

パイント型チューブの性能におよぼす  
段間隔およびフィン根もと角度の影響  
アルミニウム製熱交換器の性能に  
関する研究（第1報）

平 竹 田 勝 彦  
内 勝 治

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

### パイン A型チューブの性能におよぼす段間隔および フィン根もと角度の影響\*

アルミニウム製熱交換器の性能に関する研究(第1報)

平田 勝彦\*\* 竹内 勝治\*\*\*

### Effects of the Tube Spacing and the Fin Root Angle on the Performances of "Pine A" Tubes Experimental Study on Characteristics of Aluminum Heat Exchangers (Rep. 1)

by Katsuhiko Hirata and Katsuzi Takeuchi

This study was carried out on integral finned tubes which were machined out of flat extruded aluminum tubes using the milling machine with a rotary disk for setting tools. The finned tube is named "Pine A" tube. In this paper, effects of the tube spacing  $S_t$  and the angle of fin root  $\varphi$  on the performances of "Pine A" tube are experimentally discussed.

The results obtained are as follows;

- (1) The tube spacing  $S_t$  affects not only the heat transfer rate and the pressure drop, but also the overall heat transfer coefficient, and they are inversely proportional to  $S_t$ .
- (2) In case of constant air flow rate, the angle of fin root  $\varphi$  does not affect the heat transfer rate and the overall heat transfer coefficient. But the pressure drop decreases with the increment of  $\varphi$  up to 70°.
- (3) Under constant pressure drop, the overall heat transfer coefficient and the heat transfer rate increase with the increment of  $\varphi$ , and have the constant values when  $\varphi$  ranges from 70° to 80°.
- (4) Compared to plate-fin type heat exchanger on equal fin pitch basis, the heat exchanger made of "Pine A" tubes shows larger values of the overall heat transfer coefficient and the heat transfer rate per unit volume, and smaller values of the pressure drop per unit depth.

#### 1. 緒 言

熱交換器は各種の分野で使用されているが、家電関係や自動車用の熱交換器類はその小形・軽量化が重要な目標となっており、いっぽうでは経済的な面からアルミニ化が進行している。従来からこれらの熱交換器は、別々に加工したフィンと管を組合せて機械的な結合もしくはろう付けなどによって一体化したものがほとんどである。そこで著者らはアルミニウムのもつ諸特性を利用した新しい熱交換器用

の拡張表面をもつ伝熱管、すなわち管にフィンを切り起した一体フィンチューブの開発に着手し、その諸性能を検討することにした。ここでとりあげた伝熱管は、純アルミニウムの押出し偏平管の表面に特殊切削加工で薄肉フィンを切り起したもので、当社ではパインA型チューブと称し、その主な用途は、カーケーラのコンデンサならびにオイルクーラーである。

本報では、パインA型チューブを用いて製作した実験用熱交換器について、基礎的な伝熱性能を調査する実験的研究の一部として、伝熱性能におよぼす管の段間隔の影響、およびフィン加工の際のフィン根もと角度と熱交換器性能の関係を調べ、既存のプレートフィン型熱交換器<sup>1)</sup>と比較した。

\*第7回空気調和・冷凍連合講演会 (April 1973) に一部発表

\*\*研究部

\*\*\*開発部兼研究部 工学博士

## 2. 記号

この研究で使用する量記号および単位記号は、つぎに示すとおりである。

$A_o$  : 伝熱管単位長さ当たりのフィン側伝熱面積 ( $\text{m}^2/\text{m}$ )

$A_{ot}$  : 热交換器コア（以下単にコアという）の全フィン側伝熱面積 ( $\text{m}^2$ )

$D_o$  : 管の外径 (mm)

$F_{fr}$  : コアの前面面積 ( $\text{m}^2$ )

$G_a$  : 前面空気重量速度 ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ )

$H_f$  : フィン高さ (mm)

$K_o$  :  $A_{ot}$  を基準とした熱貫流率 ( $\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ )

$L$  : コアの奥行 (m)

$P_f$  : フィンピッチ (mm)

$Q$  : 交換熱量 (kcal/h)

$S_t$  : 伝熱管の段間隔 (mm)

$T_f$  : フィンの厚さ (mm)

$T_t$  : 管の肉厚 (mm)

$V$  : (= $F_{fr} \times L$ ) コアの容積 ( $\text{m}^3$ )

$V_a$  : 前面空気流速 (m/s)

$V_w$  : 管内水流速 (m/s)

$x, y$  : ダクト断面の座標 (mm)

$\alpha_o$  : フィン側の熱コンダクタンス ( $\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ )

$\gamma_a$  : 空気の比重量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\varphi$  : フィン根もと角度 (deg.) (Fig. 1 参照)

$\Delta P$  : 空気側圧力損失 (mmAq)

$\Delta t_m$  : 算術平均温度差 ( $^\circ\text{C}$ )

$K_o \cdot A_{ot}$  : (= $Q/\Delta t_m$ )  $K_o$  基準の単位平均温度差当たりの交換熱量 (kcal/h $^\circ\text{C}$ )

$\alpha_o \cdot A_{ot}$  :  $\alpha_o$  を基準とした単位平均温度差当たりの交換熱量 (kcal/h $^\circ\text{C}$ )

$\Delta P/L$  : コアの単位奥行当たりの空気側圧力損失 (mm Aq/m)

$\alpha_o \cdot A_{ot}/V$  : コア 単位容積および単位平均温度差当たりの交換熱量 (kcal/ $\text{m}^3\text{h}^\circ\text{C}$ )

## 3. 供試伝熱管およびコア

供試伝熱管の素管はカーコーラのコンデンサに用いられる押出し偏平管と類似であり、Fig.1に押出し素管の断面寸法とフィンを切り起した後の寸法を示し、Fig.2は供試伝熱管の外観写真である。

フィンの切り起し方法は別の機会に詳細を報告するが、大型回転円板に取りつけた刃物の円運動と押出し素管のたて送りによって、フィンを連続的に切り起す方式である。その場合の刃物の形状、押出し素管の切り起し部の形状および送りなどの条件を変えることによって、フィンの高さ、厚さ、ピッチなどを比較的自由に得ることができる。この実験においては、フィン加工の際の切り込みを 1.5m

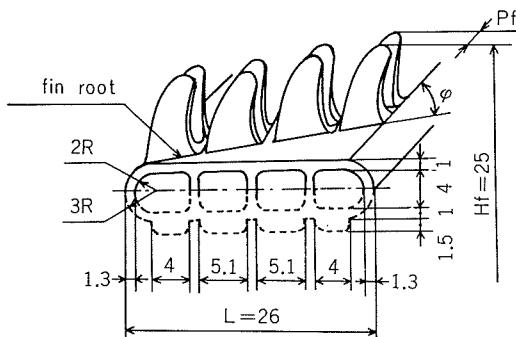


Fig. 1 Dimensions of "Pine A" tube. Broken Lines show flat extruded aluminum tube.

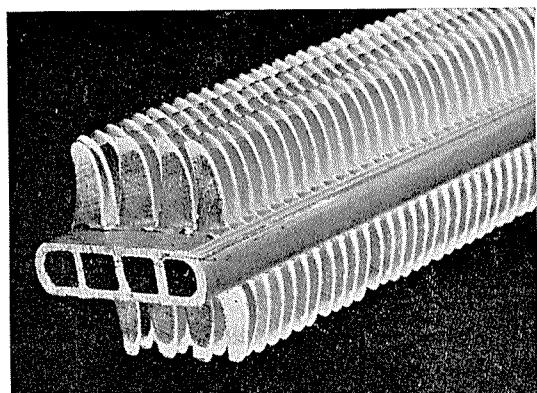


Fig. 2 Appearance of Test finned tube ("Pine A" tube)

m、偏平管の部分も含めたフィン高さ  $H_f$  を25mm とし、フィン根もと角度  $\varphi$  を45, 60, 70 および  $80^\circ$ 、フィンピッチ  $P_f$  を 2.2 および 2.5mm とした。なお、押出し偏平素管の材質は A1050-F、単重は 0.33kg/m、管路内横断面積は 77.5mm<sup>2</sup>、管内伝熱面積は 0.0668m<sup>2</sup>/m である。

Table 1 は、供試伝熱管を用いて製作した供試コアの詳細を示す。C-1, C-2 および C-3 コアで段間隔  $S_t$  の影響を調べ、C-8 コアを除く他の 7 台のコアでフィン根もと角度  $\varphi$  の影響を調べた。なお、比較のため  $\varphi=90^\circ$  の場合も実験に加え C-8 コアとしたが、この伝熱管は形削り盤を用いて刃物の往復運動によりフィンを切り起した。Fig.3 に供試コアの 1 例を示す。

## 4. 実験方法

### 4.1 実験装置

伝熱管の熱交換性能を試験する装置として、Fig.4 および Fig.5 に示す装置を組立てた。装置の主要部は、空気の流れる 400mm<sup>2</sup> のダクト系、ならびにダクト系の所定位置に設置されるコアの管内を流れる温水の加熱および循

Table I Details of heat exchangers\* made of "Pine A" integral finned tubes.

No. of core	C-1	C-2	C-3	C-7	C-6	C-5	C-9	C-10	C-11	C-12	C-8
Method of machining fins	Rotary										Recipro-cating
Angle of fin root** $\phi$ (deg.)	45		60	70	80	60	70	80		90	
Pitch of fins** $P_f$ (mm)	2.2										2.5
Height of finned tube** $H_f$ (mm)	24.5		25.0	25.5		25.0				24.5	
Thickness of fin $T_f$ (mm)	0.36		0.31	0.33	0.33	0.45	0.51	0.51	0.53	0.30	
Heat transfer area on fin side per unit length of tube $A_o$ (m <sup>2</sup> /m)	0.337		0.359	0.349	0.330	0.329	0.323	0.317	0.305	0.315	
Tube spacing across air flow $S_t$ (mm)	25	40	50			25					
Total heat transfer area on fin side of core $A_{ot}$ (m <sup>2</sup> )	2.05	1.28	1.02	2.18	2.12	2.01	2.00	1.96	1.93	1.85	1.92

\*The frontal area of each exchanger  $F_{fr}$  is 0.152m<sup>2</sup> (0.38m × 0.40m).

\*\*See Fig. 1.

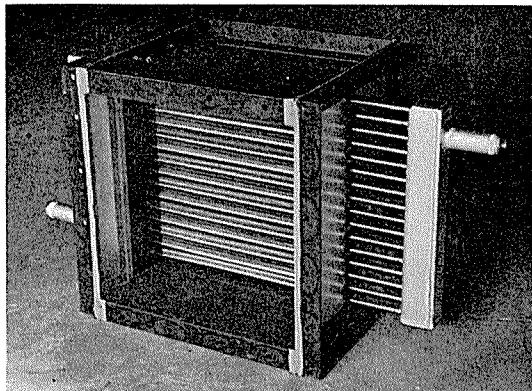


Fig. 3 Appearance of Test heat exchanger.  
( $S_t=25\text{mm}$ )

環装置である。装置の通風能力は、供試コアによる圧力損失によって異なり、圧力損失 40mmAq のときに最大風速が 9 m/s となっている。なお、通風ダクト内の空気流に大きな偏流があると実験技術上好ましくない。ゆえに、ダクト系でコアの設置位置でのダクト断面にわたる風速分布を調べ Fig. 6 に示した。測定には 8° のピトー管を用いた。実験範囲内の風速で大した偏流もなく、ダクト断面にわたってほぼ均一な風速分布が得られている。また実験に際しての各種測定は、つぎに示すとおりである。

i) 供試コアを通過する空気の流量は、送風機入口側に取り付けた入口ノズルを用い、その負圧は水マノメータで測定した。なお、入口ノズルの製作ならびに風量の計算は JIS B 8330(1968) 送風機試験方法を参考とした。循環温水の流量は、管路に設置した浮子式流量計ならびにオリフィスを併用した。なお、オリフィスの圧力差は水銀マノメータを使用して測定した。

ii) コアの出・入口における空気および温水の各温度測定には、直径 0.3mm<sup>ø</sup> の C-C 热電対を用い、起電力を積分形デジタル電圧計にて測定し、温度に換算する方法を用いた。なお、空気温度は、ダクト断面にわたる温度分布が大きいので、温度分布の幅に応じて入口側 3 点、出口側 9 点それぞれ測定した。また、試験において定常状態を確認するため、コアの出・入口温水温度を連続記録した。

iii) コアによる空気側の圧力損失を測定するために、コア前後のダクト壁面に 1 mm<sup>ø</sup> の小孔をあけ、水マノメータにて差圧を測定した。

また、実験に際しての設定条件のうちで、主なものを列挙してつぎに示す。

入口水温：入口空気温度より 35°C 程度高めた。

管内水流速：温水の流れが乱流となる 0.3m/s 以上とした。

入口空気温度：温・湿度の調整を行なわない大気状態とした。

空気流速：コアの前面で 2~8m/s とした。

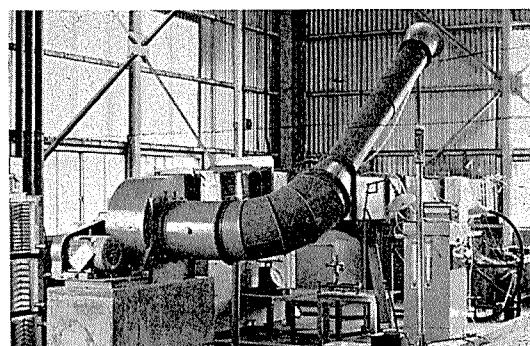


Fig. 4 Experimental apparatus.

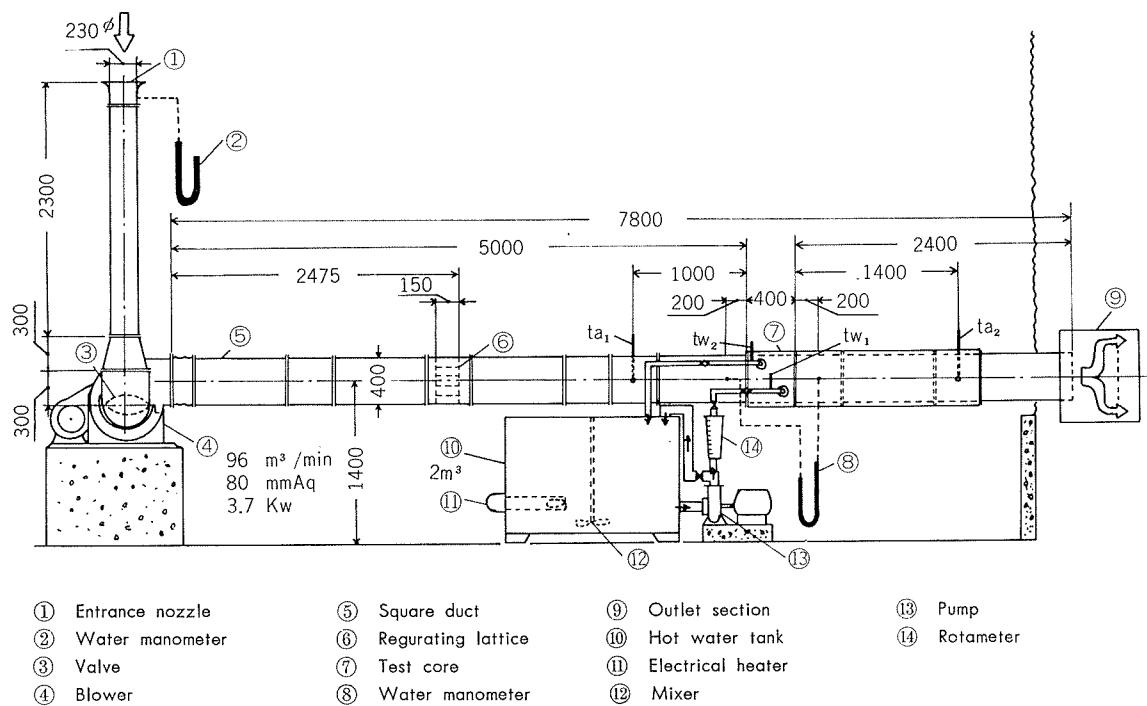


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus.

