

P

206

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 3 JUL., 1970

論 文

復水器管の腐食におよぼすスポンジボール洗浄の影響（第1報）

清浄海水による腐食について

佐藤史郎 永田公二 小木曾昭夫

住友軽金属工業株式会社

論 文

復水器管の腐食におよぼすスポンジボール洗浄の影響

Rep. 1 清浄海水による腐食について

佐 藤 史 郎* 永 田 公 二** 小 木 曾 昭 夫**

Effect of Sponge Ball Cleaning on the Corrosion of Condenser Tubes

Rep. 1 Corrosion by Clean Sea Water

by Shiro Sato, Koji Nagata, and Akio Ogiso

Sponge ball cleaning unit for condenser tubes developed by Ludwing Taprogge is widely used in many Japanese power plant for its high performance of removing the deposit in the tubes.

Recently, the possibility of attack on condenser tubes by circulating rubber sponge balls was suggested from careful observations and discussions on the corrosion troubles of condenser tubes. For example, the condenser tubes of Sakai-ko Power Station of Kansai Electric Co. suffered from the widespread corrosion and it seems likely that this corrosion was due to the damaging action of sponge ball to the protective film of condenser tubes.

In order to make clear the effect of sponge ball cleaning on the corrosion of condenser tubes, the experiments were made during Feb. to Aug. 1969 at Chita Marine Laboratory in Chita Power Station of Chubu Electric Co. and during Sep. 1969~Mar. 1970 at Sakai-ko Power Station of Kansai Electric Company.

The results are indicated as follows;

- (1) Sponge ball cleaning plays the important role on the development of impingement attack which is analogous to that observed on the condenser tubes with continuous operation of sponge ball cleaning unit.
- (2) Impingement attack by sponge ball cleaning can be prevented by injection of a minor amount of ferrous ion into sea water, if the interval of cleaning is not long enough to allow the perfect removal of protective film.
- (3) AP3 Bronze is more resistant than Albrac (modified aluminum brass) and AP2 Bronze against the attack by sponge ball cleaning.
- (4) From the view point of the most effective maintenance for condenser tubes, it is recommended that a minor amount of ferrous ion should be injected to build up the protective film on the tube surface for corrosion prevention and, at the same time, the time for sponge ball cleaning should be kept as short as possible provided the heat transfer rate is sufficient.

1. 緒 言

近年復水器管の内面洗浄に、西独タプログ社によって開発されたスポンジボールによる自動洗浄法を採用している火力発電所がかなり多い。この方法は熱交換器の全負荷での稼動中に連続して管内面の洗浄をおこなうことができる点で画期的なものである。原理を示せば Fig. 1 のようであって、管の内径より約10%大きい直径のゴム製のスポンジボールが、冷却水によって運ばれて熱交換器管の内面側

を通過するときに管内面の洗浄をおこなうものである。管内を通過したスポンジボールは、ボール回収用のストレーナーによって回収され、ポンプを経て再び循環使用される。また管内面の付着物が硬質のものであるときには掃除効果を高めるためにスポンジの外面にカーボランダムなどの研磨材を帯状に付着させたボール (abrasive ball) の用いられることがある。そしてこの方式が熱交換器管の伝熱性能の低下を防止するための対策として、きわめて有効であることはその使用実績において立証されており、疑う余地がない。

* 研究部 工学博士

** 研究部

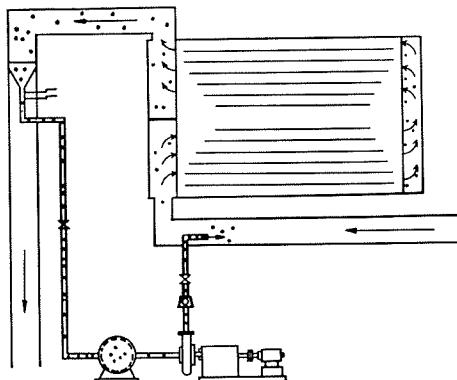


Fig. 1 Schematic diagram of Taprogge's sponge ball cleaning system.

一方、このスポンジボールによる内面洗浄と管の腐食との関係に関してはほとんど明らかにされていない。

Gilbert¹⁾は汚染海水による復水器管の腐食対策としてスポンジボールによる有害堆積物の除去が有効であろうことを示唆しているが、具体的な検討が加えられた様子はみられない。

Photo. 1 はたまたまカーボランダムボールを過度に使用したことが原因となって生じた全面または溝状の損傷を示すものであり、本事例においてはカーボランダムの粉末による摩耗作用によって管に損傷が生じたものと考えられ

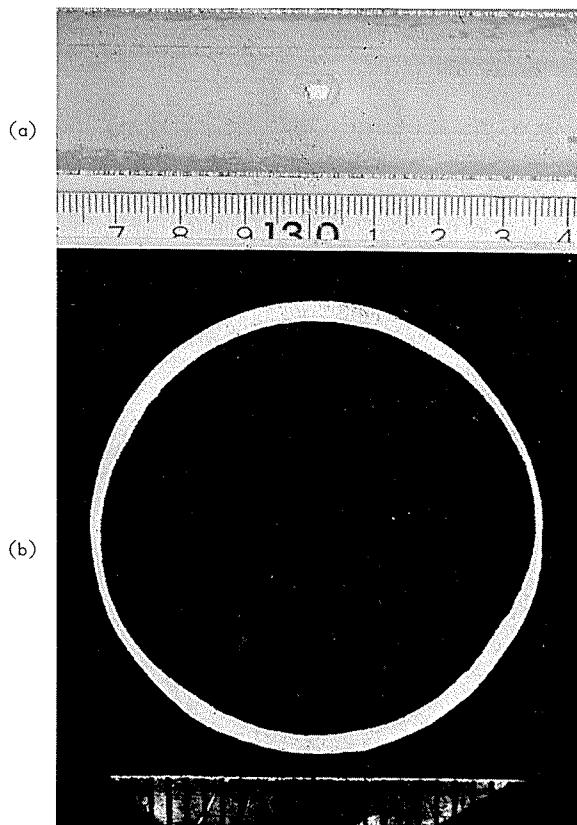


Photo. 1 Example of a condenser tube attacked by abrasive ball.

- (a) Attacked tube of aluminum brass.
- (b) Circumferential cross section.

た。しかしながらゴムのみからできたスポンジボールによる管内面腐食への影響に関しては、従来実機における事故例の報告もなく、十分な検討もおこなわれていなかった。このことはスポンジボール洗浄の実施が管の腐食防止対策上十分な効果を発揮することが必ずしも期待できないまでも、弊害をもたらすことは皆無であるとの見方がとられたためである。

このような状況下において、ごく最近、平當時にはほぼ清浄とみなされる海水を冷却水として使用している関西電力(神戸港発電所の3基の復水器管(AP2プロンズ)の多くに Photo. 2 に示すような斑紋状あるいはモザイク模様

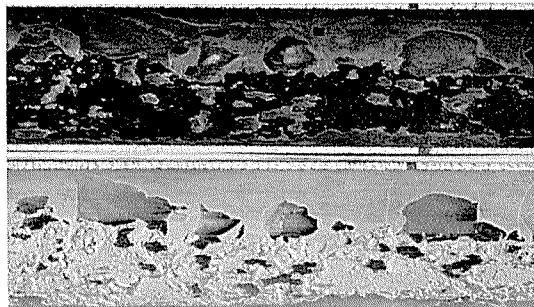


Photo. 2 Example of condenser tube attacked under continuous operation of sponge ball cleaning unit. (above: scale unremoved, below: scale removed)

状の侵食形態をもった局部的な激しい腐食が生じた。種々の検討が加えられた結果、その形態からみて腐食はスポンジボールによって管の保護スケールが剥奪されたことが原因で生じた潰食のように推察された。

そこで、このスポンジボールによる管内面の洗浄と潰食発生との関係を解明するため、まず、中部電力株式会社殿の御賛同を得て知多火力発電所構内の臨海腐食試験室において、スポンジボール洗浄と復水器管の腐食の関係に関する簡単な通水腐食試験を予備試験としておこなった。その結果、スポンジボールによる復水器管の洗浄が管の腐食に対して大きな影響を与えるものであることがわかった。そして、このことについて更に詳細に検討するため中部電力株式会社殿および関西電力株式会社殿の御援助を得て、それぞれ知多火力発電所構内臨海腐食試験室および神戸港発電所構内にスポンジボール洗浄装置をつけたモデルコンデンサーを設置し、これによる通水腐食試験をおこなってきたので、これらの結果について報告する。

なお、本報は海水が清浄な場合におけるスポンジボール洗浄の影響についてのものであり、現在ひきつづいて海水が汚染している場合におけるスポンジボール洗浄の影響について試験をおこなっているので、その結果については後報する。

2. 知多臨海腐食試験室における予備通水腐食試験とその結果

2.1 供試管

復水器管材として最も一般的な寸法 $25.4\phi \times 1.245t$, の AP2 ブロンズおよびアルブラックの未使用管（新管といふ）ならびに堺港発電所 6 号機復水器で使用済みの AP2 ブロンズ管で潰食の生じている管（旧管といふ）を試験に供した。AP2 ブロンズ旧管は内面無処理（抜管のまま：旧管-1）とクエン酸洗浄による洗浄処理（内面付着物を除去：旧管-2）の 2 種の表面状態で、新管はいずれも製品面で試験した。各試験管の長さは 500mm, 裁割り状態とし、これを管状に復して外面側をビニールテープで固定したうえにヒシチューブでしっかりと包んだ。

なお、AP2 ブロンズ旧管はこの試験において内面の状態がどのように変るかを見るために提供されたものである。これらの管は予め試験前に一部を写真によって記録しておき試験後のそれと対比させることにした。

2・2 試験条件

スポンジボールによる洗浄の有無、 Fe^{++} イオン注入の有無ならびに材質の 3 つの要因に関して 6 ヶ月間（昭和 44 年 1 月 7 日～同年 7 月 3 日）の通水腐食試験をおこなった。各要因とその水準を Table 1 に示す。

Table 1 Condition for preliminary corrosion test.

Mark	Factors	Condition	
		A ₁	None
A	Sponge ball cleaning	A ₂	(1ball/1h) \times (8h/day)
		B ₁	None
B	Injection of FeSO_4	B ₂	Injection of 0.03ppm Fe^{++}
		C ₁₋₁	AP2 Bronze * (new)
	Specimens	C ₁₋₂	AP2 Bronze (used, scale unremoved)
		C ₁₋₃	AP2 Bronze (used, scale removed)
		C ₂	Albrac * (new)

* AP2 Bronze: Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si

Albrac: Cu-20%Zn-2%Al-0.3%Si-0.05%As

試験に使用した海水は伊勢湾の海水で、管内流速は 2m/sec とし毎日 1 回流速をチェックした。また塩素処理は試験管の放水口における残留量が 0.1ppm になるようにして連続処理をおこなった。スポンジボールはタブロゲ社製 26mm ϕ の中硬質ボールを使用した。使用したスポンジボールを Photo. 3 に示す。

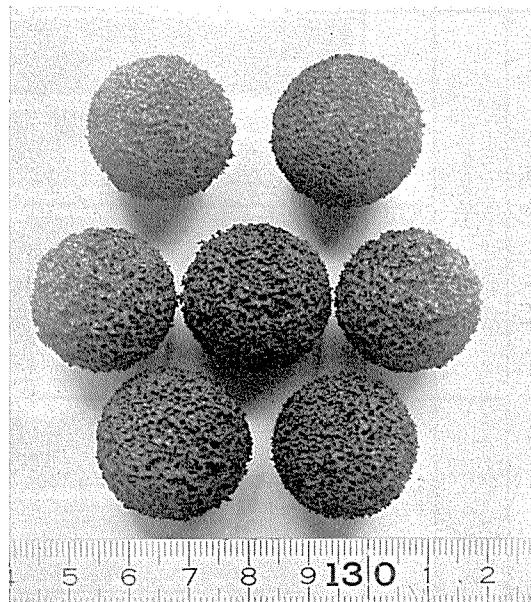


Photo. 3 Sponge ball used at Model Condenser.

なお、海水の分析結果は Table 2 のようであり、これによると 1 月 7 日から 7 月 3 日にわたる本試験期間中の海水はほとんど清浄であり異常はみられなかった。

2・3 試験装置

海水はポンプによって汲み揚げ、分岐管によって 2 分割し一方だけに Fe^{++} イオンを注入、他の方は無注入として、更にそれを 2 分割し各一方だけにスポンジボールを通した。スポンジボールは、試験管より約 300mm 上流側の配管に、垂直に取付けた約 500mm 高さの分岐管の上端から塩ビの棒切れで導水部まで人工的に押込んで試験管

Table 2 Water analysis in 1969 at Chita marine laboratory.

Sampling date	Jan. 18 '69	Feb. 13 '69	Mar. 14 '69	Apr. 4 '69	Apr. 18 '69	May. 9 '69	May. 23 '69	Jun. 6 '69	Jun. 20 '69	Jul. 4 '69	Jul. 11 '69	Jul. 18 '69	Jul. 25 '69	Aug. 1 '69	Aug. 14 '69	Sep. 5 '69
Temperature (°C)	9.5	10.7	10.6	11.0	14.0	18.3	20.0	20.0	22.2	22.7	20.5	24.6	25.0	23.0	25.6	26.6
pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.4	8.2	8.0	7.9	8.0	7.2	8.5	8.1	7.9	8.3	8.2
Relative conductivity ($\mu\text{m}/\text{cm}$)	48,350	48,470	48,620	44,810	39,790	43,640	45,450	45,330	44,950	26,580	4,990	12,060	29,560	42,700	36,580	39,960
Oxygen demand (ppm)	3.9	3.1	3.4	3.3	1.5	6.7	6.9	4.6	5.8	3.7	2.7	5.5	5.9	3.7	7.0	6.1
Dissolved oxygen (ppm)	7.72	6.21	6.84	7.59	8.58	10.30	9.94	4.92	5.23	6.51	7.24	9.70	7.79	3.26	—	7.07
Chlorine ion (ppm)	17,960	18,130	17,950	16,830	14,290	16,650	16,730	16,660	16,040	8,790	1,430	3,830	10,040	15,240	14,700	14,260
Ammonium ion (ppm)	0.2	Tr	Tr	0.1	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	0.1	0.1	Tr	Tr
Nitrous ion (ppm)	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr								
Sulfur ion (ppm)	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
Manganese ion (ppm)	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	Tr	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
Iron ion (ppm)	0.03	0.04	0.09	0.09	0.20	0.07	0.08	0.10	0.11	0.22	0.44	0.17	0.14	0.11	0.13	0.14
Turbidity	3	2	5	5	13	12	13	4	9	12	25	21	15	8	18	12

内を通過させた。試験管を通過したスポンジボールは放水部の籠で回収した。なお試験管はそれぞれの試験条件ごとにビニール管で直列に接続した。また導水部は總て塩ビ管を使用しており、配管系統には Fe 分の溶出するところは

全く存在しない。

2・4 結 果

通水を停止したのち試験管を包んでいたヒシチューブやビニールテープを取り除き、管を裁断り状に戻して内面の

Fe ⁺⁺	Mark	Inner surface (above: scale unremoved) (below: scale removed)	Longitudinal cross section
Sponge ball cleaning: $\left(\frac{1\text{ball}}{\text{h}} \right) \times \left(\frac{8\text{h}}{\text{day}} \right)$	None	C ₁₋₁	
		C ₂	
	0.03 ppm	C ₁₋₁	
		C ₂	
	None	C ₁₋₁	
		C ₂	
	0.03 ppm	C ₁₋₁	
		C ₂	

Photo. 4 Inner surfaces and cross sections of new tubes after corrosion test, in preliminary corrosion test.

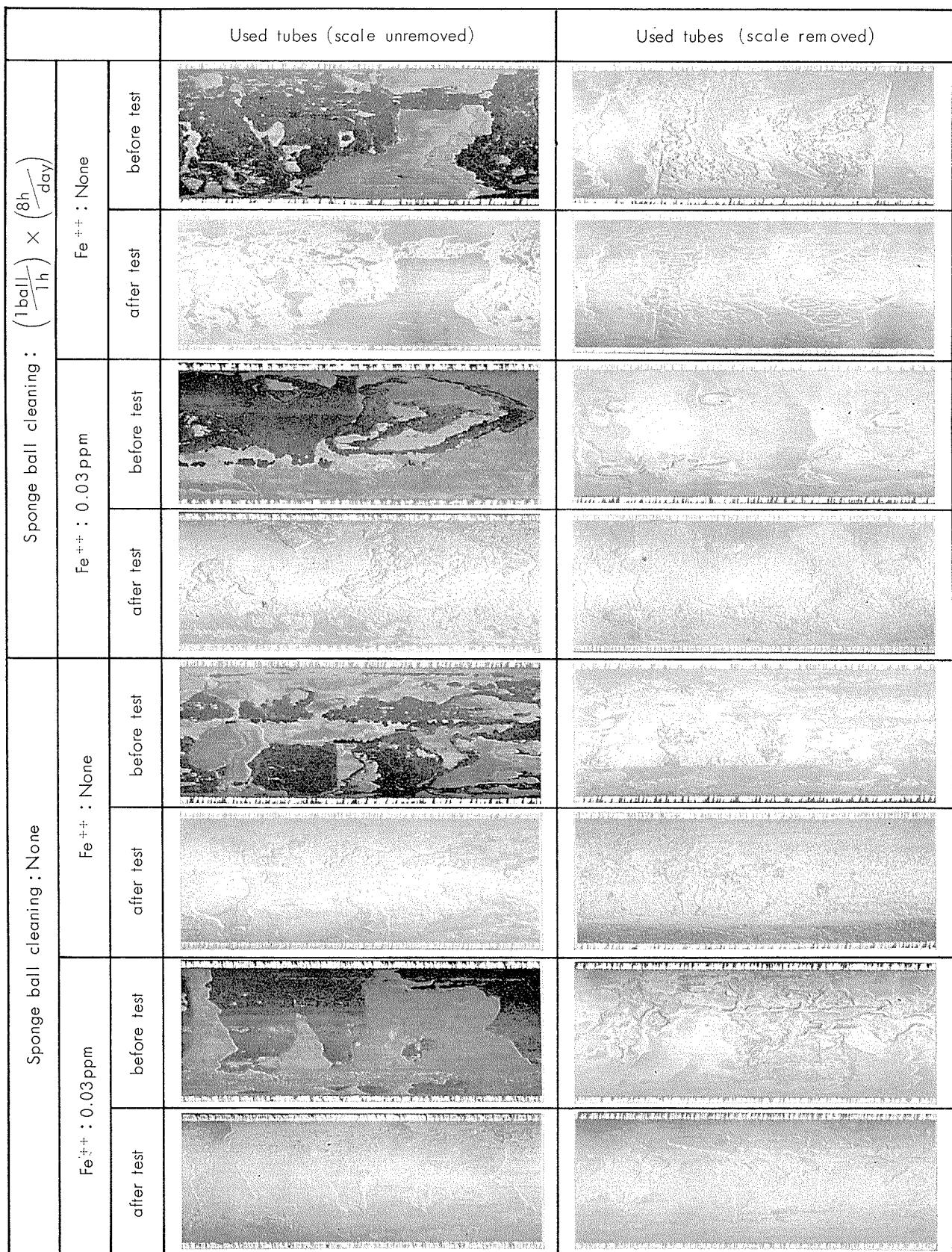


Photo. 5 Comparison of inner surfaces before and after the corrosion test in preliminary corrosion test showing the effect of sponge ball cleaning and injection of ferrous ion. These tubes were used at Sakai-ko power station for 1 year and then tested at Chita martine lab. on the condition of scale unremoved and removed.

腐食状況を調査した。新管に関する管内面の腐食状況を Photo. 4 に、旧管に関するそれを Photo. 5 に示した。

2・4・1 腐食状況

(1) スポンジボール洗浄管

a) Fe⁺⁺イオン無注入管 (A₂B₁)

AP2 ブロンズ、アルブラックの両新管ならびに試験前に内面付着物が除去されていた AP2 ブロンズ旧管(旧一2)の内面には付着物が全くみられなかった。実機から抜管されたままの内面状態で試験された AP2 ブロンズ旧管(旧一1)は試験前より付着物のみとめられる範囲がやや減少した。そして両新管にはかなり顕著な潰食が発生し、また旧管も試験前より潰食による侵食が一段と進行したようにみられた。両新管の侵食形態はやや異なっており、AP2 ブロンズ管は斑紋状に潰食痕が密在するのがみられ、その状態は本試験実施の発端となった堺港発電所復水器管の侵食形態とほぼ同様であった。アルブラック管は全域にわたってほぼ均一な層状の侵食を受けた。この両管の最大侵食深さは前者が 0.09mm、後者が 0.05mm であった。

b) Fe⁺⁺イオン注入管 (A₂B₂)

いずれの管も Fe⁺⁺イオンの注入によるものとみられる茶褐色を呈した薄膜状の付着物によって全域が被覆されており、AP2 ブロンズおよびアルブラックの両新管はどのような腐食痕も存在しなかった。一方 AP2 ブロンズの両旧管も試験前と同様な侵食状況を示しており、当試験において潰食あるいは腐食の生じた形跡は全くみとめられない。

(2) スポンジボール非洗浄管

a) Fe⁺⁺イオン無注入管 (A₁B₁)

いずれの管も全域に淡褐色の付着物がごく僅かに付着しており、AP2 ブロンズおよびアルブラックの両新管にはどのような腐食痕もみとめられなかった。AP2 ブロンズの両旧管も一部に若干腐食が進行しているようにみられるところもあったが、試験前とほぼ同じ侵食状況を示しており、本試験において潰食の発生あるいは進行した形跡はみられ

ない。

b) Fe⁺⁺イオン注入管 (A₁B₂)

いずれの管も Fe⁺⁺イオンの注入によるものとみられる茶色を呈した軟らかい付着物によって全域が被覆されており、AP2 ブロンズおよびアルブラックの両新管にはどのような腐食痕もみられなかった。AP2 ブロンズの両旧管も試験前と同様な侵食状況を呈しており、本試験においては潰食あるいは腐食は全く生じなかった。

2・4・2 腐食量ならびに内面付着物量

試験前後の試験管の重量差から腐食量ならびに内面の付着物量を求めた。結果は Table 3 のようであり、管の腐食量は今までにみてきた結果と似通ったものが得られた。すなわち腐食量は Fe⁺⁺イオン無注入でスponジボール洗浄管 (A₂B₁) が最も多く、Fe⁺⁺イオン無注入でスponジボール非洗浄管 (A₁B₁) がこれに次いだ。Fe⁺⁺イオン注入下ではスponジボール洗浄の有無による腐食量の差がほとんどなく、これらの腐食量が最も少なかった。一方内面付着物はスponジボール洗浄の実施により減少し、例えば Fe⁺⁺イオン注入下ではスponジボール洗浄実施により内面付着物量は 21~27% 減少した。なお、同表中の AP2 ブロンズ旧管一の値は管に試験前から付着物が存在しているので、腐食量、内面付着物量とも確かなものではない。

2・4・3 腐食深さに関する解析

新管の腐食率に関する要因として、A : スponジボール洗浄、B : Fe⁺⁺イオンの注入、C : 材質の 3つを探り上げ分散分析を実施した結果を Table 4 に示し、ヒストグラムを Fig. 2 に示した。なお、ここで AP2 ブロンズ新管 (A₁B₁C₁₋₁) を除く各管の腐食はほぼ全面均一に生じているようにみられたので、腐食率として重量減少から換算した平均腐食率 (mm/year) を用い、AP2 ブロンズ新管 (A₁B₁C₁₋₁) のみは斑紋状の腐食が生じたのでダイヤルゲージで測定した最大腐食深さに基づく最大腐食率を用いた。

Table 3 Determination of the corrosion loss and the scale on the inner surfaces of tested tubes in preliminary corrosion test.

Sponge ball	Fe ⁺⁺	Alloy	AP2 Bronze C ₁			New Albrac tube C ₂
			New tube C ₁₋₁	Used tube (scale unremoved) C ₁₋₂	Used tube (scale removed) C ₁₋₃	
(1ball/1h) × (8h/day); A ₂	None; B ₁	Scale (mg/cm ²)	—	—	—	—
		Corrosion loss (mg/cm ²)	25.9	46.1	57.3	48.6
		Corrosion rate (mm/year)	0.06	0.11	0.13	0.12
	0.03ppm; B ₂	Scale (mg/cm ²)	3.3	6.5	3.9	3.7
		Corrosion loss (mg/cm ²)	3.9	19.0	20.1	1.4
		Corrosion rate (mm/year)	0.01	0.04	0.05	0.00
None; A ₁	None; B ₁	Scale (mg/cm ²)	1.8	5.3	2.2	1.7
		Corrosion loss (mg/cm ²)	9.5	24.7	30.0	10.6
		Corrosion rate (mm/year)	0.02	0.06	0.07	0.03
	0.03ppm; B ₂	Scale (mg/cm ²)	4.5	7.4	6.1	4.6
		Corrosion loss (mg/cm ²)	6.5	9.9	6.8	3.7
		Corrosion rate (mm/year)	0.02	0.02	0.02	0.01

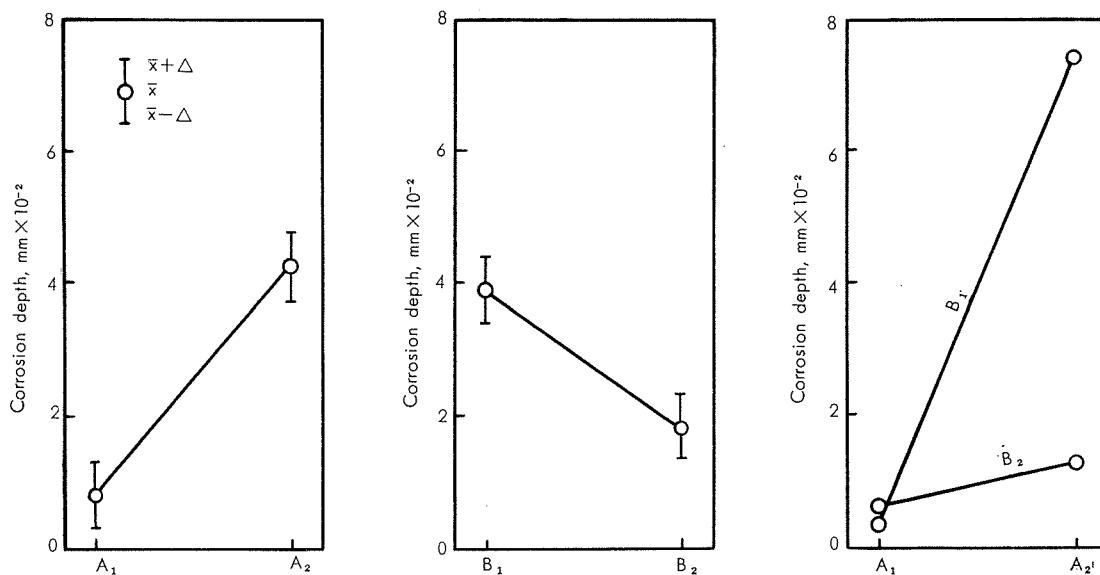


Fig. 2 Graphic representaion of variance analysis on corrosion depth of the tubes in preliminary corrosion test.

$$\Delta = \sqrt{F(1, \phi_e : \alpha)} \frac{V_e}{n}$$

A₁; Ball cleaning : None

A₂; Ball cleaning : (1 ball/1 h) × (8 h/day)

B₁; Fe⁺⁺: None

B₂; Fe⁺⁺: 0.03 ppm Continuous

Table 4 Analysis of variance on the corrosion depth in preliminary corrosion test.

Factors	S	ϕ	V	F_0
A	0.00170	1	0.00170	11.59 *
B	0.00284	1	0.00284	19.35 *
A × B	0.00203	1	0.00203	13.84 *
e	0.00059	4	0.00015	

A : Sponge ball

B : Fe⁺⁺

× : Interaction

S : Sum of square

V : Mean of square

F_0 : Variance ratio

* : Confidence limit 95%

分散分析の結果によれば、3要因の主効果としてはスポンジボール洗浄およびFe⁺⁺イオンが、交互作用としてはスポンジボール洗浄とFe⁺⁺イオンが5%の危険率で有意と検定された。また材質に関しては主効果、交互作用ともみとめられなかった。

2・5 まとめ

以上の試験結果をまとめると次のようである。

(1) AP2ブロンズ、アルブラックの両管ともスポンジボール洗浄で潰食が生じた。両管の潰食形態は若干相違しておりアルブラックはほぼ全域にわたって層状に侵食されたが、AP2ブロンズは堺港発電所の復水器管に生じたものとほぼ同様の斑紋状の侵食を受けた。また堺港発電所において使用済みのAP2ブロンズはスポンジボール洗浄によって潰食が一段と進行した。

(2) Fe⁺⁺イオンの注入（本試験では0.03ppm連続注入）は、スポンジボール洗浄の有無に関係なくAP2ブロンズ、アルブラックの両管の防食に効果的であった。

(3) 腐食率に関する分散分析検定結果では、主効果としてスポンジボール洗浄ならびにFe⁺⁺イオンが、交互作用としては両者の作用が有意とみられた。

(4) スポンジボール洗浄の実施は、本試験における洗浄頻度（8回/日）でも管内面付着物量の除去に効果があった。

3. 知多臨海腐食試験室に設置したモデルコンデンサーによる腐食試験とその結果

本モデルコンデンサーによる試験は前述の予備通水腐食試験とほぼ同じ時期に、同じ海水を用いておこなわれたものである。ただ本試験では問題の発端となった関西電力（株）堺港発電所復水器において使用されている管と同一寸法の管を主として試験管用いて潰食発生の分布状況を調査し、実機事故管における腐食状況との対応を試みた。

3・1 供試管

試験にはアルブラックおよび3種のAPブロンズ管を用いた。APブロンズ管の標準化学成分をTable 5に示す。管の寸法は15,000mm（以下長管という）と1,500mm（以

Table 5 Nominal chemical compositions of AP1~3 Bronze.

Alloy	Cu	Sn	Al	Si
AP 1	R	6.2	1.0	0.1
AP 2	R	8.0	1.0	0.1
AP 3	R	10.0	1.0	0.1

下短管という)の2種の長さのものを用いた。供試管の本数はボール通過管および無通過管各1本づつである。短管は各材質管を直列につないでモデルコンデンサーに装着した。その接続順位については抽選をおこない作意的にならないように配慮した。管と管の接続には塩ビ管を使用し、また管の外面側は大気腐食を避けるためにヒシチューブで包んだ。

3・2 試験条件

試験条件は第2項の予備試験とほぼ同じである。これをTable 6にまとめた。予備試験条件とのちがいは(1)試験初期4ヶ月間は26mm ϕ 中硬質ボールを用い、後半3ヶ月間は25mm ϕ 軟質ボールを用いたこと、(2)ボール通過頻度が13~29回/1本/時間で24時間連続通過させたこと、(3)海水水質が予備試験を終了し、本試験開始後5ヶ月経過した1969年7月から本試験を終了した9月初めの2ヶ月に

Table 6 Test conditions for Model Condenser test at Chita marine laboratory.

Alloy	Albrac, API, AP2 and AP3
Test tube size	25.4 ϕ × 1.245t × 15,000l (mm)
Test period	Feb. 5 '69 ~ Sep. 3 '69
Velocity of sea water in test tubes	2m/sec
Injection of FeSO ₄	0.03ppm as Fe ⁺⁺ : continuous
Sponge ball (Taprogge)	26mm ϕ medium: Feb.' 69 ~ May' 69 25mm ϕ soft: Jun.' 69 ~ Sep.' 69
Frequency of sponge ball	(13~29ball/1h) × (24h/day)

わたって変質し、塩素量、pH、比電導度の低下がみられたことなどである。

3・3 試験装置

本試験に用いたモデルコンデンサーをPhoto. 6およびFig. 3に示した。海水は一旦流量調整槽へ汲み揚げられた後、ポンプによってモデルコンデンサーへ送り込まれ、管内を通過した後排水される。この時スポンジボールは海水とともに管内を通過した後流量調整槽でストレーナーによって回収される。回収されたスポンジボールはポンプを経て再び循環使用される。スポンジボール洗浄をおこなわない管には入口部に十字のボール通過阻止リングを取り付けた。またFe⁺⁺イオンの注入は流量調整槽へ濃厚液を滴下させる方法でおこなった。各材質試験管の装着位置の明細

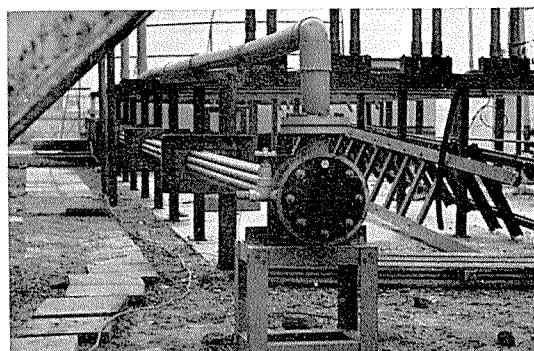


Photo. 6 General view of Model Condenser at Chita marine laboratory.

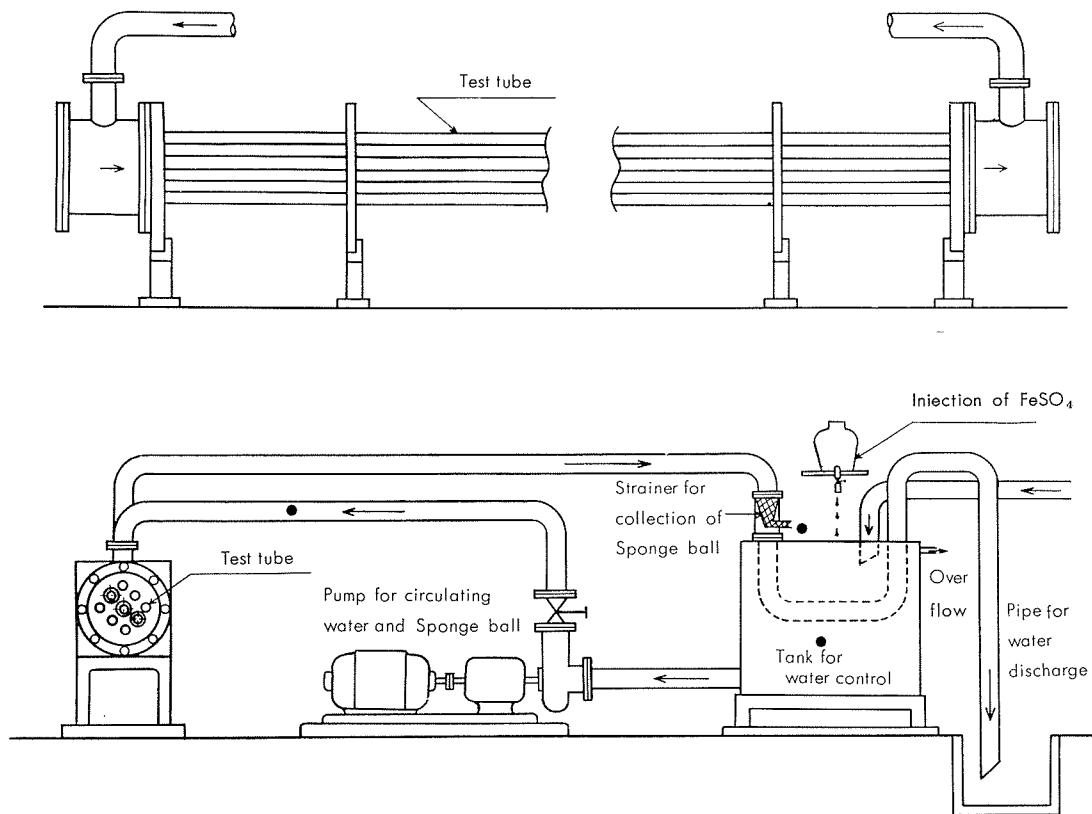


Fig. 3 Schematic diagram of Modal Condenser used at Chita marine laboratory.

を Fig. 4 に示した。

3・4 結 果

短管試片については主として試験前後の重量変化から腐食状況を調査し、長管試片については裁割った後の内面付着物の状況を観察した後、侵食深さから腐食状況を調査した。長管に関する内面および断面の腐食状況を Photo. 7 に示した。

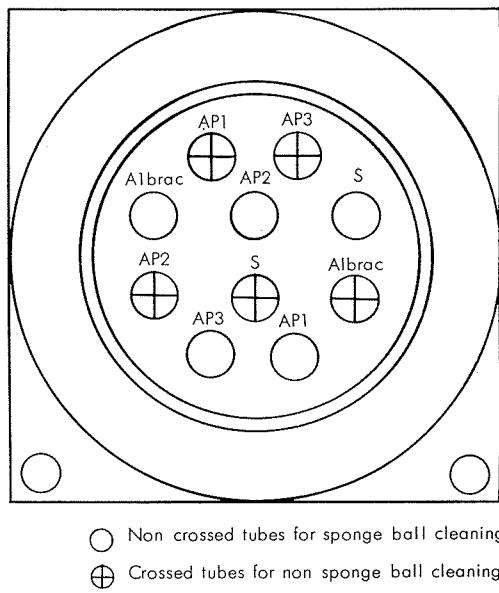


Fig. 4 Installation of test tubes in Model Condenser at Chita marine laboratory. (front view)
S: Test tubes of short length

3・4・1 腐食状況

スポンジボール洗浄管はいずれも全域が茶褐色の薄膜状を呈した付着物によって覆われており、金属面の露呈した部分は全くみとめられなかった。このような状況から判断して、管を採取した時点においては潰食は停止状態にあったものと考えられる。ただし、付着物は一様なものではなく付着厚さの違いによって色の濃いところと淡いところがマダラ状あるいは斑紋状にみとめられた。このような傾向はアルブラックより AP ブロンズに多かった。このような茶褐色付着物を除去し、管内面を観察したところ淡い色を呈していた部分のみに潰食が生じていた。この潰食は管のほぼ全域にわたって生じており、実機の場合と異なり長手方向に対する場所的な傾向はみとめられなかつたが、腐食形態は類似していた。なお潰食の進行が停止していることに関しては、本実験の後半 3 ヶ月間において軟質スポンジボールを使用したことに関連しているものと考えられる。

腐食程度を、長管については腐食部の深さで、短管については試験前後の重量変化量で求めた。結果を Table 7 に示した。この表における最大腐食深さおよび平均腐食深さは試料 15,000mm について、全長における最大値を最大腐食深さと称し、500mm 間隔毎の最大値 30 個の平均値を平均腐食深さと称した。材質間の耐食性の差は、いずれの測定法でも同一の傾向を示し、AP3 ブロンズが最もすぐれ、

Table 7 Corrosion test data in Model Condenser at Chita marine laboratory showing the effect of sponge ball cleaning.

Alloy	Corrosion depth of long tubes (mm)				Corrosion loss of short tubes (mg/cm ² (mm/year))	
	Maximum		Mean			
	Ball	No ball	Ball	No ball	Ball	No ball
Albrac	0.19	0.00	0.12	0.00	16.9 (0.04)	4.5 (0.01)
AP1 Bronze	0.24	0.00	0.14	0.00	46.8 (0.09)	3.9 (0.01)
AP2 Bronze	0.24	0.00	0.15	0.00	38.9 (0.08)	4.0 (0.01)
AP3 Bronze	0.14	0.00	0.09	0.00	15.6 (0.03)	3.2 (0.01)

アルブラックがこれに次いでいた。

一方スポンジボール洗浄をおこなわなかつた管はかなり青味を帯びた淡褐色の軟らかい付着物によって覆われており、酸化鉄を主体とする付着物はみられなかつた。そして全管とも付着物除去後の管内面には腐食痕は存在せず、7 ケ月間の試験期間中に全く腐食しなかつたものと判断された。

3・4・2 内面付着物量と熱貫流率

内面付着物量と熱貫流率の測定結果を Table 8 に示した。スポンジボール洗浄管の方が非洗浄管より 20~45% ほど内面付着物量が少なく、熱貫流率の低下率も小さい傾向にある。

Table 8 Quantity of scale and overall heat transfer coefficient of tested tubes in Model Condenser at Chita marine laboratory.

