから製造された容器であって肉厚、胴部の外径および形状が同一であるもの100個以下につき1個の割合で行なう膨張測定試験に合格した後、その組の他の容器ごとに行なう加圧試験。
	その他の容器	容器ごとに行なう膨張測定試験。

第 14 表 水 の 圧 縮 係 数⁽¹⁾

温 度 °C	压 缩 係 数, β_t				
	0~100 atm	100~200 atm	200~300 atm	100 atm	200 atm
0	0.0000511	0.0000492	0.0000480	0.0000502	0.0000486
1	506	488	477	497	483
2	502	484	474	493	479
3	499	481	471	490	476
4	496	477	468	487	473
5	493	474	465	484	470
6	491	472	463	482	468
7	489	469	460	479	465
8	487	466	459	477	462
9	485	464	455	475	460
10	483	462	453	473	458
11	481	459	451	470	455
12	479	457	449	468	453
13	477	455	447	466	451
14	476	453	445	465	449
15	474	451	443	463	447
16	473	449	441	461	445
17	472	447	439	460	443
18	470	446	437	458	442
19	469	444	435	457	440
20	468	442	434	455	438
21	467	441	432	454	437
22	466	440	431	453	436
23	465	439	429	452	434
24	464	438	428	451	433
25	463	437	427	450	432
26	462	437	426	450	432
27	461	436	425	449	431
28	460	436	424	448	430
29	459	435	423	447	429
30	458	435	422	447	429
31	457	434	421	446	428
32	456	434	420	445	427
33	456	433	419	445	426
34	455	433	418	444	426
35	454	432	417	443	425
36	453	432	416	443	424
37	452	431	416	442	424
38	451	431	415	441	423
39	450	430	415	440	423
40	449	429	414	439	422

(1) Amagat による。

(2) 100atm および 200atm の場合の計算には右欄の数字を採用すること。

6・7・2 膨張測定試験

内容積が 500 l 以下の容器にあっては原則として水槽式同位ビューレット法によるものとする。

全增加は規定の圧力を加えて容器が完全に膨張したのち 30sec 間以上その圧力を保持し、漏れおよび異常膨張のないことを、水槽式にあっては圧力計およびビューレットにより、非水槽式にあってはこれに加えて目視により確認した上で読みとる。ついで、その圧力をとり去ったときに残留する内容積の恒久増加を読みとる。

非水槽式耐圧試験における全増加量の算出は(12)式によるものとする。

$$\Delta V = (A - W) - \{(A - B) + V\} P \cdot \beta_t \quad (12)$$

ここに、 ΔV ：耐圧試験における全増加量, cc

V ：容器の内容積, cc

P ：耐圧試験における圧力, atm

A ：耐圧試験圧力 P における圧入水量, cc

(水量計の水の降下量)

B ：耐圧試験圧力 P における水圧ポンプから容器の入口までの連結管に圧入された水量 (容器以外への圧入水量), cc

β_t ：耐圧試験時の水の温度 $t^{\circ}\text{C}$ における圧縮係数, 第14表参照。

試験はもれ、または異常膨張がなく、かつ、恒久増加率が 10% 以下のものを合格とする。

6・7・3 加圧試験

加圧試験は非水槽式により規定の圧力を加えて容器が完全に膨張したのち、30sec 間以上その圧力を保持し、もれおよび目視により判定できる異常膨張のないことを確認するものとする。

6・8 気密試験

気密試験は原則として耐圧試験後に行ない、容器の全数について気密試験圧力以上の圧力を空気またはガスで 1min 間以上加え、気密試験液を塗布するかまたは容器を試験水槽に浸漬することによって、漏れがないことを確認するものとする。

なお、低温容器および超低温容器については外槽その他付属品を取付ける以前に行なうものとする。

6・9 超低温容器の断熱性能試験

6・9・1 試験方法

試験は容器ごとに行ない、方法は容器に試験用低温液化ガス（液化窒素、液化酸素または液化アルゴンを用いる）を充てんし、気相部に接続されたガス放出バルブを全開し、他のすべてのバルブを閉止して、容器内圧を大気と連通し、気化ガス量がほぼ一定量の状態になるまで静止したのち、ガス放出バルブから放出される気化量を測定することにより行なう。

6・9・2 試験時の充てん量

試験用低温液化ガスの試験時における充てん量は、充てんした試験用液化ガスが容器内において安定し、気化ガス量がほぼ一定量の状態となったとき、低温液化ガスの容積が容器内容積の $1/3$ 以上 $1/2$ 以下となるように充てんする。

6・9・3 侵入熱量の測定

侵入熱量による気化ガスの量の測定は、はかりあるいは流量計により行なう。

6・9・4 判定および再試験

合格基準は(13)式により侵入熱量を計算し、侵入熱量が $0.0005\text{Kcal}/\text{hr}\cdot{}^{\circ}\text{C}\cdot l$ (内容積が $1,000l$ をこえるものにあっては $0.002\text{Kcal}/\text{hr}\cdot{}^{\circ}\text{C}\cdot l$) 以下の場合を合格とする。

$$Q = \frac{Wq}{H \cdot \Delta t \cdot V} \quad (13)$$

ここに、 Q ：侵入熱量, $\text{Kcal}/\text{hr}\cdot{}^{\circ}\text{C}\cdot l$

W ：測定中の気化ガス量, kg

H ：測定時間, hr

Δt ：試験用低温液化ガスの沸点と外気との温度差, $^{\circ}\text{C}$

V : 容器の内容積, *l*

q : 試験用低温液化ガスの気化潜熱, Kcal/kg

試験用低温液化ガスの沸点および気化潜熱は第15表に示す値とする。

断熱性試験に不合格となった場合は断熱装置を修理または改造して再試験を行なうことができる。

第15表 試験用低温液化ガスの沸点と気化潜熱

ガスの種類	沸点, °C	気化潜熱, kcal/kg
液化チッ素	-196	48
液化酸素	-183	51
液化アルゴン	-186	38

7. 刻印および標示

7.1 刻印

容器検査に合格した容器の所有者が行なう刻印は、容器の厚肉の部分の見やすい箇所に、明瞭に、かつ、消えないようにつぎの事項についてその順序です。

- 1) 容器製造業者の名称またはその符号
- 2) 充てんすべきガスの名称
- 3) 容器の記号および番号
- 4) 内容積(記号V, 単位 l)
- 5) バルブおよび付属品(取りはずしのできるものに限る)を含まない質量(記号W, 単位 kg)
- 6) アセチレンガスを充てんする容器および超低温容器にあっては前号の質量にその容器の多孔質物および断熱材の質量をそれぞれ加えた質量(高圧ガス容器証明書では「風袋質量」という), (記号TW, 単位 kg)
- 7) 耐圧試験に合格した年月
- 8) 耐圧試験圧力(記号TP, 単位 kg/cm²)
- 9) 圧縮ガスを充てんする容器にあっては最高充てん圧力(記号FP, 単位 kg/cm²)
- 10) 内容積が500lをこえる容器にあっては、胴板の肉厚(記号t, 単位 mm)

