

P

240

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

Al-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす Bi 添加の影響

馬 場 義 雄
萩 原 理 樹
浜 田 淳 司

住友軽金属工業株式会社

論 文

Al-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす Bi 添加の影響*

馬 場 義 雄** 萩 原 理 樹*** 浜 田 淳 司****

Effect of Addition of Bi on Stress-Corrosion Cracking of Al-Mg Alloy.

by Yoshio Baba, Michiki Hagiwara and Junji Hamada :

In order to improve the resistance to stress-corrosion of Al-Mg alloys containing more than 5% magnesium, effects of additional elements, especially Bi, were investigated. Stress-corrosion tests were carried out on Al-6%Mg and Al-8%Mg alloys containing additional elements, subjected to solution-treatment at 400°C and aging at 130°C for 7 days, in 3.5% NaCl solution at room temperature under conditions of constant load and deflection. The mechanism that the addition of 0.2 to 0.4% Bi reduced the susceptibility of stress-corrosion of the Al-Mg alloys was studied by means of electrical resistivity measurement, EPMA, X-ray diffraction and polarization measurement. The results obtained are as follows :

(1) Resistance to stress-corrosion cracking of Al-6%Mg and Al-8%Mg alloys is greatly improved by the addition of 0.2 to 0.4% Bi.

(2) Tensile properties, grain size and aging characteristics of Al-Mg alloys containing 0.2 to 0.4% Bi are the same as those of the base alloys.

(3) The Bi exists as an insoluble compound Bi_2Mg_3 and makes the potential of the base alloy less noble. The favorable effect of Bi addition may be due to the sacrificial protective action of the electronegative Bi_2Mg_3 compound.

1. 緒 言

Al-Mg 系合金は耐食性、溶接性にすぐれた合金であるが、非熱処理合金であるために強度の向上には Mg 添加量あるいは冷間加工率の増加が必要とされる。しかしながら Al-Mg 系合金においては Mg 含有量が多くなると、過飽和固溶体として存在している Mg が室温でも長時間保持されると結晶粒界に電位的に Al より卑である β 相 (Al_3Mg_2) の形で析出するため、結晶粒界が選択腐食をうけ応力腐食の原因となる^{1), 2)}。また、冷間加工材は 100~140 °C で安定化処理を行なうとさらに応力腐食割れ感受性が増大する³⁾。

Dix らの報告によると、3.5% 食塩水中で応力腐食割れを発生させないための Mg 含有量は、冷間加工材では 3.5% Mg 以下、焼鉄材では 7% Mg 以下である⁴⁾。応力腐食割れ感受性を低くするためには、析出温度を高くして Al_3Mg_2 を粒界のみならず粒内にも析出させ、アノード溶解を結晶粒界に集中させないようにする方法と、Mn⁵⁾, Cr⁶⁾, Zr⁶⁾, Cu⁶⁾, Zn⁷⁾などを添加する方法が報告されている。これらの添加元素はいずれも Al-Mg 系合金の応力

腐食の防止に確かに効果はあるが、Mg 含有量が高くなると未だ満足のいくものとはいえない。

そこで本研究では、Mg 含有量の高い Al-Mg 系合金の応力腐食割れ感受性におよぼす各種添加元素の影響をしらべるとともに、とくに Bi 添加の効果について検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた試料は、Al-6%Mg 合金および Al-8%Mg 合金を基合金としたものである。まず Al-Mg 系合金の応力腐食割れ感受性におよぼす各種添加元素の影響をしらべるために、99.99% Al 地金を用いた Al-8% Mg に Be, Ag, Zn, Cd, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Li, Ca, Mo, Fe, Si, Co, Ni, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, In および Cu を単独に 0.05at%, 0.1at% 添加した。試料は、鋳塊を均質加熱、熱間圧延および冷間圧延で板厚 1.5mm にしたのち 400°C で 1 時間溶体化処理後空冷し、さらに 1.0mm まで約 30% 冷間圧延を行ない 130°C で 7 日間の増感処理をほどこしたものである。

応力腐食割れ試験は、上記 1 mm 厚の板を 25mm × 130 mm に成形後内半径 12.5mm で 180° 曲げをして、90°C の応力腐食促進液⁸⁾ (1L 中に CrO_3 36g, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30g, NaCl 3g を含む水溶液) 中に 30 分間浸漬して割れの有無を調査する方法を用いた。

次に、Bi, Cr, Cu および Zr 添加の影響を検討するため Table 1 の化学成分を有する合金を調整した。Al-6%

*日本金属学会誌 36 (1972), 1070 に一部掲載；Al-Mg 系合金の時効と応力腐食に関する研究（第 3 報）

**研究部 工学博士

***研究部

****技術部 (当時 研究部)

Table 1 Chemical composition (wt%) of test specimens

Alloy identification	Mg	Bi	Cr	Zr	Cu	Fe	Si
Al-8Mg	8.2	—	—	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.05 Bi	8.2	0.06	—	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.1Bi	8.2	0.10	—	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.2Bi	8.1	0.22	—	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.4Bi	8.2	0.40	—	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.2Bi-Cr	8.2	0.21	0.19	—	—	0.01	0.01
Al-8Mg-0.2Bi-Zr	8.2	0.19	—	0.18	—	0.01	0.01
Al-6Mg	6.2	—	—	—	—	0.17	0.09
Al-6Mg-0.2Bi	6.2	0.18	—	—	—	0.17	0.09
Al-6Mg-0.2Bi	6.1	0.39	—	—	—	0.17	0.09
Al-6Mg-0.2Bi-Cr	6.2	0.22	0.19	—	—	0.18	0.08
Al-6Mg-0.2Bi-Zr	6.2	0.18	—	0.17	—	0.17	0.09
Al-6Mg-Zr-Cu	6.2	—	—	0.18	0.24	0.17	0.09

Mg 系合金の試料は、鋳塊を均質加熱、熱間圧延および冷間圧延で 1 mm 厚にしたのち 400°C で 1 時間溶体化処理後 60°C/hr, 10°C/hr および水冷の 3 種類の冷却速度で冷却し、130°C で 7 日間の時効増感処理を行ない、先に述べた 180° 曲げのループ状試験片を 5 個作り 3.5% 食塩水に 1 年間浸漬して割れの有無を調査した。Al-8%Mg 系合金の試料は、Al-6%Mg 系合金と同工程で 1 mm 厚まで圧延後 400°C から水冷し 130°C で時効増感処理したものと平行部幅 15mm, 長さ 18mm の試験片に成形し、3.5% 食塩水中で定荷重法により応力 - 破断曲線を求めた。また同時に引張試験も行なった。

電気抵抗は Al-8%Mg 合金と Al-8%Mg 合金に Cr および Bi を単独に 0.1at% 添加したものを 1.2mmφ 線まで抽出し 400°C で 1 時間溶体化処理後水冷し 130°C で時効時間を変えて測定した。

組織観察、EPMA 分析、分極測定および X 線回折は、Al-8%Mg 合金あるいは Al-8%Mg-0.4%Bi 合金の圧延板や鋳塊について行なった。分極測定は 3.5% 食塩水中で日亜計器製ポテンショスタットを用いて、電位送り速度 0.1 V/min とし、液静止の状態で浸漬 1 日後に測定した。

3. 実験結果

3.1 応力腐食割れ感受性

増感処理した Al-8%Mg 合金の応力腐食促進液中での応力腐食割れ感受性におよぼす各種添加元素の影響を Table 2 に示す。応力腐食割れ感受性を下げるのに効果のあった添加元素は Bi, Zr および Cr であり、Cr の添加については従来から Al-Mg 系合金の耐応力腐食に有効といわれ実用合金としても 5083 などに添加されているが、当実験では、新たに、Bi が Cr と同等以上に Al-Mg 系合金の耐応力腐食に有効であることが確認された。

Table 3 Effect of additional elements on stress-corrosion cracking of Al-6%Mg alloy quenched from 400°C at various rates and sensitized at 130°C for 7 days, tested by U-bended method in 3.5%NaCl solution at room temperature for one year

Alloy identification	Quenching rates and No. of specimens					
	Water-quenched		10°C/min		60°C/hr	
	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed
Al-6Mg	0	5	0	5	5	0
Al-6Mg-0.2Bi	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-0.4Bi	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-0.2Bi-Cr	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-0.2Bi-Zr	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-Zr-Cu	3	2	5	0	5	0

Table 2 Effect of additional elements on the resistance to stress-corrosion cracking for U-bended Al-8%Mg alloy sheets, water-quenched from 400°C, 33% cold rolled and aged at 130°C for 7 days, immersed in the test solution of 90°C containing K₂CrO₇, CrO₃ and NaCl for 30 min

Element at%	None	Zr,Cr	Bi	Be,Ag,Zn,Ti,V,Mn,Ca,Si, Ge,Sn,Cu,Li,Cd,In,Mo,Fe, Co,Ni,Pb,Sb
	0.05	●	○	●
0.10	○	○	○	●

● failed, ○ failed a little, ○ unfailed

そこで、Al-Mg 系合金の 3.5% 食塩水中での応力腐食割れ感受性低下に対する Bi 添加の効果を、前報⁶⁾で有効であると確認された Zr, Cu および Cr との比較において検討した。

Table 3 は溶体化処理後の冷却速度を変えた場合について、増感処理された Al-6%Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす Cu, Zr, Cr および Bi 添加の影響をしらべたものである。Bi の単独添加、Bi と Cr の同時添加、Bi と Zr の同時添加および Zr と Cu の同時添加のいずれも応力腐食割れ感受性を低下させるのに効果が認められるが、なかでも Bi が添加された場合がとくに有効であることがわかった。溶体化処理後の冷却速度も応力腐食割れに影響を与える、冷却速度が遅い程応力腐食割れ感受性が下り、60°C/hr の冷却速度では添加元素が入らなくても全く応力腐食割れを起きないが、Bi, Cr, Zr 等が添加されない水冷材および 10°C/min の冷却速度のものでは応力腐食割れを起している。

Fig. 1 は、3.5% 食塩水中での Al-8%Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす Bi, Cr および Zr の影響について定荷重引張応力-破断時間曲線を表わしたものである。図より Bi 単独添加の場合、0.05% 以上添加することにより破断時間

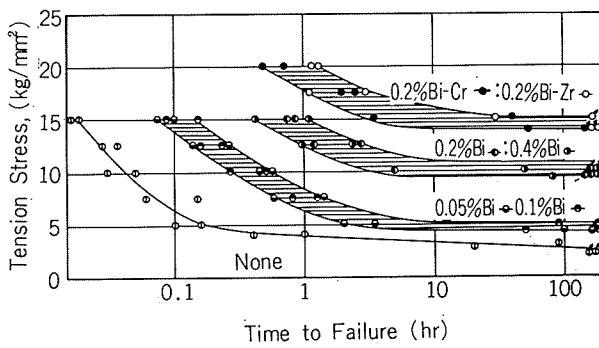


Fig. 1 Effect of addition of Bi, Cr, and Zr on stress-corrosion cracking for Al-8%Mg alloy water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days in 3.5%NaCl solution at room temperature.

が長くなり耐応力腐食割れ性が改善されることがわかる。またZrあるいはCrとBiが同時添加されたものは、Biの単独添加材よりも破断時間が著しく長くなり耐応力腐食割れ性の向上が期待できる。

以上の結果より、Mg含有量の多いAl-Mg系合金の応力腐食割れ感受性の低下にBiは従来から使用されているCrあるいは前報^③で述べたCuとZrの同時添加よりもすぐれていることが認められ、かつBi単独の添加だけでなくBiとZrあるいはBiとCrの同時添加によりさらに耐応力腐食割れ性が向上することが確認された。

3.2 引張性質および結晶粒度

Table 4にAl-8%Mg合金の引張性質におよぼすBi, CrおよびZr添加の影響を示す。Biは0.4%添加してもほとんど引張性質および結晶粒度に影響を与えない。一方BiをCrあるいはZrと同時添加することにより引張強さ、耐力を上昇させるとともに結晶粒度を小さくする。

4. 考 察

Al-Mg系合金の応力腐食割れは粒界に析出した β 相(Mg_2Al_3)が優先溶解することに起因すると考えられ、前報^③ではCuの添加によって時効を遅らせることにより粒界への Mg_2Al_3 の析出を抑え、結果的に応力腐食割れ感受性を下げるなどを述べた。またZr, Crなどの添加は、結晶粒の微細化と粒内での不溶性化合物の存在により生ずる Mg_2Al_3 の全面析出促進作用により応力腐食割れ感受性を下げるとも述べた。

Table 4 Effect of additional elements on tensile properties and grain size of Al-8%Mg alloy water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days

Alloy identification	0.2% proof stress(kg/mm ²)	Tensile strength(kg/mm ²)	Elongation (%)	Grain size (mm)
Al-8Mg	14.2	31.7	33	0.15~0.20
Al-8Mg-0.05Bi	14.4	32.2	32	0.15~0.20
Al-8Mg-0.1Bi	14.1	31.8	33	0.15~0.20
Al-8Mg-0.2Bi	13.9	31.3	31	0.10~0.15
Al-8Mg-0.4Bi	14.3	32.0	32	0.10~0.15
Al-8Mg-0.2Bi-Cr	18.4	38.2	27	0.02~0.04
Al-8Mg-0.2Bi-Zr	18.0	37.8	28	0.03~0.05

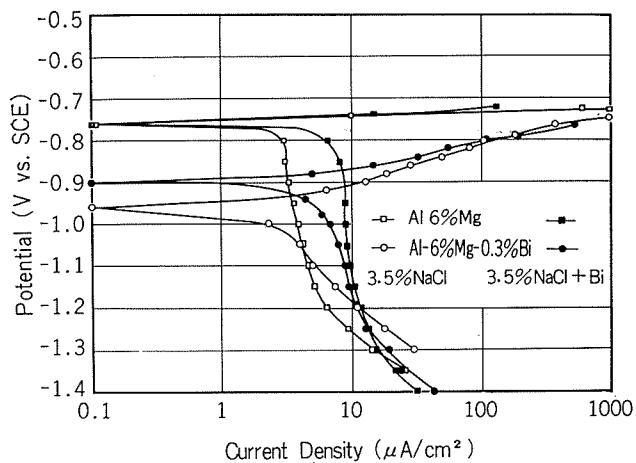


Fig. 4 Anodic and cathodic polarization curves of Al-6%Mg and Al-6%Mg-0.3%Bi alloys water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days in 3.5%NaCl solutions with and without 2 ppm Bi^{3+} measured after 1 day immersion.

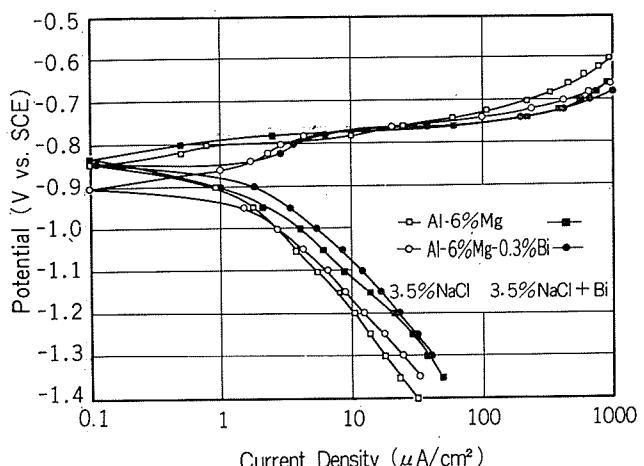


Fig. 5 Anodic and cathodic polarization curves of Al-6%Mg and Al-6%Mg-0.3%Bi alloys water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days in 3.5%NaCl solutions with and without 2 ppm Bi^{3+} measured after 1 month immersion.

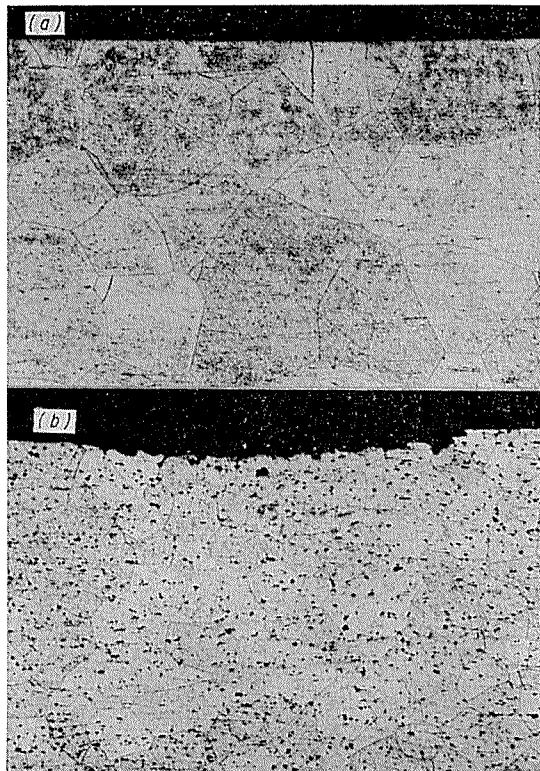


Fig. 6 Micro-structure of the cross-section of specimens water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days corroded in 3.5%NaCl solution for 20 days at room temperature. (a) Al-8%Mg alloy (b) Al-8%Mg-0.4%Bi alloy ($\times 100 \times 2/3$)

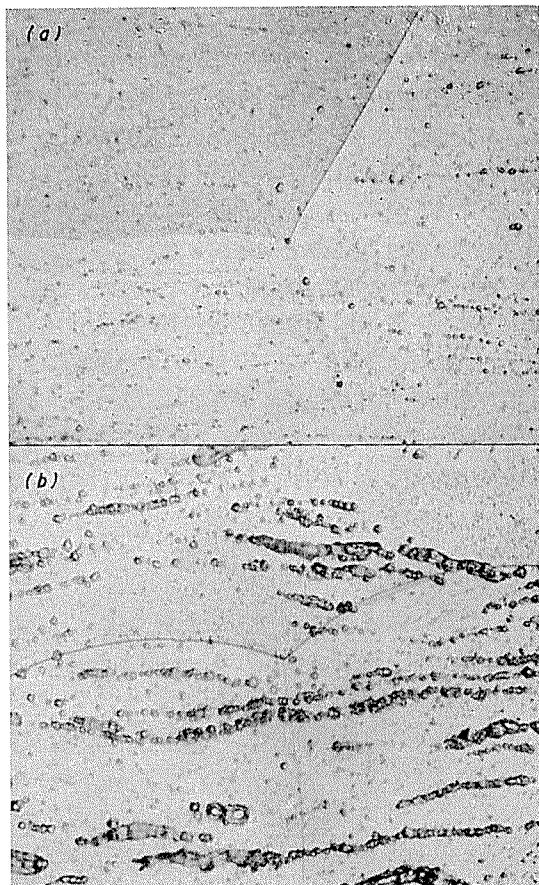


Fig. 7 Micro-structure of (a) Al-8%Mg and (b) Al-8%Mg-0.4%Bi alloys water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days. ($\times 400$)

分極曲線を Fig. 3 に示した。Bi が添加されると合金の自然電極電位は 70~280mV 卑になり、腐食電流もきわめて増大する。3.5% 食塩水中に室温で20日間浸漬した場合のこれら 3 材料の重量損失は Bi なしの材料では $0.52\text{mg}/\text{dm}^2$ であったが、0.2% Bi 添加材では $1.97\text{mg}/\text{dm}^2$, 0.4%

%Bi 添加材では $10.26\text{mg}/\text{dm}^2$ となり、Bi 添加によって腐食量が著しく増大していた。

したがって、Bi 添加量の大なる合金の耐食性は著しく劣ることが予想され、とくに長期間の浸漬には耐えられな

くなるように思われる。しかしながら、3.5%食塩水中で行なった1年間の応力腐食割れ試験における各材料の腐食はそれほど著しいものではなかった。

この事実を説明するために、Al-6%Mg および Al-6%Mg-0.3%Bi 合金について 2 ppm Bi^{3+} を添加した 3.5% 食塩水中での 1 日浸漬後および 1 ヶ月浸漬後の分極測定を行ない比較検討した。なお、溶液中への Bi^{3+} の添加には硝酸に金属 Bi を溶解した標準溶液を用い、pH 調節は苛性ソーダで行なった。

Fig. 4 に 1 日浸漬後の分極曲線を示したが、溶液中に Bi^{3+} を添加した場合自然電極電位はあまり変化していないが、限界電流密度は明らかに増大していることがわかる。このことは溶液中に Bi^{3+} が存在することにより、材料の腐食が促進されることを意味するものと思われる。すなわち Al-Mg-Bi 合金が溶液中で腐食した場合、生じた Bi^{3+} が腐食をより促進させる何らかの作用をおよぼすものと考えられる。**Fig. 5** に示した 1 ヶ月浸漬後の分極曲線では、限界電流密度が減少しており曲線の形も変化していた。こ

れは一般にいわれるようく腐食反応が浸漬初期にはきわめて著しく、時間の経過とともに腐食速度が減少していくことを示すものであり、同時に腐食反応が初期において拡散支配型であったものが皮膜溶解型にかわり、溶液中で材料表面に皮膜が形成され材料の耐食性が増大することを示している。またこの場合、合金への Bi 添加の有無の差はあまりはっきりしなくなっているが、長期浸漬の結果とよく一致している。腐食の様相は、**Fig. 6** に示すごとく Bi 添加により全面腐食が著しく増大することがわかる。

Fig. 7 は Al-8%Mg 合金および Al-8%Mg-0.4%Bi 合金の圧延板を 400°C から水冷後 130°C で 7 日間時効処理したもののが顕微鏡写真であるが、Bi が添加された場合には結晶粒界粒内にかかわりなく圧延加工方向に伸ばされた鎖状の金属間化合物らしきものが観察される。Al-8%Mg-0.4%Bi 合金の鋳塊および 400°C で溶体化処理後 130°C で 7 日間時効した圧延板の EPMA 分析結果を **Fig. 8** に示す。Mg は、鋳塊においては粒界にミクロ偏析をしているが、圧延板ではほぼ均一に分散している。一方 Bi は、鋳塊で

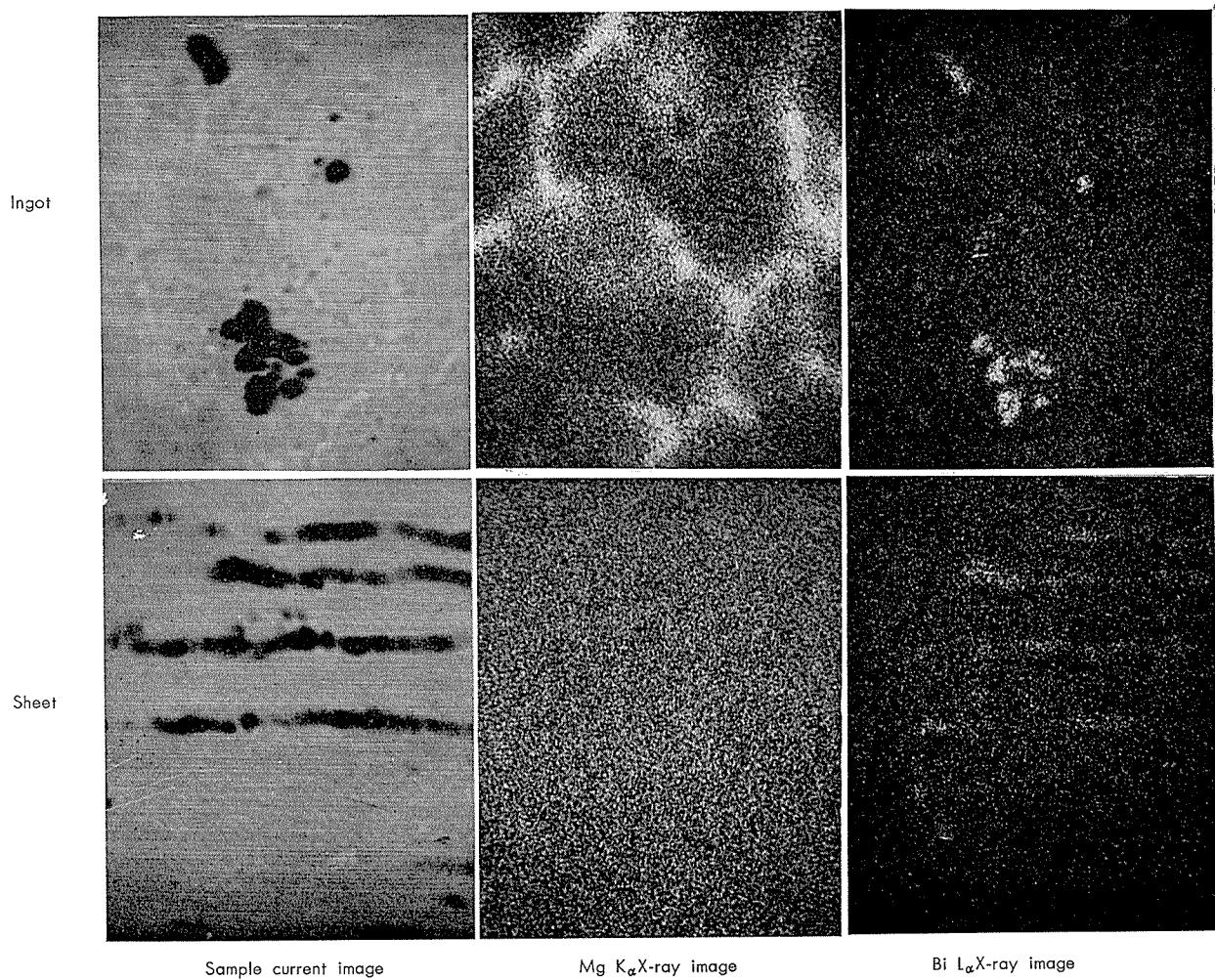


Fig. 8 Electron beam scanning image of Al-8%Mg-0.4%Bi alloy
Ingot:as cast, Sheet:water-quenched and aged at 130°C for 7 days. ($\times 500 \times 2/3$)

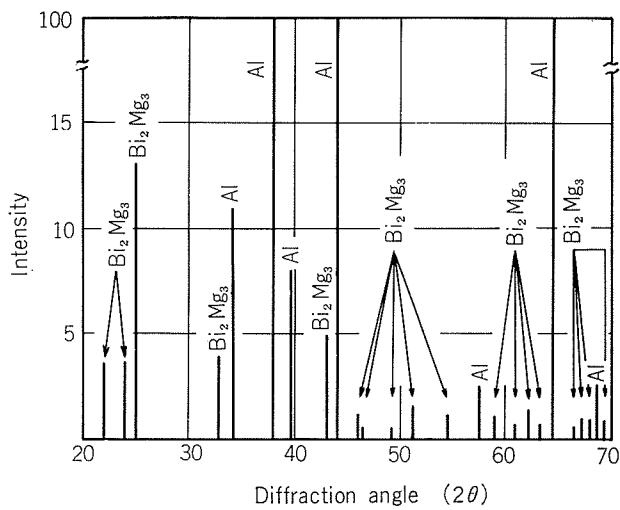


Fig. 9 X-ray diffraction lines of Al-8%Mg-0.4%Bi alloy water-quenched from 400°C and sensitized at 130°C for 7 days.

Target: Cu K_α, Filter: Ni

は粒状に偏析しており、圧延板においては鋳塊でみられた粒状の化合物が加工により鎖状に伸ばされている。この化合物の組成を確認するためにX線回折を行ないFig. 9の結果が得られた。この結果よりFig. 7およびFig. 8で観察された鎖状の化合物は、凝固時に晶出した金属間化合物Bi₂Mg₃が圧延により伸ばされてできたものと思われる。

以上の結果より、Biの添加によって合金の自然電極電位が卑になり添加量の大なるほどこの傾向が大きくなることは、全面に分散しているBi₂Mg₃が卑であることによるものと容易に想像される。またBi添加量の大なるほど食塩水中での腐食が促進されることは、この卑なるBi₂Mg₃が優先溶解することに起因するとともに、溶液中に存在するBi³⁺による腐食促進作用によるものと思われる。Al-Mg系合金において粒界に析出したβ相とBi₂Mg₃の電位差ははっきりしないが、Fig. 3に示した自然電極電位

の変化からみてBi₂Mg₃の方がより卑であろうと思われる。このためBiが添加された場合、全面に分散しているBi₂Mg₃が優先溶解して粒界のβ相の優先溶解が抑制され、その結果Al-Mg系合金の耐応力腐食割れ性が改善されるものと考えられる。

5. 結論

Al-Mg系合金の応力腐食割れにおよぼす各種添加元素とくにBiの影響を調査した結果、つぎのことがわかった。

(1) 調査23元素中、BiがAl-Mg系合金の応力腐食割れ感受性低下にもっとも有効であった。

(2) Al-Mg系合金にBiを添加しても、引張性質ならびに結晶粒度に変化はみられなかった。

(3) Biの添加はAl-Mg合金の時効挙動に何ら影響を与えることなく、合金の自然電極電位を著しく卑にし、合金の全面腐食を増大させる。添加されたBiは凝固時にBi₂Mg₃として晶出し、加工によって分散する。この金属間化合物の優先溶解が結晶粒界に析出したβ相の優先溶解を抑制し、Al-Mg系合金の応力腐食割れ感受性を低下させる。

文 献

- 1) P.Brenner and W.Roth: J. Inst. Metals, 74 (1948), 159.
- 2) E.C.W. Perryman and G.B. Brook: J. Inst. Metals, 79 (1951), 19.
- 3) E.C.W. Perryman and S.E. Hadden: J. Inst. Metals, 77 (1950), 207.
- 4) E.H. Dix, W.A. Anderson and M.B. Shumaker: Corrosion, 15(1959), 19.
- 5) R.B. Niederberger, J.L. Basil and G.T. Bedford: Corrosion, 22(1966), 68.
- 6) 馬場義雄: 本誌, 14(1973), 15
- 7) P.Brenner and G.J. Metcalfe: J. Inst. Metals, 81 (1952-1953), 261.
- 8) S. J. Ketcham and W. Beck: Corrosion, 16(1960), 37.

P

241

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

アルミニウムのアロジン化成 皮膜の組成について

一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムのアロジン化成皮膜の組成について

— 柳 昭 成*

Chemical Composition of Alodine Conversion Coating on Aluminium

by Akinari Ichiryu

The chemical composition of amorphous phosphate conversion coating or Alodine coating on aluminium, has been investigated using chemical analysis, X-ray fluorescence and infrared spectroscopy.

It was found by chemical analysis that the coating dried at room temperature contained 20.1% chromium, 12.2% phosphorus and 2.5% aluminium. The weight ratio or fluorescent X-ray intensity ratio of chromium to phosphorus in the coatings was independent on film thickness, and even during the dissolution of coating, this ratio was constant. Therefore, it was possible that chromium and phosphorus composed one compound. With the above results, the composition of Alodine coating was estimated as $8\text{CrPO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$.

On recording by KBr disk method, infrared spectra of coating coincided with that of chromium phosphate reagent. By attenuated total reflective and polarized reflective methods, 1030 and 550 cm^{-1} band at disk method shifted respectively to about 1100 and 620 cm^{-1} . The absorbance of these bands increased in proportion to film thickness. Therefore, the bands near 1100 and 620 cm^{-1} were due to P-O and Cr-O bond in CrPO_4 , respectively. When the coating was baked, 1100 cm^{-1} band shifted toward higher frequencies according to the baking temperature, but 620 cm^{-1} band was not change. It seemed that this shift was due to increasing of bond strength at P-O with water removing.

1. はじめに

アルミニウムに化成皮膜をつけて、耐食性を向上させたり、有機塗膜との密着性を増加させることが、しばしば行なわれる。この化成皮膜処理としてはクロム化合物を用いる場合が多く、その場合の膜厚管理として、膜組成中のクロム量を求める方法、特にけい光X線分析によってクロム量を求める方法を提案した。そしてクロム量とクロムのけい光X線強度の間には、膜組成に左右されることなく一義的な関係がある、その方法は簡便な方法であり得ること、また膜重量や膜厚の測定よりも精度の高い方法であることを示した¹⁾。しかし、当然のことながら、それらの化成皮膜の組成については興味を持たれるところであり、特に非晶質のリン酸皮膜、いわゆるアロジン皮膜の組成についてはすでに2、3の報告がある。

すなわち、Hess²⁾は化学分析により、クロム：18～20%，リン：15～17%，アルミニウム：4.5%，フッ素：0.2%の結果を得ている。Reeves ら^{3), 4)}は分析の結果か

ら $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が 76.6～88.3% と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が 11.7～23.4% 含まれてるとし、厚みによって組成が変るものとしている。一方末高⁵⁾は赤外分析により $\text{CrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が主成分で $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CrO_4^{2-} が存在するとしている。Nimon ら⁶⁾も赤外分析で検討し、リン酸クロムの水和物が主成分であること、加熱乾燥した皮膜ではリン酸クロムの水和物とリン酸アルミニウムの水和物の混合物であること、膜厚によって皮膜組成は変化しないことを述べている。

以上のような報告があるが、元素含有率において必ずしも一致しておらず、また赤外スペクトルの解釈においても差がみられる。これらは、化成皮膜が金属の表面と反応して生成するものであり、その皮膜の厚みは極く薄くて分析が困難であること、赤外分析では無機化合物のスペクトルは一般に幅の広いピークとなり、有機物のような鋭いピークが得られないことによって解析が困難であることに基くものである。本報では、化学分析、けい光X線分析、赤外分析により、筆者なりにこのアロジン皮膜の組成を検討してみることにした。

*研究部

2. 試料の作成と測定方法

2.1 試料の作成

化成処理液としては主として日本ペイント社が市販しているアロジン#401/45を使用した。アロジン#401の濃度は2~3%, アロジン#45は0.2~0.3%とし、30°Cの液温にしてアルミニウム板を浸漬させ、その処理時間によって膜厚に変化をもたらす。処理後は流水で十分に洗浄したのち風乾し、デシケータ中に放置して乾燥保存した。

また処理液として、 H_3PO_4 (85%)21g, NaF 5g, CrO_3 7gを1ℓの水に希釀したもの、および、 H_3PO_4 (85%)56g, NaF 5g, CrO_3 10gを1ℓに希釀したものについても試料を作成して検討したが、処理液による差はなかった。

膜厚は実用的にはクロム付着量にして数10mg/m²であるが測定上かなり厚い皮膜試料をも作成した。

2.2 測定方法

皮膜の化学分析：皮膜の溶解条件としては、3で述べるように(1+1) HNO_3 , 50°Cに浸漬したのち、溶液中のクロム、アルミニウム、リンを化学分析によって求めた。溶液は硫酸を加え、硫酸白煙まで加熱濃縮して完全に皮膜を溶解したのちクロムはジフェニールカルバジット法、アルミニウムはオキシン抽出法、リンはリンバナドモリブデン酸法によった。

けい光X線によるクロムとリンの測定： $CrK\alpha$ と $PK\alpha$ の強度を求めた。装置は理学電機社製3063A 3型を使用し、 $CrK\alpha$ はタンクステンターゲット管で45kV-45mA、分光結晶はLiF、検出器はシンチレーションカウター、 $PK\alpha$ はクロムターゲット管で45kV-45mA、分光結晶はGe、検出器はプロポーションナルカウンターを用いて測定した。なお $CrK\alpha$ の強度は既報¹⁾に従い、クロム付着量を求め、膜厚の目安とした。

皮膜の赤外スペクトル：日本分光製IRA-2型を使用し、ディスク透過法、ATR法、偏光反射法で4000cm⁻¹~400cm⁻¹のスペクトルを測定した。

ディスク透過法は皮膜を削り取って、乾燥した200~400メッシュのKBr粉末と混合し、7000kg/13mmφで真空圧縮して厚さ1mmのペレットを作り、透過法によって赤外スペクトルを測定した。

ATR法は、日本分光製ATR-6付属装置により、試料56×20mmと48×20mmの2枚をKRS-5プリズムに密着させ、13回反射により測定した。

偏光反射法は、日本分光製PR-21付属装置により、試料90×35mmと52×35mmの2枚を対面させて3回反射の測定をした。また時には52×35mmの試料とミラーを対面させて1回の反射で感度を下げても測定した。測定条件は、入射角80°とし入射面に平行な偏光成分を取り出すよう90°に偏光子をセットした。

3. 経過および結果

3.1 皮膜の化学分析

皮膜の組成分析するためには、皮膜のみとり出すことが必要であり、その条件が重要である。皮膜を溶解する方法としては、硝酸ナトリウム塩浴法、亜硝酸ナトリウム塩浴法、硝酸アルミニウム溶液法、クロム酸一リン酸の混酸溶液法¹⁾があるが、操作が簡単でしかも皮膜溶解後の分析が便利な硝酸法によった。

(1+20) 硝酸の煮沸溶液中ではアルミニウム素地の溶解量が多く、(1+10) 硝酸の50°C溶液中では皮膜の溶解速度が遅い。(1+1) 硝酸の50°C付近が実用的な条件となったので、硝酸の(1+1)濃度で30~75°Cの温度条件で浸漬時間と溶解減量および酸浸漬後の試料板に残存するクロム量をけい光X線で測定してみた。その結果はFig.1およびFig.2であり、55°C以上では皮膜溶解後ただちにアルミニウム素地の溶解がはじまる。したがって、45°Cで120~180秒、50°Cで60~120秒が最適条件である。

45°Cで120秒浸漬後水洗し、硝酸液と水洗液を合わせてその液中のクロム、アルミニウム、リンについて化学分析で定量した。この結果はTable 1であり、この際の溶解減量は7290μg/200cm²であった。別に110°Cで乾燥した場合の乾燥減量を求める770μg/200cm²であった。

皮膜の溶解過程における組成の変化をみると、30秒の浸漬では、クロム11.2%, アルミニウム7.1%, リン6.1%, 60秒の浸漬ではクロム18.3%, アルミニウム3.1%, リン10.7%で、溶解初期では皮膜中のアルミ化合物がより速く溶解するものと解釈することができ、これはFig.1, 2の溶解初期においてクロムの溶出割合が少いことに対応している。しかし、皮膜の溶解過程においてもクロムとリンの

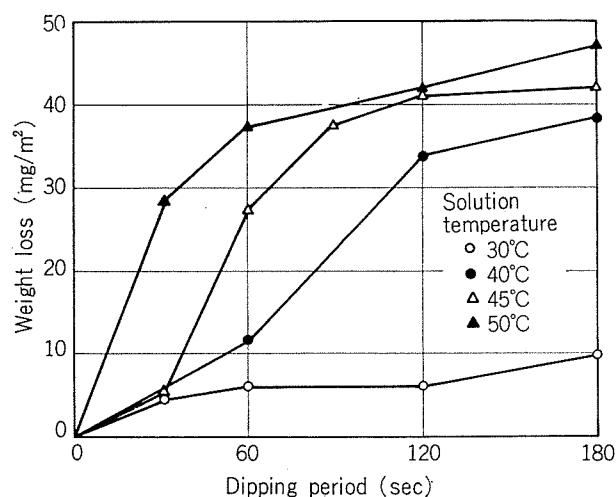


Fig.1 Weight loss of aluminium sheet with Alodine coating after dipping in (1+1) HNO_3 .