Mark	Alloy	Ball	Scale (mg/cm ²)	Overall heat transfer coefficient and degree of drop	
				After corrosion test (Kcal/m ² h°C)	Degree of drop (%)
A	Albrac	Continuous	2.0	2,978	4.2
		None	3.9	2,869	7.7
B	AP1 Bronze	Continuous	3.4	2,915	2.5
		None	5.7	2,729	8.7
C	AP2 Bronze	Continuous	3.7	2,868	4.1
		None	4.3	2,780	7.0
D	AP3 Bronze	Continuous	4.5	2,899	3.0
		None	5.6	2,755	7.9

* Degree of drop in heat transfer coefficient was calculated by comparing overall heat transfer coefficient of the test tube with that of clean tube of same alloy.

i.e. Albrac 3,110 Kcal/m²h°C
AP1 Bronze 3,010 Kcal/m²h°C
AP2 Bronze 2,990 Kcal/m²h°C
AP3 Bronze 2,960 Kcal/m²h°C

3・4・3 内面付着物の化学成分

内面付着物について化学分析をおこない Table 9 に示す結果を得た。スポンジボール洗浄管とこれをおこなわなかつた管との間に Fe 含有率にかなり差がみられ、ともに Fe⁺⁺ イオンを注入しているにもかかわらず後者には Fe 含

Table 9 Chemical analysis of scale of tested tube in Model Condenser at Chita marine laboratory. (wt %)

Mark	Alloy	Ball	Cu	Fe	Sn	Mn	Total S	SO_4^{--}	S *	H_2O	Loss of ignition
A	Albrac	13~29/h	9.7	30.8	—	0.1	0.7	0.8	0.4	8.9	23.3
		None	56.4	9.6	—	0.3	0.7	1.5	0.2	5.3	27.6
B	AP1 Bronze	13~29/h	24.0	21.8	2.7	<0.1	0.4	0.6	0.2	6.9	19.7
		None	11.7	6.9	2.2	0.2	0.4	0.8	0.1	4.1	19.0
C	AP2 Bronze	13~29/h	24.7	20.8	3.5	0.1	0.6	0.7	0.3	6.4	19.9
		None	7.8	8.9	0.7	0.9	0.6	1.0	0.2	4.8	26.7
D	AP3 Bronze	13~29/h	17.8	25.6	1.7	<0.1	0.4	0.7	0.1	7.6	23.1
		None	38.0	4.3	3.8	0.1	0.3	0.6	0.1	2.8	20.5

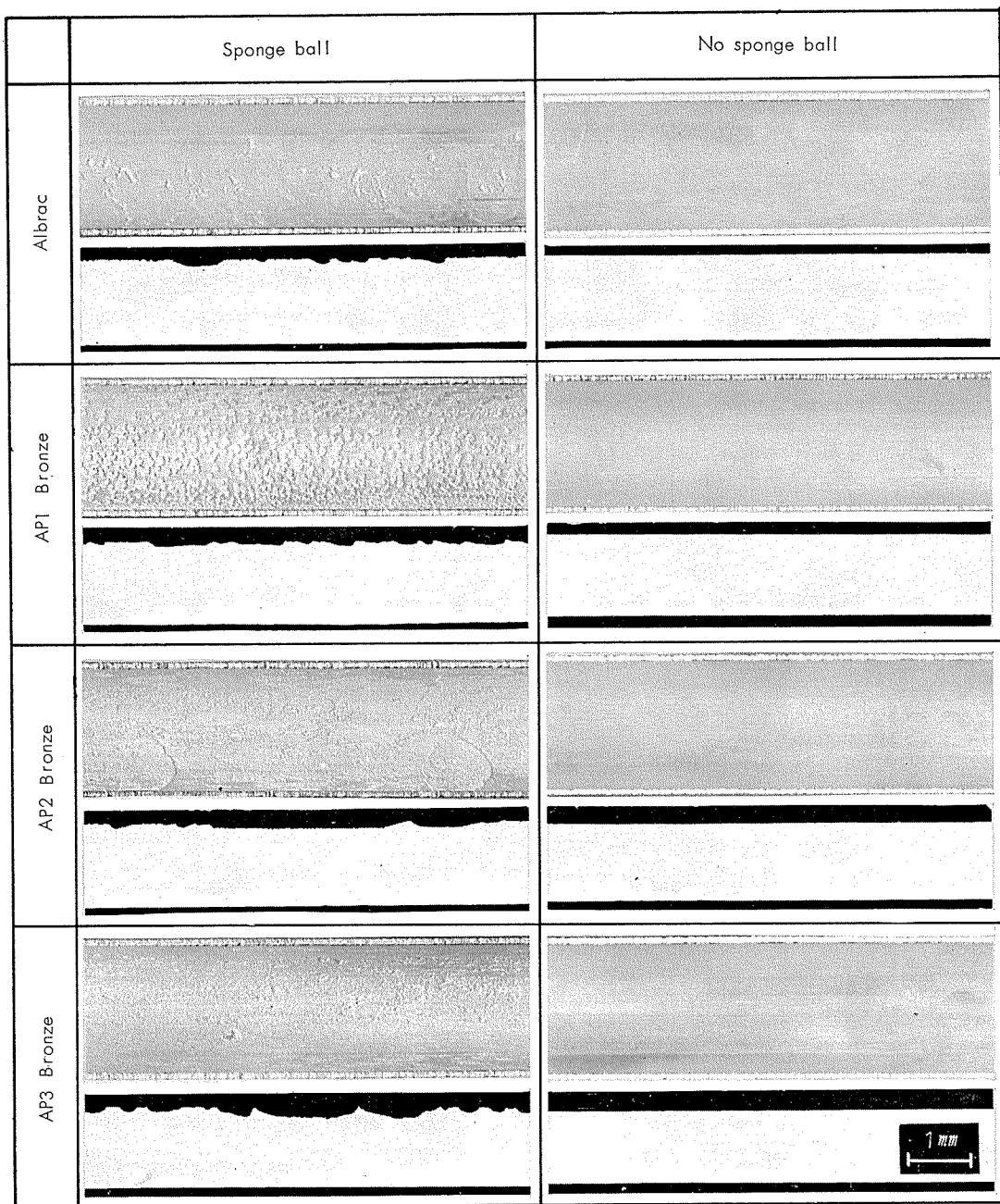
* S not belonging to SO_4^{--} 

Photo. 7 Inner surfaces and cross sections of tested tubes in Model Condenser at Chita marine laboratory.

有率が少ない。他の試験例も併せて考えて、 Fe^{++} イオンを0.03ppm連続注入しているにもかかわらず、このようにスポンジボールを通していない管の内面付着物にFe含有率が少ないとることは明らかに異常であり、おそらく、海水に異常があったとき——淡水が多量に混入し海水が著しく稀釀され、pHおよび比電導度に低下がみられた時期（7月～8月）——に管内面にFeを含む付着物の生じ難い条件ができ、その時に管の腐食生成物が多く付着し、その後、付着物がそのまま残存したことを示すものであろう。さらに、スポンジボールを通した管においてFe分が比較的多いことは海水異常に生じた管の腐食生成物の付着がスポンジボールで洗浄され、海水が清浄な状態に戻ってから、Feを含む付着物が正常状態で生じたことを示すものと思われる。このことは Fe^{++} イオンの注入により有効な付着物を生ずるための条件が水質上の特性に強く依存する性質を有することを示唆しているものと思われ興味深い。

なお、イオウ分(as S)が普通の清浄海水を使用した復水器管の調査例の0.1～0.2%に比べて若干多いもののものがいた。

3・5 まとめ

以上の試験結果をまとめると次のようである。

- (1) スポンジボール洗浄非実施管にはいずれも腐食痕など全く生じなかつたが、洗浄実施管の総てにマダラ状あるいは斑紋状の潰食痕が管の全域にわたって生じた。したがつて本実験条件である Fe^{++} イオン0.03ppm連続注入下でも本実験条件のような高頻度でスポンジボール洗浄をおこなつた場合には、低頻度でスポンジボール洗浄をおこなつた予備試験の場合と異なり、潰食を生ぜしめることが判明した。このように潰食の発生に対してはボール使用頻度と注入 Fe^{++} イオン量とが極めて大きな影響を及ぼしている。
- (2) 内面付着物の量は当然のことながらスポンジボール洗浄実施管の方が非実施管より少なく、したがつて熱貫流率の低下率も小さい傾向にあった。
- (3) スポンジボール洗浄非実施管においては、 Fe^{++} イオンを0.03ppm連続注入していたにもかかわらず、Fe分の多い付着物層は形成されておらず、管の腐食生成物よりも層が形成されていた。このことは海水が大巾に稀釀されたときに腐食生成物層が管内面を覆い、その後Fe皮膜がこれと置換しなかったことを示すものであろう。

4. 堺港発電所モデルコンデンサーによる腐食試験とその結果

2および3項において、復水器用銅合金管の潰食現象に対してスポンジボール洗浄が極めて大きな影響を及ぼすこと、およびボール通過頻度並びに注入 Fe^{++} イオン量によって潰食状況が変動することを明らかにした。そこで以下に記すような材質、スポンジボール通過頻度および注入 Fe^{++} イオン量の諸条件の潰食現象への影響を関西電力㈱堺港発電所内にモデルコンデンサーを設置し検討すること

にした。

4・1 供試管

試験管としてアルブラック、AP2プロンズならびにAP3プロンズの3種の復水器管材を用いた。管の寸法は当発電所復水器管と同様 $25.4\phi \times 1.245t \times 15,330l(\text{mm})$ で、各材質について下記に記す同一条件下で2本ずつ試験した。管材の外面をこれまでの試験と同様大気腐食を避けるためにヒシチューブで包んだ。

4・2 試験条件

スポンジボールによる洗浄頻度、 Fe^{++} イオン注入量および材質の3要因について実機に近い条件で昭和44年9月6日から昭和45年4月9日までの7ヶ月間通水腐食試験をおこなつた。各要因とその水準をTable 10に示す。海水

Table 10 Test condition for model condenser test at Sakai-ko power station.

Mark	Factors	Conditions	
		A ₁	None
A	Injection of FeSO_4	A ₂	1ppm × 1h/day
		B ₁	None
	Sponge ball cleaning	B ₂	Intermittent
		B ₃	Continuous
C	Alloy	C ₁	Albrac
		C ₂	AP2 Bronze
		C ₃	AP3 Bronze

の管内流速は2.3m/secである。またスポンジボールは実機に使用されたタブロゲ社製26mm ϕ の中硬質ボールを使用し、通過頻度は実機の条件を考慮して毎時間当たり15～20回になるよう調整した。

本試験期間中の当発電所の海水分析結果をTable 11に示した。試験期間中海水に異常はみられず、イオウイオンも検出されていない。したがつて、本試験はほぼ清浄な海水中でおこない得たものと考える。

4・3 試験装置

本試験を実施したモデルコンデンサーの概略をPhoto.8およびFig.5に示す。本装置は独立した4基のモデルコン

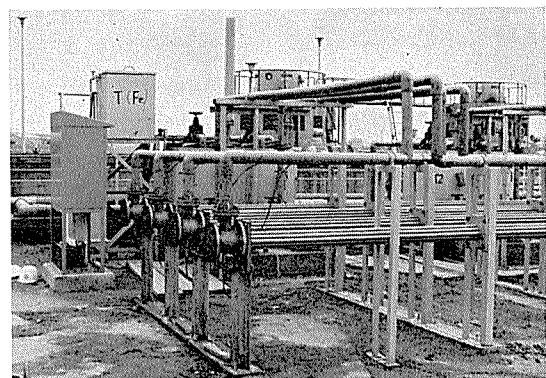


Photo. 8 General view of Model Condenser at Sakai-ko power station.

Table 11 Water analysis at Sakai-ko power station.

Sampling date	Sep. 26 '69	Oct. 23 '69	Nov. 10 '69	Dec. 8 '69	Jan. 24 '70	Feb. 19 '70	Mar. 9 '70
Temperature (°C)	24.2	20.8	18.3	13.5	7.6	8.1	6.8
pH	7.7	7.8	7.8	7.8	8.0	8.0	7.9
Oxygen demand (ppm)	2.59	3.60	1.18	2.20	3.58	2.74	2.52
Chlorine demand (ppm)	5.33	3.07	2.68	2.72	2.40	2.20	3.16
Sulfur ion (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ammonium ion (ppm)	0.10	0.10	0.20	0.10	0.04	0.60	1.20
Chlorine ion (ppm)	18,150	18,000	17,900	17,600	17,900	18,000	16,900
Sulfuric ion (ppm)	2,490	2,750	2,650	2,500	2,800	2,400	2,520
Total hardness (ppm)	6,000	5,900	5,800	5,000	5,700	8,000	4,900
Total alkalinity (ppm)	120	109	112	106	108	113	104
Iron ion (ppm)	0.06	0.17	0.17	0.20	0.05	0.30	0.30
Turbidity	3.7	0.2	0.3	0.4	1.1	1.2	3.5

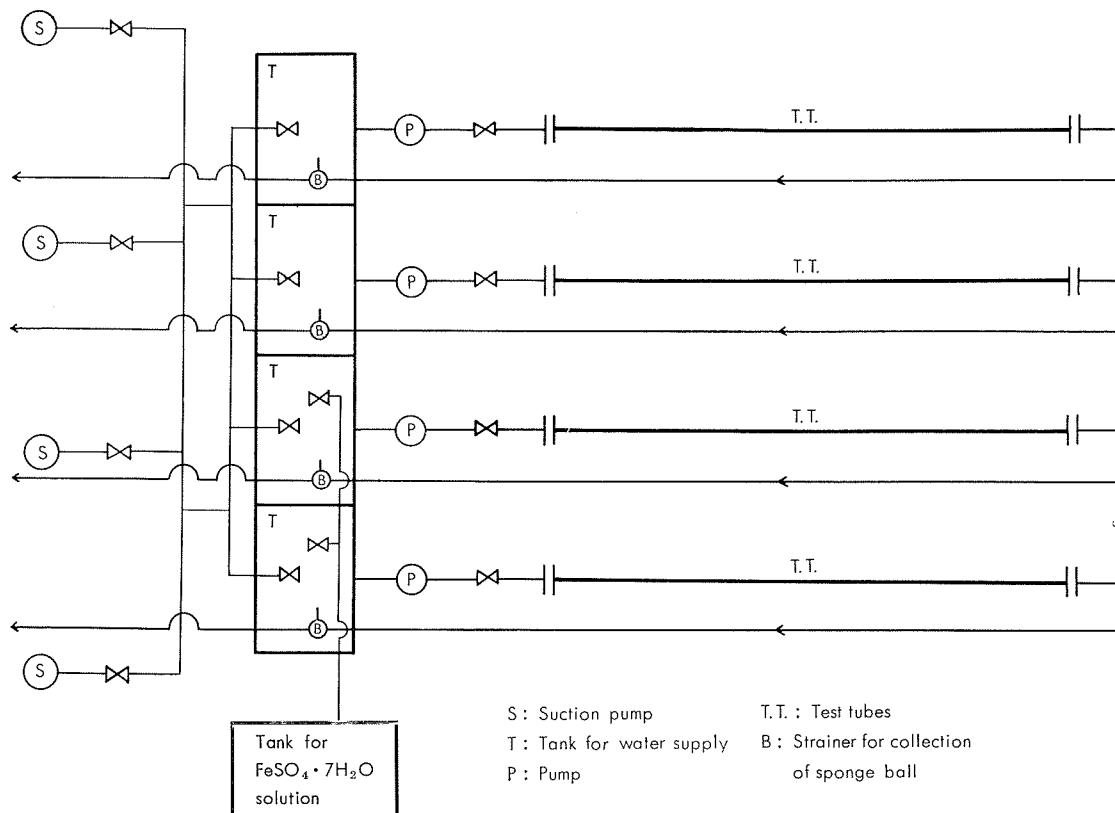


Fig. 5 Schematic diagram of Model Condenser at Sakai-ko power station.

デンサー (M1～M4) からなっており、1基に各材質管が3本宛計9本装着されている。海水は当発電所#1, 2両ユニットの復水器導水管の空気抜き弁から取水し、一旦流量調整槽へ導入し試験条件にしたがって水処理を施した後ポンプによって各モデルコンデンサーに送り込んだ。なお Fe^{++} イオンが Fe^{++} イオン注入槽以外から混入するのを避けるために配管およびバルブ類は硬質塩ビ製を使用した。ただし空気抜き弁は既存の鉄製のものであったので、この部分からの若干量の Fe^{++} イオンの混入は避けえない。その他の状況は知多臨海腐食試験室におけるモデルコンデンサーと同様であるのでここでは説明を省く。また夫々のモデルコンデンサーにおける各材質管の装着状況をFig. 6

に示した。

4・4 試験経過

試験開始から2ヶ月経過した44年11月10日から、実機の取水ポンプが1台運転に入ったため導入海水量に不足をきたした。このため、それ以後約1ヶ月間(同年12月16日まで) M1, M3モデルコンデンサー(いずれもスポンジボール洗浄の間歇系統)の通水は一旦停止した。その後試験管を通過した海水の一部を流量調整槽へ戻し再循環させる方式に切換え試験を継続した。したがってM3モデルコンデンサーについては以後の Fe^{++} イオン量が当初の試験条件である1ppmよりは若干多くなっている。

また、各モデルコンデンサーともスポンジボールの通過

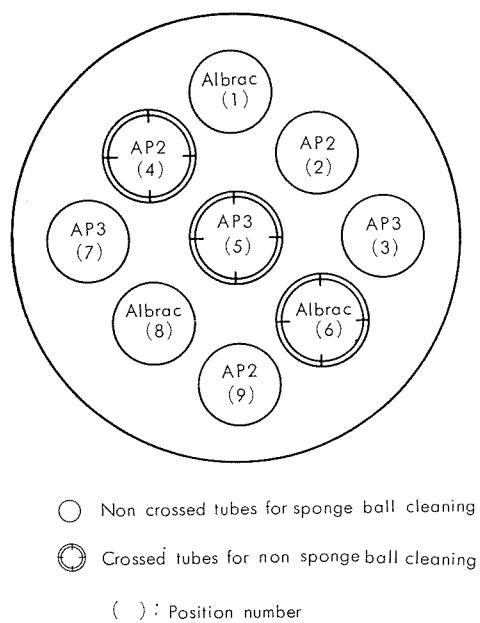


Fig. 6 Installation of test tubes in each Model Condenser at Sakai-ko power station. (front view)

頻度が各管均等ではなく、その装着位置によってかなり差が生じる。これを防止するため海水入口部の水室内に邪魔板を嵌め込み、時々この板の位置を変え、スポンジボールの通過量が各管できるだけ等しくなるように配慮した。こ

のため各管ともある期間はスポンジボールが高頻度で、ある期間は低頻度で通過するという、期間毎の通過頻度の偏りが生じた。試験期間中におけるボール通過頻度測定結果を Table 12 に示す。

4・5 結 果

試験開始から 1 ヶ月、2 ヶ月ならびに 4 ヶ月を経過した時点で渦流探傷器（ダイアナグラフ）による中間検査をおこない腐食の進行状況について確認した。次いで 7 ヶ月経過した時点まで全数を抜管して調査した。

4・5・1 渦流探傷器による検査

中間検査における各管の渦流探傷グラフの最大振巾値ならびに平均振巾値（グラフが支持板個所において一定の乱れを生じるので、これをを利用して管の全長を 8 区分し、それぞれの範囲での最大振巾値を平均したもの）を Table 13 に、探傷グラフの代表例を Fig. 7 に示した。

スポンジボール洗浄管は全管とも 1 ヶ月後の検査において、早くも部分的に微小な振れを生じた。連続洗浄管は以後時間の経過につれて次第に振巾が大きくなるとともに振れの発生範囲も拡がってきており、腐食の進行していることがよく把握できた。一方間歇洗浄管は 1 ヶ月経過時点以後の検査グラフにあまり変化がみられず、途中 1 ヶ月ほど通水停止期間のあったことも関与してかその後は大して腐食の進行がないもののように推察された。ボール無通過管

Table 12 Probability for passing a sponge ball in each tube for 10min in Model Condenser at Sakai-ko power station.

Model Condenser \ Date	Alloy (Position)	Albrac (1)	AP2 (2)	AP3 (3)	AP3 (7)	Albrac (8)	AP2 (9)	Total
No. 1 Fe ⁺⁺ : None Ball: Intermittent	Oct. 3 '69	0	1	0	7	9	2	19
	Oct. 20 '69	0	0	0	7	3	2	12
	Nov. 8 '69	2	2	6	0	0	2	12
	Dec. 16 '69	0	2	2	8	5	2	19
	Mar. 23 '70	1	3	2	7	4	4	21
	Mean	0.6	1.6	2.0	5.8	4.2	2.4	16.6
No. 2 Fe ⁺⁺ : None Ball: Continuous	Oct. 3 '69	1	5	11	0	0	1	18
	Oct. 20 '69	10	4	0	4	4	0	22
	Nov. 8 '69	0	5	10	0	1	0	16
	Dec. 16 '69	0	6	4	2	4	2	18
	Mar. 23 '70	1	0	0	8	7	0	16
	Mean	2.4	4.0	5.0	2.8	3.2	0.6	18.0
No. 3 Fe ⁺⁺ : 1ppm × 1h/day Ball: Intermittent	Oct. 3 '69	0	3	8	0	3	3	17
	Oct. 20 '69	0	0	10	2	2	2	16
	Nov. 8 '69	1	2	11	0	0	0	14
	Dec. 16 '69	2	4	5	1	1	4	17
	Mar. 23 '70	6	10	0	0	1	1	18
	Mean	1.8	3.8	6.8	0.6	1.4	2.0	16.8
No. 4 Fe ⁺⁺ : 1ppm × 1h/day Ball: Continuous	Oct. 3 '69	1	5	10	1	2	1	20
	Oct. 20 '69	4	0	0	6	4	2	16
	Nov. 8 '69	1	0	0	6	4	2	13
	Dec. 16 '69	5	4	3	4	1	0	17
	Mar. 23 '70	2	7	9	0	0	1	19
	Mean	2.6	3.2	4.4	3.4	2.2	1.2	17.0

Table 13 Eddy current inspection on the tested tubes in course of corrosion test in Model Condenser at Sakai-ko power station (Amplitude in mm).

Alloy	Test condition		Mark	Date of inspection					
				Oct. 3 '69 (1st)		Nov. 8 '69 (2nd)		Jan. 9 '70 (3rd)	
	Fe ⁺⁺	Ball		Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean
Albrac	None	Continuous	2-1	0.5	0.14	2.0	1.25	2.5	1.19
			2-8	2.0	0.31	3.0	0.79	6.5	3.06
		Intermittent	1-1	1.0	0.16	1.5	0.5	3.5	0.75
			1-8	0	0	4.5	0.75	2.5	0.38
		None	2-6	0	0	1.5	0.31	0.5	0.13
			1-6	0	0	0.5	0.06	0.5	0.06
	1ppm × 1h/day	Continuous	4-1	1.5	0.58	5.5	2.38	9.5	8.06
			4-8	1.0	0.48	5.0	3.25	9.5	4.19
		Intermittent	3-1	0.5	0.13	2.0	0.44	0.5	0.25
			3-8	<0.5	0.04	2.0	0.31	1.5	0.25
		None	4-6	<0.5	0.04	1.0	0.1	0.5	0.19
			3-6	<0.5	0.08	1.0	0.25	1.0	0.19
AP2 Bronze	None	Continuous	2-2	<0.5	0.04	2.0	1.0	3.5	1.56
			2-9	0.5	0.39	3.0	1.88	4.5	2.38
		Intermittent	1-2	<0.5	0.08	1.5	0.81	0.5	0.5
			1-9	<0.5	0.04	2.5	0.38	2.0	0.38
		None	2-4	0	0	1.0	0.19	0.5	0.06
			1-4	0	0	0	0	0	0
	1ppm × 1h/day	Continuous	4-2	0.5	0.25	4.0	1.56	4.0	1.75
			4-9	<0.5	0.08	2.0	1.19	3.5	1.31
		Intermittent	3-2	0	0	1.5	0.94	1.0	0.56
			3-9	0	0	0.5	0.25	0.5	0.29
		None	4-4	0	0	0.5	0.06	0.5	0.06
			3-4	0	0	0	0	0	0
AP3 Bronze	None	Continuous	2-3	0.5	0.16	2.5	1.13	7.0	3.44
			2-7	0	0	3.0	0.81	2.5	1.25
		Intermittent	1-3	0	0	0.5	0.25	0.5	0.25
			1-7	0	0	0.5	0.06	0.5	0.06
		None	2-5	0	0	0	0	0	0
			1-5	0	0	0	0	0	0
	1ppm × 1h/day	Continuous	4-3	<0.5	0.04	2.0	0.94	5.5	1.45
			4-7	<0.5	0.11	1.0	0.63	3.0	1.19
		Intermittent	3-3	0	0	0.5	0.25	0.5	0.31
			3-7	0	0	1.5	0.25	1.5	0.25
		None	4-5	0	0	0	0	0	0
			3-5	0	0	0	0	0	0

では、アルブラック管に微小な振れが認められた外は、AP2ブロンズ管、AP3ブロンズ管には全く振れが認められなかった。

4・5・2 管内面腐食状況

各管の内面状況を Photo. 9～10 に示し、断面状況を Photo. 11 に示した。Photo. 9 は付着物が付いたまま、Photo. 10 は付着物を除去した後の状況である。

(1) スポンジボール連続洗浄管

Fe⁺⁺イオン注入管のみでなく、無注入管においても管内面の多くの部分は褐色を呈した被膜状の付着物によって覆

われていた。ただし、Fe⁺⁺イオン注入管はこの上に更に茶色の軟らかい粉末状を呈した付着物がみとめられた。そして全管に部分的あるいはほぼ全域にわたって斑紋状にスケールの付着しない金属面を露呈した個所が存在しており、その個所が潰食をうけていた。この潰食による侵食面積はアルブラックに比べて AP ブロンズに大きい傾向がみられた。その状況は Photo. 9 に示したように実機における状況 (Photo. 2 参照) に類似していた。またアルブラックでは必ずしもそうではなかったが、AP ブロンズは Fe⁺⁺イオン注入管の方が腐食程度がやや軽いようにみられた。

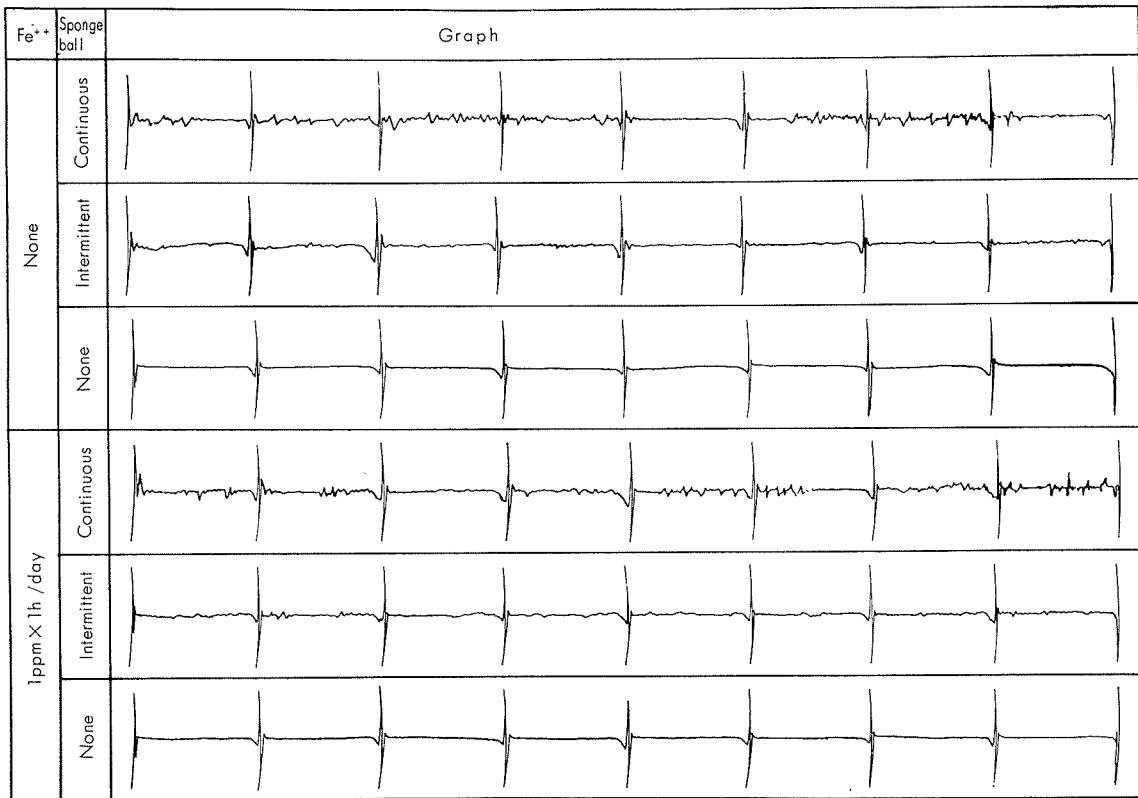


Fig. 7 Eddy current traces of AP2 Bronze tubes tested from September 6, 1969 to January 7, 1970 in Model Condenser at Sakai-ko power station.

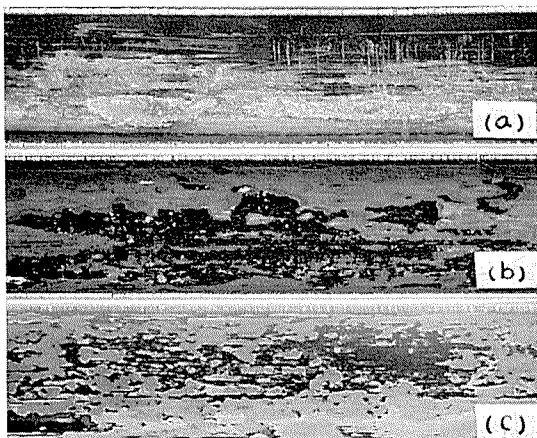


Photo. 9 Corrosion of condenser tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station. (scale unremoved)
 (a) Albrac
 (b) AP2 Bronze
 (c) AP3 Bronze

(2) スポンジボール間歇洗浄管

内面付着物の状況は連続洗浄管とほぼ同様であったが、 Fe^{++} イオン注入の各材質管2本のうち1本づつの付着物量がとくに多いようにみられた。これは前に触れた試験期間中各管のスポンジボール通過量を調整するための措置が関与していて、試験終了時点での低頻度洗浄管が該当している。そして連続洗浄管と同様 Fe^{++} イオンの注入有無にかかわりなく、全管に部分的あるいはほぼ全域にわたって

潰食が生じたが、その程度は連続洗浄管に比べるとごく軽いものであった。またアルブラックの1本の例外を除けばいずれも Fe^{++} イオン注入管の方が腐食は軽いようにみられた。

(3) スポンジボール非洗浄管

Fe^{++} イオン無注入管には茶色の被膜状の薄いスケールが、注入管には同色の粉末状の軟らかいスケールがかなり厚く付着しており、これらスケールの下にはごく軽い肌荒れやスジキズ状の微小な腐食痕がところどころにみられた。しかし潰食とみられるような顕著な腐食痕は全く存在しなかった。なおスジキズ状腐食痕は中間検査における渦流探傷検査の端子を挿入する際に生じた被膜損傷部であるようにみられた。

(4) 腐食深さに関する解析

両端部50mm範囲を除外した残り15,230mmについて、前記の知多におけるモデルコンデンサー試験管と同様な方法で各管の腐食深さを測定し、結果を Table 14 にまとめた。なお、このうちスポンジボール洗浄をおこなわなかった管の値は、前述のように渦流探傷プローブ挿入時に生ぜしめた擦傷部とみられるスジキズ状腐食部で得られたものが多い。

各管の最大腐食深さを使って、 Fe^{++} イオンの注入、スポンジボール洗浄ならびに材質の3つの要因について分散分析をおこなった。結果を Table 15 に、そしてヒストグラムを Fig. 8 に示した。主効果は Fe^{++} イオンの注入に

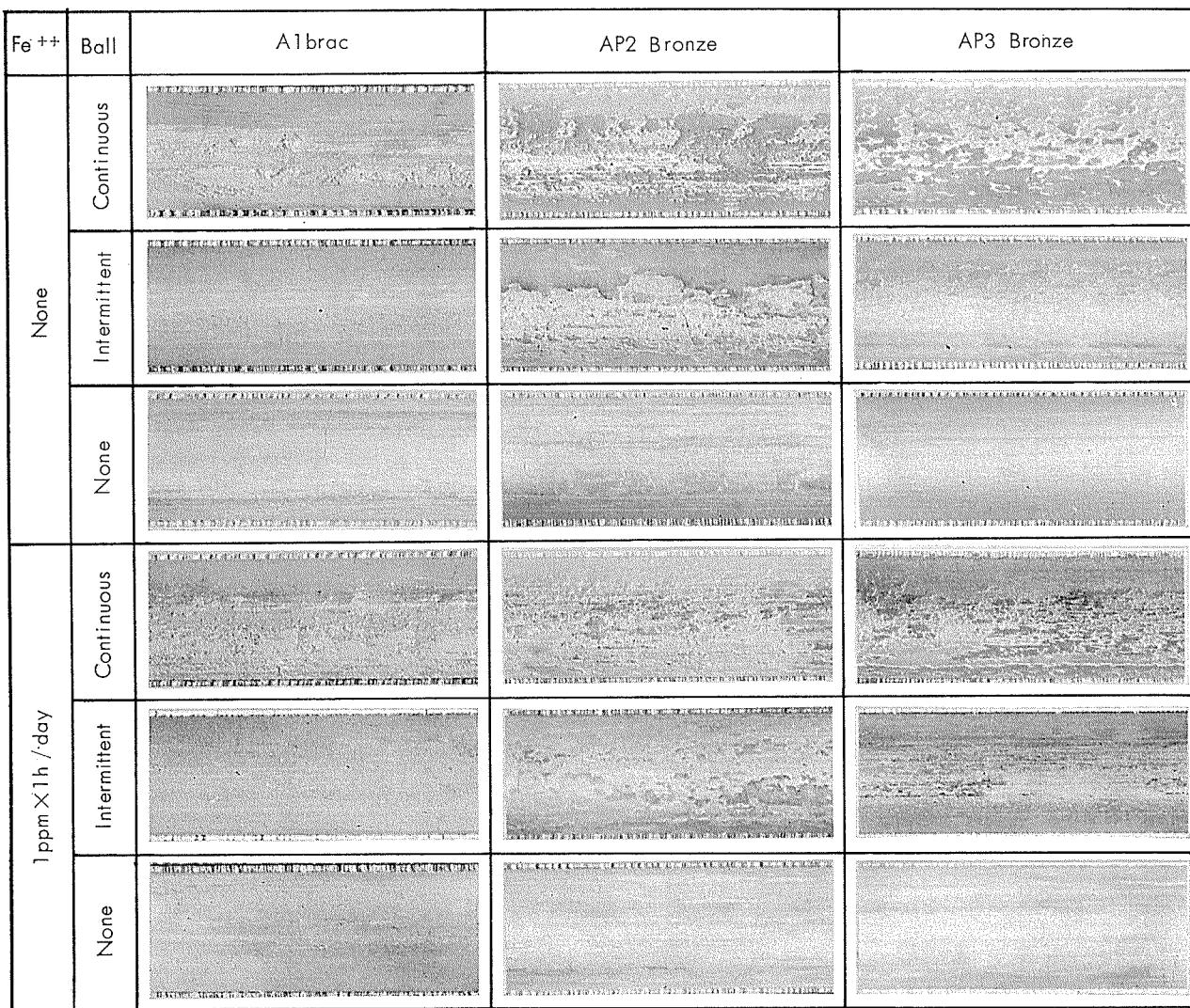


Photo. 10 Corrosion of condenser tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station.

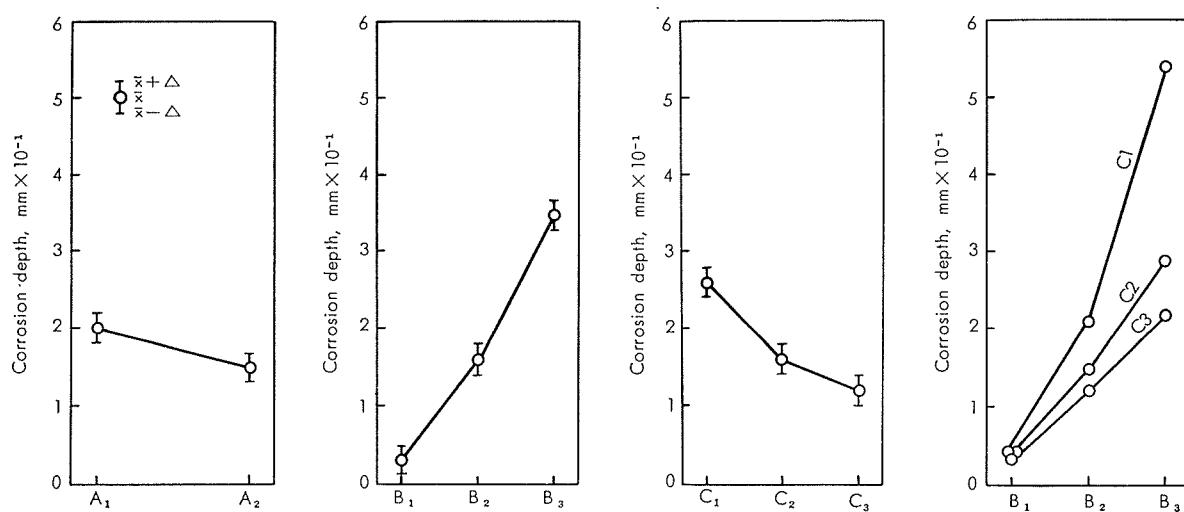


Fig. 8 Graphic representation of variance analysis on maximum corrosion depth of the tested tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station.

$$\Delta = \sqrt{F(1, \phi_e; \alpha) \frac{V_e}{n}}$$

A₁: $\text{Fe}^{++} \cdot \text{none}$

A₂: $\text{Fe}^{++} \cdot 1 \text{ ppm} \times 1 \text{ h/day}$

B₁: Ball cleaning · none

B₂: Ball cleaning · intermittent

B₃: Ball cleaning · continuous

C₁: Albrac

C₂: AP2 Bronze

C₃: AP3 Bronze

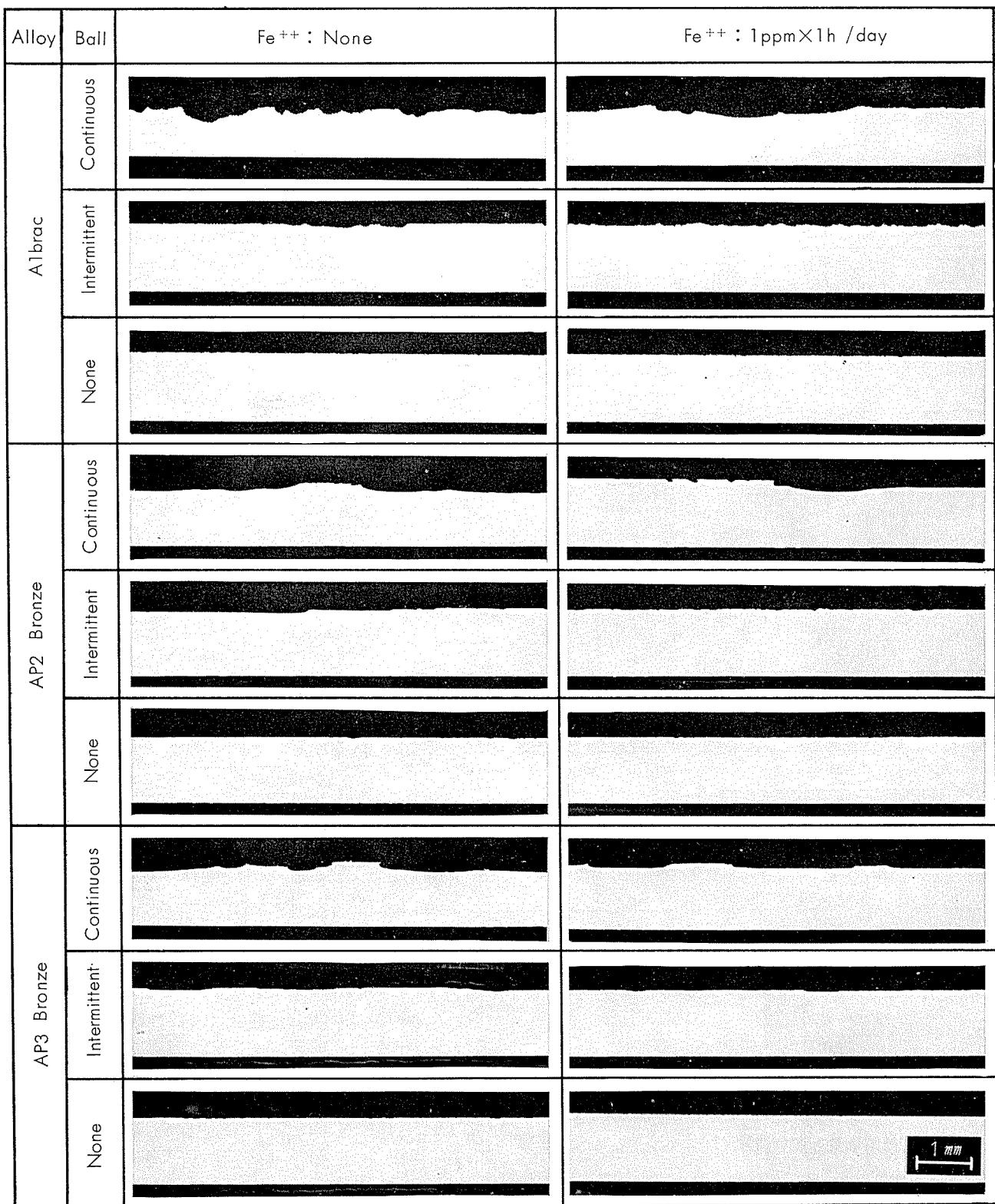


Photo. 11 Longitudinal cross sections of tested tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station.