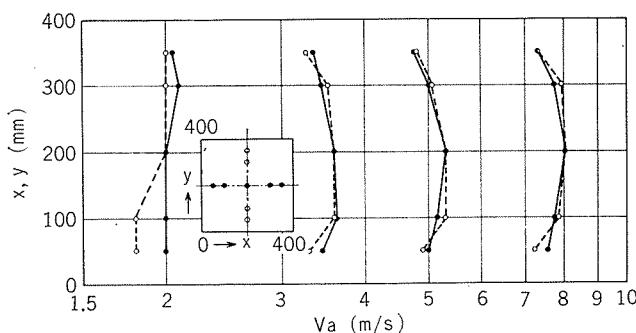


Fig. 6 Air velocity profile in the duct

#### 4.2 実験結果の整理方法

##### i) 热貫流率

コアの性能を評価する手段として、(1)式を用いて熱貫流率  $K_o$  を算出した。

$$K_o = \frac{Q}{A_{ot} \times \Delta t_m} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、交換熱量  $Q$  としては、水側と空気側の両者より計算した値の誤差が 5% 以内になっていることを確めた上で、温度差の大きい空気側の測定値をもとにした。また、平均温度差としては、Bawman ら<sup>2)</sup>による修正を行なった対数平均温度差と単純な算術平均温度差とを比較したところ、有効数字 3 術で差がないため、ここでは算術平均温度差  $\Delta t_m$  を採用した。なお、 $A_{ot}$  はコアの全フィン側伝熱面積である。

##### ii) フィン側の熱コンダクタンス

(1)式で計算される  $K_o$  は、コアを通過する空気の流速  $V_a$  だけでなく、コア内を流れる温水の流速  $V_w$  によっても変わる。ゆえに、Wilson plot 法<sup>3)</sup>を用いて空気流速のみの関数で表されるフィン側の熱コンダクタンス  $\alpha_o$  を  $K_o$  より分離した。

ここで Wilson plot 法とは、 $V_a$  と  $V_w$  を種々変えて測定を繰り返し、 $V_a$  をパラメータにして  $1/K_o$  と  $1/V_w^{0.8}$  の関係をグラフ上にプロットし、 $1/V_w^{0.8}=0$  すなわち  $V_w$  が無限大で水側の熱抵抗がなくなった場合の  $1/K_o$  の値を図式的に求め、その逆数を  $\alpha_o$  とする方法である。なお、この方法を用いる際に注意すべき点として、伝熱管内の水の流れが乱流となる範囲内に  $V_w$  を選ぶ必要がある。この方法で分離した  $\alpha_o$  は、チューブの幾何学的形状ならびに実験条件の異なったコアの性能比較を容易にする。

##### iii) 交換熱量

交換熱量  $Q$  は、コアの設計上最も重要な因子である。ところが、(1)式から判るように  $Q$  は  $\Delta t_m$  の関数となっており、実験条件によって変わることになる。ゆえに、ここでは単位平均温度差当たりの交換熱量  $Q/\Delta t_m (= K_o \cdot A_{ot})$  を求めた。さらに、前項の方法で求めた  $\alpha_o$  を基準とした単位平均温度差当たりの交換熱量  $\alpha_o \cdot A_{ot}$  を計算し、供試コア相互間の比較に用いた。なお、プレートフィン型コアとの比較には、単位容積、単位平均温度差当たりの交換熱量  $\alpha_o \cdot A_{ot}/V$  を用いた。

## iv) 空気側圧力損失

空気側の圧力損失  $\Delta P$  は、コア出・入口における空気の静圧差で表わし、供試コアの相互比較に用いた。

なお、プレートフィン型コアとの比較には、コア単位奥行当たりの圧力損失  $\Delta P/L$  を用いた。

## v) 空気重量速度

前 i)~iv) の諸数値は、前面空気重量速度  $G_a$  との関係において整理した。 $G_a$  とは、前面空気流速  $V_w$  と空気の比重  $\gamma_a$  の積であり、これを用いると天候・季節の異なった実験結果の比較が、高精度で行ない得る。なお  $\gamma_a$  は年間を通じて通常の場合  $1.1\sim1.25 \text{ kg/m}^3$  の値をとるため、 $G_a$  は単なる  $V_w$  よりも数値的に  $10\sim25\%$  程度大きな値となる。

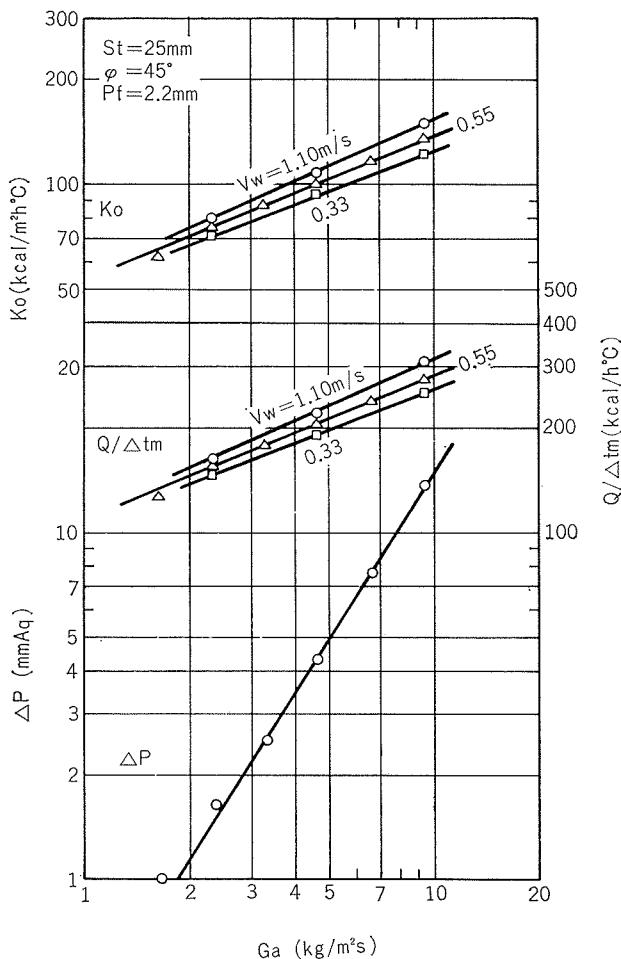


Fig. 7 Relations between overall heat transfer coefficient  $K_o$ , heat transfer rate per unit temperature difference  $Q/\Delta t_m$ , pressure drop  $\Delta P$  and air mass flow rate  $G_a$ . (C-1 core)

## 5. 実験結果

5.1 段間隔  $S_t$  の影響

段間隔を25, 40および50mmの3段階に変えたC-1, C-2およびC-3コアについて、 $V_w$ をパラメータとして  $K_o$ ,  $Q/\Delta t_m$ および  $\Delta P$ と  $G_a$ の関係を調べた。Fig. 7に1例としてC-1コア( $S_t=25\text{mm}$ )の場合の結果を示す。 $K_o$ ,  $Q/\Delta t_m$ および  $\Delta P$ は、 $G_a$ に対して両対数グラフで直線関係をもつ。なお、直線のかたむきは、 $K_o$ および  $Q/\Delta t_m$ が0.4前後、 $\Delta P$ が1.6程度となっている。

Fig. 8は、Fig. 7よりWilson plot法に従って  $\alpha_o$ を図式的に解析した例を示す。横軸の  $1/V_w^{0.8}$  が3以下の範囲で管内の水が乱流となり、それ以上で層流となる。乱流範囲での  $1/K_o$  と  $1/V_w^{0.8}$  の関係は直線で近似でき、層流範囲では、実験点がその直線の延長線よりも上になっている。これらのこととは、熱伝達についての基礎理論とよく一致している。

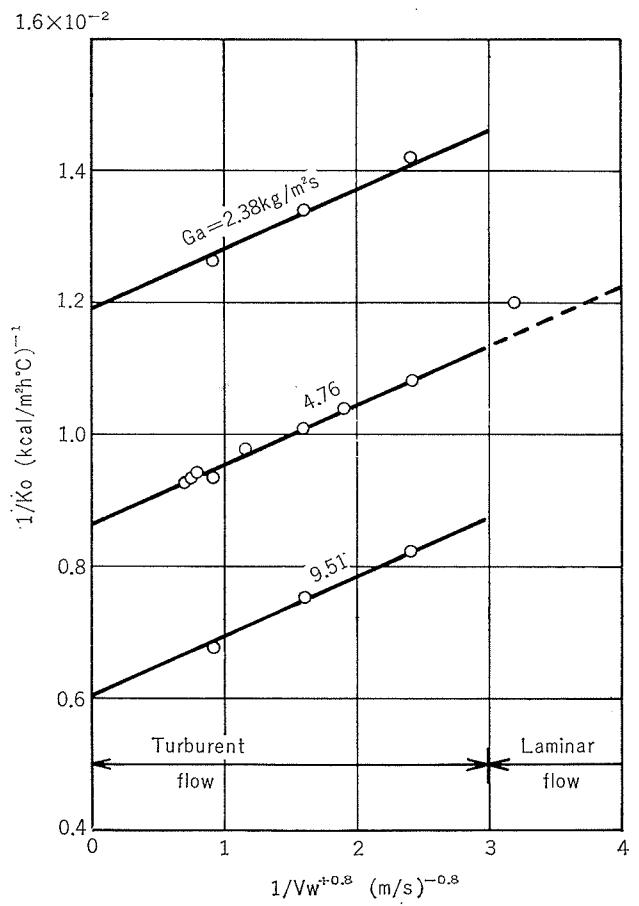
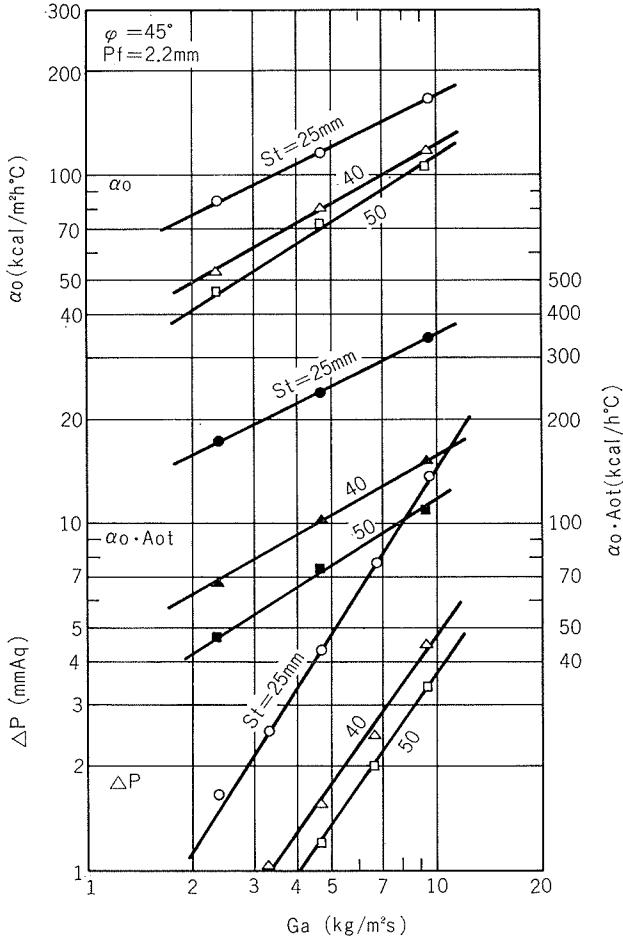


Fig. 8 Relation between  $1/K_o$  and  $1/V_w^{0.8}$  (Wilson plot technique, C-1 core)



**Fig. 9** Relations between thermal conductance on fin side  $\alpha_0$ , heat transfer rate per unit temperature difference  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$ , pressure drop  $\Delta P$  and air mass flow rate  $G_a$ . (C-1, C-2 and C-3 core)

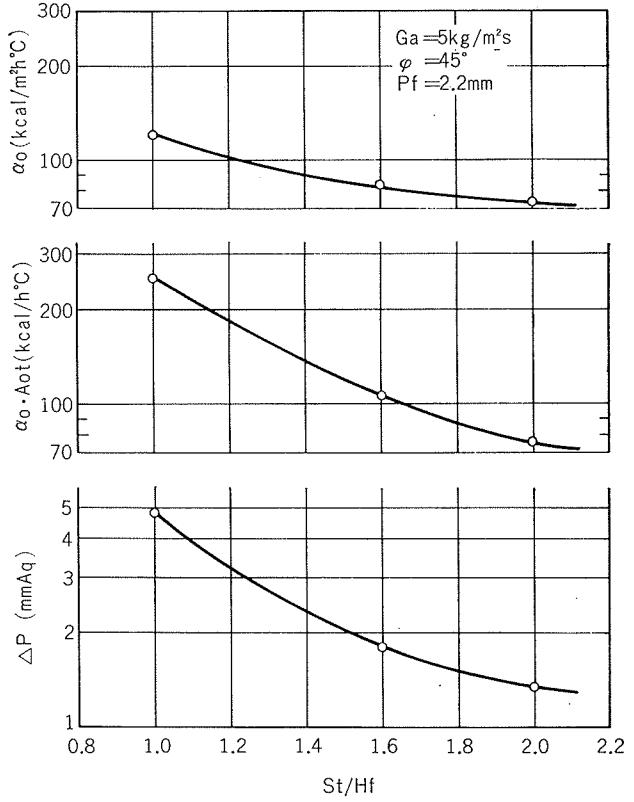
Fig.9は、Wilson plot法で求めた  $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  と  $G_a$  の関係を、 $S_t$  をパラメータにして示す。また Fig.10は、 $G_a=5\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$  の場合について、 $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  と  $S_t/H_f$  (段間隔とフィン高さの比) の関係を示したものである。 $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  はともに  $S_t$  の増加につれて減少している。

## 5.2 フィン根と角度 $\varphi$ の影響

$\varphi=45, 60, 70$  および  $80^\circ$ ,  $P_f=2.2$  および  $2.5\text{mm}$  の供試コア7台について、伝熱性能に及ぼす  $\varphi$  の影響を調べた。

Fig.11 および Fig.12は、 $\varphi=70^\circ$  の測定結果を示し、前者は  $P_f=2.2\text{mm}$ 、後者は  $P_f=2.5\text{mm}$  の場合である。

Fig.13は、 $P_f=2.2\text{mm}$  の場合について、 $\varphi$  をパラメータにして Wilson plot法で求めた  $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  と  $G_a$  の関係を示す。



**Fig.10** Effect of tube spacing  $S_t$  on  $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  and  $\Delta P$ .

Fig.14は、 $G_a=5\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$  の場合について、 $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  と  $\varphi$  の関係を示す。 $\alpha_0$  と  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  は  $\varphi$  を変えてもほぼ一定値となっているが、 $\Delta P$  は  $\varphi$  によって大きく影響され、 $\varphi=70^\circ$  の近辺に最小値をもつ。また、Fig.15は  $\Delta P=5\text{mmAq}$  の場合について、 $\alpha_0$  および  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  と  $\varphi$  の関係を示したものである。 $\alpha_0$  および  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  は  $\varphi$  とともに増加し、 $70^\circ$  以上ではほぼ一定値となる。これらのことより判断すれば、フィン加工の際には  $\varphi=70^\circ$  とするのが望ましい。

以上の各供試伝熱管のフィンは、3章で述べたように回転円板方式のものであるが、刃物の往復運動による  $\varphi=90^\circ$  の場合(C-8コア)との比較をTable2に示す。 $\varphi=90^\circ$  の場合は、 $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{ot}$  および  $\Delta P$  のいずれの値も  $\varphi=70^\circ$  のものより小さい。

なお、Fig.16は  $H_f=24.5, 25$  および  $25.5\text{mm}$  の場合における  $\varphi$  と  $\Delta P$  の関係を示す。 $H_f$  が高くなるほど  $\Delta P$  も大きくなるが、その差は極くわずかであり、 $H_f=24.5 \sim 25.5$  の範囲では影響がないものとみなしたい。