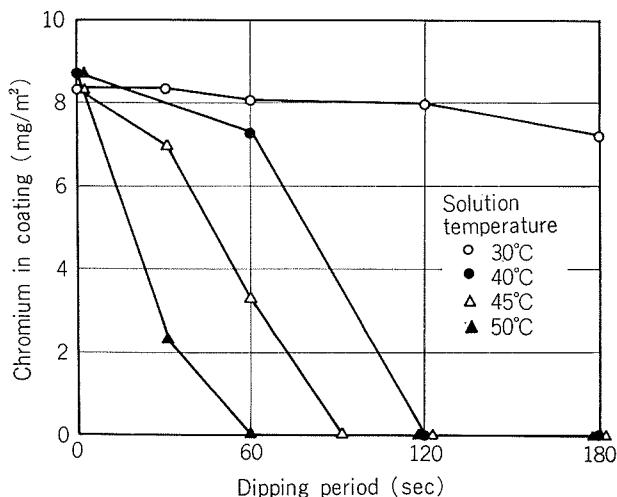


Fig. 2 Chromium in coating on aluminium sheet after dipping in (1+1) HNO₃.

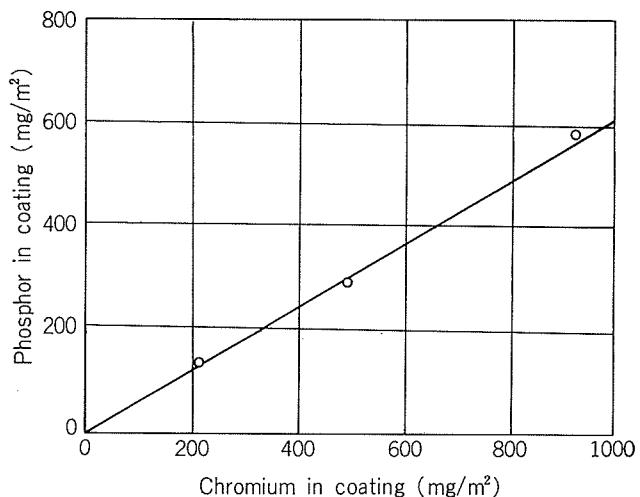


Fig. 3 Weight relation of chromium and phosphorus in Alodine conversion coating.

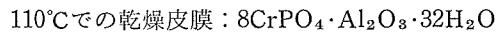
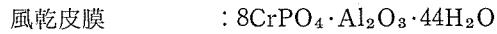
モル比がほぼ一定であることから、クロムとリンは同一化合物を形成しているものとみなすことができる。

3.2 膜厚とクロム対リンの量比について

化成皮膜の膜厚によって膜組成の変化があるか否かを検討するために、クロム量とリン量の関係を求めた。まずは化学分析によりこれを求めるところが得られ、クロム量対リン量の比は一定とみなすことができる。

Fig. 3 の関係は化学分析によったため厚い皮膜についての結果である。薄い皮膜については、けい光X線で CrK α と PK α の強度比をとることにしたが、クロム付着量で約 10mg/m² 以上では、クロム量とリン量の比率は一定とみなすことができた。なおクロム付着量 10mg/m² 以下ではクロム量とリン量の比は一定とみなすことができない結果が得られる場合があったが、けい光X線強度が弱く、したがってより正確な測定を行なわないと結論づけられない。しかし、実用的に用いられる皮膜では 10mg/m² 以上であるから、上記関係を満足している。

以上により、膜厚によることなくクロムとリンの量比は一定で、同一化合物を形成しているとみなされ、膜組成は膜厚によらない。Table 1 の分析結果から、アロジン皮膜の組成を求めるところ、次のようになる。



3.3 皮膜の赤外スペクトル

赤外スペクトルの測定には、従来から行なわれている透過法のほかに、試料の表面で反射させるATR法⁷⁾と偏光反射法⁸⁾が近年脚光をあびている。本報のように金属表面と反応して生じた皮膜の赤外スペクトルを測定するためには、非破壊で測定できる反射法が簡単でよい。反射法のうち、ATR法はKRS-5のような高屈折率のプリズムと

密着させることが必要で、金属試料では完全に密着させることができむつかしい場合があり、また結晶を傷つけ易い難点がある。一方偏光反射法は、空気一試料界面での反射を行なわせ、入射角度を大きくし、更に偏光することにより試料面での吸収に関する情報を感度よく取り出す方法であり、上述のような欠点はないが、赤外スペクトルが必ずしも透過法と同じにならず、解析が困難な場合がでてくる。したがって本報では3者の方法で測定を行なった。

3.3.1 ディスク透過法

皮膜を取り出すために、化成皮膜処理を長く行ない、厚膜（クロム付着量で約 1000mg/m²）の試料を作成し、膜のみを削り取った。この 1.5mg を KBr 500mg と粉碎、混合したのち錠剤成形器でプレスして成形し、これによってスペクトルを測定した。一例を Fig. 4 に示した。皮膜を取り出す方法として、1%の水酸化ナトリウム溶液で素材のアルミニウムを溶解し去り、水洗して得られる沈殿物を捕集する方法も試みたが、得られる赤外スペクトルの吸収バンドは削り取った場合と同じであり、皮膜の剥離方法による差のないことを確めた。

Table 1 Chemical analysis of Alodine conversion coating on aluminium.

Element	Total weight	Weight percentage in coating, dried by air blowing	Weight percentage in coating, dried at 110°C
Cr	1460 μ g	20.1%	22.5%
Al	181	2.5	2.8
P	888	12.2	13.6

Specimen used : 100 × 100 × 0.2mm aluminium sheet (AA1080)

Weight loss after 120 sec dipping in (1+1) HNO₃ solution at 45°C : 7290 μ g/200cm²

Water content removed by heating at 110°C : 770 μ g/200cm²

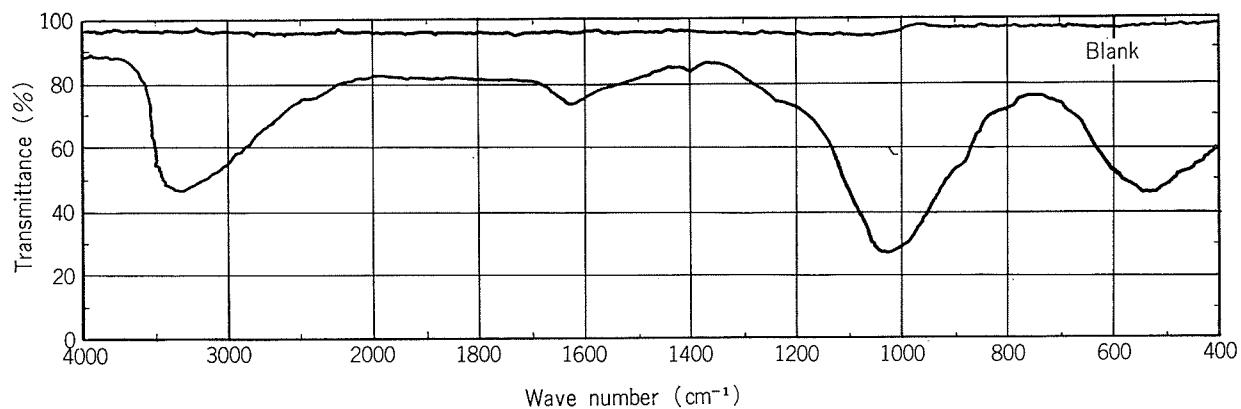


Fig.4 Infrared spectrum of Alodine conversion coating, with KBr disk method.

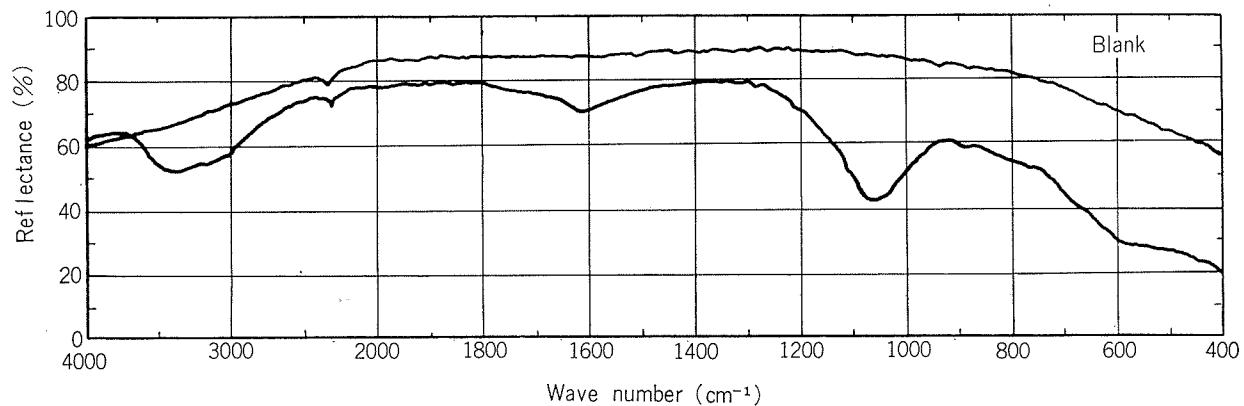


Fig.5 ATR infrared spectrum of Alodine conversion coating on aluminium sheet, 39.1mg Cr. Number of reflection : 13

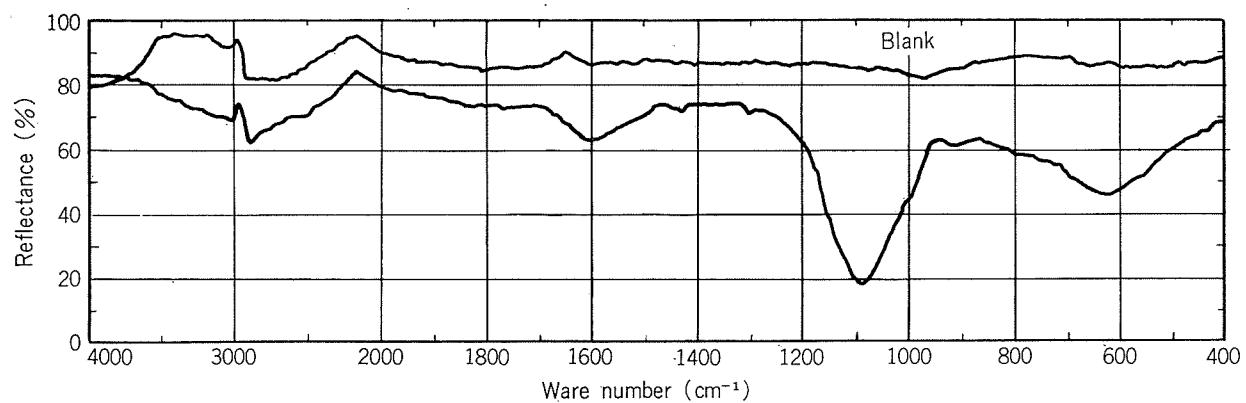


Fig.6 Polarized reflective infrared spectrum of Alodine conversion coating on aluminium sheet, 39.1mg Cr/m². Number of reflection : 3

Table 2 Absorption maxima of several reagents in KBr.

Chromium Trioxide (Kanto Chem.)		Chromium Oxide (Yoneyama Chem.)		Chromium Phosphate (Kanto Chem.)	
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
3400	S, vb	615	vS	3380	vS, vb
1620	M	570	vS	1620	M
940	vS	440	M, sp	1382	M, sp
902	S, sp	410	M, sp	1040	vS, b
890	S, sp			900	W, sh
780	S			550	S, b
Alumina (Hayashi Pure Chem.)		Aluminum Fluoride (Morita Chem.)		Aluminum Phosphate (Yoneyama Chem.)	
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
3430	S, b	3400	S, b	3400	vS, vb
1630	M	1625	M	1630	M
1398	M	1398	W	1398	W
1070	M	655	vS, b	1105	vS, b
600	W	540	W, sh	910	W, sh
				530	S, b

S=strong M=medium W=weak v=very
 b=broad sp=sharp sh=shoulder

無機化合物の赤外スペクトルは、一般に幅広であって、その帰属が有機化合物ほど容易ではない。そこで皮膜組成に関連すると思われる化合物について透過法で赤外スペクトルをとってみると、Table 2 の結果が得られた。これらみると、本報の化成皮膜の赤外スペクトルはリン酸クロムの赤外スペクトルと一致していることがわかる。

リン酸クロム皮膜の赤外スペクトルの文献値、およびその帰属を表にしてみると Table 3 になり、吸収バンドに若干の差がみられるし、またその帰属にもくい違いがみられる。これは赤外スペクトルが前述のように幅広であるために、吸収波数が厳密に決定し難いこと、それによって帰属がむつかしくなることによるためと考えられる。

波数1040cm⁻¹あたりの吸収ピークは化成皮膜とリン酸クロムでは同じ波数であるが、その広がりは化成皮膜の方がより広い。しかし明瞭な肩つきは認められず、リン酸アルミの存在を確認することは無理である。また酸化アルミの赤外スペクトルは吸光度が低く、赤外分析で判定することは困難であった。したがって、化成皮膜はリン酸クロムが主成分であることが確認できたが、少量成分の同定は無理であった。

3.3.2 ATR法

AT S 法で得られる赤外スペクトルの一例を Fig. 5 に示した。Fig. 4 に比べて赤外吸収度が低く、たとえば 550 cm⁻¹ の吸収ピークがはっきりと出ていないが、透過法と同じ赤外スペクトルであることがわかる。しかし、透過法の1030~1040cm⁻¹ の吸収ピークは ATR 法では 1060~1080cm⁻¹ にあらわれており、550cm⁻¹ のピークは 620cm⁻¹ にあらわれている。

化成皮膜は加熱することによって変化することが予想され、加熱した試料で測定してみると、3400cm⁻¹ と 1630cm⁻¹ の吸収ピークは弱くなり、水分の消失が認められ、また、1060cm⁻¹ のピークは高波数へシフトして 1140cm⁻¹ あたりに強いピークを示した。しかし、ATR 法では前述のように測定上の欠点があり、感度が偏光反射法に比して乏しいので、詳細な検討は偏光反射法で行なうこととした。

3.3.3 偏光反射法

偏光反射法で得られる赤外スペクトルの一例を Fig. 6 に示した。これによると 3400cm⁻¹ あたりの O—H 結合の伸縮振動による吸収がはっきりしないこと、透過法での 1030cm⁻¹ のピークが 1100cm⁻¹ あたりへシフトしている点に気がつく。また ATR 法に比べて 1000~1100cm⁻¹ と 620 cm⁻¹ のピークは大きく、このピークをみるとかぎり偏光反射の感度のよいことがわかる。

リン酸クロム試薬を流动パラフィンと混合し、アルミニウム板に塗布して偏光反射法で測定してみると、皮膜試料と同様、3400cm⁻¹ あたりのピークは判然としなくて幅の広いピークとなっており、その他もほぼ皮膜試料と同じスペクトルを示した。ただ 1000~1100cm⁻¹ あたりの最大強度の吸収ピークは 1060cm⁻¹ にあり、皮膜試料の 1100cm⁻¹ とは波数が多少異なっていた。

膜厚と 1100cm⁻¹ 近傍の吸光度の関係をみるとため、クロム付着量 80mg/m² まで数個の試料を作成し、偏光反射法で測定してみた。膜厚が厚くなるに従い、吸収ピークの波数は 1100cm⁻¹ から高波数の方へ移行し、クロム付着量 70 mg/m² では 1120cm⁻¹ に吸収ピークがあった。しかし、

Table 3 Major infrared bands observed in Alodine conversion coating on aluminium.

Present work			Nimon et al ¹²⁾	Suetaka ⁵⁾
KBr disk method	ATR method	Polarized reflective method		
3400 S, b	3400 S, b	3300 ~3000 W, vb	3300 vS, vb OH-str	3175 vS OH-str
1620 M	1620 M	1620 M	1640 S, b OH-bend	1625 M OH-bend
1400 W		1420 vW	1400 vW, sh Cr ₂ O ₃ ·xH ₂ O	1425 W
		1100 vS, b	1230 sh 118) vS 1100 S, vb AlPO ₄ ·xH ₂ O	
1030 vS, vb	1060 vS, vb		1050 vS CrPO ₄ ·xH ₂ O	1060 sh 1015 S AlPO ₄ CrPO ₄
900 vW, sh		900 vW, b	900 W Cr ₂ O ₃ ·xH ₂ O	900 W CrO ₄ ⁻
	610 W, vb	620 S, b	600 vW PO ₄ ⁻	590 W, b ?
550 S, vb				510 W, b ?

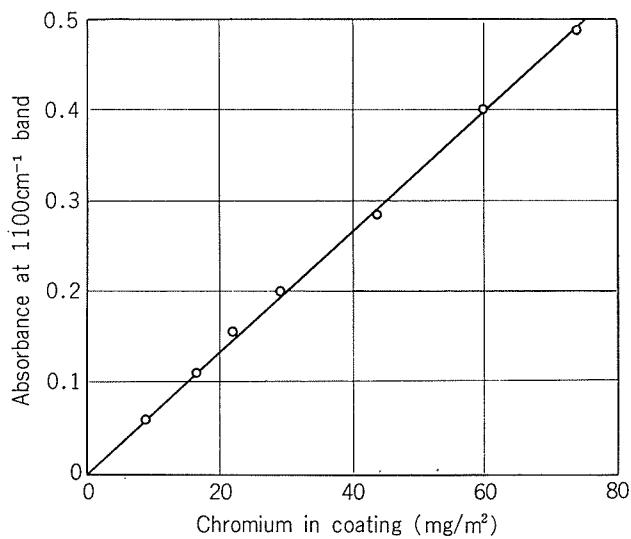


Fig. 7 Relation between film thickness and absorbance at near 1100cm⁻¹ band of polarized reflective IR spectra.

このピークの吸光度と膜厚の関係は Fig. 7 に示すように直線関係にあり、クロムとリンの比率が膜厚によらず一定であることを考え合わせると、1100cm⁻¹ 近傍のピークは CrPO₄ の P—O結合に帰属させるべきと思われる。

さらに膜厚を増大させた場合、吸収ピークの位置は高波数へ移行し、クロム付着量260mg/m²で1145cm⁻¹となり、新たに1050cm⁻¹あたりにピークが出現する。900mg/m²にもなると、1160cm⁻¹に移り吸収は弱くなって、980cm⁻¹あたりに強い吸収があらわれてくる。ATR法では、これらの試料は1000~1100cm⁻¹に広い吸収があって偏光反射のような微妙な変化をとらえることができない。しかし、実用的な皮膜厚はクロム付着量にして100mg/m²以下であり、この場合 CrPO₄ が主成分であるといえる。620cm⁻¹のピークは膜厚によってシフトすることなく、また膜厚と吸光度とには直線関係が成立している。したがって620cm⁻¹のピークは CrPO₄ の Cr—O の結合に帰属すべきものと考えられる。

次に皮膜を加熱した場合の変化であるが、加熱することにより脱水現象がおこり、O—H結合に起因する赤外スペクトルのピークは消失する。前述の1100cm⁻¹近傍のピークは高波数へシフトし、620cm⁻¹のピークはシフトしなかった。500°Cまで各温度で30分間加熱した場合の1100cm⁻¹ピークの波数の変化をみると Fig. 8 になる。この加熱による赤外スペクトルの波数変化は、膜厚を増大させたときの変化とよく似ている。Nimonら^⑤は加熱後の皮膜組成はリン酸アルミニウムと水和した酸化クロムであるとしているが、620cm⁻¹ピークの波数が変化しないこと、酸化クロムのピークが認められることから、付着水または結合水によるP—O結合への影響を考えるべきではないかと思う。

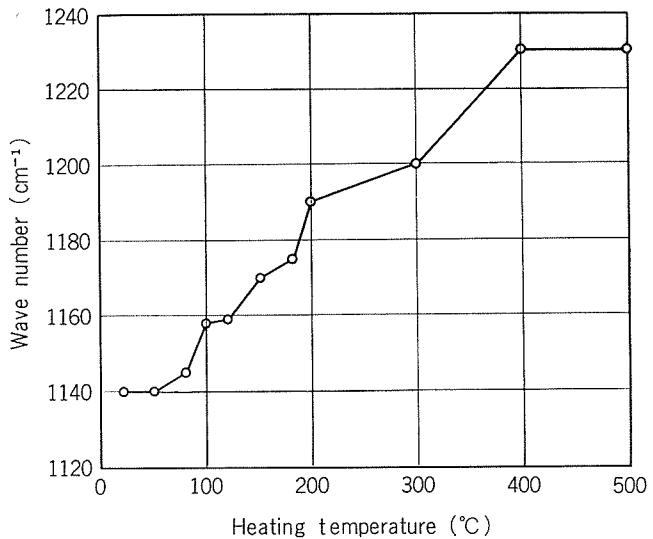


Fig. 8 Peak shift of near 1100cm⁻¹ band with heating at 30 min at several temperature.

すなわち、加熱する前は水分子がP—O結合に配位しており、加熱することにより、脱水して水分子が除かれ、P—O結合がより強力となり、高波数へ移行するものと考えられる。

加熱による1100cm⁻¹ピークのシフトはATR法でもはっきりと認められる。しかし、膜厚による変化はATR法では認められず、偏光反射法でも加熱による変化程大きくはない。したがって膜厚によるシフトは皮膜の極く表面のみ生ずる変化現象に起因しているものと思われる。

以上赤外スペクトルからみて、アロジン皮膜はリン酸クロムが主成分であって、リン酸アルミニウムの存在は認められない。化学分析の結果からみて、クロムとリンのモル比はほぼ1であることから、第2成分としては酸化アルミニウムを考えるのが妥当と結論づけることができる。

赤外スペクトルの吸収ピークについてはTable 3に文献値とともにまとめておいた。

4. まとめ

アルミニウムの非晶質リン酸化成皮膜、すなわちアロジン皮膜の化学組成を化学分析、けい光X線分析、赤外分析で検討した。

化学分析の結果、室温で乾燥した皮膜ではクロム20.1%、リン12.2%、アルミニウム2.5%が含まれていることがわかった。皮膜中のクロムとリンの重量比、またはけい光X線強度比は膜厚によって変化せず、また皮膜の酸溶解途中においてさえも変化しなかった。したがってクロムとリンは同一化合物を形成しているものと思われた。上記の化学分析の結果から、皮膜は $8\text{CrPO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ からできているものと推定した。

透過法による赤外スペクトルは、リン酸クロム試薬のスペクトルと一致した。ATR法および偏光反射法によると透過法の1060と 550cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ約1100と 620cm^{-1} へ移行した。偏光反射法による1100と 620cm^{-1} の吸光度は膜厚と直線関係にあって、これらは CrPO_4 化合物のP—O結合とCr—Oの結合にそれぞれ帰属させるべきものとみなした。加熱した皮膜では、 1100cm^{-1} の吸収ピークは徐々に高波数へシフトし、 620cm^{-1} のピークはシフトしなかった。これは結合水の揮散によるP—O結合の強まりによるものであろうと推定した。

文 献

- 1) 一柳昭成：本誌，12(1971)，181.
- 2) C. Hess : Rev. Aluminium, 28(1951), 44.
- 3) R.F. Reeves and N.J. Newhard : "Surface Preparation of Aluminum for Painting," Aluminum Finishing Seminar, Detroit, Michigan, 1968.
- 4) R.F. Reeves and N.J. Newhard : Mod. Metals, 24(1968), 45.
- 5) 末高治：日本金属学会誌，32(1968)，1233.
- 6) L.A. Nimon and G.K. Korpel : Plating, 59(1972), 421.
- 7) 田中誠元：金属表面技術，23(1972)，308.
- 8) 末高治：Jasco Report, 4(1967), No.6.1.

復水器管の耐食性におよぼす 初期皮膜の重要性

佐 藤 史 郎
小 木 曾 昭 夫
安 藤 秀 一
山 口 誠
恩 田 勝 弘

住友軽金属工業株式会社

復水器管の耐食性における初期皮膜の重要性*

佐藤 史郎** 小木曾 昭夫***
安藤 秀一**** 山口 誠**** 恩田 勝弘****

Importance of Initial Film Formation on the Corrosion Resistance of Condenser Tubes

by Shiro Sato**, Akio Ogiso***,
Shuichi Ando****, Yoshimi Yamaguchi**** and Katsuhiro Onda****

This experiment was carried out to clarify the effect of initial surface condition on the corrosion resistance of aluminium brass condenser tubes (B,TF2).

Corrosion resistance of four kinds of tubes with different surface was tested under the polluted sea water condition which was made by injection of 0.1ppm of sulfide ion by the dosage of sodium sulfide.

Following results were obtained;

- (1) Tubes covered with initial film of ferric hydroxide were resistant enough to the corrosion of polluted sea water at least for five months. Furthermore these tubes showed excellent property on heat transfer rate due to their anti fouling nature.
- (2) Corrosion by pitting in depth of 0.22~0.44mm and appreciable amount of fouling were observed on the tubes of three different surface conditions which include the tubes with film formed by pure sea water without ferrous ion injection, the tubes as mill finished and the tubes as pickled.
- (3) It is noted that under the polluted sea water condition, the deposition of ferric hydroxide is also dependent upon the property of initial film already present, i.e. the deposition of ferric hydroxide particles does not proceed onto the tubes covered with sulfide film but does onto the ones rich in ferric hydroxide.

1. 緒 言

火力発電プラントのメインテナンス上のトラブルのなかで無視できないものの一つに、復水器管の腐食によるものがある。最近の統計¹⁾によれば、事業用発電プラントの全事故に対する復水器管の事故の比率は、時間率としては1%以下であって、特に重要なものは言えないとしても、件数率としては11.6%を占めており、やっかいなものであることがわかっている。

金属材料の耐食性を支配する因子には多くのものが知られているが、最も重要なもののとして皮膜の作用がある。この点において復水器管も例外ではない。ただ、一般金属の耐食性に寄与する皮膜はその金属材料自身の酸化皮膜であることが多いが、復水器管として最も普通に用いられているアルミニウム黄銅管の海水中における皮膜は、水酸化鉄(FeO·OH)の付着に大きく依存することがわかつてきたり^{2)~4)}。

復水器管の皮膜形成になんらかの鉄分が有効に作用することは、古くから指摘されてきたところである^{5)~7)}。その現象に関する正確な認識はここ数年来の研究と実地にお

ける経験によるものであって、鉄を含む皮膜の形成を鉄イオンの注入によって助長させることにより、清浄海水を使用するアルミニウム黄銅復水器管の使用実績は大幅な改善をみている⁸⁾。

いっぽう、海水が汚染している場合における鉄イオンの注入効果についても検討がなされてある程度の腐食抑制効果が見いだされたが、その作用は顕著なものでなく実用上大きな効果は期待できないものと判断された⁹⁾。しかし、この結果は汚染している海水中に鉄イオンを注入したときの効果に限定されるものであって、すでに形成されている鉄を含む皮膜の汚染海水に対する安定性を否定しているものではない。

多くの実用例をみれば、復水器冷却海水は年間を通じて一定しておらず、汚染している時期と清浄な時期とを有することのある場合が多い。このような場合、清浄海水使用時に形成されていた皮膜、いわゆる初期皮膜が、汚染海水使用時に示す挙動はきわめて興味のあるところである。そこで、この点について耐食性と伝熱特性の両観点から実験を行なった。

なお、最近の復水器には管内面の清浄度を維持する目的で sponge ball 洗浄装置が取付けられており、この装置による洗浄作用は復水器の皮膜にかなりの影響を与えることがわかつていているので¹⁰⁾ その作用についてもあわせて検討した。

*火力発電, 23(1972), 207に一部発表

**研究部 工学博士

***研究部

****中部電力株式会社総合技術研究所機械研究室

2. 実験方法

2.1 供試管

アルミニウム黄銅管（アルブラック：JIS BsTF2-O）の下記寸法のものを用いた。

外径 25.4mmφ

肉厚 1.25mm

長さ 1,700mm

2.2 管内面の予備処理（要因：A₁～A₄）

下記4種の表面状態の管を各4本ずつ調整した。

A₁：水酸化鉄を多く含む皮膜を生ぜしめた管

この管は、工場出荷状態の管にFe²⁺を0.03ppm添加した清浄な海水を流速2.0m/secで1ヵ月間(46.2.15～46.3.17)通し、水酸化鉄を含む皮膜を形成させたものである。なお海水は、中部電力(株)知多火力発電所構内の腐食試験室のものである。

A₂：天然海水を通して皮膜を生ぜしめた管

この管は、工場出荷状態の管にFe²⁺を添加していない上記の清浄な海水を流速2.0m/secで1ヵ月間通水し、いわゆる天然海水による皮膜を形成させたものである。なお、A₁、A₂とも海水は0.1ppmの塩素処理がなされている。

A₃：工場出荷状態のままの管

A₄：工場出荷状態の管の内面を酸で洗浄した管

2.3 腐食試験

上記の各管4本ずつを直列に連結し、Fig.1の装置に取り付けた。そして各予備処理A₁～A₄が、汚染海水、Fe²⁺注入有無、スポンジボール洗浄有無のもとで、管の腐食に示す影響を1, 2, 3および5ヵ月のテストから明らかにし

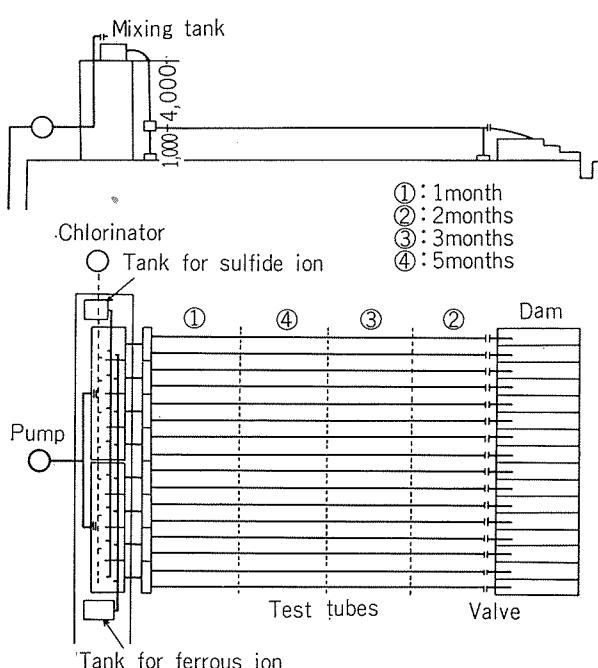


Fig.1 Schematic diagram of Model Condenser.

ようとした。

腐食試験の要領は下記のとおりである。

2.3.1 管内流速：2.0m/sec

2.3.2 海水(要因：B₁, B₂)：知多臨海腐食試験室の海水をくみ上げ、汚染海水の条件を与えるために0.1ppmのイオウイオンをNa₂S·9H₂O溶液の滴下によって与えた。Fe²⁺の注入を実施する試験管の海水には0.03ppmのFe²⁺をFeSO₄·7H₂Oの溶液の滴下により与えた。なお、海水には水槽において塩素処理がなされていて、水槽における残留塩素量は0.1ppmに調節した。

2.3.3 スポンジボール洗浄(要因：C₁, C₂)：スポンジボール洗浄を実施する管に対しては、5回/週の割合でスポンジボールを管内に通した。スポンジボールは中硬質の直径26mmのものを使用した。

2.3.4 試験期間(要因：D₁～D₄)：予備処理期間(2.15～3.17)が終了後、引き続いて試験期間にはいり1, 2, 3および5ヵ月後に管を取り外して調査に供した。試験期間の月日は下記のとおりである。

1ヵ月管：3月17日～4月16日

2ヵ月管：3月17日～5月14日

3ヵ月管：3月17日～6月14日

5ヵ月管：3月17日～8月12日

2.4 試験管と条件の割付け

上記の各要因を多元配置法により割付けた64本の管について試験した。A×B×C×D=4×2×2×4=64。要因を一括してTable 1に示す。

Table 1 Test condition

Factors	Condition
A : Pre-treatment (Feb.15～Mar.17)	A ₁ Clean sea water + 0.03ppm Fe ²⁺ , Velocity : 2m/sec
	A ₂ Clean sea water, Velocity : 2m/sec
	A ₃ As produced
	A ₄ As pickled
B : Injection of FeSO ₄	B ₁ None
	B ₂ 0.03ppm Fe ²⁺
C : Sponge ball cleaning	C ₁ None
	C ₂ 5 chance/week
D : Test period	D ₁ 1 month : Mar.17～Apr.16
	D ₂ 2 months : Mar.17～May14
	D ₃ 3 months : Mar.17～Jun.14
	D ₄ 5 months : Mar.17～Aug.12

2.5 結果の評価

腐食試験終了後の管について、まず伝熱特性の測定を行ない、ついで管を縦割り、内面状況を観察するとともに付着物の化学分析を行ない、更に腐食深さの平均値と最大値を求めた。伝熱特性の測定は、供試管を未使用管とともに熱貫流率測定装置(Fig.2)に取り付け、管外面にはほぼ100°Cの飽和蒸気、管内面に冷却水を2.0m/secで通水し、両管の見かけ上の熱貫流率の値Kを求め、次式より内面汚

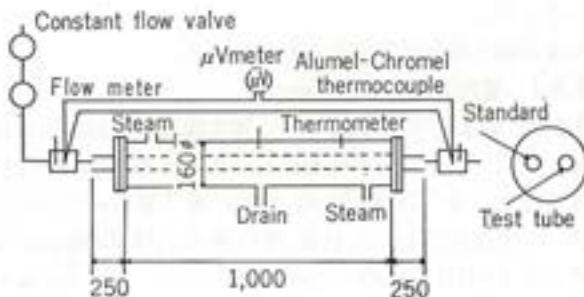


Fig. 2 Apparatus for measuring fouling factor on heat transfer.