については5%の危険率で、スポンジボール洗浄ならびに材質については1%の危険率で、有意と検定された。一方交互作用はスポンジボール洗浄と材質が5%の危険率で有意と検定された。

すなわち、主効果として次のことが言える。

1) Fe⁺⁺イオン : Fe⁺⁺イオンの注入は腐食を抑制する。

- 2) スポンジボール洗浄 : スポンジボール洗浄は潰食の発生を招き、洗浄頻度が高くなればそれにつれて腐食程度も大となる。
 - 3) 材質 : 耐潰食性はAP3ブロンズが最も優れており、アルブラックが最も劣っていた。
- 一方交互作用としては次のことが言える。

Table 14 Corrosion depth of tested tube in Model Condenser at Sakai-ko power station.

Alloy	Fe ⁺⁺	Ball	Maximum depth		Mean depth	
			Range	Mean	Range	Mean
Albrac	None	Continuous	0.47~0.68	0.58	0.17~0.18	0.18
		Intermittent	0.17~0.18	0.18	0.02~0.04	0.03
		None	0.04~0.06	0.05	0.02~0.02	0.02
	1ppm × 1h/day	Continuous	0.47~0.52	0.50	0.17~0.24	0.21
		Intermittent	0.10~0.36	0.23	0.06~0.07	0.07
		None	0.02~0.02	0.02	0.01~0.01	0.01
AP2 Bronze	None	Continuous	0.34~0.34	0.34	0.24~0.26	0.25
		Intermittent	0.19~0.20	0.20	0.14~0.14	0.14
		None	0.04~0.04	0.04	0.03~0.03	0.03
	1ppm × 1h/day	Continuous	0.21~0.25	0.23	0.16~0.18	0.17
		Intermittent	0.06~0.12	0.09	0.03~0.07	0.05
		None	0.02~0.03	0.03	0.01~0.01	0.01
AP3 Bronze	None	Continuous	0.23~0.29	0.26	0.12~0.17	0.15
		Intermittent	0.12~0.14	0.13	0.04~0.04	0.04
		None	0.03~0.04	0.04	<0.01~0.02	0.01
	1ppm × 1h/day	Continuous	0.15~0.21	0.18	0.09~0.09	0.09
		Intermittent	0.09~0.10	0.10	0.03~0.04	0.04
		None	0.02~0.12	0.02	<0.01~0.01	0.01

Table 15 Analysis of variance on the corrosion depth in Model Condenser test at Sakai-ko power station.

Factor	S	ϕ	V	F_0
A	0.0383	1	0.0383	6.4 *
B	1.2122	2	0.6061	101.0 **
C	0.2470	2	0.1235	20.6 **
B × C	0.2294	2	0.0574	9.6 *
e	0.0476	8	0.0060	

A : Fe⁺⁺

* Confidence limit 95%

B : Sponge ball cleaning

** Confidence limit 99%

C : Alloy

× : Interaction

S : Sum of square

V : Mean of square

F₀ : Variance ratio

スポンジボール洗浄と材質：スポンジボール洗浄による腐食増はアルブラックの方がAPブロンズよりも大きい。

4・6 内面付着物量と熱貫流率

各管の両端から約1mの箇所ならびに中央部の計3箇所において内面の付着物量を、中央部の1箇所で熱貫流率を測定した。結果をTable 16に示した。各材質とも付着物量は、洗浄なし>間歇洗浄>連続洗浄の順であり、ボール洗浄による差が明瞭に生じている。また各材質管ともFe⁺⁺イオン注入管の方に付着物量が多い。例えば、Fe⁺⁺イオン注入条件下でスポンジボール連続洗浄管の内面付着物量は洗浄をおこなわなかった管のそれより44~55%少なかつた。一方熱貫流率低下量と内面付着物量との間にもよく相

Table 16 Quantity of scale and overall heat transfer coefficient of tested tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station.

Alloy	Fe ⁺⁺	Ball	Scale (mg/cm ²)	Overall heat transfer coefficient and degree of drop	
				After corrosion test (Kcal/m ² h °C)	Degree of drop (%)
Albrac	None	Continuous	2.0	3,069	1.0
		Intermittent	2.1	3,080	1.3
		None	2.2	3,061	1.6
	1ppm × 1h/day	Continuous	2.9	2,754	11.5
		Intermittent	4.2	2,667	14.2
		None	4.5	2,102	32.4
AP2	None	Continuous	1.6	2,959	1.0
		Intermittent	1.7	2,955	1.2
		None	3.0	2,733	8.6
	1ppm × 1h/day	Continuous	3.1	2,740	8.3
		Intermittent	3.6	2,560	14.4
		None	6.1	1,917	35.9
AP3	None	Continuous	1.8	2,955	0.2
		Intermittent	2.6	2,920	1.3
		None	3.0	2,889	2.4
	1ppm × 1h/day	Continuous	3.2	2,722	8.0
		Intermittent	4.0	2,572	13.1
		None	5.8	1,999	32.5

関性がみられ、後者の小さい管程前者も小さい。例えば上記Fe⁺⁺イオン注入条件下でスポンジボール連続洗浄管の熱貫流率低下量は洗浄をおこなわなかった管の1/3~1/4である。

4・7 内面付着物の化学成分

Table 17 Chemical analysis of scale of tested tubes in Model Condenser at Sakai-ko power station. (wt %)

Alloy	Fe ⁺⁺	Cu	Fe	Mn	Sn	Total S	SO ₄ ⁻⁻	S *	Loss of ignition
Albrac	None	11.5	23.0	<0.1	—	0.8	1.8	0.2	22.5
	1ppm×1h/day	5.7	28.9	<0.1	—	0.8	2.1	0.1	27.0
AP2 Bronze	None	11.1	10.5	<0.1	20.2	0.4	0.9	0.1	22.8
	1ppm×1h/day	5.3	32.1	<0.1	2.4	0.3	0.8	<0.1	20.5
AP3 Bronze	None	12.5	11.7	<0.1	7.9	0.3	0.7	<0.1	22.4
	1ppm×1h/day	5.3	32.8	<0.1	3.6	0.3	0.6	0.1	19.7

* S not belonging to SO₄⁻⁻

任意に数本の管を抽出し、内面付着物の化学分析をおこなった。結果を Table 17 に示した。Fe⁺⁺ イオン注入管の Fe 含有率は 30%ほどであり、一方 Fe⁺⁺ イオン無注入管の Fe 含有率はアルブラック管だけ 23 %とかなり高かったが AP ブロンズはいずれも 11~12%程度であって同一海水を使用しているにもかかわらずかなりの差がみられた。合金の性質によって Fe 分の吸着性に差があるものとみとめられる。またイオウ分は少なかった。

4・8 まとめ

以上の試験結果をまとめると次のようである。

- (1) 各材質管とも Fe⁺⁺ イオンの注入有無にかかわりなく、スポンジボール洗浄管の総てに潰食が生じたが、洗浄をおこなわなかった管には潰食は生じなかった。
- (2) この潰食の侵食程度はスポンジボール洗浄の頻度との間に相関性がみとめられ、連続洗浄管の方が間歇洗浄管より侵食がかなり大であった。(但し、間歇洗浄管については試験途中で 1 ヶ月間通水を停止しているので、これによって侵食深さが幾分かは浅目になっていることはあろう)。
- (3) Fe⁺⁺ イオンの注入(本試験では 1ppm×1h/day)はそれぞれのスポンジボール洗浄条件下において侵食を抑制する傾向がみとめられた。
- (4) 以上の腐食状況に対する検定結果では、主効果として Fe⁺⁺ イオンの注入、スポンジボール洗浄ならびに材質の 3 要因のいずれも有意となり、また交互作用としてスポンジボール洗浄と材質が有意とみとめられた。

5. 考 察

金属材料の耐食性を検討するうえで、最も重要な因子の一つがその環境において金属材料の表面に生ずる皮膜にあることは広く知られている。このことは復水器管の耐食性を検討する場合についても例外ではない。海水を冷却水とする復水器管において海水と復水器管の界面において生ずる層——皮膜——の正体は、今日のところ必ずしも明らかではないが、ごく最近の研究ならびに実績から、清浄海水使用下における復水器管の安定な皮膜の最も一般的な状態が Fe を含む皮膜の形成であり、その育成に微量の硫酸一鉄の注入が有効なことが既に明らかにされている。

本試験結果から、ゴム製のスポンジボールが復水器管内を通過するだけでこの種の皮膜は剥奪され、その結果として潰食現象が生ずることが確認された。このことは復水器

管内面に形成されている皮膜がその環境下、すなわち管内を単に流れるだけの海水下においては安定であるとしても機械的には必ずしも安定でなく、比較的小さな力——スポンジボールが管内を通過するときに管壁を擦る程度の力——により剥離する性質を有することを示すものと考えられる。このことは一度生じた Fe を含む皮膜が実用条件下において、Fe⁺⁺ イオンの補給が不十分である場合に、機械的な何らかの外力、たとえば管内を流下した貝殻などによって損傷を受け、そこから腐食を生じた例が散見されることからも肯定される。一方において、本実験結果は、Fe⁺⁺ イオンの注入が潰食の発生を阻止するかまたはその進行を抑制しうることも示した。すなわち、知多臨海腐食試験室における予備試験において、ボール通過頻度が 8 回/day と極めて低頻度であれば 0.03ppm の Fe⁺⁺ イオンの連続注入は潰食の発生を完全に阻止したが、同じく知多におけるモデルコンデンサー試験においてボール通過頻度が 13~29 回/h (300~700 回/day) と高頻度になると、この程度の注入量では潰食の発生を阻止することができなかつた。このことは潰食が、管内面に付着物(皮膜)を生ずる速度よりもそれをとり去る速度の方が大きいときに生ずることを示すものであると考えられる。換言すれば、スポンジボールによる潰食の発生傾向はスポンジボールの管に対する作用のみで決るものではなく、あくまでも、水側の条件、すなわち管の内面側に付着物——皮膜——を生ずる傾向の程度との相互関係で決まるものと考えられる。たとえば、海水が汚染していて管内面にスライムや腐食生成物が生じやすいときは、スポンジボールをかなり過度に通しても、潰食を生じない場合がありうると思われる。そして、このようなことは既に実機において経験されている。

また、知多臨海腐食試験室のモデルコンデンサーでの腐食試験結果によれば、スポンジボールを連続的に通した管において潰食の発生がみられたが、その潰食痕は抜管時には付着物に覆われており、その時点において潰食現象は停止していたもののように考えられた。この試験においては試験開始後約 4 ヶ月間は中硬ボールを使用、以後抜管までは軟質ボールを使用した。このことから、中硬質ボールを使用した期間において潰食が生じ、軟質ボールを使用した期間において潰食の進行が停止したものとも考えられる。したがって、今回みられたスポンジボールによる潰食の発生は、スポンジボールの調質によっても影響されうるよう

でありこの点については、なお検討を要する。

6. 結 言

中部電力㈱知多火力発電所構内に臨海腐食試験室ならびに関西電力㈱堺港発電所構内に設置したモデルコンデンサーにおいて、清浄海水下における復水器管材内面のスポンジボール洗浄と腐食との関係を検討した。得られた結果をまとめると次のようである。

1) ゴム製のスポンジボールによる内面洗浄は明らかに管に潰食を生じさせる。その侵食程度は洗浄頻度が高くなるにつれて大きくなる。2) この場合、海水に Fe^{++} イオンを注入すれば、ごく低頻度のスポンジボール洗浄であれば潰食の発生を防ぎ得る。洗浄頻度がある程度以上に高くなると潰食の発生は Fe^{++} イオン注入のみでは防ぎ得ないが侵食を抑制する傾向がある。3) スポンジボール洗浄によって生ず

る潰食は AP プロンズ管 (AP-1, -2, -3) およびアルブラック管ともにみとめられたが、この中では AP3 プロンズが最も耐食的であった。4) これらのことからみてスポンジボールによる復水器管の内面洗浄は管の防食のうえからは、復水器に vacuum 低下の問題が生じない限りこれをおこなわない方が望ましく、vacuum 低下が生じた時点においても必要最少限度内の使用に止めておくことが好ましいものと考える。

終りにあたり本試験に対して多大の御理解ならびに御協力を賜わった中部電力株式会社ならびに関西電力株式会社の関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) P.T. Gilbert : Chemistry and Industry, July, 11, 1959.

P

207

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 3 JUL., 1970

論 文

アルミニウム合金表面処理材の海水による腐食の研究

萩 原 理 樹

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金表面処理材の海水による腐食の研究

萩原理樹*

Study on Corrosion of Surface-treated Aluminum Alloys in Sea Water

by Michiki Hagiwara

Several kinds of surface-treated aluminum alloys were dipped in sea water for one year using four aluminum floats and a bamboo raft, and their corrosion phenomena were observed after 3, 6, 9 and 12 months. Furthermore some specimens were nailed on the tail board of wood barges and they sailed in Nagoya bay or Kobe bay, and the corrosion phenomena of specimens were observed after 1, 3, 6 and 12 months.

The results obtained were as follows.

- (1) In the dipping test, specimens only pre-treated and MBV-treated were corroded but specimens anodized in sulfuric acid and coated with anti-fouling paint were not corroded after one year.
- (2) The maximum depth of pits in the specimens only pre-treated and MBV-treated, increased with the increase in dipping time. The pits were very deep in 1100 and 6063 alloys but were relatively shallow in 3003 and 5052 alloys. Core part of Alclad 3003 alloy was cathodically protected by 7072 alloy clad part.
- (3) The relationship between corroded parts and locations of barnacles was observed to exist and it was known that many deep pits were formed close to their shells and that some parts of aluminum seemed to be dissolved just underneath some shells. It was supposed that these phenomena were due to crevice corrosion attack or corrosion effects of barnacles.
- (4) The corrosion of specimens nailed on wood barges was more severe than that in the dipping test. This may be mainly due to pollution of sea water in the bay.

1. 緒言

アルミニウムとその合金の海水中での腐食挙動については、これまでにも数多くの研究がなされており、古くは、1930年に Meissner¹⁾ が2017合金が海水中で著しく腐食されることを報告しており、1952年に Wandererら²⁾ が Al-Mn, Al-Mg, Al-Mg-Si などの各種合金を配管材として用いて20ヶ月間海水に浸漬した後に、その腐食は無視できる程度で、これらのアルミニウム合金の耐海水性は良好であると述べている。さらに、Al-Mg 合金の耐海水性がすぐれていることについては、この系合金が船舶用材料として古くから使用されている実例³⁾ もあり、腐食テスト結果^{4,5,6)} からも明らかにされている。しかし、Al-Mg 系合金は Mg 含有量が 4 % をこえると、H32, H12程度の加工をうけたものでも海水中で応力腐食を生ずる危険があるという報告⁷⁾ もある。また、最近アメリカの軍関係が発表した各種合金についての詳細な報告⁸⁾によれば、約40種の合金を各地で最大深さ6000フィートまでの海水中の各位置に7年間浸漬した結果、すべてのアルミニウム合金に孔食が

発生し、とくに2024-T3, 7039-T6, 7075-T6, 7079-T6, 7178-T6の各材料には層状剥離腐食が発生すると述べられている。

以上、引用した例はいずれも無処理材についての報告ばかりで、表面処理を施したアルミニウム材料の海水による腐食のデータはほとんどなく、筆者の知る限りでは、Wright ら⁹⁾ の報告だけである。それによるとジンククロメートを含んだ塗料を塗装すると孔食が抑制され、陽極酸化処理を施すと腐食に対する抵抗が増し、無処理材の 2 ~ 5 倍の耐食性を示すという。

本報告は各種アルミニウム合金の表面処理材および一部合金の無処理溶接材について、1年間の海水浸漬試験を行ない、材質、表面処理による現象の差を調査する一方、Al-Mg 合金について流動海水による腐食をも合わせて観察する目的で、実際に運行している木製のハシケにアルミニウム合金試験片を貼付し、やはり1年間試験した。

なお、浸漬試験は軽金属協会船舶用軽金属委員会の中の表面処理委員会が船底塗料について実験を行なっている東京商船大学清水臨海実験所において、表面処理委員会の御援助を得て実施し、ハシケについての試験は名古屋港およ

* 研究部

び神戸港において海運会社に御協力を頂いた。

2. 浸漬実験方法

2.1 供試材

供試材は 1050, 1100, 3003, 5052 および Alclad 3003 の H18 材と 6063-F 材の 6 種の板材で、3 kg 板用鉄塊 (30t × 180w × 150l の金型に鋳造) を圧延したものである。鉄塊は 450°C × 16h. A.C. の予備加熱後、表面を 2 mm 切削し、450°C で 8 mm まで熱間圧延して後、冷間圧延により板厚 2 mm にした。各合金の化学組成を Table 1 に示す。

表面処理は前処理のみ（以下、無処理材とよぶ）、MBV 処理、10μ 硫酸アルマイト処理ならびに塗装の 4 種で、処理条件は Table 2 のごとくである。なお、塗装は海生物

Table 1 Chemical composition of dipping test materials. (%)

	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti
1050	0.03	0.31	0.09	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
1100	0.03	0.31	0.14	<0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01
3003	<0.01	0.07	0.04	<0.01	1.26	<0.01	<0.01	<0.01
5052	<0.01	0.06	0.06	2.59	<0.01	0.01	0.22	<0.01
6063	<0.01	0.08	0.40	0.65	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
7072	<0.01	0.03	0.04	<0.01	<0.01	1.01	<0.01	<0.01

の付着を防止するために毒物を含んだ市販の船底塗料（神東塗料製）を用い、Table 2 に示す量だけハケ塗りしたが、毒物の種類は不明である。

試験片寸法は 2t × 100w × 200l に統一したが、1100 の

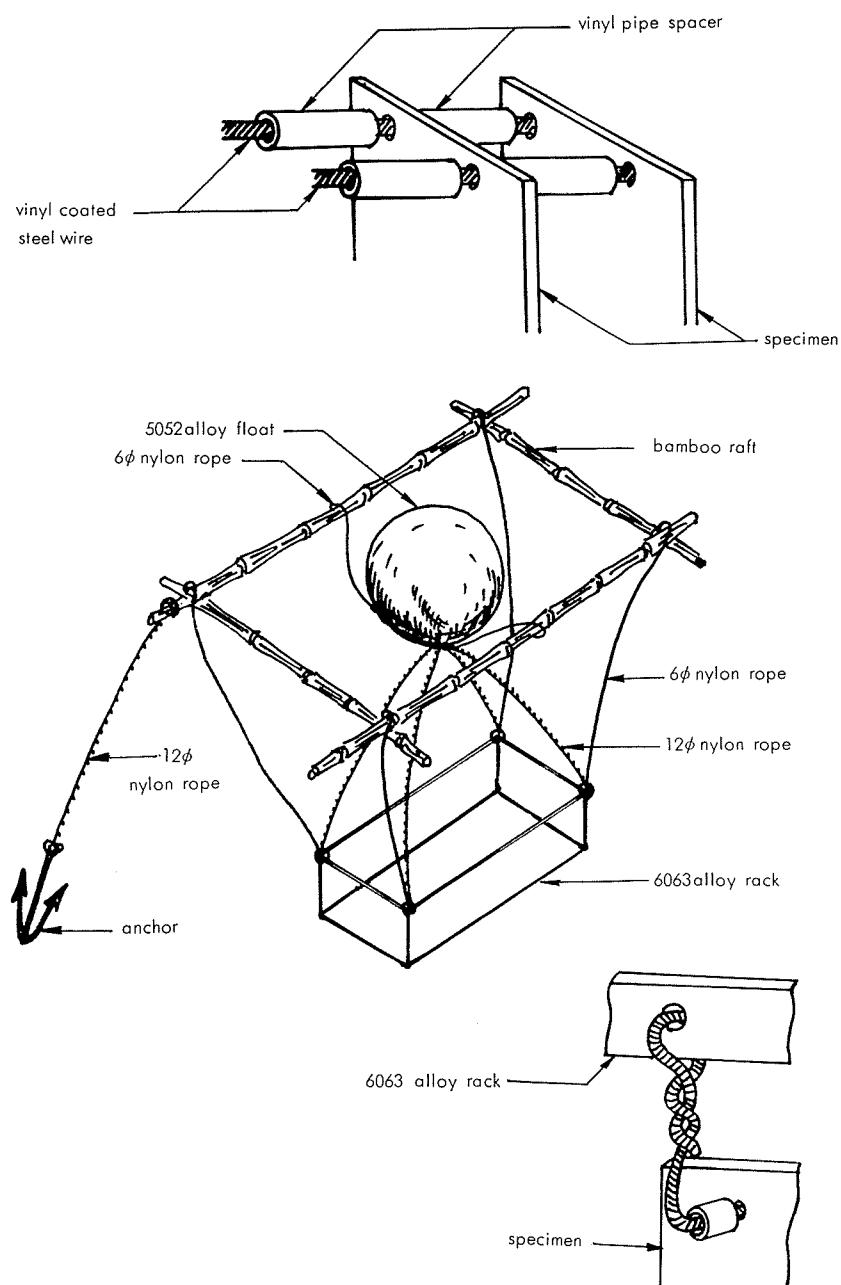


Fig. 1 Schematic appearance of the setting of specimens.

Table 2 Procedures of surface treatments.

Pre-treatment	7%NaOH 60°C×15sec, 10%HNO ₃ room temp.×3sec, washed in tap water and dried
MBV-treatment	(50 g/l Na ₂ CO ₃ +15g/l Na ₂ CrO ₄)aq. 10min-boiling, 1%Na ₂ SiO ₃ 30min-boiling, washed in tap water and dried
Painting	Sinto ships-bottom paint vinyl type AC 100g/m ² painted with brush and dried, Sinto ships-bottom paint vinyl type AFOP 200g/m ² painted with brush and dried
B1 Alumite treatment	15%H ₂ SO ₄ 1 A/dm ² ×36min, sealing in boiling water

無処理材のみ板厚1, 3, 4, 5および6 mmのものを加え、5052およびAlclad 3003合金については、板厚2 mmの無処理板材を突合せTIG溶接した試験片をもあわせて実験した。溶接線は5052合金については共金、Alclad 3003合金については3003合金を用いた。

2・2 実験方法

海水浸漬期間を3, 6, 9および12ヶ月とし、各期間別に6063合金製形枠にビニール被覆鋼線で結び各枠をナイロンロープにより竹製いかだと5052合金製浮玉にとりつけて、枠と浮玉には塗装試験片に用いたと同じ船底塗料を塗装し、枠を海面下約1 mの位置に浸漬した。試験片取付状況の概略をFig. 1に、状況写真をPhoto. 1および2に示す。

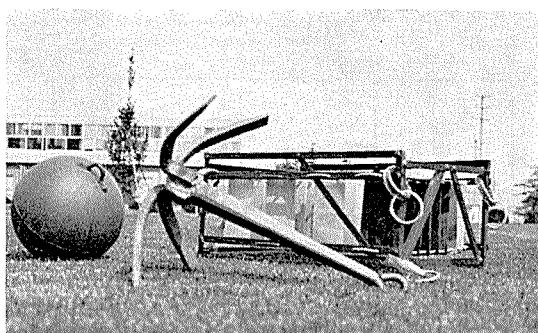


Photo. 1 The float, the anchor and the specimens.

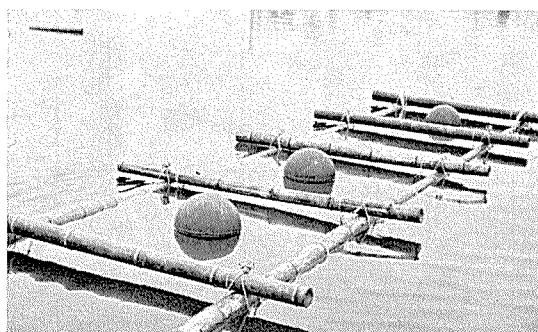


Photo. 2 Appearance of dipping test.

試験は表面処理委員会の第26次有機毒物船底塗料海中浸漬実験と合わせて、昭和42年4月14日より昭和43年4月17日まで実施した。

3. 浸漬実験結果ならびに考察

3・1 試験片の状況

3・1・1 腐食状況

試験開始後3ヶ月経過の時点で第1の枠を浮玉とともに引上げたが、塗装を施した浮玉、枠および試験片は毒物の作用により何も付着していなかったが、他の試験片ならびにビニール被覆鋼線、ナイロンロープなどにフジツボ、ホヤなどの海生物が非常に多量に付着していた。

試験片はPhoto. 3に示すごとく塗装材を除いて付着の

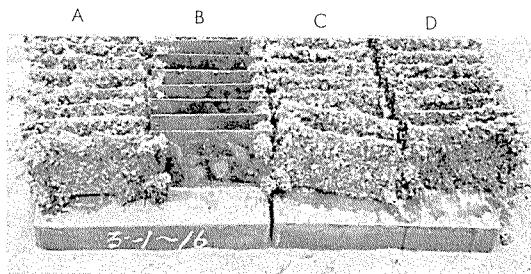


Photo. 3 Appearance of specimens after 3 months dipped.
A : only pre-treated specimens
B : specimens coated with anti-fouling paint
C : MBV treated specimens
D : specimens anodized in sulfuric acid

状況はみな同程度で、付着物のために試験片表面の状態はよくわからないので、ナイロンブラシを用いて試験片表面にキズをつけないようにして、海生物をできるだけとり除いた状態で表面を観察した。

表面処理材のうち塗装材には何らの変化もなく、B1アルマイ特材およびMBV処理材には付着したフジツボの残骸としての貝殻がしっかりとついているが、その他には変化はみられなかった。

無処理材は溶接材も含めて貝殻が多数残っており、全面が黄褐色に変色していたが、取除かれた貝殻の跡と思われる円形の変色の少ない領域が多数認められた。無処理材のうち3003, 5052合金および5052合金溶接材には腐食は全然認められなかつたが、1050, 1100, 6063ならびにAlclad 3003合金には腐食が発生していた。これら無処理材に生じた腐食はその大部分が付着した貝殻と貝殻の間に部分にみられたが、明らかに貝殻の下の部分で腐食を生じたものもいくつか認められた。全体にみて1100が腐食個所が多く、深さも深くて、6063がこれに次ぎ、1050は3者の中ではもっとも腐食が少なかった。Alclad 3003合金は腐食個所は多かつたが、いずれも皮材の7072合金のみが侵食され、3003合金芯材は健全であった。

浸漬期間が6ヶ月になると、付着した海生物の量が増して全体に黒っぽい汚れが目立った。3ヶ月の場合と同様、ブラシを用いてある程度海生物を除いた後の観察結果より、塗装材およびB1アルマイ特材はやはり何らの変化もみられなかつたが、MBV処理材においては1050, 1100およびAlclad 3003合金にかなりの腐食が発生していた。これらの腐食は無処理材に比して数は少なく、やや浅かった。

無処理材では3003, 5052合金および5052合金溶接材が3

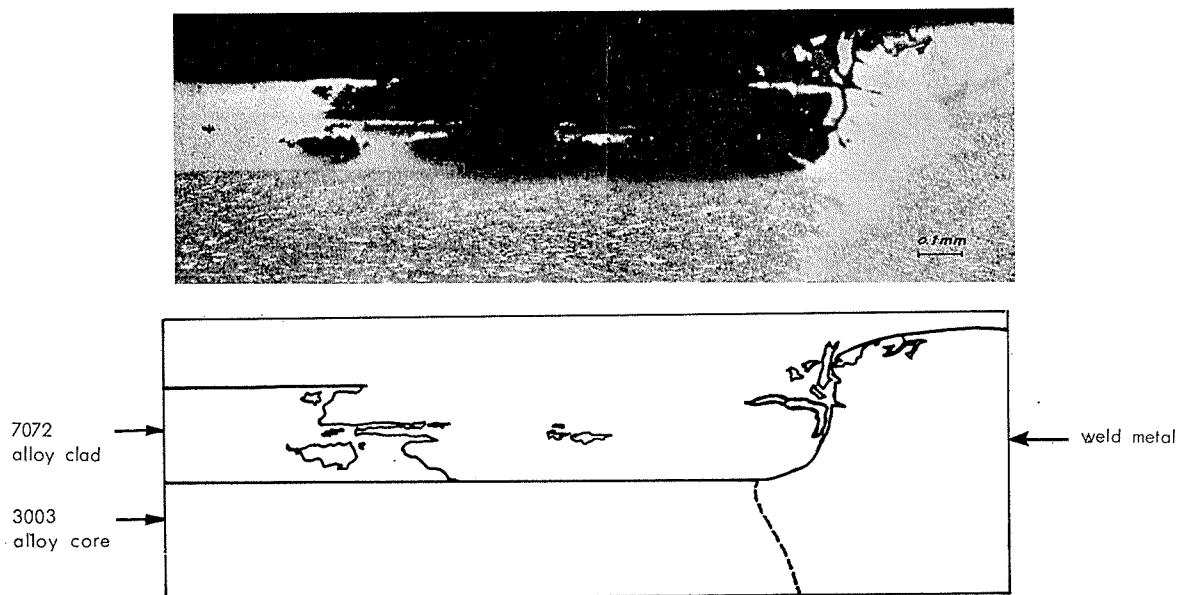


Photo. 4 Photomicrograph of the cross-section of Alclad 3003 alloy welded part after 6 months dipped.
Pitting corrosion occurred neighboring to the weld metal.

ヶ月浸漬の場合と同様変色のみで腐食は認められなかったが、他の合金はいずれも前回より腐食が顕著になっていた。Alclad 3003合金溶接材において、溶接金属と母材との境界部に数ヶ所腐食が発生していた。この合金においては溶接金属部は7072合金と3003合金とが融合されるため、7072

合金の犠牲陽極としての効果が期待できなくなるものと思われ、その腐食現象が注目されたが、Photo. 4 にみられるごとく、融合された溶接金属部は健全で、腐食の生じた境界部も皮材の7072合金部のみで腐食は止っていた。

9ヶ月間浸漬すると付着物の量、黒っぽい汚れはますま

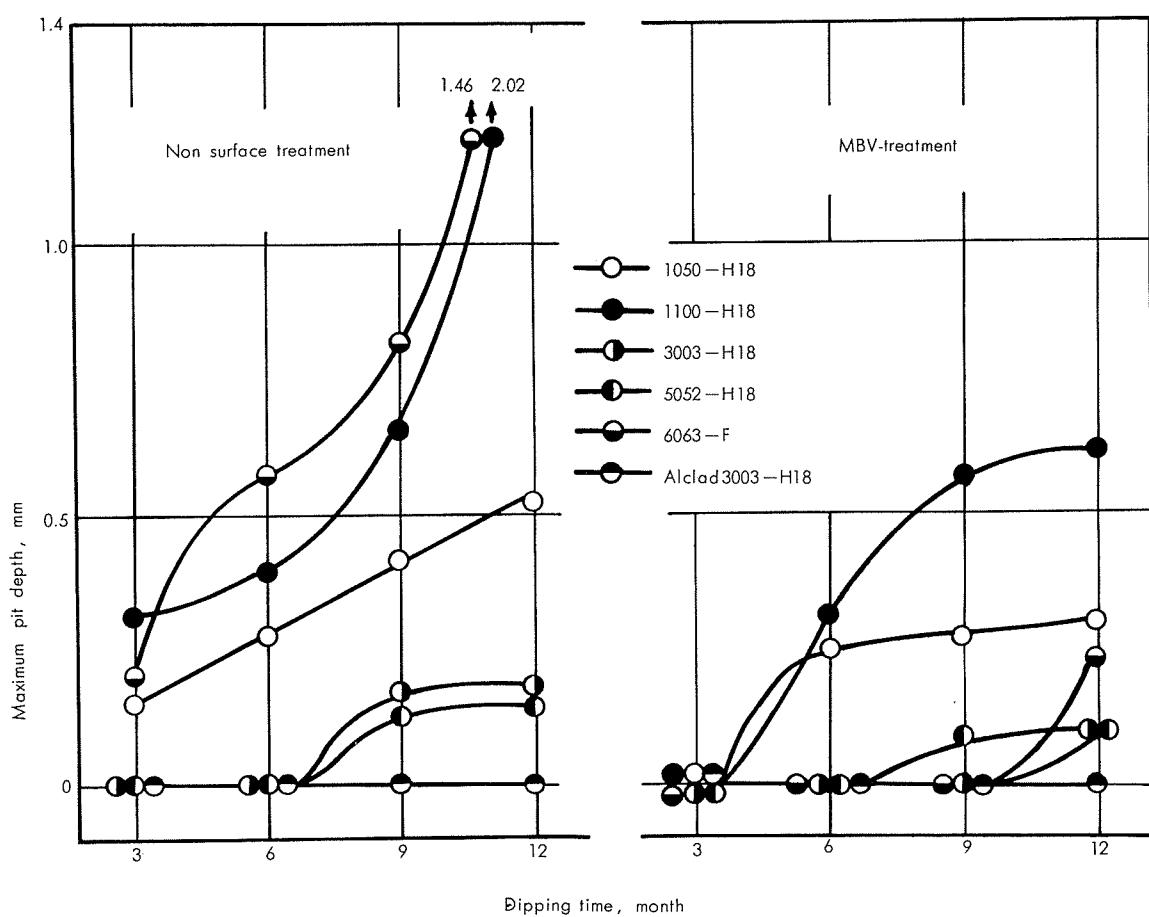


Fig. 2 Maximum pit depth of the specimens non-surface treated and MBV-treated after each dipping time.

す著しくなった。前回と同様に観察した結果、塗装材とB1アルマイト材は依然として耐食性良好で、B1アルマイト材がわずかに黄色っぽくなつた以外にはとくに変化はみられなかつた。MBV処理材では1050, 1100, Alclad 3003合金だけでなく5052合金にも腐食が発生したが、3003および6063合金には変化がなかつた。

無処理材はすべての試験片に腐食が発生したが、3003および5052合金は数も少なく、侵食程度も浅かつた。Alclad 3003合金の腐食はやはり皮材のみで、溶接材も前回ととくに変わつた現象はなかつた。5052合金溶接材の溶接金属根元に2ヶ所腐食が認められたが、Photo. 5にみるとく溶接金属根元部のみごくわずか侵食され、母材は健全であつた。

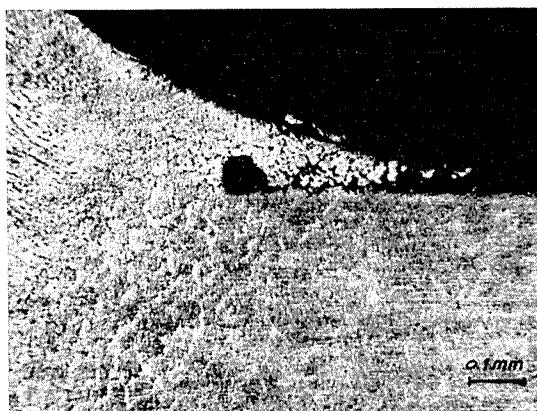


Photo. 5 Photomicrograph of the cross-section of 5052 alloy welded part after 9 months dipped.

浸漬期間12ヶ月では付着物の量が非常に多くなり、黒い泥状の汚れもきわめてひどくなつたが、観察結果からやはり塗装材とB1アルマイト材には腐食はみられなかつた。

MBV処理材および無処理材はすべての試験片に腐食が発生していたが、MBV処理材の腐食は無処理材に比して数も少なく、浅いものが多かつた。

表面処理を施した場合、全体の耐食性が向上するかわりに、一度腐食が発生すると、その部分が集中的に侵食されて、無処理材より腐食の進行が速くなる現象がしばしばみられるが、本実験においては、試験期間が短かく、塗装材およびB1アルマイト材は腐食せず、MBV処理材も腐食は生じたが、その進行速度は無処理材より遅いようであつた。

Fig. 2に各期間における各材料の最大孔食深さを示した。Alclad 3003合金は全期間を通して腐食はすべて皮材の7072合金部に限られていたため、芯材の3003合金が侵食されなかつたものとして深さを記した。

無処理材においては1100と6063合金の腐食が著しく、とくに板厚4mmの1100においては最大深さが2mmをこえていた。1050合金が前二者に次ぎ、3003, 5052合金の腐食は浅く、耐食性の良いことがわかる。一方、MBV処理材においては1100の腐食はかなり著しいが、1050は腐食の進

行速度が遅く、他の合金はいずれもあまり腐食を生じなかつた。

3・1・2 引張性質の変化

浸漬試験後の各試験片から引張試験片を採取し、値を測定した結果、多少のバラツキは生じたもののいずれの処理材にもほとんど変化がなく、引張性質に影響をおよぼすような著しい腐食は生じていないことを示した。腐食がいずれも孔食であることが、引張性質への影響をなくしているものと考えられる。

3・2 腐食環境

3・2・1 海水の状況

試験場所の周囲3方が貯木場で、月に1回程度防腐剤が散布されるため、海面が汚染されていることも考えられるし、試験場所の近くに川口があるので、淡水の影響もあると思われる所以、海水を分析した結果、Table 3に示す値

Table 3 Compositions of sea water sampled on Feb. 13, 1968.

Sampling time	11:40- 11:50	14:00- 14:15	16:00- 16:10	16:00- 16:10
Depth (m)	1.0	1.0	1.0	4.0
Temperature (°C)	11.2	11.4	11.4	12.5
Turbidity	4	4	4	3
pH	7.60	7.64	7.67	7.90
Relative conductivity ($\mu\text{mho}/\text{cm}$)	49,060	50,600	51,020	52,780
Total solid (ppm)	36,480	36,990	37,080	38,890
Ignition remnants //	30,800	31,120	31,220	32,830
Ignition loss //	5,680	5,870	5,860	6,060
M-alkalinity //	120.0	120.0	121.0	121.0
Total hardness //	5,950	5,980	5,990	6,250
Oxygen demand //	3.7	3.7	3.6	3.8
Dissolved oxygen //	2.76	2.80	2.95	—
(Oxygen saturation%)	(30.7)	(31.6)	(34.4)	—
Chlorine ion (ppm)	17,860	18,010	18,140	18,910
Ammonium ion //	0.5	0.5	0.6	Tr
Nitrous ion //	Tr	Tr	Tr	Tr
Nitric ion //	0.8	0.8	0.8	0.6
Sulfide //	Tr	Tr	Tr	Tr
Ferric ion //	0.18	0.16	0.11	0.16
Sulfuric ion //	2,587	2,637	2,611	2,739
Calcium ion //	379.8	386.3	390.6	401.3
Magnesium ion //	1,213.9	1,217.5	1,217.3	1,274.9
Copper ion //	0.010	0.009	0.004	—

が得られた。各成分量からみて淡水によって海水がうすめられたようには思われないが、通常の海水にくらべてpH値がやや低く、溶存酸素がきわめて少なく、正常な海水とは考え難い。濁度もかなり高く、汚染海水とまではいかなくとも、清浄な海水と比較してみるとかなり汚れていることがわかった。とくに、海面下1mの位置ではアンモニウムイオンが検出され、貯木の影響も無視できない。

3・2・2 海生物の状況

塗装材以外の試験片表面に付着した海生物は、1年を通

じてその動向がかなり変化した。その主なるものを表面処理委員会の資料¹⁰⁾にもとづいてまとめると、以下のごとくである。

まず、海藻類としては10月頃よりシオミドロが著しく付着を始め、12～1月には付着、発達が著しい。このほか微小綠藻が9月頃付着し、10月には青のりとして最大2cmに発達した。

フジツボは浸漬後1ヶ月ですでに小さなものが付着をはじめ、2ヶ月後には最大1cmになり、以後相当多量に付着し、発達が続き、試験片のほぼ全面を覆っている。

カサネカンザシは8～9月にかなり付着し、10～11月にも付着が続いている。

枝コケムシ類としては、ナギサコケムシ、ホンダワラコケムシ、フサコケムシなどが5～10月の間中、数多く付着を続けている。

単ホヤ類ではユーレイボヤ、ドロボヤの付着が11月頃までみられたが、9ヶ月ならびに12ヶ月浸漬した試験枠にはシロボヤが非常に多数群生していた。

試料全体の黒っぽい汚れはスライムによるもので、11月頃より付着が多くなっている。また、以上の海生物の他に、原生動物のツリガネムシとかウズマキゴカイ、アカイタボヤ、イソカイメンなどがある時期に少數付着した。

3・3 海生物と腐食の関係

以上述べた各種海生物がアルミニウムに対して如何なる影響を与えるかについては、これまでのところ全く不明で、本実験においても適当な調査方法がみつからず、詳細には何もわからなかったが、板表面を観察したときに、表面に残っていたフジツボの貝殻と発生した腐食の位置について詳細に調べ、以下の事実を得た。

試験片表面を5～10倍に拡大して詳細に観察すると、大部分の貝殻の真下の部分は別段、何らの腐食もみられず、80%濃硝酸で貝殻を溶かし去ってみると、その下部は変色もなく、いたって健全で、この部分のアルミニウムを海水から保護しているようにみえる。しかしながら、貝殻に隣接した部分には比較的はげしい腐食がかなり数多く観察された。その一例をPhoto. 6に示すが、貝殻と貝殻とはさまれた部分に生じた腐食は、貝の分泌物によるものか、隙間腐食によるものかははっきりしないが、隙間腐食の場合は、この部分において酸素濃淡電池が形成されて、より著しく腐食が進行するものと考えられる。このような貝殻隣接部のはげしい腐食のほかに、貝殻の真下の部分のアルミニウムが腐食しているものも、各無処理材試験片に、2ないし3ヶ所づつは認められた。その一例を貝殻の付着した状態の断面写真としてPhoto. 7に示した。

浸漬期間3ヶ月のものでは貝の真下の腐食は、Photo. 7に示したようにピット状のものばかりであったが、6ヶ月を経過したものではPhoto. 8にみられるように、貝殻の跡全体が白っぽく変色し、面が粗れて細かい凹凸が無数に発生し、跡の端の部分で一部溶解したようなものがみられ、



Photo. 6 Pitting corrosion occurred close to the shell on the 6063 alloy specimen only pre-treated after 6 months dipped.
Arrow shows the pitting corrosion.