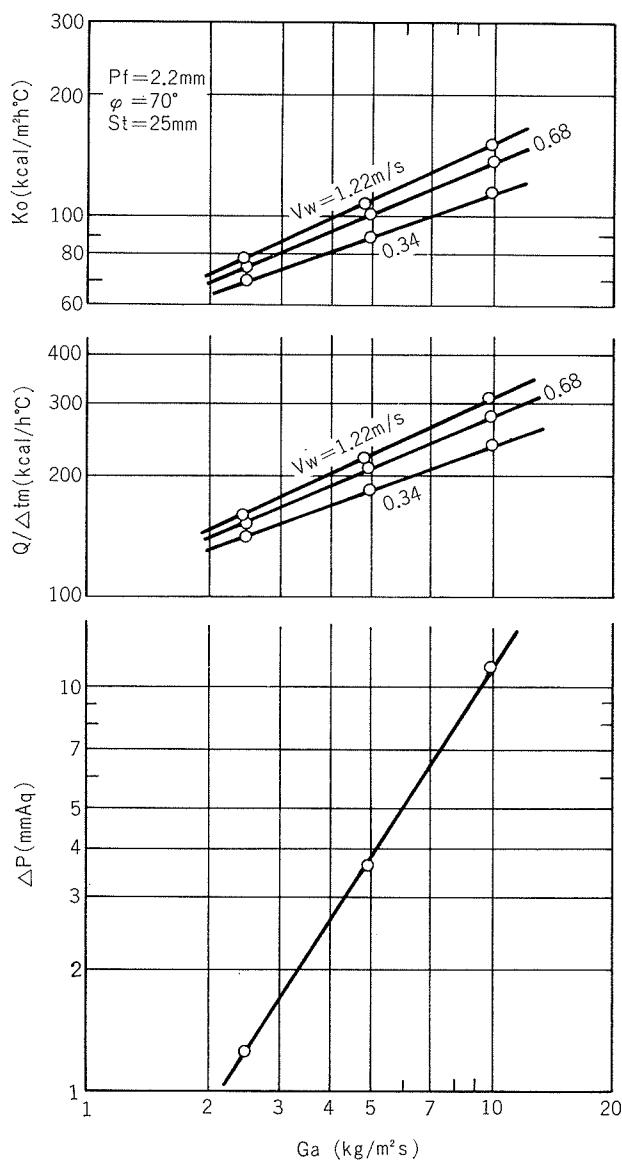


Fig.11 Relations between  $K_o$ ,  $Q/\Delta t_m$ ,  $\Delta P$  and  $G_a$ . (C-5 core)

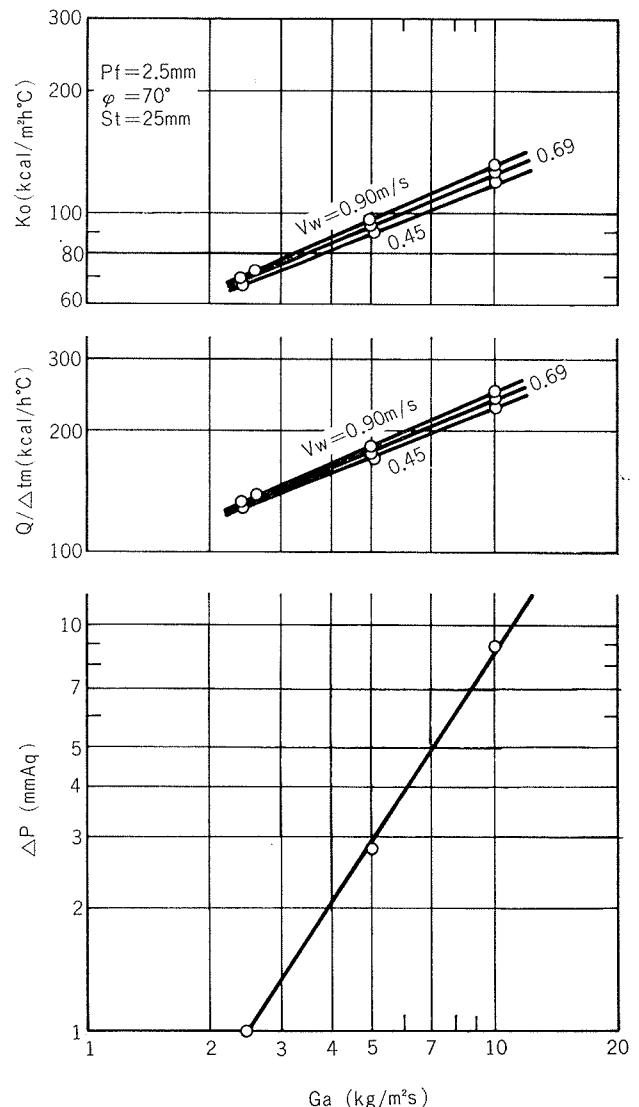


Fig.12 Relations between  $K_o$ ,  $Q/\Delta t_m$ ,  $\Delta P$  and  $G_a$ . (C-11 core)

Table 2 Comparison between rotary and reciprocating type of machining fins.

Type of machining fins	Rotary		Reciprocating
No. of exchanger core	C-5	C-11	C-8
Angle of fin root** $\varphi$ (deg.)	70	70	90
Pitch of fins $P_f$ (mm)	2.2	2.5	2.5
Thickness of fin $T_f$ (mm)	0.31	0.51	0.30
Performances*			
Thermal conductance on fin side $\alpha_o$ (kcal/m²h°C)	132	114	83
Heat transfer rate per unit $\Delta t_m$ $\alpha_o \cdot A_{ot}$ (kcal/h°C)	270	218	162
Pressure drop $\Delta P$ (mmAq)	3.7	3.0	2.0

\*At  $G_a=5\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ .

\*\*See Fig. 1.

Table 3 Details of plate-fin type heat exchangers<sup>1)</sup>

Area	Tube	Fin	Material		
			Thickness	$T_f$ (mm)	Al
					0.3
			Pitch	$P_f$ (mm)	2.1 3.5 5.0
			Material		Cu
			Outer dia	$D_o$ (mm)	16.0
			Thickness	$T_t$ (mm)	0.8
			Frontal area	$F_{fr}$ (m²)	0.093
			Total heat transfer area on fin side	$A_{ot}$ (m²)	5.96 3.60 2.54
			Depth of core	$L$ (m)	$76.2 \times 10^{-3}$
			Total volume of exchanger	$V$ (m³)	$7.09 \times 10^{-3}$

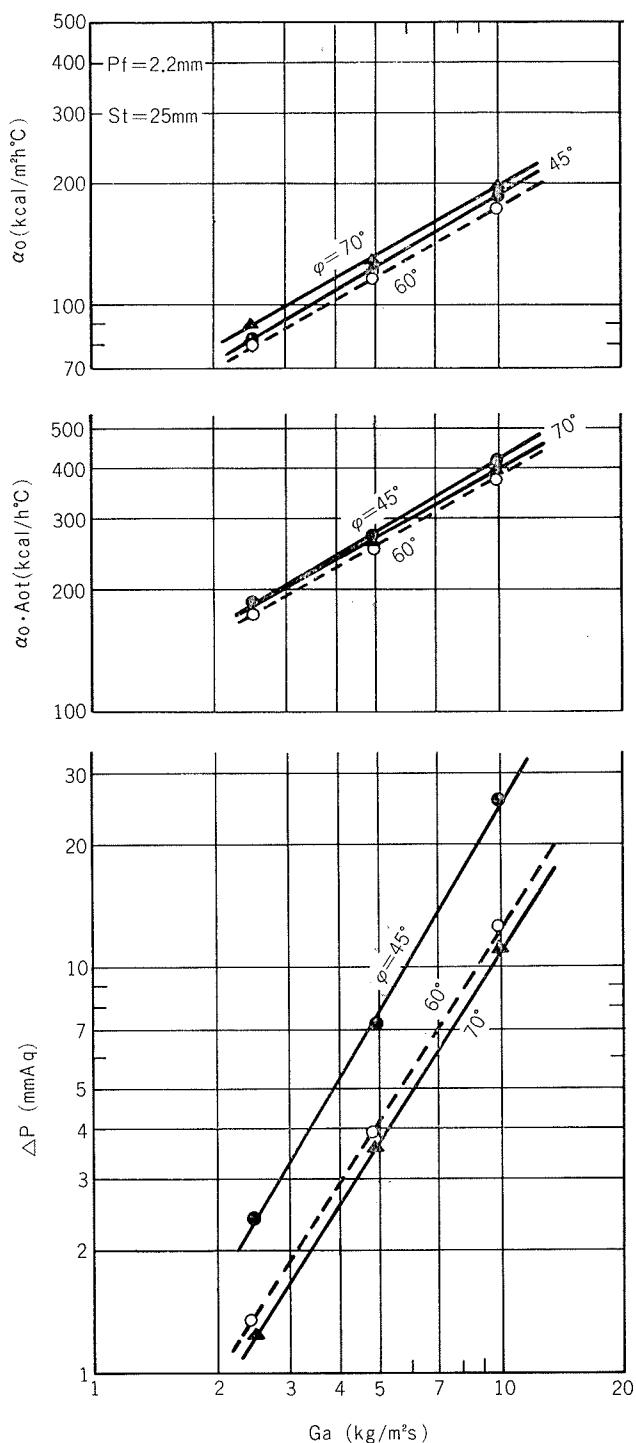


Fig.13 Relations between  $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{0t}$ ,  $\Delta P$  and  $G_a$ . (C-5 core)

## 6. 考察

### i) フィン根もと角度 $\varphi$ について

前面空気重量速度一定の場合、Fig.14 から判るように  $\varphi$  は  $\Delta P$  に大きく影響をおよぼし、 $\varphi=70^\circ$  で  $\Delta P$  が最小値をもつ。この理由としては、 $\varphi$  が  $90^\circ$  に近づくほど、フィンが空気流に対して平行に近くなり空気抵抗が減少するためと、ここで用いたフィン加工方法における特徴の 1

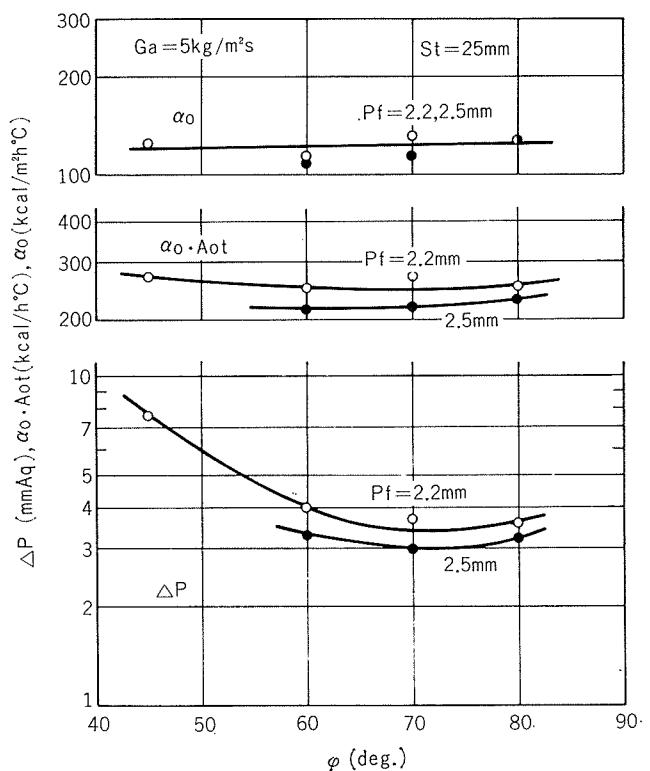


Fig.14 Effect of fin root angle  $\varphi$  on  $\alpha_0$ ,  $\alpha_0 \cdot A_{0t}$  and  $\Delta P$  at  $G_a=5\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ .

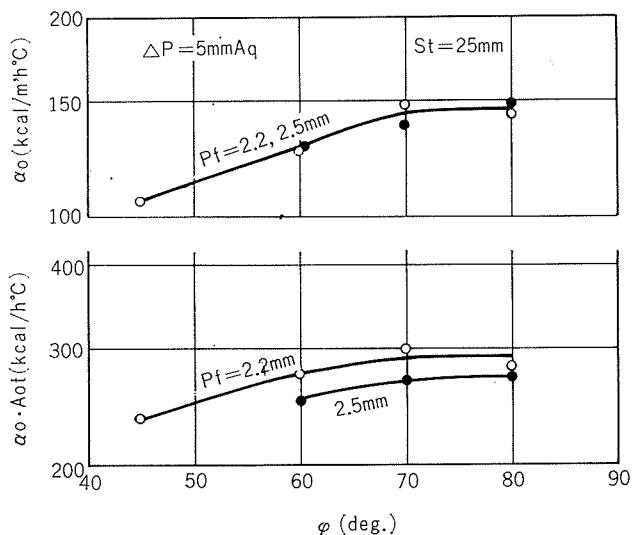
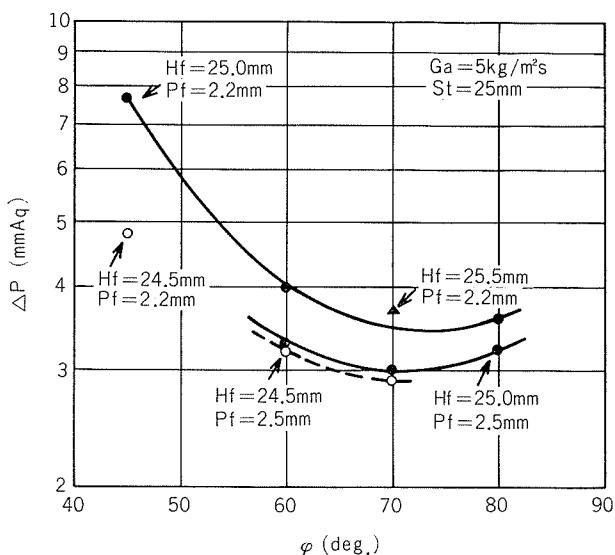
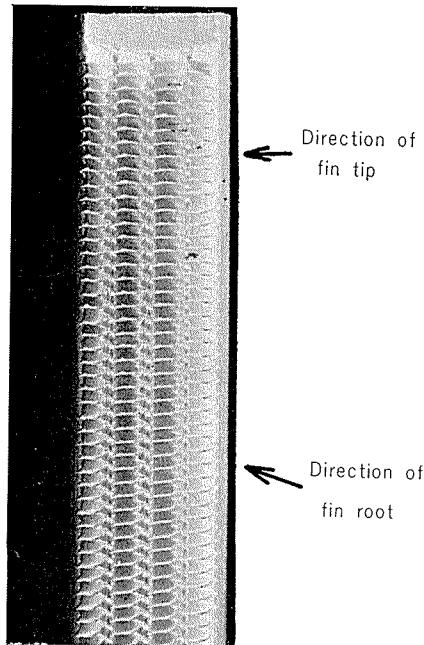


Fig.15 Effect of fin root angle  $\varphi$  on  $\alpha_0$  and  $\alpha_0 \cdot A_{0t}$  at  $\Delta P=5\text{mmAq}$ .