れ係数 r_f を算出し、これをもってその状態の管の伝熱特性を示すこととした。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0} + r_f$$

K : 試験管の見かけ熱貫流率 kcal/m²h°C

K_0 : 未使用管(基準管)の見かけ熱貫流率 kcal/m²h°C

r_f : 試験管の内面汚れ係数 m²h°C/kcal

さらに伝熱特性は、熱貫流率の低下率としても表現したが、この値は試験管材の熱貫流率の設計基準値 K_0 が 3,110 kcal/m²h°C であるので、これと次式によって求められた試験管の熱貫流率値 K' から、 K_0 に対する K' の低下率を求めたものである。

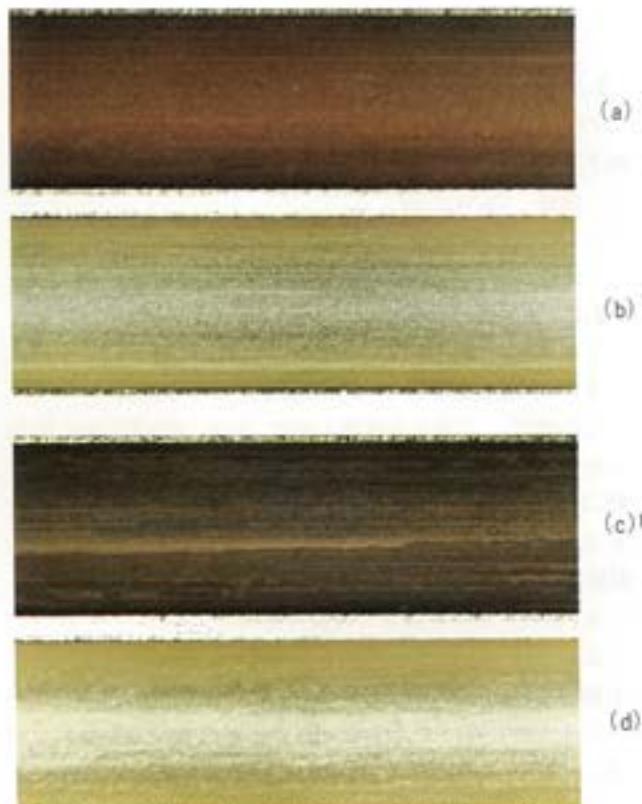


Fig. 3 Tubes just finished pre-treatment.

(a) A1, (b) A1 as pickled

(c) A2, (d) A2 as pickled

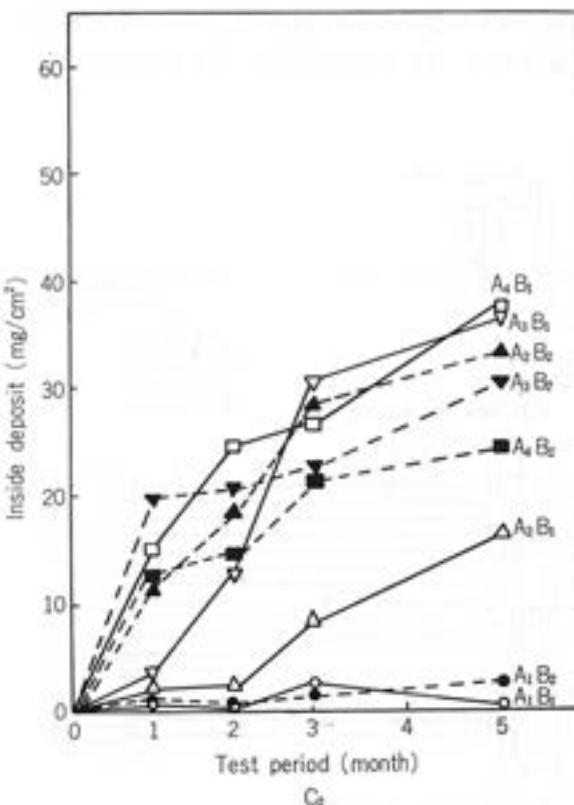
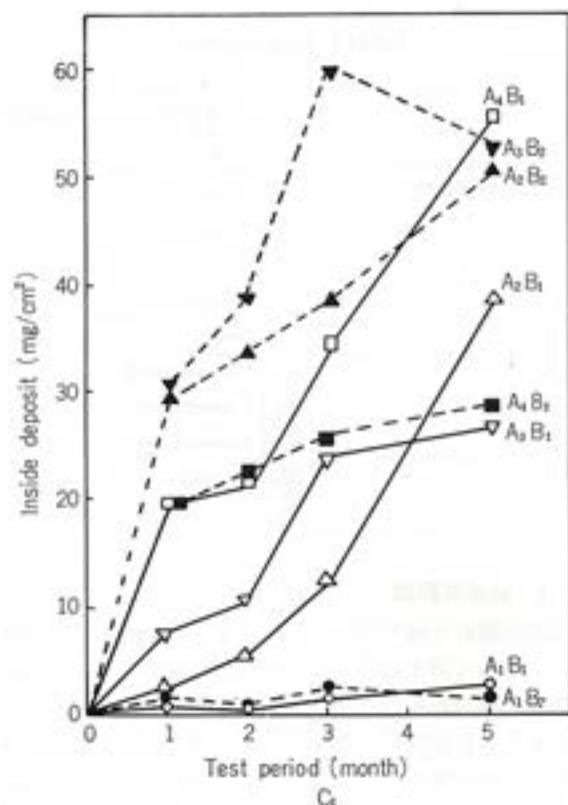


Fig. 4 Duration of test v.s. inside deposit.

Table 2 Inside deposit, loss in overall heat transfer rate and fouling factor.

Tube No.	Pre-treatment	Test condition		Inside deposit (mg/cm ²)	Loss in overall heat transfer (%)	Fouling factor ($\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/(\text{kg}\times 10^{-5})$)	Inside deposit (mg/cm ²)	Loss in overall heat transfer (%)	Fouling factor ($\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/(\text{kg}\times 10^{-5})$)	Inside deposit (mg/cm ²)	Loss in overall heat transfer (%)	Fouling factor ($\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/(\text{kg}\times 10^{-5})$)	Inside deposit (mg/cm ²)	Loss in overall heat transfer (%)	Fouling factor ($\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/(\text{kg}\times 10^{-5})$)
		Fe ²⁺	Ball cleaning												
1	Clean sea water	None	None	0.9	1.1	0.4	0.7	6.3	2.2	1.7	12.7	4.7	3.2	13.2	5.0
2	+ 0.03 ppm Fe ²⁺ ,	None	5 chance/week	1.0	1.7	0.6	0.8	4.4	1.5	3.5	0.5	0.2	1.0	0.3	0.1
3	Velocity : 2m/sec	0.03ppm	None	2.2	3.6	1.2	1.5	10.1	3.6	3.2	13.7	5.0	2.2	15.0	3.7
4		0.03ppm	5 chance/week	2.1	1.2	0.4	1.7	5.7	2.0	2.4	3.0	1.0	3.6	2.3	0.7
5	Clean sea water	None	None	3.0	2.1	0.7	6.1	19.1	7.6	13.4	23.6	9.9	39.4	35.0	17.3
6	Velocity : 2m/sec	0.03ppm	None	3.6	1.6	0.5	3.1	11.6	4.2	9.5	17.2	6.7	17.4	17.6	6.9
7		0.03ppm	5 chance/week	30.2	28.5	12.8	34.5	47.2	28.7	39.7	65.0	59.9	51.9	62.8	54.3
8			None	12.2	14.0	5.2	19.5	32.1	15.2	29.0	33.0	15.9	31.6	38.8	20.4
9			None	8.6	12.1	4.4	11.3	26.7	11.7	24.0	38.9	20.5	27.2	34.1	16.6
10	As produced	None	5 chance/week	4.4	4.5	1.5	13.4	24.9	10.6	31.6	33.4	16.1	37.0	37.4	19.2
11		None	None	31.1	39.9	21.3	39.5	57.2	42.9	60.0	66.8	64.9	53.3	62.6	54.0
12		0.03ppm	5 chance/week	20.2	28.1	21.6	21.8	33.7	16.3	23.1	42.7	24.0	30.1	40.8	22.2
13		None	None	20.5	25.6	11.1	22.8	42.2	23.5	35.3	49.8	32.0	56.0	60.9	50.1
14	As pickled	5 chance/week	15.9	18.3	7.2	25.4	38.3	20.4	27.6	43.4	24.7	38.6	40.7	22.1	
15		None	20.4	22.9	9.5	23.8	34.0	16.6	26.7	45.1	26.4	29.7	47.5	28.9	
16		0.03ppm	5 chance/week	13.9	17.5	6.8	15.8	21.8	9.0	22.8	26.9	11.8	25.8	30.9	14.5

Table 3 Corrosion depth of tested tubes.

Tube No.	Pre-treatment	Test condition		Mean (mm)	Maximum (mm)									
		Fe ²⁺	Ball cleaning											
1	Clean sea water + 0.03 ppm Fe ²⁺ ,	None	None	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.09	<0.01	<0.01	
2	Velocity : 2m/sec	0.03ppm	5 chance/week	0.09	0.11	0.09	0.11	0.09	0.14	0.11	0.15	0.24	0.36	
3		None	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
4		0.03ppm	5 chance/week	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.05	
5	Clean sea water,	None	None	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.08	0.11	0.12	0.16	0.17	0.22
6	Velocity : 2m/sec	0.03ppm	5 chance/week	0.17	0.24	0.21	0.26	0.28	0.38	0.30	0.40	0.39	0.44	
7		None	None	0.20	0.26	0.28	0.38	0.30	0.40	0.40	0.40	0.39	0.44	
8		5 chance/week	0.08	0.09	0.14	0.17	0.16	0.20	0.20	0.20	0.20	0.17	0.20	
9		None	None	0.18	0.24	0.28	0.38	0.30	0.40	0.40	0.40	0.39	0.44	
10	As produced	5 chance/week	0.13	0.17	0.18	0.26	0.25	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.37	
11		None	0.15	0.18	0.18	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.24	0.27	
12		0.03ppm	5 chance/week	0.14	0.15	0.17	0.20	0.17	0.21	0.21	0.22	0.22	0.27	
13		None	None	0.18	0.24	0.28	0.38	0.30	0.35	0.35	0.35	0.27	0.38	
14	As pickled	5 chance/week	0.10	0.11	0.25	0.32	0.27	0.30	0.31	0.31	0.31	0.35		
15		None	0.18	0.25	0.18	0.25	0.25	0.27	0.27	0.27	0.27	0.33	0.33	
16		0.03ppm	5 chance/week	0.19	0.24	0.22	0.33	0.27	0.32	0.32	0.32	0.32	0.35	

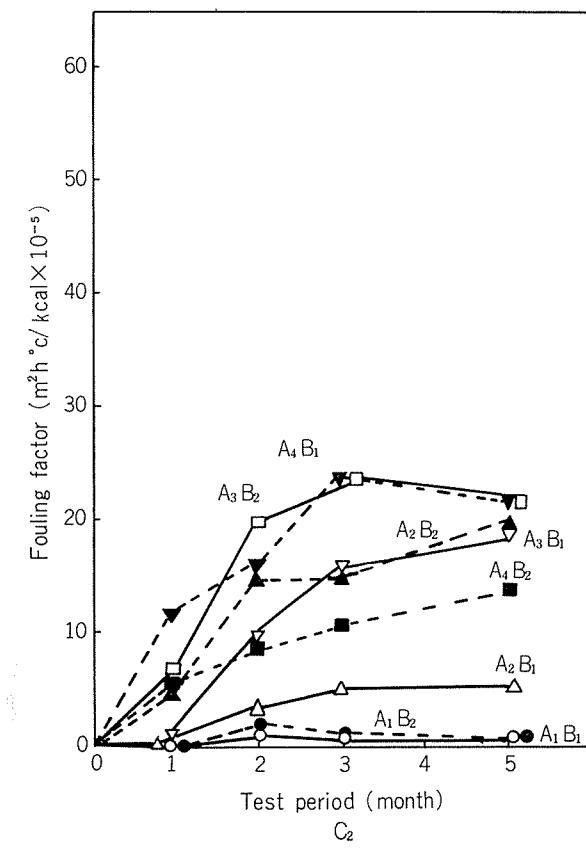
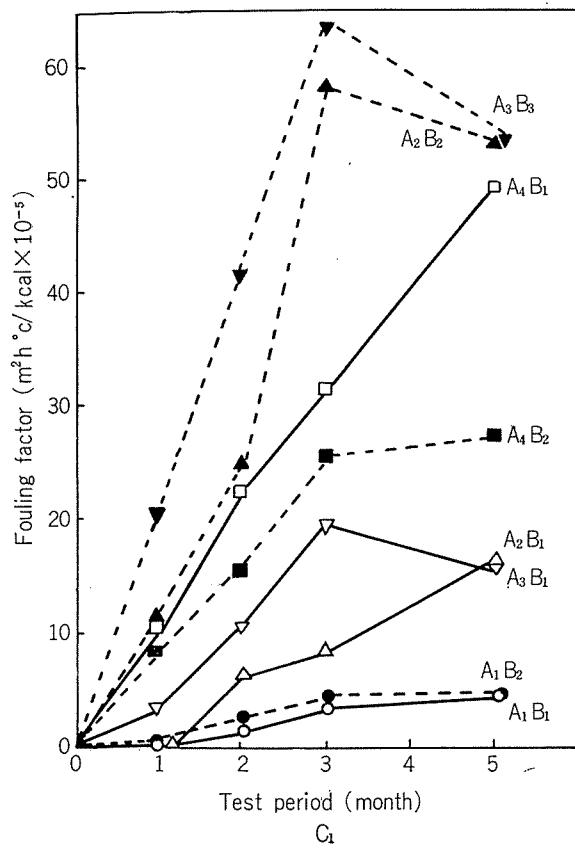


Fig. 5 Duration of test v.s. fouling factor.

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{K_o} + r_i$$

$$\text{低下率}(\%) = \left(\frac{K_o - K'}{K_o} \right) \times 100$$

なお、予備処理A₁、A₂についての汚染海水通水開始直前におけるスケール付着量は次のようにあった。

A₁(清浄海水+0.03ppm Fe²⁺, 流速2.0m/sec): 0.5~0.8mg/cm²

A₂(清浄海水, 流速2.0m/sec): 0.3mg/cm²

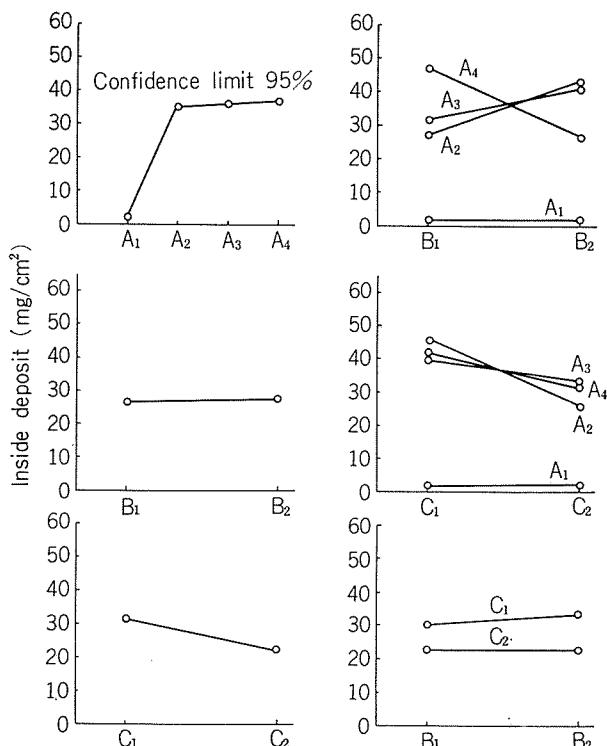
またA₁、A₂の汚染海水通水直前における内面状態はFig. 3のごとくであって、共に薄い付着物に覆われていて管に腐食は生じていなかった。

3. 実験結果

3.1 伝熱特性

内面スケールの付着量および熱貫流率の測定結果をTable 2とFig. 4, 5に示した。

予備処理A₁(清浄海水+Fe²⁺+0.03ppm, 流速2m/sec)はA₂~A₄(清浄海水一流速2m/sec, 工場出荷状態, 酸洗い状態)に比べて内面の汚れはきわめて小さく、かつFe²⁺注入の有無は汚れ程度にはほとんど影響をおよぼさなかった。またA₁においては、スポンジボール洗浄をしないと時間の経過につれて汚れ程度は増す傾向にあるが、洗浄を行なえば3カ月経過以後は時間が経過しても汚れ程度はほとんど変わらない。



A : Pre-treatment
B : Injection of FeSO₄
C : Ball cleaning

Fig. 6 Experimental result showing the effect of various factors to the inside deposit.

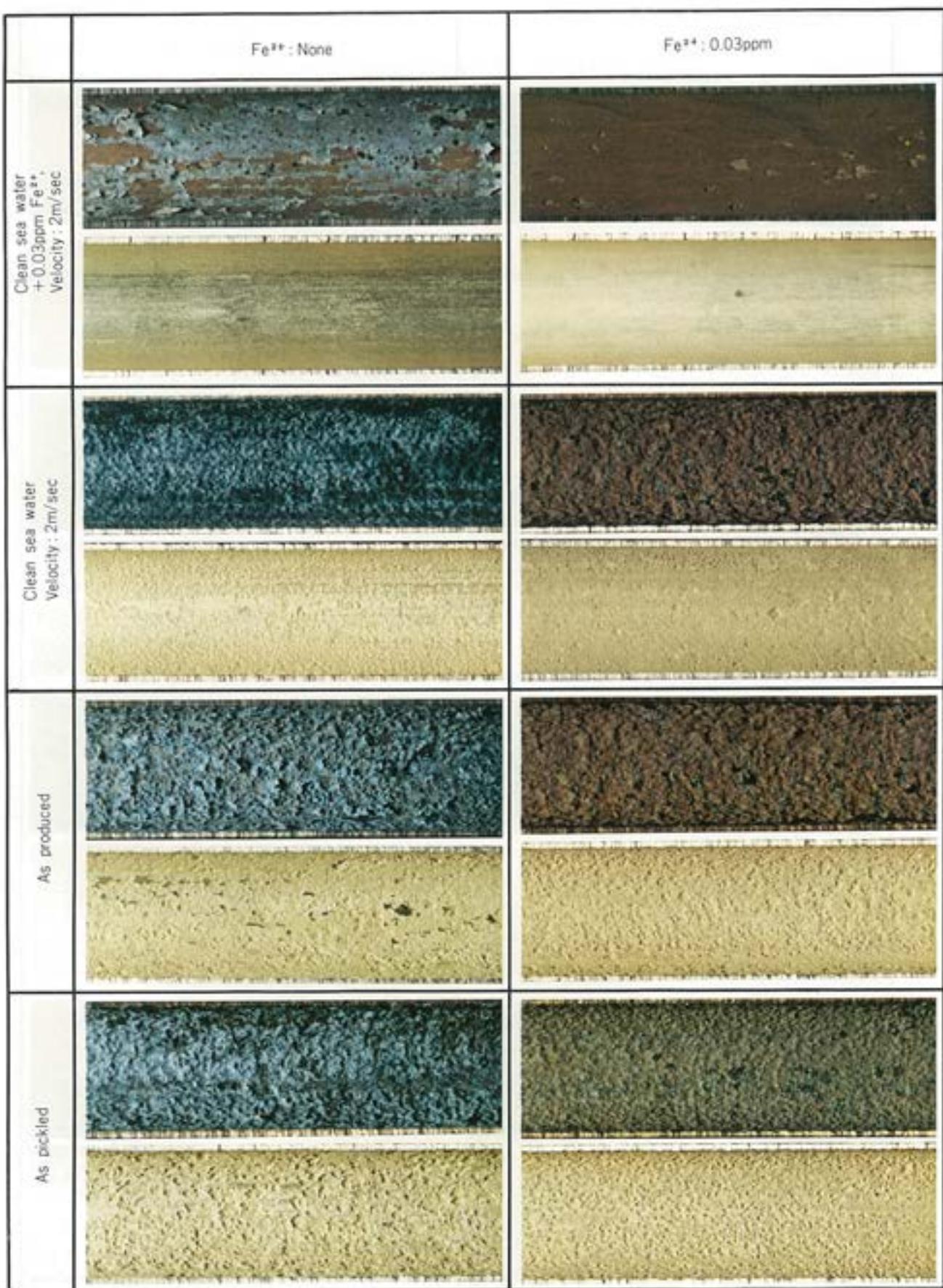
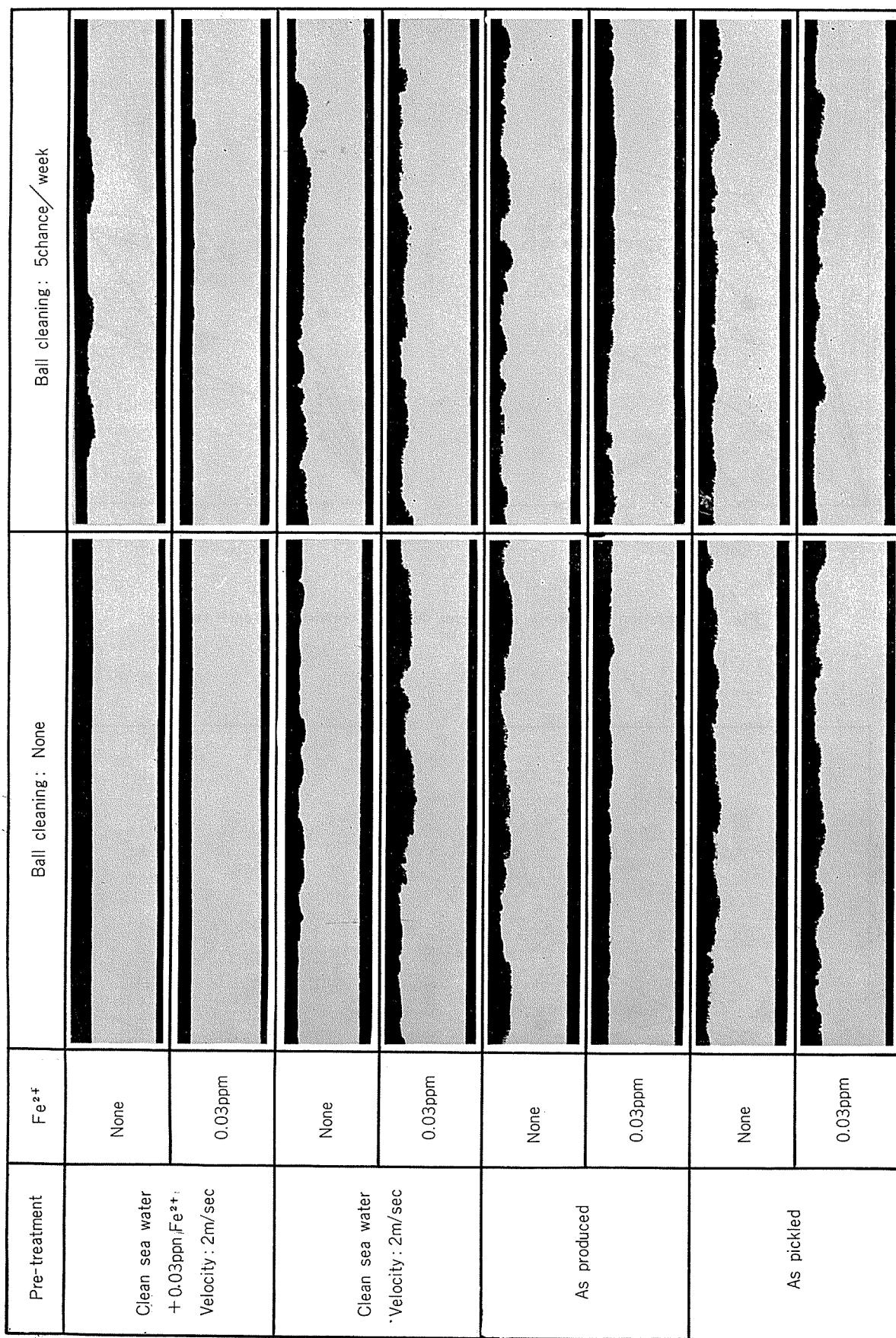


Fig. 7 Inner surfaces of tested tubes. (Ball cleaning : None)

(above : natural condition)
(below : scale removed)



Fig. 8 Inner surfaces of tested tubes. (Ball cleaning : 5 chance/week) (above : natural condition)
(below : scale removed)

Fig. 9 Cross section of tested tubes. ($\times 10$)

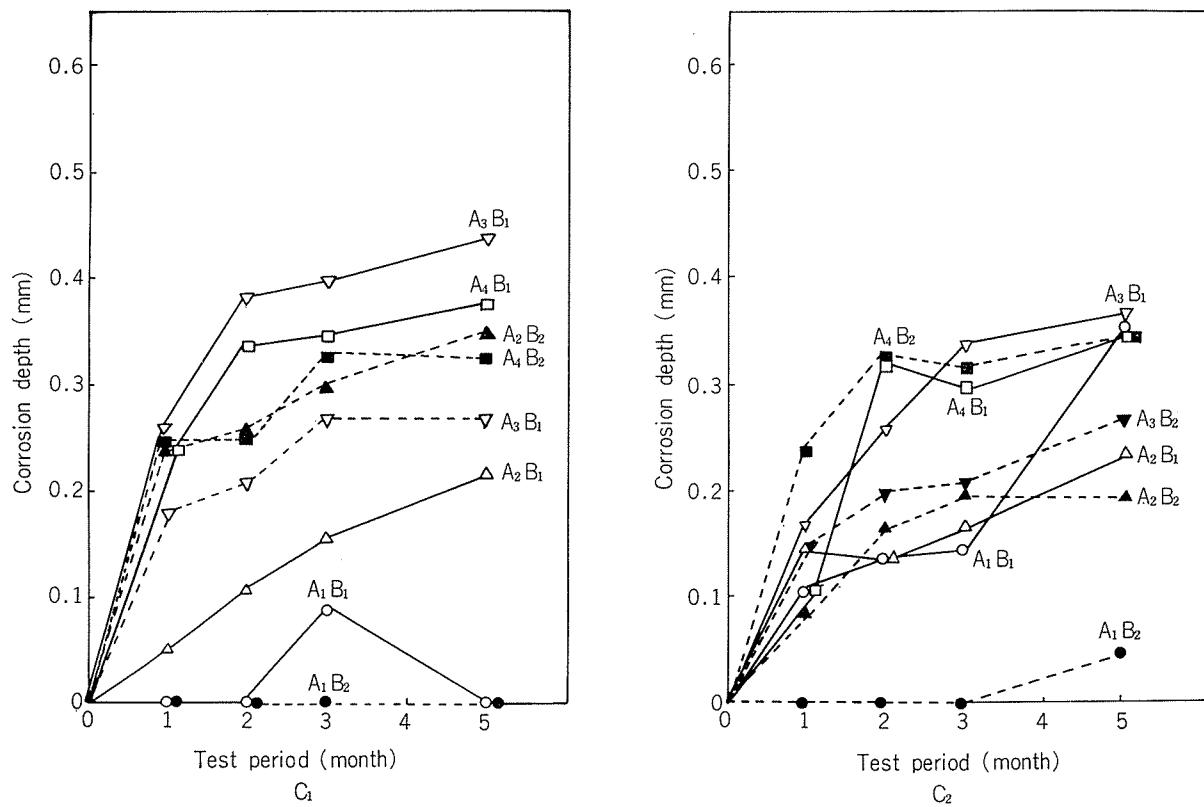


Fig. 10 Duration of test v.s. maximum depth of corrosion of each tube.

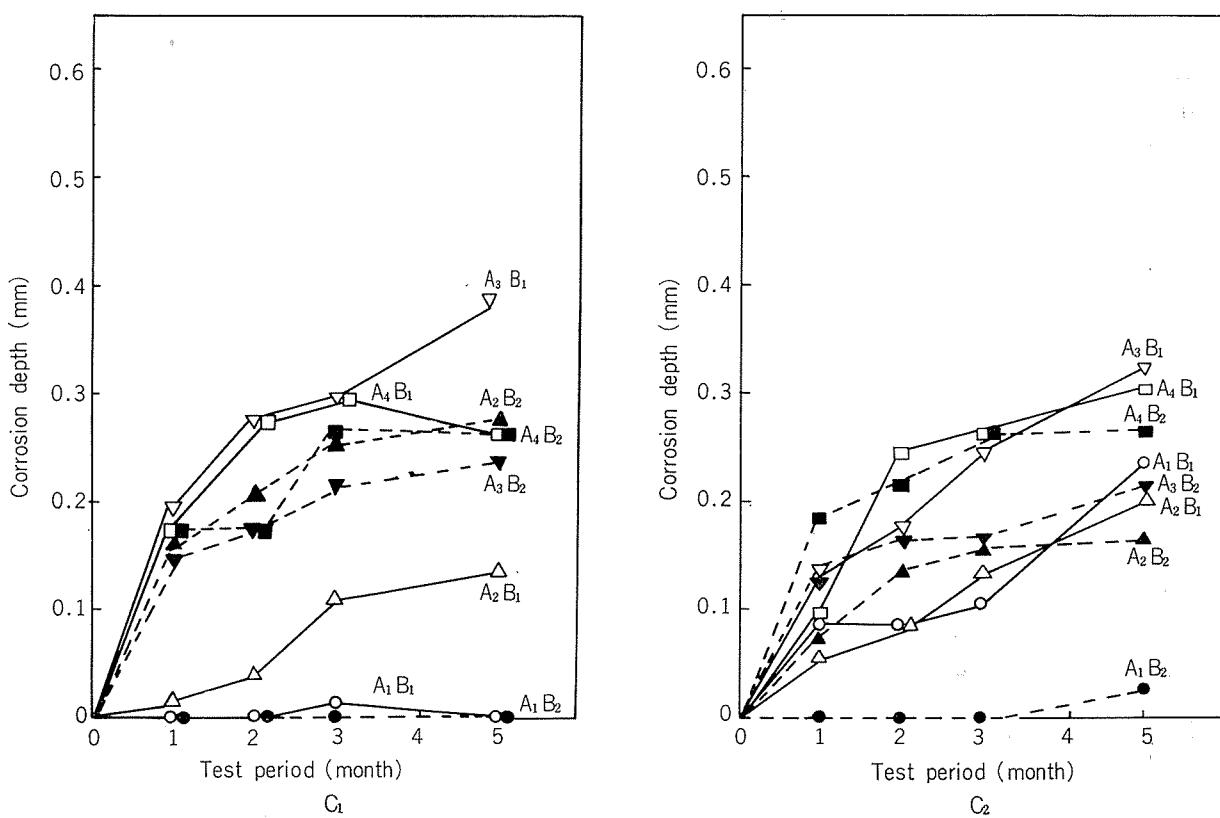


Fig. 11 Duration of test v.s. mean depth of corrosion of each tube.

Table 4 Chemical analysis of inside deposit.

Tube No.	Pre-treatment	Test condition		Chemical composition (Wt%)		
		Fe ²⁺	Ball cleaning	Cu	Fe	S*
1	Clean sea water + 0.03ppm Fe ²⁺ , Velocity : 2m/sec	None	None	10.5	6.1	0.3
2			5 chance/week	35.6	1.2	1.8
3		0.03ppm	None	10.8	26.1	0.3
4			5 chance/week	12.9	19.8	
5	Clean sea water Velocity : 2m/sec	None	None	44.5	0.4	1.2
6			5 chance/week	39.2	0.3	0.9
7		0.03ppm	None	48.0	2.8	3.6
8			5 chance/week	44.4	2.8	5.8
9	As produced	None	None	46.4	0.5	2.0
10			5 chance/week	39.4	0.3	2.8
11		0.03ppm	None	47.2	2.3	4.9
12			5 chance/week	39.4	2.0	5.5
13	As pickled	None	None	45.2	0.5	3.9
14			5 chance/week	39.3	0.3	3.7
15		0.03ppm	None	39.1	1.7	1.8
16			5 chance/week	39.3	1.5	2.8

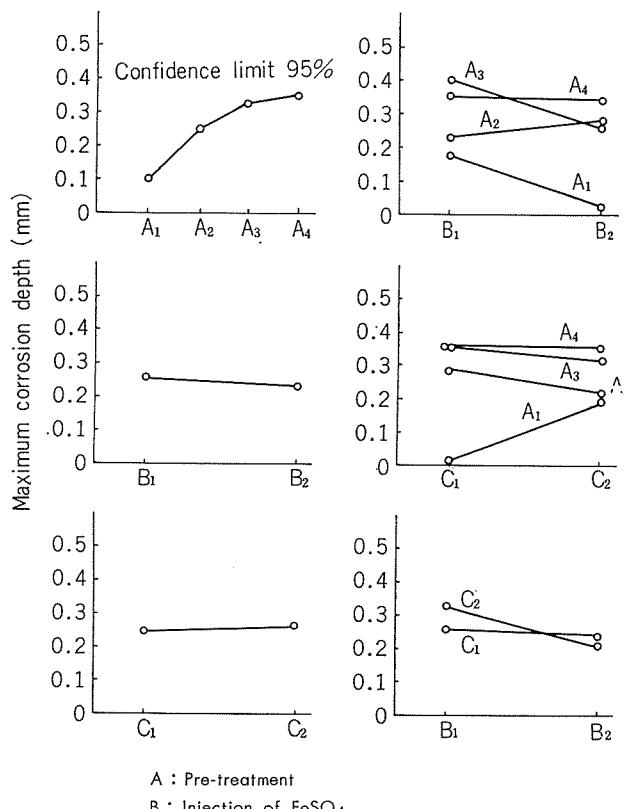
* S not belonging to SO₄²⁻

Fig. 12 Experimental result showing the effect of various factor to the maximum corrosion depth.