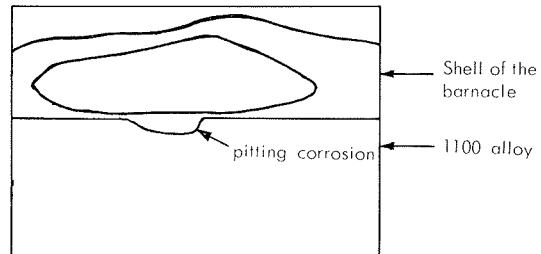
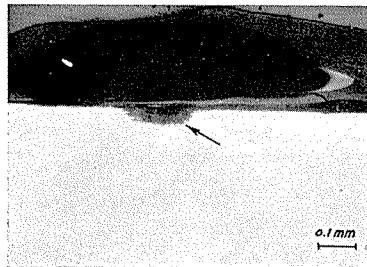


Photo. 7 Photomicrograph of the cross-section of 1100 alloy specimen at the shell of the barnacle. Specimen was dipped for 3 months. Pitting corrosion occurred beneath the shell.

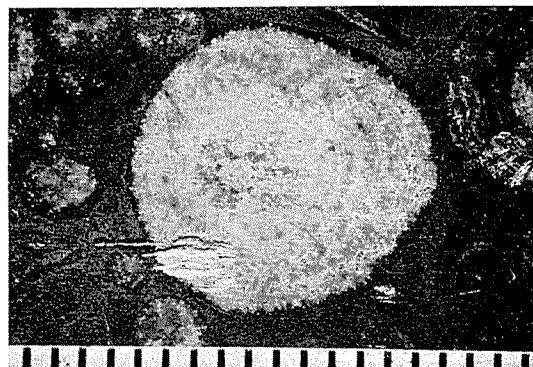


Photo. 8 Corrosion occurred beneath the shell on the 1100 alloy specimen only pre-treated after 6 months dipped.

9ヶ月浸漬のものではPhoto. 9のごとく、貝殻の下全面のアルミニウムが溶解したような跡を示すものが数個観察された。



Photo. 9 Corrosion occurred beneath the shell on the 1100 alloy specimen only pre-treated after 9 months dipped.

このような貝殻の真下の腐食は、貝をある程度とり除いて、はじめて観察されるもので、腐食の発生時期と貝の付着時期との関係、さらには、貝の生死の判断などがはっきりせず、前述の分泌物に起因するのか、貝の死後の分解作用の影響によるのか、あるいは隙間腐食作用によるのか、現状では結論できない。しかし、これらの現象はすべての貝についてみられる訳ではないので、貝の分泌物によるとするよりは、貝の付着の仕方により隙間腐食を生じたものと考える方が妥当で、酸素濃淡電池作用により、この部分が急激に腐食したものと推定される。

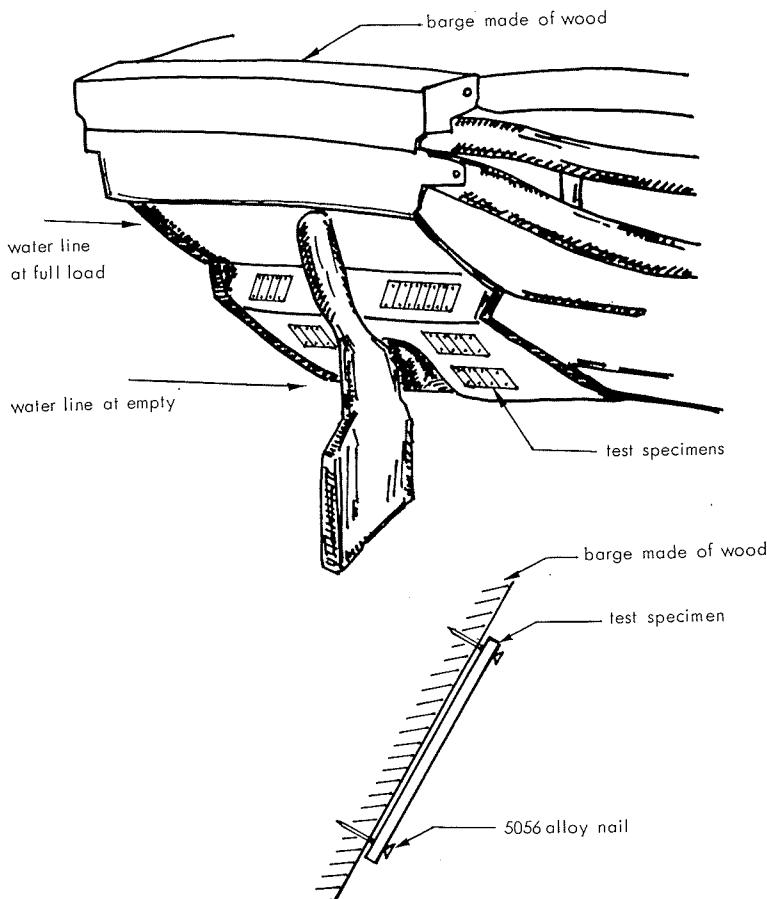


Fig. 3 Setting of test specimens on the tail board of the barge made of wood.

調査結果から、フジツボが付着した場合、その分泌物が直接腐食の原因になるとは断言できないが、フジツボの周囲あるいは下部において著しい腐食が生ずる危険性があるので、フジツボの付着はアルミニウムにとって好ましいものではない。

4. 実船貼付実験方法

4.1 供試材

工場製 5052-H34 板および 5083-H34 板（ともに板厚 3 mm）を選び、前者を 70w×230l、後者を 100w×250l にシャー切削して、供試材とした。その化学組成は Table 4

Table 4 Chemical compositions of materials tested by the barge. (%)

	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti
5052	0.02	0.25	0.11	2.51	0.02	0.02	0.22	<0.01
5083	0.03	0.21	0.08	4.40	0.60	0.02	0.18	0.01

に示すごとく標準組成の材料で、長さを半分にした板同志を 5052 合金線を用いて突合せ TIG 溶接した試験片についても実験した。

表面処理としては 5052 合金試験片については、無処理材と 10μ 硫酸アルマイト処理材を、5083 合金試験片については無処理材と、浸漬実験に用いたのと同じ塗料による塗装材とを実験の対象にし、前処理は浸漬実験と同様、苛性洗滌を行ない、アルマイトおよび塗装の方法も浸漬実験の場合に準じ、アルマイトの時間のみ 40 分にした。

4.2 実験方法

貨物船等の荷役に使用される木製のハシケの船尾側面に、Fig. 3 に示すごとく試験片を 5056 合金製クギを用いて打ちつけ、ハシケを実際に運航させた場合の腐食の進行状況を調査した。

ハシケの空船時には試験片全部が海面上に浮き出て、満船時にはすべて海中に没するような位置に試験片を取付けたため、試験としては交互浸漬タイプになる。

5052 合金試験片と 5083 合金試験片とは別々に実験し、前者を取付けたハシケは名古屋港湾内で 6 ヶ月間、後者を取付けたハシケは神戸港近辺で 12 ヶ月間実験した。なお、実験にあたって、東陽倉庫㈱殿および田淵海運㈱殿に御協力頂いた。

5. 実船貼付実験結果

5.1 名古屋港湾内テスト結果（5052 合金試験片）

浸漬試験の場合と異なり、Photo. 10 にその一例を示すごとく海生物はいずれの試験片

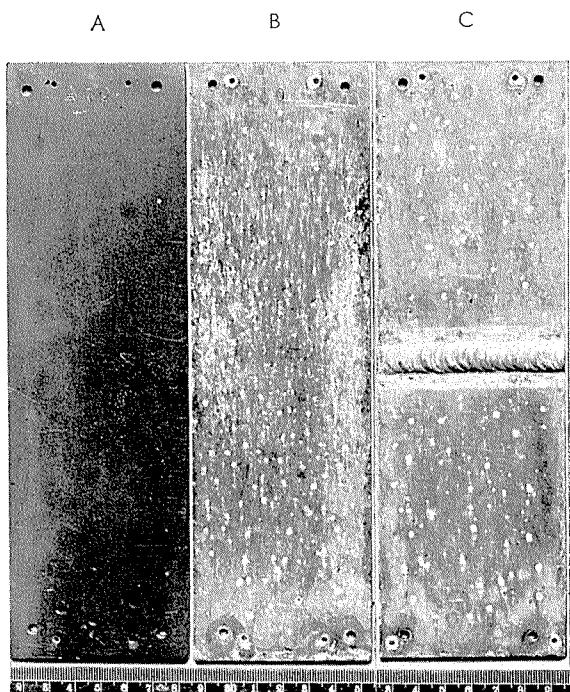
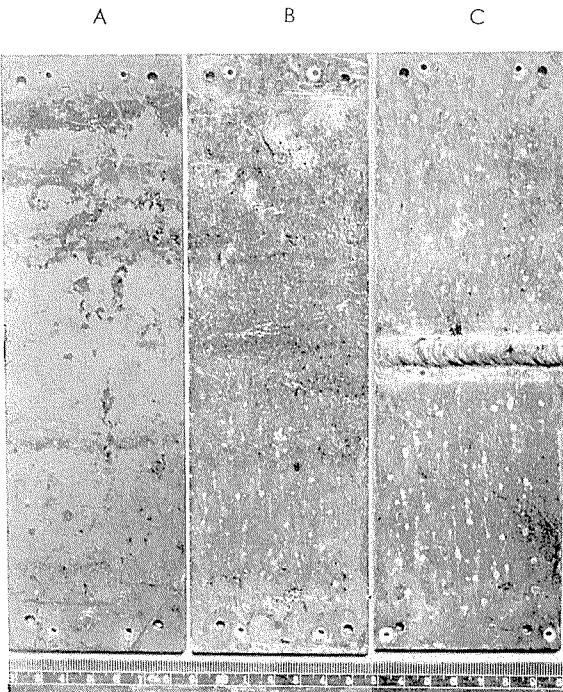


Photo. 10 Appearances of 5052 alloy specimens
right: before washing
left : after washing with
acetone and tap water



A : anodized in sulfuric acid
B : only pre-treated
C : only pre-treated (welded specimen)

にも付着していなかった。表面には多少の汚泥と油が付着していたが、アセトンおよび水道水で洗滌して後、表面を観察すると、硫酸アルマイト処理材はテスト期間1ヶ月および3ヶ月のものでは全く変化がなく、6ヶ月テストしたものにおいてもわずかに黄色味をおびただけで腐食は全然認められなかった。一方、無処理材においては全面が黄褐色に変色し、海水に接した面には、テスト期間1ヶ月のものでも多数のピットが発生していた。無処理の溶接材においては Photo. 11 に示すように、溶接金属の根元部に多数の腐食が並んで発生していたが、この部分の断面を顕微鏡で観察すると、Photo. 12 のごとく溶接金属部のみわずかに侵食されており、母材は侵されておらず、この部分の腐食がとくに集中的に進行した様子はなかった。この現象は

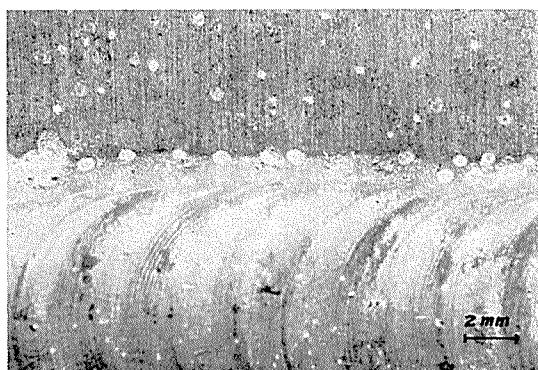


Photo. 11 Appearance of 5052 alloy welded specimen only pre-treated after one month tested in Nagoya bay.
White spots show pitting corrosion parts.

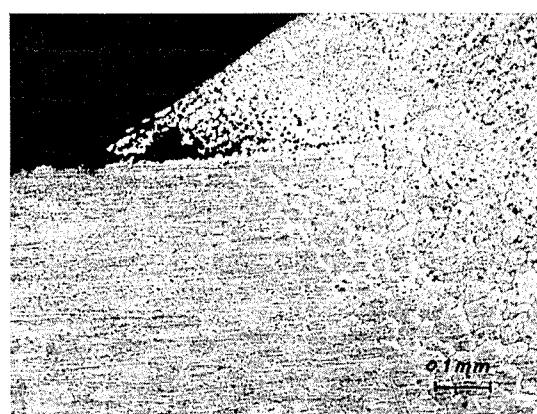


Photo. 12 Photomicrograph of the cross-section of 5052 alloy welded part after one month tested in Nagoya bay.

浸漬試験の場合(Photo. 5 参照)と大差なかった。無処理材の腐食の傾向はテスト期間が長くなるにつれて増大し、その傾向は浸漬試験における5052合金の場合よりも著しかった。6ヶ月までのテストにおいて、ハシケに面した表面はわずかに変色したのみで、とくに著しい変化はみられなかった。

無処理材表面に発生したピットの最大深さを Fig. 4 に示した。腐食の進行速度が浸漬試験の場合より速いことがわかる。

5・2 神戸港近辺テスト結果 (5083合金試験片)

名古屋港でのテストと同様、海生物は全然付着していなかったが、テスト期間1ヶ月において無処理材だけでなく

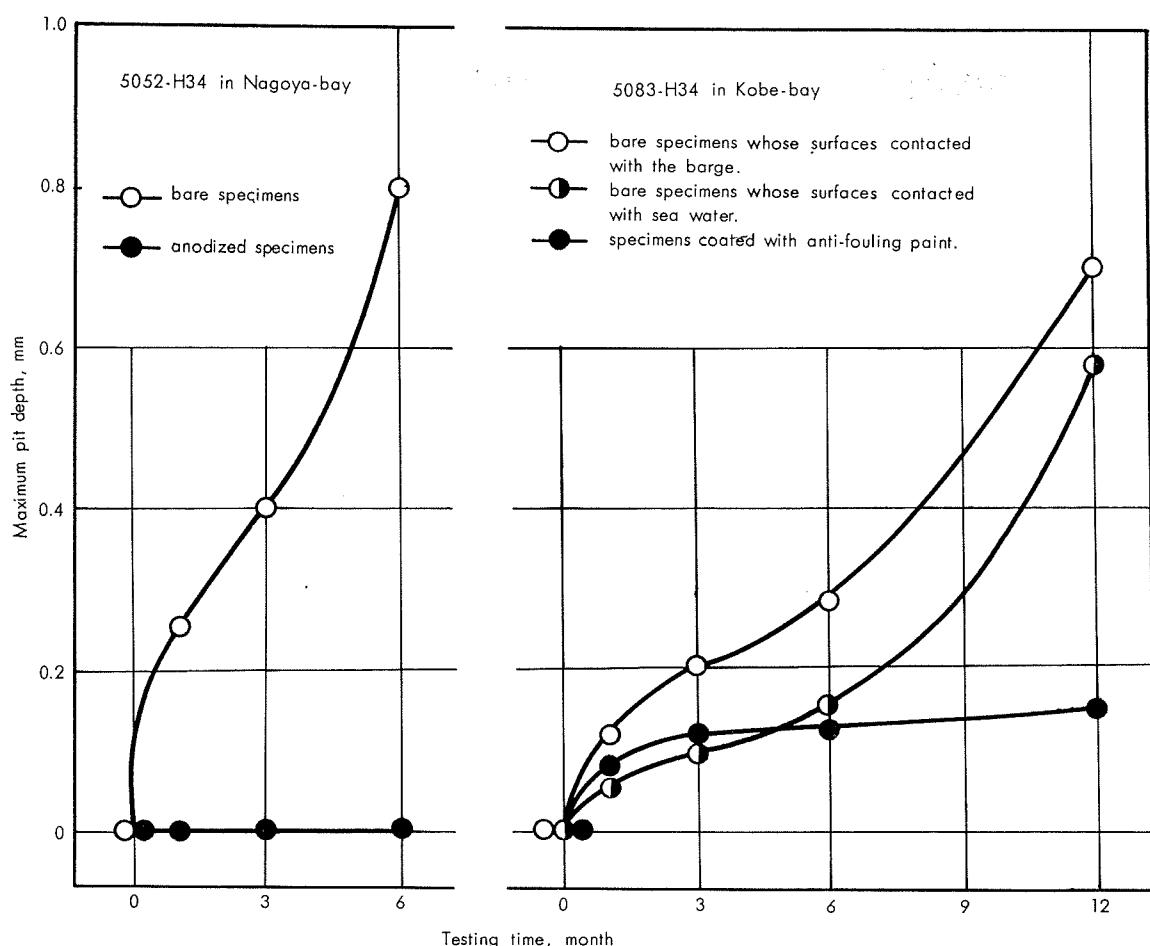


Fig. 4 Maximum pit depth of test specimens set on the barge after each testing period.

塗装材にも腐食を生じていた。外観状況の一例を Photo. 13 に示すが、無処理材はやはり黄褐色に変色し、ピットが多数発生しており、塗装材はフクレを生じ、その下でピットを生じている部分がとくに海水と接した面において認められた。無処理材ではハシケに接した面にもかなり腐食が生じており、その程度はむしろ海水に接した面より著しかったが、塗装材ではフクレは認められたものの、ハシケに接した面に腐食はみられなかった。

無処理材の表面状況は Photo. 14 に示すごとく、海水に接した面においては局部的にピットを生じているのみで、面の大部分は変色以外にはとくに侵食された様子はなかつたが、ハシケと接した面は全体にかなり粗れて、白っぽくなつておらず、深いピットもかなりみられた。試験片取付に際して、ハシケの板面が平滑でなく、試験片とハシケの側

面との間に隙間を生じて、隙間腐食が起つたものと考えられる。

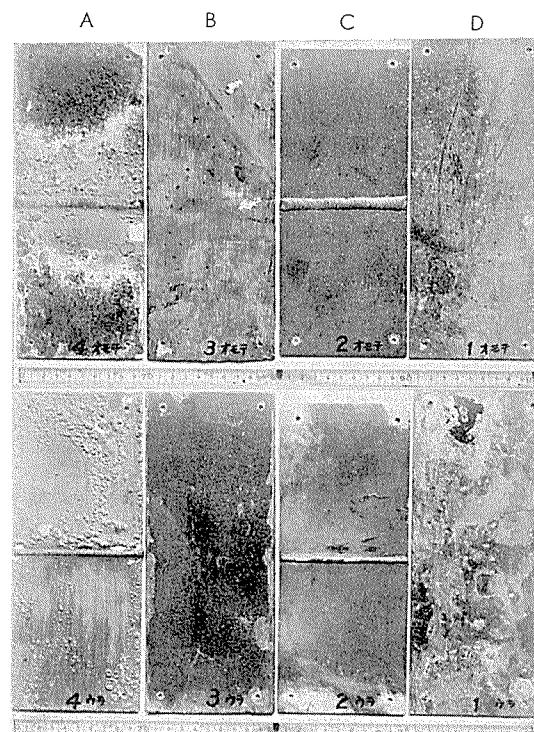


Photo. 13 Appearances of 5083 alloy specimens after 3 months tested in Kobe-bay.

upper: surface contacted with sea water
lower: surface contacted with the barge

- A : coated with anti-fouling paint (welded specimen)
- B : coated with anti-fouling paint
- C : only pre-treated (welded specimen)
- D : only pre-treated

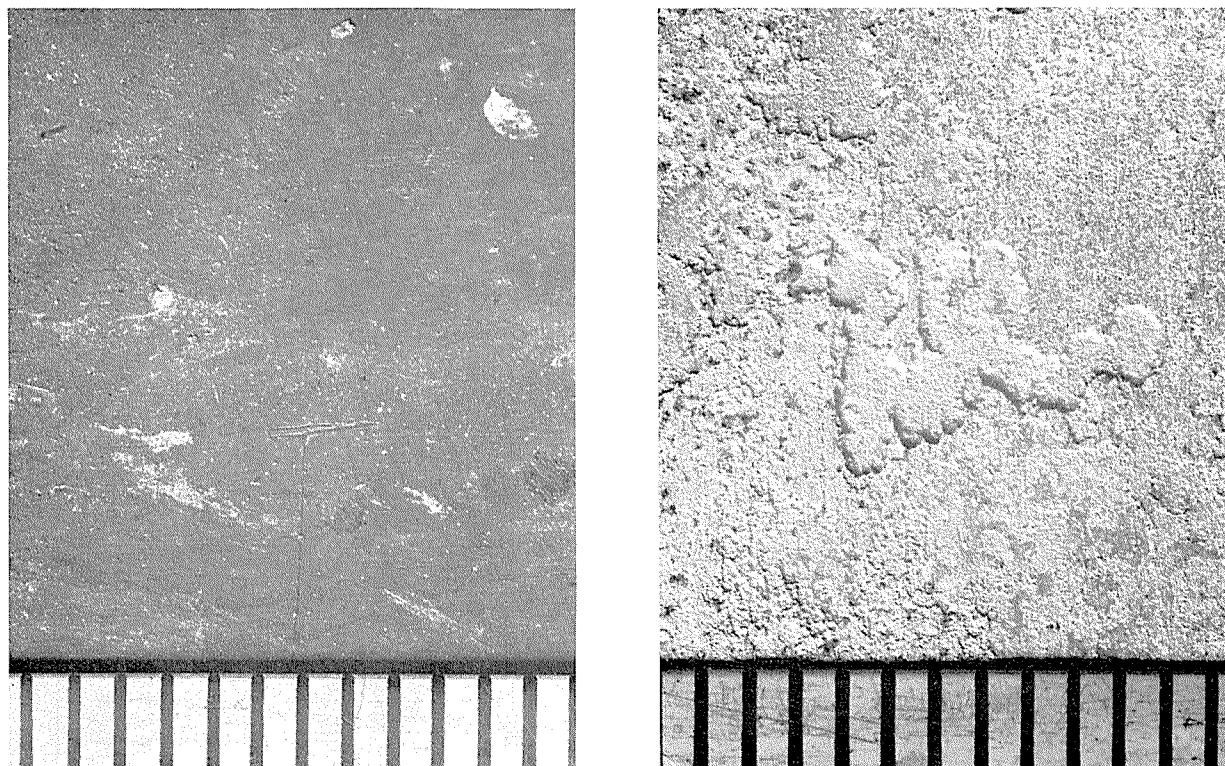


Photo. 14 Appearances of 5083 alloy specimen only pre-treated after 3 months tested in Kobe-bay.

left : surface contacted with sea water
right: surface contacted with the barge

各期間後の各試験片に生じた腐食の最大深さを Fig. 4 に示したが、塗装板はテスト期間 1 および 3 ヶ月では無処理材（海水に接した面）より深いが、テスト期間が 6 ヶ月、12 ヶ月になってもあまり進行せず、12 ヶ月では無処理材よりかなり浅くなっていた。無処理材の両面の腐食の進行状況はどちらも同じような傾向を示し、ハシケに接した面の方が 0.1mm 程度深くなっていた。

5052 合金と 5083 合金との材質の違いはあるが、無処理材の腐食状況からみて、神戸港近辺より名古屋港湾内の方が腐食の進行は著しいようである。また、浸漬試験と比較するとハシケによるテストの方が腐食は著しかった。試験条件が異なり、水質も異なるのでこれらの相違の原因は適確にはとらえられないが、無処理材、アルマイド材に全然海生物が付着しなかったことは、たとえ流動の影響があったとしても、海水が極度に汚染されていない限り、多少の付着はありそうに思われる所以、おそらく、名古屋港、神戸港いずれもかなり海水が汚染されているものと推測できる。したがって、腐食の相違は海水の流動ならびに浸漬一乾燥の繰返しによる影響よりもむしろ水質により大きく影響されたものと考える。

6. 結 言

各種アルミニウム合金表面処理材の海水による腐食状況を単なる浸漬試験とハシケに試験片を貼付して、1 年間調査した。結果は以下のとくである。

1. 浸漬試験においては、前処理のみ、MBV、硫酸アルマイドならびに塗装処理材のうち、アルマイド材と塗装材は 1 年間の浸漬では時間が短かく、腐食するには至らなかった。
2. MBV 処理材は 1 年間浸漬すると、すべての試験片に腐食が発生し、防食効果は期待できなかった。また、塗装材もハシケによるテストではかなり腐食が発生した。
3. 浸漬試験において無処理材と MBV 処理材に発生した腐食は、浸漬期間の増加とともに著しくなり、無処理材では 1100, 6063 両合金がとくにはげしく腐食され、1050 がこれに次ぎ、3003 および 5052 合金では腐食は比較的浅かった。また、Alclad 3003 合金では皮材の 7072 合金は侵食されていたが、3003 合金芯材には腐食はみられなかった。一方、MBV 処理材では 1100 がもっとも腐食が著しく、1050 がこれに次ぐが、進行速度はかなり遅く、他の合金はいずれも腐食はあまり深くなかった。
4. 浸漬試験においては試験片表面に多量の海生物が付着したが、これら海生物と腐食の関係についての詳細は不明であるが、無処理材において腐食の発生した位置と付着したフジツボの貝殻の位置との関係を観察した結果、貝殻に隣接した部分に深いピットが多くみられ、貝殻の真下の部分のアルミニウムが溶解したような跡がいくつか観察された。これらの現象は隙間腐食

作用によるものか、フジツボの分泌物によるのかは断定できないが、いずれにしてもフジツボの付着はアルミニウムにとって好ましいものではない。

5. 浸漬試験の場合よりもハシケによる試験の方が、腐食の程度は著しかった。試験条件、環境が異なるので原因ははっきりしないが、海水がかなり汚染されていると考えられるので、その影響がもっとも大きいと思われる。

おわりに、本実験の遂行にあたり、種々御助言を頂きました東京商船大学賀田、中島両教授ならびに軽金属協会船舶用軽金属委員会の表面処理委員会の各委員の方々、さらに、ハシケのテストに御協力頂きました東陽倉庫㈱殿および田淵海運㈱殿に深く感謝致します。

文 献

- 1) Meissner K.L. : J. Inst. Met., 44(1930), 207

- 2) Wanderer E.T. and D.O. Sprowls : Corrosion, 8(1952), 227
- 3) Warkings G.L.R. : Light Metals, 13(1950), 206
- 4) F.F. Booth and K.G. Latimer : Weld. and Met. Fab., 31(1963), 223
- 5) R.V. Blewett and E.W. Skerry : Metallurgia, 71(1965), 73
- 6) H.P. Godard, W.B. Jepson, M.R. Bothwell and R.L. Kane : "The Corrosion of Light Metals" (1967), 137
- 7) R.B. Niederberger, J.L. Basil and G.T. Bedford : Corrosion, 22(1966), 68
- 8) F.M. Reinhart : Naval Civil Engeneering Laboratory, Technical Note N-1008(1969)
- 9) Wright T.E., H.P. Godard and I.H. Jenks : Corrosion, 13(1957), 481t
- 10) 軽金属協会表面処理委員会：第26次船底塗料海中浸漬試験報告（1968年4月）

P

208

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 3 JUL., 1970

論 文

p-フェノールスルホン酸—硫酸電解浴中のフェノールの
一臭素化反応速度による定量方法について

加 藤 栄

住友軽金属工業株式会社

p-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中のフェノールの一臭素化反応速度による定量方法について*

加 藤 栄**

Determination of Phenol in Integral Color Anodizing Bath Solution Consisting of *p*-Phenol Sulfonic- and Sulfuric Acids by Kinetic Method

by Sakae Kato

A procedure is described for the determination of phenol at low concentrations up to 0.5% (w/w) in *p*-phenol sulfonic-and sulfuric acids, namely SUMITONE-S bath solution. The method depends on the reaction of monobromination of phenol by bromine from bromate-bromide-hydrogen ion system. The most suitable working conditions have been selected on the bases of kinetic studies of this system with respect to the reactions for the monobromination of phenol and a bleaching of methyl orange dye.

Rate equations for both the initial and subsequent reactions, that is, for the monobromination of phenol and bleaching of the dye have been deduced, along with those equations that give the effects of temperature and ionic strength, from observed experimental results. For all of which, rate constants and apparent activation energies are given.

The interference effects of *p*-phenol sulfonic acid on the bromination time have been investigated and the two serious being that caused by increasing the hydrogen ion concentrations and the bromine consumption depending on the concentrations. These effects have been solved and no difficulties encountered under the developed conditions.

A coefficient of variation of 8.1 and 4.2 have been obtained at the levels of 0.10% (w/w) and 0.4% (w/w) phenol, respectively. The accuracy of the method is at least as good as Koppeschaar's volumetric method involving ether extractions, and the simplicity is superior for controlling purpose that requires the rapid information on the baths conditions.

1. 緒 言

アルミニウム合金の構造用材料としての需要は近年ますます増大している。この需要増加の技術的基底をなす要素の一つとしてアルミニウムおよびアルミニウム合金の発色陽極酸化皮膜処理法の研究開発があげられる。

本報は、これに関する研究の一環として、電解浴の管理分析方法についてさきに行なった研究成果のうちから優れた色調と耐候性の酸化皮膜を与えるスミトーンS法で用いられる*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の分析方法に關して、前報¹⁾につづき特に*p*-フェノールスルホン酸の合成過程からもたらされる不純分としてのフェノールの分析方法についてとりまとめたものである。

フェノールの定量方法には、水中のフェノールの定量に4-アミノアンチピリン試薬を用いた吸光光度法^{2,3)}などがあるが、最近 Burgess et al.⁴⁾はフェノール、O-クレゾー

ル、*p*-クレゾールの一臭素化反応速度を利用した定量法を Skrabal et al.⁵⁾の反応速度式にもとづいて検討し好結果を得ている。

著者はフェノール量の管理分析方法としての諸条件を満たすために、この臭素化反応速度を利用した定量方法の検討を試みた。まず Burgess et al.⁴⁾の初期条件式を活量を用いて修正し、これを実験により求めた反応速度式によって確認した。さらにアゾ指示薬によるフェノールの一臭素化反応の段階の指示は、この2つの反応のエネルギー水準に差があることによってなされるものであることを考察した。これらの実験結果から、*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中のフェノールを簡易迅速に定量できる分析方法を確立した。確立した方法は、エーテルを用いて抽出分離したのち Koppeschaar 法⁶⁾により定量する従来法と比較して、操作がはるかに簡単でありそして精度もよい。

以下これについて報告する。

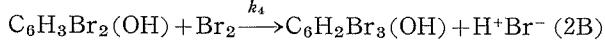
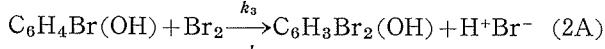
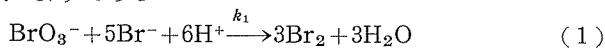
Part 1 of this series appears in SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS, 11 (1970), 49.

* *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の分析方法（第2報）

** 研究部

2. 一臭素化反応の初期条件

フェノールを含む酸性溶液に臭素酸カリウム-臭化カリウム溶液を加えたときの反応は Koppeschaar⁶⁾によれば次のようにある：



ここに、速度定数 k_1 は $2.7 \text{ litre}^3 \cdot \text{mole}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ ($\text{[H}^{\pm}] = 9.2 \times 10^{-3}$, $\mu = 0.21$, 25°C)⁵⁾, k_2 は $1.8 \times 10^5 \text{ litre} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (25°C)⁷⁾, そして $k_2 \gg k_3$, k_4 であることが報告されている⁴⁾。したがって、フェノール核の一つの臭素化反応(式2)の終了電位をメチルオレンジのようなアゾ染料の漂白によって確認できれば、一定初期条件であつかうこの反応の漂白時間はフェノール濃度の関数として読みとることができます。さらに、式(2)の臭素化速度はフェノール濃度に無関係に式(1)からの臭素の発生速度に等しくそして定常状態では式(1)の反応速度によって決定されることになる。

ここで、式(1)の反応の速度式は次式によって与えられる⁵⁾。

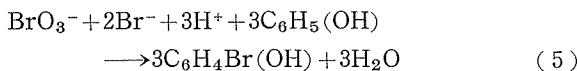
$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \quad (3)$$

活量を用いて、式(3)は次のように書くことができる：

$$-\frac{da_{\text{BrO}_3^-}}{dt} = K \cdot a_{\text{BrO}_3^-} \cdot a_{\text{Br}^-} \cdot a^2_{\text{H}^+} \quad (4)$$

ここに、 t は臭素化時間, K は 4 次速度定数、および $a_{\text{BrO}_3^-}$, a_{Br^-} , a_{H^+} はおのおのイオンの初期活量である。

そこで、式(2)の臭素化反応を生ずる全体の化学反応式は次の化学量論的関係にあるのが最も確からしいと仮定する：



式(5)の化学量論的係数関係を考慮して、式(4)は次のように書くことができる：

$$-\frac{da_{\text{BrO}_3^-}}{dt} = K \cdot \alpha \cdot f_{\Sigma i} \cdot a_{\text{BrO}_3^-}^4 \quad (6)$$

ただし、 $\alpha = \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{BrO}_3^-]} \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{BrO}_3^-]} \right)^2$, $f_{\Sigma i} = \frac{f_{\text{Br}} \cdot f_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{BrO}_3^-}^3}$, ここに f_i は化学種 i の活量係数である。

Kielland⁸⁾によれば、イオン強度 $\mu = 0.1$ のとき $f_{\text{BrO}_3^-} = 0.76$, $f_{\text{Br}^-} = 0.755$, $f_{\text{H}^+} = 0.83$ なる値が与えられている。これらの数値を用いて式(6)の右辺第2~4項を求めて整理すると、次の初期速度式を得る。

$$R_0 = 7K[\text{BrO}_3^-]^4 \quad (\mu = 0.1) \quad (7)$$

ここに、 R_0 は式(6)の初期速度である。

また、メチルオレンジ指示薬が漂白されはじめるとの速度は次のようになる：

$$R_m = 7K([\text{BrO}_3^-] - [\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]/3)^4$$

$$(\mu = 0.1) \quad (8)$$

ここに、 R_m は指示薬が漂白されはじめるとの式(6)の反応速度であり、そして $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]$ はフェノールの初期濃度である。

式(7)および(8)から次式を得る。

$$\frac{R_m}{R_0} = \left\{ 1 - \frac{[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]}{3[\text{BrO}_3^-]} \right\}^4 \quad (9)$$

式(9)の右辺を展開して第2項までとると次のようになる：

$$\frac{R_m}{R_0} = 1 - \frac{4[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]}{3[\text{BrO}_3^-]} \quad (10)$$

式(10)の右辺第2項を十分に小さくするように $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})] \ll [\text{BrO}_3^-]$ を与えれば、近似的に $R_0 = R_m$ 考えることができる。この条件では $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})] \text{mole} \cdot \text{litre}^{-1}$ が時間 t_n で一臭素化されるので、

$$R_0 = 7K[\text{BrO}_3^-]^4 \approx \frac{1}{3t_n} [\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})] \quad (\mu = 0.1) \quad (11)$$

それゆえ、

$$[\text{BrO}_3^-] \approx \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]}{21Kt_n} \right)^{1/4} \quad (\mu = 0.1) \quad (12)$$

式(12)から、任意の t_n に対する臭素酸カリウムとフェノールの初期濃度を求めることができる。そこで、 K に Burgess et al.⁴⁾ が引用した 0°C 外挿値 $0.42 \text{ litre}^3 \cdot \text{mole}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ を用いて、 t_n vs. $[\text{BrO}_3^-]$ の近似値を $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})] = 4 \times 10^{-3} \text{M}$ について求めると次のようになる。また、これらの数値を用いて式(10)の右辺第2項を求めると、 $t_n = 30, 60, 120, 180, 240$ のおのおのに対して $4[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]/3[\text{BrO}_3^-] = 0.086, 0.102, 0.122, 0.134, 0.144$ となるので R_m/R_0 は次のようになる：

$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})]$	t_n	$[\text{BrO}_3^-]$	R_m/R_0
M/l	sec	M/l	
4×10^{-3}	30	6.19×10^{-2}	0.914
	60	5.20×10^{-2}	0.898
	120	4.38×10^{-2}	0.878
	180	3.96×10^{-2}	0.866
	240	3.68×10^{-2}	0.856

$$(\mu = 0.1)$$

これらの結果から、 $R_m/R_0 \approx 1$ の条件を得るために、温度をできるだけ低くして K の値を小さくすることが必要である。また、近似計算値 $R_m/R_0 = 0.91 \sim 0.86$ が实际上どの程度の影響をもつかは、実験的に確認されるべきものであろう。

3. 実験方法

3.1 主な試薬および器具

硫酸-メチルオレンジ溶液：0.15M 硫酸 $1 l$ にメチルオレンジ 10mg を溶解して調製した。

フェノール標準溶液：上野化学工業製フェノール（試薬特級） 0.9412g を正しくはかりとり、水に溶解して正しく

1lにうすめ $1 \times 10^{-2} M$ フェノール標準溶液を調製して用いた。この溶液 1ml はフェノール 941.2 μg を含む。

p-フェノールスルホン酸標準溶液：三若純薬研究所製 *p*-フェノールスルホン酸溶液（含有率、*p*-フェノールスルホン酸：51.74% 硫酸2.23%）を標準溶液として用いた。

臭素酸カリウム—臭化カリウム溶液：臭素酸カリウム（JIS K8530 試薬特級）16.7016g と臭化カリウム（JIS K8506 試薬特級）23.8032g を正しくはかりとり、水に溶解して正しく 1l にうすめて調製した。以下 $0.1M\text{KBrO}_3 - 0.2M\text{KBr}$ 溶液と記す。

その他の試薬は、すべて特級または同等品を用いた。

白色磁器製 Ice-bath, 深さ 5 cm

温度計：1目盛0.1° のアルコール温度計（-100～+30°）を用いた。

示秒時計

3・2 実験方法¹⁾ および予備実験結果

(1) 実験方法

硫酸-メチルオレンジ溶液 25ml を 50ml メスフラスコに分取し、これにフェノール標準溶液を各種液量添加したのち（例えば、0, 1, 3, 5, ……, 17, 20ml），水で定容とし、よくふりまぜて試験溶液とする。

試験溶液 20ml をビーカーA（容量 100ml）に正しく分取する。

$0.1M\text{KBrO}_3 - 0.2M\text{KBr}$ 溶液 10ml をビーカーB（容量 100 ml）に正しく分取する。

ビーカーA およびビーカーB を Ice-bath 中に移して 0°C に冷却する。

示秒時計を始動し、ビーカーA の溶液をビーカーB 中に一度にすばやく移し、同時に時間を読みとる。ただちにできるだけすばやくビーカーB の溶液をビーカーA に一度に移しかえて、 0°C の Ice-bath 中で静置する。

メチルオレンジ指示薬の赤色の呈色が消色して淡黄色に変色するしゅん時までの時間を読みとり、記録する。

フェノール添加量と漂白時間の関係を求める。

(2) 予備実験結果

実験方法にもとづいて予備試験した結果を Table 1 に

Table 1 Time for the monobromination of phenol.

Phenol concentration (M/l)	Time for monobromination (sec)
0	4.2*
0.13×10^{-3}	7.5
0.26×10^{-3}	14.4
0.40×10^{-3}	21.8
0.60×10^{-3}	39.3
0.93×10^{-3}	55.1
1.33×10^{-3}	80.1
1.73×10^{-3}	100.8
2.00×10^{-3}	120.8
2.26×10^{-3}	137.3
2.66×10^{-3}	163.8

* Time required for the bleaching of methyl orange dye at the concentration of $1.02 \times 10^{-5} M/l$ as a indicator of the end point of the monobromination reaction of phenol.