ただし、刻印することが適当でない容器については、他の薄板に刻印したものとれないように容器の肩部その他見やすい箇所に溶接(容器を熱処理する以前にするものに限る)をし、はんだ付け、またはろう付けをしたものもってこれに代えることもできる。

断熱材を施した容器の刻印は、本体および断熱材の外装部の外面に行なうものとする。ただし、超低温容器本体にする刻印は風袋質量のものは省略するものとする。

なお、6)項の多孔質物とは、アセトンを浸潤させた多孔質物をいい、アセチレン容器の多孔質物をつめた者が容器所有者と異なるときの風袋質量の刻印は、容器所有者に当該容器を戻して行なうことを原則とするが、容器所有者の責任において多孔質物を詰めた者が代行することを妨げない。

7.2 表示

容器検査に合格した容器の所有者が行なう表示は充てんする高圧ガスの種類に応じて第16表に示す塗色をその容器の外面(断熱材で被覆してある容器にあってはその断熱材の外面)の見やすい箇所に、容器の表面積の1/10(内容積が1000 lをこえる容器にあっては1/2)以上について行ないかつ、充てんすべきガスの名称およびガス(可燃性ガスおよび毒性ガスに限る)の性質を示す文字(可燃性ガスは「燃」、毒性ガスは「毒」とする)を明示する。その他の種類の高圧ガスを充てんする容器にあってはネズミ色の塗色をその容器の外面の見やすい箇所に容器の表面積の1/10以上について行ない、かつ、充てんすべきガスの名称およびガス(可燃性ガスおよび毒性ガスに限る)の性質を示す文字を明示する。

第16表 表示

高圧ガスの種類	塗色の区分
酸素ガス	黒色
水素ガス	赤色
液化炭酸ガス	緑色
アセチレンガス	かづ色

ガスの性質を示す文字の「燃」の文字は赤色(水素ガスおよびアセチレンガスにあっては白色), 「毒」の文字は黒色とし、ガスの名称の文字は赤色(可燃性ガス以外のガス、水素ガスおよびアセチレンガスにあっては白色)とする。

また、これらの文字の大きさは、内容積が20l以上150l以下の容器にあっては5cm平方以上、150lをこえ1000l以下では7cm平方以上、1000lをこえる容器においては10cm平方以上とし、内容積が20l未満のものについてはこれに準じて行なうものとする。

なお、色のうち、かづ色についてはJIS Z8721による標準色票44または46を標準とし、ネズミ色については無彩色中灰色(三属性による表示N6またはN7)とする。

8. むすび

アルミニウム合金製高圧ガス容器に関する新しい法規について、容器の製造と検査の範囲に限って述べた。溶接容器、超低温容器などの分野でアルミニウム合金の需要の増加が望まれるので、本資料が参考となれば幸甚である。なお、鋼製容器の場合とかなり相違する点は6・6項の放射線検査であり、鋼製容器がJIS Z2341-1955金属材料の放射線透過試験方法の2、3級が合格基準であるのに対し、アルミニウム合金製の場合は軽金属協会の規格が採り入れられてある。また、5・2・1項の(2)式は薄肉円筒式であるが、鋼製容器では最大主ヒズミ説の計算式を用いている。

高压ガス保安協会の協会基準作成4-1委員会(容器保安規則関係)には軽金属協会から森田静泓軽金属協会業務

部長、簗田和之石川島播磨重工業技研・構造実験課長および著者の3名が参加し、また、軽金属溶接技術会設計委員会の御協力も頂いていることを付記する。

文 献

- 1) 深井、竹内、中村：住友軽金属技報、**5-2**(1964-4), 158
- 2) 深井、竹内、中村：高压ガス、**2-2**(1965-2), 130
- 3) 高压ガス保安協会：容器保安規則関係基準(1966-10-1)
- 4) 軽金属協会規格：LIS TZ1, LIS TW1~3

R84

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 8 No. 1 January 1967

シドニー市の教会屋上に230年間使用されていた銅板の調査

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

シドニー市の教会屋上に230年間使用されていた 銅板の調査

田 部 善 一*

1. 緒 言

Austral Bronze 社技師長の D. D. Stead 氏が昨年 6 月 17 日当社を来訪された際、シドニー市内の教会屋上の飾りに 230 年間使用されていた銅板の一片をいただいたので、その調査をおこなった。

2. 調 査

a) 外観状況

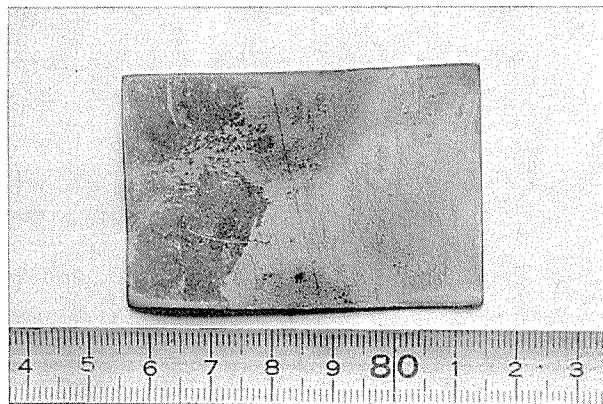


写真 1 外観状況 屋外側

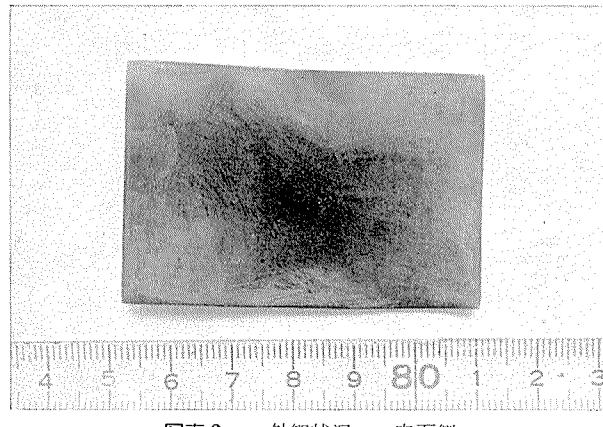


写真 2 外観状況 内面側

試料は約 6×5cm の一片で、屋外に暴露された側は黄緑色のスケールが付着していた。また内面に相当する側は黒色の薄いスケールが付着していた。

いずれの面も特に異状は認められなかった。

外観状況を写真 1 および写真 2 に示す。

b) 断面状況

断面状況は写真 3 および写真 4 に見られるように屋外に対する面は微細な肌荒れが認められた。内面に相当する



写真 4 断面顕微鏡組織 (×100)