予備処理A₂～A₄は、A₁に比べて汚れが著しく大きい。A₂～A₄の3者の間ではその程度に大きな差はみられない。Fe²⁺の注入有無については、注入したことによって汚れが大きくなつたもの(A₂, A₃)と逆に小さくなつた

もの(A₄)があって結果がバラついており、これらのA₂～A₄の予備処理においてもFe²⁺注入の有無による汚れ程度には傾向がみられなかった。スポンジボール洗浄を行なえば、それが5回/週程度のものに過ぎなくとも汚れ程度は若干軽減されるが、時間の経過によって増大する量のほうが多い。

伝熱特性を最も大きく支配する内面スケールの付着量について、最終抜取り管のそれを取り上げて各要因に関するヒストグラムを求めた結果がFig. 6である。

さらにこれについて分散分析を行なった結果、主効果の要因Aのみが5%の危険率で有意と検定された。すなわち、予備処理A₁(水酸化鉄皮膜の形成)は内面の汚れを抑制するものと言える。

3.2 内面状況

代表的に最終抜取り管(汚染海水通水5カ月)につき、内面状況をFig. 7, 8に示し、更に断面状況をFig. 9に示した。また、全試験管の腐食深さ測定結果をTable 3およびFig. 10, 11に示した。腐食深さは試験管長さ1,700mmのうち1,200mmについて、200mm範囲ごとの片面づつにおける最大腐食深さを測定し、その中の最大値を最大腐食深さ、また測定値12個の平均値を平均腐食深さとして表示した。

予備処理A₁は、スポンジボール洗浄を行なわなければFe²⁺注入の有無にかかわりなく、5カ月間汚染海水を通水した後においても試験前に有していた茶色スケールで被覆されていた。ただし、Fe²⁺を注入してやらないと3カ月を経過した頃から茶色スケールの上に青白色スケールも付着し始めており、時間の経過とともにこのスケールが厚くなり、下の茶色スケールは次第に薄くなって行くよう

みられた。そして Fe^{2+} を注入していた管は、通水 5 カ月後の管においても全く腐食痕はみられず、きわめて耐食性に富んでいた。また、 Fe^{2+} を注入していなかった管も 3 カ月後の抜取り管においてたまたま一部に軽い汚染海水腐食がみられたが、5 カ月後の抜取り管では腐食痕は全く生じていなかった。

いっぽう予備処理 A₁ であっても、スポンジボール洗浄を行なった場合、スケールは光沢のある褐色を呈した膜状のものとなった。そして Fe^{2+} の注入がないと、通水 1 カ月以内にボール洗浄に起因したとみられる部分的な皮膜損傷部に汚染海水腐食が生じ、時間の経過につれて腐食発生面が増大するとともに侵食深さも大となった。

しかし、 Fe^{2+} を注入した場合には、通水 3 カ月までは完全に耐食的であり、5 カ月後において部分的に軽い孔食腐食が班点状に生じたに過ぎなかった。ただし、この腐食は汚染海水腐食というよりはむしろ潰食と判断される形態を有していた。

予備処理 A₂～A₄ では、スポンジボール洗浄の有無にかかわりなく黒褐色のスライム状スケールが厚く付着し、 Fe^{2+} を注入していた管はこのスケールの上に薄く茶色のスケールが付着していたに過ぎなかった。そしてこれらの管には、1 カ月通水管において汚染海水腐食が生じており、時間の経過につれて侵食程度は大きくなかった。また、A₂～A₄ のいずれの予備処理管も腐食程度については、 Fe^{2+} 注入の有無、スポンジボール洗浄の有無による大きな差はみられないようであった。各最終抜取り管の最大腐食深さを取り上げて、各要因に関するヒストグラムを求めた結果が Fig.12 である。これについて分散分析を行なった結果、主効果の要因 A のみが 5% の危険率で有意と検定された。すなわち予備処理 A₁ として水酸化鉄の初期皮膜を形成させておくことは、それ以後の腐食をよく抑制するものと言える。

3.3 内面付着物の組成

最終抜取り管の内面に付着していたスケールについて化学分析を行なった結果が Table 4 である。 Fe^{2+} を 0.03 ppm 程度連続注入した海水を 1 カ月程度通水して形成させたスケール中には、普通 20～30% の鉄が含まれている。このことからみて、予備処理 A₁ においても Fe^{2+} を注入しないと、スケール中の鉄含有率は低くなっていくことがわかる。特にスポンジボール洗浄を行なって顕著な腐食の生じた管 (A₁B₁C₂) は、鉄の含有率がきわめて低く管の腐食生成物である Cu と S が多い。

Fe^{2+} 注入を行なったものは、鉄含有率が 20～27% で汚染海水を 5 カ月間通水しても、試験前とほぼ同じ鉄含有率を維持しており、これらは Cu および S が少ない。

激しい汚染海水腐食の生じた予備処理 A₂～A₄ は、管の腐食生成物である Cu と S が多く、鉄含有率は Fe^{2+} 注入管においても 2～3% に過ぎず、 Fe^{2+} 無注入管について 1% 以下である。またこれらの予備処理の間では、スケ

ールの組成に一定の傾向はほとんどみられなかった。

4. 考 察

(1) A₁、すなわち Fe^{2+} を含む清浄海水を 1 カ月間管内に通したことにより水酸化鉄皮膜を形成させた管は、他の内面状態の管一天然清浄海水により形成させた皮膜を有する管、工場出荷状態のままの管、酸洗いした状態の管一に比較して汚染海水によって腐食されることが少ないばかりでなく、汚れ、いわゆる fouling も少ないことがわかった。このことは $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ なる分子式で表現される水酸化鉄皮膜¹¹⁾が、少なくとも 5 カ月間にわたり耐食的であるばかりでなく、スライムの発生をもよく防止したことを見している。

(2) A₁ の条件でテストを行なった管に関し、詳細な検討を加えれば、まず A₁B₁C₂ 管 (Fe^{2+} なし、スポンジボール洗浄あり) は他の A₁ 管と異なり例外的に腐食を受けており、その大きさは A₁ 以外の管の腐食量にむしろ近い。このことは、スポンジボール洗浄(5 回/週) は Fe^{2+} の注入がないときには部分的にせよ皮膜をはく離させ、初期被膜としての水酸化鉄の効果を失わせることを示している。同時に Fe^{2+} の注入が行なわれておれば、頻度の低いスポンジボール洗浄(5 回/週) によって損傷を受けた皮膜が修復されることがわかった。

(3) A₁ 管につき内面付着物に着目すれば、Table 4 にみるよう A₁B₁ 管(水酸化鉄皮膜あり、 Fe^{2+} 注入なし) は、5 カ月間の通水により鉄含有量が大幅に減少しており、特に A₁B₁C₂ (スポンジボール洗浄あり) においてこれが顕著である。このことは A₁B₂ 管 (Fe^{2+} 注入あり) において、A₁B₂C₁ および A₁B₂C₂ につき付着物中の鉄の含有量が 26.1 および 19.8% であることと著しい差である。これは初期皮膜としての水酸化鉄を含む皮膜が、汚染海水環境下において徐々に失なわれるとともに Fe^{2+} の注入によって修復される性質のものであることがわかる。

(4) A₂～A₄ 管(天然海水による皮膜管、工場出荷状態の管および酸洗い管) はいずれも例外なく腐食生成物を主体とする多量の付着物を生じている。すなわち、すべての A₂～A₄ 管を通じて腐食深さ平均 0.17～0.39mm、最大 0.20～0.44mm、付着物中の銅量は 30.3～48.0%，付着物量は 17.4～53.3mg/cm² である。そして注目すべきことは Fe 含有量が低く 0.3～2.8% にすぎない。

(5)ここで最も興味のあるところは、A₁ 処理における B₂ 管においては、鉄を多く含む付着物が汚染海水条件下においてもロス分に見合う量だけ付着したのに対し、A₂～A₄ 処理においては、B₂ 管においても鉄を多く含む付着物がわずかしか生じないで、腐食が進行し腐食生成物が多量に発生したことである。すなわち、A₁ 管では汚染海水条件下において、 Fe^{2+} の注入により鉄に富んだ保護皮膜の形成されたことが確認されたのに対し、A₂～A₄ 管では同様に Fe^{2+} を注入していても鉄に富んだ保護皮膜の

形成はあり得ないものとみられた。後者の現象は先に行なわれた実験によても既に知られていたところである。^⑨

(6) 汚染海水中で S^{2-} の存在下における Fe^{2+} の挙動について検討すれば次のようにある。

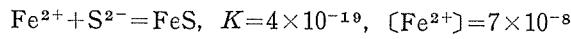
いま、pH 8.0, $H_2S=0.1ppm$ ($3\times 10^{-6}mol/l$) において溶解しうる鉄イオン量を $[Fe^{2+}]$ および $[Fe^{3+}]$ として求めれば次のようになる。



$$[Fe^{2+}] = 1.8 \times 10^{-8}$$



$$[Fe^{3+}] = 6 \times 10^{-20}$$



ただし、 $H_2S = 2H^+ + S^{2-}$, $K = 1.9 \times 10^{-22}$ とする。

したがって、添加された Fe^{2+} は酸化されなければならない硫化鉄 (FeS) に変化するが、一般に汚染海水は溶存酸素を含むため Fe^{2+} のある部分は Fe^{3+} ともなり、この分は容易に $Fe(OH)_3$ として沈殿する。したがって、汚染海水中に注入された Fe^{2+} は硫化鉄 (FeS) と水酸化鉄の形で混在している可能性が大きい。

なお、 $2Fe^{3+} + 3S^{2-} = Fe_2S_3, K = 10^{-88}$ の反応は、 S^{2-} の酸化反応が優先するため起こり得ないとみられる。

(7) A_1 管と $A_2 \sim A_4$ 管の表面状態の差は、前者が水酸化鉄皮膜を有していることであり、後者は汚染海水中において硫化銅皮膜を生じ、これに覆われている点にある。

Fe^{2+} 注入による皮膜の形成は Gasparini ら¹²⁾によれば、水酸化鉄のコロイドと管の表面を覆っている Cu_2O フィルムの間の η 電位 (ゼータポテンシャル) によっているという。仮に硫化銅皮膜が、水酸化鉄のコロイドに対し水酸化鉄の皮膜形成上好ましくない状態にあるものとすれば、本実験結果における A_1 管と $A_2 \sim A_4$ 管における水酸化鉄皮膜の形成の有無は説明されうることとなる。現段階では、この点につき単なる推測の域にあるものであり、なお検討が必要である。

5. 結 言

復水器管の腐食現象は、管が腐食性の環境に露呈されたときに、その管が有している表面の状態（いわゆる初期皮膜の状態）によってきわめて大きな影響を受けていることが、先の研究により示唆された。本研究では、4種の表面状態のアルブラック管に人工汚染海水 ($S^{2-}=0.1ppm$) を5カ月間通水し、初期皮膜と腐食挙動の間の関係を求めた。

同時に多元配置法により、スponジボール洗浄の有無および Fe^{2+} の注入（連続0.03ppm）の影響についても検討した。そして次の結果が得られた。

(1) Fe^{2+} を0.03ppm含む清浄海水を1カ月間通して初期皮膜として水酸化鉄皮膜を形成させた管は、その後の5カ月間に及ぶ汚染海水による腐食によく耐え、ほとんど腐食を受けなかった。同時にこの管は、管内面における付着物の量もごくわずかであり、伝熱性能の面でもきわめてすぐれたものと判断された。

(2) これに対し、他の3種の管— Fe^{2+} を含まない清浄海水を1カ月間通した管、工場出荷状態の管、酸洗いした管は、いずれも汚染海水を5カ月間通したことにより0.20~0.44mmの深さの腐食を生じた。更にこれらの管は、管内面に主として管の腐生成物による多量の付着物を生じ、著しい伝熱性能の低下を招いていた。

(3) 汚染海水に注入された Fe^{2+} が保護皮膜の形成に有效地に作用する場合と作用しない場合のあることがわかり、このことに関して、水酸化鉄による皮膜形成と表面状態との間に密接な関係のあることが推測された。

文 献

- 1) 火力発電技術協会：火力発電，22(1971)，766.
- 2) T. W. Bostwick : Corrosion, 17(1961), Aug., 16.
- 3) A. M. Lockhart : Proc. Inst. Mech. Eng., 179 (1964~1965), Pt 1, No.16, 495.
- 4) 佐藤史郎, 野世溪精: 本誌, 11(1970), 271; 伸銅技術研究会誌, 10(1971), 170.
- 5) P. C. Parker : Trans. North East Coast Inst. Eng. Shipbuild., 11(1923), 74. (Discussion, Bengough's paper "The Cause of Rapid Corrosion of Condenser Tubes").
- 6) 田辺友次郎: 復水器管の腐食とその対策, 住友伸銅鋼管株式会社, (1930).
- 7) P. T. Gilbert : Chemistry and Industry, (1959), July, 11.
- 8) 佐藤史郎: 火力発電, 21(1970), 295.
- 9) 安井恒政, 山口謙, 風間公一, 佐藤史郎, 野世溪精: 火力発電, 22(1971), 316.
- 10) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫: 本誌, 11(1970), 187.
- 11) R. F. North and M. J. Pryor : Corrosion Science, 8(1968), 149.
- 12) R. Gasparini, C. Della Rocca and E. Ioanilli : Corrosion Science, 10(1970), 157.

R

160

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

アルミニウム圧延板の成形に ともなう表面性状の変化

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム圧延板の成形にともなう表面性状の変化*

廣沢 荣一**

1. はじめに

金属材料が塑性加工を受けると、材料内部では結晶粒が変形し、それに応じて表面にも変化が現われる。金属物理的な立場からすると塑性変形が生ずるということは結晶内部に転位と称する線状格子欠陥が形成され、これらが結晶のすべり面に沿って移動することに対応しているが、転位の運動の結果は材料表面にはすべり線として現われる。我々は材料表面に現われたすべり線を観察することにより、内部の変形状態を知る手掛かりとすることもできるが、これらのすべり線は電子顕微鏡的な大きさであり、通常の変形加工では肉眼で認められぬため何ら表面的な問題となることはない。

表面問題を考える場合、変形条件とくに境界条件の点から表面が自由に変形できる場合と表面が拘束を受けながら変形する場合とに分けて考えることができる。引張り試験片に単純引張りを与えるのは前者の最も簡単な例であり、圧延加工を受ける板は後者の場合に該当する。

いずれの場合も変形加工上問題になるのは力学的に均一加工しているにもかかわらず、結果的には材料に部分的な不均一変形が生じて材料表面にその変形加工に特有なパターンが現われることである。もちろん最初に述べた転位の運動もミクロ的には材料の不均一変形であり、すべり線はその不均一変形の結果であるが、ここでは肉眼的に捕えることのできる表面変化に限ることにすると、不均一変形の例としては深絞りの際しばしば現われるひずみ模様や、圧延板の表面に現われるヘリンボン模様などがある。特殊変形パターンの発生機構を明らかにするには、格子欠陥の考え方を必要とするが、ここではその詳細に立入ることはせず、工業的に生産されているアルミニウム板の表面状況とアルミニウム合金板の引張り変形や深絞り成形で生ずる表面模様につき述べることにする。

2. アルミニウム圧延板の表面状態

2.1 表面あらさと光沢

圧延板は連続鋳造法で作られたインゴットを表面切削し高温で均質化処理の後、熱間圧延と冷間圧延を行ない、必要に応じて熱処理を行なって製造されるが、圧延板の表面状態とくに表面あらさは最終の仕上圧延の条件で決まる。

通常の製品では表面状態は MF (Mill Finish) から SL (Super Luster) まで 6 段階に分れており、この外に特殊品として比較的面の粗い DF (Dull Finish) と 2 段ロールで圧延された CF (Commercial Finish) とがあるが、それぞれの表面あらさと光沢にもとづいて分類した表面程度の呼称は表 1 に示す通りである。通常の圧延板の表面仕上程度は MF で光沢も少いが、より光沢を出したものが BF (Bright Finish), HB (High Bright), LB (Luster Bright) である。4 段ロールで出せる光沢には限度があるため、テーブロールを用いて鏡面仕上に近い表面にしたもののが LF (Luster Finish) と SL である。

圧延のごとく表面を拘束されて変形するものの表面状態は相手ロール自身の表面状態や相手ロールとの接触状態す

表 1 板の表面程度の呼称⁽¹⁾

呼称	表面あらさ 代表値 (μ)	光沢度 ⁽²⁾		適用参考
		横	縦	
SL	0.10	73	78	ネームプレート用板「スーパーラスター」鏡面に近い光沢を有し、陽極酸化処理による光沢低下がわずかで、化学研磨工程が省略できる。
LF	0.10	70	75	テーブロール上り。鏡面に近い光沢を有す。
LB	0.15 (表)	55	65	4 段ロール上り。表は HB 以上の光沢があるが、裏は MF 程度。通称「ワンサイドブライト」という。
HB	0.15	45	55	4 段ロール上り。ネームプレート、装飾品など光沢を必要とする用途。
BF	0.25	25	40	4 段ロール上り。通常の光沢を必要とする純アルミニウムや 5 NO.1 など。
MF	0.40	6	15	4 段ロール上り。合金および光沢を必要としないもの光沢が少ないため軽度な扱いきずが目立たず、構造物などに適する。
DF	0.45	—	—	4 段ロール上り。ネームプレート、装飾品などでスクランチ仕上などの代用として使われる。
CF	0.20	40	45	2 段ロール上り。

注. (1) 熱間ロール上りは表面程度の規格がないが、実体は MF と同程度。(2) 光沢度はグロスマーテ(入射角、反射角とも 60°)の数値。

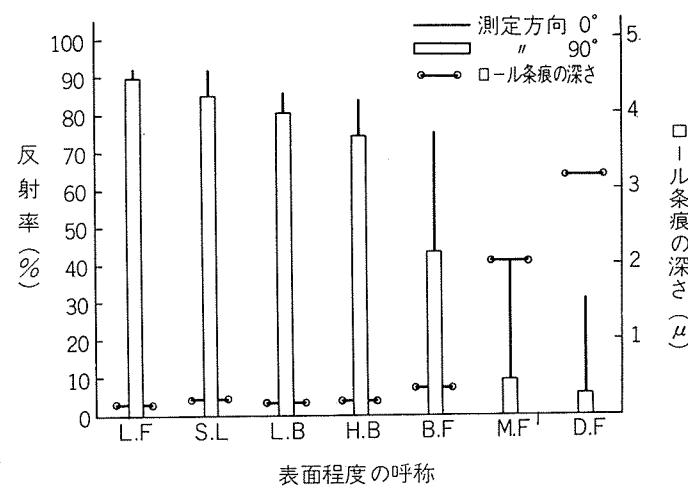


図 1 表面仕上げ程度の異なる圧延板の反射率及び、圧延条痕の深さ。

*第1回塑性加工学会講習会「薄板プレス成形物の精度と対策」

(Jan. 1973)にて講演

**研究部

なわち潤滑条件が大きく影響する。光沢は一般に圧延ロールによる板面の研磨効果により得られ、表面あらさが小さくなるにつれて光沢が増し、方向性も少くなる。図1は表面程度の呼称に対する反射率およびロール条痕の深さの関係を示したもので、反射率はグロスマーテ、条痕の深さは顕微干渉計で測定した値である。反射率は表1の標準よりかなり高い数値がでている。

2.2 表面あらさと方向性

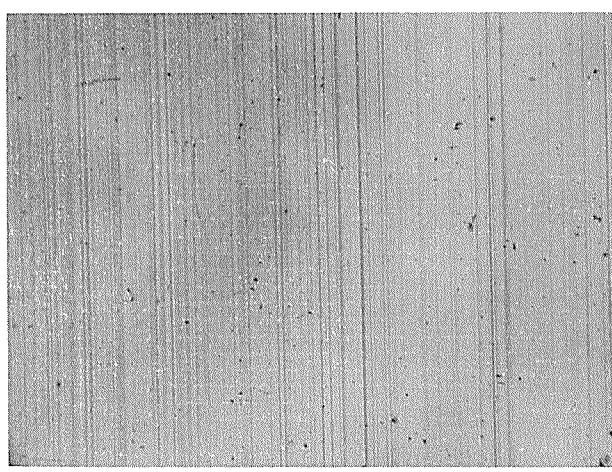
圧延板は圧延方向にロールの跡が残っているため、光の反射に方向性があり、表1あるいは図1に見るごとく、圧延方向に0°方向と90°方向の反射率には差があり、90°方向はロール条痕により散乱されるため0°方向より反射率が落ちる。両者の差は表面あらさが小さくなるにつれ少くなるが、反射率の大きさと方向性は板面に映る像質（鮮明度と

歪）に影響する。図2～5には各表面状態の圧延板に対して格子縞のチェック・パターンによる板の方向性と像質の関係および電子顕微鏡による表面状態を示した。

図2は鏡面光沢を有するS L板の結果を示しているが、S L板は面の凹凸が少いため散乱光が少くこのためチェック・パターンも縦横の縞が同じ程度に映り、方向性の少いことがわかる。一方図5に示すM F板は表面あらさが大きいため光の散乱が起り、とくに圧延方向に直角に入射する光は散乱されやすい。このため格子縞のチェック・パターンは圧延方向に直角に散らされ、圧延方向に平行な縞はボケてしまい、圧延方向に直角な縞模様のみが映るようになる。M FよりB F、H Bと云うように表面あらさが小さくなると、図3、4に見るごとく段々と圧延方向に平行な縞が映るようになり、方向性が無くなる。



a) チェック・パターン像

(x1.5)
R.D.
→

(x100)

b) 光顕写真



(x2,500)

c) 電顕写真

図2 S L仕上板の表面状態

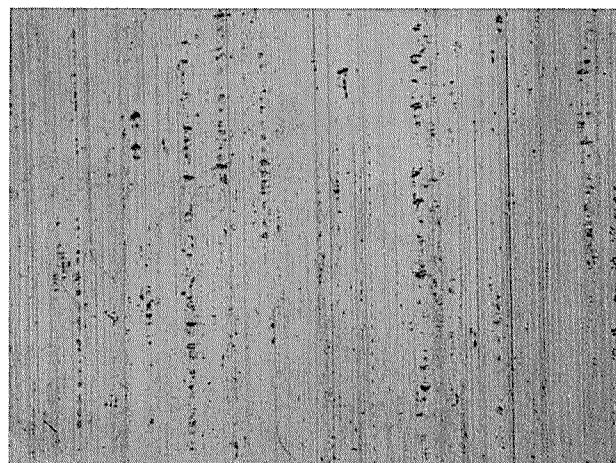


↑ R.D.
($\times 1.5$)

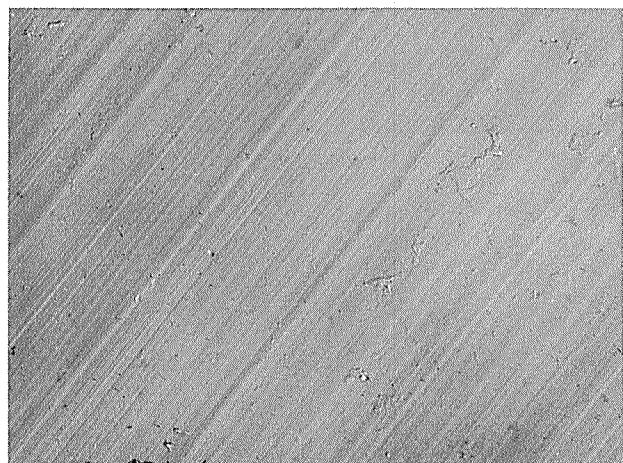
a) チェック・パターン像



→ R.D.
($\times 1.5$)



b) 光顕写真
($\times 100$)



c) 電顕写真
($\times 2,500$)

図3 HB仕上板の表面状況

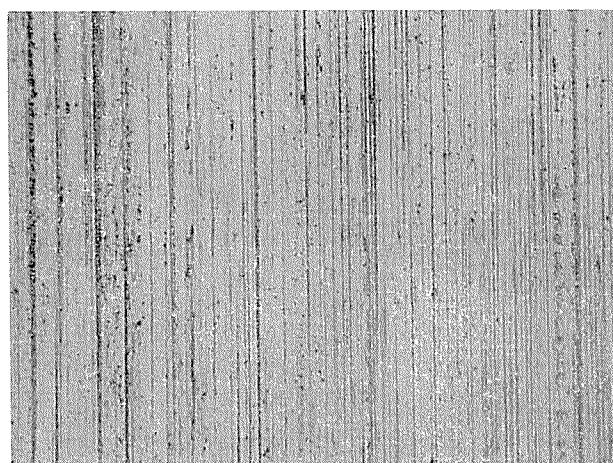


$\times 1.5$
↑ R.D.

a) チェック・パターン像

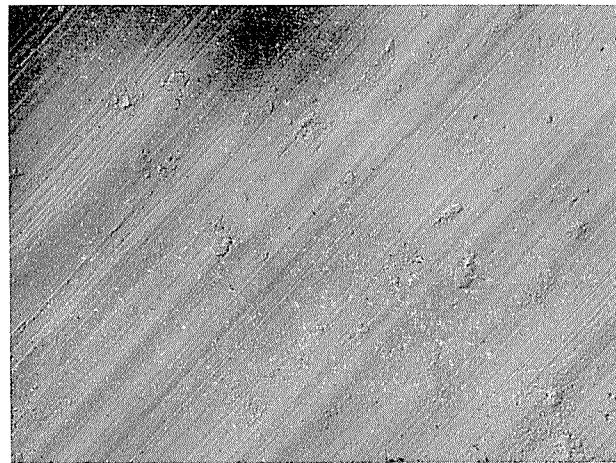


$\times 1.5$
R.D.
→



$\times 100$

b) 光顕写真



$\times 2,500$

c) 電顕写真

図4 B F仕上板の表面状況

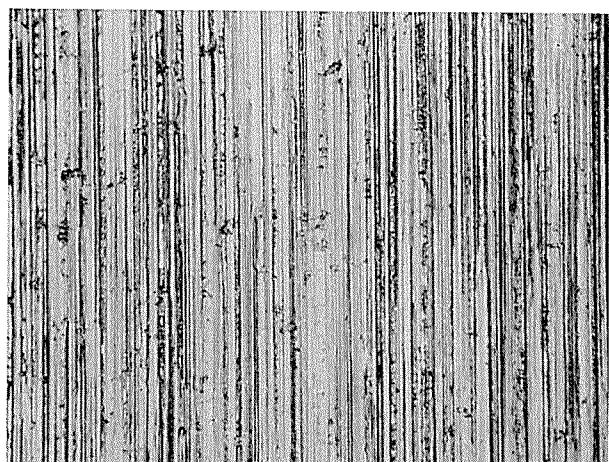


$(\times 1.5)$
↑
R.D.

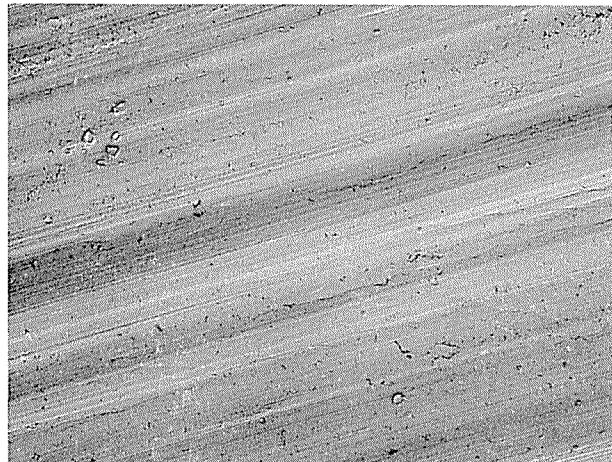


$(\times 1.5)$
→
R.D.

a) チェック・パターン像



$(\times 100)$
b) 光顕写真



$(\times 2,500)$
c) 電顕写真

図5 MF仕上板の表面状況

3. 各種表面処理板の表面状況

3.1 化学研磨面

化学研磨は化学的に表面を溶解して、光沢のある表面にする方法で、研磨液としてもいろいろあるが、いずれもリン酸を主体としている。化学研磨を行うことによりアルミニウムはかんたんに光輝面を呈するようになり、しかも機械的研磨と比較して研磨材のめり込みや Beilby 層の生成もないため、陽極酸化処理後も光沢の減少が少ないので装飾用の下地処理に広く用いられている。図 6 はリン酸一硫酸系の液にて化学研磨したアルミニウム板の電子顕微鏡写真である。写真中のスジは Furrow Pattern と称し、結晶面と関連があるといわれている。

3.2 電解研磨面

電解研磨も化学研磨と同じくアルミニウムに光輝面を与えることができる。電解研磨法にもリン酸浴系、アルカリ浴系など各種あるが、図 7 に示すのは過塩素酸系の電解研磨面である。化学研磨面と比べて極めて平滑である。

3.3 強酸によるエッチング面

図 8 は塩酸・硝酸の混酸によりエッチングされたアルミニウム板の電子顕微鏡写真である。アルミニウムは階段状にエッチングされており、光学顕微鏡で観察すると結晶粒が識別される。酸によるエッチングはアルカリによるエッチングと異り、結晶面依存性があり、写真の階段状エッチング面も晶癖面を示しており、おそらく (001) 面であろう。

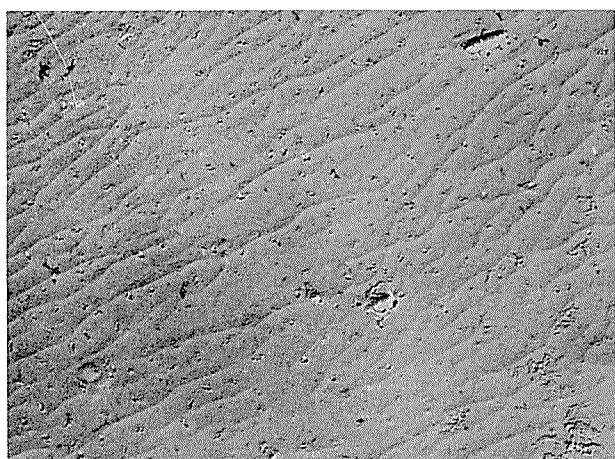


図 6 化学研磨面
(×10,000)

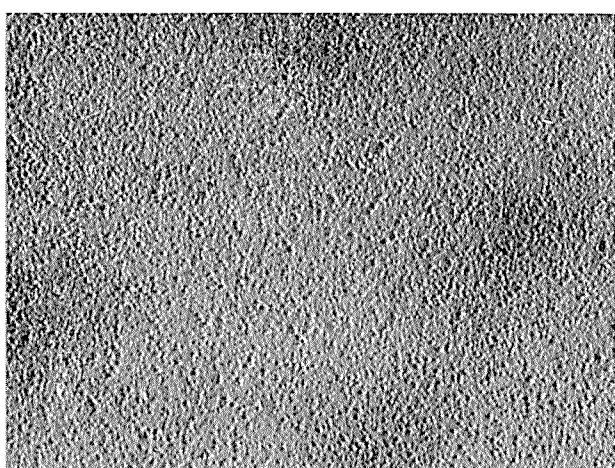


図 7 電解研磨面
(×30,000)

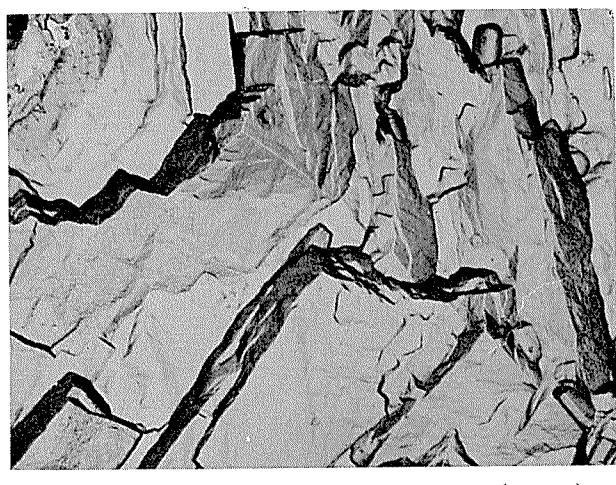


図 8 強酸エッチング面
(×5,000)

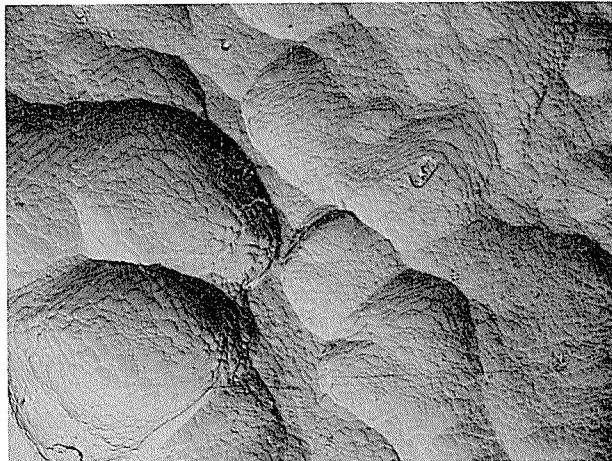


図 9 苛性洗滌面
(×5,000)

3.4 苛性エッティング面

図 9 はアルカリにより洗滌された面の電顕写真である。アルミニウムは電気化学的に中性なので、酸にもアルカリ

にも侵される。アルカリは酸の場合とことなり、結晶面を侵すのではなくむしろピットを形成する。またエッティング面は化学研磨面と同じく Furrow Pattern を有している。

3.5 硫酸アルマイト面

図10は硫酸液での陽極酸化により形成されたアルマイト皮膜の表面電顕写真である。アルマイト膜は中心に穴のある無数の柱状セルより成っているが、この膜はアルマイトしたままの未封孔状態であるので、セル中心の微視孔(Micro Pore)が認められる。また化学研磨面に見られたFurrow Patternがここでも認められる。

3.6 化成皮膜処理面

化成皮膜処理はアルミニウム表面に酸化皮膜を化学的に生成する方法で、皮膜厚さは薄いが作業がかんたんであるため、防食、塗装などの下地処理に用いられる。これにも色々の方法があるがクロム酸系のものが多い。図11はいわゆるアロジン処理した表面の電顕写真である。膜が薄いため圧延条痕の跡が見られるが、表面に細いピットが沢山存在している。

4. 圧延板の不均一変形模様

圧延の際、生ずる不均一変形としてはヘリンボン模様の発生が代表的なものである。ヘリンボン模様とは圧延方向に対しある角度で光沢のある面とない面が杉綾状の模様を呈するもので、ヘリンボンを発生した部分は通常の部分に比べて面が粗く数ミクロン程度板厚が厚くなっている。図12にヘリンボン模様を示す。ヘリンボンは圧延時の潤滑に関係しており、一般に圧下率の大きいときに現われ易い。

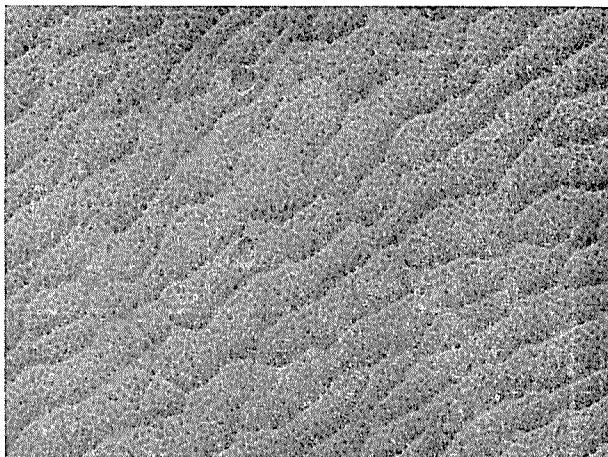
薄板を高速で圧延するさいビビレと称し、板に細い振動が生じて板表面に圧延方向に直角に数mmの間隔で横縞模様を生ずることがある。このようなビビレ現象は潤滑不足に基くものと考えられる。

また比較的厚物の圧延で、板表面に極めて光沢のある部分と通常の圧延部分とが数mmの幅で交互に圧延方向に直角な横縞模様として現われることがある。光沢のある部分は圧延ロールがスリップすることにより生じたもので、このようなことが周期的に繰返されるのは潤滑過剰のため先進率がマイナスとなり、圧延が不安定状態に落に入ったためと考えられる。

以上のように表面拘束条件下での変形は潤滑条件に大きく依存しているため、これら不安定現象の防止には潤滑状態のコントロールが極めて重要である。

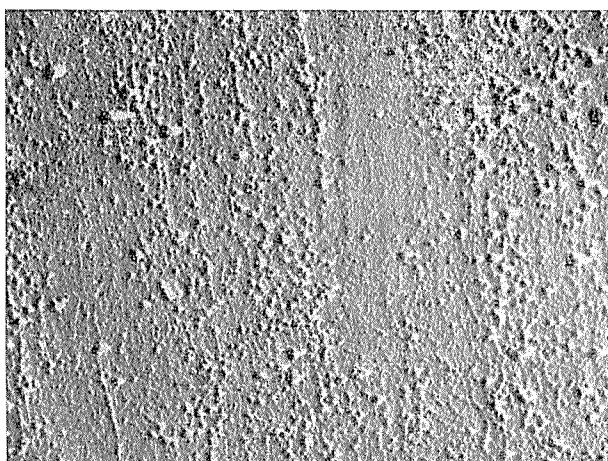
5. 引張り変形による肌荒れ状況

金属材料に大きな引張り変形が与えられると、表面にいわゆる肌荒れを生じてくるが、肌荒れは金属材料を構成する各結晶粒のミクロ的な不均一変形の結果である。すなわち板に引張り変形が与えられた場合、工具等で拘束されていない自由表面では各結晶粒はそれぞれせん断応力の最大になるすべり面上のすべり方向にすべらんとするが、各結晶粒の結晶方位はそれぞれ異っているため、お互いの変形方向と大きさはバラバラで、その結果、表面に凹凸が生ず