示した。最小二乗法によりフェノール量と漂白時間の関係を求めるとき式： $t_n = 0.1 + 59900[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] (\text{sec})$ が得られる。これから各測定量は最小の偏りで配列されたので定量方法としての適用性を確認できた。

しかし、この操作条件がより適切なものであるかを識るには、さらにくわしく検討する必要があるようと思われる。そこで、実験方法にもとづいて以下に諸条件の検討を試みた。

4. 実験結果および考察

式(5)によって表されたフェノールの一臭素化反応の速度式(4)に関する速度論的データを得て速度式を確認し、あわせてアゾ指示薬の漂白反応について速度論的知見を得るために、以下にその基礎的検討を試みた。そして、これらの基礎実験をもとに、*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中のフェノール定量を行なうための応用条件の検討に発展させた。なお、反応体の濃度は特に記さないかぎりすべて最終測定時の溶液中の濃度 ($\text{mole} \cdot \text{litre}^{-1}$) を示す。

4・1 フェノールの一臭素化反応について

(1) 水素イオン、臭素酸イオンおよび臭素イオンの反応次数について

$(0.1M\text{KBrO}_3 - 0.2M\text{KBr} - 0.15M\text{H}_2\text{SO}_4)/3$ 系 ($\mu = 0.15$) で（以下 A 系と記す）、 $0.66 \sim 2.00 \times 10^{-3} M$ フェノール/l の溶液についてフェノールの一臭素化速度におよぼす水素イオン濃度の関係を検討した結果を Fig. 1 に、また臭素酸イオンおよび臭素イオン濃度との関係を検討した結果を Fig. 2 にまとめて示した。

同様な検討を $(0.01M\text{KBrO}_3 - 0.02M\text{KBr} - 0.075M\text{H}_2$

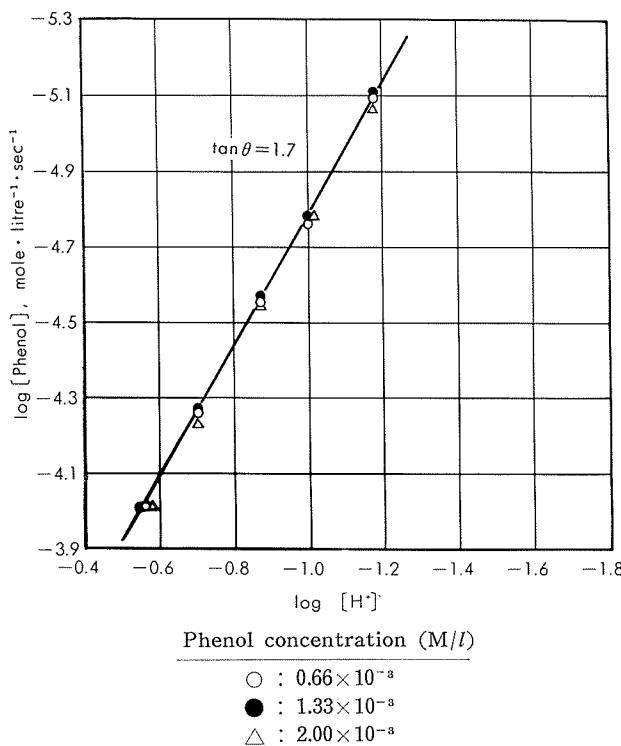


Fig. 1 Effect of hydrogen ion concentrations on the rate of monobromination of phenol.

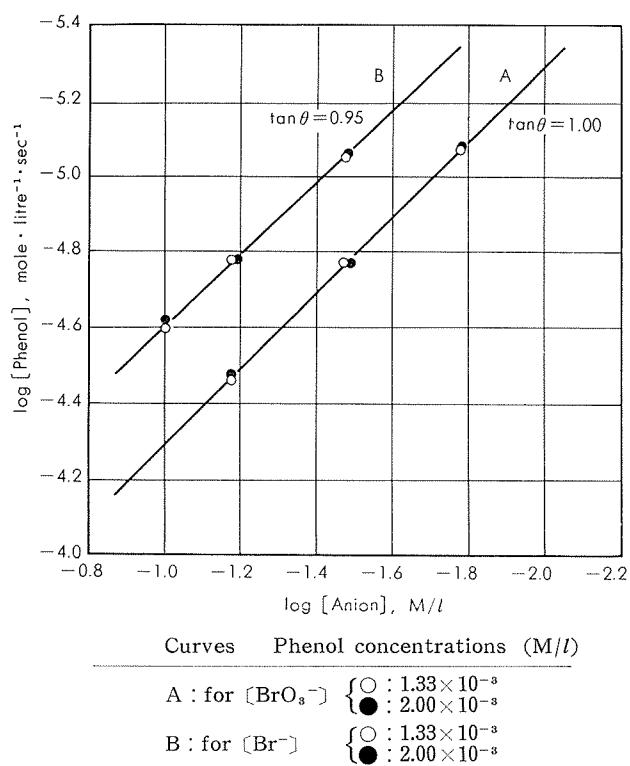


Fig. 2 Effects of concentrations of bromate and of bromide on the rate of monobromination of phenol.

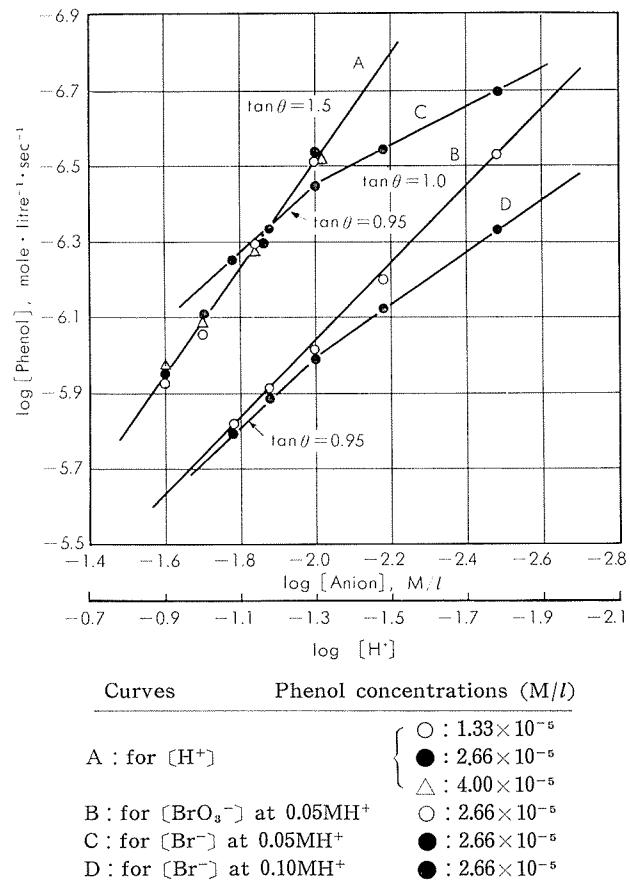


Fig. 3 Effects of concentrations of hydrogen, bromate, and bromide ions on the rate of monobromination of phenol.

SO_4^{2-})/3系 ($\mu=0.015$) で (以下B系と記す), $1.33 \sim 4.00 \times 10^{-5} M$ フェノール/ l の溶液について行なった結果を Fig. 3 にまとめて示した。

Fig. 1 および 2 に示した A 系についての結果から, フェノールの一臭素化速度 $-d[BrO_3^-]/dt$ は $[BrO_3^-]^{1.0}[Br^-]^{0.95}[H^+]^{1.7}$ に比例することがわかる。そこで、この関係を 2 節でのべた $\mu=0.1$ におけるおのおの f_i 値⁸⁾ を近似値に用いて整理すると次のようになる。

$$-\frac{da_{BrO_3^-}}{dt} = K_E \cdot a_{BrO_3^-} \cdot a_{Br^-} \cdot a_{H^+}^{1.9} \quad (E1)$$

また、Fig. 3 に示した B 系においては $[BrO_3^-]^{1.0}[Br^-]^{0.95}[H^+]^{1.5}$ に比例する。実験濃度から $[BrO_3^-]$ と $[Br^-]$ については $\mu=0.05$ のまた $[H^+]$ については $\mu=0.01$ における各 f_i 値⁸⁾ を用いて整理すると $a_{BrO_3^-}^{0.81} \cdot a_{Br^-}^{0.76} \cdot a_{H^+}^{1.37}$ が与えられるので、実験式 (E1) を適用してよいものと考える。ただし、臭素イオン濃度が $[Br^-] \leq 10^{-2} M/l$ では $[Br]^{0.5}$ となり大きく異なる次数を与えた。実験条件では $R_m/R_0 \approx 1$ としてよいので、これについての理由はいまのところ明らかでない。

(2) イオン強度について

A 系溶液におけるイオン強度の影響を無関係塩として硫酸ナトリウムを用い $\mu=0.15 \sim 0.90$ に調節して検討した結果を Fig. 4 に示した。

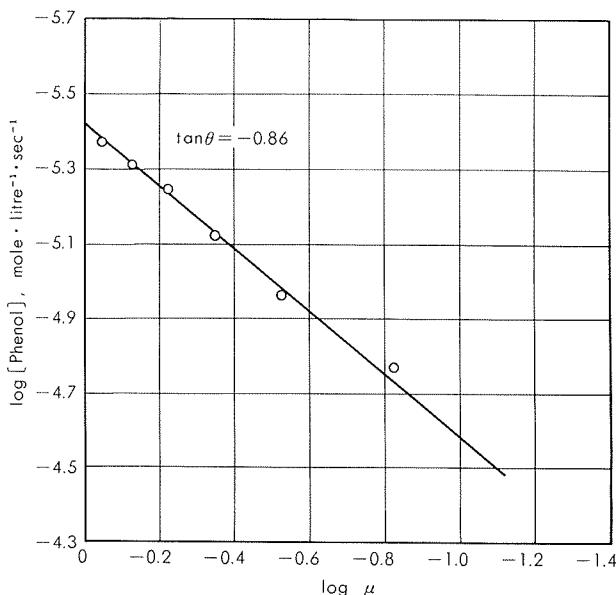


Fig. 4 Influence of ionic strength on the rate of monobromination of phenol.

溶液のイオン強度 μ の変動 $\Delta\mu$ によるフェノールの一臭素化時間 t の変動 Δt は、次の関係式で表わすことができる:

$$\frac{\Delta t}{t} = 0.86 \frac{\Delta\mu}{\mu} \quad (E2)$$

それゆえ、速度定数 K_E はイオン強度によって大きく変化することがわかる。

(3) 温度について

フェノールの一臭素化速度 K_E におよぼす温度の影響を

0~27°C の温度において検討した。実験結果を Fig. 5 に示した。

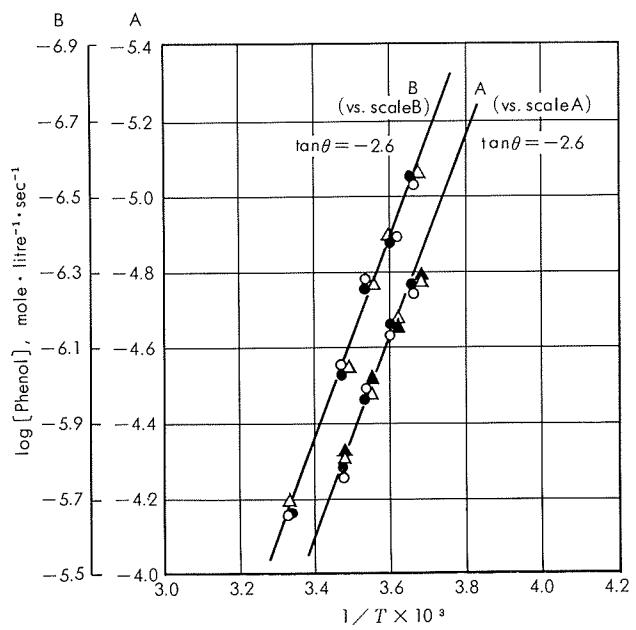
A および B 系溶液とも測定結果はよく一致した。フェノールの一臭素化は温度の上昇によって著しく速くなり、10°C の液温におけるみかけ一臭素化速度は 0°C の液温のときの 2 倍に達した。

Fig. 5 から、温度 0°C において一臭素化時間 t_0 を与えるフェノール溶液の温度が T_n に上昇したときの一臭素化時間 t_n を与える関係式が次のように求まる。

$$\log t_n = \log t_0 - 2.6 \times 10^3 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_n} \right) \quad (\text{E3})$$

ここに、 $T_n = 273 + t$

式 (E3) は、フェノール定量を正確に行なうためには、操作時の液温を一定温度に正しく調節しなければならないことを示している。



Curves	Phenol concentrations (M/l)	Reaction system
A	{ ○: 0.5×10^{-3} ●: 1.0×10^{-3} △: 2.0×10^{-3} ▲: 3.0×10^{-3}	$1/3 (0.1\text{MKBrO}_3-0.2\text{MKBr}-0.15\text{MH}_2\text{SO}_4)$
B	{ ○: 1.33×10^{-5} ●: 2.66×10^{-5} △: 4.00×10^{-5}	$1/3 (0.01\text{MKBrO}_3-0.02\text{MKBr}-0.15\text{MH}_2\text{SO}_4)$

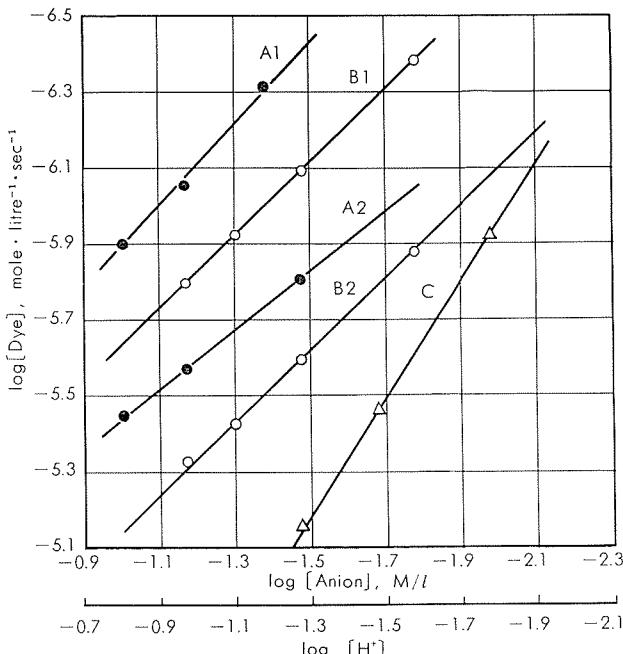
Fig. 5 Effect of temperatures on the rate of monobromination of phenol.

4·2 メチルオレンジ指示薬の漂白反応について

(1) 水素イオン、臭素酸イオンおよび臭素イオンの反応次数について

メチルオレンジ指示薬はフェノールの一臭素化反応の終了段階を指示するところに意義がある。実験結果からこのアゾ色素の漂白がフェノールの一臭素化反応の定常状態臭素濃度よりもやや高い臭素濃度で起ることは容易に理解される。しかし、この反応はフェノールの分析精度に直接に

関係するので、速度式を調べることは非常に重要なことと思われる。そこで、A 系およびB 系溶液を用いて検討を行なった。実験結果は Fig. 6A および 6B に示した。



6A. $1/3 (0.1\text{MKBrO}_3-0.2\text{MKBr}-0.15\text{MH}_2\text{SO}_4)$ system

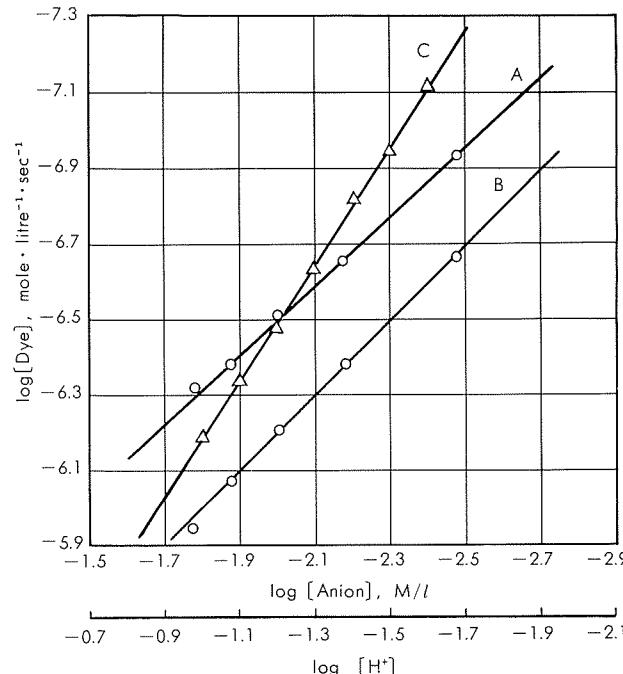
A1: for $[\text{Br}^-]$ at 0.016MH^+ , $\tan\theta=0.90$

A2: for $[\text{Br}^-]$ at 0.033MH^+ , $\tan\theta=0.85$

B1: for $[\text{BrO}_3^-]$ at 0.016MH^+ , $\tan\theta=1.00$

B2: for $[\text{BrO}_3^-]$ at 0.033MH^+ , $\tan\theta=0.95$

C : for $[\text{H}^+]$, $\tan\theta=1.50$



6B. $1/3 (0.01\text{MKBrO}_3-0.02\text{MKBr}-0.15\text{MH}_2\text{SO}_4)$ system

A : for $[\text{Br}^-]$, $\tan\theta=0.93$

B : for $[\text{BrO}_3^-]$, $\tan\theta=1.00$

C : for $[\text{H}^+]$, $\tan\theta=1.50$

Fig. 6 Effects of concentrations of hydrogen, bromide, and bromate ions on the bleaching rate of red color of methyl orange dye.

メチルオレンジ指示薬の漂白速度 $-d[\text{BrO}_3^-]/dt$ は $[\text{BrO}_3^-]^{1.0}[\text{Br}^-]^{0.9}[\text{H}^{+}]^{1.5}$ に比例するものとみてよい。 $\mu=0.1$ におけるおのおの f_i 値⁸⁾ を近似値に用いて整理すると次のようになる。

$$-\frac{da_{\text{BrO}_3^-}}{dt} = K_m \cdot a_{\text{BrO}_3^-} \cdot a_{\text{Br}^-}^{0.9} \cdot a_{\text{H}^+}^{1.6} \quad (\text{E4})$$

実験式(E4)はA系およびB系の両溶液に適用してよい。フェノールの一臭素化速度式(E1)と比較して a_{H^+} の変動による影響はいくらか小さい。

(2) イオン強度について

イオン強度の影響について検討した結果を Fig. 7 に示した。

A系およびB系溶液を用いて検討した結果から、 μ の変動 $\Delta\mu$ によるメチルオレンジの漂白時間 t_m の変動 Δt_m は次の関係式で表わすことができる。

$$\frac{\Delta t_m}{t_m} = 0.3 \frac{\Delta\mu}{\mu}, \quad \mu < 0.16, \text{ solution B system} \quad (\text{E5-1})$$

$$\frac{\Delta t_m}{t_m} = 0.6 \frac{\Delta\mu}{\mu}, \quad \mu > 0.16 \quad (\text{E5-2})$$

これらの結果から、速度定数 K_m におけるイオン強度の影響は、フェノールの一臭素化速度定数におけるそれと比較してみかけ的に30%小さいことがわかる。

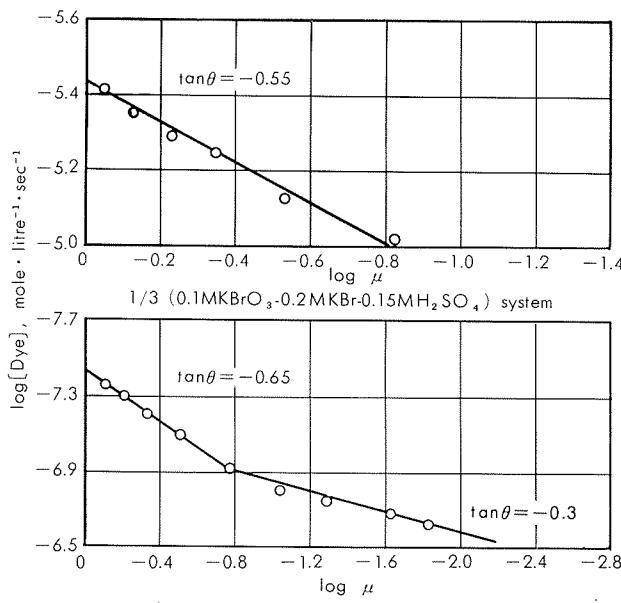


Fig. 7 Influence of ionic strength on the bleaching rate of red color of methyl orange dye.

(3) 温度について

速度定数 K_m における温度の影響をB系溶液を用いて検討した。実験結果を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 から、温度 0°C において漂白時間 $t_{0,m}$ を与えるメチルオレンジ溶液の温度が T_n に上昇したときの漂白時間 t_m を与える関係式が次のように求まる。

$$\log t_m = \log t_{0,m} - 2.5 \times 10^3 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_n} \right) \quad (\text{E6})$$

式(E6)は、フェノール定量の終点決定を正確に行なう

ためには、溶液温度がフェノール定量条件と同じ正確さで一定温度に調節されなければならないことを示す。

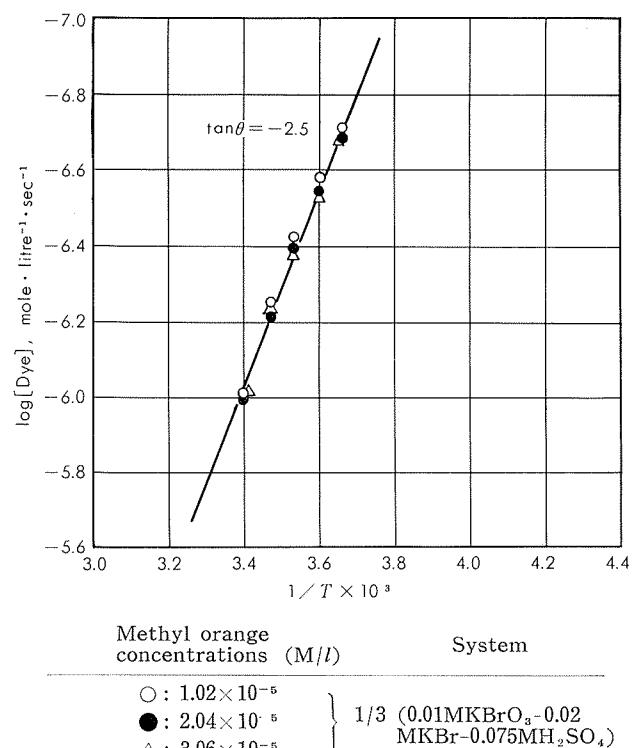


Fig. 8 Effect of temperatures on the bleaching rate of red color of methyl orange dye.

4・3 応用条件の検討

反応速度法によるフェノール定量方法の工業分析への応用の一部として、*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解液中のフェノール定量を目的とした応用条件の検討を行なった。なお、実験には、高純度*p*-フェノールスルホン酸の入手が困難なために特に精製された工業用*p*-フェノールスルホン酸を用いたので、そのフェノール含有率を確認する必要が生じた。

(1) フェノールの2相間分配比について

溶液50ml中フェノール10.0mgを添加した0.1~5N硫酸溶液および*p*-フェノールスルホン酸溶液(含有率51.74%, w/w)5.0gとフェノール10.0mgを添加した合成溶液(0.3M HO_3S^-)を分液漏斗にとり、おのおのに同容積のエーテルを加えて、10°Cに調節し、シェカーより5分間はげしく振りませた。静置して分離したエーテル相をビーカーにとり、1N水酸化ナトリウム溶液10mlと水40mlを加えて湯浴上で蒸発した。水を加えて100mlにうすめ、0.1N臭素酸カリウム標準溶液35mlと塩酸5mlを加えてふりませ、10分後にヨウ化カリウム溶液(10%)10mlとでん粉指示薬(1%)を加えて0.1Nチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定した。

この条件でもとめたフェノールのみかけ分配比をTable 2に示した。

Table 2 Apparent partition ratio of phenol between ether and acid solution.

Solution :		Volume of ether dissolved in solution (ml/50ml)	Phenol found in ether (mg/50ml)	Apparent partition ratio of phenol at 10°C
Phenol added (mg/50ml)	p-Phenol sulfonic acid added (g/50ml)			
10.0		0.1	4.5	12.8 ₈
10.0		0.3	4.2	17.8 ₆
10.0		0.5	4.1	10.9 ₀
10.0		0.7	4.5	7.8 ₄
10.0		1	4.0	11.8 ₂
10.0		2	3.8	12.1 ₆
10.0		3	3.3	8.1 ₇
10.0		4	3.0	13.9 ₂
10.0		5	2.6	16.8 ₆ (Average 12.5)
0.0	5 ^{*1}	0.3 ^{*2}	18.4 ₈	
0.0	5 ^{*1}	0.3 ^{*2}	18.3 ₄	
10.0	5 ^{*1}	0.3 ^{*2}	27.2 ₄	
10.0	5 ^{*1}	0.3 ^{*2}	27.6 ₄	

^{*1} Weight as 51.74% solution.^{*2} Acidity due to p-phenol sulfonic acid.

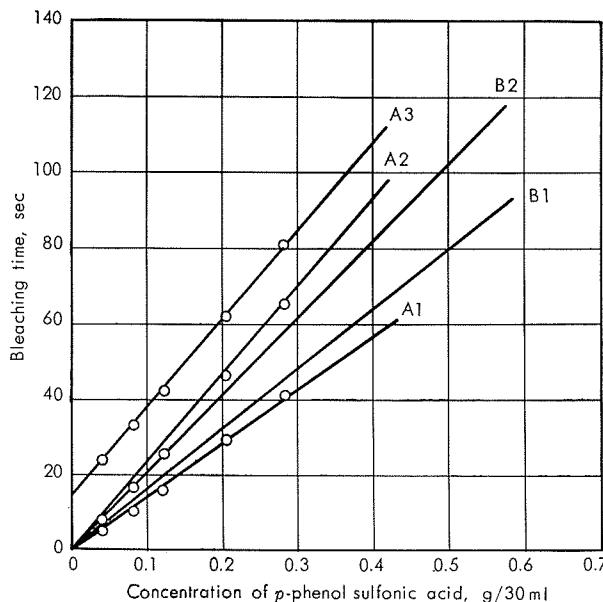
エーテル / 0.1~5N 硫酸溶液で求めたフェノールのみかけ分配比は実験誤差を考慮してほぼ一定とみてよいものと思われる。これらのみかけ分配比の平均値 12.5 を用いて 10.0mg フェノールのエーテル / 水溶液間分配平衡によるエーテル相中のフェノール量を求める 9.26mg となる。そこで、合成溶液について添加フェノール量に対する分配フェノール量を求める測定値から 8.83 および 9.23mg が求まる。それゆえ、この濃度の p-フェノールスルホン酸がフェノールの分配におよぼす影響はみかけ的でないものとみてよい。また、みかけ分配比 12.5 を用いると p-フェノールスルホン酸 5g 中 30mg 量のフェノールは抽出を 2 回行なえば分離は定量的であると考えてよい。

(2) p-フェノールスルホン酸の共存について

p-フェノールスルホン酸の共存による影響を A 系溶液を用いて検討した。水素イオン濃度 0.154M および 0.196M の二溶液における検討結果を Fig. 9 に示した。

測定結果から 0.50g までの p-フェノールスルホン酸はフェノールの一臭素化速度に対して影響しないものと考えてよいことがわかった。しかし、p-フェノールスルホン酸はさきに測定した解離定数^{1,9)}: $k_1 \approx 2.7 \times 10^{-3}$ (20°C), $K_2 = 1.11 \times 10^{-9}$ (24°C), から理解されるように測定条件における酸濃度に加算する必要が認められ、さらに p-フェノールスルホン酸そのものが臭素化されることによるためと考えられる漂白時間のおくれを与えた。この反応に関する化学量論的関係は明らかでないが、p-フェノールスルホン酸量に対する漂白時間のおくれが一定の 1 次的関係にあるので、この時間を補正することによって応用上はしつかえないものと考えられる。

あらかじめ定量した p-フェノールスルホン酸溶液中のフェノール含有率にもとづく一臭素化時間を差し引くと、p-フェノールスルホン酸 0.25g による時間のおくれは水素イオン濃度 0.154M の溶液において 36 秒、また 0.50g のそ



Curves	p-Phenol sulfonic acid (M/l)	Phenol (M/l) : as impurity	as addition	Hydrogen ion (M/l)
A1 :	0.76~ 5.36×10^{-3}	—	—	0.154
A2 :	0.76~ 5.36×10^{-3}	0.12~ 0.80×10^{-3}	—	0.154
A3 :	0.76~ 5.36×10^{-3}	0.12~ 0.80×10^{-3}	0.50×10^{-3}	0.154
B1 :	9.57×10^{-3}	—	—	0.196
B2 :	9.57×10^{-3}	1.30×10^{-3}	—	0.196

Fig. 9 Influence of p-phenol sulfonic acid on the rate of monobromination of phenol.

れは 0.196M において 80 秒となる。

(3) 共存元素の影響について

p-フェノールスルホン酸 - 硫酸電解液の管理分析を行なうに際して考えられる二、三の主な金属イオンの共存による影響を A 系溶液を用いて検討した。実験の結果、測定時の溶液 30ml 中 Al³⁺ 10mg, Fe³⁺ 1mg および Mg²⁺ 1mg までは影響を認めなかった。

5. p-フェノールスルホン酸 - 硫酸電解液中のフェノールの定量方法^{*1}

(1) p-フェノールスルホン酸として 1.250g になるよう試料をはかりとり^{*2}、水を用いて 50ml メスフラスコに洗い入れる。

(2) 0.01% メチルオレンジ溶液 2.5ml と 0.3N 硫酸 25ml ($f=1.000$) を加えたのち^{*3}、水で標線までうすめてよくませる。

(3) この溶液 20ml を高型ビーカー (容量 200ml, A ビーカーと呼ぶ) に分取し、氷浴中に移して 0°C に冷却する。これを A 溶液と呼ぶ。

(4) 別に、0.1MKBrO₃ - 0.2MKBr 溶液 10ml を高型ビーカー (容量 100ml, B ビーカーと呼ぶ) に分取し、氷浴中に移して 0°C に冷却する。これを B 溶液と呼ぶ。

(5) 両溶液が正しく 0°C^{*4} に冷却されたならば、示時計を始動して時間を読みとると同時に、A 溶液を B 溶液

中にすく注ぎさらにこの混合溶液^{*5}をAビーカー中にすくもどしてふりませ、氷浴中で静置して赤色が消えるまでの時間を1秒まで正しく読みとる。

(6) 同様に操作して得た空試験の時間および基底時間80秒^{*6}を差し引いて検出量^{*7}とする。

(7) 次式にしたがって、試料のフェノール含有率を計算する。

$$\text{フェノール, \% (w/w)} = 705.855 \times \frac{\text{検出量 (M/l)} * 7}{\text{試料はかりとり量 (g)} * 2}$$

(注)^{*1} この方法は、試料の化学組成に *p*-フェノールスルホン酸 50% (w/w), 硫酸 \leq 2.5% (w/w), フェノール \leq 0.5% (w/w) の含有率を基準にとって定めたものである。

^{*2} 試料のはかりとり量は次式によって計算し求める。

$$\text{試料はかりとり量 (g)} = \frac{1.25 \times 100}{\text{試料の } p\text{-フェノールスルホン酸含有率, \% (w/w)}}$$

^{*3} 空試験溶液には 0.6N 硫酸 ($f=1.000$) 25ml を加える。

^{*4} $0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節する。

^{*5} この条件における全酸濃度は $0.20 \pm 0.005\text{N}$ となる。

^{*6} この条件で 0.50g の *p*-フェノールスルホン酸そのものによる消費時間を意味する。これは実験的に決定されたものである。

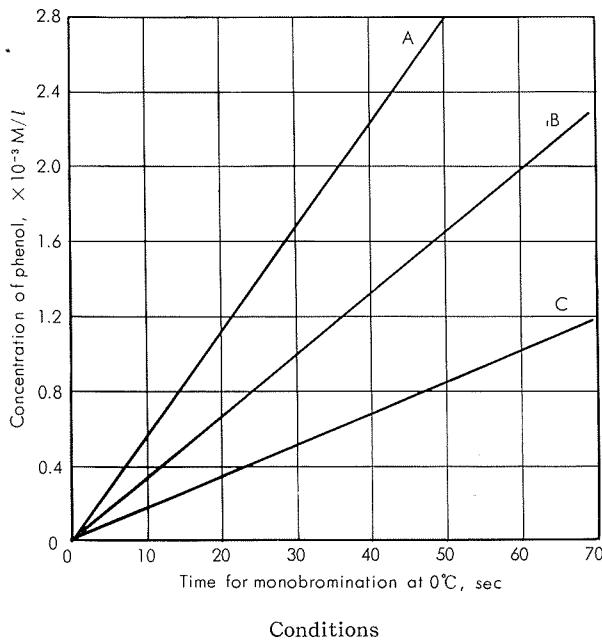
^{*7} 検出量は次式によって計算し求める。

$$\text{検出量 (M/l)} = [A - (B + 80)] \times 56 \times 10^{-6}$$

A : 試料溶液の漂白時間(sec)

B : 空試験溶液の漂白時間(sec)

この分析条件で得られるフェノール量とその一臭素化時間の関係を Fig. 10 に示した。



Conditions
 A : (0.1MKBrO₃-0.2MKBr-0.30MH₂SO₄)/3
 B : (0.1MKBrO₃-0.2MKBr-0.225MH₂SO₄)/3
 C : (0.1MKBrO₃-0.2MKBr-0.15MH₂SO₄)/3

Fig. 10 Calibration curves for phenol.

6. 分析結果

確立した分析方法にしたがって *p*-フェノールスルホン

酸原溶液および *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解液中のフェノールを定量してくりかえし性および再現性を検討した。結果の一例を Table 3 に示した。

くりかえし性は、フェノール 0.40% 水準で偏動係数 4.2% ($n=5$), 0.10% 水準で 8.1% ($n=5$) を与えた。また本反応速度法とエーテル抽出-Koppeschaar 法の 2 方法間の再現性は、フェノール 0.40% 水準で 2 つの平均値に対して $\pm 2\%$ の誤差、0.10% 水準で $\pm 8\%$ の誤差であった。

分析所要時間は試料はかりとり操作を含めて 10 試料につき 1 時間であった。

Table 3 Determination of phenol in *p*-phenol sulfonic acid solution by measurements of monobromination time at 0°C under the developed conditions: (0.1M KBrO₃-0.2MKBr-0.6MH⁺)/3 solution system.

Sample	Bleaching time:		Phenol found:		
	Total time for bleaching (sec)	Time for phenol (sec)	M/l	%(w/w)	%(w/w)*2
Mother solution (52.0%) ^{*1}	107	25	1.40×10^{-3}	0.41 ₁	
	107	25	1.40×10^{-3}	0.41 ₁	
	106	24	1.36×10^{-3}	0.40 ₀	
	109	27	1.52×10^{-3}	0.44 ₆	
	107	25	1.40×10^{-3}	0.41 ₁	
	Average			0.41 ₆	0.40
	Standard deviation			0.0175	
Coefficient of variation				4.2	
Mother solution (52.6%) ^{*1}	105	23	1.30×10^{-3}	0.38 ₇	
	106	24	1.35×10^{-3}	0.40 ₂	
	104	22	1.24×10^{-3}	0.37 ₀	
	106	24	1.35×10^{-3}	0.40 ₂	
	104	22	1.24×10^{-3}	0.37 ₀	
	Average			0.38 ₆	0.39
	Standard deviation			0.0160	
Coefficient of variation				4.1	
Solution for industrial use (12.30%) ^{*1}	111	29	1.62×10^{-3}	0.11 ₂	
	107	25	1.40×10^{-3}	0.09 ₇	
	112	30	1.68×10^{-3}	0.11 ₆	
	109	27	1.52×10^{-3}	0.10 ₅	
	107	25	1.40×10^{-3}	0.09 ₇	
	Average			0.10 ₆	0.09
	Standard deviation			0.0086	
Coefficient of variation				8.2	

*1 Weight percentage of *p*-phenol sulfonic acid which determined previously.

*2 Analytical values determined by Koppeschaar's way after extraction with ether.

7. フェノールの一臭素化反応およびアゾ指示薬の漂白反応に関する速度論的考察

実験式 (E1) は次の微分型速度式に書きなおすことができる。

$$\frac{dx}{dt} = K'E(a_{\text{BrO}_3^-} - x)^4 \quad (13)$$

ここに, $K'E = K_E \alpha f_{xi}$, K_E は 4 次速度定数, $a_{\text{BrO}_3^-}$ は BrO_3^- の初期活量, x は時間 t において分解した BrO_3^- の活量である。

積分して, 初期条件: $t=0$, $x=0$ により, 次の積分型

速度式が求まる。

$$K_E = \frac{1}{3\alpha f_{\Sigma i} t} \left[\frac{1}{(a_{BrO_3^-} - x)^3} - \frac{1}{a_{BrO_3^-}^3} \right] \quad (litre^3 \cdot mole^{-3} \cdot sec^{-1}) \quad (14)$$

Fig. 5 に示した 2 つの系の各測定値の平均値を用いて式(14)により求めた速度定数を Table 4 に示した。

Table 4 Rate constants as a function of temperatures.

Reaction temperature (°C) ($10^3/T$)	Initial concentration, [BrO ₃ ⁻]	Reaction time t (sec)	Reacted concentration at time t, [BrO ₃ ⁻]	Rate constant, K_E	K_m
(0.1MKBrO ₃ -0.2MKBr-0.15MH ₂ SO ₄)/3 system, $\mu=0.15$, $f_{BrO_3^-}=0.76$, * ¹ for phenol:					
0 3.66	3.33×10^{-3}	93.8^{*3}	5.42×10^{-4}	0.52	
5 3.60		72.8^{*3}		0.69	
10 3.53		59.7^{*3}		0.99	
15 3.47		33.0^{*3}		1.52	
(0.01MKBrO ₃ -0.02MKBr-0.15MH ₂ SO ₄)/3 system, $\mu=0.015$, $f_{BrO_3^-}=0.885^{*2}$, for phenol:					
0 3.66	3.33×10^{-3}	95.5^{*4}	8.87×10^{-6}	0.57	
5 3.60		65.0^{*4}		0.85	
10 3.53		48.4^{*4}		1.14	
15 3.47		29.6^{*4}		1.87	
27 3.33		12.8^{*4}		4.34	
(0.01MKBrO ₃ -0.02MKBr-0.075MH ₂ SO ₄)/3 system, $\mu=0.015$, $f_{BrO_3^-}=0.885^{*2}$, for methyl orange dye:					
0 3.66	3.33×10^{-3}	98.6^{*4}	1.00×10^{-5}	0.61	
5 3.60		71.0^{*4}		0.85	
10 3.53		49.8^{*4}		1.21	
15 3.47		34.8^{*4}		1.74	
21 3.40		20.7^{*4}		2.92	

¹ Approximated values

² Interpolated value

*³ Average time of four measurements

*⁴ Average time of three measurements

式(12)から Fig. 10 に示した $0.10MH^+/l$ の条件の検量線の傾斜は $1.18 \times 54KEa_{BrO_3^-}^4$ に一致しなければならない。実験値 (K_E は平均値を用いた) による計算値は 1.44×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹ となるのに対して、傾斜の読みとり値は 1.68×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹ となる。また、 $0.15M H^+/l$ および $0.20MH^+/l$ の検量線 (Fig. 10) について、傾斜は $1.18 \times 121.5KEa_{BrO_3^-}^4$ および $1.18 \times 216.0KEa_{BrO_3^-}^4$ に一致しなければならない。傾斜の計算値はそれぞれ 3.23×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹, 5.74×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹ となり、このおのおのに対して傾斜の読みとり値は Fig. 10 から 3.32×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹, 5.60×10^{-5} mole · litre⁻¹ · sec⁻¹ が与えられる。それゆえ、ここに求めた K_E の大きさは反応体の活量の計算に用いた活量係数が近似値であったことを考慮してほぼ妥当であると考えられる。

反応速度定数 K の絶対温度 T による変化は Arrhenius の式で与えられる。

$$K = A e^{-\Delta H_a / RT} \quad (15)$$

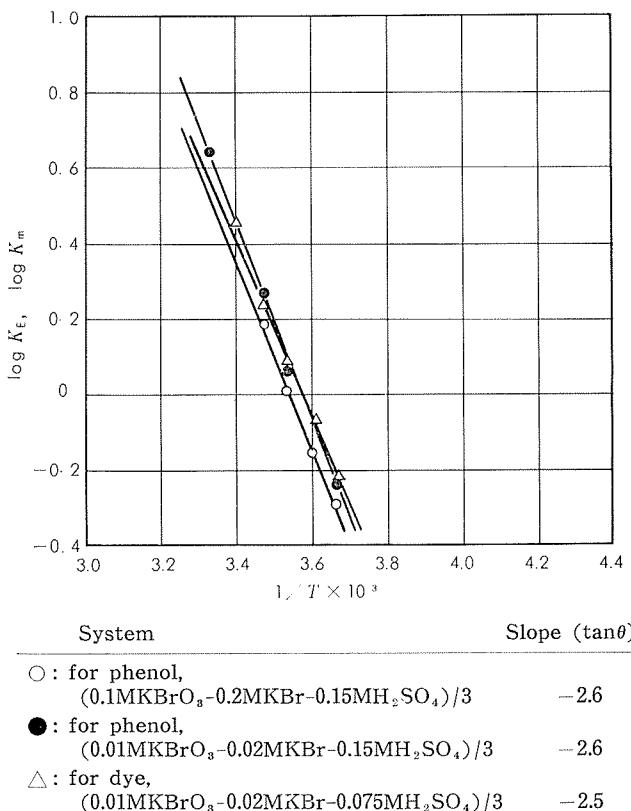


Fig. 11 Relation between logarithm of rate constants and reciprocal of absolute temperatures.