第 1 表

試 料 の 組 成, %	
Cu	99.25
As	0.23
P	0.012
Fe	0.01
Zn	<0.01
Sn	<0.01
Pb	0.05~0.2
Bi	0.03~0.1
Ni	0.03
Al	0.01

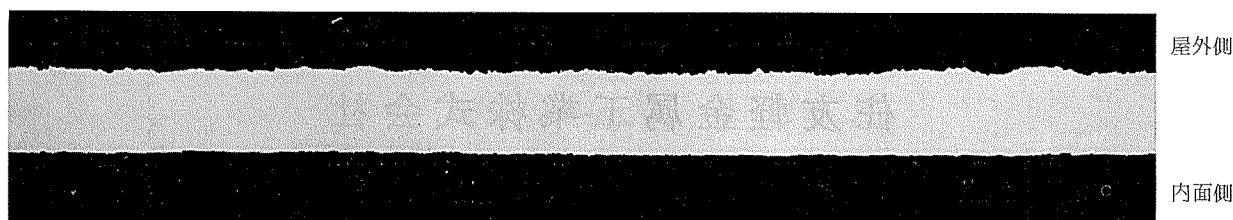


写真 3 断面状況 (×20)

* 研究部

側は比較的平滑であった。従って屋外側の肌荒れは大気中腐食によるものと思われるが、初期肉厚は不明であるので正確な肉厚減少はわからない。しかしながら肌荒れは 0.05 mm 程度であり、腐食速度も小さいものと思われる。

c) 化学成分

試料の化学分析をおこなった結果、第 1 表のようであった。

d) 水素脆化試験

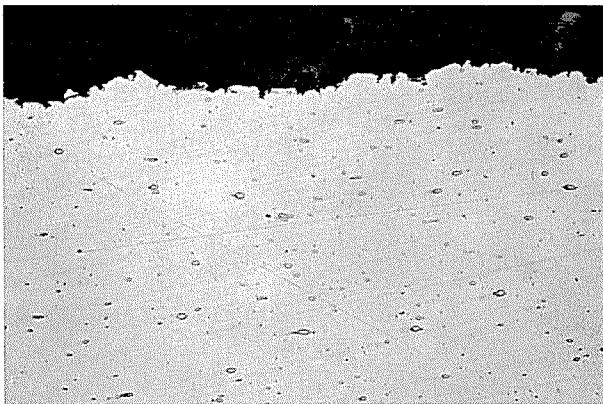


写真 5 断面状況 ($\times 100$)
水素脆化試験前 エッチ前

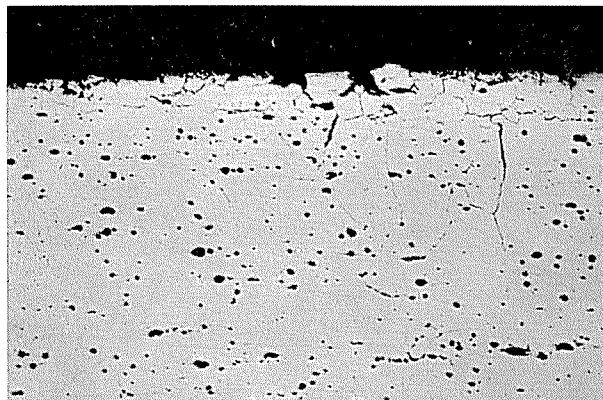


写真 6 断面状況 ($\times 100$)
水素脆化試験後 エッチ前

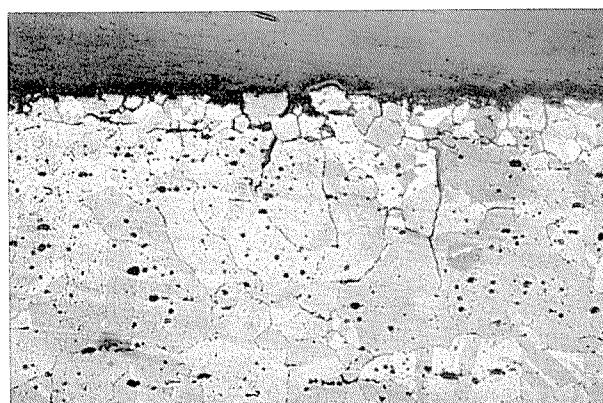


写真 7 断面状況 ($\times 100$)
同 エッチ後

この試料は写真 5 のごとく inclusion が多く、灰青色を示していた。これは Cu_2O であろうと考えられるので水素脆化試験をおこなった。試験は $750^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 水素気流中に放置した。試験後の断面状況は写真 6, 7 に示すように脆化が進行しており、試料に認められた inclusion は Cu_2O であろうと考えられ、 O_2 量は写真より判定して約 0.05% と考えられる。

e) カタサ試験

試料のカタサをピッカース (5kg) 硬度計で測定したところ、56.3~60.0 を示した。これはほぼ $\frac{1}{4}H$ 材に相当する。引張り試験は試料の大きさの都合でできなかつた。

f) 表面生成物の X 線回折

表面生成物の X 線回折をおこなった結果

1) 屋外側表面は主として $Cu_4SO_4(OH)_6$ で、これに微量の Cu_2O を含んでいた。

2) 内面は SiO_2 を主成分とし、少量の $Cu_4SO_4(OH)_6$, Cu_2O , $Cu_{1.96}S$, $Cu_3(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ …などを含んでいた。

3. ま と め

以上の結果をまとめると、

1) 試料は Pb を多く含んだ砒素銅に近い成分の反射炉精練せる銅であり、 Cu_2O を多く含んでいた。

2) 屋外に暴露された面には黄緑色のスケールが付着しており、主として $Cu_4SO_4(OH)_6$ であつて腐食生成物と考えられ、かすかな肌荒れが認められた。

また内面は黒色のうすいスケールが付着しており、主として SiO_2 であつて、ホコリなどの沈着物が主成分と考えられる。表面は平滑であった。

3) 粒界割れなどの異状はいずれの面にも認められず、屋外に暴露された面に 0.05mm 程度の肌荒れが認められたのみで、230 年の風雨に耐えてほとんど損傷をうけていなかつた。

R85

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 8 No. 1 January 1967

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度（その2）

竹内勝治

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET (8-1. 1)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

1) 2014-T6 押出棒 (高力アルミニウム合金1種)

第1表 化学成分

材質		化成分, %							
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn
2014-T6	JIS H4164	3.9~5.0	0.20~0.8	0.40~1.2	0.50~1.2	<1.0	<0.10	<0.15	<0.25
	試材	4.31	0.39	0.87	0.82	0.32	0.01	0.01	0.05