(×30,000)

図10 硫酸アルマイト皮膜面



(×20,000)

図11 化成皮膜処理面

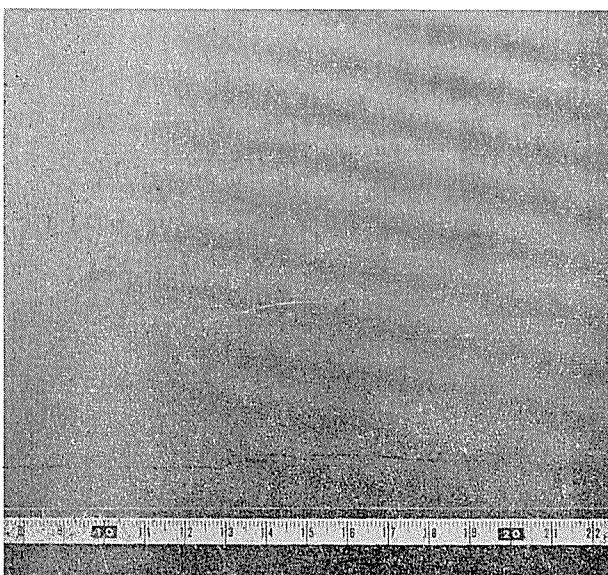


図12 Al 圧延板のヘリンボン模様

ることになり、加工度の増加と共に肌荒れの程度も激しくなる。

図13に引張り加工度を変えた場合の肌荒れの変化をチェック・パターンと顕微鏡写真で示す、BF仕上の場合引張り変形度3%迄はそれ程表面に変化は現われず、チェック・パターンも引張り変形前とほとんど同じであるが、引張り加工度が10%を超すと表面の凹凸が明らかになり、チェック・パターンもほとんど映らなくなり、かなり肌荒れしてくることがわかる。MF仕上の場合もほぼ同様であるが、最初から面が粗いため、変形度が20%近くなつてから肌荒れが認められる。

肌荒れは個々の結晶粒の変形の差異に起因するため、一般に結晶粒の大きい程顕著に現われる。アルミニウムでは結晶粒の大きさが 50μ を超えると肌荒れが生ずるようになる。

6. 引張り変形の際の表面ひずみ模様

6.1 引張りひずみ模様（ストレッチャー・ストレイン・マーキング）

ある種の金属または合金の焼鈍材を引張り加工すると、変形の進むにつれて材料の表面にひずみ模様の現わることがある。この場合表面には何の拘束力も働いていないので、ひずみ模様の発生は材料的因子が大きく作用している。

アルミニウム合金では固溶体を生ずる合金系を焼入れしやすくよく現われるが、Al-Mg合金は特に著しく現われる。

引張りひずみ模様には2種類あり¹⁾、1つはRandom Markと称し0.1~0.2%の軽い引張り加工を受けたとき材料表面に現われるもので、金属学的には変形量が材料の降伏点に達したとき現われる。すなわち1種の降伏点現象で、軟鋼でのLüder's lineに相当する。

もう1つはParallel Bandと称し、材料が加工硬化し始める2%位の引張り変形量の際、引張り方向に対し約57°の角度で斜めの線状に現われ始め、変形が進むにつれ表面上を移動するものである。これらのひずみ模様の様子を図14に示す。

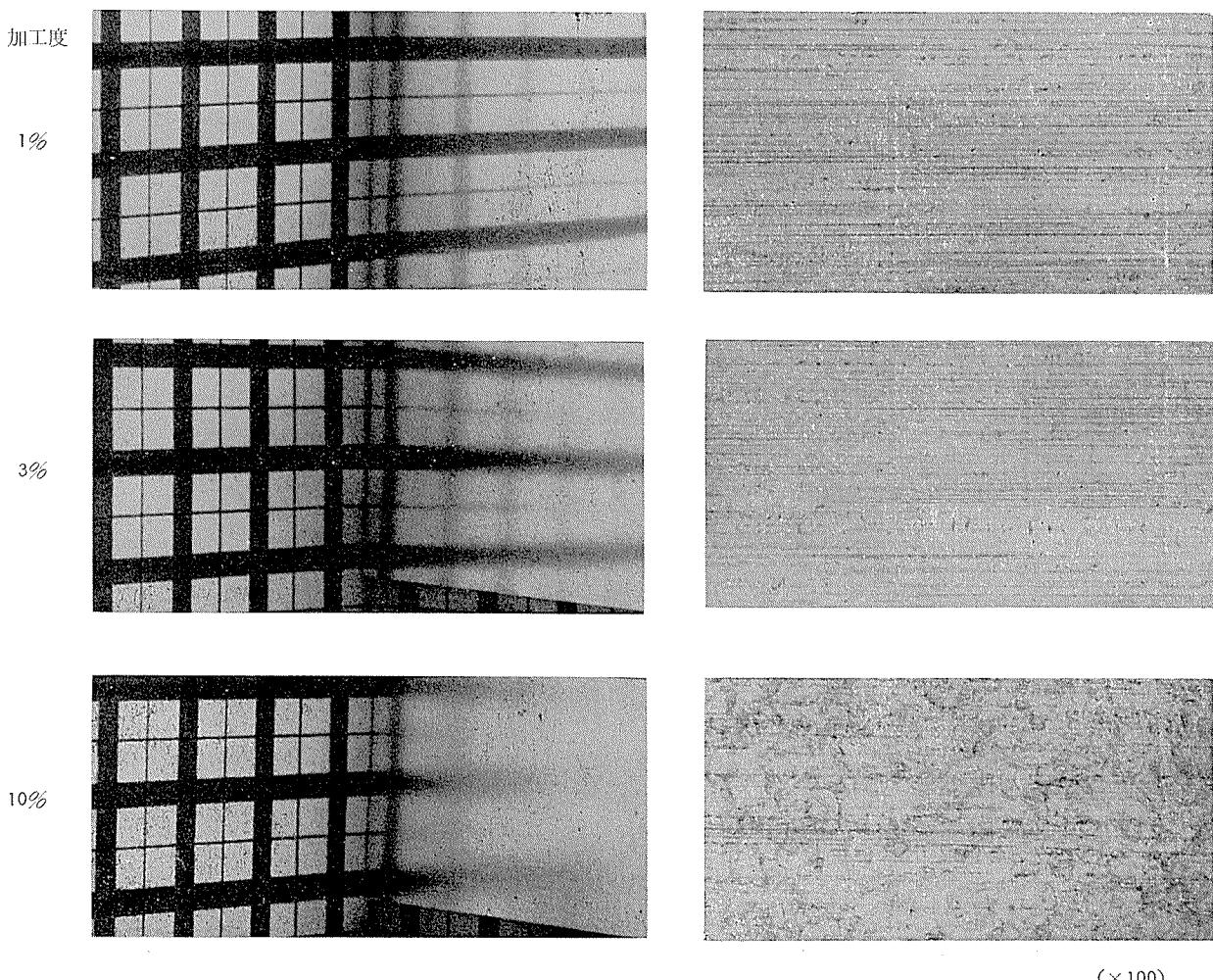
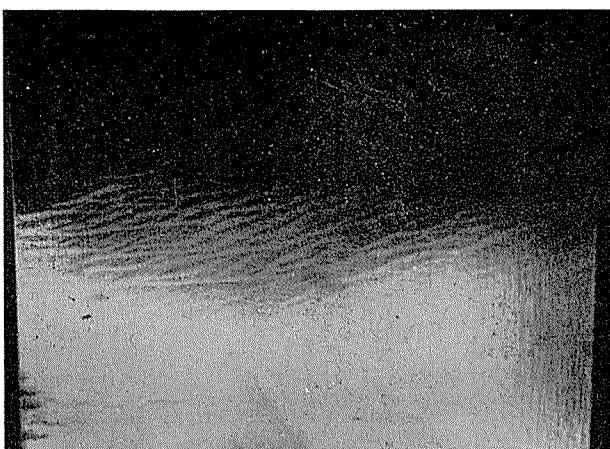


図13 BF仕上板の引張り変形による肌荒れ状況



(a) ランダム・マーク(くさび状)



(b) ランダム・マーク(火炎状)

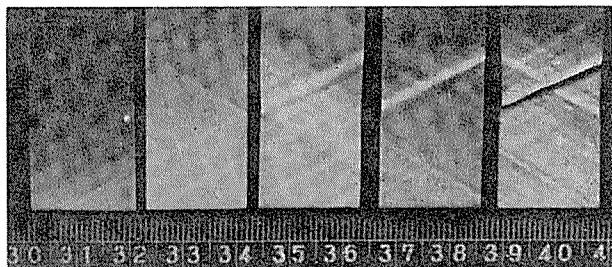


図14 引張り変形の際の表面ひずみ模様

6.2 応力一ひずみ曲線との対応

不均一変形によるひずみ模様が発生するときは応力一ひずみ曲線にも対応した変化が現われ、図15に示すように降伏点の外に加工硬化領域でノコギリ状の不連続変形現象として現われる。これはまた Portevin-Le Chatelier 現象とも呼ばれる。

先ず降伏点にて応力が落下する際に引張り試験片の肩付近に1本または2本のくさび状のひずみ模様が現われ、変形が進むとこのくさびは最初板幅方向に拡がり、試験片の幅一杯拡がるとつぎに引張り方向に拡がる。このときくさ

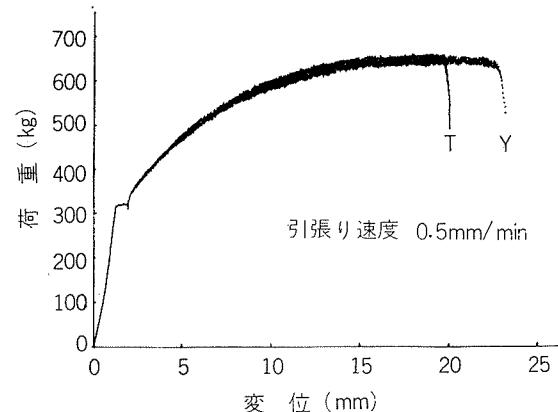


図15 5052-0材の引張り荷重一変位線図

びの途中から細い火炎状の模様が現われ、試験片全体に拡がって行く。この模様は全く不均一で、いわゆる Random Marking として観察される。

さらに変形が進んで Random Rark が試験片全体に拡がると、応力一ひずみ曲線は加工硬化領域に入り、Parallel Band が引張り方向に動くのが観察される。これらひずみ模様と応力一ひずみ線図との対応を図16に示した。

以上の変化は完全焼鉄材に引張り変形を与えた場合であ

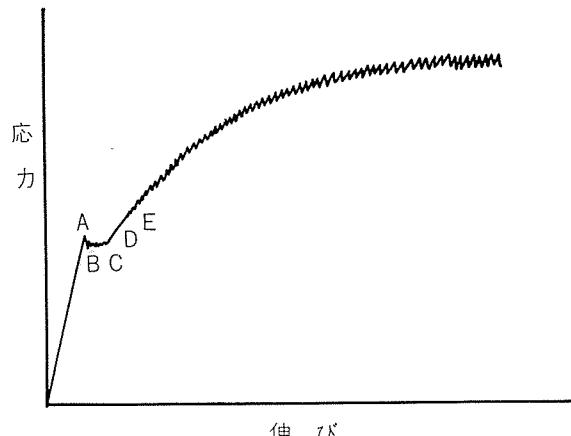


図16 応力一ひずみ線図とひずみ模様の対応

るが、半硬材あるいは硬質材が変形する場合はすでに加工硬化領域に入っているため、Random Mark は発生せず、最初から Parallel Band が現われる。

6.3 ひずみ模様の表面構造

Random Mark の初期に発生するくさび模様の構造は図17に示すように Kink 状の変形で、Kink の角度は26~30°である。板面から見えるくさびの角度αは一定しない。火炎状のひずみ模様の詳細は不明である。

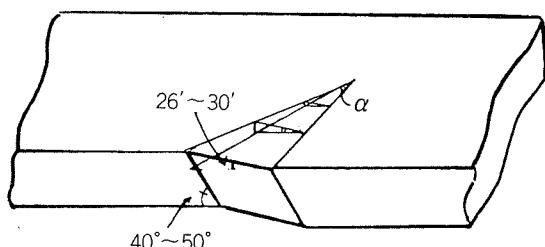


図17 くさび横様の構造

Parallel Band は引張り方向と約 57° の角度をなしているが、その表面構造は起伏がほとんどなく平滑に近い。

6.4 ひずみ模様発生に対する材料的要因と防止法

ひずみ模様の発生は塑性変形のミクロ的不均一に基づくもので、Cottrellなどの説によると固溶原子と転位の相互作用に由来しており、そのさい変形にともなう原子空孔の発生とそれにより促進される固溶原子の拡散がからんでいる。このためアルミニウムでは固溶体を形成する Al-Mg 系や Al-Cu 系に現われ易いが、器物成形を始め用途の広い工業用純アルミニウム 1100 や Al-Mn 系の 3003 合金には通常現われない。

したがってひずみ模様の顕著に発生する Al-Mg 合金も Mg 量を低くすることによりひずみ模様が現われなくなる。実験の結果によると

Mg 量 < 0.4%

であれば Random Marking は勿論のこと Parallel Band も発生しなくなる¹⁾。耐食性良好な光輝性深絞り用材料として 5NO1 合金はこの条件を満している。材料強度の点で Mg が低くできないときは、ひずみ模様とくに Parallel Band の防止はむつかしい。しかし Random Mark は材料の降伏時に現われる所以、圧下率 4 ~ 7 % で弱ロール加工 (Skin Pass Rolling) を行なうことにより防止することができる。Skin Pass Rolling のままだと多少材料が硬くなるので、軟質材が要求されるときは再結晶しない程度の温度 (350°C 以下) でひずみ取り焼鉄するとよい。

また肌荒れを起こさぬ程度に結晶粒を大きく (0.055 ~ 0.06mm) するのも Random Mark の防止に有効である。

Parallel Band は通常の変形では破壊するまで現われる所以防止法はむつかしい。弱加工後安定化処理した H31, H32 材が比較的の発生しがたいとの説²⁾もあるが保証しがたい。

完全に防止するには変形条件を変える必要がある。図18 と図19に変形速度と変形温度を変えたときの応力-ひずみ線図を示した³⁾。これによると極めて低速か、あるいは 100°C 以上の高温になると不連続変形の発生が高加工度まで抑えられる。図20に変形温度を横軸に、変形速度を縦軸にして不連続変形の発生領域を示した。通常の変形速度では不連続変形の防止には 150°C 以上の温度を要することがわかる。

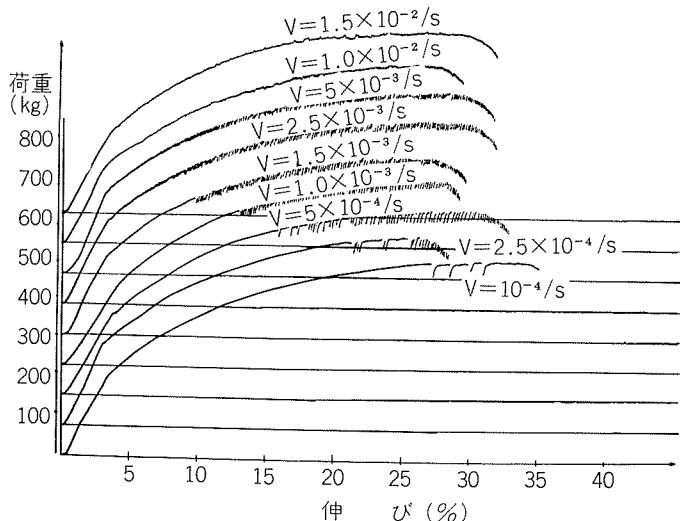


図18 Al-5%Mg 合金の変形速度による応力-ひずみ曲線の変化 ($T=50^{\circ}\text{C}$)⁴⁾
($V=10^{-4}/\text{s} \sim 1.5 \times 10^{-2}/\text{s}$)

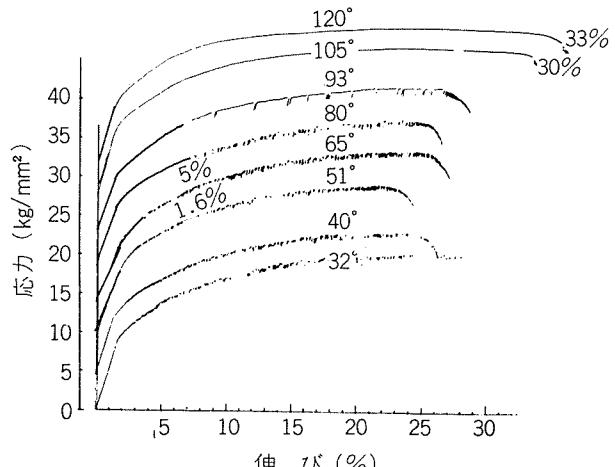


図19 Al-2.5%Mg 合金の変形温度による応力-ひずみ線図³⁾ (変形速度 $V=1.2 \times 10^{-2}/\text{s}$)

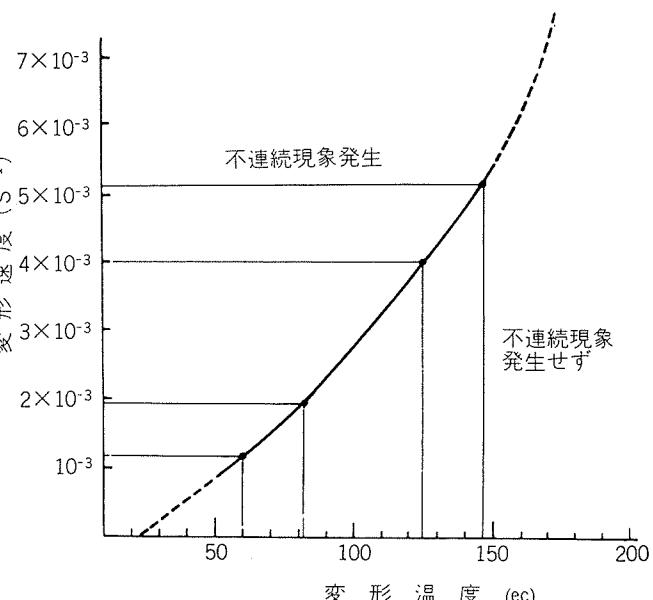


図20 Al-5%Mg 合金の不連続変形現象の発生領域³⁾

7. 深絞り成形品の表面問題

深絞り成形の際、生ずる表面問題のうち材料に起因するものとしては肌荒れ、フローマーク、絞りしわ、ひずみ模様などがある。

7.1 肌荒れ

肌荒れはすでに述べたように結晶粒度が大きい場合に現われ、外観的には表面が梨地状になる。個々の結晶粒はお互いに異なった結晶方位をもつため、同じ応力に対しても個々の結晶の変位の方向と大きさは異なる。結晶粒が小さい場合は個々の結晶の変位量は小さいため目立たないが、結晶粒が大きくなると各結晶粒間の変位量の違いが大きくなり、材料表面に起伏が現われ、いわゆる肌荒れを呈してくれる。一般に結晶粒が $50\text{ }\mu$ 以下であればかなりの塑性変形を行なっても肌荒れを起こすことはない。

7.2 フローマーク

フローマークは深絞り成形の際、加工品の側面とくに板の圧延方向に直角な側面現われる流線状の模様である。図21にその様子を示す。フローマークは成形素板の圧延方向に平行な線が成形時の変位に応じて円弧状になったもので、これは鋳造時あるいは熱間圧延時に形成された粗大結晶が冷間圧延で纖維状に伸びされることに端を発しており、これら細長い纖維はたとえ細く再結晶しても各結晶粒はほぼ同じ結晶方位をもつため、深絞り加工時においてあたかも1つの大きな纖維のごとく変形するため、際立って見えるものである。また鋳造時のデンドライト組織が粗い場合も、

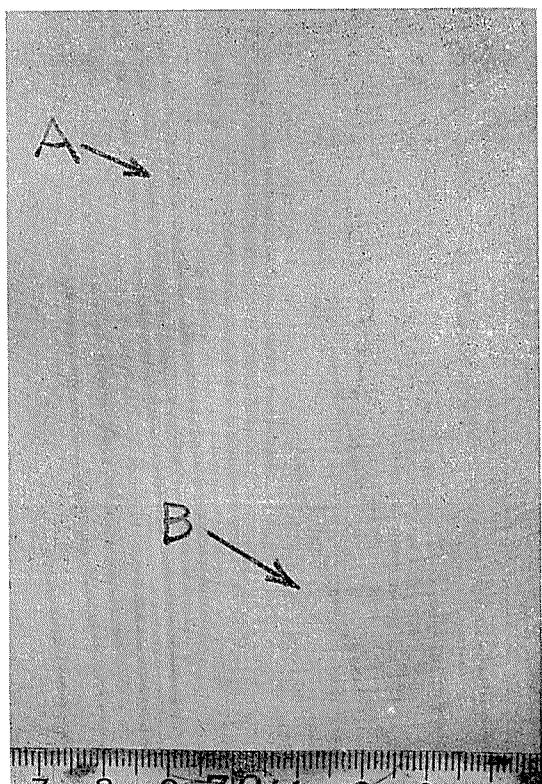


図21 深絞り成形品の絞りしわAとフローマークB

インゴットの均質化処理を行っても偏析が容易に解消せず、板に圧延されたときスジ状の組織として残り、フローマークの原因となることがある。したがってフローマークは鉄鋼の成形品によく起る Roping とか Ridging と同じ原因と考えられる。

フローマークの防止にはしたがって圧延材の製造工程を検討し、偏析が少く粗大デンドライト組織や粗大結晶粒が生じないようにする必要があるが、すでに生じたものについてはバフ研磨で除去することもできる。

7.3 絞りしわ

絞りしわは深絞り成形品の側壁に絞り方向にほぼ平行に現われる線状の起伏で、これは成形のさいに絞り方向に直角に生ずる圧縮応力のため素材が一種の座屈を起すことにより生ずるものである。これを防ぐにはしわ押さえ力を強めて圧縮応力に直角な方向に引張り力を加えることにより、縦方向の引張りひずみを積極的に大きくし横方向の圧縮ひずみが無理なく収まるようにしてやればよい。

7.4 ひずみ模様

ひずみ模様は例えば Al-Mg 系の完全軟質板をプレス加工する際、比較的低いひずみを受ける部分に現われる不均一な凹凸模様で、製品の外観を阻害することが多い。これは前述の引張り変形のさい現われる Random Mark に該当するもので、したがって軽く skin pass ロールした素材を用いればよい。

ひずみ模様としてはこの外に成形加工度の高い部分に比較的規則性のある線状模様（カゴメ模様）として現われる場合がある。図22に Al-2.5Mg 合金板を深絞り成形のさい現われたひずみ模様を示す。ひずみ模様はブランクの半径方向に対し斜めに傾いた平行線群としてカップの周囲に沿って合計 8 個所観察される。

線状模様には A, B 2 種類あり、図23に線状模様 A, B の発生位置をブランクに展開して示す。

線状模様 A は圧延方向に対しブランクの中心より見て $20 \pm 8^\circ$ の位置にあり、線の太さが比較的弱く線の間隔も狭く交差線の見えるものもある。

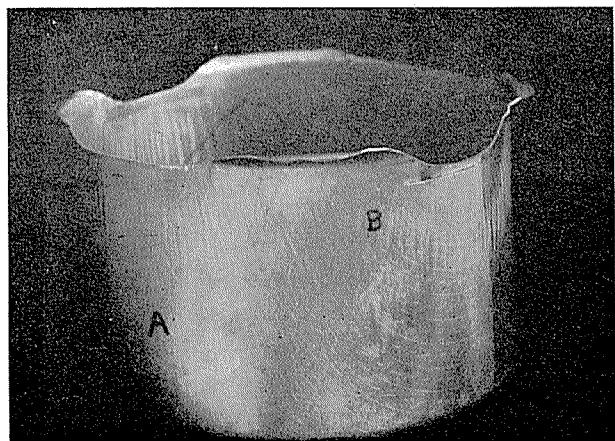


図22 5052 Scribed Circle Sheet の成形品に生じたひずみ模様 (A, B)

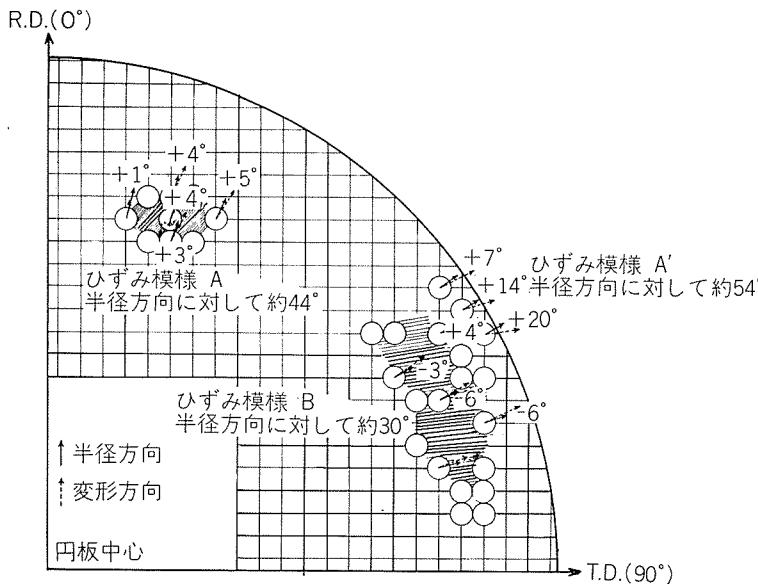


図23 線条模様A, Bの発生位置

線状模様Bは圧延方向に対しブランクの中心より見て $\pm 10^\circ$ の範囲にあり、線も太くかつ長くはっきりしており、線の間隔も大きい。

これら線条模様の現われた個所はかなりの引張りひずみを受けていると考えられるので、線条模様A, Bは単純引張りの場合に現われる Parallel Band に相当すると推測されるが、深絞り加工は2軸応力なので単純引張りとは变形条件が異なるため、これら線条模様は Parallel Band とは異なったひずみ模様とも考えられる。

図24は Scribed Circle Test により深絞り成形で現われる線条模様A, Bについて半径方向のひずみ ϵ_r と円周方向のひずみ量 ϵ_θ の測定結果を示したもので、いずれも半径方向には引張りひずみ、円周方向には圧縮ひずみを受けており、両方向のひずみ量の絶対値はほぼ等しい。同時に示した単純引張りの Parallel Band のひずみ量と比べ

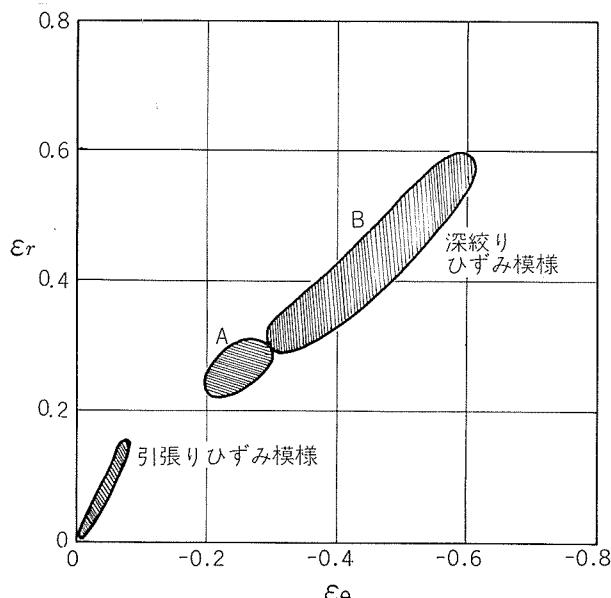


図24 Scribed Circle Test による線条模様A, Bのひずみ分布

ると弱い線条模様Aでもかなり大きいひずみ量である。

図25, 26はそれぞれ線条模様A, Bの50倍の顕微鏡写真である。上下の縦方向に走っているのが線状模様であり、図25で斜、図26で横に走っているのは圧延方向に並んだロールの筋目である。線条模様の部分で階段的な起伏をなしているように見えるが、これは結晶粒の流れが線条模様の所でついせん断を受けているためにそのように見えるに過ぎず、実際には線条模様の両側では同じ高さであり、線条部Bでも高々 $5\ \mu$ 程度盛り上っているに過ぎない。とくに線条模様Aではせん断量も小さく、線条部の盛り上がりもきわめて少くほとんど平滑である。一方単純引張りでの Parallel Band はせん断もほとんど受けておらず、ほとんど平滑であるが、このことは図24におけるそれぞれのひずみ量の大きさから考えて理解されることである。

各模様が引張り方向と成す角が Parallel Band で約 57° 、線条模様Aが約 44° 、模様Bが約 30° であるが、これは圧縮ひずみの大きさに関係しているものと思われる。

なおこれらひずみ模様の防止にはしづ押えを弱くして、側壁部での引張り変形を小さくしてやればよい方向に向う。またポンチとダイスの間隙を小さくすることも有効である。

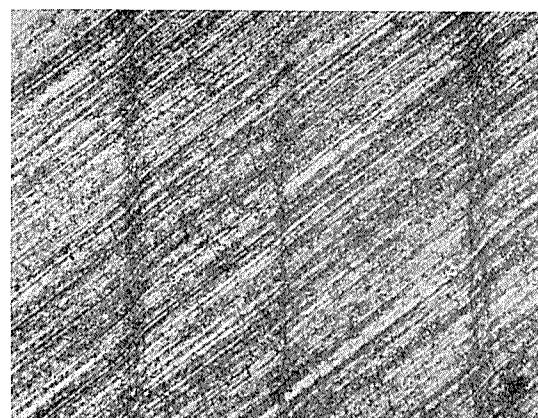


図25 線条模様A(×50)

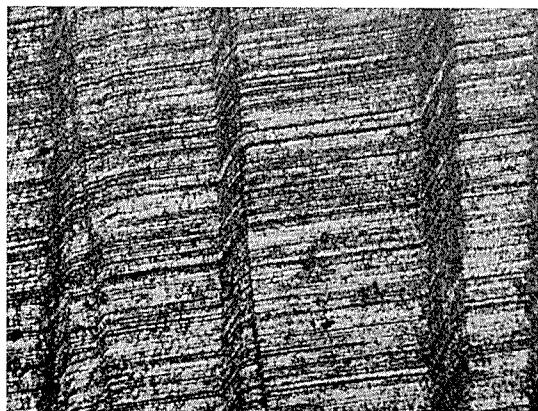


図26 線条模様B(×50)

8. おわりに

これまで述べたことは変形加工による表面の幾何学的変化が対象になっているが、物性的な観点からすると、表面問題としては塑性変形の進行と共に絶え間なく新しい表面の生ずることが最も大きな問題である。

新生表面は化学的に極めて活性であり、とくに表面が拘束変形を受ける場合には潤滑材との作用や接触対象とのマサツなどにより、内部とは化学的にも結晶学的にも異なった状態にあることが推測される。

このことは塑性加工そのものはもちろんのこと、それ以

後の工程とくに化学的あるいは電気化学的な表面処理に大きく影響するが、未だ不明な点が多くここでは問題の所在を示すだけに止めて置くこととする。

文 献

- 1) 畑栄一, 寺井士郎, 馬場義雄: 本誌, 1(1960), 4.
- 2) K. R. Van Horn : *Aluminum*, Vol 1, ASM, Ohio, (1967) 105.
- 3) J. Caisso : Rev. Met., 56(1959), 237.
- 4) J. Caisso and J. Guillot : Mem. Sci. Rev. Met., 59(1962), 395.