ここに、 A は頻度因子、 ΔH_a はみかけ活性化エネルギーおよび R はガス定数である。

温度範囲が小さければ、式(15)により活性化エネルギーを求めてよい。そこで、 $\log K_m$ vs. $10^3/T$ の関係線を求めて Fig. 11 に示した。Fig. 11 から $\tan\theta = -2.6$ が与えられるので、フェノールの一臭素化反応のみかけ活性化エネルギー ΔH_a は $11900 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ となる。

また、メチルオレンジ指示薬の漂白反応については、式(E4) から近似的に次の微分型速度式を得る。

$$\frac{dx}{dt} = K'_m (a_{BrO_3^-} - x)^{3.5} \quad (16)$$

この積分型速度式は次のように求まる。

$$K_m = \frac{1}{2.5\alpha_m f_{\Sigma i(m)} t} \left[\frac{1}{(a_{BrO_3^-} - x)^{2.5}} - \frac{1}{a_{BrO_3^-}^{2.5}} \right] \quad (litre^{2.5} \cdot mole^{-2.5} \cdot sec^{-1}) \quad (17)$$

ここに、 $K'_m = K_m \alpha_m f_{\Sigma i(m)}$, K_m はメチルオレンジ指示薬の漂白反応に関する速度定数、 $\alpha_m f_{\Sigma i(m)}$ はメチルオレンジ指示薬の漂白反応について反応速度的次数から式(18)の化学量論的係数を考慮して各反応体を $a_{BrO_3^-}$ に等置して求まる定数である。

B 系溶液 ($0.05MH^+$) についての実験結果から、 $2.04 \times 10^{-5}M/l$ のメチルオレンジの漂白所要時間 98.6 秒は、同じ条件において $3.02 \times 10^{-5}M/l$ のフェノールを一臭素化する時間に等置できる。そこで、メチルオレンジ H^+A^- の漂白反応について次の反応が書も確からしいと仮定する。

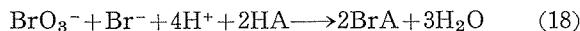


Fig. 8 に示しに各測定値の平均値を用いて式(17)により求めた速度定数を Table 4 に併記した。ただし、実験条件から $\alpha_m = ([\text{Br}^-] / [\text{BrO}_3^-]) ([\text{H}^+] / [\text{BrO}_3^-])^{1.5} = (2) (15)^{1.5}$, $f_{xi(m)} = (0.899) (0.914)^{1.5} / (0.900)^{2.5} = 1.02 (\mu = 0.01)$ を用いた。

また、式(15)によって表わされる $\log K_m vs. 10^3/T$ の関係を求めて Fig. 11 に併記した。

この場合、メチルオレンジ濃度と漂白時間の間には次の関係：

$$R_{0(m)} = 5.6 K_m [\text{BrO}_3^-]^{3.5} \approx \frac{1}{2t_{n(m)}} [\text{Dye}] \quad (\mu = 0.01) \quad (19)$$

が存在することになるので、その関係線の傾斜は $1.02 \times 16 K_m a_{\text{BrO}_3^-}^{3.5}$ に一致しなければならない。傾斜の読みとり値は、A 系溶液については Fig. 6 A から $1.78 \times 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ および B 系溶液の $0.05 \text{ MH}^+/l$ では Fig. 6 B から $2.34 \times 10^{-7} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる（これらの条件では、Fig. 6 A および 6B に示した他の条件を含めて、メチルオレンジ指示薬濃度とその漂白時間の関係は一次式で表わされる）。これに対して速度定数を用いた計算値は、A 系溶液については $f_{xi(m)} = 1.13 (\mu = 0.1)$ を用いて $3.71 \times 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、および B 系溶液については $f_{xi(m)} = 1.02$ を用いて $2.01 \times 10^{-7} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。

A 系溶液について読みとり値と計算値との間に大きく差を生じたが、これは速度定数が $\mu = 0.015$ の条件で求めたものであること、また A 系溶液においてはメチルオレンジ

濃度と漂白時間の関係線が Fig. 12 に示したように水素イオン濃度に応じて一定の不活性時間を与えたこと、およびこの条件のメチルオレンジ指示薬の漂白反応についても単純に式(16)および(18)が適用できると仮定したことなどに問題が残されているのではないかと考えられる。しかし、この読みとり値と計算値との差は、測定時間として 1 秒以内の誤差によって生ずるものであることを考慮して是認されるものと考える。

Fig. 11 から明らかのように $\log K_m vs. 10^3/T$ の関係線は $\tan \theta = -2.5$ を与える。それゆえ、メチルオレンジ指示薬の漂白反応のみかけ活性化エネルギー $\Delta H_{a(m)}$ は $11400 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ となる。この値は、フェノールの一臭素化反応についてのそれ ΔH_a とよく近似している。

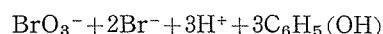
ここに、 ΔH_a は与えられた式(5)についてそして $\Delta H_{a(m)}$ は仮定した式(18)について、それぞれ反応を起させるために原系全体に与えられるエネルギーである。そこで、これら 2 つの式のおのおの生成系についてみると $\{3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O}\} / \{2\text{BrA} + 3\text{H}_2\text{O}\}$ の関係となる。 $\Delta H_a / \Delta H_{a(m)} \approx 1$ なるゆえ、メチルオレンジ指示薬の漂白反応は、フェノールの一臭素化反応と比較しておよそ 1.5 倍高いエネルギーを必要とすることになる。

ここに求めたおののの反応のみかけ速度定数および活性化エネルギーの真の大きさについては問題がある。しかし、考察した結論は、実験的に確認しこれにもとづいて確立したフェノールの定量方法において、つづいて起るメチルオレンジ指示薬の漂白反応によってフェノールの一臭素化反応の終了を定量的に決定できることと矛盾しないものと思われる。

8. 総 括

アルミニウムおよびアルミニウム合金の発色陽極酸化皮膜処理法に関する研究の一環として、さきに行なった *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の分析方法に関する研究成果から、フェノールの反応速度法による定量方法をとりまとめた。

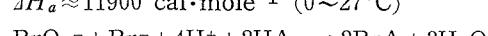
(1) フェノールの一臭素化反応および指示薬メチルオレンジ HA の漂白反応に関して速度論的検討を行ない、それぞれ次の結果を得た：



$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = K_E \cdot a_{\text{BrO}_3^-} \cdot a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{H}^+}^{1.9} \quad (\mu = 0.1) \quad (E1)$$

$$K_E = 0.52 \sim 0.57 \quad (\text{litre}^3 \cdot \text{mole}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}, 0^\circ\text{C})$$

$$\Delta H_a \approx 11900 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \quad (0 \sim 27^\circ\text{C})$$



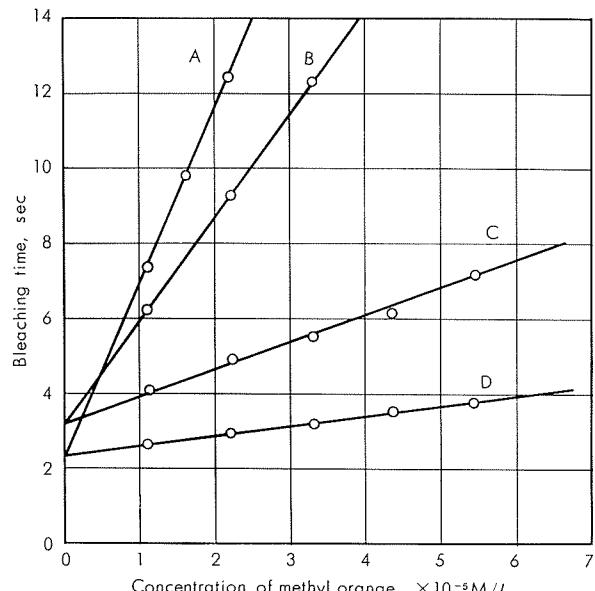
(assumed equation) (18)

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = K_m \cdot a_{\text{BrO}_3^-} \cdot a_{\text{Br}^-}^{0.9} \cdot a_{\text{H}^+}^{1.6} \quad (\mu = 0.1) \quad (E4)$$

$$K_m = 0.61 \quad (\text{litre}^{2.5} \cdot \text{mole}^{-2.5} \cdot \text{sec}^{-1}, 0^\circ\text{C})$$

$$\Delta H_{a(m)} \approx 11400 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \quad (0 \sim 21^\circ\text{C})$$

速度定数 K_E および K_m はイオン強度および温度によっ



A : $0.016 \text{ MH}^+/l$, "Bleaching time" for this curve read multiplying the time by 2.

B : $0.033 \text{ MH}^+/l$

C : $0.10 \text{ MH}^+/l$

D : $0.20 \text{ MH}^+/l$

Fig. 12 Bleaching time for methyl orange dye in various hydrogen ion concentrations.

て著しく変化した。溶液のイオン強度の変動 $\Delta\mu$ によるフェノールの一臭素化時間の変動 Δt およびメチルオレンジ指示薬の漂白時間の変動 Δt_m は次の関係で結ばれた。

$$\frac{\Delta t}{t} = 0.86 \frac{\Delta \mu}{\mu} \quad (E2)$$

$$\frac{\Delta t_m}{t_m} = 0.6 \frac{\Delta \mu}{\mu} \quad (E5-2)$$

0°Cにおいてフェノールの一臭素化時間 t_0 およびメチルオレンジ指示薬の漂白時間 $t_{0,m}$ を与える溶液の温度が T_n に上昇したときの臭素化時間 t_n および漂白時間 t_m は次の関係で結ばれた。

$$\log t_n = \log t_0 - 2.6 \times 10^3 (1/T_0 - 1/T_n) \quad (E3)$$

$$\log t_m = \log t_{0,m} - 2.5 \times 10^3 (1/T_0 - 1/T_n) \quad (E6)$$

(2) *p*-フェノールスルホン酸-硫酸电解液中のフェノールの一臭素化反応速度法による分析方法を確立した。

p-フェノールスルホン酸はフェノールの一臭素化過程において漂白時間のおくれを与えた。しかし、そのおくれは *p*-フェノールスルホン酸濃度に比例しているので補正することができる。

少量の Al^{3+} , Fe^{3+} および Mg^{2+} の共存は妨害とならない。

くりかえし性はフェノール 0.10% 水準で偏動係数 8.1% ($n=5$), 0.40% 水準で 4.2% ($n=5$) であった。反応速度法

および Koppeschaar's 法による 2 方法間の再現性は、フェノール 0.10% 水準で 2 つの平均値に対して $\pm 8\%$, 0.40% 水準で $\pm 2\%$ の誤差であった。

分析所要時間は試料はかりとり操作を含めて 10 試料につき約 1 時間であった。

文 献

- 1) 沢田敏男, 加藤 栄: 本誌, **11**(1970), 49
- 2) JIS K0102(1964)
- 3) 伊藤三夫, 武者宗一郎, 徳和田陸男: 分析化学, **16**(1967), 775
- 4) A.E. Burgess, J.L. Latham: Analyst, **91**(1966), 343
- 5) A. Skrabal, S.R. Weberitsch: Mh. Chem., **36**(1915), 211; 日本化学会編: 化学便覧, 丸善(1958), 784
- 6) W. Koppeschaar: Z. anal. Chem., **15**(1876), 233; F.P. Treadwell, W.T. Hall: *Analytical Chemistry*, 9th ed. vol. II(1942), 633
- 7) R.P. Bell, D.J. Rawlinson: J. Chem. Soc., **54**(1961), 63
- 8) J. Kielland: J. Am. Chem. Soc., **59**(1937), 1675; I.M. Kolthoff, P.J. Elving, E.B. Sandell: *Treatise on Analytical Chemistry*, PART 1, vol. 1, The Interscience Encyclopedia Inc., New York(1959), 242
- 9) 加藤 栄: 社内研究報告, JAN. (1966)

論 文

ロールフォーミングに関する基礎的研究（第1報）

成形過程における歪径路と付加的歪成分が製品形状に与える影響

木 村 紘

住友軽金属工業株式会社

ロールフォーミングに関する基礎的研究 (第1報)*

成形過程における歪径路と付加的歪成分が製品形状に与える影響

木 村 紘**

Fundamental Study on Roll Forming Process (Rep. 1)

The Effects of Strain-path and Redundant Strain Components
at Deformation Process on Shape of Product

by Hiroshi Kimura

In the cold roll forming process, not only transverse bending strain necessary to make up the cross-section but also various redundant strains occur in the sheet metal, and the each part of the sheet metal proceeds from a pair of forming roll to another passing through complicated strain-path.

To examine the effects of strain-path and redundant strains on transverse bending deformation theoretically, the stress distribution occurred in the sheet metal was traced by using the strain incremental theory, according to the experimental strain-path.

It is found, as a result, that the stress distribution calculated is quite different from that of simple transverse bending without redundant strains, and generally the spring back moment is reduced in its value.

Consequently, it is confirmed that by the effect of redundant strains, the intensity of spring back is reduced and the profile of the product is improvded.

1. まえがき

ロールフォーミングはロール成形・Cold Roll Forming・Band Profil-Walzungともよばれ、一列にならんだ数組ないし十数組の成形ロールによって、素材平板に漸進的かつ連続的な幅方向曲げ加工を施して、長手方向に一様な所定断面を得る塑性加工法の一種である。ロールフォーミングの成形技術としての歴史は比較的新しく、近年に至って、大型高性能の圧延設備によって品質のよい帯板が素材として大量に供給されるようになると、能率のよい大量生産方式として注目を集め、特に技術ならびに設備の面において急速な進歩をとげつつある。しかしながら、このような技術面・設備面の急速な進展にもかかわらず、実験室的研究については従来みるべきものがきわめて少ない。これはロールフォーミングの成形過程において素材に加えられる変形が非常に複雑で、影響する条件因子が非常に多いこと、かつ、精密な実験が比較的困難であることなどが原因であると思われる。このような実験室的研究のおくれのため、ロールフォーミングにおいて最も基本的かつ重要な問題である成形過程における素材の変形に関する諸問題が科学的に解決されていない状態で、断片的な経験的知識の集

積にもとづいて実際生産が行なわれているのが現状である。

本研究は生産技術としては大きな比重を占めるにもかかわらず、技術的基盤がいまだ確立されたとは言い難いロールフォーミングについて、解析および実験の両面から基礎的検討を進め、ロールフォーミングの成形過程において起る現象を的確に把握することによって、合理的なロールプロファイル設計・ロール成形機設計・ロール成形用材料開発などのための基礎資料を得ることを目的とする。

2. 研究の進め方

ロールフォーミングはプレスやプレス・ブレーキによる一次元曲げ加工とは根本的に異なり、素材は成形過程においてきわめて複雑な三次元変形曲面を構成しており、素材の幅方向の各点はその変形曲面に沿っておのの異なる軌跡をえがいてロールに進入し成形が行なわれる。ロールフォーミングは、素材に幅方向の曲げ加工を施して所定の断面形状を得ることを本来の目的としている。しかし、上述のような加工法の性質上、目的とする幅方向曲げひずみ以外に、必然的に長手方向・幅方向・板厚方向から曲げ・伸び・圧縮の各種付加的ひずみをきわめて複雑な割合でうける。そして、この付加的ひずみ成分の大きさ・分布形態およびその推移が本来目的とする幅方向曲げ変形に本質的な影響を与える。本報においては、この付加的ひずみ成分が

* 第20回塑性加工連合講演会論文集(昭和44年)、281頁

第20回塑性加工連合講演会に一部発表

** 研究部

本来目的とする幅方向曲げ変形に与える影響を解析的に検討する。すでに、木内は成形過程において素材各部が受けた変形形態の基本的モデルを設定してこの点について詳細な検討を加えた^{1,2)}。すなわち、まず成形過程にある素材を図1の如くロール直下領域A_iとスタンド間領域B_iに分ける。座標軸は図に示すように長手方向にx軸、幅方向にy軸、板厚方向にz軸をとるものとする。そして、領域A_iについてy方向一次元塑性曲げおよびy方向・x方向の二

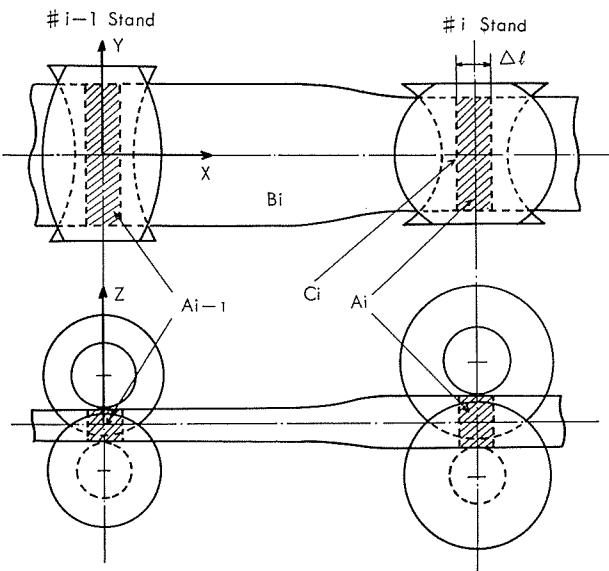


Fig. 1 Deformation region of sheet metal divided into two regions: A_i is region between upper and lower rolls and B_i between forming roll-stands.

次元塑性曲げにx・y・zの3方向から一様な伸び・圧縮の付加的ひずみが一定の順序で加わる場合について応力状態を解析し、付加的ひずみ成分が幅方向曲げ変形に及ぼす影響を明らかにした。すなわち、一様な付加的ひずみが一定の順序で加わるモデル化された基本的ひずみ径路についての解析を示した。しかし、これまでの実験的研究で明らかにされているように、現実の成形においては素材各部に加わるひずみ成分の値の大小・加わる順序・分布形態はきわめて複雑で、したがって、付加的ひずみ成分を含めたひずみ径路もきわめて複雑である。そこで、本報においては木内の解析の延長としてこのように複雑なひずみ径路が与えられた場合の応力状態を解析する一般的手法を示す。そして、ひずみ径路の実測値を与えて現実の成形において素材内部に発生する応力履歴を追跡することにより、成形過程における付加的ひずみ成分・それを含めたひずみ径路が幅方向曲げ変形に及ぼす影響を検討する。

3. 解析の方法

ロールフォーミングにおける応力状態の解析は、与える幅方向曲げ変形の大きさから考えて、弾塑性問題として取扱う必要がある。かつて、成形過程中にひずみの方向が逆転することがしばしばあるので、解析はひずみ増分論によらねばならない。弾性変形を考慮したひずみ増分論による応力・ひずみ関係は(1)式で与えられる³⁾。また、弾性変形範囲における応力・ひずみ関係は(2)式で与えられる。ただし、(1)・(2)式ではx・y・z方向を応力・ひずみの主軸方向としてある。

$$\begin{pmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \\ d\sigma_z \end{pmatrix} = 2G \begin{pmatrix} \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x'^2}{s} & & \text{対称} \\ \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x' \cdot \sigma_y'}{s} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y'^2}{s} & \\ \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x' \cdot \sigma_z'}{s} & \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y' \cdot \sigma_z'}{s} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_z'^2}{s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} de_x \\ de_y \\ de_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

ただし、 $s = \frac{2}{3} \cdot \bar{\sigma}^2 \cdot (1 + H'/3G)$

$$\begin{pmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \\ d\sigma_z \end{pmatrix} = 2G \begin{pmatrix} \frac{1-\nu}{1-2\nu} & & \text{対称} \\ \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} & \\ \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} de_x \\ de_y \\ de_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、使用した記号は下記のとおりである。

$d\sigma_x \cdot d\sigma_y \cdot d\sigma_z$: x・y・z方向の応力増分

$de_x \cdot de_y \cdot de_z$: x・y・z方向のひずみ増分

$\sigma_x' \cdot \sigma_y' \cdot \sigma_z'$: x・y・z方向の偏差応力成分

$\bar{\sigma}$: 相当応力 ($\sqrt{3/2 \cdot (\sigma_x'^2 + \sigma_y'^2 + \sigma_z'^2)}$)

G: 横弾性係数 ($E/2(1+\nu)$), ただし E: ヤング率

H': 加工硬化係数 ($d\bar{\sigma}/d\bar{e}_p$ = 相当応力・相当塑性ひずみ線図の勾配)

ν : ポアソン比

(1)・(2)式がこれから行なう解析の基礎式である。解析の方針としては木内の解析と同じく、図1のように成形過程に

おける素材領域をロール直下領域A_iとスタンド間領域B_iに分ける。座標のとり方をあわせて図1に示す。ただし、領域A_iは木内の解析においては微小長さ Δl の2辺で囲まれたロール直下の長方形領域と考えられているが、本報においてはロール・素材接触領域として実測されるものとする。領域B_iは素材がロールと接触していないスタンド間領域で、一般に複雑な三次元的変形曲面を構成している。素材の各点は領域B_iを通過するさい、各種付加的ひずみをうけ複雑なひずみ径路をへてロールへと向う。本報においては、ひずみ径路の実測値が与えられたとして、素材内部の応力履歴を(1)・(2)式によって追跡する。領域B_iの解析

が境界 C_i まで進んだら、次に境界における応力値を初期値として、領域 A_i の解析へと進む。領域 A_i においては、ひずみ経路・ロール-素材間接触圧力の実測値が与えられたとして解析を進める。次に、各領域の解析について具体的に述べる。素材の進行方向に従って領域 B_i における解析についてまず述べる。

3.1 領域 B_i の解析

領域 B_i においては素材はロールと接触せず、三次元的な変形曲面を構成している。この領域の解析を行なうにさいして次の仮定を用いる。

仮定1 $\sigma_z=0$ 、すなわち、平面応力を仮定する。一般にロールフォーミングにおいて、素材に与えられる曲げ半径は板厚に比して大であるので、この仮定は妥当である。 $x \cdot y \cdot z$ 方向を応力・ひずみの主軸方向とすれば(1)・(2)式は(3)・(4)式となる。

$$\begin{bmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \end{bmatrix} = \frac{E}{Q} \begin{bmatrix} \sigma_y'^2 + 2P & -\sigma_x'\sigma_y' + 2\nu P \\ -\sigma_x'\sigma_y' + 2\nu P & \sigma_x'^2 + 2P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} de_x \\ de_y \end{bmatrix} \quad (3)$$

ただし、 $P=2H'/9E \cdot \bar{\sigma}^2$ $Q=R+2(1-\nu^2) \cdot P$
 $R=\sigma_x'^2 + 2\nu\sigma_x'\sigma_y' + \sigma_y'^2$

$$\begin{bmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \end{bmatrix} = \frac{E}{1-\nu^2} \begin{bmatrix} 1 & \nu \\ \nu & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} de_x \\ de_y \end{bmatrix} \quad (4)$$

仮定2 素材上面 ($z=t/2$, ただし t は板厚, 以下添字1で示す) における $x \cdot y$ 方向ひずみ $e_{x1} \cdot e_{y1}$, および、下面 ($z=-t/2$, 添字2で示す) における $x \cdot y$ 方向ひずみ $e_{x2} \cdot e_{y2}$ の実測値が与えられるとする。かつ、それらのひずみは板厚方向は直線分布をなすと仮定する。すると、板厚方向の任意の点 $z=z$ における $e_x \cdot e_y$ は(5)式で与えられる。

$$e_j = \frac{1}{2}(e_{j1} + e_{j2}) + \frac{1}{2}(e_{j1} - e_{j2}) \cdot \frac{z}{t/2} \quad (j=x, y) \quad (5)$$

次に、計算の順序について示す。

(1) 図2に示すように、境界 C_i に至るまでの表面ひずみ $e_{x1} \cdot e_{y1}, \dots$ の推移を n 個の区間に細分する。第 i 番目の分割点におけるひずみを添字 i をつけて表わすこととする。第 i 番目の分割点における表面ひずみ $e_{xi} \cdot e_{yi}, \dots$ を(5)式に代入して素材内部のひずみ $e_{xi} \cdot e_{yi}$ を求める。

(2) 第 i 区間におけるひずみ増分 $de_{xi} (=e_{xi+1}-e_{xi})$, $de_{yi} (=e_{yi+1}-e_{yi})$ を求める。

(3) いま、第 i 番目の分割点における応力 $\sigma_{xi} \cdot \sigma_{yi}$ が既知であるとする。第 i 区間における変形を弾性変形として(4)式を用いて、 $d\sigma_{xi} \cdot d\sigma_{yi}$ を求め、
 $\sigma_{xi+1} = \sigma_{xi} + d\sigma_{xi}$, $\sigma_{yi+1} = \sigma_{yi} + d\sigma_{yi}$ を求める。

(4) 弾性の判定条件を満足しているか否か、すなわち、 $\bar{\sigma}_{i+1}$ が降伏点以下かどうか（あるいは一段階前の塑性変形時の相当応力以下かどうか）を検討し、否のときは塑性変

形として(3)式を用いて計算をやりなおす（弾性の判定条件については、図3参照）。このようにして、第 $(i+1)$ 番目の応力状態が求まることになる。以下同様のステップを境界 C_i までくりかえす。

以上の如くして、境界 A_i における応力が素材内部の任意の点について求められたことになる。この境界における値を初期値として、領域 A_i の解析を行なう。

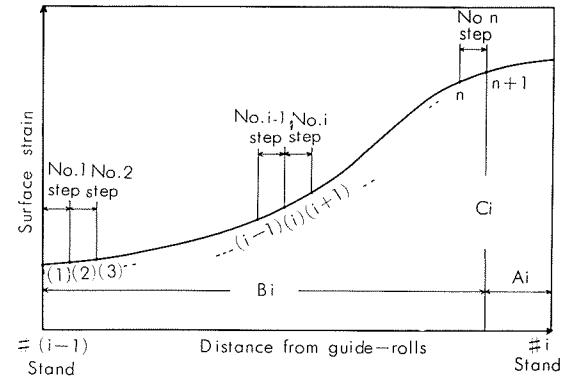


Fig. 2 Schematic diagram for division of transition of surface strains.

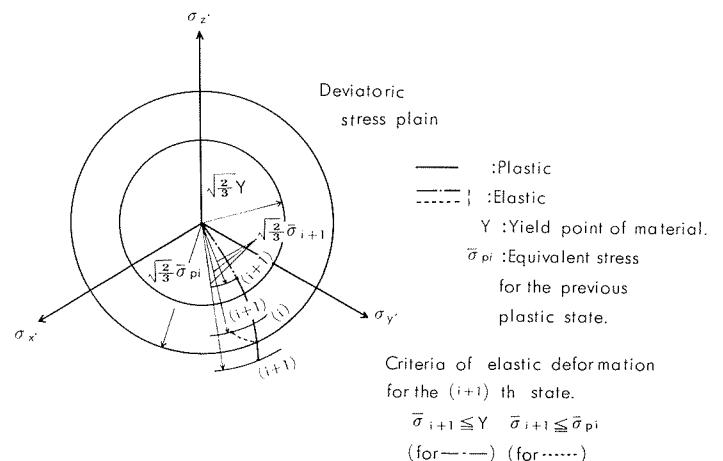


Fig. 3 To discriminate whether the stress state is elastic or not for the $(i+1)$ th state.

3.2 領域 A_i の解析

領域 A_i は素材とロールが接触している領域で、素材はロールによって z 方向の圧縮をうける。したがって、 $\sigma_z=0$ の仮定はもはや成立しない。領域 A_i における解析を次の仮定のもとに進める。

仮定1 領域 A_i においては、素材表面ひずみ $e_{x1} \cdot e_{y1}, \dots$ および、接触圧力 $p_1 \cdot p_2$ の実測値が与えられるとする。

（ロール直下領域の歪測定・接触圧力測定に関しては、それぞれ参考文献(4), (5)を参照されたい。）ロール直下に至るまでの表面ひずみ・接触圧力の推移を細分し、各区間ににおける増分を求める。素材表面における z 方向ひずみ増分 $de_{z1} \cdot de_{z2}$ は(1)・(2)式から(6)・(7)式で与えられる。

$$de_{zj} = \frac{dp_j - 2G \left[\left(\frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x' j \cdot \sigma_y' j}{S_j} \right) de_{xj} + \left(\frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y' j \cdot \sigma_z' j}{S_j} \right) de_{yj} \right]}{\left(\frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_z' j}{S_j} \right) \cdot 2G} \quad (j=1, 2) \quad (6)$$

$$de_{zj} = \frac{dp_j - \frac{\nu}{1-2\nu}(de_{xj} + de_{yj})}{\frac{1-\nu}{1-2\nu} \cdot 2G} \quad (j=1,2) \quad (7)$$

仮定2 $x \cdot y \cdot z$ 方向のひずみは板厚方向に直線分布をなすと仮定する。したがって、素材内部の点 $z=z$ におけるひずみ増分は(8)式で与えられる。

$$de_i = \frac{1}{2}de_{i_1} + de_{i_2} + \frac{1}{2}(de_{i_1} - de_{i_2}) \cdot \frac{z}{t/2} \quad (i=x, y, z) \quad (8)$$

次に、計算の順序について示す。

(1) 領域 B_i におけると同じように、ロール直下に至るまでの表面ひずみ e_{x_1}, e_{y_1}, \dots 、接触圧力 p_1, p_2 を m 個の区間に細分する。

(2) 第 i 区間にに対して、表面ひずみ増分 de_{xi}, de_{yi}, \dots 、接触圧力増分 dp_{1i}, dp_{2i} を求める。

(3) 第 i 区間ににおける変形を弾性変形と仮定して(7)式によって、 de_z, de_{zi} を求める。つぎに、(8)式によって板厚内部におけるひずみ増分 $de_{xi}, de_{yi}, de_{zi}$ を求め、それを(2)式に代入して、 $d\sigma_{xi}, d\sigma_{yi}, d\sigma_{zi}$ を求める。

(4) 領域 B_i と全く同じ手法で、弾性の判定条件を満足しているか否かを検討し、否ならば塑性変形として(6)・(8)・(1)式を用いて計算をやりなおし、第 $(i+1)$ 番目の応力状態を決定する。以下同様のステップをくりかえし、ロール直下に至る。

以上のようにして、ロール直下に至るまでの応力分布が求められたことになる。

4. 数値計算結果および考察

4.1 モデル化された基本的ひずみ経路に関する解析

木内はすでにこの点について詳細な検討を加えているが、3で述べた手法のチェックの意味もかねて、領域 B_i について下記の2つの場合に関して解析を進める。ただし、素材は軟鋼板で応力・ひずみ線図を図4に示す。また、座標軸のとり方は x 軸を長手方向に、 y 軸を幅方向に、 z 軸を板厚方向にとる。ただし、 $x=0$ は入口ガイドの位置、 $x=x_0$ は第一ロールの位置を示す。

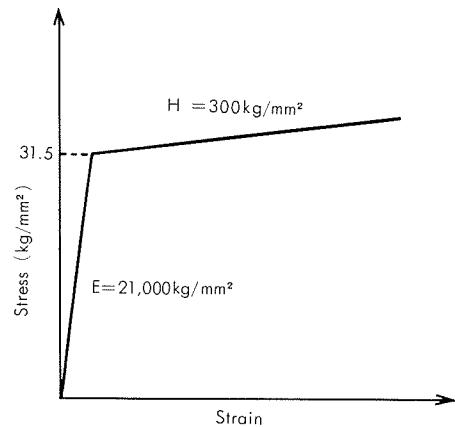


Fig. 4 Stress-strain curve of the specimen.

解析する場合は、

(1) y 方向一次元曲げに x 方向から一様な引張・圧縮ひずみ e_{xx} が加わる場合

(2) y 方向一次元曲げに y 方向から一様な引張・圧縮ひずみ e_{yy} が加わる場合

の2つの場合である。これらの場合は素材がロール直下で半径 ρ_{y_0} の円弧形断面に成形され、それに長手方向又は幅方向から一様な引張・圧縮ひずみが加わる場合に相当する。いま、曲げひずみはロールに近づくにつれて2次曲線的に、引張・圧縮ひずみは直線的に変化すると仮定すると、入口ガイドから x だけ離れた場所における板厚方向の任意の点 $z=z$ における e_x, e_y は各場合、それぞれ(9)式・(10)式で与えられる。ただし、添字0はロール直下における値を示す。

(1)の場合

$$e_x = e_{xx_0} \cdot \frac{x}{x_0}$$

$$e_y = \frac{z}{\rho_{y_0}} \cdot \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \quad (9)$$

(2)の場合

$$e_x = 0$$

$$e_y = \frac{z}{\rho_{y_0}} \cdot \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 + e_{yy_0} \cdot \frac{x}{x_0} \quad (10)$$

(9)式・(10)式の基本的ひずみ経路を与えて、3の手法によって応力分布を計算する。図5は $x_0 = 400(\text{mm})$, $\rho_{y_0} = 180(\text{mm})$, $t = 3(\text{mm})$, $e_{xx_0} = 0.15(\%)$ を与えて計算した幅方向応力 σ_y のロールに至るまでの推移を示す。 $x=0 \sim 200$ の区間においては、弾性変形が大部分を占めるため、応力分布は板厚方向に直線的に分布している。図6・図7

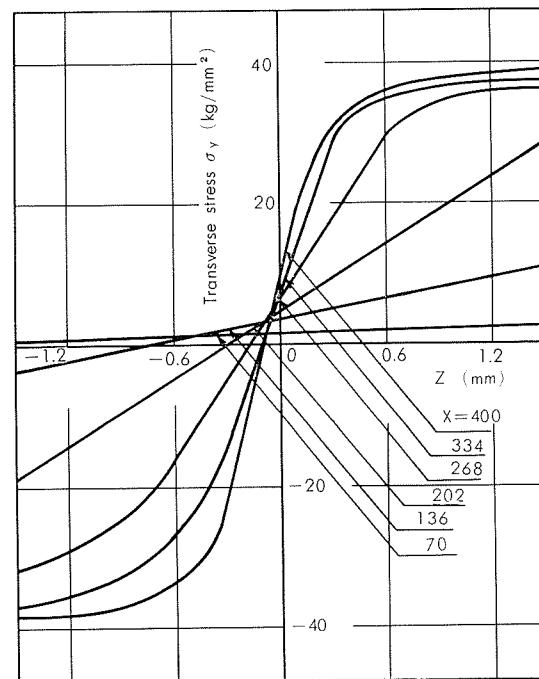


Fig. 5 Transition of distribution of transverse stress σ_y for addition of uniform tension $e_{xx_0}=0.15\%$ in x direction to bending in y direction.

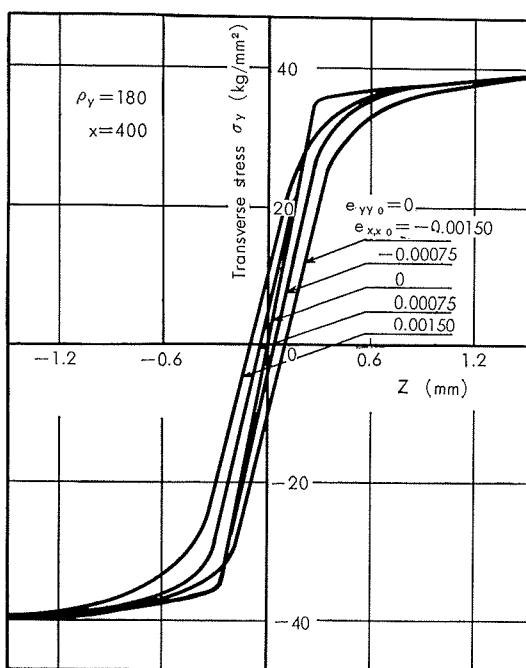


Fig. 6 Distribution of transverse stress σ_y for addition of uniform strain e_{xx} in x direction to bending in y direction.

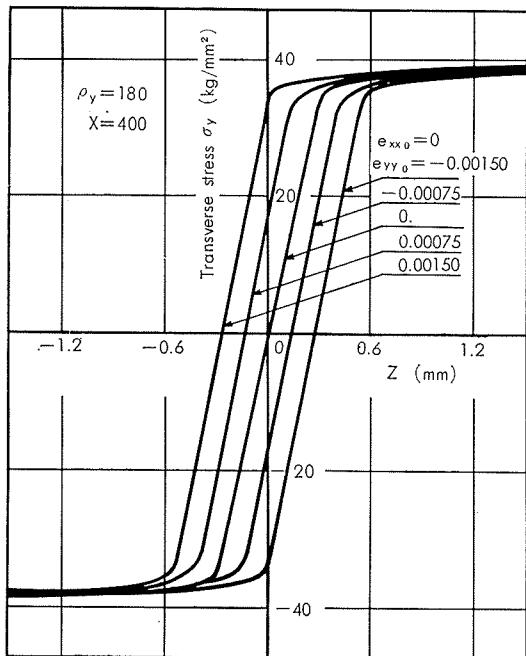


Fig. 7 Distribution of transverse stress σ_y for addition of uniform strain e_{yy} in y direction to bending in y direction.

はそれぞれ、(1)の場合・(2)の場合についてのロール直下における幅方向応力 σ_y の分布を示す。図8に示す様に、附加的ひずみ $e_{xx} \cdot e_{yy}$ が加わると、幅方向弾性回復モーメント M_y が減少する。後述の(11)式を用いて幅方向弾性回復量 $f_y = \rho_y'/\rho_y$ を計算したのが図9である。図9の結果は、附加的ひずみが加わると、弾性回復量が減少し成形度が改善されるという木内の結論と一致する。

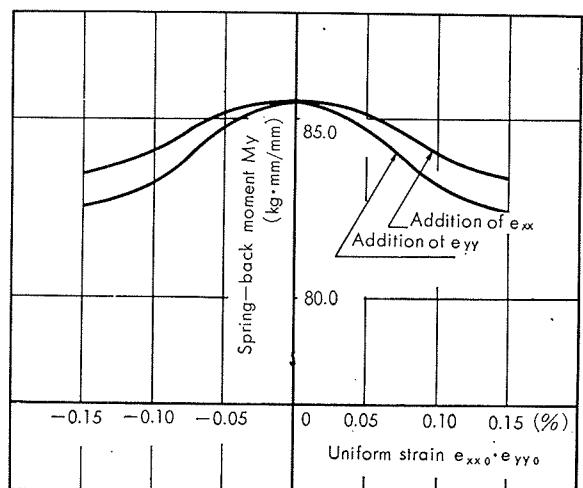


Fig. 8 Effect of the addition of uniform strain e_{xx} and e_{yy} on spring-back moment M_y .

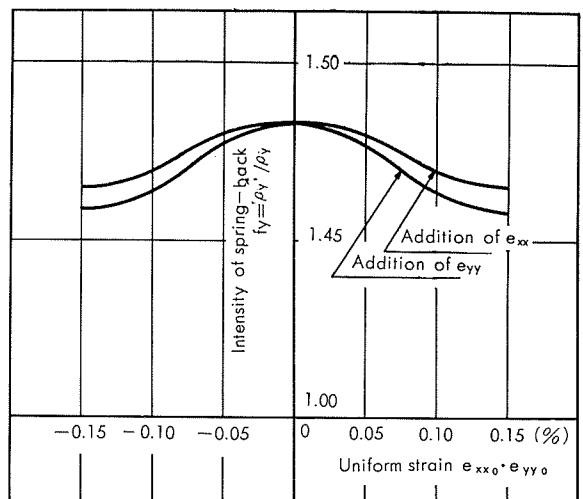


Fig. 9 Effect of the addition of uniform strain e_{xx} and e_{yy} on the intensity of spring-back $f_y = \rho_y'/\rho_y$.