第2表 機械的性質

材質	寸法, mm ϕ	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,%			
2014-T6	20	505°C×1 hr 水冷後 175°C×12 hr 空冷	(>38) 48.4	(>45) 54.1	(—) 63.2	(>8) 12	(—) 20	(—) 143	(—) 83	(—) 1.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

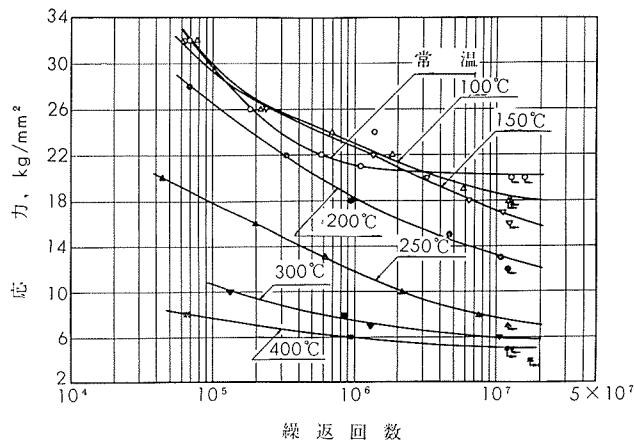
2) () 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第3表 高温疲労強度¹⁾

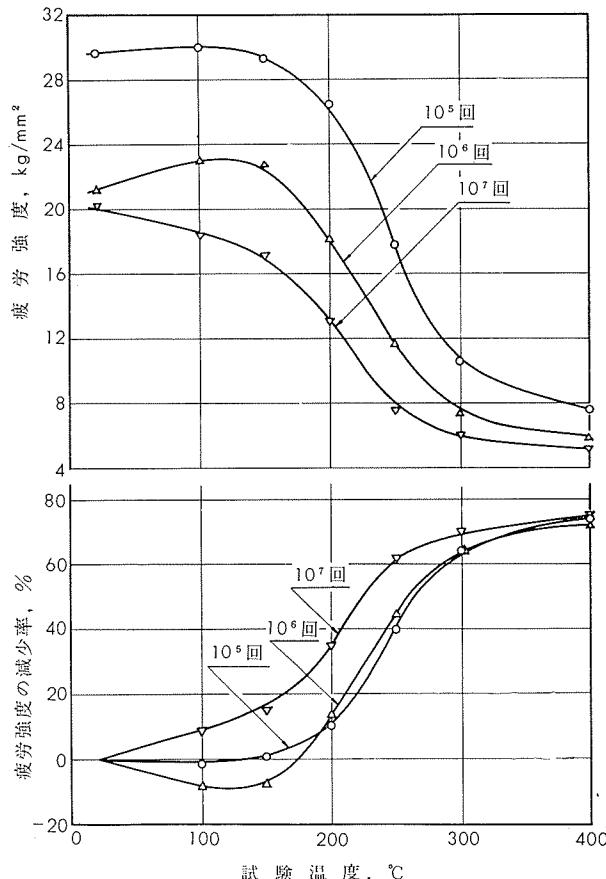
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	29.6	21.1	20.1	0
100	30.0	22.9	18.4	8.5
150	29.3	22.7	17.1	14.9
200	26.5	18.2	13.1	34.8
250	17.8	11.7	7.6	62.2
300	10.6	7.4	6.0	70.2
400	7.6	5.9	5.1	74.6

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第1図 2014-T6 押出棒のS-N曲線



第2図 2014-T6 押出棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.2)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

2) 2017-T4押出棒 (高力アルミニウム合金2種)

第4表 化学成分

材質	規格	化成分, %								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
2017-T4	JIS H4164	3.5~4.5	0.20~0.8	0.40~1.0	<0.8	<1.0	<0.10	—	<0.25	残
	試材	4.30	0.63	0.52	0.27	0.22	<0.01	0.01	0.03	残

第5表 機械的性質

材質	寸法, mm ϕ	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	引張強度, kg/mm ²	真破断強度, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30		
2017-T4	20	505°C×1 hr 水冷	(>22) 36.7	(>38) 53.6	(—) 64.6	(—) 16	(—) 18	(—) 110	(—) 72	(—) 5.9

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

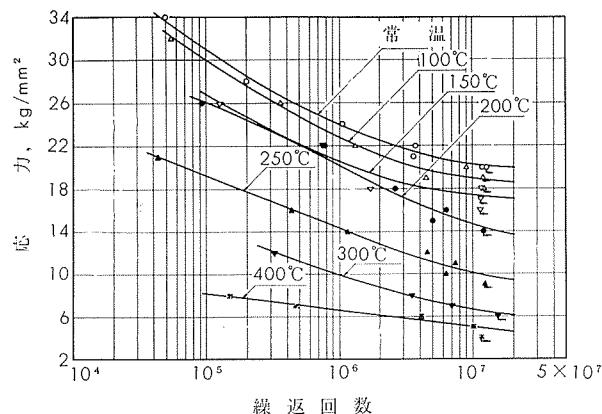
2) () 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第6表 高温疲労強度¹⁾

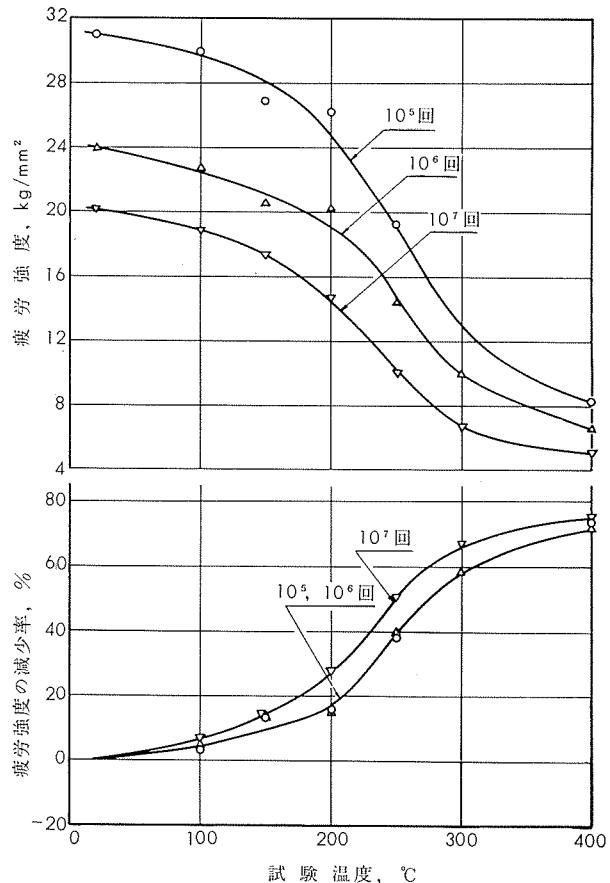
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回)
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	30.9	23.8	20.2	0
100	29.9	22.7	18.8	6.9
150	26.8	20.5	17.3	14.3
200	26.1	20.2	14.6	27.7
250	19.2	14.3	10.0	50.5
300	—	9.9	6.6	67.3
400	8.2	6.6	5.0	75.2