R

161

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

ふつ素イオンのふつ化カルシウム
としての沈殿条件

加 藤 栄

住友軽金属工業株式会社

ふつ素イオンのふつ化カルシウムとしての沈殿条件

加 藤

栄*

1. はじめに

地球化学によれば、ふつ素元素のクラーク数は 0.06～0.09(Rankama, 1950), 0.030(Mason, 1952) であり、その存在率は Mason の存在量順位表中17位に位置して、いおうの0.052そして塩素の0.031に次いで組成量となっている¹⁾。

このふつ素の自然の主な存在形態は螢石 CaF_2 , 氷晶石 $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ およびりん鉱石（確かにないが組成は $\text{CaF}\cdot\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ とされている）であるが、ふつ素を含有する鉱物はこのほかにも数多くありその数は 100 種以上に達している²⁾。

とりわけ螢石を原料とするふつ化水素酸製造工業および副産物としてりん鉱石を原料とするりん酸肥料製造工業において回収されるふつ化水素酸は、ふつ素化学工業の発展の基礎資源をなしているように思われる^{3) 4)}。

近年における無機および有機ふつ素化学とそれらふつ素化学工業の進歩はめざましく³⁾、多くの有用な物質をつくりだして今日の文化の発展に重要な役割をはたしている。しかし、かような工業をはじめふつ素化合物をとりあつかう各種工業の高度な発達に結果して、他面において化学的に最も活性なガス状ふつ素³⁾等による大気汚染⁵⁾やふつ化水素酸等による水質汚染が進行し、我が国においても水稻をはじめとする多くの植物の枯死⁶⁾や人畜に被害を与えるなどの公害問題をおこしてきている。

世界史的な規模をもって現象している公害問題に対する総合的対策の一つとして、自然のかのような汚染を防止して国民の健康を保護しつつ生活環境を保全するために、さきに公害対策基本法⁷⁾を骨子とする一連の法令が制定公布され施行されていることは周知の通りである。特に、ふつ素、ふつ化水素、ふつ化けい素は大気汚染防止法⁸⁾においてまたふつ素を含む排水は水質汚濁防止法⁹⁾においてそれぞれ有害物質のうちの一つに定められており、それらを排出する特定施設について排出基準が規定され¹⁰⁾ 特定工場に対してその遵守が義務づけられた。かかる行政措置とともに、それら特定工場はもとより各種工業においては企業の責務としてこの公害防止のために最善の技術的努力がなされるようになってきた。

ふつ化水素ガスの水に対する溶解度は大きく、したがってその吸収速度はガス側境膜抵抗によって律速されることが認められている。また、ふつ化水素酸を含む排水の処理方法としては消石灰による中和が一般的である¹¹⁾。生成

するふつ化カルシウム沈殿の溶解度は、溶解度積¹²⁾からみた場合難溶性ふつ化物塩中最も小さいように思われる。その沈殿効果は、海産生物等の感受性はふつ素イオン活量の痕跡化による無害性であるとした石尾ら¹³⁾の研究成果からも知ることができる。しかし、当量付近におけるふつ化カルシウム生成の反応速度はかなりおそいといわれている。

ここでは、かような見地からふつ化水素ガスの吸収に関して概論し、あわせて小規模溶液処理法としてさきにふつ化カルシウム沈殿の生成をその溶解度積に対比して行なった平衡論的検討結果から二、三の知見を述べることにした。

2. 関連する主な技術に関する概論 および実験条件の策定

2.1 ふつ化水素ガスの吸収

ふつ素ガスの反応に関しては、その物理化学的性質から明らかのように特別な考慮が必要である^{3) 4)}。ここでは、ふつ素ガスについてはその反応熱から推察される安全な濃度範囲に限ることにし、一般的と思われるふつ化水素ガスの吸収を主体にして環境の保全を目的とした検討をすすめることとする。

二重境膜説¹⁴⁾によれば、物質移動操作の難易さは気相総括移動単位数 n で表わすことができる。

$$n = \frac{\int_{y_o}^{y_i} \frac{dy}{y - y_i}}{G} = \frac{K_g a \pi}{G} \cdot l \quad (1)$$

ここに、 y_i および y_o は充てん塔入口および出口の被吸収ガスのモル分率,

y は塔頂から h の距離のところの被吸収ガスのモル分率,
 y_i は h の距離における被吸収ガスと吸収液の接触面における液相中被吸収ガスの平衡濃度モル分率,

$K_g a$ はガス境膜基準の容量係数 (K_g はガス境膜の物質移動係数, a は充てん塔の単位体積内におけるガス-液間の接触面積),

G は中性ガスの通過速度, および

l は塔の全長である。

吸収液中の被吸収ガス濃度が小さくて無視できるすると, y_i は

$$n = \frac{\int_{y_o}^{y_i} \frac{dy}{y}}{G} = \ln \frac{y_i}{y_o} \quad (2)$$

また、吸収効率 E は

$$E (\%) = \frac{y_i - y_o}{y_i} \times 100 \quad (3)$$

*研究部

それゆえ、気相総括移動単位数と吸収効率は次のように結ばれる。

$$n = \ln \left(\frac{1}{1 - E/100} \right) \quad (4)$$

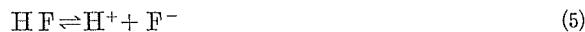
吸収効率99%では $n=4.6$ となる。もとより充てん高さはこの n の大きさに比例する。

いま、ふっ化水素ガスの除去に関してその吸収のガス側膜抵抗説にしたがい上記の条件があてはまるためには、吸収溶液中ふっ化水素の蒸気圧が無視できるように水酸化ナトリウム溶液または多量の水（水200molに対するふっ化水素の溶解熱 ΔH は -11.5kcal/mol ¹⁵⁾ を用いるかもしくは石灰水等により難溶性塩とすることなどによって、液相中ふっ素イオンおよびふっ化水素が常に無視できる濃度に推進されなければならない。

また、これらの吸収法による吸収溶液に関して、ふっ化水素の溶存状態およびその沈殿処理によるふっ素イオン活量の変化は、水溶液において以下のように推論される。

2.2 ふっ化水素酸溶液の解離

酸性ふっ化物溶液中会合分子 $(HF)_2$ の存在を示した報告がなされているが¹⁶⁾、ふっ化水素酸溶液中に溶存する化学種は HF 、 H^+ 、 F^- 、および HF_2^- のみでこれらは次の平衡にあるものと考えられている。



質量作用則により、式(5)および(6)の解離定数は次のように与えられている。

$$K_1 = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.2 \times 10^{-4} \text{ (室温)}^{17)} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[HF][F^-]}{[HF_2^-]} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ (25°C)}^{18)} \quad (8)$$

希ふっ化水素酸溶液では生成定数の大きさから式(8)の平衡を考慮から除外できると仮定すると¹⁷⁾、一塩基酸としてのふっ化水素酸の解離度 α 、非解離度 ρ および滴定度 α_t はそれぞれ近似解としての次式によって求められる。

$$\alpha = \alpha_t = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_1}} \quad (9)$$

$$\rho = 1 - \alpha \quad (10)$$

図1は、溶液のイオン強度を0に仮定して¹⁹⁾、ふっ化水素酸の解離度をpHの関数として求め作図したものである。図1からふっ化水素酸のイオン化はpH5以上の溶液においてほぼ100%とみなしてよいことが示される。

2.3 ふっ化カルシウムの溶解度積

アルカリ土類金属のふっ化物は、イオン間に配位結合を生じた積合体であって表1²⁰⁾に示したように物理化学的に類似した性質をもち、他のハロゲン化物と異なって水にはきわめて難溶性である。

これらのふっ化物の性質は、定性的には元素中最も強いふっ素元素の電気陰性度²¹⁾から考察することができる。

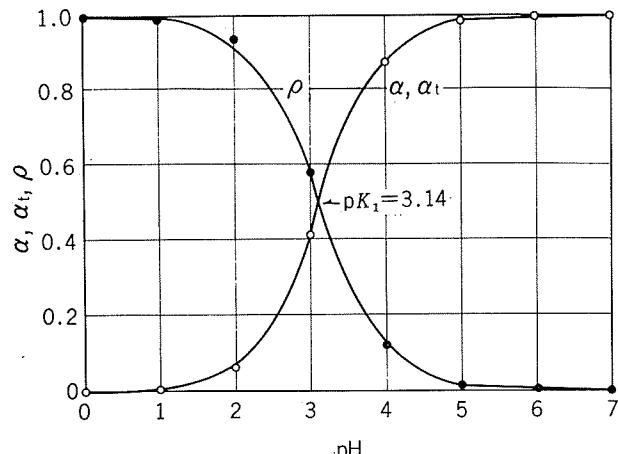


図1 ふっ化水素酸溶液の解離度 α 、滴定度 α_t および非解離度 ρ 曲線

表1 おもなアルカリ土類金属の物理化学的性質²⁰⁾

化合物の化學式	融点 (°C)	沸点 (°C)	生成熱・固体 (kcal/mol)	水への溶解度 (g/l)
CaF ₂	1360	2451	289.4	0.016 (18°C)
SrF ₂	1190	2460	289.3	0.12 (27°C)
BaF ₂	1280	2137	285.2	1.61 (25°C)

また、一般に難溶性塩の積合体には共通イオン効果により錯塩を生じるものが多いが、アルカリ土類金属のふっ化物については知られていないようと思われる。

沈殿の析出速度ととける速度が平衡に達している難溶性塩の飽和溶液では、解離して溶存するイオンの活量の相乗積として定義されている溶解度積 K_{sp} は塩に固有な定数として与えられる。ふっ化カルシウムに関しては次式のように表わされる。

$$K_{sp} = \alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha^2_{F^-} \quad (11)$$

ここに、 $\alpha_{Ca^{2+}}$ および α_{F^-} はカルシウムイオンおよびふっ素イオンの活量である。

溶解度積は熱力学的関係によって絶対温度に関係している。温度に関する依存性は次式によって表わされ、溶解度積の対数は絶対温度に逆比例する。

$$\Delta G^\circ = -|z|FE^\circ = -RT\ln K_{sp} \quad (12)$$

ここに、 ΔG° は Gibbs の自由エネルギー、

z はイオン価、

F は Faraday 定数、

E° は標準単極電位、

R は気体定数、および

T は絶対温度、である。

ふっ化カルシウムの溶解度積としては、 1.7×10^{-10} (25°C)²²⁾、 3.9×10^{-11} ²²⁾、 3.4×10^{-11} (18°C)²³⁾、 3.2×10^{-11} (室温)¹²⁾ が与えられている。いま、 $K_{sp}=3.2 \times 10^{-11}$ を用いてふっ素イオン濃度を求めると、 $F^- = 8\text{ppm}$ となる。それゆえ、溶解度積からみたふっ素イオンのふっ化カ

ルシウムとしての沈殿は、共通イオン効果により $a_{\text{Ca}^{2+}}$ を大きくとることによってさらに定量的なものとなる。しかし、その平衡到達速度に関しては、速度論的検討にまたねばならない。

また、共沈殿効果を利用する方法²⁴⁾は、マクロ組成としての沈殿とミクロ組成としてのふっ化カルシウム沈殿が同種の結晶系にある場合に非常に有効となろう。そこで、結晶系を異にするが、マクロ組成の硫酸カルシウム沈殿中にミクロ組成のふっ化カルシウム沈殿が均一に分配されるものと仮定して共沈殿効果を推論すると、同質化学種の均質分配係数 D は

$$D = \frac{(K_{\text{sp}})_{\text{SO}_4\text{Ca}}}{(K_{\text{sp}})_{\text{F}_2\text{Ca}}} = \frac{6.1 \times 10^{-5}}{3.2 \times 10^{-11}} = 1.9 \times 10^6 \quad (13)$$

ゆえに、共沈殿効果は次のように書き表わすことができる。

$$\left(\frac{[\text{F}^-]_{\text{ppt}}}{[\text{F}^-]_{\text{soln}}} \right)^2 = D \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ppt}}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{soln}}} \quad (14)$$

ここに、添字 ppt は沈殿中濃度をまた soln は溶液中濃度を意味する。

3. ふっ素イオンのふっ化カルシウムとしての沈殿条件

3.1 主な試薬と装置

3.1.1 試薬

0.1 M 塩化ナトリウム溶液

0.1 M 標準ふっ化ナトリウム溶液 (1.9 mg F⁻/mL) :

この標準溶液はポリエチレン容器に入れて用いた。

0.1 M 酢酸カルシウム溶液：酸化カルシウム 5.6 g をはかりとり、水少量を加え、酢酸を滴加して溶解したのち、水で 1 L にうすめて 0.1 M 溶液を調製した。カルシウムの濃度は原子吸光光度法により測定して求めた。

0.1 M 硝酸アルミニウム溶液：金属アルミニウム（純度 99.9%）2.7 g をはかりとり、塩酸 (1 + 1) を加えて加熱溶解したのちひき続き加熱してシロップ状に濃縮した。次に硝酸 (1 + 1) 約 100 mL を加え、ふたたびシロップ状に加熱濃縮した。この操作をさらに 1 回くりかえして塩酸を除去したのち、少量の水を加えて塩を加温溶解し水で正しく 1 L にうすめて調製した。

緩衝溶液：塩化ナトリウム 58 g とクエン酸ナトリウム 10 g を水約 500 mL に溶解し、冰酢酸 50 mL を加えたのち、5 N 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 5.5 に調節し、水で 1 L にうすめて調製した。

0.1 M 硫酸ナトリウム溶液

0.1 M 亜硫酸ナトリウム溶液

3.1.2 装置

日立一堀場 pH メータ M-3型

オリオンデジタルイオンメータ 801 型にオリオンふっ素イオン電極 94-09 型およびオリオン参考電極 90-01 型を接続して用いた。

3.2 実験方法

(1) ポリエチレンビーカに 0.1 M 塩化ナトリウム溶液 10 mL と 0.1 M 標準ふっ化ナトリウム溶液 10 mL および水 30 mL を加えてかきませる。

(2) つぎに、0.1 M 酢酸カルシウム溶液 10 mL を加え、pH を調節したのち、水でうすめて全容を 100 mL としよくかきませる。

(3) 1 時間静置したのち、上澄液を乾燥ロ紙 (No. 5 C) を用いてこしわけ、ただちにロ液を 25°C に調節してふっ素イオン活量をふっ素イオン電極をとりつけたイオンメータにより測定する。

なお、ふっ素イオン活量の大きい検液に対しては、検液の一定量を分取し緩衝溶液でうすめて測定した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 ふっ素イオン電極の選択性

さきに図 1 に示したふっ化水素酸の解離度曲線にもとづいて、ふっ素イオン電極によるふっ素イオン活量の測定における pH の影響を検討した。実験結果を図 2 に示した。

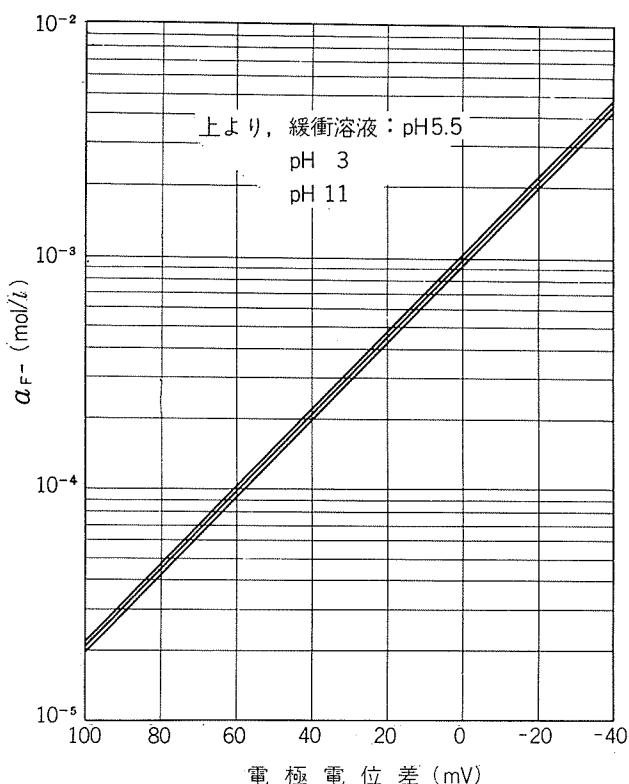


図 2 ふっ素イオン電極電位差とふっ素イオン活量 a_{F^-} の関係

図 2 から明らかなように、ふっ素イオン活量 1 decadeあたりの起電力変化は理論値 $2.303 RT/nF$ に一致し、傾斜は $59.2 \text{ mV/paF}^- \text{ unit}$ を与えた。また、電極に規定された pH 5.5 に対して pH 3 (酢酸で調節) および pH 11 (水

酸化ナトリウム溶液で調節)の三溶液系におけるふっ素イオン電極電位差(mV)とふっ素イオン活量の関係線は、本実験に対して許容し得る誤差範囲内で一致した。

3.3.2 ふっ化カルシウムの沈殿条件

(1) pHについて

塩酸一水酸化ナトリウム系溶液および酢酸一水酸化ナトリウム系溶液を用いて、ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼすpHの影響を検討した。結果の一例を表2に示した。

表2 ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼすpHの影響

pH	溶液系*		残存したふっ素イオンの活量(ppm)
	酢酸一水酸化ナトリウム	塩酸一水酸化ナトリウム	
2.0	—	104	
2.5	21, 23	—	
3.0	11, 11	76, 83	
3.5	28, 18	—	
4.0	59, 43	76, 71	
5.0	42, 37	78, 82	
6.0	69	74	
7.0	74	87, 81	
8.0	68	78	
9.0	42	48, 43	

*各溶液の組成(添加形): $[F^-] = 0.01\text{mol/l}$, $[Ca^{2+}] = 0.01\text{mol/l}$, $I = 0.01$

酢酸溶液系でpH3の溶液における沈殿分離が最も良好であり、この溶液における未反応ふっ素イオン活量は11ppm付近に減じた。(注1)

(注1) ふっ素イオン活量 a_{F^-} と濃度 $[F^-]$ は、 $a_{F^-} = [F^-] \cdot f_{F^-}$ の関係で結ばれる。ここに活量係数 f_{F^-} は、溶液のイオン強度 I が与えられるとき、Debye-Hückel式から求められる。Kielland¹⁹⁾により、 I が 0.1 のとき f_{F^-} は 0.76, 0.01のとき0.900および0.005のとき0.926が与えられている。実験溶液のイオン強度は0.01、またふっ素イオン活量測定検液はすべて緩衝溶液の添加量をイオン強度 0.1 になる条件で行なわれた。これら検液のふっ素イオン活量測定値はごく小さい範囲にあるので、以下では $a_{F^-} = [F^-]$ と近似して便宜上 ppm で表わすこととした。

(2) 液温と静置時間について

酢酸で調節したpH3の溶液を用いて室温と90°Cの二つの温度で操作し、ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼす液温と静置時間の影響を検討した。結果の一例を表3に示した。

表3 ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼす液温と静置時間の影響

液温(°C)	静置時間(hr)						
	<0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
残存したふっ素イオンの活量(ppm)							
室温	{	18	13	12	16	14	13
	{	—	23	15	13	—	—
90	{	47	22	23	23	20	21
	{	59	25	—	—	—	—

(注)溶液の組成(添加形)とpH: $[F^-] = 0.01\text{mol/l}$, $[Ca^{2+}] = 0.01\text{mol/l}$, $I = 0.01$, pH3

2.3節でのべたように溶解度積に関する温度効果から、ふっ素イオンの沈殿分離は室温のほうが良好であった。また、沈殿生成反応は30分以内の比較的短い時間で平衡に達するようであった。しかし、これに関する温度効果を明らかにするためには、速度論的に検討する必要があった。

(3) カルシウムイオン濃度について

酢酸で調節したpH3の溶液において、ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼすカルシウムイオン濃度の影響を検討した。結果を表4に示した。

表4 ふっ化カルシウム沈殿の生成におよぼすモル濃度比: $[Ca^{2+}]/[F^-]$ の影響

液温 (°C)	モル濃度比: $[Ca^{2+}]/[F^-]$				
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
残存したふっ素イオンの活量(ppm)					
25	30	14	13	10	11
28	—	13	10	11	10

(注)溶液の組成(添加形): $[F^-] = 0.01\text{mol/l}$, $[Ca^{2+}] = 0.005\sim 0.030\text{mol/l}$, $I = 0.01$, pH3

定量的にふっ化カルシウムとして沈殿させるためには、 $[Ca^{2+}]/[F^-] > 1$ を満たす必要があった。この条件は、平衡溶解度を比較基準とするとき、化学量論的に式(1)で示された反応次数と比較して大きく異なる反応次数を与えることになる。

(4) 共沈殿について

(4.1) 硫酸イオンの共存

3.2節の実験方法の操作(1)で、0.1M硫酸ナトリウム溶液10mLを添加し、操作(2)における0.1M酢酸カルシウム溶液の添加量を20mLとして検討した。結果を図3に示した。

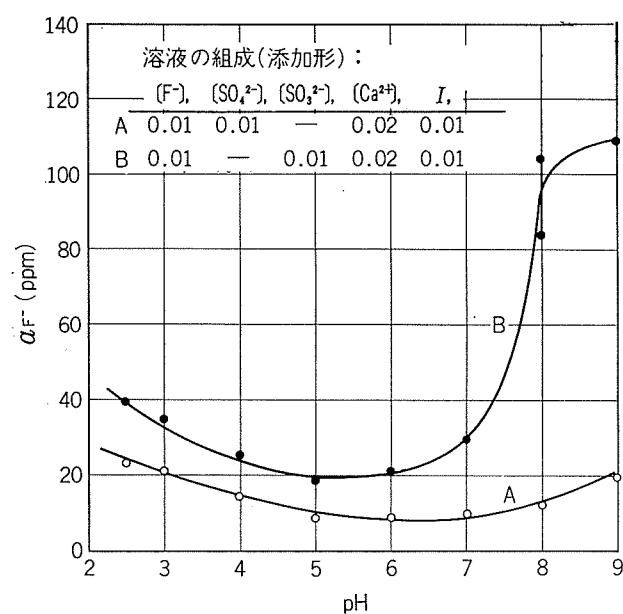


図3 硫酸カルシウムおよび亜硫酸カルシウムとの共沈殿によるふっ化カルシウム沈殿の生成とpH

マクロ成分的な硫酸イオン濃度を範囲していないにもかかわらず、pH4~8においてふっ化カルシウムの良好な共沈殿効果が認められ、残存するふっ素イオン活量は14ppmを越えなかった。

(4.2) 亜硫酸イオンの共存

亜硫酸ナトリウム溶液を添加してふっ化カルシウムの沈殿生成におよぼす共沈殿効果を、(4.1)項と同様な操作条件により検討した。結果を図3に併記して示した。

亜硫酸イオンは、pH3~9にわたって、ふっ化カルシウムの定量的な沈殿生成を妨害した。

(4.3) アルミニウムイオンの共存

3.2節の実験方法の操作(2)で、さらに硝酸アルミニウム溶液の各種液量を加えてそのふっ化物生成によるふっ素イオンの除去効果を、ふっ化カルシウムとの共沈殿によって、pHの関数として検討した。結果を図4に示した。

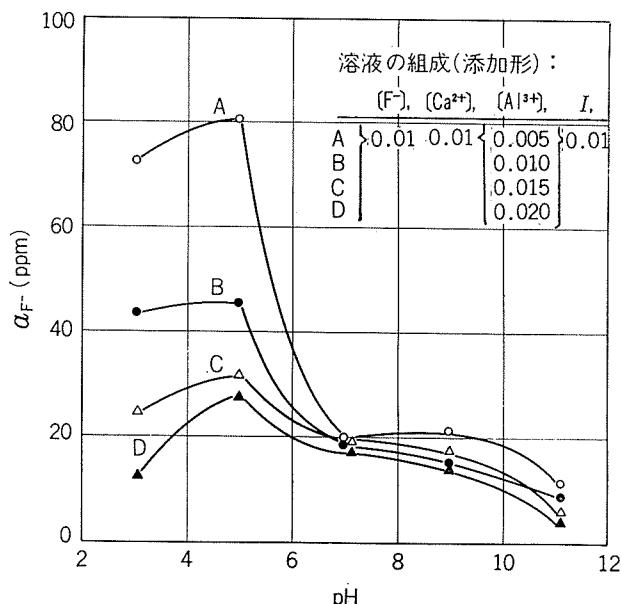


図4 ふっ素イオンのカルシウムおよびアルミニウム塩としての共沈殿一錯イオン化効果とpH(塩酸一水酸化ナトリウム溶液系)

図4に示したふっ素イオン活量測定値からみたふっ素イオンの沈殿効果は、さきに述べたアルミニウムの難溶性ふっ化物および錯イオン AlF_6^{3-} 等の電極に不感応な錯イオン生成を含めたものとして考慮しなければならない。

アルミニウムによる共沈殿効果は、pH3~7の溶液ではアルミニウムイオン濃度が高いほど大きく認められた。また、pH7~11の溶液では小濃度のアルミニウムイオンの溶解によってさらに大きい効果が認められた。この効果は特にpH11付近において大きく、残存ふっ素イオン活量は実験溶液中最小値をとるとき4.5ppmであった。

3.4 実験結果のまとめ

ふっ素イオンのふっ化カルシウムとしての沈殿条件をその溶解度積に対比して平衡論的立場から検討した。実験結果を以下に要約した。

3.4.1 ふっ化カルシウムの沈殿条件

(1) pH3(酢酸酸性), $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-] \geq 1$, 室温, 反応1時間後の条件において、ふっ素イオン活量は11ppmに減じた。

(2) 塩酸一塩化ナトリウム系のpH2~9の溶液からは、ふっ化カルシウムとして定量的に沈殿することができなかった。

(3) 硫酸イオンは $[\text{F}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Ca}^{2+}] = 1:1:2$, pH4~8において良好な共沈殿効果を与える、ふっ素イオン活量は14ppmを越えなかった。

(4) 亜硫酸イオンは $[\text{F}^-]:[\text{SO}_3^{2-}]:[\text{Ca}^{2+}] = 1:1:2$, pH3~9において、ふっ化カルシウムの生成を妨害した。

(5) アルミニウムイオンは $\text{pH} < 7$, 添加濃度比 $[\text{F}^-]:[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}] = 1:1:2$, および $\text{pH} > 7$, $[\text{F}^-]:[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}] = 1:1:0.5$ の条件において、良好な共沈殿効果を与えた。pH11におけるふっ素イオン活量の最小値は4.5ppmであった。

3.4.2 ふっ化カルシウム沈殿がその溶解度積に対する偏差を生ずる要因に関しては、実験範囲の平衡論的検討結果からは説明することができなかった。

4. あとがき

環境の保全を目的とした研究成果のうちから、本報ではふっ化水素酸を含有する小規模排液処理を対象として、これに関連する一、二の主な技術について概論するとともに、さきにふっ素イオンのふっ化カルシウムとしての沈殿条件をその溶解度積に対比して行なった平衡論的検討結果から一、二の知見をとりまとめた。

文 献

- 日本化学会編：化学便覧、丸善、東京、(1958), 1967.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie : 8 Auflage ; Fluor, Ergänzungsband, (1959).
- 例えば、日本化学会：工業化学雑誌, 65(1962), 1141(ふっ素化学シンポジウム)；舟阪渡：化学と工業, 15(1962), 864.
- 舟阪渡編：弗素化学、南江堂、東京、(1968).
- 例えば、R.J. Thompson, T.B. McMullen and G.B. Morgan : J. Air Poll. Control Assoc., 21(1971), 484.
- 例えば、山添文雄：日本土壤肥料学雑誌, 32(1961), 284；農業技術研究所報告, B第12号(1962), 1；浅川照彦：大気汚染, 1(1965), 195.
- 法律第132号、公害対策基本法、昭和45年12月25日.
- 法律第88号、大気汚染防止法、昭和46年5月31日.
- 法律第88号、水質汚濁防止法、昭和46年5月30日.

- 10) 厚生省・通商産業省令第1号, 大気汚染防止法施行規則(別表第3), 昭和46年6月22日; 総理府令第39号, 排水基準を定める総理府令(別表第2), 昭和46年7月1日.
- 11) 例えば, 中川正男, 村主昭治: 工業化学雑誌, **62**(1959), 351; 公害防止コンサルタント: 公害防止技術実用便覧, 産公, 東京, (1966), 188; 浅野静夫, 脇浩一: アル, №74(1972), 54.
- 12) F.P. Treadwell and W.T. Hall: *Analytical Chemistry*, vol.1, 9th ed., (1959), 21.
- 13) 石尾真弥, 中川久機: Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, **37**(1971), 98; **37**(1971), 105.
- 14) 亀井三郎編: 新版化学機械の理論と計算, 産業図書, 東京, (1958), 712.
- 15) 日本化学会編: 化学便覧, 丸善, 東京, (1958), 712.
- 16) L.J. Warren: *Anal. Chim. Acta*, **53**(1971), 199.
- 17) F.P. Treadwell and W.T. Hall: *Analytical Chemistry*, vol.1, 9th ed., (1959), 435.
- 18) 舟阪渡編: 弗素化学, 南江堂, 東京, (1968), 43.
- 19) J. Kielland: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1937), 1675.
- 20) 日本化学会編: 化学便覧, 丸善, 東京, (1958), 139; 730.
- 21) 小泉正夫訳: 化学結合論, 共立出版, 東京, (1946), 70.
- 22) W.M. Latimer: *The Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solutions*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., N.J. (1952), 318.
- 23) 日本化学会編: 化学便覧, 丸善, 東京, (1958), 639.
- 24) L.M. Henderson and F.C. Kracek: *J. Am. Chem. Soc.*, **49**(1927), 738.

R

162

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

日本ライン下り用アルミニウム 合金製観光船

竹内勝治
福井利安
西村嘉彦

住友軽金属工業株式会社

日本ライン下り用アルミニウム合金製観光船

竹内勝治* 福井利安** 西村嘉彦***

1. はじめに

木曽川の今渡より犬山に至る「日本ライン」は周辺の「明治村」や「犬山ラインパーク」などと共に観光地として有名であり、毎年100万人近い観光客が訪れて所要時間1時間半余にわたる日本ライン下りの景勝とスリルを楽しんでいる。これに使用されている木造船は長さ12~13m、最大幅1.5~2.0mの大きさで、乗員数は乗客30名と船頭3名、計33名である。この木造船の耐用寿命は8年間が目標で、その間補修などに相当の経費を必要としている。また、この船は犬山まで川下り後、川幅との関係から上流の今渡の乗船場までトラックで陸送されるのが特徴である。

一昨年、名鉄遊船株式会社でこの木造船を大型化して乗客定員数を50人とし、かつ乗客に対する船頭の数を相対的に減少させて人件費を節減するとともに陸送費の軽減をはかることを目的としてアルミニウム合金製観光船の使用が検討された。もちろん、耐用年数、強度、軽量性などが考慮されたことはいうまでもない。本報告はこのアルミニウム合金製観光船について、設計施工その他についてまとめたものであり、現在10隻使用されて好評を博している。

図1に就航中の本観光船の遠景を示す。

2. 設 計

2.1 船体仕様

図2にアルミニウム合金製観光船の形状と概略寸法、図3に同上A-A断面の詳細を示す。

船体はアルミニウム合金 A5083-H32 板材と押出形材(F材)を使用し、全溶接構造とした。推進機関としては、18馬力船外機1基を設けるとともに櫂による推進も合わせて使用できるようにするのが条件である。また、船は小型船舶としての関係法規に適合し、海運局の検査を受け、救命設備は第5種船として必要なものを備えている。

全長	14.10m
幅	2.30m
深さ	0.70m
総トン数	4.97ton
満載排水量	0.30m
船体重量	1.55ton
乗員数	船員 2~3名 旅客 椅子席48名、立席2名 計 52名

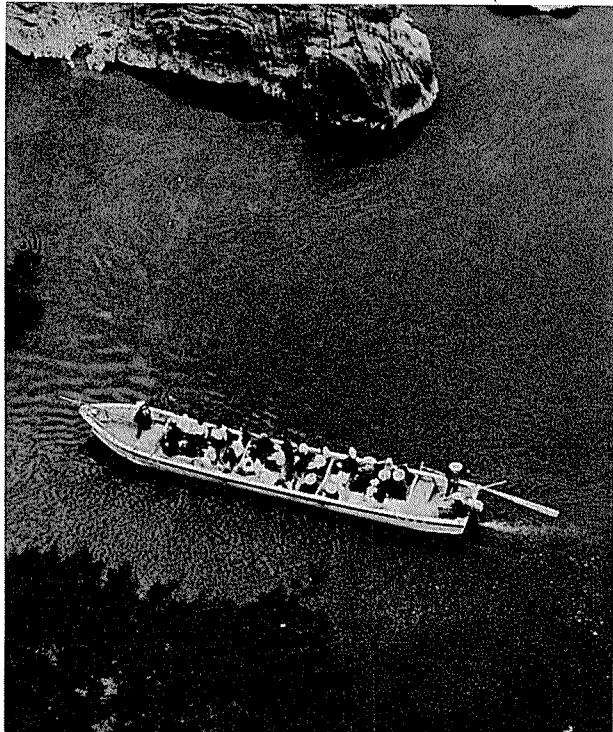


図1 日本ライン下り就航中のアルミニウム合金製観光船

主機関 エビンルード手動式船外機
18HP 1基

2.2 設計

本船の設計は、船舶局首席船舶検査官による「軽構造船暫定基準」に準じた。航行区域による条件は平水(河川)とした。

2.2.1 設計外力

1) 縦曲げモーメント

船体中央部における縦曲げモーメント M は(1)式による。

$$M = C \cdot W \cdot L = 4.69 \text{ ton-m} \quad (1)$$

ここで、 C : 航行水域による係数、平水区域0.072

W : 満載排水量、4.62ton

L : 船の長さ、14.1m

2) 船底外板の受ける水圧

船底外板の受ける水圧 P_1 は(2)式による。

$$P_1 = K \left(\frac{V^2}{1000} + C \frac{W}{L \cdot B_c} \right) = 0.504 \text{ kg/cm}^2 \quad (2)$$

ここで K : 船底勾配による修正係数

本船の場合、 $K = 1$

V : 船の最大速力、6ノット

B_c : 船の幅の最も広い部分におけるチャイン幅・本船の場合2.1m

C : 航行水域による係数、平水区域3

*開発部兼研究部 工学博士

**研究部

***開発部兼研究部

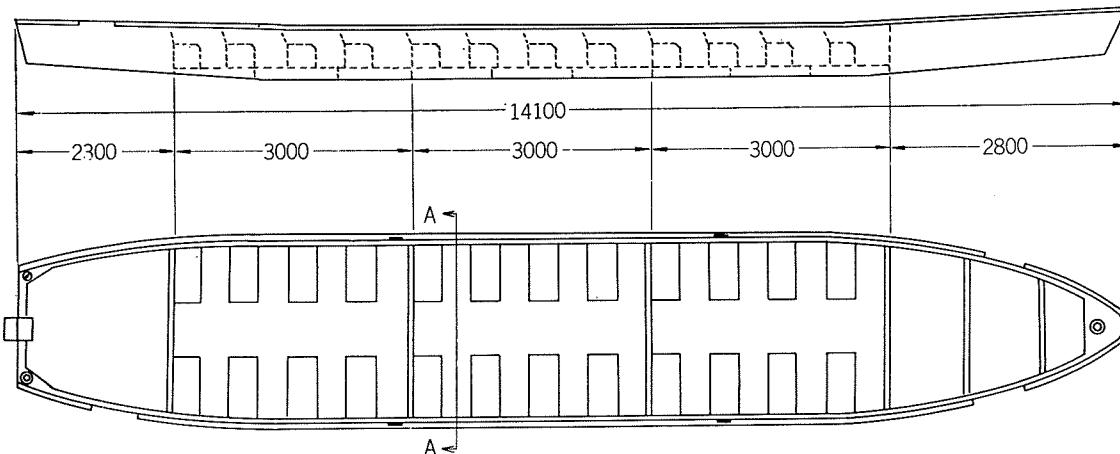


図2 日本ライン下りアルミニウム合金製観光船の形状および概略寸法

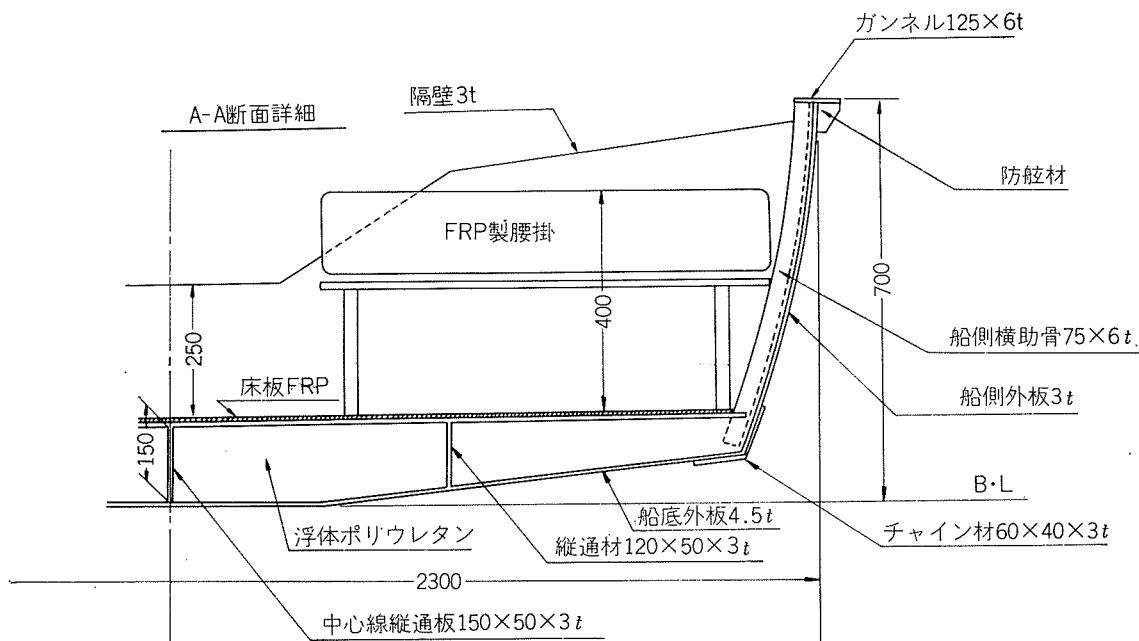


図3 A—A断面詳細

3) 上甲板の受ける水圧

上甲板の受ける水圧 P_2 は(3)式による。

$$P_2 = 0.035(0.02L + 0.76) = 0.0364 \text{ kg/cm}^2 \quad (3)$$

4) 船側外板の受ける水圧

船側外板の受ける水圧 P_3 は(4)式による。

$$P_3 = (P_1 + P_2)/2 = 0.270 \text{ kg/cm}^2 \quad (4)$$

2.2.2 船底および船側構造

1) 船底外板の板厚

船底外板の板厚 t_1 は(5)式による。

$$\begin{aligned} t_1 &= S\sqrt{\frac{\sigma_r}{E}}(169 - 31.6\sqrt{32.8 - 104.3\varepsilon_1}) \\ &= 3.84 \text{ mm} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで S : 縦助骨材の心距 0.6m

σ_r : 使用材料の耐力 17kg/mm²

E : 使用材料のヤング率 7200kg/mm²

ε_1 : 係数, $\varepsilon_1 = 2 \times 0.012P_1E/\sigma_r^2 = 0.3012$

以上の結果から船底外板の板厚は 3.84mm 以上であればよい訳であるが、より安全を見込んで 4.5mm とした。

2) 船側外板の板厚

船側外板の板厚 t_2 は(6)式による。

$$\begin{aligned} t_2 &= S\sqrt{\frac{\sigma_r}{E}}(169 - 31.6\sqrt{32.8 - 104.3\varepsilon_2}) \\ &= 1.24 \text{ mm} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで ε_2 : 係数, $\varepsilon_2 = 2 \times 0.012P_3E/\sigma_r^2 = 0.1615$