つとして Fig.17 に示すようにフィン根もと角度と先端角度が多少異なるためである。すなわち、 $\varphi=70^\circ$  のときにフィン先端角度が  $90^\circ$  になり、このときフィンの大部分が空気流方向に平行となり、なおかつ空気流方向に並んだ 4 枚のフィンが一直線となる。なお、供試コア ( $\varphi=70^\circ$ ) について前面側より見た写真を Fig.18 に示し、参考に供する。

Fig.16 Effect of finned tube height  $H_f$  on  $\Delta P$ .Fig.17 Direction of fin root and fin tip. ( $\varphi=70^\circ$ )

## ii) 既存の熱交換器との比較

比較に用いた既存の熱交換器は、標準的な寸法諸元をもつプレートフィン型熱交換器であり、Table3 および Fig.19 にそれらの詳細を示す。なお、これらは実験結果とともに文献<sup>1)</sup>より引用したものである。

Table4 は、本実験結果との比較を示す。なお、表中の比率は、プレートフィン型熱交換器の  $P_f=2.1\text{mm}$  の場合を基準とした。両熱交換器を比較すると、供試伝熱管製の熱交換器は、プレートフィン型に対して  $\alpha_o$  で 2.43 倍、 $\alpha_o \cdot A_{ot}/V$  で 1.57 倍、 $\Delta P/L$  で 0.86 倍の値を示しており、すべての点で供試伝熱管の方が優れている。なお、供試伝熱管の  $\alpha_o$  がきわめて大きい値を示すことは、注目すべき点である。

なお、本実験では Table 1 から判るように  $P_f=2.2\text{mm}$  の場合のフィン厚さ  $T_f=0.36\text{mm}$ 、 $P_f=2.5\text{mm}$  で  $T_f=0.51$  であった。したがって Fig.14～Fig.16 には  $T_f$  の影響も含まれているわけであり、別の機会にこの結果を分離して検討したい。

## 7. 結論

刃物の回転運動による特殊なフィン切り起こし方法を用いて製作した一体フィンチューブ製熱交換器について、段間隔ならびにフィン根もと角度の性能におよぼす影響を調べ、つきの結果を得た。

(1) 段間隔を変えると、交換熱量、圧力損失のみならず熱貫流率も変化し、それらは段間隔に逆比例する。

(2) 前面風速を一定とした場合、フィン根もと角度が  $45^\circ$  ないし  $80^\circ$  の範囲で、熱貫流率ならびに交換熱量は変わらないが、圧力損失はフィン根もと角度の増加につれて小さくなり、 $70^\circ$  付近で最小値をとる。

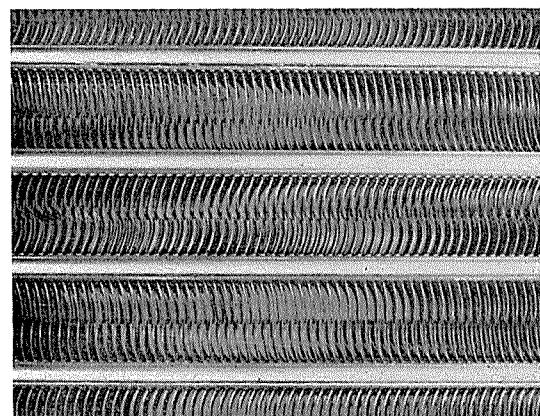
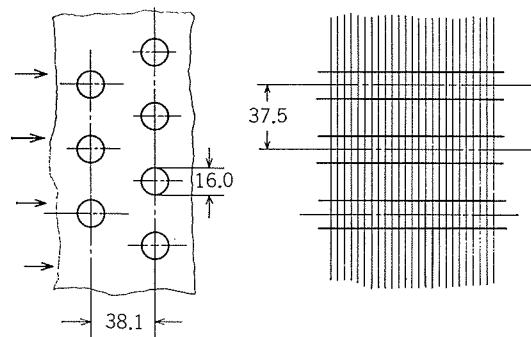
Fig.18 Frontal view of core. ( $\varphi=70^\circ$ )Fig.19 Tube arrangement of plate-fin type heat exchanger.<sup>1)</sup>

Table 4 Comparison between two types of heat exchangers, "Pine A" tubes type and plate-fins and round tubes one.

Element of heat exchanger	Fin pitch $P_f$ (mm)	Performance*					
		Thermal conductance on fin side		Heat transfer rate per unit $\Delta t_m$ per unit volume		Pressure drop per unit depth	
		$\alpha_f \cdot A_{ot}/V$ (kcal/m <sup>2</sup> h°C)	Ratio (%)	$\alpha_f \cdot A_{ot}/V$ (kcal/m <sup>3</sup> h°C)	Ratio (%)	$\Delta P/L$ (mmΔq/m)	Ratio (%)
"Pine A" tubes**	2.2	124	243	67,100	157	142	86
	2.5	124	243	55,700	130	113	69
Plate-fins and round tubes***	2.1	51	100	42,800	100	134	100
	3.5	52	102	26,400	62	112	68
	5.0	56	110	20,000	47	70	43

\*At  $G_a=5.0\text{kg/m}^2\text{s}$ .    \*\* $\varphi=70^\circ$ ,  $St=H_f=25\text{mm}$ ,  $L=0.026\text{m}$ .    \*\*\*See Table 3.

(3) 圧力損失が一定の場合、フィン根もと角度の増加につれて熱貫流率ならびに交換熱量は大きくなり、70°以上で一定値を示す。

(4) フィンピッチが同じプレートフィン型熱交換器に比べて、熱貫流率および単位容積当たりの交換熱量はともに大きく、単位奥行当たりの圧力損失は小さい値をもつ。

なお、本研究を行なうに当たり、有益なご助言をいただいた名古屋大学工学部泉亮太郎教授ならびに大阪大学工学部内藤和夫教授に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 新津 靖, 内藤和夫: 空気調和・衛生工学会誌, 39-4 (1965), 8.
- 2) 日本機械学会編: 伝熱工学資料, 改訂第2版, (1966), 149.
- 3) E.E. Wilson : Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 37 (1915), 47.

アルミニウム板材の円弧曲げにおける  
スプリングバック量に関する一考察

木 村 紘

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウム板材の円弧曲げにおける スプリングバック量に関する一考察\*

木村 紘\*\*

## A Study on the Springback Intensity in Circular Arc Bending of Aluminum Sheets

by Hiroshi Kimura

Effects of the specimen thickness, width, temper and the bending radius on the springback intensity in circular arc bending were experimentally investigated and then the springback intensities of aluminum sheets were examined to obtain fundamental data useful for the practical bending operation.

In addition, the theoretical values of the springback intensities of these sheets calculated by the strain incremental theory were compared with the experimental ones.

The results obtained are as follows.

(1) The mean springback intensity is reduced with the increase of the specimen thickness and width, and with the decrease of bending radius and the material hardness, while the deviation of the local springback intensity along the profile of the tested specimen increases with the increase of the specimen width and the material hardness.

(2) The springback intensities of 3xxx, 5xxx series aluminum alloy sheets are larger than those of 1xxx series sheets and those of 2xxx, 7xxx series sheets are the largest of all.

Some age-hardened 2xxx, 7xxx series sheets have the springback intensities larger than 2.0

(3) The experimental values of the springback intensities of these sheets agree well with the theoretical ones when the specimen width is rather narrow.

But when the specimen width is broad, the experimental values are a little smaller than theoretical ones and this shows that the effect of strain path difference during bending on the stress distribution and the springback intensity must be considered in this case.

### 1. はじめに

曲げ加工におけるスプリング・バック量の予測は製品の寸法精度向上や合理的な曲げ型の設計に不可欠である。そのため、古くからスプリング・バック量に関して多くの解析的研究、実験的研究がなされてきた。前者については、2, 3 の簡単な仮定を設けることにより取扱いが比較的容易になるため、多くの解析結果とその数値計算例が報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら、それらの解析結果と実験データの対応は不十分であるし、後者についてもデータが不足している<sup>2)</sup>。これは研究室的実験の困難さ、すなわち加工条件のわずかな差、たとえば曲げ型のセットのわずかなくるい、素材板厚のばらつきなどがスプリング・バック量に敏感に影響し、再現性あるデータがとりにくいうことが一つであろうと考えられる。以上のような事情で実作業上必

要とされる型曲げ半径の決定、材料の選定などのための基礎的データが不足しているのが現状である。そのため、現場作業においては、所定の寸法公差内の製品を得るために、作業者の経験的技術によって型曲げ半径を修正したり、曲げ力を調節して製品形状をコントロールしなければならないことがある。

一般に、曲げ加工を製品形状によって分類すると、円弧曲げ、V曲げ、台形曲げに分けられる。複雑な形状をした製品の曲げ加工も基本的にはこれらの複合合成されたものとして考えることができる。また、曲げ様式によって分類すると、純粹曲げ（送り曲げ）、型曲げ（突曲げ）、捲付け曲げ（折畳み）に分けられる<sup>1)</sup>。

本研究は、実験対象として最も基本的、かつ、重要と考えられる円弧の型曲げをとり上げ、できるだけ多くの市販アルミニウム板材について、各種加工条件とスプリング・バック量の関係を解析的、実験的に検討して、実作業の基礎となるデータを提供することおよびそれを解析的に予測する計算式の検討を目的としている。

\*昭和46年度塑性加工春季講演会にて一部発表

\*\*研究部

## 2. 実験方法

実験はまず、各種加工条件がスプリング・バック量に与える影響を明らかにするため、つぎに示す各条件の水準を変えて行なう。

- (1) 素材の幾何学的形状、すなわち板幅、板長さ、板厚
- (2) 工具の幾何学的形状、すなわち型曲げ半径
- (3) 素材の材質、調質
- (4) 曲げた後に型によって加えられる板厚方向圧縮量および曲げ中に加えられる板幅方向付加引張り量

上記の実験は特に断らない限り、板幅 68mm、板長さ 50mm、板厚 1.0mm、型曲げ半径 35mm、材質一調質 A1200P-H24 を標準条件とし、影響をみようとする各条件の水準のみを変化させていく。また、板厚方向圧縮は板厚の 15% 壓縮まで、板幅方向付加引張り量は引張りひずみ 2.5% まで行なう。

実験は Fig. 1 に示す上・下曲げ型間に素材をそろい入し、間隔 L をダイアル・ゲージ 4 で測定して、上・下型間クリアランスをチェックしつつ、クリアランスが板厚に等しくなるまで曲げ加工を行なう。曲げ後の板厚方向圧縮の影響をみる場合は、クリアランスが板厚以下になるまで曲げ加工を続ける。圧縮程度は、クリアランスを変えることによって変化させる。また、板幅方向付加引張りの影響をみる場合は、板両端をクランプしてから、曲げ加工を行なう。付加引張り量はクランプ強度を変えることによって変化させる。以上の基礎実験の後、材料選定に関して実作業上参考となるデータを提供するため、素材、型の寸法を一定にし、できるだけ多くの市販アルミニウム板材について実験する。以上の実験条件をまとめて Table 1 に示す。

上記の条件下で得られた製品のスプリング・バック量は、(製品曲げ半径)/(型曲げ半径) の値によって表示する。

ただし、製品曲げ半径、型曲げ半径はいずれも板厚中心、上・下曲げ型クリアランス中心における値を用いる。ところで、スプリング・バック量としては、従来、断面全体についての平均的な値をとり上げ、この値でもって曲げ型の設計や製品形状評価が行なわれてきた。しかし、平均値を

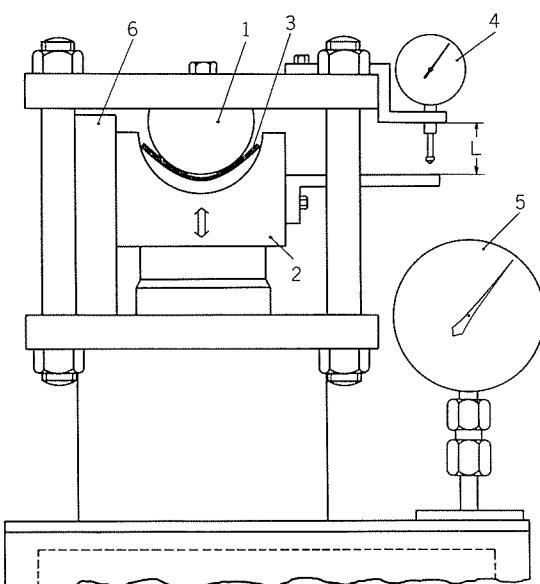


Fig. 1 Experimental apparatus.

- 1 : Punch.
- 2 : Die.
- 3 : Blank.
- 4 : Dial gauge indicating the clearance between the punch and the die.
- 5 : Oil pressure gauge indicating the bending load.
- 6 : Sliding guide of the die.

Table 1 General chart of test condition.

Test material		A1080P-H18-H24·0, A1030P-H18-H24·0, A3003P-H18-H24·0, A2014P-T6·0,	A1070P-H18-H24·0, A1100P-H18-H24·0, A5052P-H18-H24·0, A2017P-T4·0,	A1050P-H18-H24·0 A3203P-H18-H24·0 A5N01P-H18-H24·0 A2024P-T4·0, A7075P-T6·0
Dimensions of specimens	Width (mm)* Length (mm)* Thickness (mm)*	40, 60, 80 12.5, 25, 50, 100 0.5, 1.0, 2.0		
Dimensions of tools	Bending radius** (mm)		35, 50	
Bending condition	Clearance (mm) *** Additional strain ****(%) Punch speed (mm/sec) Lubrication	Thickness, Thickness-0.05, Thickness-0.10, Thickness-0.15 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 $\leq 0.2$ none		

\* : See Fig. 3

\*\* :  $\frac{1}{2}(\text{punch radius}) + (\text{die radius})$ , i.e., the bending radius in the middle of the punch-die clearance.

\*\*\* : Clearance between the punch top and the die bottom measured by the dial gauge 4 in Fig. 1.

\*\*\*\* : Additional strain imposed on the specimen in the direction of its width during bending.

問題にする以上、個々の局部的値が問題になるし、寸法精度を要する製品では、局部的値のばらつきも問題となる。そこで、本研究においては、製品断面の全体的形状を示す断面全体についての平均的スプリング・バック量の外に、製品断面の局部的形状を示す断面各部の局部的スプリング・バック量およびそのばらつきについても検討を加える。したがって、製品曲げ半径は局部値および平均値を測定する。局部的製品曲げ半径の測定方法は Fig. 2 に示すようにあらかじめ 5 mm おきに描いたけがき線の曲げ後の座標を測定し、その値より隣接する 3 点を円弧で近似した(1)式によって計算する。平均的製品曲げ半径は、Fig. 2 の H および L を測定し、同じく(1)式によって計算する。(1)式の導出過程を付録 1 に示す。

$$\left. \begin{aligned} r_i' &= \sqrt{(l_i - a)^2 + (h_i - b)^2} - \frac{t}{2} \\ R' &= \frac{4H^2 + L^2}{8H} - \frac{t}{2} \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(1)}$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{2} \cdot \frac{[(h_{i+1})((l_{i-1}^2 + h_{i-1}^2) - (l_i^2 + h_i^2)) - (h_{i-1} - h_i)((l_i^2 + h_i^2) - (l_{i+1}^2 + h_{i+1}^2))]}{(l_{i-1} - l_i)(h_i - h_{i+1}) - (l_i - l_{i+1})(h_{i-1} - h_i)} \\ b &= \frac{1}{2} \cdot \frac{[(l_{i-1} - l_i)((l_i^2 + h_i^2) - (l_{i+1}^2 + h_{i+1}^2)) - (l_i - l_{i+1})((l_{i-1}^2 + h_{i-1}^2) - (l_i^2 + h_i^2))]}{(l_{i-1} - l_i)(h_i - h_{i+1}) - (l_i - l_{i+1})(h_{i-1} - h_i)} \end{aligned} \right\}$$

ただし、

$r_i'$  :  $P_{i-1}$ ,  $P_i$ ,  $P_{i+1}$  点を円弧で近似した場合の板厚中心における局部的製品曲げ半径  
 $R'$  :  $P_1$ ,  $P_m$ ,  $P_n$  点を円弧で近似した場合の板厚中心における全体的製品曲げ半径

$t$  : 素材板厚       $i$  : 測定点の幅方向番号

その他の記号は Fig. 2 参照。

また、スプリング・バック量に関しては(2)式に示す 3 つの量、すなわち局部的形状を示す  $f_i$  (以下、局部的成形度と称す。), 全体的形状を示す  $F$  (以下、全体的成形度と称す。) および形状不均一度を示す  $D$  (以下、成形不均一度と称す。) を定義し、この 3 つの量によって製品形状を評価する。

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{r_i'}{R} \\ F &= \frac{R'}{R} \\ D &= \frac{\sum_{i=1}^n |f_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i|}{\sum_{i=1}^n f_i} \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(2)}$$

ただし、

$R$  : 型曲げ半径       $f_i$  : 局部的成形度  
 $F$  : 全体的成形度       $D$  : 成形不均一度

### 3. 実験結果および考察

予備実験によって製品形状の測定誤差、素材板厚のばら

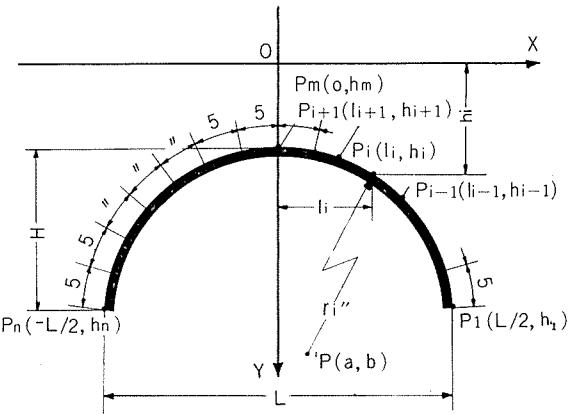


Fig. 2 Measuring device of the shape of the tested specimen.