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第3図 2017-T4 押出棒のS-N曲線



第4図 2017-T4 押出棒の温度と疲労強度の関係

(昭和42年1月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.3)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

3) 2024-T4 押出棒 (高力アルミニウム合金4種)

第7表 化学成分

材質	JIS H4164	化 学 成 分, %							
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn
2024-T4	JIS H4164	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	<0.50	<0.50	<0.10	—	<0.25
	試 材	4.41	1.41	0.64	0.15	0.27	<0.01	0.01	0.04
		Al 残							

第8表 機械的性質

材質	寸法, mmφ	熱処理	引張性質 ¹⁾				カタサ		シャルビ一 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		
2024-T4	20	495°C×1 hr 水冷	(>27) 40.2	(>44) 57.5	(—) 69.1	(>12) 16	(—) 17	(—) 122	(—) 80	(—) 3.4

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) () 内は JIS H4164 の規格値を示す。

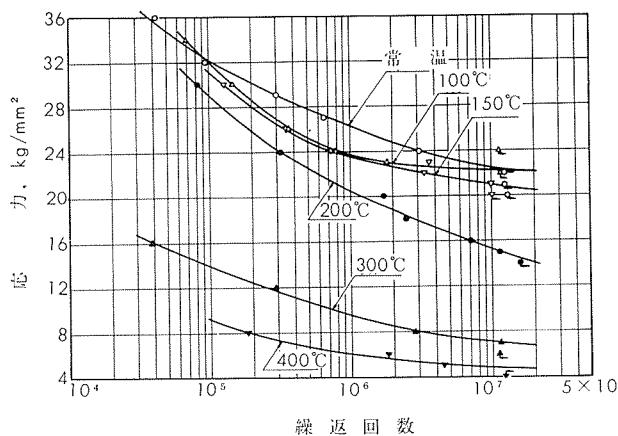
第9表 高温疲労強度¹⁾

試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	32.1	26.2	22.4	0
100	32.0	23.7	22.2	0.9
150	31.1	23.5	21.0	6.3
200	29.1	20.7	15.3	31.7
300	13.9	9.5	7.1	68.3
400	—	6.0	4.8	78.6

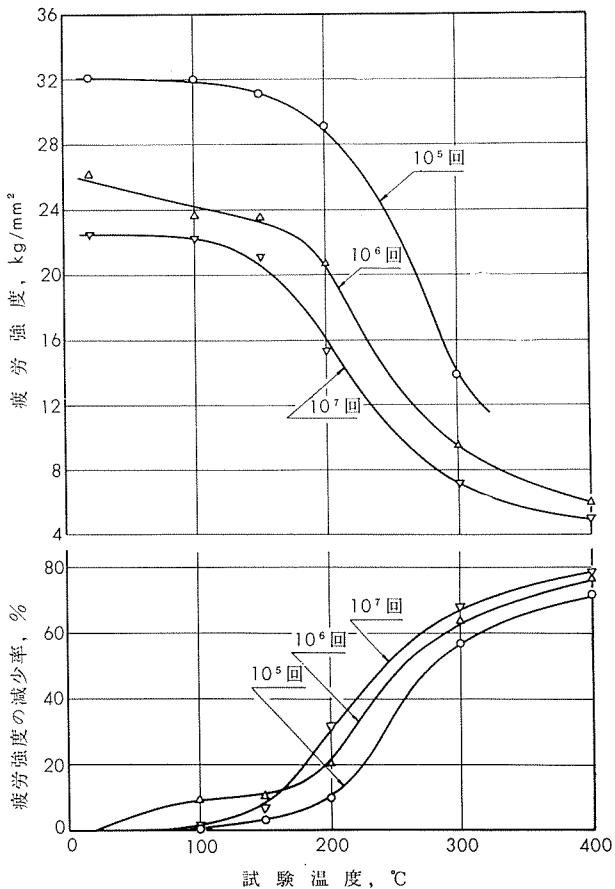
1) 高温小野式疲労試験機Ⅳ型 (3000 rpm) による。試験片直径は 8 mmφ。

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。

3) 本試材の常温の疲労強度 (10⁷回) 22.4 kg/mm² はやや高すぎるようと考えられる。



第5図 2024-T4 押出棒のS-N曲線



第6図 2024-T4 押出棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.4)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

4) 2025-T6 鍛造棒 (高力アルミニウム合金5種)

第10表 化学成分

材質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mn	Si	Mg	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
2025-T6	JIS H4131	3.9~5.0	0.4~1.2	0.5~1.2	<0.05	<1.0	<0.10	<0.15	<0.25	残
	試 材	4.32	0.76	0.72	0.008	0.35	<0.01	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⁾				力 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		
2025-T6	22	515°C×1 hr 湯冷後 170°C×12 hr 空冷	(>23) 24.8	(>38) 39.8	(—) 52.3	(>16) 18	(—) 25	(>100) 106	(—) 68	(—) 5.3