(6)式より船側外板は、1.24mm 以上でよいが、溶接作業性を考慮して 3mm とした。

3) 船底縦肋骨およびその塑性断面係数

船底縦肋骨は船底中央部および中央部から両側端部へ 0.55m の位置に各 1 本、計 3 本使用する。この船底縦肋骨の塑性断面係数 z_1 は、(7)式から算出し、その値以上となるような形状部材を使用する。

$$z_1 = C \cdot P_1 \cdot S \cdot l^2 = 14.95 \text{ cm}^3 \quad (7)$$

ここで C : 定数, $C = 1250/\sigma_r = 74$

σ_r : 使用材料の耐力, 17kg/mm^2

S : 縦肋骨の心距 0.55m

l : 互に接する肋板間のスパン 1m

本船に採用した縦肋骨は船底中央部で高さ 150mm , 上部フランジ幅 50mm , 板厚 3mm であり, その塑性断面係数は 33cm^3 となって(7)式は満足される。

4) 船底肋板およびその塑性断面係数

船底肋板は船の長手方向にピッチ約 1m で, 13本使用する。この塑性断面係数 z_2 は, (8)式により算出する。

$$z_2 = \frac{1}{3} \cdot P_1 \cdot C \cdot S \cdot l^2 = 24.15\text{cm}^3 \quad (8)$$

ここで, C : 定数, $C = 1875/\sigma_r = 110.3$

S : 肋板の心距 1m

l : スパン 0.6m

本船に採用した船底肋板は, 船底縦肋骨と同一形状であり, (8)式は満足される。

5) 船側横肋骨およびその塑性断面係数

船側横肋骨は船底肋板と同一ピッチで船の長手方向に13本使用する。この塑性断面係数 Z_3 は, (9)式により算出する。

$$Z_3 = P_3 \cdot C \cdot S \cdot l^2 = 10.7\text{cm}^3 \quad (9)$$

ここで C : 定数, $C = 1875/\sigma_r = 110.3$

S : 横肋骨の心距 1m

l : チャインから上甲板船側までの距離 0.6m

本船に採用した横肋骨は断面 $75 \times 6\text{mm}$ であり, その塑性断面係数は 19cm^3 となり(9)式は満足される。

6) 隔壁板の板厚

船の長手方向にピッチ 3m で 4 個の隔壁を設けて補強部材とする。隔壁板の板厚 t_3 は(10)式により算出する。

$$t_3 = S \sqrt{\frac{\sigma_r}{E}} (31.6 \sqrt{102.8\epsilon + 73.8} - 271) \\ = 0.096 \quad (10)$$

ここで ϵ : 係数, $\epsilon = H/1000 \times E/\sigma_r^2 = 0.0249$

H : 定数, 1

S : 防撓材の心距 2.3m

(10)式および作業性を考慮して隔壁板厚は 3mm とした。

以上の計算結果から船体構造材料は, つぎのように決定した。すなわち, 船底外板, 肋板, 縦通材などは川の激流に耐える構造とし, 船側外板もこれに準じる。船底外板は板厚 4.5mm , 肋板, 船底縦通材は 3mm とし, 遊遊にフランジ曲げ加工をおこなう。船側外板は 3mm , 肋骨は 6mm , 75mm 幅としガンネル肋板に固着する。ガンネル材は板厚 6mm , 幅 125mm の押出形材を使用した。船の長手方向 4 個所に板厚 3mm の隔壁を設けて補強部材とした。船側には木製の防舷材をとりつけた。なお, 船底にはポリウレタンフォーム発泡体を注入して浮体として使用した。この上面を耐水ペニヤでおおい, さらに F.R.P. でカバーリングをおこなった。

2.2.3 船体構造と外力の検討

前項により使用材料の寸法諸元が決定され, 図 2 および 3 に示すような船体構造となる。「軽構造船暫定基準」では船体の縦曲げ強度について「次式で算定した船体の縦曲げ応力は使用材料の耐力の $1/2$ 以下の値であること」と規定している。船体の縦曲げ応力 σ は(11)式による。

$$\sigma = M/Z = 321.38\text{kg/cm}^2 \quad (11)$$

ここで M : 縦曲げモーメント, (1)式により

$$4.69\text{ton}\cdot\text{m}$$

Z : 船体中央部断面の断面係数, 1459.3cm^3

使用材料の耐力 σ_r は 1700kg/cm^2 であり, $\sigma_r/\sigma = 5.2$ となり前記規定を満足する。

その他, 船体各部の受ける水圧は 2.2.1 項で算出した値であり, 本船に使用した材料および船体構造で何等問題はない。

2.3 義装

船尾トラムソンに船外機を容易に着脱できる構造でとりつけ, 船首部両舷に各 1 個所, 船尾右舷に 1 個所櫂台を設ける。また船首 1 個所, 船尾 2 個所にロープホールを設けて船の係船に利用する。船体の中央部は客席とし, 48人分の 2 人掛け F.R.P. 製腰掛 24脚を設ける。腰掛下部は救命胴衣の格納所として利用する。その他義装品として雨天時に使用するオーニング, 手動サイレンおよび船の上陸時に使用する吊上用アイプレート 4 個を備える。

3. 施工

本船の製造工程は, 大きく分けて, 材料取り(切断など), 組立て(溶接, ウレタン発泡など), および義装の 3 工程に分類されるが, 前述したように全溶接構造であるため溶接が最も重要な施工要因である。

3.1 切断および開先加工

材料の切断は, ギロチン・シャーとポータブル丸のこで行なった。切断に際しては, それぞれの機器の精度と切り代を考慮した。

開先加工は主として突合せ溶接を行なう部分に適用した。開先角度は $60\sim 90^\circ$ で, ポータブル・グラインダーおよびサンダーで行なった。なお一部, 形材のスミ肉溶接部にも, 必要に応じ開先加工を施した。

3.2 溶接

1) 前処理

溶接に先立ち, トリクレンで脱脂を行ない, その後ステンレス製のワイヤブラシで酸化皮膜を除去した。なお, とくに汚れの著しい時には, トリクレン脱脂の前にガソリンで洗浄した。

2) 溶接機器

使用した溶接機は電流容量 200A のプル型ミグ溶接機(三菱電機製), 電流容量 350A のプッシュ・プル型ミグ溶接機(三菱電機製)および電流容量 300A のティグ溶接機(大阪変圧器製)各 1 台である。

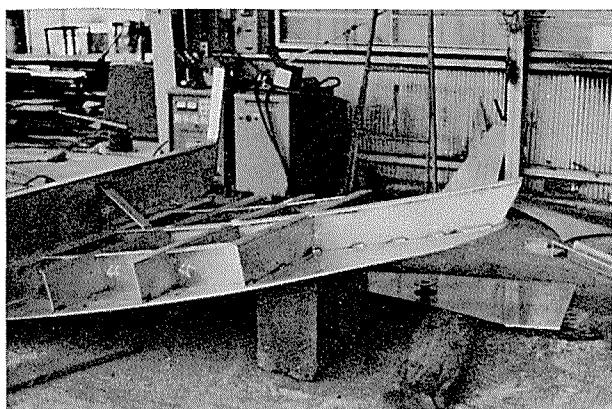


図4 船首部の船底縦肋骨および肋板の取り付け状況

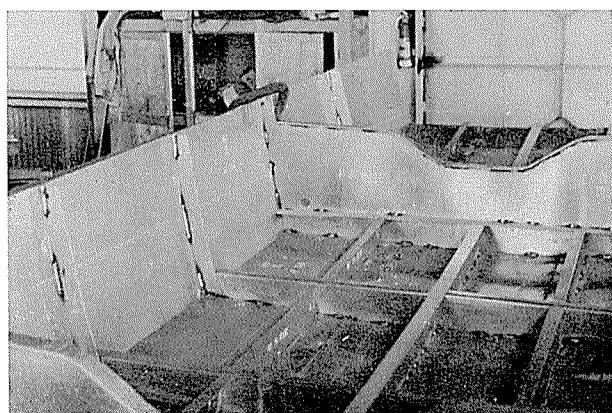


図5 船中央部の船底縦肋骨、肋板および隔壁板の取り付け状況

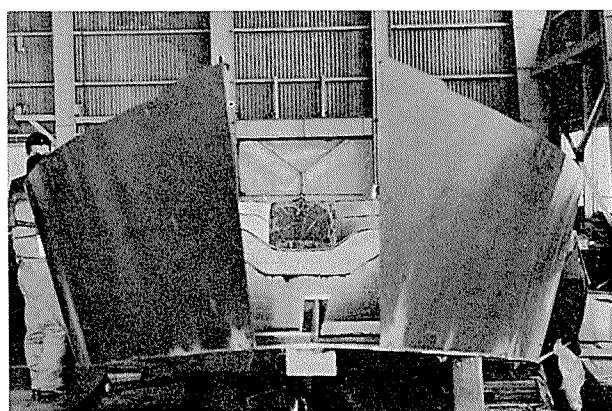


図6 船首部の船側外板の取り付け状況

外板の突合せ溶接は主としてブル型ミグ溶接機、形材の突合せおよびスミ肉溶接はプッシュ・ブル型ミグ溶接機で行なった。ティグ溶接機は主として補修溶接に使用した。

3) 溶接条件

溶接条件は、各溶接箇所でそれぞれ異なるが、3mm板の突合せ溶接部は、およそ110~140A(溶接電流)、20~22V(アーク電圧)、4.5mm板の突合せ溶接部は140~160A(溶接電流)、22~24V(アーク電圧)で行なった。前者は1パス溶接、後者は2パス溶接である。なおミグ溶接に用いた電極ワイヤはA5356WYの1.2mmφ、ティグ溶接に用いた溶接棒はA5356BYの3.2mmφである。

4) 溶接施工

船の船体構造材は前述したように船底縦通材、船底肋板、船側横肋骨、船底外板、船側外板、隔壁板およびガンネル形材であり、各部材がたがいに溶接接合される。継手の形式は、船底外板および船側外板の突合せ継手の場合を除いて、他はほとんどT継手のすみ肉溶接である。

溶接手順は、(1)縦通材と肋板、(2)縦通材と船底外板、(3)肋板、隔壁材と船底外板、(4)船底外板、(5)船側外板と船側横肋骨および船底外板、(6)肋板と船側横肋骨、(7)船側外板の船首部および船尾部と船底外板、(8)船側外板とガンネル形材、の順とした。図4、5および6にそれぞれ各工程における建造状況を示す。船側外板や船側横肋骨のようにゆるやかな曲面を有する材料の溶接には万力などの固定具を使用した。余盛はガンネル材上面のみ削除した。なお、溶接によるひずみが発生した個所についてはプレス法、加熱水冷法および中間溶接法などでひずみ取りをおこなった。

3.3 塗装

船体塗装はビニル系の塗料を使用し、アセトン洗浄、ウォッシュ・プライマで下地処理を入念におこなった後、実施した。

4. おわりに

以上名鉄遊船株式会社に納入した10隻のアルミニウム合金製観光船の概略を述べた。この船は現在名鉄遊船および観光客双方から好評を博しており、シーズンの祝祭日には1日4往復というフル稼動を続けている。

なお、この船は光洋金属株式会社を経由して南平造船株式会社にて建造したものである。おわりに種々御指導いただいた名鉄遊船株式会社、高木常務取締役および中島取締役に厚くお礼申しあげる。

R
163

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 14 No. 2 April 1973

アルミニウム合金製バス車体の 腐食について

重 永 光 治

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金製バス車体の腐食について

重 永 光 治*

1. 緒 言

本報告のアルミニウム合金製バスとは、日本自動車車体工業会・バス車体軽量化研究委員会が、最近の車両の高速化に伴う車体の軽量化および輸出振興に対する技術的基盤を確立するとともに、将来軽合金車体への一般の認識を喚起する目的で、昭和35年4月に立案試作されたものである。実際の試作にあたっては、富士重工業株式会社群馬製作所伊勢崎工場で担当され、昭和36年3月に完成した。以来約10年間、同工場の従業員の通勤に、ほとんど野ざらし状態で使用されていたものである。昭和46年7月に、同委員会より依頼を受けて、軽合金部分の確性試験を行なった。

これと同様な調査が、たまたま昭和35年10月に、富士重工業株式会社殿のご好意により試料の提供を受けて「Fuji号に使用したアルミニウム合金部品の耐候性について」という題目で本誌に報告されたことがある¹⁾。Fuji号についても上記工場にて昭和24年8月に試作され、以来約10年間、京都バスとして使用に供されたものであり、本調査の前段階的なものであった。今日では、バス車体に使用される軽合金材料としては、耐食アルミニウム合金が常識となっているが、当時は終戦後間もないことであり、Fuji号車体の大部分は鋼鉄製で、外板等の一部に、航空機用軽合金の払下げ品としてNDCあるいはESDC板が主として用いられていた。したがって、鉄鋼材料との接触部も多く、各所にかなりのガルバニック腐食も観察されていた。しかしながら、使用場所が適当であれば、優れた耐食性を示していたという報告がされている。

今回のアルミニウム合金製バスは、当時のデータも参考にし、また各車体メーカーから、適当な軽合金材料のアンケート調査も行なって、板材としては52S-O(外板曲面部)、52-1/2H(外板平面部、その他)、3S-O(内張曲面部)、3S-1/2H(内張平面部)を、形材としては61S-T6(骨格類)、63S-FまたはT5(儀装部)を主体にしたものである。これによる車体の重量軽減率は、従来の同型鋼鉄製車体の約41.5%に達成しており、耐食性もさらに良い結果を得ている。

以下、その試験結果について報告する。

2. 試 料

2.1 試料採取位置および供試材

試料は、軽合金使用の耐候性あるいは耐食性を考察し得るに足りる15個所から採取した。採取前の車体の外観を図

1に示した。採取位置と採取時の簡単な外観状況(塗装状況、形状、清潔度)および前もって報告を受けた材質名を図2および表1に示した。



図1 アルミニウム合金製バスの外観

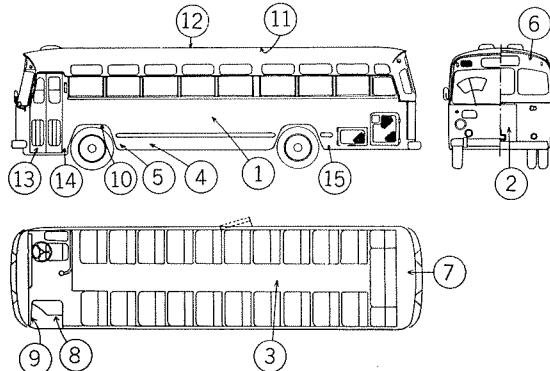


図2 試料採取位置 (注: ⑯はフェンダー内側であり
⑰は天井内板である)

2.2 表面処理状況

アルミニウム合金製バスに使用された軽合金材料の中で、61Sを除いては、少なくとも床上外板、内張り、室内部品等についても、とくに塗装等の処理を行なわなくても実用上支障のないものと思われるが、異種材料(主に鉄鋼材料)との接触電位差によるガルバニック腐食防止の見地から、^{2),4)} 天井外板の一部、パイプ類および陽極処理部品を除いては、全面的に塗装が施こされていた。

2.2.1. 前処理

(1) 軽合金材料

アルカリ処理(5%)→硝酸中和(30%) (ただし、側面外板下部に限りアロジン#1200処理)

(2) 鉄鋼材料

硫酸酸洗

*研究部

表1 試料採取位置および供試材

試料番号	採取位置	外観状態	材質
1	側面外板中央部	(表)青色, (裏)褐色塗装 板一形接觸 清浄	(板)52S-H (形)61S-T6
2	エンジンルーム扉	(表)白色, (裏)褐色塗装 单板 裏面に黒色付着物が多量	(板)52S-1/2H
3	床部	(表)黒色, (裏)褐色塗装 木片, ハードボード, ゴム材, 形材 および鉄板との接觸 ユールゲート板底に土壌が多量付着	(板)52S-1/2H (形)61S-T6
4	側面外板下部	(表)青色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面全体に土壌が膜状に固着	(板)52S-1/2H (形)61S-T6
5	前輪フェンダ後部	(表)青色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面全体に土壌が膜状に固着	(板)52S-1/2H (形)61S-T6
6	後面上部	(表)白色, (裏)褐色塗装 鉄板と接触 清浄	(板)52S-1/2H
7	エンジンルーム内板	両面に褐色塗装 鉄形材との接觸 裏面に黒色付着物がきわめて多量	(板)52S-1/2H
8	ステップ	(表)白色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面に土壌が膜状に固着	(板)52S-1/2H (形)不明
9	前扉支持部	(表)青色, (裏)褐色塗装 プラスチックとの接觸 褐色の腐食生成物が少量付着	(板)52S-1/2H
10	前輪フェンダ内側	(表)白色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面に土壌が少量付着	(板)52S-1/2H (形)不明
11	天井内板中央部	(表)白色, (裏)褐色塗装 单板 裏面全体に微細な灰色膜状付着物	(板)3S-1/2H
12	天井外板中央部	(表)無塗装, (裏)褐色塗装 板一形接觸 裏面に微細な付着物が微量	(板)52S-1/2H (形)61S-T6
13	前扉下部	(表)青色, (裏)黒色塗装 单板 裏面端部に土壌が少量固着	(板)52S-1/2H
14	前輪フェンダ前部	(表)青色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面全体に土壌が膜状に固着	(板)52S-1/2H (形)61S-T6
15	後輪フェンダ後部	(表)青色, (裏)黒色塗装 板一形接觸 裏面全体に土壌が膜状に固着	(板)52S-1/2H (形)61S-T6

2.2.2. 塗装

(1) 軽合金材料

i) 試料番号12 (表面)

無処理

ii) 試料番号11 (表面)

前処理→シンクロメートプライマ→プライマーサーフェイサ→ハイソリッドラッカ

iii) 試料番号2, 6 (表面)

前処理→ウォッシュプライマ→ジクロメートプライマ→プライマーサーフェイサ→アクリルラッカ

iv) 試料番号1, 4, 5, 9, 13, 14, 15 (表面)

前処理→シンクロメートプライマ→プライマーサーフェイサ→アクリルラッカ

v) 試料番号 1, 11, 13 (裏面)

前処理→フタル酸シャシブラック

vi) 試料番号 2, 6, 8, 12 (裏面)

前処理→シンクロメートプライマ

vii) 試料番号4, 5, 9, 10, 14, 15 (裏面)

前処理→シンクロメートプライマ→フタル酸シャシブラック→シンクロメートプライマ塗布

viii) 試料番号 3, 7 (両面) 8 (裏面), 10 (表面)

前処理→シンクロメートプライマ→フタル酸シャシブラック→シンクロメートプライマ塗布

ix) リベット (試料番号1, 6, 10)

陽極処理仕上げ

(2) 鉄鋼材料

前処理→シンクロメートプライマ→フタル酸シャシブラック

3. 調査内容

(1) 外観および腐食状況

試料の採取時と塗装を化学的に剝離した後の両面の外観状況を肉眼で観察し、写真を撮影した。腐食の認められた部分については、顕微鏡によりミクロ的の観察を行ない、必要と思われるものについては、表面拡大写真 ($\times 5$) および断面拡大写真 ($\times 100$) を撮影した。

(2) 化学成分および機械的性質

材質については、本調査の依頼と同時に報告されたが、ここでは全て成分分析を行ない、また試料の形状および寸法が機械試験上支障のないものについては、引張強さ、耐力および伸びの測定も行なって確認した。

なお、機械試験結果を示した表中に、参考に試料の厚さの測定結果も併記した。

4. 調査結果

4.1 外観および腐食状況

4.1.11 側面外板中央部 (試料番号1)

採取時の外観は、全試料中もっとも清浄であった。表面に施してあった青色塗装には、全面にチリメン状の“しわ”が発生していた。また、リベットの周辺にやや変色域が見られた。この原因としては、リベットと板材との接觸部における水分等の浸入によるすき間腐食が考えられる。しかし、きわめて軽度であり、危険性を問題にするまでに至っていないかった。裏面は全面褐色塗装で、ほぼ健全であったが、形材との接合部に剝離しきた部分が見られた。これは、接合部への塗装の密着性の悪さと、振動や水分の影響で生じたものと思われる。しかし、両面とも、塗装剝離後の観察結果からはとくに異常は認められなかった。塗装剝離後の両面の外観を図3(a)および(b)に示した。形材との接觸部の一部には、図3(c)に示したような腐食が観察された。そのほとんどは板材側に発生していたが、接觸系における電位差は無視できるので、塗装による影響が大きく、すき間腐食と考えられる。しかし、孔食の深さは0.1mm以下であり、ほとんど問題にならない。また、本試料中のリベットは、試料番号6および10とともに、かなりの悪条件下に位置していたので、代表例としてその断面調査を行なった。写真を図3(d)および(e)に示した。リベット下部および曲部の変形は、いずれも採取作業中の工具との接觸疵である。

なお、本試料（および他の2～3の試料）は、塗装剝離後の両面がかなりエッチング状をしていた。これには次の3つの原因が考えられる。

(1) 前処理工程中に生じた。

(2) 外観塗装は健全でも、野ざらしで使用しておれば水分散等が拡散し、これによって生じた。

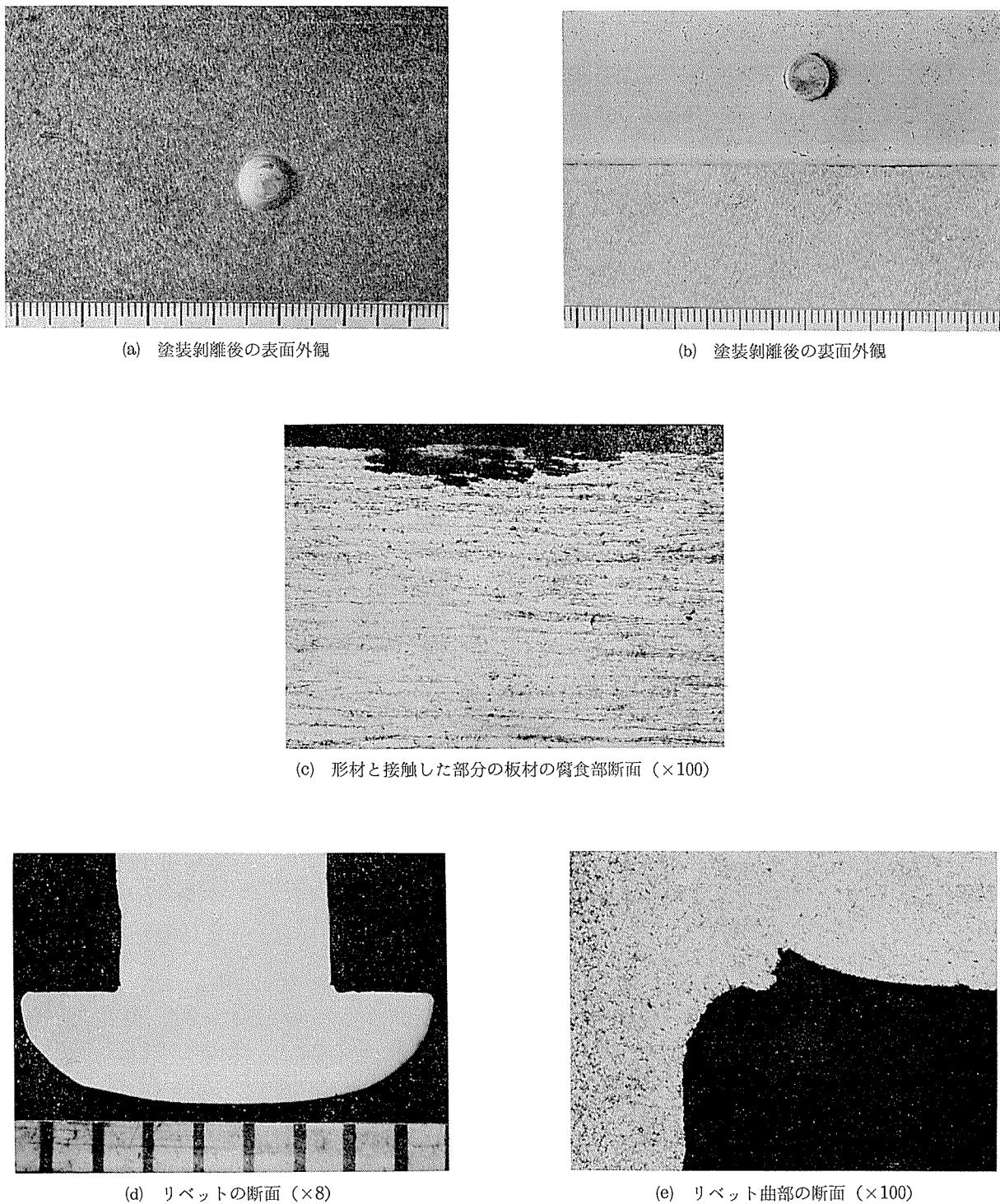


図3 側面外板中央部（試料番号1）の状況

(3) 化学的に塗装を剥離した際、剥離液により生じた。ここでは、形状および程度から推察して(3)の疑いが強い。参考に、表面荒さを測定した結果、本試料が $1.20 \mu Ha$ （平均値）、正常な板面が $0.07 \mu Ha$ であった。

4.1.2. エンジンルーム扉（試料番号2）

採取時の表面は、試料番号1と大差のない清浄度を有しており、塗装剥離後からも何ら異常な認められなかった。

しかし、採取時の裏面には、エンジンから排出されたものと思われるカーボンと油の混合物らしき多量の黒色粘着物が、全面を覆っていた。ところが、塗装剥離後の外観は、表面以上に正常であった。この理由は、黒色粘着物下の褐色塗装が健全であったことから、この種の付着物の腐食性は小さく、むしろ保護作用をしていただためであろう。したがって、これについても腐食はほとんど無視できるので、

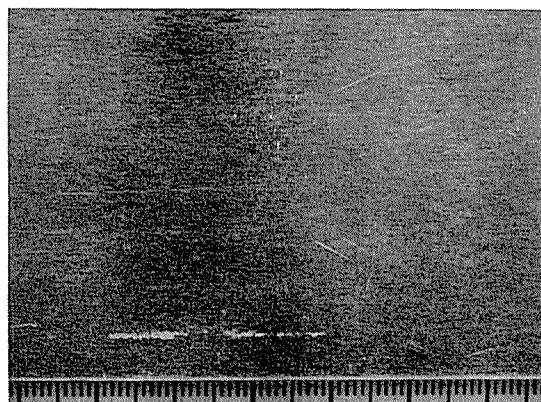


図4 エンジンーム扉（試料番号2）の塗装剥離後の裏面外観

塗装剥離後の外観のみを図4に示した。

4.1.3. 床部（試料番号3）

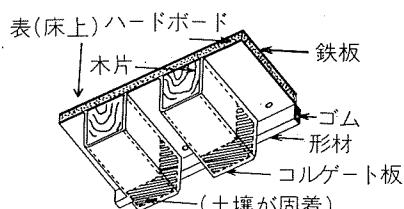


図5 床部試料の概略

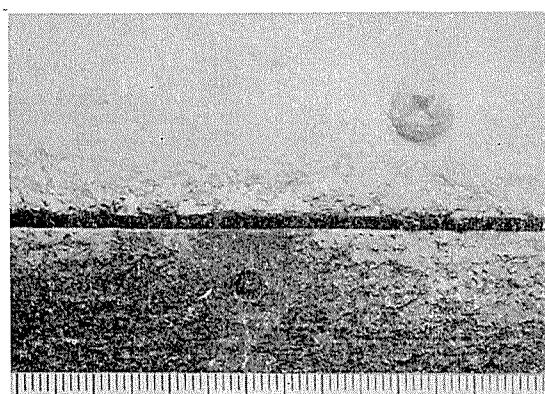
試料は、図5に示したように、6材料から構成されていた。実際の構造は、図中の鉄板上に、さらに木製の板が張られていた。ただし、形材とゴムの部分は、床下装置の点検口部である。採取時の床上および床下部とそれとの内面の外観を図6.(a)～(d)に示した。鉄板側にはかなりの腐食が発生しており、全面に褐色の鉄酸化物が見られた。図6.(e)の鉄板上の網目状付着物は、床板との中間に挿入されていた防錆材の一部であり、ほとんど原形を留めていなかった。コルゲート板側は直接地面に面していたため、全面に土壌が膜状となって固着しており、内面はとくに著しかった。

塗装剥離後、とくに腐食の著しかった形材表面とコルゲート板内面の外観を図6.(e)に示した。腐食箇所は、点検口部およびタテコミボルト孔付近に集中しており、これらの部分からの水分の浸入によるすき間腐食が大部分と考えられる。形材については、鉄板との境界部がとくに極度であったことから、ガルバニック腐食も無視できない。コルゲート板内面の腐食部は図6.(f)の如くであり、形材も同様な状態であった。しかし、断面の形状は図6.(g)および図6.(h)の如く異なり、形材側は、粒界に沿って腐食が進行していた。この結果、形材は61S相当材と推定される。61Sの場合、粒界に析出する Mg_2Si がアノードとし

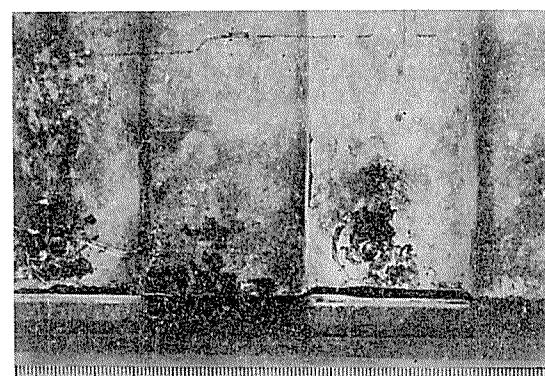
て作用し、この種の腐食が生ずることはよく知られている。孔食深さは、いずれも 0.2mm 以上に達していた。

これらの結果、この試料は、腐食程度が著しい部類に属していた。これは、本試料が、構造的に強度を考慮して鉄板を併用していたばかりか、場所的および形状的にも、水分や付着物を保留し易い状態にあったためと考えられる。

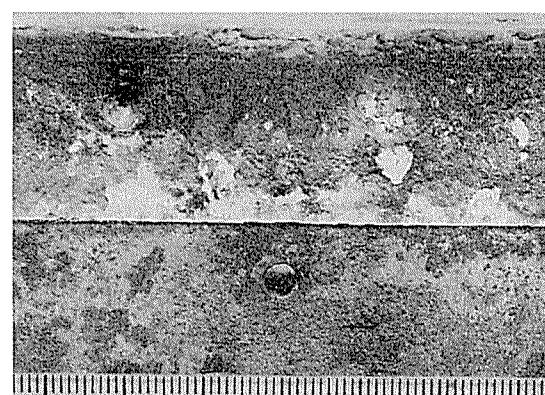
なお、図6.(i)にハードボードの外観を示した。この使用については、優れた耐食性があり、また衝撃緩和材としても適当と考えられるが、水分を吸収し易い性質があるため、検討の余地があろう。



(a) 採取時の床上部外観

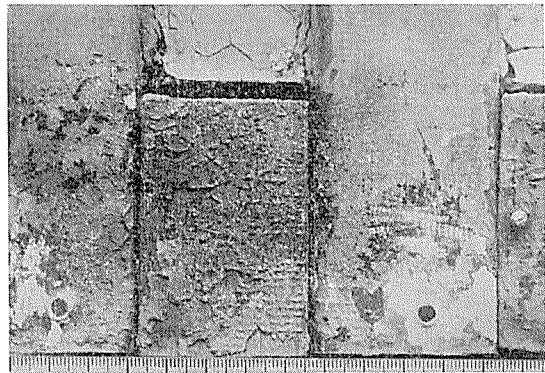
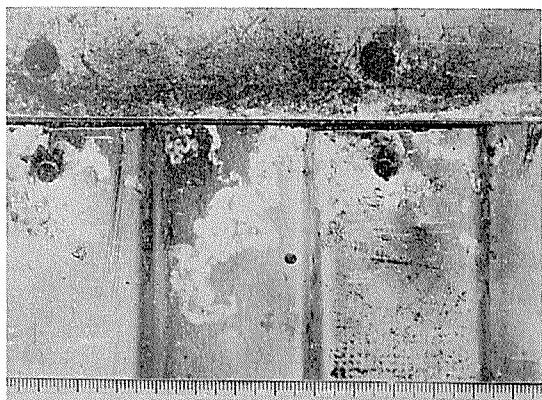
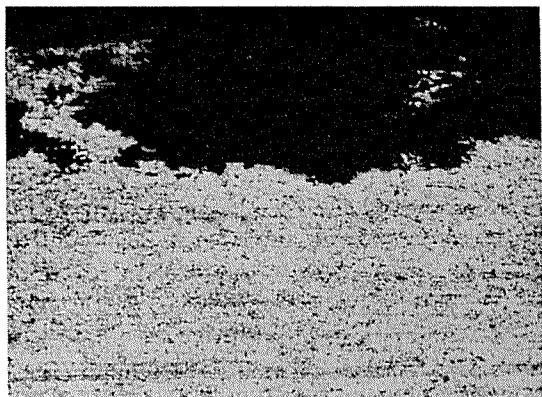
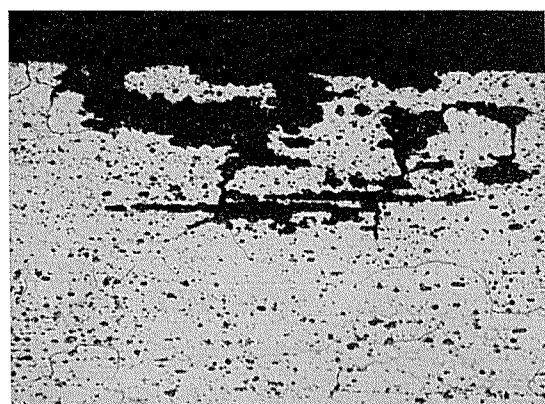
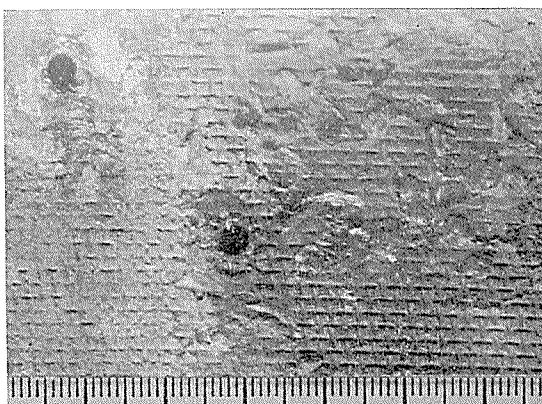


(b) 採取時の床下部外観 ($\times 1/2$)



(c) 採取時の床上部内面の外観

図6 床部（試料番号2）の状況

(d) 採取時の床下部内面の外観 ($\times \frac{1}{2}$)(e) 塗装剥離後の形材外面およびコルゲート板内面の外観 ($\times \frac{1}{2}$)(f) コルゲート板内面の腐食部 ($\times 5$)(g) コルゲート板内面の腐食部断面 ($\times 100$)(h) 形材外面の腐食部断面($\times 100$)

(i) ハードボードの外観

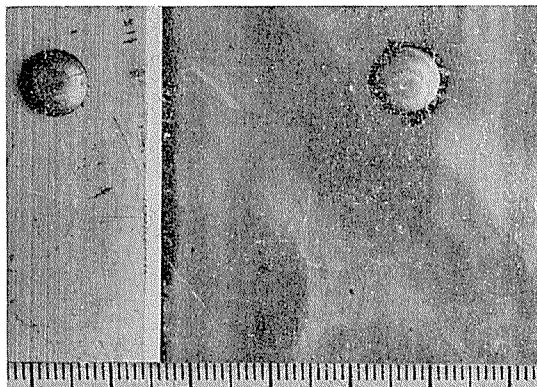
図 6 底部(試料番号 3)の状況

4.1.4. 側面外板下部(試料番号 4)

採取時の表面は、全面青色塗装で、試料番号 1 の場合と同様にリベット周辺に変色部、形材接合部に塗装の剥離しかけた部分が見られた。また、ここでは軽度の“ふくれ”の現象も現われていた。原因も同様なことが考えられるが、塗装剥離後の外観からは何ら異常は認められなかった。この状況を図 8.(a) に示した。採取時の裏面についても、土壤の膜状付着は見られたものの、塗装の劣化はほとんど