つきによる誤差など各種の実験誤差を検討した結果、同一の型セッティングで実験する限り、スプリング・バック量はばらつき  $\pm 1\%$  以下であることを確認した。以下、それぞれの実験条件に対する実験結果を示す。

#### 3.1 各種加工条件がスプリング・バック量に与える影響

##### 3.1.1 素材の幾何学的形状の影響

素材の幾何学的形状、すなわち、Fig. 3 に示す板幅、板長さ、板厚が局部的成形度  $f_i$  の分布、全体的成形度  $F$ 、成形不均一度  $D$  にいかに影響するかを実験的に検討する。まず、板幅が  $f_i$  の分布に与える影響について Fig. 4 に示す。Fig. 4 において注目されるのは、板幅が広いほど  $f_i$  の分布が不均一になり、場合によっては中央部では、1.0

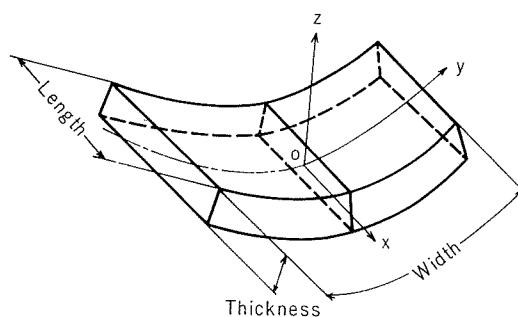


Fig. 3 Schematic diagram of the specimen and x-y-z co-ordinate axis fixed on it.

以下、すなわち、オーバー・ベンドになることである。この中央部の影響で Fig.5 に示すように、 $F$ は板幅の増大とともに減少し、逆に、 $D$ は増大する。これは Fig.6 に示すように板幅が広い場合は中央部は一たん、型曲げ半径よりきびしく曲げられ、逆曲げの過程を経て成形されるためである。この逆曲げ過程とスプリング・バック量の関係である。

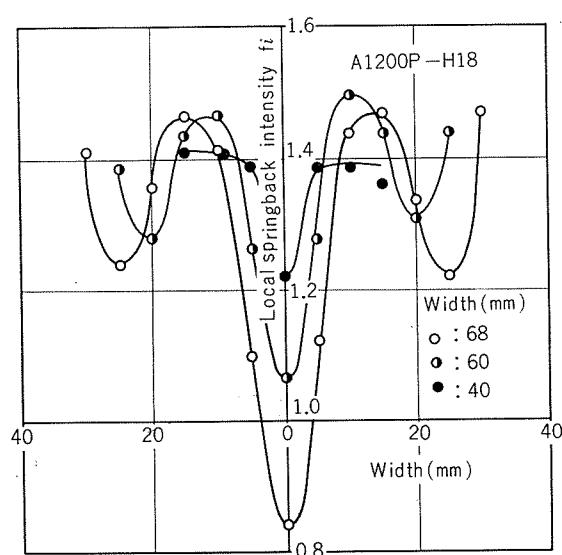


Fig.4 Effects of width of the specimen on the local springback intensity  $f_i$ .

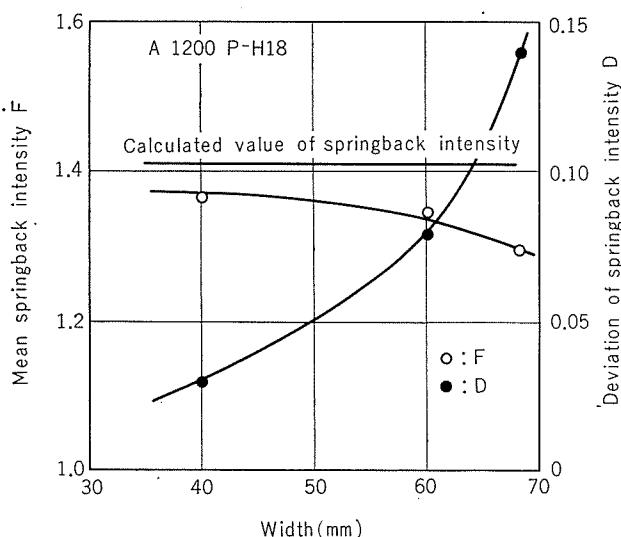


Fig.5 Effect of the width of the specimen on the mean springback intensity  $F$  and the deviation of springback intensity  $D$ .

について解析的に検討する。解析方法の概略は以下の様である。まず、板厚方向の各点において曲げ変形に伴うひずみ変化を計算し、それを用いてひずみ増分論における弾性式(3)式、および、弾塑性式(4)式<sup>3)</sup>によって応力増分を計算し、さらにその累和として求めた応力分布を用いて(5)式でスプリング・バック量を計算する。ただし、座標軸のとり方を前掲の Fig.3 に示す。解析方法の詳細は、付録2に示す。

$$\left(\frac{d\sigma_x}{d\sigma_y}\right) = \frac{E}{1-\nu^2} \left(\frac{1}{\nu} \frac{\nu}{1-\nu}\right) \left(\frac{de_x}{de_y}\right) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$\left(\frac{d\sigma_x}{d\sigma_y}\right) = \frac{E}{Q} \left( \frac{\sigma_y'^2 + 2P}{-\sigma_x'\sigma_y' + 2\nu P} \frac{-\sigma_x'\cdot\sigma_y' + 2\nu P}{\sigma_x'^2 + 2P} \right) \left(\frac{de_x}{de_y}\right) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、

$$P = \frac{2H'}{9E} \cdot \bar{\sigma}^2 \quad Q = T + 2(1-\nu^2) \cdot P$$

$$T = \sigma_x'^2 + 2\nu\sigma_x'\sigma_y' + \sigma_y'^2$$

ただし、

$$d\sigma_x \cdot d\sigma_y : x \cdot y \text{ 方向の応力増分}$$

$$de_x \cdot de_y : x \cdot y \text{ 方向のひずみ増分}$$

$$\sigma_x' \cdot \sigma_y' : x \cdot y \text{ 方向の偏差応力成分}^3)$$

$$\bar{\sigma} : \text{相当応力}^3) \quad E : \text{縦弾性係数}$$

$$H' : \text{加工硬化係数}^3) \quad \nu : \text{ポアソン比}$$

$$s = \frac{1}{1 - \frac{M \cdot R}{E \cdot I}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで、

$$M = \int_{-t/2}^{t/2} \sigma_y \cdot y \cdot dy$$

ただし、

$$s : \text{スプリング・バック量}$$

$$M : \text{曲げモーメント} (= \text{弾性回復モーメント})$$

$$I : \text{断面二次モーメント}$$

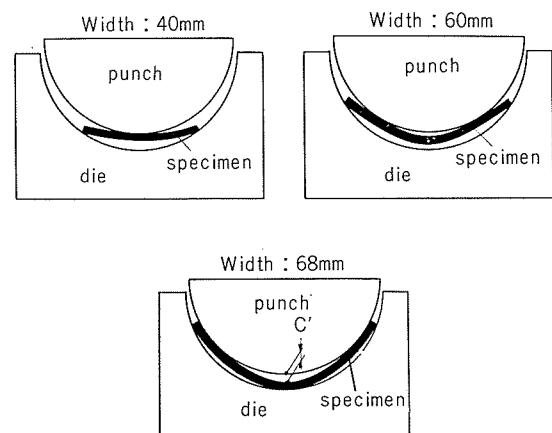
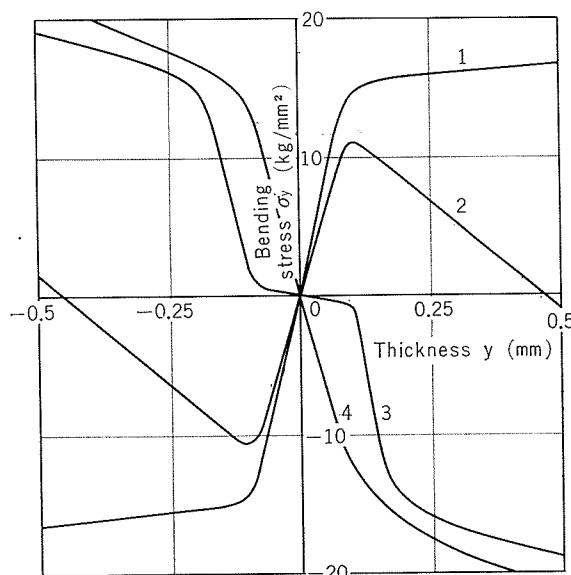


Fig.6 Effects of width of the specimen on the bending process.  $C'$  increases with the increase of the width.

**Fig.7** は逆曲げ過程が応力分布に与える影響である。逆曲げによって応力分布は正負が逆転する。そのため、(5)式の  $M < 0$  となり、したがって、スプリング・バック量は 1.0 以下となり、オーバー・ベンドとなる。逆曲げ半径の大きさを変えた場合のオーバー・ベンドについて **Fig.8** に示す。このように **Fig.4** の  $f_i$  の分布における板幅中央部のオーバー・ベンドの現象は解析的にも明らかである。この中央部のオーバー・ベンドは硬質材ほど大きいことが実験的に確認された。また、参考のため **Fig.5** 中に逆曲げ過程が存在しない単調に曲げ過程が進行する場合（以下、単調曲げ過程と称す。）についてのスプリング・バック量の計算値を示す。ただし、解析方法を同じく付録2に示す。計算結果をみると逆曲げ過程のない板幅が狭い場合は計算値と実験値と実験値はほぼ一致していることがわかる。次に、板長さの影響であるが、本実験の範囲では、板長さが変化しても  $f_i$  の分布、 $F$ 、 $D$ ともにはっきりした傾向を示さない。

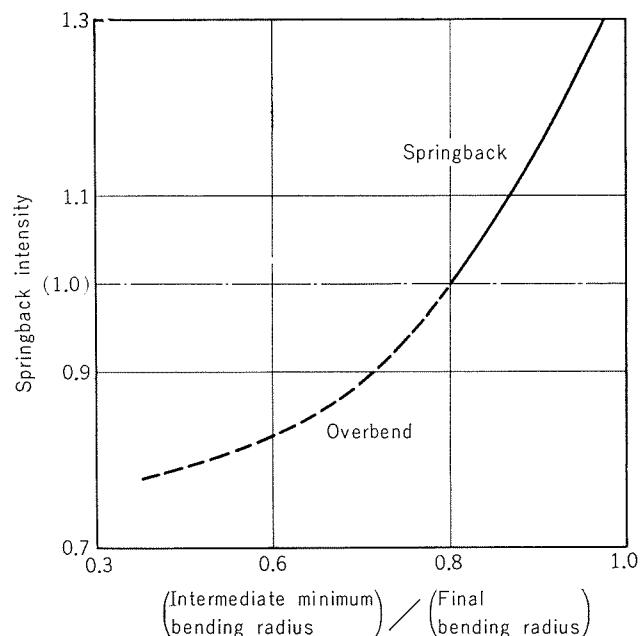
次に、板厚が  $f_i$  の分布に与える影響について **Fig.9** に示す。従来の実験結果と同じく、板厚が厚くなると全体的成形度  $F$  は顕著に改善される<sup>1)</sup>。**Fig.10** の計算値は単調曲げ過程の場合である。**Fig.5** と同じように逆曲げ過程のない板幅の狭い場合は計算値と実験値はほぼよい一致を示している。



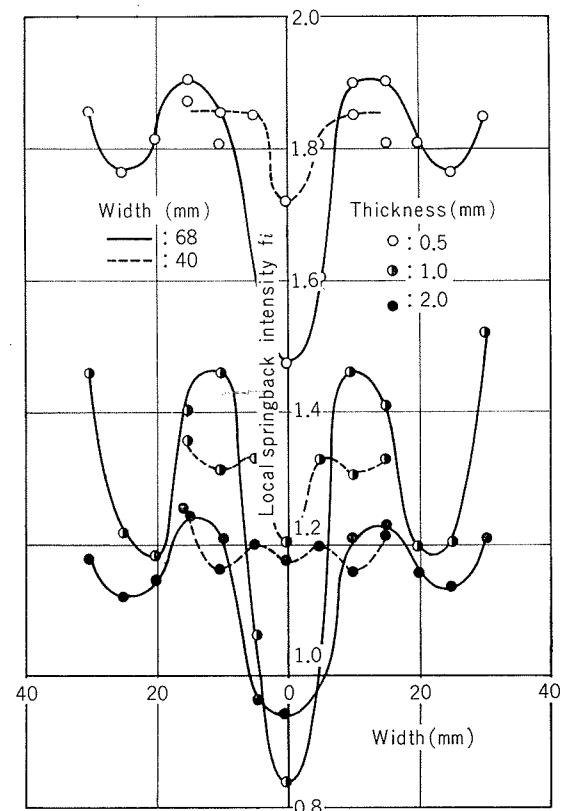
**Fig.7** Effects of the reverse bend on the stress distribution.

Conditions for calculation of each 1~4 process are as follows.

- 1: Bending radius decreases to 35mm monotonously.
- 2: Bending radius decreases to 30mm, then increases to 35mm.
- 3: " 20mm, " 35mm.
- 4: " 15mm, " 35mm.



**Fig.8** Effect of the reverse bend on the springback intensity  $s$ .



**Fig.9** Effects of thickness of the specimen on the local springback intensity  $f_i$ .

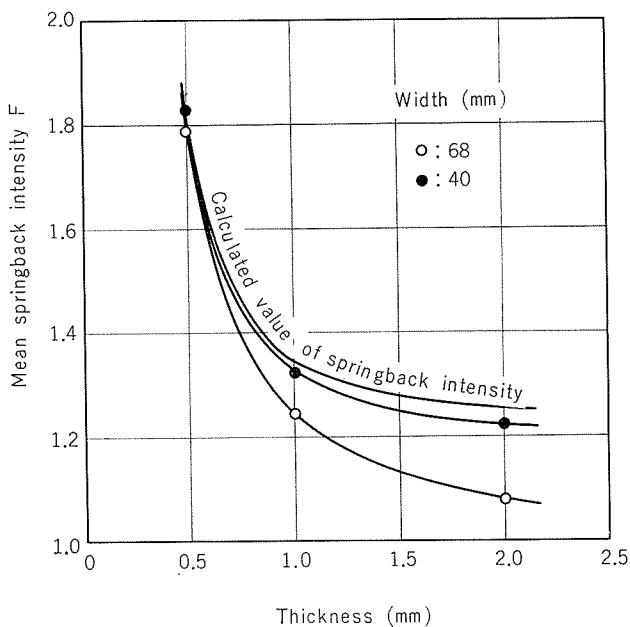


Fig.10 Effect of the thickness of the specimen on the mean springback intensity  $F$ .