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

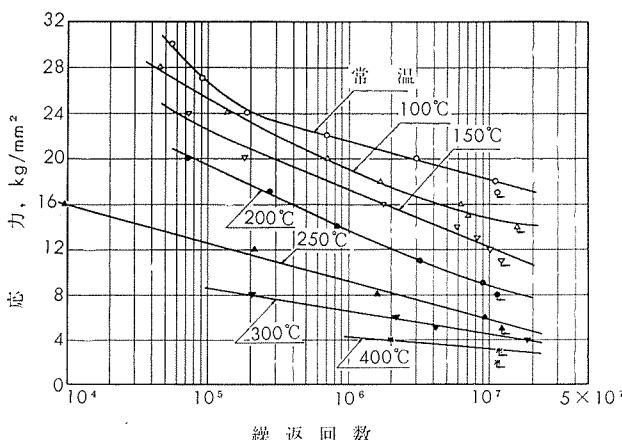
2) () 内は JIS H4131 の規格値を示す。

第12表 高温疲労强度¹⁾

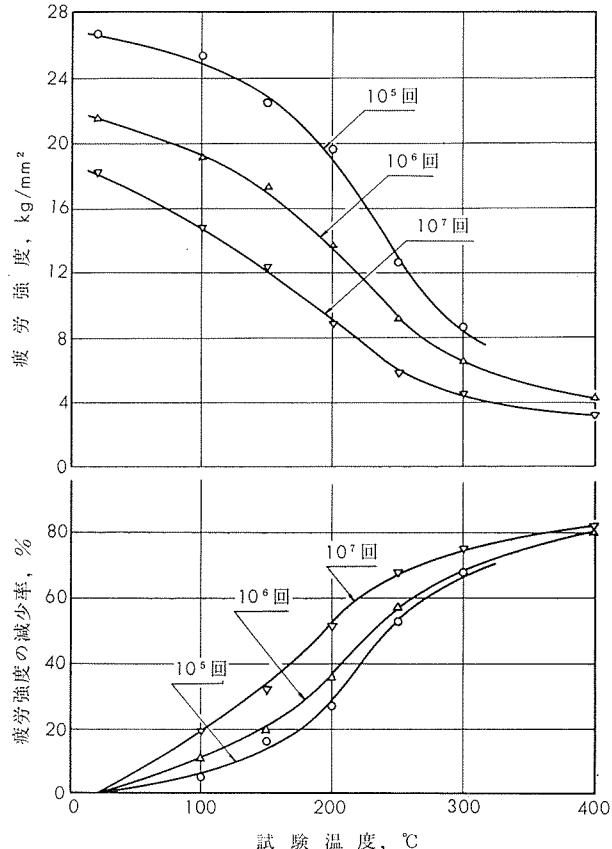
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	26.6	21.5	18.1	0
100	25.3	19.1	14.7	18.8
150	22.4	17.3	12.3	32.0
200	19.5	13.7	8.8	51.4
250	12.6	9.2	5.8	68.0
300	8.6	6.6	4.5	75.1
400	—	4.3	3.2	82.3

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第7図 2025-T6 鍛造棒のS-N曲線



第8図 2025-T6 鍛造棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.5)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

5) 5052-F 押出棒 (耐食アルミニウム合金1種)

第13表 化学成分

材質		化 学 成 分, %								
		Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
5052-F	JIS H4163	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.10	—	<0.10	残	
	試 材	2.48	0.24	0.01	0.09	0.25	0.01	0.02	0.02	残

第14表 機械的性質

材質	寸法, mm ϕ	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, Fスケール		
5052-F	20	(押出のまま)	(—)	(>18)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	14.8 ^{a)}
			13.0	22.2	44.2	28	65	53	53	

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

3) 破断せず。

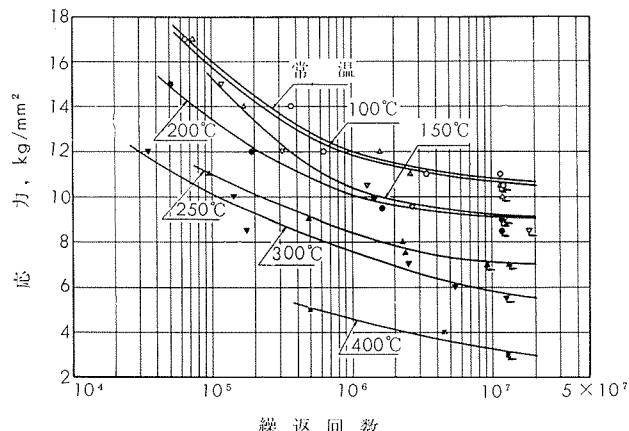
4) 本試材の高温引張性質は本誌, 7-3 (昭41-7), 61 参照。

第15表 高温疲労強度¹⁾

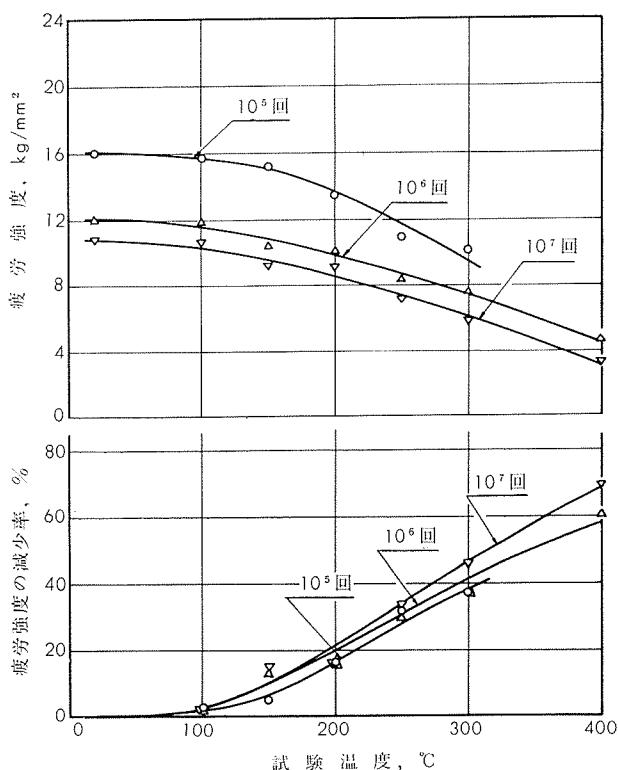
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	16.0	12.0	10.8	0
100	15.7	11.8	10.6	1.9
150	15.2	10.4	9.2	14.8
200	13.4	10.1	9.1	15.7
250	10.9	8.4	7.1	34.2
300	10.1	7.6	5.8	46.3
400	—	4.7	3.3	69.4

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第9図 5052-F 押出棒のS-N曲線



第10図 5052-F 押出棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.6)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度（その2）

6) 5056-F 押出棒（耐食アルミニウム合金2種）

第16表 化学成分

材質	規格	化 学 成 分, %							
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Al
5056-F	JIS H4163	4.5~5.6	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	残
	試材	4.88	0.10	0.11	0.03	0.09	0.19	0.01	残

第17表 機械的性質

材質	寸法, mmφ	熱処理	引張性質 ¹⁾				力 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, %,			
5056-F	20	(押出のまま)	(一) 15.2	(>25) 28.8	(一) 55.6	(一) 36	(一) 59	(一) 67	(一) 71	(一) 11.5