認められなかった。この種の塗装は、図 8.(a) からもわかるように完全な剥離が困難であり、相当密着性の良いことが推察された。しかしながら形材には、板材との接触部に図 8.(b) に示したような粒界腐食が発生していた。したがって、形材は 61S 相当材であることが予想される。孔食深さは 0.15mm 程度であった。

なお本試料にかぎり、腐食が形材側に集中していた。これは試料の解体時に、うかがわれた塗装の不完全さに起因するものと思われる。



(a) 塗装剥離後の表面外観

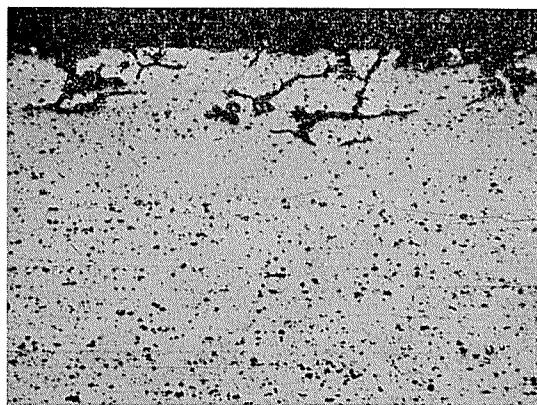
(b) 板材と接触した部分の形材の腐食部断面 ($\times 100$)

図8 側面外板下部(試料番号4)の状況

4.1.5. 前輪フェンダ後部(試料番号5)

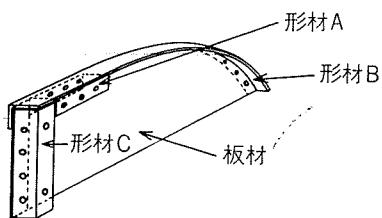
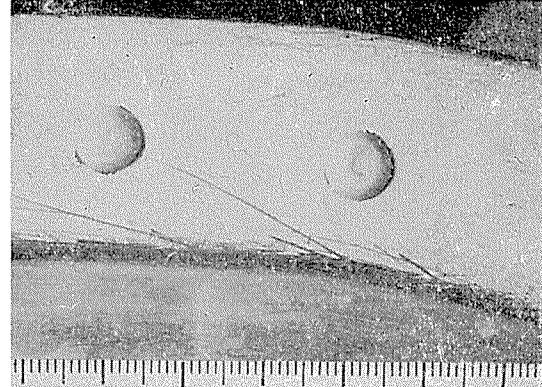


図9 前輪フェンダー後部試料の概略

試料は、図9の概略図に示したように4材料から構成されていた。採取時の外観は、裏面全体にフェンダ部に共通した土壌の膜状付着が見られたが、とくに異常はなかった。この状況を図10.(a)に示した。しかし塗装剥離後からは、フェンダ部のもう一つの共通点として、裏面全体に試料番号1とは異なる肌荒れ現象が見られた。図10.(b)に示した断面の拡大写真によると、表面荒さは $50\mu Ha$ 程度と推定される。塗装の剥離液はアセトンを使用しており、これによる原因とは考えられない。したがって、4.1.1.(3)の理由は否定される。しかし断面の形状からは、他の二つの理由も該当し難い。したがって、走行中における車輪からの小石等による衝撃疵の疑いも考えられるが、いずれにしろ実用上支障をきたすまでには至っていない。



(a) 塗装剥離後の表面外観

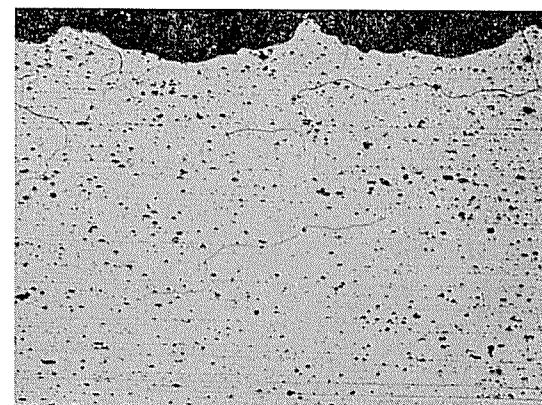
(b) 板材と接触した部分の形材の腐食部断面 ($\times 100$)

図10 前輪フェンダ後部(試料番号5)の状況

4.1.6. 後面上部(試料番号6)

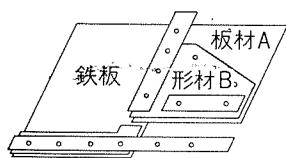


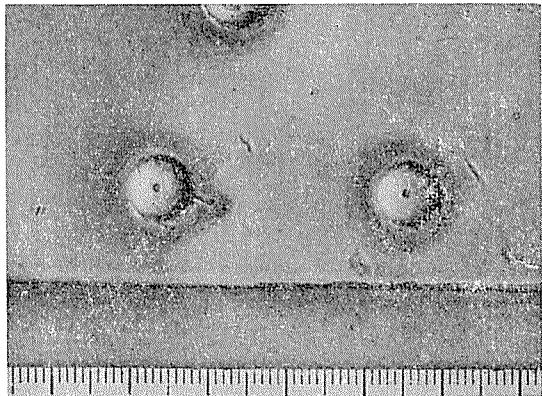
図11 後面上部試料の概略

試料は、図11に示したように6材料から構成されていた。鉄板を除去した採取時の両面の外観を、それぞれ図12(a)および(b)に示した。他の試料に比較して、リベット周辺の変色はもっとも著しく、塗装も剥離しかけていた。これには位置がエンジルームの直上であり、構造も接合部が多いため、振動や摩擦等物理的因子の影響による軽度の擦過腐食の可能性が考えられる。素地の外観は、塗装の剥離が完全にできず不明瞭であったため省略した。

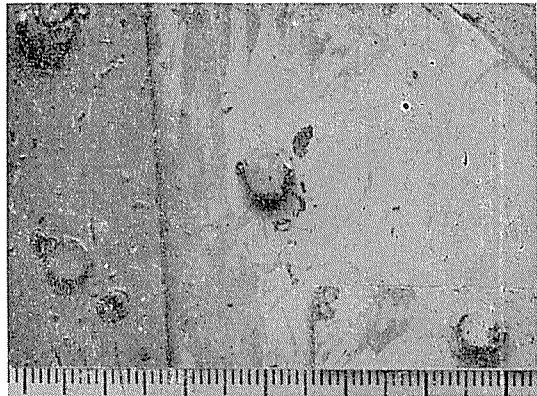
板材Aの鉄板との接触部および板材Bの板材Aとの接触部には、かなりの局部腐食が認められた。より著しかった前者の表面および断面の拡大写真を図12.(c)および(d)に示した。この場合の孔食深さは0.15mm以上に達していた。

4.1.7. エンジルーム内板(試料番号7)

採取時の表面の外観は、全面が油や塵埃と思われる黒色付着物で覆われていた。塗装剥離後の状況を図13.(a)に



(a) 採取時の表面外観



(b) 採取時の裏面外観

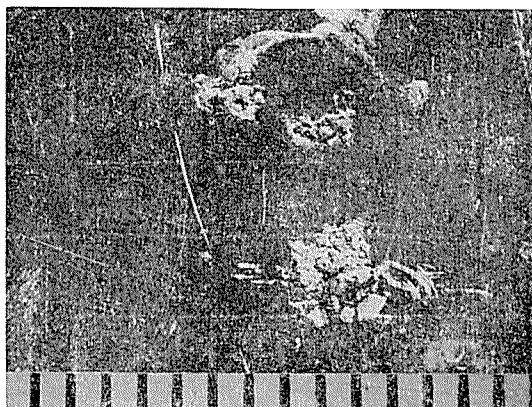
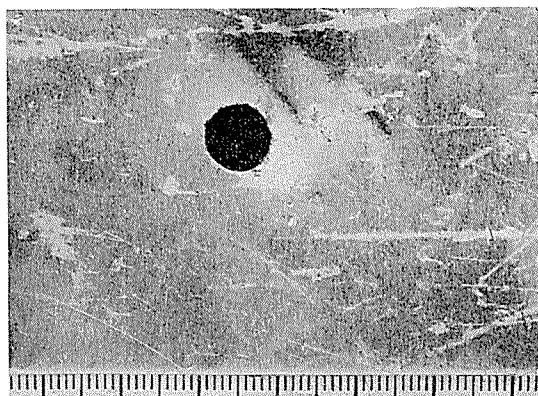
(c) 鉄板と接触した部分の板材Aの腐食部 ($\times 5$)(d) 鉄板と接触した部分の板材Aの腐食部断面 ($\times 100$)

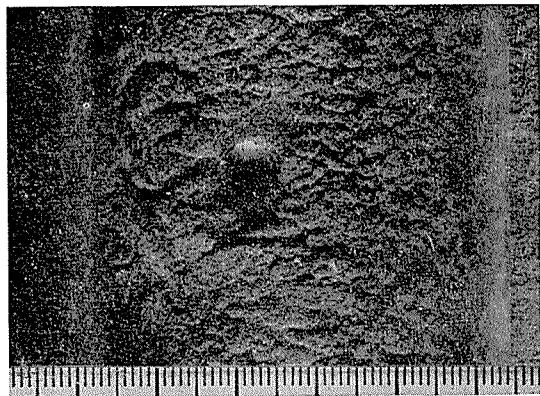
図12 後部上部（試料番号6）の状況

示した。しかし、異常部は大部分工具等による接触疵であった。おそらく、エンジンの点検や修理時に生じたものであろう。裏面は、エンジンからの排気口からのカーボンがきわめて多量に付着していた。その写真を図13.(b)に示した。中央の形材は、補強用として使用されていた鉄鋼材料である。そのため塗装剥離後の面には、図13(c)からも

わかるように、接触部に沿ってガルバニック腐食が生じていた。その他の異常部は、地面からの小石等による衝撃疵と思われる。鉄鋼材料との接触部で、とくにリベット孔付近の断面拡大写真を図13.(d)に示した。孔食の最大深さは0.2mm以上に達しているものと推定される。

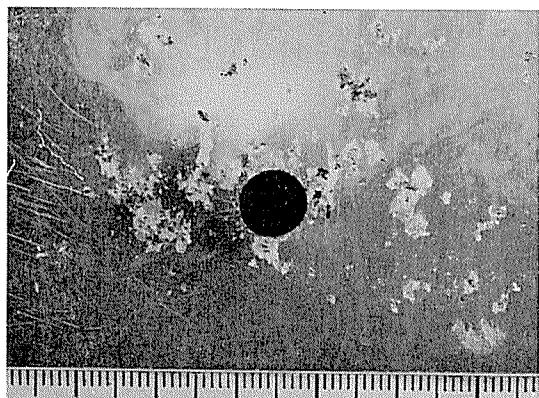


(a) 塗装剥離後の表面外観



(b) 採取時の裏面外観

図13 エンジンルーム内板（試料番号7）の状況



(c) 塗装剥離後の裏面外観（鉄鋼形材と接触した部分）

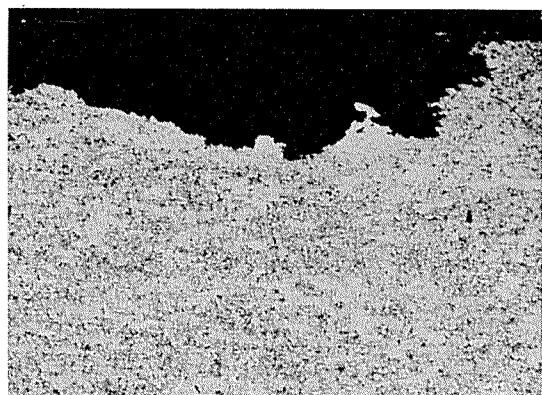
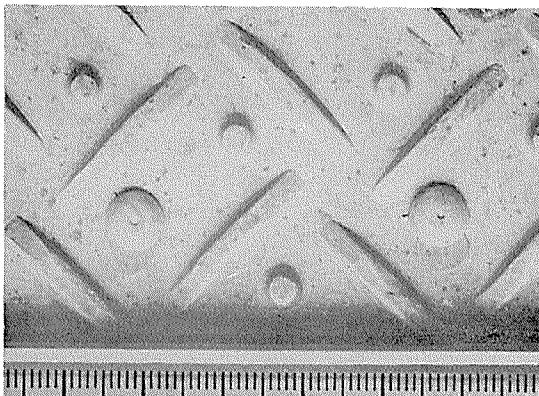
(d) 鉄鋼形材と接触した部分の腐食部断面 ($\times 100$)

図13 エンジルーム内板（試料番号7）の状況

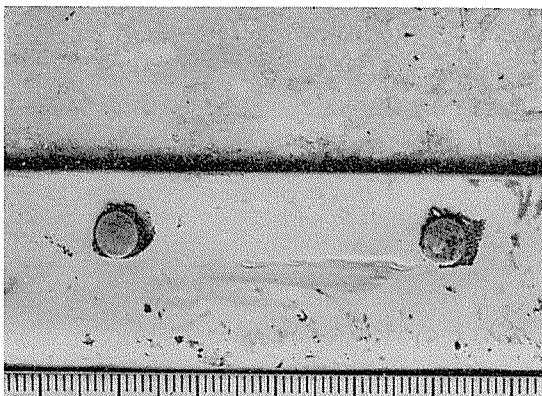
4.1.8. ステップ（試料番号8）

採取時および塗装膜離後の外観はとくに異常はなく、両面とも斑点状の白変が認められた程度であり、床部とともに、かなり悪条件下に位置していた試料にしては、優れた耐食性を示していたといえる。この状況を図14. (a) よ

び(b)に示した。しかし、形材のステップ材との接触部は、床部と同程度の腐食を起こしており、孔食深さは、局部的に0.3mmにも達していた。表面および断面の拡大写真を図14.(c)および(d)に示した。形材は、断面の形状から、61S系の押出形材ではなく、軟質の板曲げ材と推察される。



(a) 塗装剥離後の表面外観



(b) 塗装剥離後の裏面外観

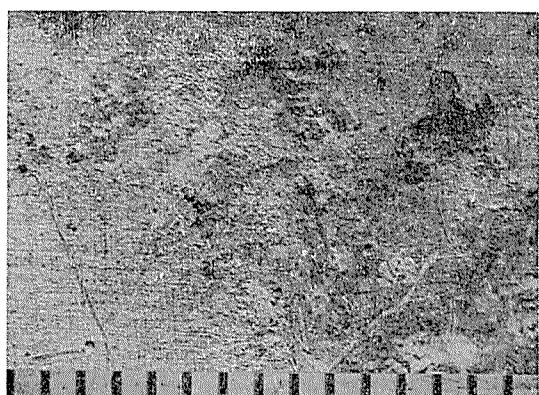
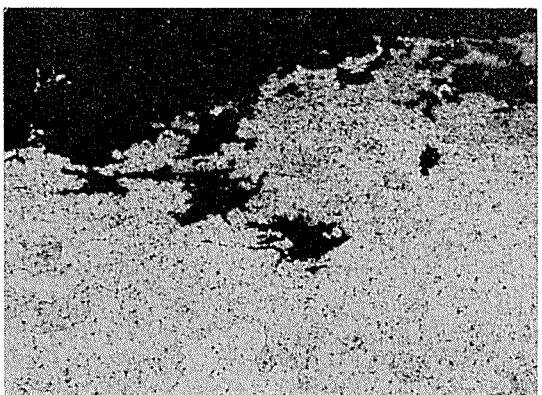
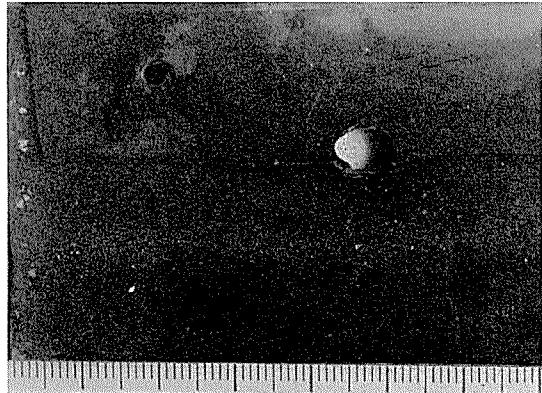
(c) ステップ材と接触した部分の形材の腐食部 ($\times 5$)(d) ステップ材と接触した部分の形材の腐食部断面 ($\times 100$)

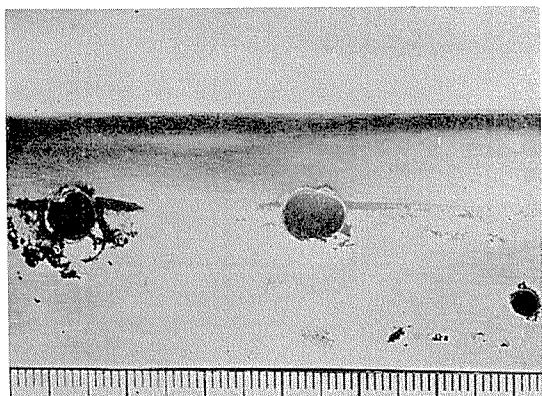
図14 ステップ（試料番号8）の状況

4.1.9. 前扉支持部（試料番号9）

採取時は、表面が青色塗装で、その上に硬質の合成樹脂

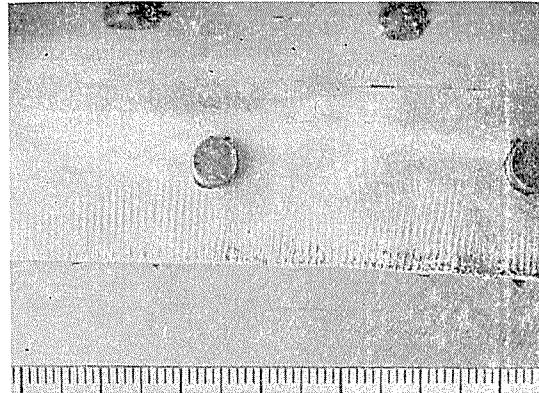


(a) 採取時の裏面外観



(b) 塗装剥離後の裏面外観

図15 前扉支持部（試料番号9）の状況



(a) 塗装剥離後の裏面外観

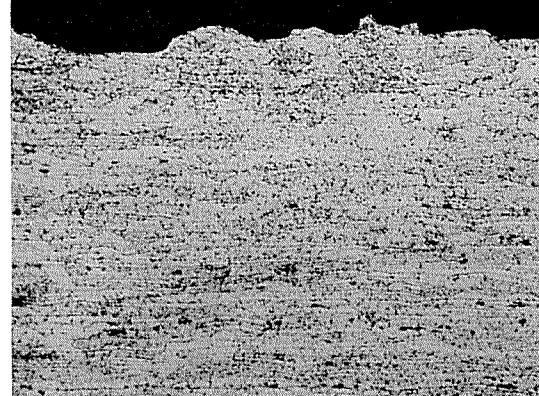
(b) 板材 裏面の腐食部断面 ($\times 100$)

図16 前輪フェンダ内側（試料番号10）の状況

が被覆しており、裏面は褐色塗装が施してあった。両面とも、下端部の塗装の剥離が著しく、塗装剥離後の面には変色や腐食も見られた。合成樹脂は健全であったが、下端部では、樹脂と試料の間にできたすき間が、毛細管現象により水分を吸引して、むしろ悪影響をおよぼしたものと思われる。扉の開閉時の衝撃を直接受けるばかりか、同位置にある扉との連結部が鉄製であるため、とくにこのリベットの腐食には注意が必要である。

採取時および塗装剥離後の裏面の外観を図15(a)および(b)に示した。

4.1.10. 前輪フェンダ内側（試料番号10）

採取時の外観は、リベット頭部の剥離が見られた以外は、清浄な試料の部類に属する。塗装剥離後の裏面の外観を図16(a)に示した。この図からは明らかでないが、板面の縦方向に縞状の白変が認められた。この部分の断面観察を行なったところ、図16.(b)の如くフェンダ部に特有の肌荒れを生じていた。

4.1.11. 天井内板中央部（試料番号11）

採取時の表面は、塗装の全面に黄色の点状変色が見られ、裏面は、塵埃と思われる微細な灰色付着物で覆われていた。しかし、塗装剥離後の面は、試料番号1とならんできわめて清浄であり、光沢も残っていた。したがって、塗装剥離

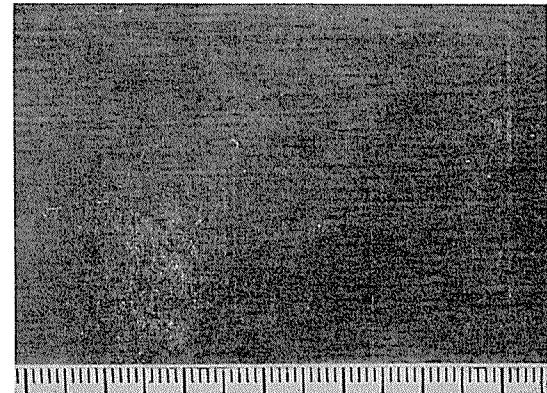
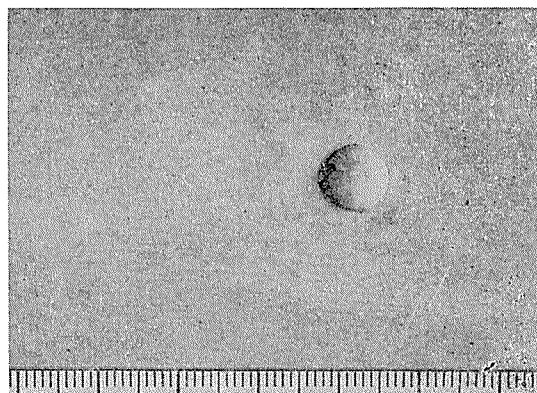


図17 天井内板中央部（試料番号11）の塗装剥離後の表面外観

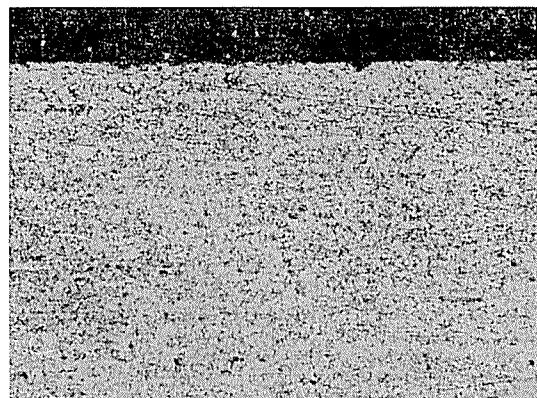
後の表面の外観のみを図17に示した。

4.1.12 天井外板中央部（試料番号12）

本試料の表面は、試験的に故意に無塗装で使用されたものであった。その外観および断面拡大写真を図18. (a)および(b)に示した。腐食は、典型的な大気腐食の形態を示していた。図からもわかるように、その腐食程度は、10年間の経時変化としてはきわめて軽微で、公表されているデータ³⁾とも良く一致していた。美観はそこなうが、実用上



(a) 塗装剥離後の表面外観



(b) 板材表面の腐食部断面

図18 天井外板中央部（試料番号12）の状況

支障はない。裏面には褐色塗装が施してあり、腐食程度は全く問題にならなかった。

型材の板材との接触部には、0.02mm程度の微小な孔食が多数発生していた。これらの結果、本試料の耐食性は高く評価されてよい。

4.1.13 前扉下部（試料番号13）

試料全体の腐食は無視できる。図19に示したように、下端部（図では上部に相当する）にのみ、型材の接触か、あるいは扉開閉時のステップとの接触が直接の原因と思われる塗装の剥離や変色が著しかった。美観はそこなっているが、腐食はほとんど認められなかった。

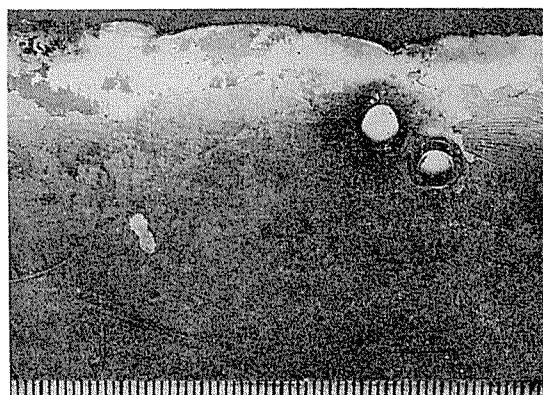
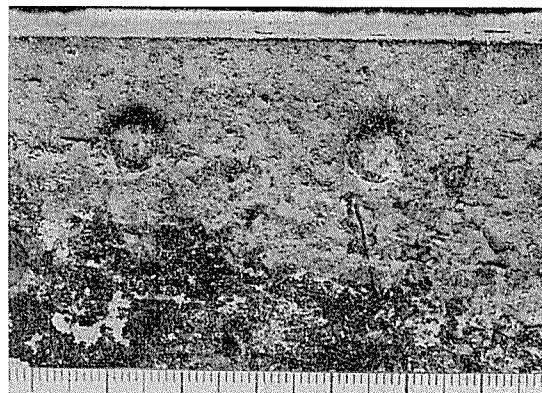
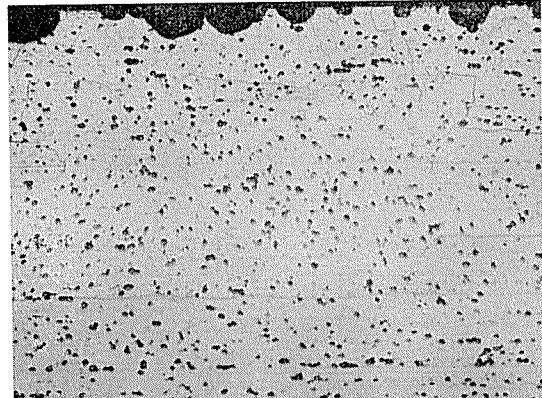


図19 前扉下部（試料番号13）の採取時の表面外観



(a) 採取時の裏面外観



(b) 板材と接触した部分の形材の腐食部断面（×100）

図20 前輪フェンダ前部（試料番号14）の状況

4.1.14 前輪フェンダ前部（試料番号14）

本試料についても、フェンダ部と共に土壌の膜状付着および肌荒れが観察された。それぞれの状況を図20. (a) および(b) に示した。ただし、本試料の断面は、他のフェンダ部とは異なり明らかに孔食状を呈していた。したがって、ここでは4.1.1.(2)の原因が無視できない。

4.1.15 後輪フェンダ後部（試料番号15）

試料は、図21に示したように3材料から構成されていた。採取時の裏面は、フェンダ部試料の中で、土壌の膜状付着がもっとも著しく、塗装が全く見えないほどであった。この状況を図22(a)に示した。また $30\mu Ha$ 程度の表面荒さが測定された。やや軽度であったことは、土壌の付着量と関係があるのかも知れない。型材Bには、図22. (b) に示したような61Sに特有な粒界腐食が0.15mm程度進行していた。

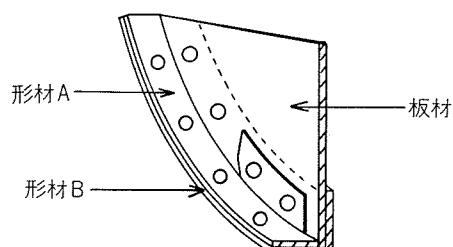
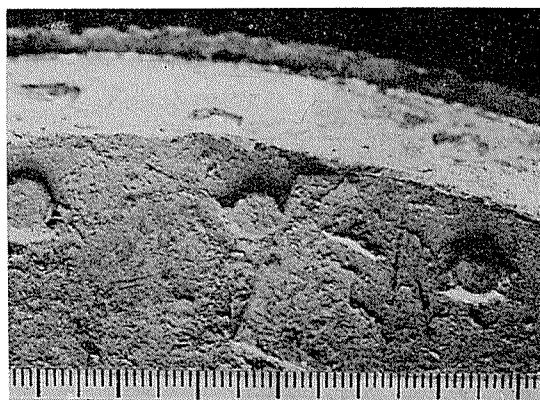


図21 後輪フェンダ後部試料の概略



(a) 採取時の裏面外観

(b) 形材Aと接触した部分の形材Bの
腐食部断面 ($\times 100$)

図22 後輪フェンダ後部(試料番号15)の状況

4.2. 化学成分および機械的性質

分析および機械試験結果を、規格および質別標準値も併せてそれぞれ表2および3に示した。

(1) 化学成分

分析は、リベットを除いては全試料について行なった。不明材であったステップ(試料番号8)および前輪フェンダ内側(試料番号10)のそれぞれの形材は、いずれも52S相当材であった。リベット材については、各試料中に多数用いられていた。ここでは悪条件下に位置し、しかも外観清浄度の低かった後面上部(試料番号6)および前輪フェンダ内側の2試料中のものに限定したが、成分に異常は認められなかった。なお、後面上部試料中のリベットにA17

S材が併用されていたが、これは、前述した位置および構造から、強度を考慮したものと思われる。

これらの結果、試料は、当社規格材として全て正常であった。

(2) 機械的性質

機械試験については、試料の寸法不足のため、測定できなかったものが多かった。しかし、測定範囲内においては、性質に異常は認められず、測定できなかったその他の試料についても、良好な状態であったとしてさしつかえないであろう。なお、不明材であった52S両形材はいずれも質別はO材であり、軟質の板曲げ材であることがわかった。これらの使用理由については明らかでない。

表2 化 学 成 分 (%)

試料および規格		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti
側面外板中央部	板材	0.02	0.22	0.10	2.72	<0.01	0.02	0.19	<0.01
	形材	0.24	0.35	0.58	1.09	0.02	0.02	0.24	0.01
エンジンルーム扉		0.01	0.17	0.08	2.57	<0.01	0.01	0.24	0.02
床 部	コルゲート板	0.01	0.27	0.10	2.53	<0.01	<0.01	0.24	<0.01
	形材	0.25	0.23	0.56	0.91	0.02	0.02	0.25	0.05
側面外板下部	板材	0.01	0.24	0.13	2.78	<0.01	0.04	0.25	<0.01
	形材	0.33	0.20	0.56	1.06	0.03	0.02	0.23	0.02
前輪フェンダ後部	板材	0.01	0.23	0.13	2.80	<0.01	0.04	0.24	<0.01
	A	0.34	0.21	0.59	1.07	0.04	0.02	0.23	0.02
	B	0.32	0.21	0.58	1.14	0.03	0.02	0.22	0.02
	C	0.24	0.36	0.56	1.05	0.02	0.02	0.24	0.01
	リベット材	0.01	0.17	0.08	2.56	<0.01	0.01	0.23	0.02
後面上部	A	<0.01	0.14	0.10	2.40	<0.01	<0.01	0.20	<0.01
	B	0.02	0.26	0.12	2.44	0.04	0.02	0.22	<0.01
		0.02	0.28	0.13	2.64	0.04	0.02	0.22	<0.01
		2.86	0.52	0.14	0.24	0.08	0.07	0.03	0.03
		0.01	0.27	0.09	2.48	<0.01	<0.01	0.25	<0.01
ステップ材	板材	0.01	0.18	0.09	2.71	0.02	<0.01	0.22	<0.01
	形材	0.02	0.17	0.10	2.75	0.01	<0.01	0.26	<0.01

表2 (つづき)

試料および規格		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti
前部支持部		0.01	0.17	0.08	2.48	<0.01	<0.01	0.24	0.01
前輪フェンダ内側	板材	0.02	0.17	0.09	2.49	0.02	<0.01	0.25	<0.01
	形材	<0.01	0.13	0.10	2.36	<0.01	0.01	0.20	<0.01
	リベット材	0.02	0.27	0.12	2.48	0.04	0.02	0.22	<0.01
		0.02	0.27	0.14	2.57	0.04	0.03	0.22	<0.01
		0.01	0.19	0.10	2.36	0.04	0.02	0.23	<0.01
天井内板中央部		0.04	0.51	0.13	<0.01	1.16	0.02	<0.01	<0.01
天井外板中央部	板材	0.01	0.23	0.08	2.51	<0.01	<0.01	0.24	<0.01
	形材	0.24	0.35	0.55	1.08	0.02	0.02	0.24	0.01
前部下部		0.02	0.18	0.09	2.61	<0.01	0.03	0.24	0.02
前輪フェンダ前部	板材	0.01	0.22	0.12	2.65	<0.01	0.04	0.27	<0.01
	形材	0.34	0.22	0.59	1.11	0.04	0.02	0.22	0.02
後輪フェンダ後部	板材	<0.01	0.25	0.08	2.63	<0.01	<0.01	0.24	<0.01
	形材 A	0.01	0.23	0.08	2.36	0.04	<0.01	0.22	<0.01
		0.32	0.20	0.57	1.12	0.03	0.02	0.22	0.02
規格	52S	<0.10	<0.45		2.2~2.8	<0.10	<0.10	0.15~0.35	—
	61S	0.15~0.40	<0.7	0.40~0.8	0.8~1.2	<0.15	<0.25	0.04~0.35	<0.15
	3S	<0.05	<0.7	<0.6	—	1.0~1.5	<0.10	—	—
	A17S	2.2~3.0	<0.7	<0.8	0.20~0.50	<0.20	<0.25	<0.10	—

表3 機械的性質

試料および質別標準値		厚さ (mm)	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)
側面外板中央部	板材	1.42	34.7	29.6	8
	形材	1.43	27.7	25.0	10
エンジンルーム扉		1.17	25.0	19.8	10
側面外板下部	板材	1.45	26.1	20.4	8
	形材	1.74	32.1	29.4	11
前輪フェンダ後部・板材		1.45	25.4	20.4	9
エンジンルーム内板		1.24	24.8	19.0	7
天井内板中央部		1.01	16.0	15.6	7
天井外板中央部	板材	0.99	24.0	15.2	10
	形材	1.39	27.1	23.7	10
後輪フェンダ後部・板材		1.60	25.0	18.8	12
質別標準値	3S- 1/2H	1.3~3	14~18	>12	>5
	1/2H	0.8~1.3	24~29	>18	>4
	52S-H	1.3~3	>28	>23	>4
	H	0.5~3	<30	>25	>10

5. まとめ

以上述べたように、全試料とも10年間の経時変化としてはきわめて優秀な耐食性を示しており、とくに試料別差異を問題にする必要性は認められなかった。あえて指摘するならば、構造的(主に鉄鋼材料との接触)に悪条件下にあった、床部、後面上部およびエンジンルーム内板にガルバニック腐食が見られたことであろう。前者の二試料については、寸法不足のため機械試験値を得ることができなかっ

たが、これに類似した他の試料の調査結果を考慮すると、実用上危険性を問題にするまでに至らないと考えられる。鉄鋼材料とのガルバニック腐食の防止には、中間に、十分な塗装を施すか、絶縁体の挿入を行なうことがもっとも効果的と思われる。異種アルミニウム合金の間のガルバニック作用は無視してさしつかえない。したがって、これらの接触部の腐食は、大部分すき間腐食と考えられる。なお、床材の一部に使用されていたハードボードは、衝撃緩和材としては適当であるが、水分等の吸収を助長し易い性質を有しているため、耐食性を併せて考慮した場合には、検討の余地があろう。

一方、優れた耐食性を示していた試料に、天井外板に使用された無塗装の52S板材が挙げられる。52S自身の耐食性は、一般に高く評価されているが、ほとんど目立った孔食も発生していないかった点は強調してよい。また、リベット材についても、悪条件下にあった3試料(側面外板下部、後面上部および前輪フェンダ内側)中の調査結果は、塗装が完全であったためか、ほとんど腐食されていなかった。したがて、その他の試料中のものについても、良好な状態であったとしてさしつかえないであろう。

なお分析および機械試験の結果は、委員会資料の報告と一致していた。

文 献

- 寺井士郎、馬場義雄：住友軽金属技報, 2(1961), 61.
- 馬場義雄、萩原理樹：住友軽金属技報, 9(1968), 58.
- 軽金属協会：アルミニウム合金板の耐候性、東京、(1970).
- 塗装技術便覧編集委員会編：塗装技術便覧、東京、(1960), 108.