### 3.1.2 工具の幾何学的形状の影響

工具の幾何学的形状、すなわち型曲げ半径の影響について Fig.11, 12 に示す。図より従来の実験結果と同じく型曲げ半径が大きくなると全体的成形度  $F$  は悪化することが明らかである<sup>1)</sup>。成形不均一度  $D$  は、Table 1 に示す本実験の範囲では、はっきりした傾向を示さない。

### 3.1.3 素材の材質、調質の影響

素材の調質の影響について Fig.13, 14 に示す。軟質材ほど  $F$ ,  $D$  ともに小さく成形性良好である。材質の影響については、後述する。なお、参考のため、Fig.14 中に単調曲げ過程の場合の計算値を示す。この場合は板幅が広いので計算値と実験値はかなり差がある。

### 3.1.4 作業条件の影響

スプリング・バック量を小さくおさえるため、従来より曲げ後に型によって板厚方向の圧縮を加えたり、板幅方向に付加引張りを加えつつ曲げる方法がよくとられた。そこで、この曲げ後の板厚方向圧縮、板幅方向の付加引張りが  $f_i$  の分布、 $F$ ,  $D$  にいかに影響するかを実験的に検討する。

まず、曲げ後の圧縮が  $f_i$  の分布に与える影響について、Fig.15 に示す。図中のクリアランスは、Fig. 1 に示す間隔上で測定しているため、たとえば、板厚が 1.0 mm の素材をクリアランス 0.85 mm で曲げ圧縮する場合、計算上は板厚の 15% 圧縮であるが、現実には、曲げ型が弾性変形するため、板厚減少は殆んどない。Fig.16 より圧縮圧力が高くなれば  $F$ ,  $D$  ともに減少し形状は改善されるが、耐力の 20% 位の圧力ではその効果は少ないことが明らかである。図中の計算値は単調曲げ過程後、板厚方向に所定の圧

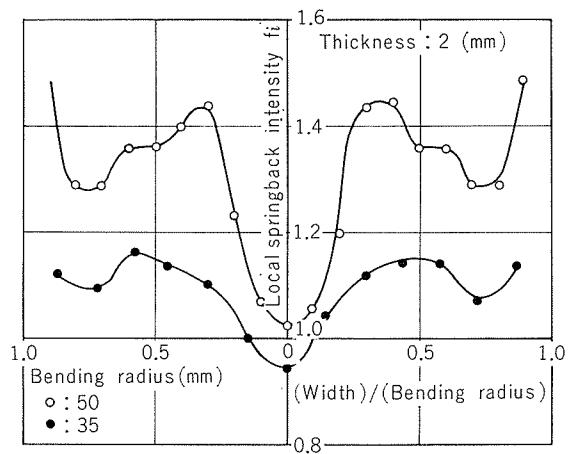


Fig.11 Effects of the bending radius on the local springback intensity  $f_i$ .

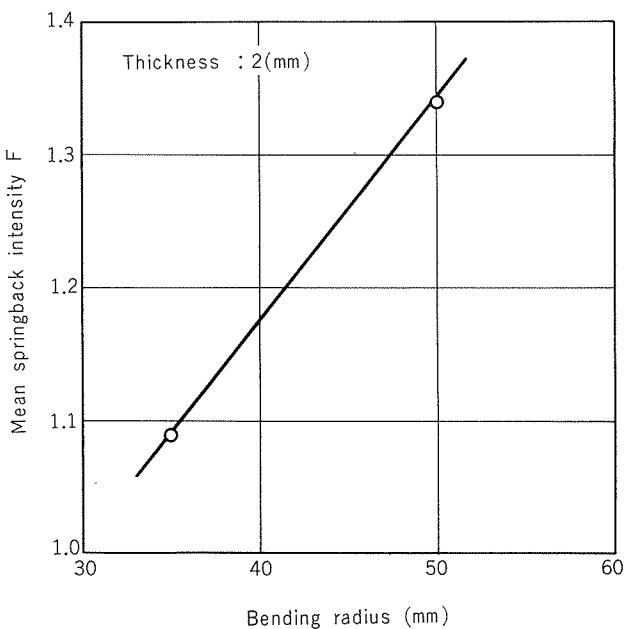


Fig.12 Effect of the bending radius on the mean springback intensity  $F$ .

縮圧力を加えた場合の計算値である。ただし、解析方法の概略は以下の様である。まず、付録 2 に示す方法で単調曲げ過程後の応力分布を計算する。その後の板厚方向圧縮に関しては 2, 3 の仮定のもとにひずみ増分論の弾性・弾塑性範囲における応力一ひずみ関係式(6), (7)式<sup>3)</sup>を用いて応力増分を計算し、単調曲げ過程後の応力に加算する。そのようにして求められた応力分布を用いて(5)式によってスプリング・バック量を計算する。解析方法の詳細は付録 3 に示す。

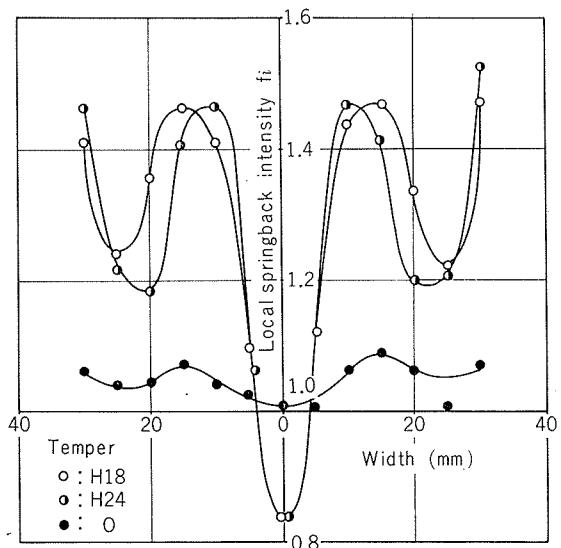


Fig.13 Effects of temper of the specimen on the local springback intensity  $f_i$ .

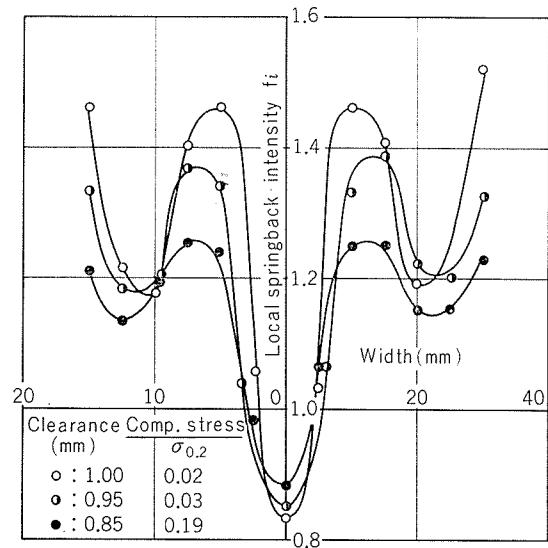


Fig.15 Effect of the compression after bending on the local springback intensity  $f_i$ .

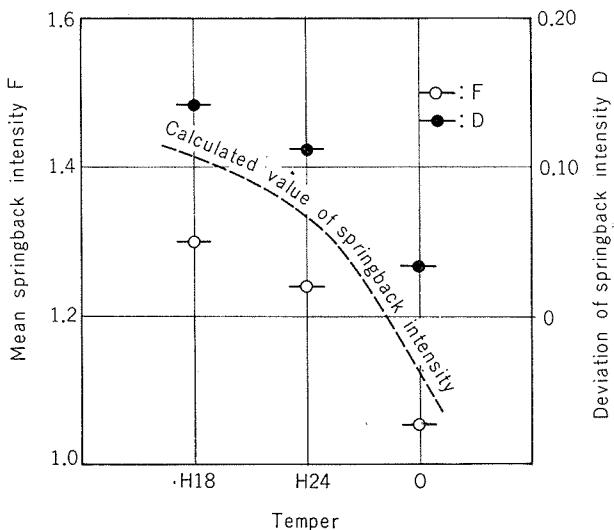


Fig.14 Effects of temper of the specimen on the mean springback intensity  $F$  and the deviation of springback intensity  $D$ .

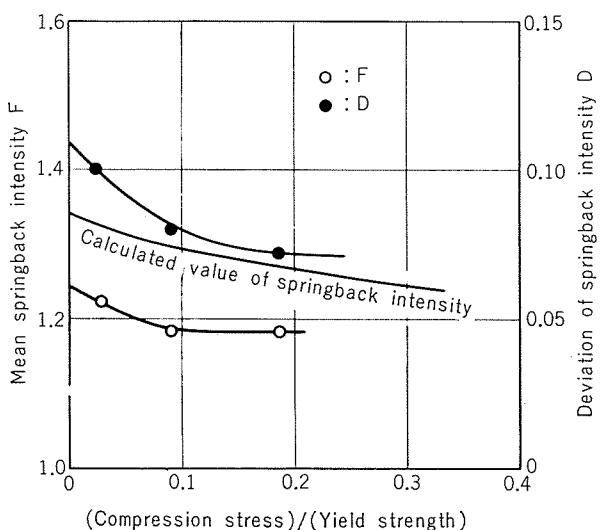


Fig.16 Effect of the compression after bending on the mean springback intensity  $F$  and the deviation of springback intensity  $D$ .

$$\begin{pmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \\ d\sigma_z \end{pmatrix} = 2G \begin{pmatrix} \frac{1-\nu}{1-2\nu} & & S, Y, M \\ \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} & \\ \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{\nu}{1-2\nu} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} de_x \\ de_y \\ de_z \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{pmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \\ d\sigma_z \end{pmatrix} = 2G \begin{pmatrix} \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x'^2}{S} & & S, Y, M \\ \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x' \cdot \sigma_y'}{S} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y'^2}{S} & \\ \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_x' \cdot \sigma_z'}{S} & \frac{\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y' \cdot \sigma_z'}{S} & \frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\sigma_z'^2}{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} de_x \\ de_y \\ de_z \end{pmatrix} \quad (7)$$

ここで、

$$S = \frac{2}{3} \bar{\sigma}^2 \left( 1 + \frac{H'}{3G} \right) \quad G : \text{横弾性係数}$$

Fig.16より明らかなように、計算値は実験値より大きい。特にこの場合、素材の板幅が広いので、この差はかなり大きい。板幅の狭い場合はほぼよい一致を示すことを確認している。

次に、板幅方向付加引張りが $f_i$ の分布に与える影響についてFig.17に示す。ただし、図中の付加引張りひずみは、板幅方向各点の平均値である。Fig.18から明らかなように付加引張りひずみを2%程度加えれば、 $F$ 、 $D$ ともに減少し形状は著しく改善される。また、図中の計算値は単調曲げ過程に板幅方向付加引張りが同時に加わった場合の計算値である。この場合は素材の板幅が狭いので、計算

値と実験値はほぼよい一致を示している。解析方法は付録2に示す。

### 3.2 各種板材のスプリング・バック量および実験値、計算値の比較

実作業の基礎となるデータを提供するため、広範囲の材質、調質について実験した。結果をTable 2に示す。ただし、表中の縦弾性係数はこれまでの測定値を参考にして決定したおよその値である。また、加工硬化係数は本実験で与えられる曲げひずみの大きさを考慮して、素材の応力一ひずみ線図においてひずみ0.2%と1.5%の間を直線近似して求めた値である。また、表中に示す計算値は単調曲げ

Table 2 Experimental and calculated springback intensities.

Material	Tensile properties					Springback intensity		
	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Yield strength 0.2% offset (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Young's modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	Strain hardening modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	Experimental Value		Calculated Value
						(a)	(b)	
A1080P-H18	14.9	13.8	6.0	7000	80	1.27	1.16	1.27
H24	11.0	10.6	6.0	〃	30	1.17	1.08	1.19
O	6.1	2.1	45.0	〃	110	1.04	1.04	1.07
A1070P-H18	17.4	16.2	6.0	〃	90	1.30	1.19	1.33
H24	11.8	11.0	8.0	〃	20	1.18	1.09	1.20
O	6.7	2.2	44.0	〃	130	1.05	1.05	1.06
A1050P-H18	16.7	15.4	6.0	〃	60	1.29	1.18	1.31
H24	11.6	10.4	17.0	〃	70	1.19	1.11	1.19
O	8.4	2.4	44.0	〃	150	1.05	1.06	1.06
A1030P-H18	17.8	16.3	5.0	〃	100	1.31	1.20	1.34
H24	12.9	11.5	15.0	〃	80	1.24	1.16	1.22
O	8.1	2.9	38.0	〃	170	1.06	1.07	1.07
A1100P-H18	18.6	17.0	9.0	〃	120	1.33	1.22	1.36
H24	13.6	13.1	12.0	〃	40	1.24	1.09	1.25
O	9.5	2.8	37.0	〃	170	1.06	1.05	1.07
A3203P-H18	20.5	18.7	6.0	7100	130	1.40	1.27	1.40
H24	16.7	15.7	12.0	〃	80	1.25	1.12	1.31
O	10.9	3.9	38.0	〃	210	1.08	1.04	1.09
A3003P-H18	23.1	21.0	5.0	〃	150	1.45	1.33	1.47
H24	14.6	10.1	22.0	〃	180	1.21	1.16	1.20
O	12.1	4.5	33.0	〃	240	1.09	1.09	1.11
A5052P-H18	31.7	30.6	4.0	〃	50	1.76	1.70	1.79
H24	27.2	20.8	10.0	〃	10	1.47	1.39	1.44
O	20.9	10.1	28.0	〃	70	1.09	1.10	1.19
A5N01P-H18	18.4	17.3	4.0	〃	80	1.36	1.27	1.35
H24	15.7	13.3	8.0	〃	10	1.27	1.22	1.24
O	11.9	8.6	18.0	〃	130	1.16	1.12	1.17
A2014P-T6	50.7	42.4	14.0	7300	300	2.25	2.20	2.40
O	18.8	7.5	23.0	〃	320	1.18	1.20	1.17
A2017P-T4	44.8	28.4	22.0	〃	320	1.60	1.56	1.73
O	24.0	10.0	23.0	〃	350	1.21	1.22	1.22
A2024P-T4	52.0	32.8	23.0	〃	410	1.75	1.69	1.94
O	22.8	8.7	20.0	〃	910	1.20	1.22	1.21
A7075P-T6	56.9	49.9	15.0	〃	260	2.73	2.53	2.82
O	22.9	9.2	20.0	〃	390	1.25	1.23	1.22

過程を仮定して付録2の方法で計算した値である。Table 2より、熱処理型合金(2000, 7000番台)は、非熱処理型合金(1000, 3000, 5000番台)よりスプリング・バック量が大きいこと、時効硬化した熱処理型合金は特にスプリング・バック量が大きいことがわかる。Fig.19(a), (b)は実験値と計算値の比較である。板幅40mmの場合は曲げ変形過程が単調曲げに近いため、実験値と計算値はほぼよい一致を示している。板幅68mmの場合は実験値は計算値より小さく、かつばらつきが大きい。これは曲げ変形過程が単調に進行せず、板幅中央部がオーバー・ベンドすること、また、そのオーバー・ベンドの程度およびその前後の曲げ変形過程が材質、調質によって異なりそのひずみ履歴の差

が最終の応力状態に影響し、したがってスプリング・バック量のばらつきに影響するためと考えられる。

以上のように、板材のスプリング・バック量を予測する場合、途中の曲げ変形過程を考慮しない単調曲げ過程による計算値では不適当で、途中の曲げ変形過程の考慮が必要とされる場合があることが明らかである。Fig.19より、板幅の狭い場合は本報告の付録2、付録3に示す方法によって、単純な曲げ、あるいは、それに曲げ後の圧縮、曲げ中の引張りを伴う場合のスプリング・バック量を予測しうることが明らかであるが、板幅の広い場合は途中の曲げ変形過程の考慮が必要である。

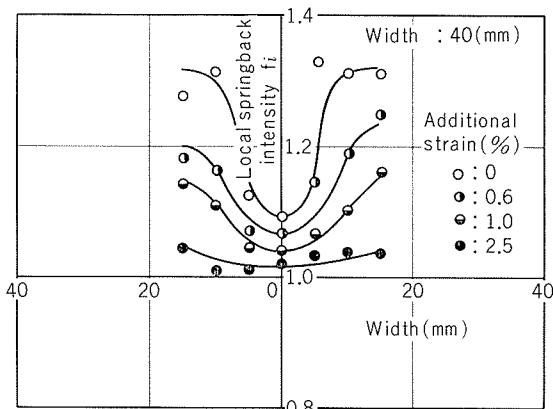


Fig.17 Effects of additional strain on the local springback intensity  $f_i$ .