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

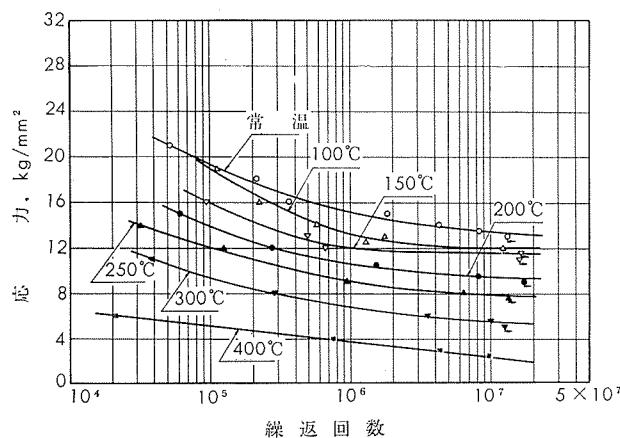
3) 本試材の高温引張性質は本誌, 7-3(昭41-7), 62 参照。

第18表 高温疲労強度¹⁾

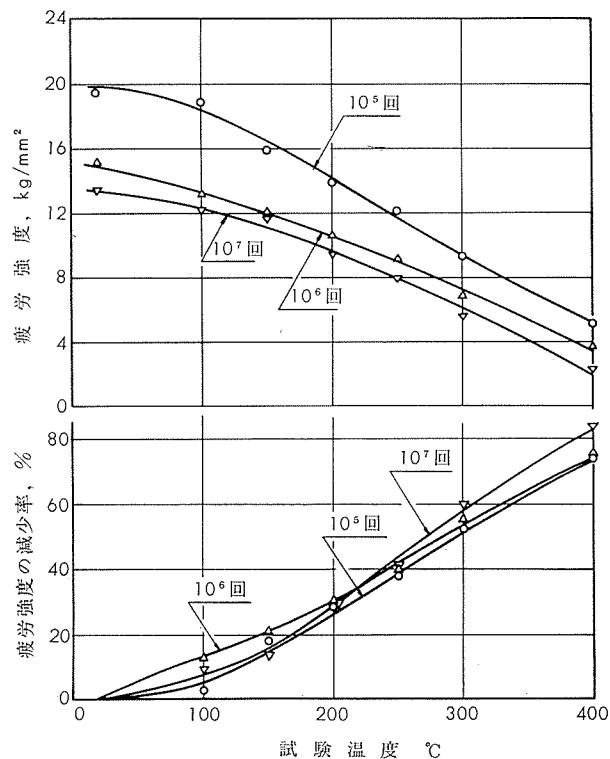
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度 の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	19.4	15.2	13.4	0
100	18.9	13.2	12.2	8.9
150	15.9	12.0	11.6	13.4
200	13.9	10.6	9.4	29.9
250	12.1	9.1	7.9	41.1
300	9.3	6.8	5.5	59.0
400	5.1	3.7	2.2	83.6

1) Krouse 型高速度高温疲労試験機 (3000 rpm) による。試験片直徑は 8 mmφ。

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第11図 5056-F 押出棒のS-N曲線



第12図 5056-F 押出棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.7)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

7) 5083-F 押出棒 (耐食アルミニウム合金7種)

第19表 化学成分

材質	規格	化 学 成 分, %							
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn
5083-F	JIS H4172	3.8~4.8	0.30~1.0	<0.50	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.10
	試 材	4.05	0.66	0.22	0.02	0.09	0.20	0.01	0.01

第20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, Fスケール	
5083-F	20	(押出のまま)	(>13) 24.3	(>27) 36.9	(→) 48.0	(>12) 16	(→) 31	(→) 75	(→) 81	(→) 9.7

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) () 内は JIS H4172 の規格値を示す。

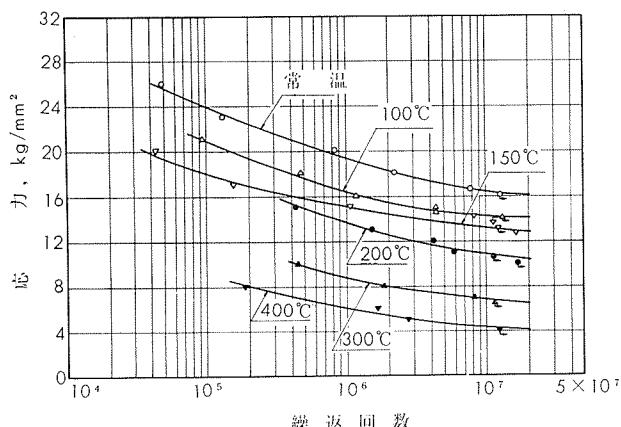
3) 本試材の高温引張性質は本誌, 7-3 (昭41-7), 66 参照。

第21表 高温疲労強度¹⁾

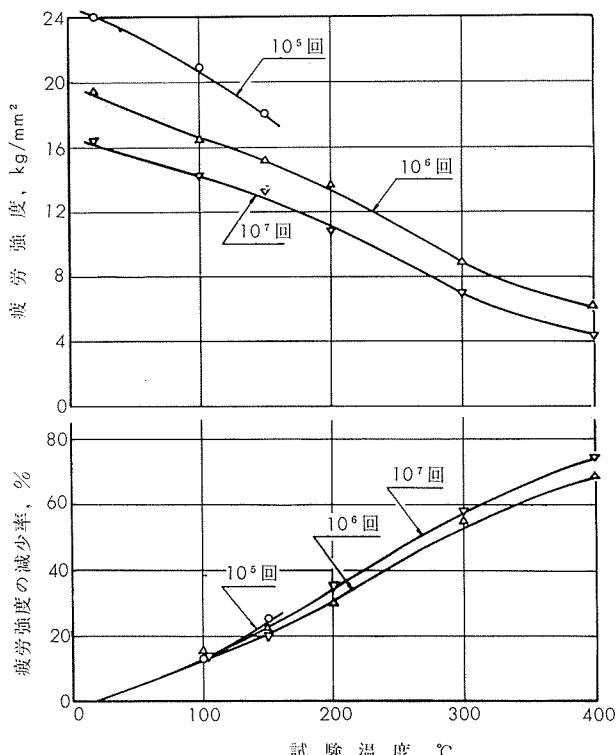
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	24.0	19.4	16.4	0
100	20.9	16.4	14.2	13.4
150	18.0	15.1	13.2	19.5
200	—	13.6	10.7	34.8
300	—	8.8	6.9	57.9
400	—	6.2	4.3	73.8

1) Krouse 型高速度高温疲労試験機 (3000 rpm) による。試験片直径は 8 mmφ。

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第13図 5083-F 押出棒のS-N曲線



第14図 5083-F 押出棒の温度と疲労強度の関係

TECHNICAL DATA SHEET (8-1.8)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

8) 5083-O 抽伸棒 (耐食アルミニウム合金7種)

第22表 化学成分

材質	規格	化成分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
5083-O	JIS H4172	3.8~4.8	0.30~1.0	<0.50	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.10	残
	試材	4.32	0.65	0.21	0.04	0.10	0.25	0.01	0.02	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		シャルビエ 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, Fスケール	
5083-O ²⁾	16.7	410°C×1 hr 空冷	(>13) 16.1	(>27) 33.5	(—) 54.5	(—) 27	(>12) 50	(—) 74	(—) 76	(—) —

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) () 内は JIS H4172 押出材の規格値を示す。