以上の2つの解析結果から、本手法はロールフォーミングの変形過程における応力状態を解析する有効な手段となることが明らかになった。次に、この手法を用いて現実の成形における任意のひずみ経路が与えられた場合について解析を行なう。

4・2 任意のひずみ経路に関する解析

ロールフォーミングにおいて最も基礎的、かつ、重要なである円弧形断面の成形の場合について成形過程における素材内部の応力状態の推移に関する数値計算を行なう。具体的な成形条件は、図10に示すように入口ガイド・成形ロールを配置し、第1スタンドで半径180mm、第2スタンドで半径90mmの円弧形半開断面を成形する場合を考える。入口ガイドと凸ロールプロファイル先端が一直線上にある場合を基準パスラインとし、第1ロールに対して第2ロールが+44mmの位置にあるときを $RH = (0, 44)$ 、水平の位置にあるときを $RH = (0, 0)$ 、-16mmの位置にあるときを $RH = (0, -16)$ とよぶこととする。素材は前項と同じく板

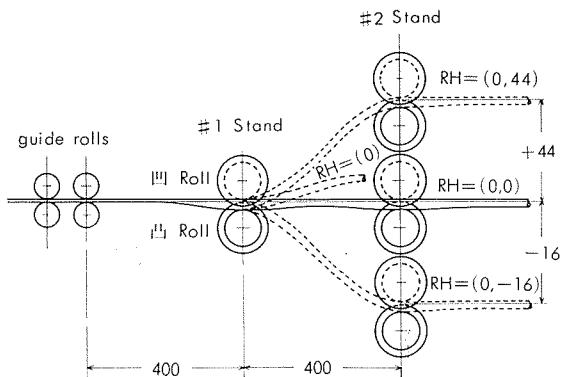


Fig. 10 Schematic diagram for roll forming process of sheet metal through two stands. Three kinds of pass-line $RH = (0, 0), (0, 44), (0, -16)$ are adopted.

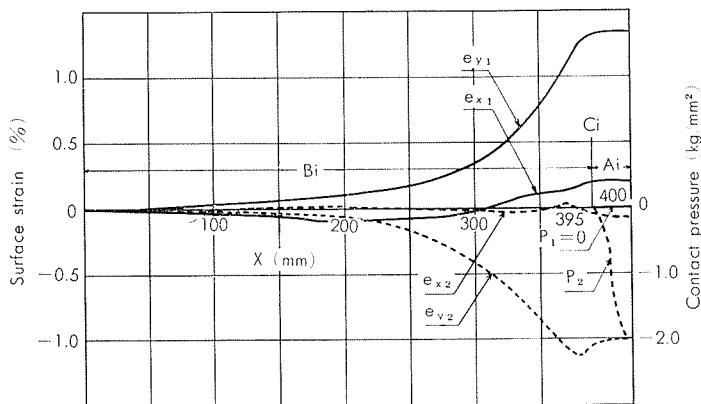


Fig. 11 Transition of surface strains and contact pressure between roll and sheet metal from the guide rolls to the 1st roll.

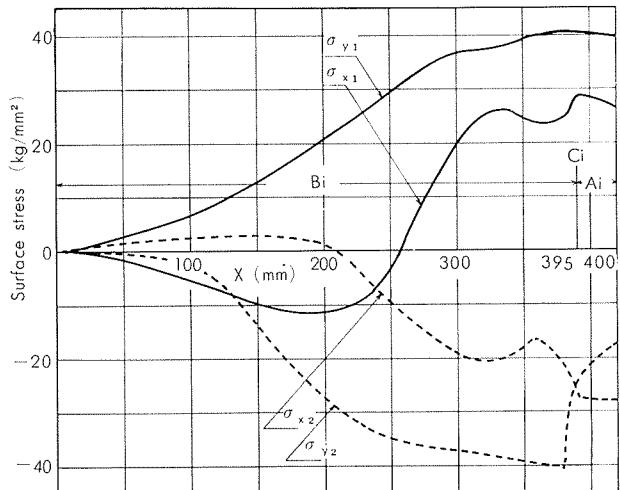


Fig. 12 Transition of surface stresses calculated according to Fig. 11.

厚3.0mm、板幅が180mmの軟鋼板で応力・ひずみ線図を図4に示す。座標軸のとり方は、前項と同じく x 軸を長手方向に、 y 軸を幅方向に、 z 軸を板厚方向にとる。ただし、 $x=0$ は入口ガイド、 $x=400\cdot800$ はそれぞれ第1ロール・

第2ロールの位置を示し、 $y=0$ は板幅中央、 $y=90$ は板端を示す。また、素材上面は $z=1.5$ 、下面是 $z=-1.5$ である。図11は $RH=(0,0)$ の場合について、 $y=0$ の点の表面ひずみ、接触圧力が第1ロールに至るまでにどのように推移するかを示す。図12はこれにもとづいて計算した表面応力 $\sigma_{x_1}, \sigma_{y_1}, \dots$ の推移を示す。ところで、実験的研究によれば、円弧形断面の成形の場合は接触圧力は一般に低く、場合によってはロール直下でも素材とロールが接触しない領域すら存在する。図13は図11の場合について、接触圧力を考慮する場合としない場合についての σ_y の板厚方向分布を示す。図より明らかのように、接触圧力を無視しても応力分布に大差は生じない。故に、以下の計算においては、接触圧力をすべて無視することにする。この場合には、領域 A_i と領域 B_i における応力計算の手法は全く同じとな

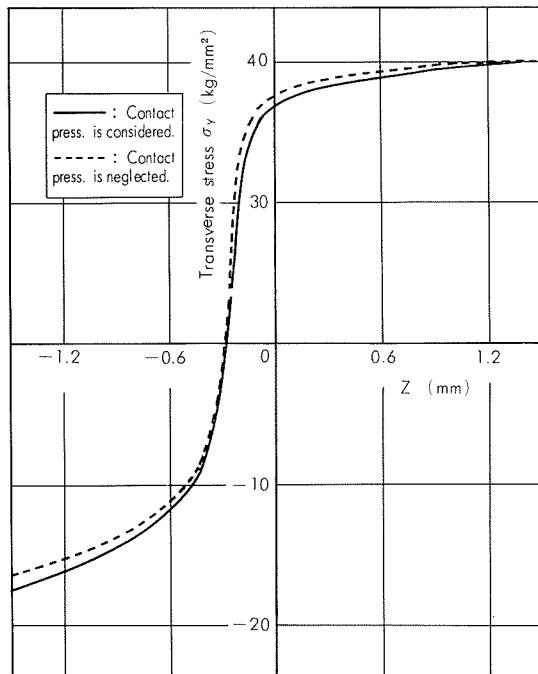
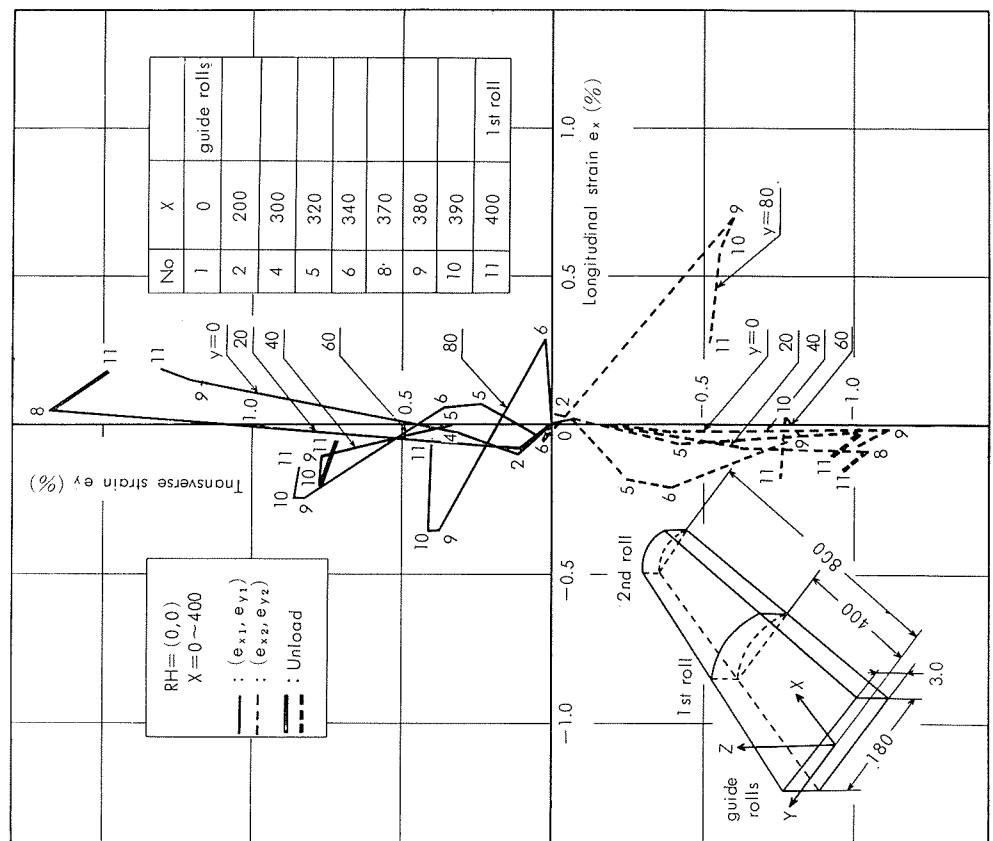
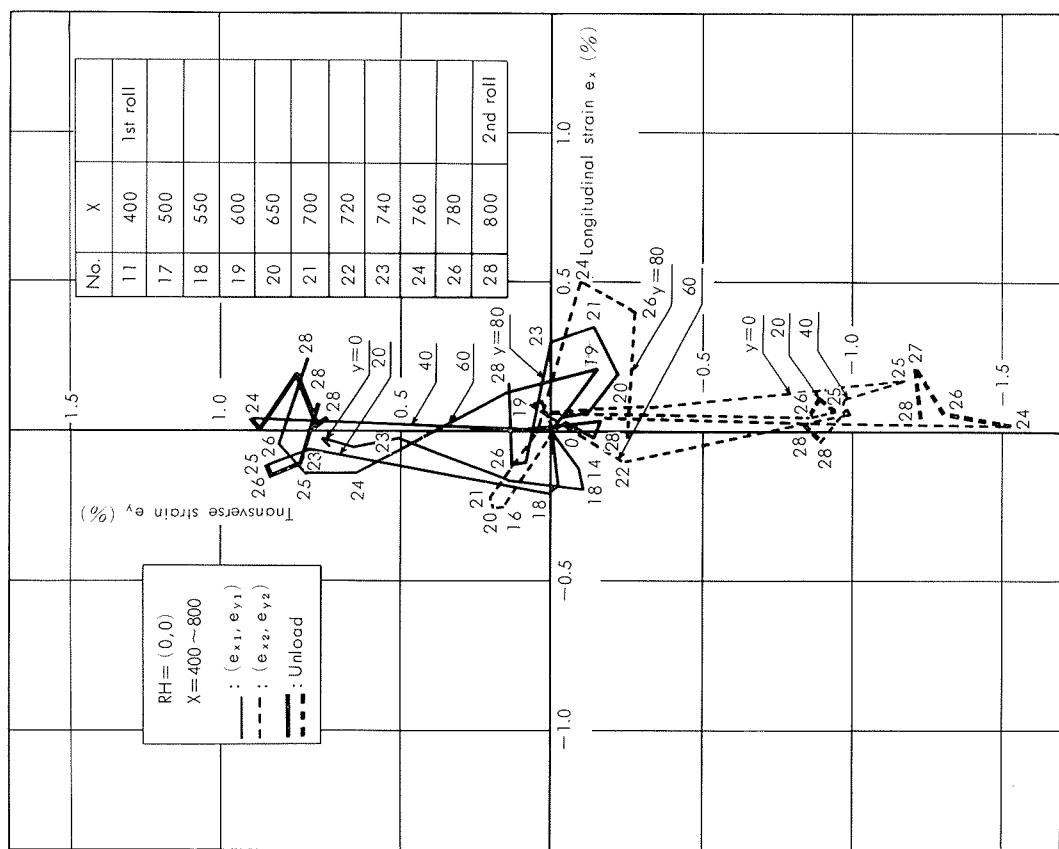


Fig. 13 Comparison of transverse stress σ_y distribution when contact pressure is considered and neglected.

る。ところで、ロールに至るまでのひずみの推移を図11とは異なって、横軸に e_x 、縦軸に e_y をとった座標系において、ひずみ点(e_x, e_y)の軌跡として表わすことが可能である。この図をひずみ径路図と仮称する。図14・図15は $RH=(0,0)$ の場合の入口ガイド・第1ロール間および第1ロール・第2ロール間の成形過程に対応するひずみ径路図である。ただし、図15の第1ロール・第2ロール間のひずみ径路図については、第1ロール直下の値を原点にとってある。このひずみ径路図にもとづいて計算した σ_y の板厚方向分布を図16・図17・図18に示す。まず、図16は第1ロール手前150mmにおける σ_y の分布である。この時点においては、まだ弾性変形が大部分を占めているため、 σ_y の分布は殆ど板厚方向に直線的となっている。図17は第1ロール直下における σ_y の分布図を示す。図14のひずみ径路図



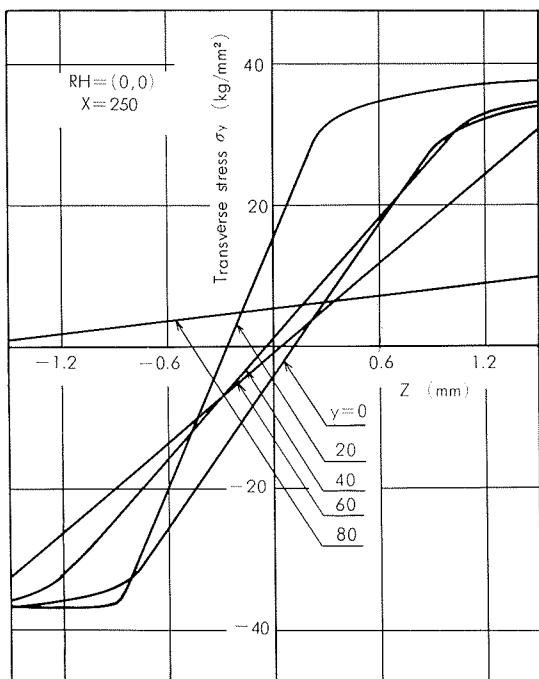


Fig. 16 Distribution of transverse stress σ_y , before 150mm from the 1st roll: RH=(0,0) pass-line.

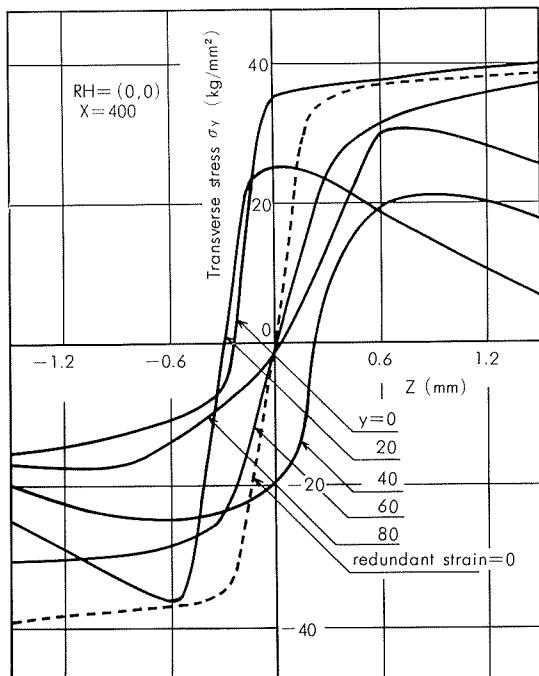


Fig. 17 Distribution of transverse stress σ_y , just at the 1st roll: RH=(0,0) pass-line.

をみると第1ロール直前において、 $y=20\cdot40$ に除荷が起っているのがわかる。（これに相当する区間を図中に太線で示す。）図17の応力分布にはその影響が現われて表面近くの σ_y が $y=20\cdot40$ について0へと向っている。図中の破線は付加的ひずみが0のy方向平面ひずみ曲げ（以下、単に単純曲げと記す。）の場合である。単純曲げの場合と比較してみると、現実の成形においては付加的ひずみの影響でかなり異なった応力分布を示しているのがわかる。図

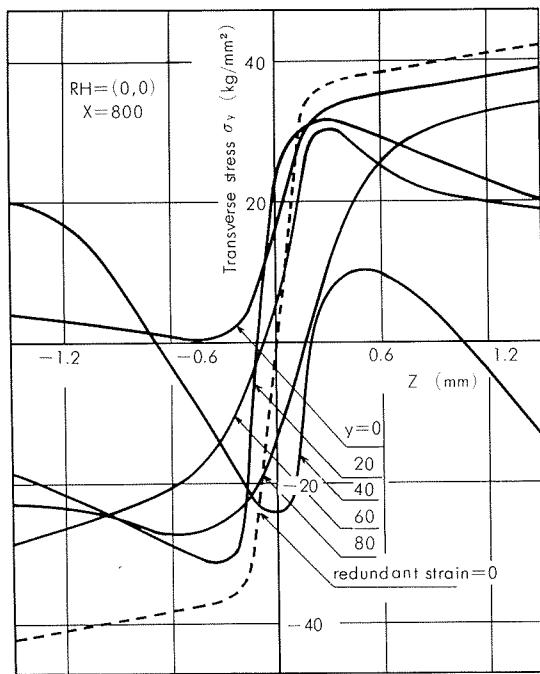


Fig. 18 Distribution of transverse stress σ_y , just at the 2nd roll: RH=(0,0) pass-line.

18は第2ロール直下における σ_y の分布を示す。この場合には、 $y=40$ には除荷からさらに進んで逆曲げの影響が現われて表面近くの σ_y が単純曲げに比して正負が逆転している。この場合には、弾性回復モーメントは負になり、スプリング・フォワードの起る可能性のあることを示している。図19はRH=(0,44)の場合の入口ガイド・第1ロール間のひずみ径路図である。一般に、この種の成形条件下ではロール直前で素材は急激に凹ロール（上ロール）になじむ傾向がある。参考のため、図20に $y=0\cdot20\cdot40$ の場合について、 $e_{xb}=\frac{1}{2}(e_{x_2}-e_{x_1})$ から算出した x 方向曲げひずみ e_{xb} の推移を示す。ただし、 e_{xb} はくら型のそりの場合を正にしている。図より、第1ロール直前で素材が凹ロールになじもうとするため、 x 方向に曲げもどされて e_{xb} が正になり、曲率中心逆方向曲げの状態で成形が行なわれることがわかる。図19のひずみ径路図においてこれに相当する区間を太線で示してある。このような場合には σ_y の分布が単純曲げの状態から正負が逆転することが予想される。図21に示す σ_y の分布において、 $y=0\cdot20\cdot40$ の場合にその現象がみられる。前にも述べたように、この場合には弾性回復モーメントは負になり、スプリング・フォワードの起る可能性がある。

以上、ひずみ増分論にもとづいて、円弧形断面の成形の2, 3の場合についてひずみ径路の実測値を与え、素材内部に発生する応力履歴を追跡することにより、ひずみ径路と幅方向応力分布との関係を検討した。次節では、求められた応力分布から弾性回復モーメント・弾性回復量を計算し、ひずみ径路が製品の幅方向形状に与える影響について検討する。

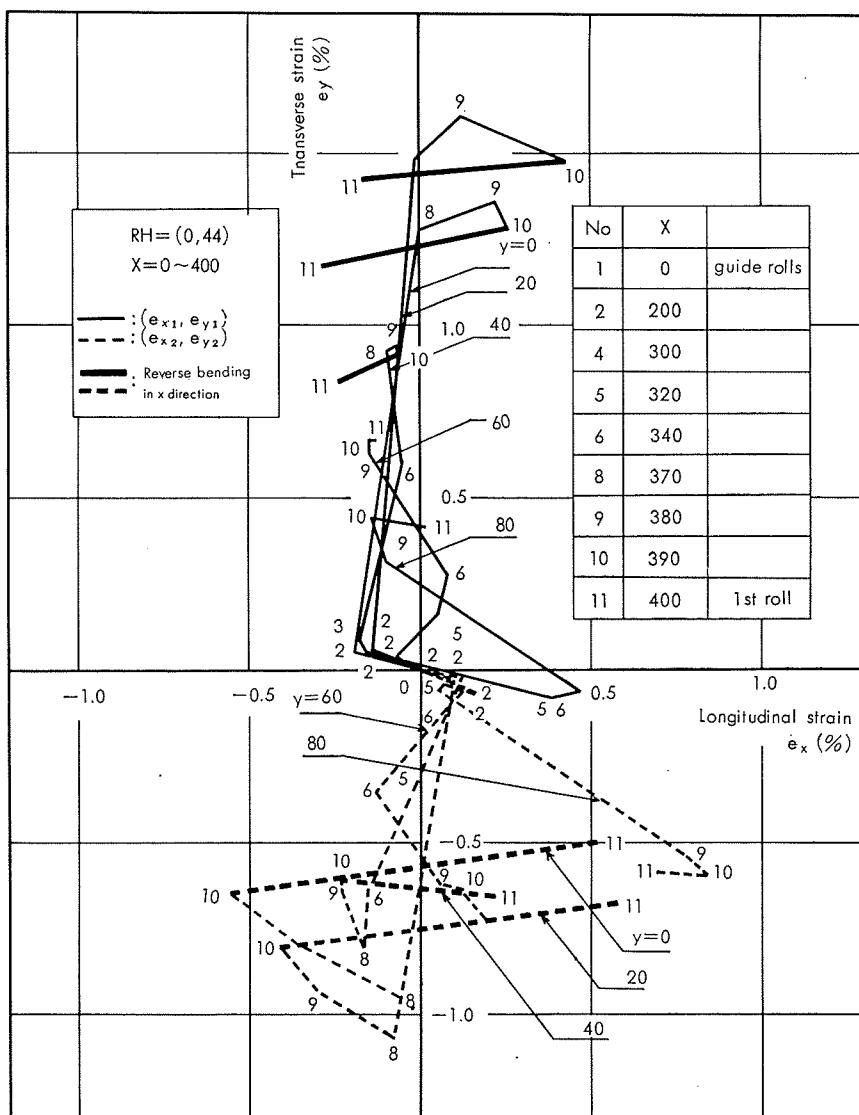
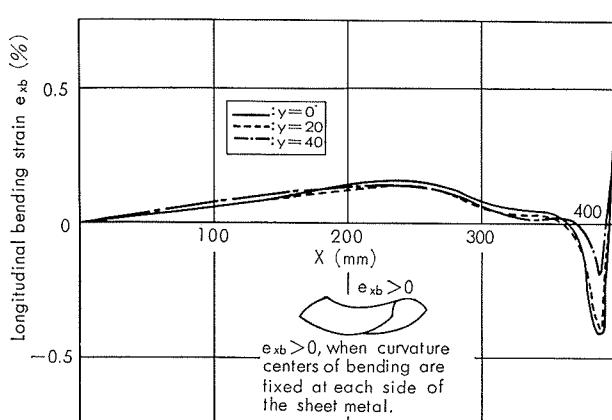
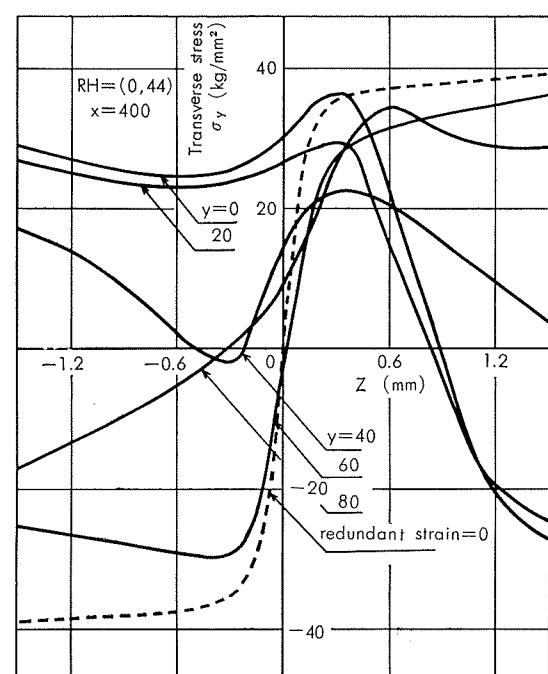


Fig. 19 Strain-path diagram from the guide rolls to the 1st roll: RH=(0, 44) pass-line.

Fig. 20 Transition of longitudinal bending strain e_{xb} from the guide rolls to the 1st roll: RH=(0, 44) pass-line.Fig. 21 Distribution of transverse stress σ_y just at the 1st roll: RH=(0, 44) pass-line.

5. 弹性回復量

ロールフォーミングにおける弹性回復の過程はきわめて複雑で弹性回復量を計算する適当な式は、現在のところ明らかにされていない。 x 方向曲げを無視して y 方向一次元曲げとすれば、 y 方向弹性回復量 $f_y = \rho_y' / \rho_y$ は(11)式で与えられる。以後(11)式を一次元式とよぶ。

$$f_y = \frac{1}{1 - (1 - \nu^2) \frac{M_y \rho_y}{EI}} \quad (11)$$

次に、 y 方向・ x 方向二次元曲げにおける弹性回復量を次の仮定のもとに計算する。

ただし、ここで使用する記号は次のとおりである。

- $\rho_y \cdot \rho_x$: 弹性回復前の y 方向・ x 方向曲げ半径
- $\rho_y' \cdot \rho_x'$: 弹性回復後の y 方向・ x 方向曲げ半径
- $f_y = \rho_y' / \rho_y$, $f_x = \rho_x' / \rho_x$: y 方向・ x 方向弹性回復量
- $e_{xs} \cdot e_{ys}$: 弹性回復にともなう x 方向・ y 方向ひずみ
- $\sigma_{xs} \cdot \sigma_{ys}$: 弹性回復にともなう x 方向・ y 方向応力
- $M_x \cdot M_y$: x 方向・ y 方向弹性回復モーメント
- I : 断面二次モーメント
- $E \cdot \nu$: 材料定数

仮定 (1)スプリング・バックの過程は弾性的である。

(2) y 方向弹性回復・ x 方向弹性回復はそれぞれ平面ひずみ状態で行なわれる。

(3) $\sigma_z = 0$ とする。

(4)素材の微小部分(一辺の長さが al の微小正方形)に着目し、その部分の弹性回復は隣接する他の部分の拘束をうけないとする。

図22に示すように、弹性回復によって曲げ半径が ρ_i から ρ_i' に、曲げ角 θ が $d\theta$ だけ変化したとすると、

$$\begin{aligned} e_{is} &= z \cdot d\theta / \rho_i \cdot \theta \\ \rho_i \theta &= \rho_i' (\theta - d\theta) \quad (i=x, y) \\ f_i &= \rho_i' / \rho_i \end{aligned}$$

以上の三式から、弹性回復にともなうひずみ e_{is} は(12)式で与えられる。

$$e_{is} = z / [\rho_i (1 - 1/f_i)] \quad (i=x, y) \quad (12)$$

また、 $\sigma_z = 0$ の条件より弹性回復にともなう応力 σ_{is} は(13)式で与えられる。

$$\sigma_{is} = E / (1 - \nu^2) \cdot (e_i + \nu e_j) \quad (i, j=x, y) \quad (13)$$

$M_x \cdot M_y$ および I は(14)式で与えられる。

$$\begin{aligned} M_i &= al \int \sigma_{is} \cdot z \cdot dz \quad (i=x, y) \\ I &= 1/12 \cdot al \cdot t^3 \end{aligned} \quad (14)$$

(12)・(13)・(14)式より、 f_i を求めると(15)式となる。

$$f_i = 1 / [1 - \frac{\rho_i}{EI} (M_i - \nu M_j)] \quad (i, j=x, y) \quad (15)$$

以後(15)式を二次元式とよぶ。次に、前節で計算した応力分布を用い、一次元式および二次元式によって幅方向弹性回復量 f_y を計算する。図23に第1ロール通過後の f_y の幅方向分布の計算値と実測値を示す。図において、実測値 $RH=(0)$ は、図10に示すように製品の第1ロール出口側

を拘束しない場合に対応し、計算値 $RH=(0, 0)$ は出口側を第2ロールで拘束した場合に対応する。実験条件が多少異なるが、製品形状については大差がないと思われる。いま、両者を比較すると一次元式の場合には若干計算値が実測値より大きくなっている。二次元式の場合にはほぼよい一致を示している。また、図中に示す太い破線は付加的ひずみが0の状態で素材がロールプロファイルに等しい曲げ半径180mmに曲げられた場合の f_y を示す。計算値 $RH=(0, 0)$ ・ $(0, 44)$ ・ $(0, -16)$ 、実測値 $RH=(0)$ は付加的ひずみが0の場合より小さい値を示している。これは一般に付加的ひずみが弹性回復量を減少させる効果をもつことを示す。また、 $RH=(0, -16)$ の場合に板幅端部で弹性回復量が若干減少し成形度が改善されること、 $RH=(0, 44)$ の場合に板幅中央部でオーバーベンドになることは同種の条件下で実験的にも確認されている。

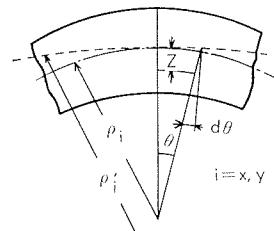


Fig. 22 Schematic diagram of spring-back process.

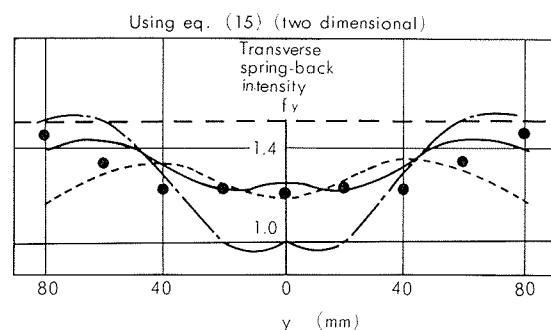
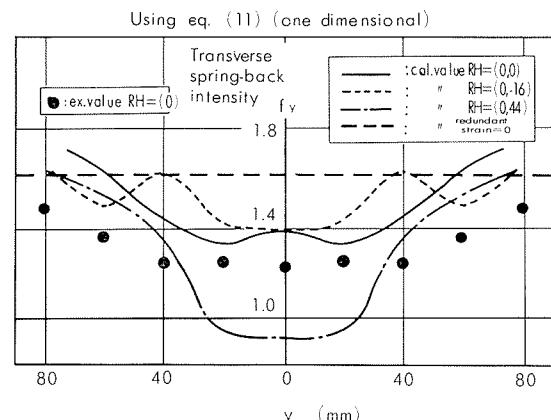


Fig. 23 Distribution of the calculated transverse spring-back intensity $f_y = \rho_y' / \rho_y$.

6. 結 言

本報は、ロールフォーミングにおける素材の変形に関する

る諸問題、とくに、素材が成形過程においてうける複雑な付加的ひずみの分布形態およびその推移が本来目的とする幅方向曲げ変形にいかなる影響を与えるかを解析的に明らかにすることを目的としている。木内は成形過程にある素材をロール直下領域 A_i とスタンド間領域 B_i に分け、領域 A_i について y 方向一次元塑性曲げならびに y 方向・ x 方向二次元塑性曲げに x ・ y ・ z 方向の各種付加的ひずみ成分が一様な大きさ・一定の順序で加わる基本的なひずみ径路について解析を行なった。本報では、この解析の延長として任意のひずみ径路が与えられた場合の応力状態の解析手法を示し、この手法によって現実に得られたひずみ径路について付加的ひずみ成分の影響を検討した。得られた結果を要約すると、次のようである。

- (1)付加的ひずみの効果により現実の成形において素材内部に発生する応力状態は単純曲げの場合とは非常に異なる。
- (2)付加的ひずみは、一般に弾性回復量を減少させ、成形度を改善させる効果をもつ。

(3)応力分布の計算値から、種々の成形条件に従って板幅端部において成形度が改善される現象、オーバーベンドが起る現象およびそれが発生するメカニズムなどが明らかになった。このような現象は実験的にも確認されている。

おわりにのぞみ、本研究はすべて東京大学生産技術研究所鈴木研究室においてなされたものであることを記し、御指導賜った鈴木弘教授・木内学助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木内学：塑性と加工, 10-104(1969-9), 635
- 2) 木内学：同上, 10-104(1969-9), 646
- 3) 山田嘉昭：生産研究, 20-5(1968-5), 5
- 4) 鈴木・木内・他：第20回塑性加工連合講演会前刷集(1969), 289
- 5) 鈴木・木内・他： 同 上 (1969), 293

技 術 資 料

連 続 鋳 造 の 熱 解 析

広 沢 栄 一

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

連続鋳造の熱解析

廣沢栄一*

1. はじめに

連続鋳造法そのものの歴史は Junghans (1931~33, Cu および Zn) や Roth(1935, Al) に始まるが、その理論的な解明とりわけ熱解析は Roth が1943年に発表したのが最初である。彼は多くの大胆な仮定を用いてはいるが、凝固層の形を数式的に表わすことができた。それ以降の熱解析の発展は第1表に示す通りであるが、流れとして3通りあり、第1は Roth に端を発し Hills¹⁾ に代表されるいわゆる解析的方法、第2は Klein に始まり Adenis ら²⁾、あるいは Kung ら^{3,4)} に代表される数値解析法、第3は Lewis⁵⁾、吉田ら^{6,7)}、および Stecher⁸⁾ の用いたアナログ・シミュレーションである。

各方法ともそれぞれ特長があり、解析的方法は Roth の例でわかるように熱流や境界条件を適当に仮定して凝固プロファイルを数式的に表わさんとするもので、熱解析の目的が凝固層の形状を知るにあるならば、最も手取り早い方法であり、かつ各種鋳造条件の変化が凝固層の形成にどのように影響するかもかんたんにわかり、鋳造条件の予測や設定には極めて便利である。

数値解析法は第1の方法と異なり、できるだけ仮定を置かずに忠実に熱伝導の微分方程式を解こうとするもので、計算結果としてはインゴットの温度分布が求まる。したが

って数式的には凝固層のプロファイルは求められず、温度分布から求めることになる。この方法は電子計算機を絶対的に必要とするが、コンピュータの普及した現状ではやり易いともいえる。

アナログ法は熱伝導の問題を解くのに、微分方程式の形が同じになる他の現象、すなわち電気回路の電圧あるいは流体の圧力に置き換えて行なう方法であるが、数学的解法の見地からすると第2の数値解析法と同じである。これまでに用いられた方法としては Lewis の伝導性液体法、Stecher の水管を利用した流体力学法、吉田らの抵抗・容量回路法があるが、取扱いの点からすると最後の方法が容易と思われる。この方法は各部の温度変化が時間的に容易にわかり、かつ各パラメーターの影響も把握しやすく、利点も大きいが、境界条件や物理定数の温度変化を考慮する場合はかなりの工夫を要するであろう。

ここでは数学的方法に主眼を置き、解析的方法として Hills の Integral Profile 法を、また数値計算法としては動的な Kung-Mizikar の方法と静的な Adenis の方法を中心として熱解析の方法を解説する。

2. 連続鋳造の伝熱方程式

各種の熱解析法を紹介する前に連続鋳造の場合に成立する熱伝導方程式について述べることにする。連続鋳造のモ

第1表 連続鋳造における主要熱解析法

1. アナログ法	研究者	シミュレーションの方法			境界条件	物理定数
		伝導性液体法 (凝固殻のみ取扱う)	抵抗容量回路法	流体力学法		
Lewis (1954)					熱流束に合わせる	一定
吉田ら (1964)					関数発生器	〃
Stecher (1967)						〃

2. 数学的法	研究者	凝固殻温度分布	溶湯温度分布	インゴット表面温度 铸型内 鋸型外	熱伝達係数 铸型内 鋸型外	物理定数
		1 次式	一定 (凝固温度)	一定 一定 長さ方向で 変る	— — 長さ方向で 変る	
解析法	Roth (1943)	1 次式	一定 (凝固温度)	一定 一定 長さ方向で 変る	— — 長さ方向で 変る	一定
	Savage (1962)	〃	〃 〃	〃 長さ方向で 変る	一定 一定	〃
	Pehlke (1964)	〃	〃 〃	〃 長さ方向で 変る	一定 一定	〃
	Hills (1965)	3 次式	一定 (θ_M)	〃 —	— —	〃
	森山・轍 (1968)	確率関数	〃	一定 一定	— —	〃
数値解法	Klein (1953)	丸棒 (1次元) 動的 (非定常)	表面温度を仮定	一定 一定	一定 一定	一定
	Adenis (1963)	〃 (〃) 静的 (定常)	温度分布、熱流に仮定なし	長さ方向で 変る	一定 一定	温度で変る
	Kung (1967)	矩形 (2次元) 動的 (定常)	軸方向の熱流無視	長さ方向で 変る	長さ方向で 変る	〃
	Mizikar (1967)	〃 (1次元) 動的 (定常)	温度に関し仮定なし	熱流束法	熱流束法	〃

* 研究部

デルとして、 z 方向に一様な速度 U で降下するインゴットを考える。一般に密度 ρ 、比熱 c 、熱伝導率 K 、温度 θ の媒体が z 方向に一様な速度 U で運動している場合の熱伝導方程式はつぎのように表わされる。

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} + \rho c U \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

左辺第2項は媒体が運動しているために付加されるものである。定常状態を取扱うならば $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$ とすればよい。すなわち

$$\rho c U \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

が得られる。後で詳説するが、Adenis らは(2)式の偏微分方程式を数値計算で解き、インゴットの温度分布を求めている。

(1) 式は座標軸を空間に固定した場合であるが、座標軸が媒体と同じ速度で一緒に運動する場合は、(1)式の第2項が消失し

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad \dots \dots \dots (3)$$

が得られる。定常状態を取扱う場合は $z = \text{const.}$ と考えればよい。このように考えると、微分方程式の形は非定常ではあるが、媒体がインゴットの降下速度で動くとき、その温度が時間と共にどう変化していくかがわかる。Kung や Mizikar はこの考え方からインゴットの温度分布を求めている。

連続鋳造の境界条件としては

(1) 溶湯表面 : $\theta = \theta_M(x, y)$

(2) 鋳塊中心 : $\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0$

(3) 鋳塊表面 : $-K \left(\frac{\partial \theta}{\partial n} \right) = q_{out}(\theta_{surf})$

ただし n は鋳塊表面に垂直な単位ベクトル

(4) 鋳塊下端 : $\theta = \theta_L(x, y)$

が成立する。(1)の条件について溶湯表面の温度 $\theta_M(x, y)$ は単純に考えれば鋳込温度で代表されるが、厳密には溶湯表面の温度は一定ではなく位置 (x, y) により異なるので、実測の結果を与えるのが理想的である。(4)の条件は橢円型の微分方程式(2)のときは必要だが、放物型の(3)式の場合には不要ない。(3)における q_{out} は鋳型の部分とそれ以下の水で直接冷却される部分と空気中に放冷される部分とに分けて考える必要がある。

鋳型部分 : $q_{out} = h(\theta_{surf} - \theta_{H_2O})$

水冷部分 : $q_{out} = h_w(\theta_{surf} - \theta_{H_2O})$

空冷部分 : $q_{out} = \sigma \cdot \varepsilon_1 (T_{surf}^4 - T_{air}^4) + h_{air}(\theta_{surf} - \theta_{air})$

ただし T は絶対温度、 σ は Stefan-Boltzmann 定数、 ε_1 は鋳塊表面の emissivity である。鋳型部分の熱伝達係数

h は鋳塊の凝固収縮に基く空隙の形成などの影響の結果、溶湯表面からの距離でその値が異なることが考えられ、単純なものではない。後で述べる通り、 h については実験的に決める方法と計算により求める方法の2通りあるが、いずれの方法によっても正確な値を求めるのはかなり難しいことである。

さて(2)式または(3)式の偏微分方程式は物理定数の K 、 ρ 、 c が温度で変化せず一定であると仮定すれば、かんたんな境界条件の下では解析的に解くことも可能であるが、物理定数の温度依存性を考慮するならば解析解は一般には得られない。また凝固潜熱も考慮に入れなければならない。凝固潜熱の取扱い方は色々と考えられるが、数値解析の場合は比熱に繰り込んで取扱うのが一番かんたんである。

以上は溶湯および凝固層の両者について温度分布を求める目的としたものであるが、凝固プロファイルのみを問題にするならば、溶湯の温度分布は考えずに凝固層についてのみ(1)式を解くことを考えてもよい。この場合には凝固界面で潜熱を発生するというものが境界条件になるわけである。Hills や森山ら¹⁾ はこのような立場に立って凝固プロファイルを求めている。

3. 解析的方法

解析的方法としては古典的な Roth あるいは Savage の方法、または純解析的な森山・輻の方法があるが、Savage の方法を発展させた Hills のいわゆる Integral Profile 法が最も精密な方法である。Hills は凝固厚さ s と鋳塊の表面温度 θ_0 を溶湯表面からの距離 z の関数として表わすことを試みたが、その際つぎの仮定を置いた。