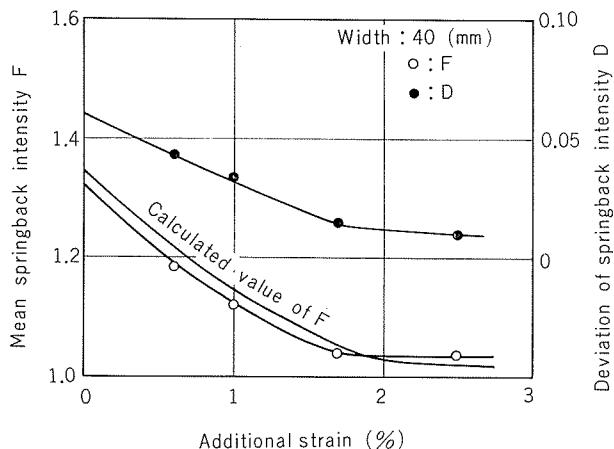


Fig.18 Effect of the additional strain on the mean springback intensity  $F$  and deviation of springback intensity  $D$ .

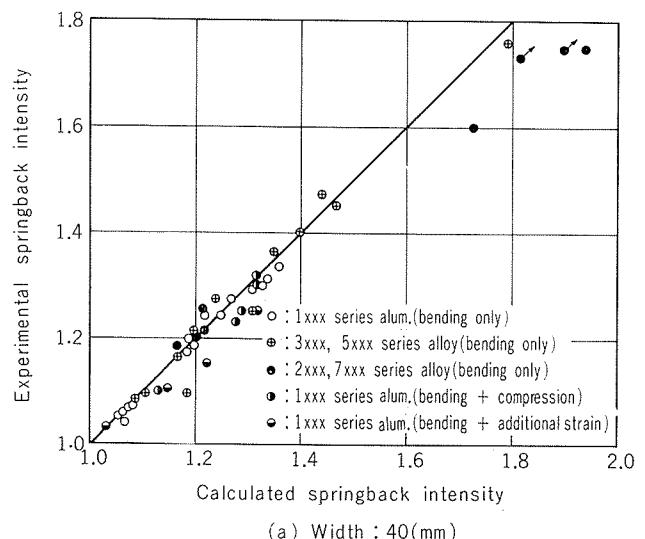


Fig.19 Comparison of the experimental springback intensities with the calculated ones.

- (a) Width : 40(mm)
- (b) Width : 68(mm)



$$\left. \begin{aligned} de_x &= 0 \\ de_y &= \frac{1}{N} \cdot \frac{y}{R} \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(10)'} \quad \text{.....(10)'}$$

(3) (10)'式を本文(3)式、又は(4)式に代入して応力増分  $d\sigma_x \cdot d\sigma_y$  を求める。ただし、(3)、(4)式のいずれを用いるかは弾性変形か塑性変形かを判定し、弾性変形の場合は(3)式、塑性変形の場合は(4)式を用いる。その判定条件は変形前後の相当応力  $\bar{\sigma}$  を計算し、 $\bar{\sigma}$  が増加すれば塑性変形、減少すれば弾性変形である。

(4) (3)の計算を  $N$  回くり返し、そのつど求められた  $d\sigma_x \cdot d\sigma_y$  の累和として  $\sigma_x \cdot \sigma_y$  を求める。板厚方向の各分割点について同様のことを行なう。

(5) 本文(5)式によって  $M$  を数値積分で求め、それを用いて、スプリング・バック量を求める。

なお、本計算では (10)' 式の  $N = 20$  とした。

#### (b) 逆曲げ過程が存在する場合

この場合は曲げ半径は平板より半径  $R_1$  まで単調に減少し、しかし後、半径  $R$  まで単調に増加する。計算順序は以下の様である。

(1) (a)と全く同様にして平板より半径  $R_1$  までの過程について応力分布を計算する。

(2) 半径  $R_1$  から  $R$  までの過程について、(11)' 式でひずみを計算する。

$$\left. \begin{aligned} e_x &= 0 \\ e_y &= \frac{y}{R} - \frac{y}{R_1} \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(11)'} \quad \text{.....(11)'}$$

(3) (a)の(2)、(3)、(4)と同様にして、半径  $R_1$  から  $R$  までの過程について応力分布を求め、(1)で求めた応力分布に加算して  $\sigma_x \cdot \sigma_y$  を求める。

(4) 本文(5)式によって  $M$  を数値積分で求め、それを用いてスプリング・バック量を求める。

#### (c) 単調曲げに板幅方向引張りが作用する場合

この場合は曲げ半径は平板より半径  $R$  まで単調に減少し、同時に板幅方向引張り  $e_{yy}$  が単調増加の状態で加わる。計算順序は以下

の様である。

(1) 板厚方向を  $10$  等分し、各分割点について (12)' 式でひずみを計算する。

$$\left. \begin{aligned} e_x &= 0 \\ e_y &= \frac{y}{R} + e_{yy} \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(12)'} \quad \text{.....(12)'}$$

(2) (a)の(2)、(3)、(4)、(5)にしたがって応力分布、スプリング・バック量を計算する。

### 付録 3

曲げ加工後、曲げ型によって加えられる板厚方向圧縮について下記の仮定をする。ただし、座標軸のとり方を同じく Fig. 3 に示す。

i) 板厚方向圧縮圧力は板厚方向の各点で一定とし、与えられた表面圧力に等しい。

ii) 圧縮中、 $e_x = 0$ 、すなわち板長さ方向は拘束されている。

iii) 圧縮中、板幅方向のひずみ変化は、板厚方向の各点において一定値  $e_{yy}'$  に等しいとし、その値は板幅方向の合力 = 0 の条件より決定される。

以上の仮定のもとに圧縮後の応力分布、スプリング・バック量を計算する。計算順序は以下の様である。

(1) 付録 2 の方法により曲げ後の応力分布を計算する。

(2) 板厚方向圧縮について、 $e_{yy}'$  を仮定し、(13)' 式でひずみを計算する。

$$\left. \begin{aligned} e_x &= 0 \\ e_y &= e_{yy}' \end{aligned} \right\} \quad \text{.....(13)'} \quad \text{.....(13)'}$$

(3) 付録 2、(a)の(2)、(3)、(4)にしたがって  $\sigma_x \cdot \sigma_y$  を計算し、(1)で求めた曲げ後の応力分布に加算し、圧縮後の  $\sigma_x \cdot \sigma_y$  を求める。

(4) 板幅方向の合力を数値積分で求め、0 でないならば (2) の  $e_{yy}'$  を修正して同様の計算を 0 になるまでくり返す。

(5) 以上の様にして求めた最終的な応力分布を用いて、本文(5)式によって  $M$  を数値積分で求め、それを用いてスプリング・バック量を求める。

## 実用 Al-Mg 系合金の応力腐食割れと その防止

馬 場 義 雄  
萩 原 理 樹  
浜 田 淳 司

住友軽金属工業株式会社

# 実用 Al-Mg 系合金の応力腐食割れとその防止\*

馬場義雄\*\* 萩原理樹\*\*\* 浜田淳司\*\*\*\*

## Stress Corrosion Cracking of Commercial Al-Mg Alloys and Its Prevention.

Yoshio Baba Michiki Hagiwara Junji Hamada

An Extensive study has been undertaken to develop new wrought Al-Mg alloys which have excellent resistance to corrosion and stress corrosion cracking with high strength. The stress corrosion properties of Al-4.5%Mg-MnCr (JIS A5083), Al-4.5%Mg-MnCrBi, Al-6% Mg-MnCrBi and Al-6%Mg-CuZr alloys manufactured under field operations, have been investigated by the U-bend method in 3.5% NaCl solution at room temperature for one year.

Prolonged aging at 130°C after water-quenching from 400°C, followed by about 30% of cold reduction, decreases most severely the resistance to stress corrosion of 5083 alloy. On the contrary, furnace cooling from the solution temperature and warm working at 200~250°C with 50% reduction in thickness increase the resistance to stress corrosion of 5083 alloy.

A new wrought alloy Al-6%Mg-MnCrBi has superior strength and resistivity to stress corrosion similar to those of 5083 alloy, while Al-4.5%Mg-MnCrBi alloy has superior resistance to stress corrosion with similar strength. The resistance to stress corrosion of Al-6%Mg-CuZr alloy is slightly inferior to the above-mentioned alloys.

### 1. 緒 言

Al-Mg 系合金の応力腐食割れに関してはこれまで非常に多くの研究がなされ、つきの諸点が明らかにされている。

(1) 合金成分として、Mg 量が 3% 以下では応力腐食割れの心配はほとんどない。Mg 量が 4~5% 以上になると応力腐食割れの危険があるので、実際に AA5086 および AA5083 合金などを構造材として使用する場合は、熱間加工のままあるいは軟質材のように、応力腐食割れ感受性の少ない調質に限られている<sup>1)~3)</sup>。耐応力腐食割れ性向上に役立つ添加元素として Cr, Mn のほかに Zn が有効であることが知られている<sup>4),5)</sup>。最近、Mg 量が 6~8% で、さらに微量の Cr, Be および B を含む AA.X5090 合金が強靭材料として試作検討されている<sup>6)</sup>。また、著者の一人は、Al-6~9%Mg 合金の耐応力腐食割れ性が微量の Cu と Zr の同時添加により著しく改善されることを見出している<sup>7)</sup>。しかしながら、Mg 量 6% 以上のものについては熱処理のやり方により応力腐食割れの危険をはらんでおり、より一層耐応力腐食割れ性のすぐれた Al-Mg 系合金の開発がのぞまれている。

(2) 热処理の影響については、溶体化処理後の急冷と 200°C 以下の温度における時効処理は応力腐食割れ感受性を高めることができることが明らかにされている<sup>8)</sup>。冷間加工も応力腐

食割れ感受性を高めるといわれているが<sup>9)</sup>、その定量的な取扱いは十分でない。また、加工と熱処理が同時に実行される温間加工の効果などについてあまり検討されていないようである。

(3) 応力腐食割れの機構については<sup>10)~12)</sup>、Mg 量が多くなると時効中に  $\beta$  相 ( $Mg_2Al_3$ ) が粒界へ析出し、これが電位的に卑なために局部選択腐食をうけ、その後、応力腐食割れの進行をうながすものと考えられているが、5083 などの実用合金では、時効による粒界の腐食挙動の変化をくわしくしらべた例はほとんどない。

したがって、本研究では、まず 5083 合金の応力腐食割れと温間加工、冷間加工およびその後の時効処理の定量的な関係をしらべ、さらに粒界析出挙動についても検討することとした。そして、前報でその効果が明らかになった Biを中心とした 2, 3 の微量元素を添加することにより現行の 5083 合金よりも耐応力腐食割れ性のすぐれた合金、あるいは耐応力腐食割れ性はほとんど変らず、より強度のすぐれた実用合金を開発することを目的とした。

### 2. 実験方法

実験に用いた合金は、JIS5083 相当の合金、これに Bi を添加した Al-4.5%Mg-MnCrBi 合金、強度を増すために Mg 量を多くした Al-6%Mg-MnCrBi 合金および Al-6%Mg-CuZr 合金の 4 種類である。いずれも厚さ 340mm の工業用半連続鋳造塊を用いて、450°C で 24hr 均熱処理後熱間圧延により 50mm 厚板をつくり、これを試料元板とした。各合金の化学成分を Table1 に示す。

\*金属学会誌, 36(1972), 1075 に一部発表

\*\*研究部 工学博士

\*\*\*研究部

\*\*\*\*技術部(当時研究部)

元板から、さらに熱間圧延、410°Cでの中間焼鉄、150~250°Cでの温間圧延ならびに室温での冷間圧延などを行なって、厚さ1~2mmの試験片を作成した。溶体化処理は400°C×1hr、水冷、空冷、炉冷後時効前の冷間加工度は0, 10, 33, 50%とした。時効温度は50, 100, 130, 170および230°Cとし、時効時間は1hr~180dayとした。なお時効前の冷間加工なしで、上記時効後10% skin passをほどこした材料も作成した。最終厚さ1mmの各試験片について引張性質を確認するとともに、圧延方向に沿って長さ180mm、幅25mmに成形加工した後、内半径12.5mmで180°曲げ加工したループ試験片それぞれ3~5個を応力腐食割れ試験に供した。試験は室温3.5%NaCl水溶液浸漬を1カ年実施した。なお、一部の試料について粒界および粒内における析出状態を検討するために電気抵抗測定ならびにエチルアルコール80%と過塩素酸20%の溶液中で電解研磨した薄膜による電顕直接観察も行なった。

Table 1 Chemical compositions of test specimens

Alloy identification	Compositions (wt%)						
	Mg	Mn	Cr	Bi	Cu	Zr	Fe
5083	4.5	0.60	0.18	—	—	—	0.17 0.05
Al-4.5Mg-MnCrBi	4.6	0.60	0.15	0.26	—	—	0.18 0.07
Al-5Mg-MnCrBi	6.0	0.57	0.09	0.29	—	—	0.20 0.07
Al-5Mg-CuZr	6.2	—	—	—	0.24	0.18	0.17 0.09

### 3. 実験結果

5083合金の応力腐食割れ感受性と水焼入れ後の冷間加工度および時効の関係をFig.1に示す。時効前の冷間加工は応力腐食割れ感受性を増す。冷間加工度が10%から33%に増大するとその影響も大きくなるが、それ以上加工度が増大しても割れ感受性は増さず、むしろ50%では33%にくら

べて影響が少なくなっている。時効後の冷間加工も応力腐食割れ感受性を増すが、時効前の冷間加工にくらべてその影響は少ない。時効温度は100~170°Cでもっとも割れ感受性が増し、比較的温度の低い50°Cでも時効時間が長くなると割れ感受性が増大する。230°Cの時効処理材は1年間の試験では全然応力腐食割れを発生しなかった。すべての試験片について引張性能をしらべたが、各温度での時効時間が長くなるほど伸び値が少し低下する以外、とくに大きな変化がみられなかったので、代表例として各温度で7日間時効した材料の性能をFig.2に、130°Cで各時間時効した材料の性能をTable2に示す。1年間の試験では全然応力腐食割れを発生しなかった230°Cの時効材でもとくに強度低下が著しいこともなく、また、かなり耐応力腐食割れ性のすぐれているskin pass 10%のものも強化作用が十

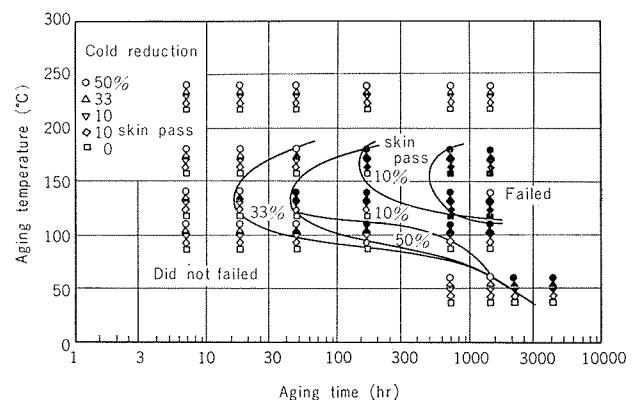


Fig.1 Effects of cold reduction and aging on the stress corrosion cracking of 5083 alloy water-quenched from 400°C, tested by the U-bend method for one year.

Table 2 Tensile properties of 5083 alloy specimens aged at 130°C after cold reduction.