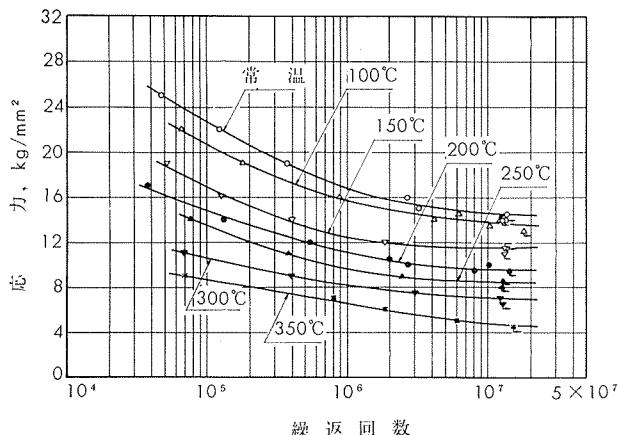
3) 30% 抽伸加工後焼鈍した。

第24表 高温疲労強度¹⁾

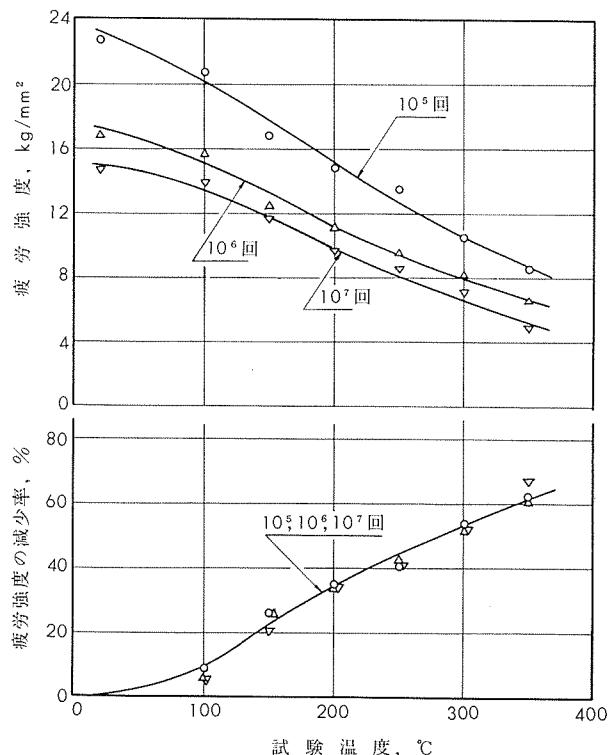
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁶ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	22.7	16.8	14.6	0
100	20.7	15.7	13.8	5.5
150	16.8	12.4	11.6	20.5
200	14.8	11.1	9.6	34.2
250	13.5	9.6	8.5	41.8
300	10.5	8.2	7.1	51.4
400	8.6	6.6	4.8	67.1

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第15図 5083-O 抽伸棒のS-N曲線



第16図 5083-O 抽伸棒の温度と疲労強度の関係



TECHNICAL DATA SHEET (8-1.9)

アルミニウム合金展伸材の高温疲労強度 (その2)

9) 6061-T4 押出棒 (耐食アルミニウム合金4種)

第25表 化学成分

材質	規格	化 学 成 分, %							
		Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Mn	Ti	Zn
6061-T4	JIS H4163	0.8~1.2	0.40~0.8	0.15~0.40	0.15~0.35	<0.7	<0.15	—	<0.25
	試材	1.06	0.60	0.27	0.26	0.28	0.02	0.04	0.02
									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 ブリネル, 10/500/30	シヤルピ一 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,%			
6061-T4	18	520°C×1 hr 水冷	(>11) 12.3	(>18) 24.3	(—) 45.3	(>16) 33	(—) 57	(—) 61	(—) 67	(—) 6.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

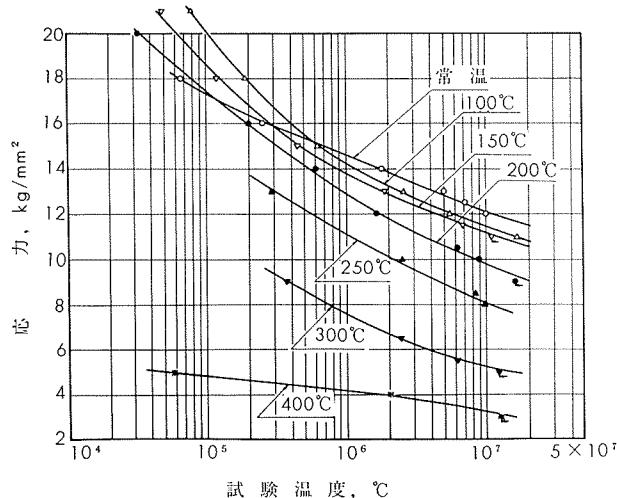
2) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

第27表 高温疲労強度¹⁾

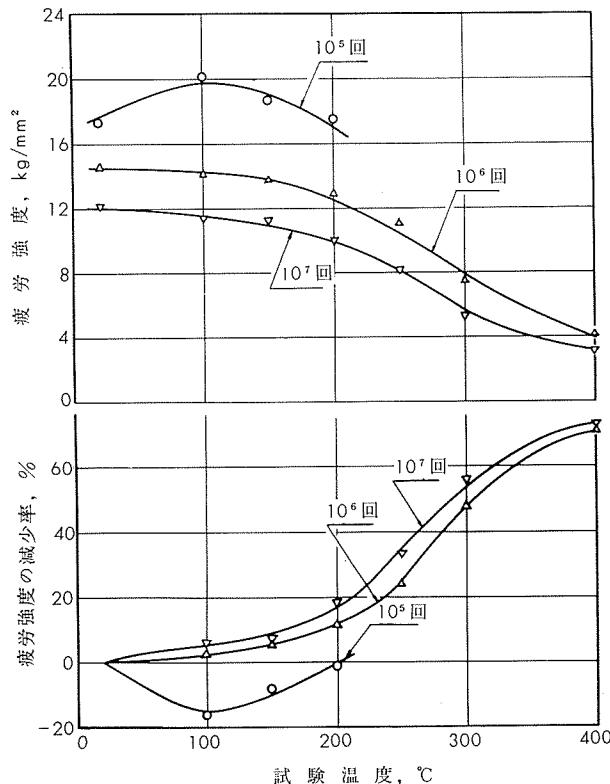
試験温度, °C	疲労強度, kg/mm ²			疲労強度の減少率 (10 ⁷ 回), %
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
常温	17.3	14.6	12.1	0
100	20.1	14.2	11.4	5.8
150	18.7	13.8	11.2	7.5
200	17.5	12.9	9.9	18.2
250	—	11.1	8.1	33.1
300	—	7.5	5.3	56.2
400	—	4.2	3.2	73.6

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

2) 実験は試験片が所要温度に到達後 1 hr 無負荷運転した後、負荷した。



第17図 6061-T4 押出棒のS-N曲線



第18図 6061-T4押出棒の温度と疲労強度の関係