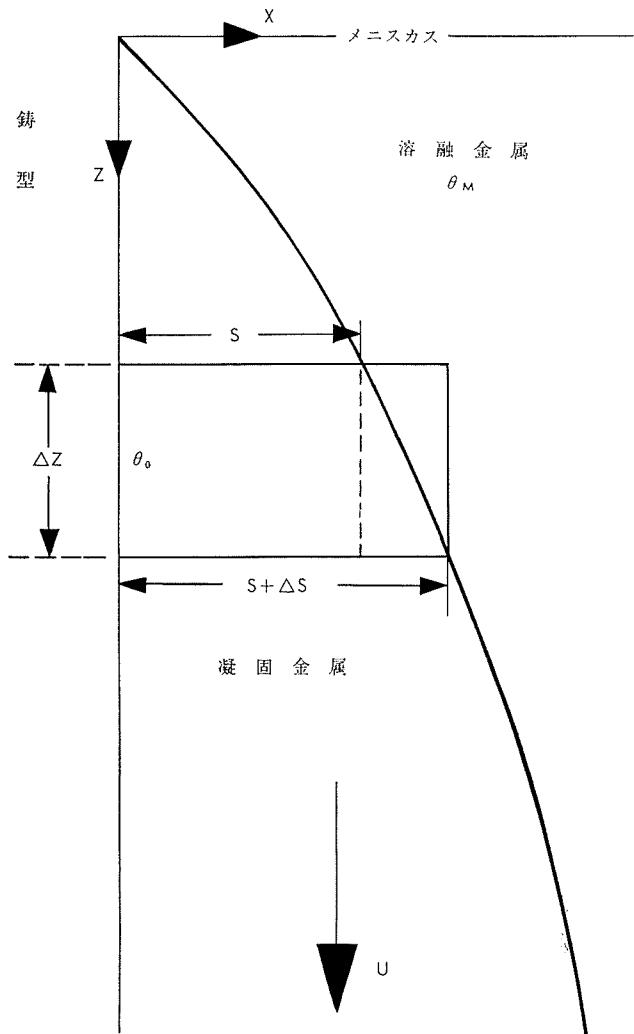
1. 凝固厚さは薄いから、 x 方向のみの熱流を考える。
(铸造方向の熱伝導は無視できる。)
2. 溶湯温度は一定 (θ_M) とする。
3. 物理定数は温度で変わらない。
4. 鋳型と冷却水との間の熱伝達係数 h は一定で、 z の位置によらない。
5. 溶湯温度が凝固温度以上であるための super heat および潜熱は一定温度（凝固界面）で放出される。
6. 凝固殻の温度分布は直線ではないが、3次の多項式で表わせる。

6の仮定は流体力学の境界層の問題に対して Pohlhausen が微分方程式を解くのに境界層内の速度分布を4次の多項式で近似して解いたものにならったものである。すなわち Hills は溶湯部分は取扱わず、凝固層が流体力学における境界層に相当するものと考え、凝固層内の温度分布が多項式で表わされるとして凝固プロファイルと温度分布を計算した。第1図に従って、微分方程式としては

$$u \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{K}{\rho c} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

境界条件として

(1) 鋳塊表面 ($x=0$) では



第1図 連続鋳造の熱バランス¹⁾

(2) 凝固界面 ($x=s$) では

ただし L は凝固潜熱である。

凝固層（凝固厚さ s ）に関するものとしては

$$u\rho[L+c\theta_M]\frac{ds}{dz} - \frac{d}{dz}\left[\int_0^s u\rho c\theta dx\right] = h\theta_0 \dots \dots \dots (10)$$

が成立する。(10)式を積分して凝固層を s と溶湯表面からの距離 z との関係を知るために、凝固層の温度分布として

$$\frac{\theta}{\theta_s} = a_0 + a_1 \left(\frac{x}{s} \right) + a_2 \left(\frac{x}{s} \right)^2 + a_3 \left(\frac{x}{s} \right)^3 \quad \dots \dots \dots (11)$$

が成立すると仮定する。ここに $a_0 \dots a_3$ は z のみの関数で、 x を含まない。したがって、温度分布は z に応じて変化することになる。

(4)式から(8)式までを使って(11)式の係数 a_0, a_1, a_2, a_3 を決定すると(11)式はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{\theta_s} &= \left(\frac{x}{s}\right)^2 + \theta_0 * \left\{1 - \left(\frac{x}{s}\right)^2\right\} + s * \theta_0 * \left\{\frac{x}{s}\right. \\ &\quad \left.- \left(\frac{x}{s}\right)^2\right\} + \frac{1}{6}(s*)^3 \cdot \frac{d\theta_0 *}{dz*} \left\{\left(\frac{x}{s}\right)^3\right. \\ &\quad \left.- \left(\frac{x}{s}\right)^2\right\} \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

ここに *印をつけた記号は Hills に従って無次元化したものを表わし

$$\left. \begin{aligned} \theta_0^* &= \frac{\theta_0}{\theta_s} \\ s^* &= \frac{h}{K} s \\ z^* &= z \cdot \frac{h^2}{u\rho c K} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \quad (13)$$

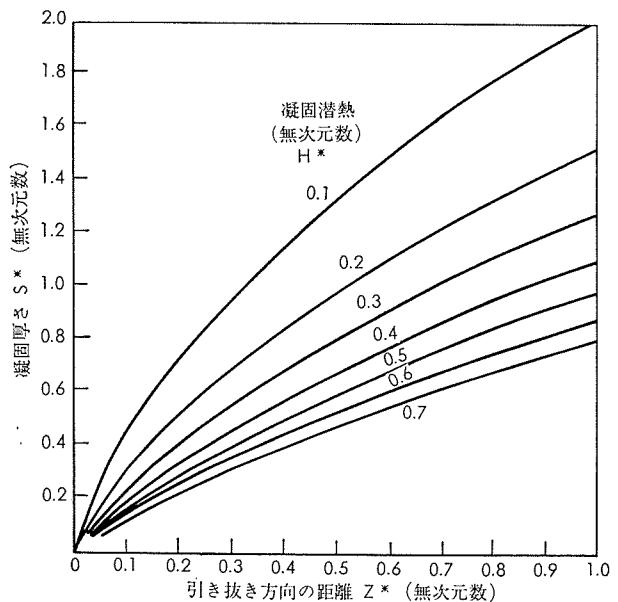
である。(12)式を用いて凝固層のプロフィルを与える(10)式を(9)式の条件の下で積分すると、変数分離して

$$z^* = \int_0^{z^*} dz^* = \int_0^{s^*} \frac{6B^2(H^*+1) - D + \sqrt{[6B^2(H^*+1)]}}{12B} \\ \frac{-D)^2 + 24H^*AB}{ds^*} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

が得られる。ただし

$$\left. \begin{array}{l} A \equiv s^*(s^*+2)(s^*+3) \\ B \equiv s^*+1 \\ D \equiv 5s^{*2} + 12s^* + 6 \\ H^* \equiv \frac{L + c(\theta_M - \theta_s)}{c\theta_s} \end{array} \right\} \dots \dots \dots \quad (15)$$

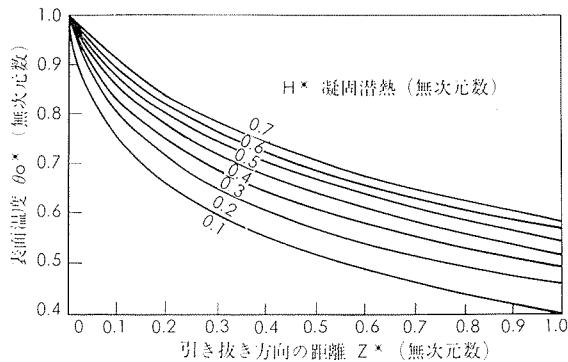
である。(14)式は Simpson の法則を使って数値積分できる。数値積分により得られた s^* と z^* の関係を第 2 図に示す。



第2図 凝固厚さと引き方向の距離の関係¹⁾

また表面温度と湯面からの距離の関係は凝固界面における条件式(8)より得られるつきの式を利用して求める。

$$\theta_0^* = \frac{3(2+s^*) - s^*(3+s^*)H^* \frac{ds^*}{dz^*}}{2\{s^{*2} + 3s^* + 3\}} \dots \dots \dots (16)$$

第3図 引き抜き方向の距離による表面温度の変化¹⁾

上式において表面温度 θ_0^* は凝固厚さ s^* の関数となっているが、第2図を用いて溶湯表面からの距離 z^* の関数として θ_0^* を表わすと第3図が得られる。

以上により凝固層の厚さ s^* および表面温度 θ_0^* が溶湯表面からの距離 z^* の関数として求まったわけであるが、Hills はさらに鋳型の熱伝達係数 h を鋳型からの放熱量の測定から求め得るように、溶湯表面から z の距離までの間に鋳型により放熱される熱量 Q_z (鋳型の周囲の単位長さ当たり) としてつぎの式を用いた。

$$Q_z^* = \frac{1}{\sqrt{z^*}} \int_0^{z^*} \theta_0^* dz^* \quad \dots \dots \dots \quad (17)$$

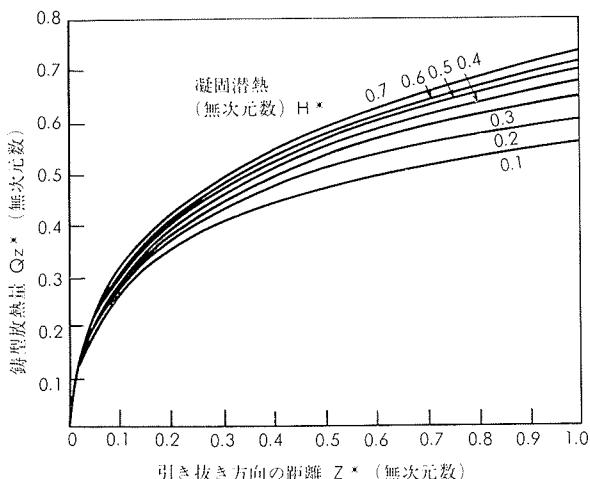
ただし $Q_z^* = \frac{Q_z}{\theta_0^* \cdot \sqrt{z^*} \cdot u \cdot \rho \cdot c K}$

$$\left. \begin{aligned} Q_z &= \int_0^z q dz \\ &= h \int_0^z \theta_0 dz \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

q : 鋳塊表面より単位時間、単位面積当たり流れる熱量

すなわち第3図を積分することにより Q_z^* が求まる。計算により得られた Q_z^* と z^* の関係を第4図に示す。

実際に鋳型の熱伝達係数を求めるにはつぎのようにすればよい。まず冷却水の流量と温度上昇から鋳型の放熱量を求め、鋳型の周囲の長さで割って Q_z を算出する。つぎに

第4図 鋳型放熱量と引き抜き方向の距離の関係¹⁾

(18)式を用いて Q_z^* を求める。この Q_z^* の値に対して(17)式を表わす第4図から対応する z^* が得られ、(13)式を使って h が算出される。

この方法により得られる h の値は湯面から z の距離までの平均の熱伝達係数を与えるから、Irving¹⁰⁾ の示すごとく鋳型の長さに沿った熱伝達係数を知るにはつぎのようすればよい。すなわち、冷却水の温度を湯面から等間隔に $z_0, z_1, z_2, \dots, z_n, \dots$ の位置で測定する。 $(z_0$ は溶湯表面に相当する) 前記の方法でそれぞれ $\bar{h}_1, \bar{h}_2, \dots, \bar{h}_n, \dots$ が求められる。ただし \bar{h}_n は z_0 と z_n 間の平均熱伝達係数である。よって隣接2点間の熱伝達係数 h_n は

$$h_n = \frac{\bar{h}_n z_n - \bar{h}_{n-1} z_{n-1}}{z_n - z_{n-1}} \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

で与えられる。

Irving はさらに鋳塊表面と鋳型冷却水の間の総合熱伝達率 h を鋳塊表面と鋳型間の熱抵抗、鋳型の熱抵抗、鋳型面と冷却水間の熱抵抗の3部分に分けて考えた。すなわち

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h'_w} + \frac{d}{K_g} + \frac{m}{K_m} \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

ただし

h'_w : 鋳型表面と冷却水間の熱伝達係数

d : 鋳塊表面と鋳型間の空隙の厚み

K_g : ガスの熱伝導率

K_m : 鋳型の熱伝導率

m : 鋳型の厚み

K_m, m, K_g は物理定数表から得られる。 h'_w については Irving は Jakob によって示されている関係式から求めることを提案している。すなわち冷却水の特性値として

D_w : 冷却水の流れの巾

u_w : 冷却水の速度

η_w : // 粘度

K_w : // 热伝導率

ρ_w : // 密度

c_w : // 比熱

を用いると、鋳型内の巾 D_w の通路を速度 u_w で流れる冷却水の Nusselt 数、Reynold 数、Prandtl 数はつぎの通りになる。

$$Nu = h'_w \cdot D_w / K_w \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

$$Re = \rho_w \cdot u_w \cdot D_w / \eta_w \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

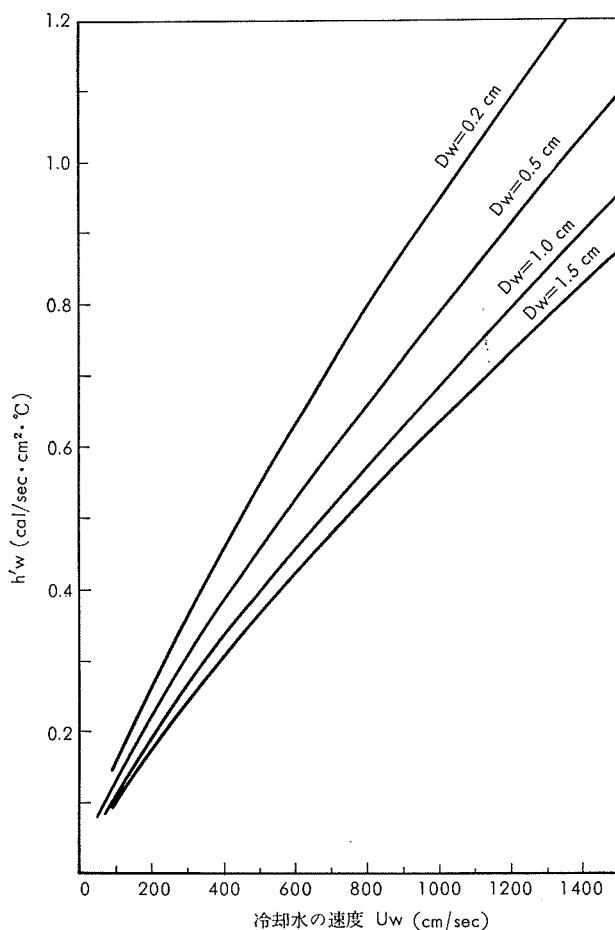
$$Pr = c_w \cdot \eta_w / K_w \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

しかるに上記3数の間には Jakob によるとつぎの関係がある。

$$Nu = 0.023 \cdot (Re)^{0.8} \cdot (Pr)^{0.33} \quad \dots \dots \dots \quad (24)$$

すなわち(22)式と(23)式より Reynold 数と Prandtl 数を求めるこれらの値を用いて(24)式より Nusselt 数を求めれば、(21)式より h'_w が算出できる。流速と流れの巾以外はすべて定数だから、流れの巾をパラメータとして流速と熱伝達係数 h'_w の関係を示すと第5図のようになる。

代表的な場合として

第5図 各水路巾の際の冷却水の速度と熱伝達係数との関係¹⁰⁾

$$D_w = 0.5 \text{ cm}$$

$$u_w = 1000 \text{ cm/sec}$$

のときは

$$h'_w = 0.8 \text{ cal/sec.cm}^2.\text{°C}$$

が得られる。 h'_w として上記の値を用いたとき、空隙の厚さが総合熱伝達係数 h に及ぼす影響を(20)式を用いて計算した結果が第6図である。ただし計算の諸定数はつぎのものを用いている。

$$h'_w = 0.8 \text{ cal/sec.cm}^2.\text{°C}$$

$$K_{air} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cal/sec.cm.°C}$$

$$K_{H_2} = 9 \times 10^{-4} \text{ cal/sec.cm.°C}$$

$$K_m(\text{copper}) = 9 \times 10^{-1} \text{ cal/sec.cm.°C}$$

$$K_m(\text{steel}) = 4.4 \times 10^{-2} \text{ cal/sec.cm.°C}$$

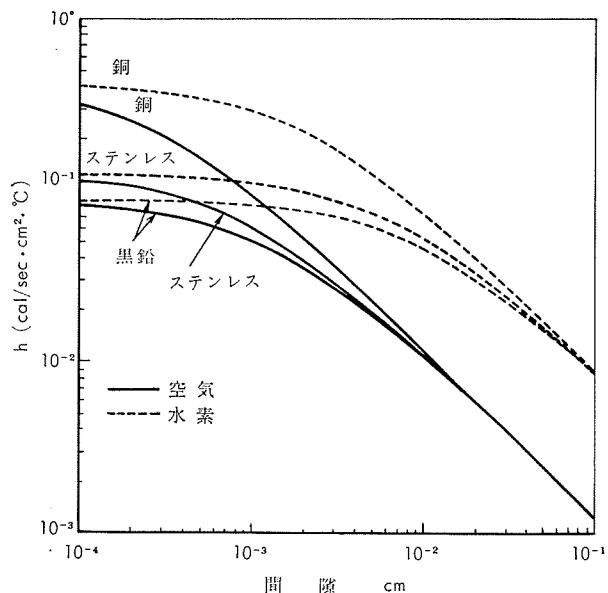
$$K_m(\text{graphite}) = 3.0 \times 10^{-1} \text{ cal/sec.cm.°C}$$

$$m(\text{copper}) = 1.0 \text{ cm}$$

$$m(\text{steel}) = 0.3 \text{ cm}$$

$$m(\text{graphite}) = 3.0 \text{ cm}$$

Cliff と Dain¹¹⁾ はコンピュータを用いて Hills の理論の計算を行ない、凝固プロファイルなどを求めた。その際鋳型の総合熱伝達係数 h は鋳型の材質、冷却水の流速、ガス間隙などから計算した。溶湯は最初から鋳型と直接接触せず、空隙があるものとし、凝固層がある厚さになって溶

第6図 鋳型材質と間隙に対する熱伝達係数¹⁰⁾

湯の静圧に耐えられるようになり、鋳型から離れるまで（そのときの凝固層の厚さを s_d とする）は最小 d_0 の空隙があるものとする。したがって空隙の厚み d は上記の s_d 、 d_0 と鋳込金属の熱膨脹係数、鋳型のテーパーを使って計算する。なお鋳塊の収縮量は表面温度だけで考えている。かれらの用いた入力データはつぎの通りである。

1. 凝固金属の諸定数

c : 比熱

K : 热伝導率

ρ : 密度

θ_s : 凝固温度

L : 凝固潜熱

2. 鋳込条件

θ_M : 鋳込温度

u : 鋳込速度

B : 鋳塊の寸法

3. 冷却水条件

ϕ : 入口温度

u_w : 速度

D_w : 水流の巾

4. 鋳型熱伝達

K_m : 鋳型材の熱伝導率

m : 鋳型の厚み

γ : 鋳型のテーパー

K_g : ガスの熱伝導率

α : 凝固金属の熱膨脹係数

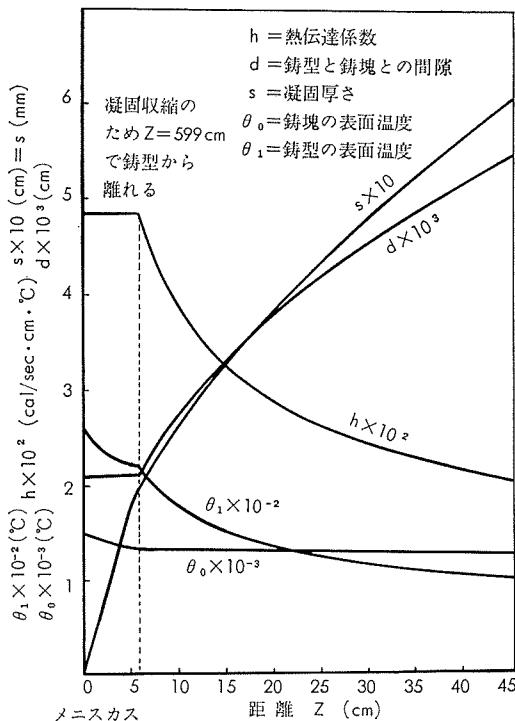
s_d : 所期強度に達して鋳型から離れるときの凝固層の厚さ

d_0 : $s=0$ より s_d 間における最小の空隙厚さ
コンピュータの出力データはつぎの 6ヶである。

z : 湯面からの距離

第2表 热解析の計算例¹¹⁾

メニスカスからの距離 <i>z</i> (cm)	凝固層の厚さ <i>s</i> (cm)	ガス間隙 <i>d</i> (cm)	熱伝達係数 (cal/cm ² ·sec·°C)	鋳塊表面温度 <i>θ₀</i> (°C)	鋳型表面温度 <i>θ₁</i> (°C)
0.000	0.000	0.002100	0.04849	1500.0	261.0
3.000	0.109	〃	〃	1403.9	229.5
5.992	0.200	〃	〃	1338.6	—
6.000	0.200	0.002101	0.04846	1338.6	219.5
9.000	0.249	0.002588	0.04051	1333.2	186.1
12.000	0.291	0.002983	0.03574	1328.8	166.0
15.000	0.329	0.003322	0.03246	1325.1	152.3
C	K	θ _S	θ _M -θ _S	L	ρ
0.160	0.0700	1500.0	20.0	64.0	7.50
K _m	K _g	m	u	φ	u _w
0.980	0.000120	1.60	3.40	20.00	1000.0
D _w	α	B	t _d	d ₀	Taper
1250	0.000018	10.0	0.20	0.002100	0.00

第7図 鋼ビレット(100mm)の熱解析結果¹¹⁾
(引抜き速度 3.4cm/sec, 銅水冷鋳型)

s : 凝固層の厚さ
 d : ガス間隙の厚さ
 h : 鋳型の総合熱伝達係数
 θ₀ : 鋳塊の表面温度
 θ₁ : 鋳型内面の温度

代表的な計算例を第2表と第7図に示す。

4. 数値解析法(その1)

数値解析法による熱解析の本格的取扱いは Klein に始まるが、ここでは現在最もよく用いられている Kung-Pollock-Mizikar の方法と Adenis-Coats-Ragone の方法について解説する。数値解析の方法としてはいずれも Klein と同じく偏微分方程式を差分式に直して、温度分布

を計算するのであるが、Adenis らが座標を空間的に固定して定常状態 ($\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$) の条件下で微分方程式を解いているのに対し、Kung らは座標が鋳塊と同じ速度で動く場合の式を出発点として動的な取扱いをしている。なお Mizikar は一次元、Kung-Pollock は2次元の問題を取扱っているが、本質的な差はない。まず Kung-Pollock-Mizikar の方法について述べると、かれらはつぎの仮定の下に問題を取扱っている。

- 軸方向の熱流は無視する。
- 密度は温度に対し一定とする。
- 凝固潜熱は比熱に繰り入れて計算する。
- 鋳型に注入される溶湯の温度は一定とする。
- 溶湯の対流運動は熱伝導係数を調節して取扱う。

仮定1は必ずしも正しくないが溶湯範囲が深く下方に伸びている場合はほぼ成立する。他の仮定は処置がよろしければ問題にならない。

微分方程式として

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \quad \dots \dots \dots (25)$$

境界条件

$$\text{時間 } t=0 : \theta = \text{鋳込温度} \quad \dots \dots \dots (26)$$

$$\text{スラブの中心軸} : \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0 \quad \dots \dots \dots (27)$$

$$\text{スラブ表面} : - \left(K \frac{\partial \theta}{\partial n} \right)_{\text{surface}} = q_{out} \quad \dots \dots \dots (28)$$

ただし *n* はスラブ表面の垂線方向の成分を表わす。*q_{out}* は鋳塊表面からの放熱量であるが、鋳型、水冷帶、空冷帶でそれぞれつぎのようになる。

$$\text{鋳型} : q_{out} = h(\theta_{surf} - \theta_w) \quad \dots \dots \dots (29)$$

h : 総合熱伝達係数

θ_w : 冷却水の温度

$$\text{水冷帶} : q_{out} = h_w(\theta_{surf} - \theta_w) \quad \dots \dots \dots (30)$$

$$\text{空冷帶} : q_{out} = \sigma \cdot \varepsilon_1 (T_{surf}^4 - T_{air}^4) \quad \dots \dots \dots (31)$$

σ : Stefan-Boltzmann 定数

ε_1 : 鑄塊表面の emissivity

T : 絶対温度

鋳型により取り去られる熱量としては(29)式のごとく鋳塊表面と鋳型冷却水との間の熱伝達係数を与える方法と、鋳型による冷却実験のデータを利用する方法の2つが考えられる。Mizikarは後者の方法を用いているが、冷却実験のデータが正確ならこの方が比較的正確な結果を与えるようである。Savageらによると鋳型による熱伝達量は時間の関数として示され

であるという。ただし A, B は定数である。

いずれを採用するにしても、実際の温度分布の計算は(25)式以下の式を差分式に直さねばならない。(25)式に対しては通常前進差分を用いるが、時間間隔 Δt が大き過ぎたり、距離間隔 Δx が小さ過ぎると、解が発散する恐れがある。後進差分を用いるとこの恐れは無くなるが、繰返しを行なう必要がある上に精度も落ちるので、前進型の方がよい。

(28)式を差分に直すには多少の注意が必要である。すなわち(28)式の差分式は

と置くことができる。ただし θ_m , θ_{m-1} はそれぞれ $t + \Delta t$ における表面および表面より 1 つ内側の温度とする。上式において θ_{m-1} が既知なら表面温度 θ_m は計算できる。 θ_{m-1} は別に基礎微分方程式(25)式の差分式から求められる。したがって表面温度 θ_m が求められる。このやり方には 2 つの問題があり、1 つは表面の温度勾配が必ずしも正しく表現されていないこと、他は q_{out} が(29)ないしは(30)式のように θ_m の一次式で表わされるときはよいが、(31)式のごとく高次になると θ_m について簡単に解けないので、多少とも計算の繰返しが必要である。この解決法の一つとして表面近傍の質量を考える方法がある。すなわち表面に厚み $\frac{\Delta x}{2}$ の質量を考えると、この熱バランスはつぎのようになる。

$$\frac{\Delta x}{2} \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = - \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{surf+} - q_{out} \quad \dots \dots \dots \quad (34)$$

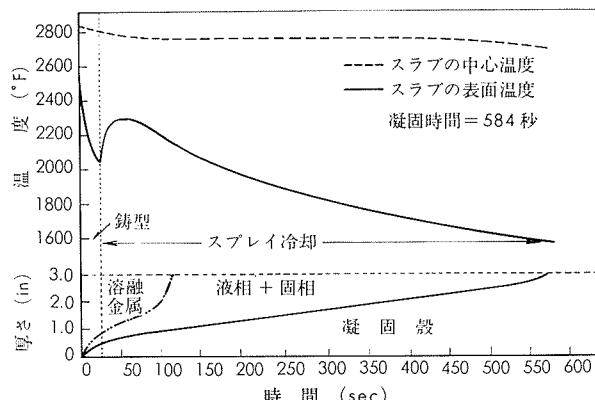
上式を用いれば繰返しの必要はなくなる。

中心温度 θ_0 を求める(27)式の条件に対しても、対称性から $\theta_1 = \theta_{-1}$ を用いて中心温度 θ_0 の条件式を作るやり方と、 θ を θ_0 の周りに 2 次まで Taylor 展開し、 $\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$ の

条件を考慮して

$$\theta_0 = \frac{4}{3}\theta_1 - \frac{1}{3}\theta_2$$

とする方法の 2 つがある。Mizkar はこの方法を用いているが、この方法は Δx または Δt を大きく取り過ぎると、 Δt 時間後の中心温度がそれ以前の中心温度より大きくなることがある、注意を要する。



第8図 6インチスラブの凝固プロファイルと表面および中心温度 ($h_{spray} = 75 \text{ Btu per h. soft. } {}^{\circ}\text{F}$)⁴⁾

第8図に Mizikar の得た計算結果を示す。

5 数値解析法(その2)

Adenis らの行なった熱解析法は前述の Kung らと異なり、定常状態として(2)式を考え、とかく無視され勝ちな軸方向の熱流も考慮に入れ、鋳型の熱伝達係数も詳しく内容を分析して取扱っており、かなり精密な方法である。ただ計算に繰返しを必要とするため計算時間が長くなること、精密な計算法に見合った精度で各諸定数が与えられるかどうかが問題である。Adenis らは Mg の丸棒インゴットの鋳造を取扱っているが、つぎの仮定を置いている。

- 熱は伝導および一様な鋸造速度に基く物質移動のみにより伝わる。溶湯部の不規則な流れによるものは無視する。
 - インゴットの長さは一定
計算の結果インゴット直径または鋸型長さのいづれか長い方の3倍以上の長さのときは長さの影響は少ない。
 - 凝固収縮による空隙の形成はインゴット表面温度が液相温度 (liquidus temp.) になったときに起る。
丸棒の微分元素として πr^2 の場合

$$upc \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{\pi} K \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad (35a)$$

が成り立つ。 $r=0$ の場合は

$$u\rho c \frac{\partial \theta}{\partial z} = 2 \frac{\partial}{\partial r} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (35b)$$

が成り立つ。熱伝導率 K は温度の関数、したがって位置 (r, z) の関数となり、このままでは解き難いので、つぎに定義する仮想温度 φ を用いて微分方程式を直すと

$$\frac{upc}{K} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (r \neq 0) \dots \dots (36a)$$

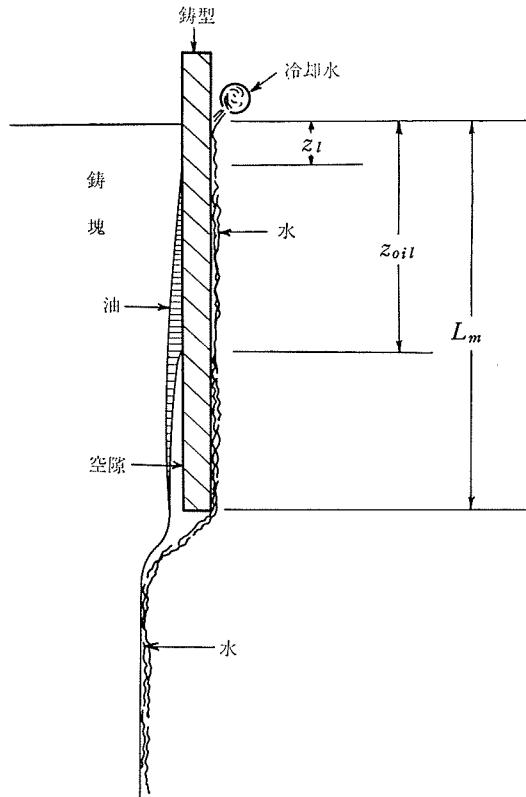
となる。ただし、

である。

境界条件としては

$$\left. \begin{array}{ll} z=0 \text{ (湯面)} & : \phi = \text{半径 } r \text{ の関数} \\ z=L \text{ (インゴット下端)} & : \phi = \cdots \\ r=0 \text{ (中心)} & : \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \\ r=R \text{ (表面) 鋳型内} & : -K \frac{\partial \theta}{\partial r} = h(\theta - \theta_w) \\ \text{鋳型外} & : -K \frac{\partial \theta}{\partial r} = h_w(\theta - \theta_w) \end{array} \right\} \quad (38)$$

熱伝達係数は鋳型の部分とそれ以下の冷却帶とで別に考える。特に鋳型の熱伝達係数 h は第9図のごとく 1. 溶



第9図 鋳型と鋳塊表面との境界²⁾

湯が鋳型に接触する部分、2. 油膜を介して熱伝達が行なわれる部分、3. 空隙の生ずる部分の3部分に分けて、それぞれの熱伝達係数を計算する。すなわち

(1) 液体接触 $0 \leq z \leq z_l$

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{oil}} + \frac{e}{K_m} + \frac{1}{h'_w} \quad (39)$$

ただし

z_l : 液体接触の長さ

h_{oil} : 空隙の無い場合の鋳塊と鋳型の間の熱伝達係数

e : 鋳型の厚さ

K_m : 鋳型の熱伝導係数

h'_w : 鋳型と冷却水との熱伝達係数

(2) 油膜接触 $z_l \leq z \leq z_{oil}$

この区間では凝固収縮により空隙が生ずるが、油膜で満たされているものとする。

間隙間隔 g は表面温度が液相温度 θ_l に下って始めて間隙

が生ずるとして

$$g = R - R_0 = R(\alpha_1 + \alpha_2 \theta_a) \cdot (\theta_l - \theta_a) \quad \dots \dots \dots \quad (40)$$

ただし θ_a は任意の位置での凝固層の平均温度である。また熱膨脹係数 α は温度の一次関数 $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \theta$ と考えた。これを用いて

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\frac{K_{oil}}{g} + \sigma \cdot \varepsilon (T^2 + T_i^2) (T + T_i)} + \frac{e}{K_m} + \frac{1}{h'_w} \quad (41)$$

を得る。ただし T_i : 鋳型の内面温度 (絶対温度)

K_{oil} : 油膜の熱伝導係数

ε : 鋳塊と鋳型の間の emissivity

(3) 空隙+油膜

収縮がさらに進むと油膜が切れて空隙が生ずる。空隙の大きさは間隙 g の大きさに依存して大体つきの関係を満足すると仮定する。

$$g_{air} = g \cdot \left(\frac{z - z_{oil}}{L_m} \right)^\lambda \quad \dots \dots \dots \quad (42)$$

ここに入は空隙の形を決める定数で $\approx \frac{1}{2}$, L_m は鋳型の長さである。よって油膜の厚さは

$$g_{oil} = g \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{z - z_{oil}}{L_m} \right)^\lambda \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (43)$$

これを用いて

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_g + \sigma \cdot \varepsilon (T^2 + T_i^2) (T + T_i)} + \frac{e}{K_m} + \frac{1}{h'_w} \quad \dots \dots \dots \quad (44)$$

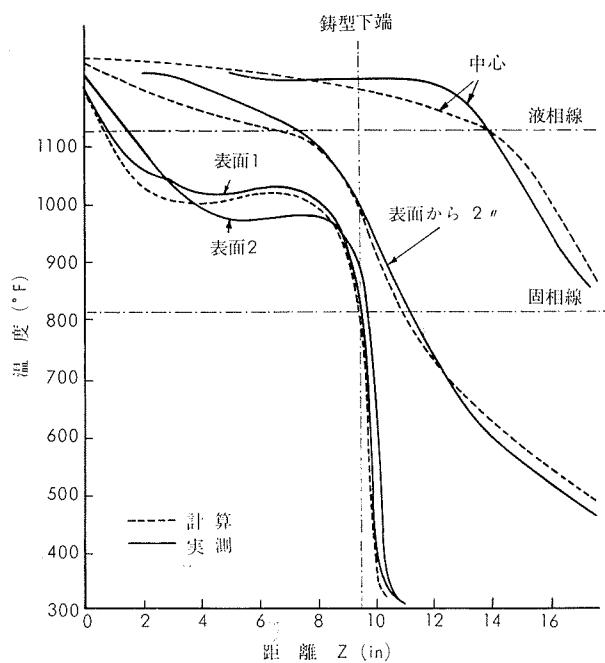
ただし

$$\frac{1}{h_g} = \frac{g_{oil}}{K_{oil}} + \frac{g_{air}}{K_{air}} \quad \dots \dots \dots \quad (45)$$

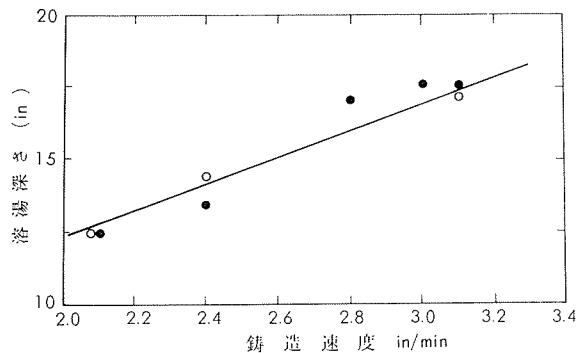
で与えられる。

上記の h の計算には鋳型、油、空気に対する諸定数のほかに、油膜が切れて空隙を生ずる位置 z_{oil} や鋳型内面温度 θ_i , T_i などを別途計算で決めるか、あるいは既知のものとして与えてやる必要がある。Adenis らは後者の方法を採用している。

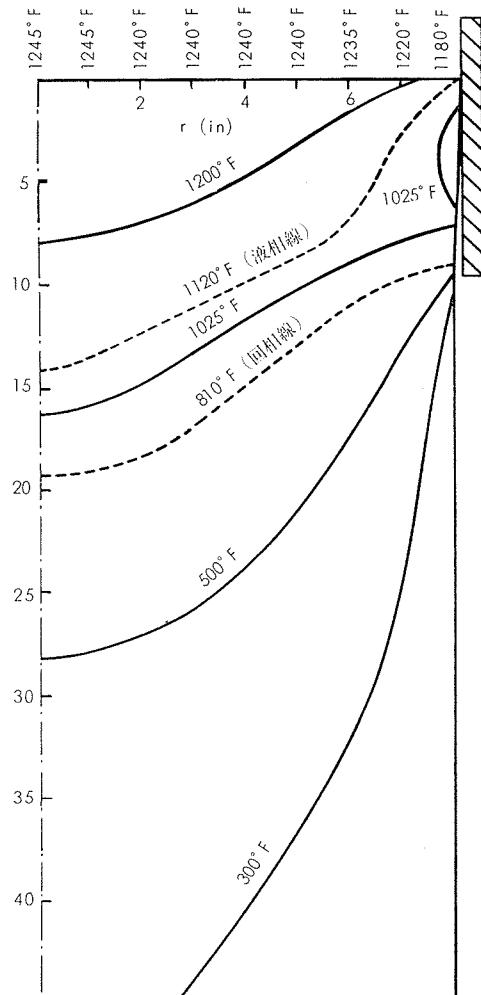
(36)式の偏微分方程式を(38)の境界条件で解析的に解くことはできないので、差分におきかえて数値的に解かねばならない。(36)式は偏微分方程式の形としては楕円形に属するが、差分にした場合連立一次方程式となる。この解法としては色々と考えられるが、繰返しによる逐次近似法がよい。第10図に Adenis らの得た温度経過の計算結果と実験との対比を示す。両者は比較的よく合っている。ただ中心の温度経過についていえば、計算では液相温度まで徐々に低下するに反して実測ではかなり一定温度を保つことが大きな違いである。この点について Adenis らは溶湯の対流効果を計算では考慮していないためであろうと述べている。第11図は鋳造速度を変えたときの溶湯の深さ (sump depth) について実験と計算結果を比較したもので、両者はよく一致しており、鋳造速度に正比例して溶湯深さが深くなることがわかる。第12図は温度分布を等温線で示したもので、収縮により空隙が形成された区域では温度が上昇しているのが認められる。



第10図 計算と実測の比較²⁾
Mg合金 AZ80A ビレット径 16"
鋳型長さ 9.5", 鋳造速度 2.1"/min



第11図 実測値(○)と計算値(●)との比較²⁾



第12図 温度分布の計算例²⁾

6. むすび

連続鋳造における熱解析の方法としてアナログ法と数学的方法を紹介し、特に数学的方法としては解析的な Hills の方法、数値解法を用いた Kung-Mizikar の方法および Adenis らの方法について概説した。いずれの方法もそれぞれ長短あり、精密な解法必ずしも最良とはいえない。目的に合った解析法を選ぶことが肝要である。

文 献

- 1) A.W. Hills : J. Iron Steel Inst., 203(1965), 18
- 2) D.J.P. Adenis, K.H. Coats, D.V. Ragone : J. Inst.

Metals, 91(1962-63), 395

- 3) E.Y. Kung, J.C. Pollock : Simulation, 10(1968), 29
- 4) E.A. Mizikar : Trans AIME, 239(1967), 1747
- 5) D.M. Lewis : J. Inst. Met., 82(1953-54), 395
- 6) 吉田秋登・守末利弥・川口正：鉄と鋼, 50(1964), 1967
- 7) 吉田秋登・守末利弥・三塚正志・川口正：鉄と鋼 50(1964), 1700
- 8) H. Stecher : die Technik, 22(1967), 503
- 9) 森山昭・鞭巖：鉄と鋼, 54(1968), 1127
- 10) W.R. Irving : J. Iron Steel Inst., 205(1967), 271
- 11) K. Cliff, R. Dain : J. Iron Steel Inst., 205(1967), 278