Aging time	Cold reduction 50%			Cold reduction 33%			Cold reduction 10%			Skin pass 10%			Cold reduction 0%		
	0.2% proof stress (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)	0.2% proof stress (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)	0.2% proof stress (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)	0.2% proof stress (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)	0.2% proof stress (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)
1hr	32.7~33.3	40.1~40.4	8~9	30.6~30.8	38.2~38.8	10~11	20.5~20.8	33.0~34.1	16~17	27.4~28.1	34.4~35.5	9~12	16.0~16.4	31.5~32.5	20~21
2	33.7~34.3	42.2~42.8	8~9	31.0~31.7	38.4~39.9	9~10	21.2~21.6	33.6~34.3	16~17	29.3~29.7	35.7~36.4	11~13	16.2~16.7	32.7~34.4	20~21
4	32.6~32.9	40.3~41.2	9~10	30.0~30.4	38.8~39.1	9~10	21.6~21.9	34.0~34.6	16~17	29.1~29.4	35.2~35.5	10~11	16.1~17.0	32.8~33.1	20~21
7	32.0~32.3	40.3~41.1	9~10	29.2~29.6	37.9~38.3	11~12	20.7~21.1	33.2~33.8	15~17	28.5~28.9	35.2~35.8	11~12	15.8~16.4	31.6~33.7	21~22
18	31.1~31.4	38.1~38.4	10~11	28.9~29.2	38.0~38.9	11~12	20.2~20.5	31.9~32.5	16~18	26.9~27.7	32.8~33.3	11~12	16.0~16.3	30.8~31.1	22~23
2day	30.8~31.5	41.3~41.6	10~11	28.5~28.8	39.2~39.9	11~12	20.0~20.4	33.3~34.2	17~19	28.1~28.5	36.1~36.4	11~12	16.2~16.5	32.4~33.0	20~21
7	29.2~29.8	39.3~39.8	9~10	27.2~27.6	38.5~39.2	10~11	20.7~21.0	33.8~34.4	15~16	29.1~30.1	35.3~35.6	9~10	16.4~16.7	31.7~33.5	20~21
30	29.1~29.3	39.2~39.5	9~10	26.5~26.9	37.1~37.4	10~11	18.9~19.2	33.0~34.8	17~18	28.0~28.3	34.3~35.2	13~14	15.9~16.2	32.1~32.5	20~22
60	27.6~28.0	38.3~38.6	8~9	26.0~26.3	36.9~37.3	9~10	18.1~18.5	33.7~34.4	16~17	29.9~30.7	35.4~35.8	10~11	15.1~16.3	30.0~32.4	18~21

\* skin passed after aging.

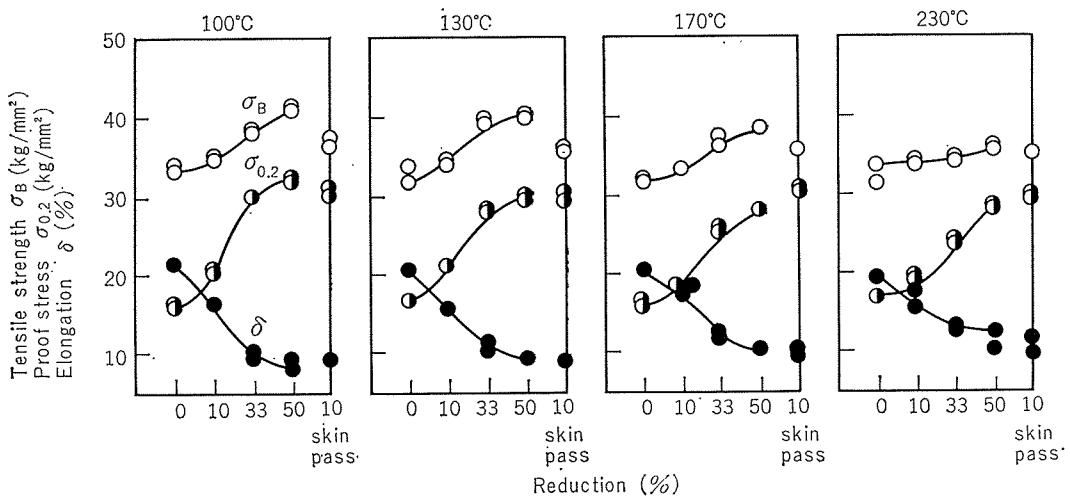


Fig.2 Effect of cold reduction on the tensile properties of 5083 alloy water-quenched from 400°C and aged at various temperatures for 7 days after the cold rolling

分認められると、5083合金で強度と耐応力腐食割れ性をかねそなえた製造法がいろいろあるはずである。

Fig.3は冷間加工後130°Cで時効した5083合金の応力腐食割れ感受性におよぼす溶体化処理後の冷却速度の影響についてしらべた結果である。冷却速度が遅くなるほど応力腐食割れ感受性が減少している。冷却速度0.6°C/minの炉冷材でも完全に割れ感受性がなくなるものではなく、33%と50%冷間加工後130°Cで7日間時効した試料は応力腐食割れを生じている。いっぽう、引張性能はFig.4からも明らかにとくこれら冷却速度によりほとんど影響をうけない。

以上の結果から5083合金の応力腐食割れ性が加工と熱処理により著しい影響をうけることが明らかになった。そこで、この両者が同時に作用することにより割れ性がいかに変化するかをしらべてみた。Table3は、各温度で1時間加熱後その温度で10, 33および50%圧延した5083合金板を130°Cで30日間時効してから応力腐食割れ性をしらべた結

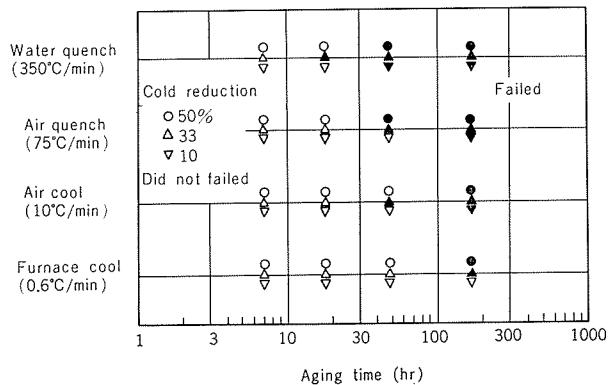


Fig.3 Effects of quenching rate and cold reduction on the stress corrosion cracking of 5083 alloy quenched from 400°C and aged at 130°C after the cold rolling, tested by the U-bend method for one year.

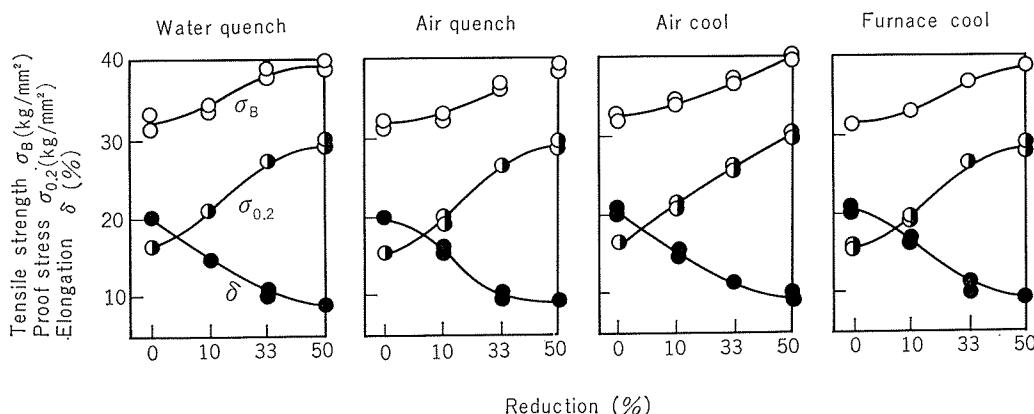
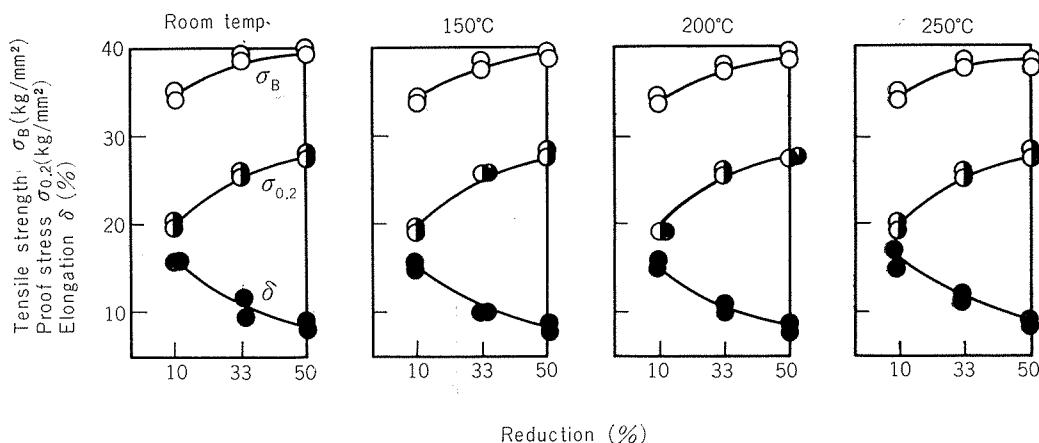


Fig.4 Effects of quenching rate and cold reduction on the tensile properties of 5083 alloy quenched from 400°C and aged at 130°C for 7 days after the cold rolling.

**Table3** Effects of working temperature and reduction on the stress corrosion cracking of 5083 alloy aged at 130°C for 30 days

Working temperature	Reduction and No. of specimens					
	10%		33%		50%	
	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed
Room temp.	0	5	0	5	0	5
150°C	1	4	0	5	1	4
200°C	1	4	1	4	5	0
250°C	1	4	1	4	5	0



**Fig.5** Effects of working temperature and reduction on the tensile properties of 5083 alloy aged at 130°C for 30 days.

果である。200~250°Cで50%温間加工した材料のみ1年間の試験後も全然割れを発生しなかった。それぞれの試料の引張性能を Fig.5 に示すが、全然割れを生じなかった試料の強度がとくに軟化状態にあるということもなく、むしろ低加工度のものよりも強度は高かった。

さて、つぎに Bi, Cu, Zr などの微量元素を添加した新しい実用合金と5083合金との強度ならびに応力腐食割れ性を比較検討した。Table4 には各合金の50mm熱間圧延板の引張性能を示す。Al-4.5Mg-MnCrBi 合金は通常の 5083 と同じ値を示しているが、Al-6Mg 系合金の方は強度、伸びともに1~2割高い値を示している。これら各合金を 1 mmまで冷間圧延後、400°Cで溶体化処理し、130°Cで時効した試料を1年間応力腐食試験した結果を Table5 に示す。5083および Bi 入り合金は応力腐食割れを生じなかった。Al-6Mg-CuZr 合金も 130°C で2日間時効処理

したものでは割れを発生しなかったが、溶体化処理水冷後 130°C で7日間時効したものにのみ応力腐食割れが生じた。Bi 入り合金について、さらに冷間加工と130°Cにおける時効時間の影響をしきべた結果を5083合金と対比して Fig.6 に示す。Al-6Mg-MnCrBi 合金の耐応力腐食割れ性は 5083 合金とほぼ同等であり、Al-4.5Mg-MnCrBi 合金のそれははるかにすぐれたものであることが明らかである。

**Table4** Tensile properties of hot rolled plates (thickness : 50mm)

Alloy identification	0.2% proof stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
5083	13.5~15.5	30.0~32.5	20~30
Al-4.5Mg-MnCrBi	13.5~15.5	30.0~32.5	20~30
Al-6Mg-MnCrBi	16.5~18.5	33.5~36.0	22~32
Al-6Mg-CuZr	14.5~16.5	32.0~34.0	23~33

**Table5** Effects of Mg contents and additional elements on the stress corrosion cracking of Al-Mg alloy cooled from 400°C at various rates and aged at 130°C for 7 days

Alloy identification	Cooling rates and No. of specimens					
	Water-quenched		10°C/min		60°C/hr	
	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed	Unfailed	Failed
5083	5	0	5	0	5	0
Al-4.5Mg-MnCrBi	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-MnCrBi	5	0	5	0	5	0
Al-6Mg-CuZr	3(5)	2(0)	5	0	5	0

( )=Aging at 130°C for 2 days

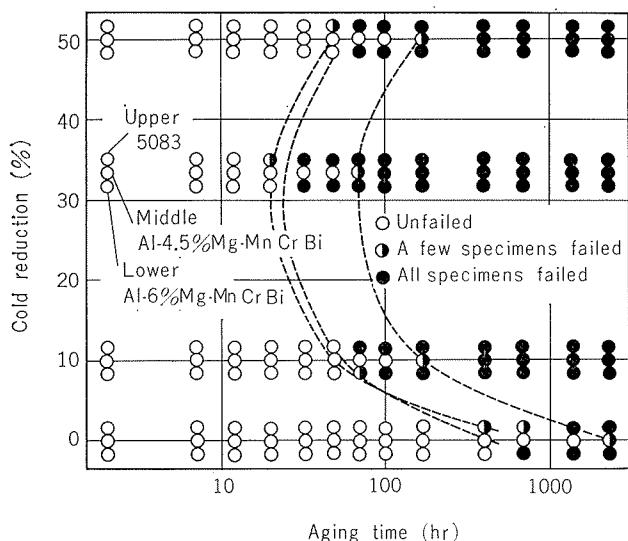


Fig.6 Effects of cold reduction and aging time on the stress corrosion cracking of Al-4.5% Mg-MnCrBi and Al-6% Mg-MnCrBi alloys water-quenched from 400°C, cold rolled and aged at 130°C, tested by the U-bend method for one year.

これら Bi 入り合金の冷間加工による強度変化を Table 6 に示す。Al-4.5Mg-MnCrBi 合金は 5083 合金と同程度であるが、Al-6Mg-MnCrBi 合金は軟質材、冷間加工材とともに 5083 合金より強度的にすぐれている。

#### 4. 考 察

高 Mg の Al-Mg 系合金の応力腐食割れが粒界に優先析出する  $\beta$  相の局部選択腐食によりはじまるのではないかといわれており、これと同様なことが Mn と Cr を含む実用 Al-Mg 合金の 5083 においても考えられるので、電顕直接観察で時効による粒界挙動の変化を検討した。Fig. 7 に 5083 合金板を 400°C から水焼入後直ちに電解研磨したものおよび 130°C で 30 日間時効後電解研磨したもの(直接観察)組織を示す。焼入れのままのものには大きさ 0.05 ~ 0.5  $\mu$  の Cr-Mn 系の不溶性化合物と健全な粒界が認められる。一方、130°C で時効したものには粒界に  $\beta$  相と思われる析出が生じ、これが電解研磨中に選択溶解脱落した跡が随所にみられる。したがって、5083 合金においてもその応力腐食割れは粒界における優先析出と密接な関係をもつことが明らかである。5083 合金の応力腐食割れ性が冷間加工で助長されるのは、Fig. 8 の電気抵抗の測定結果からも明らかなごとく、冷間加工による固溶 Mg の析出促進

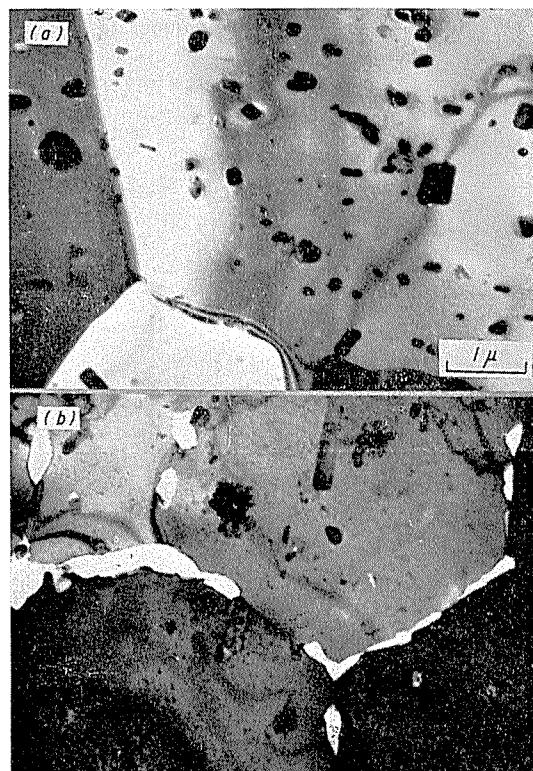


Fig.7 Thin foil electron microstructures of 5083 alloy (a) water-quenched from 400°C and (b) aged at 130°C for 30 days.

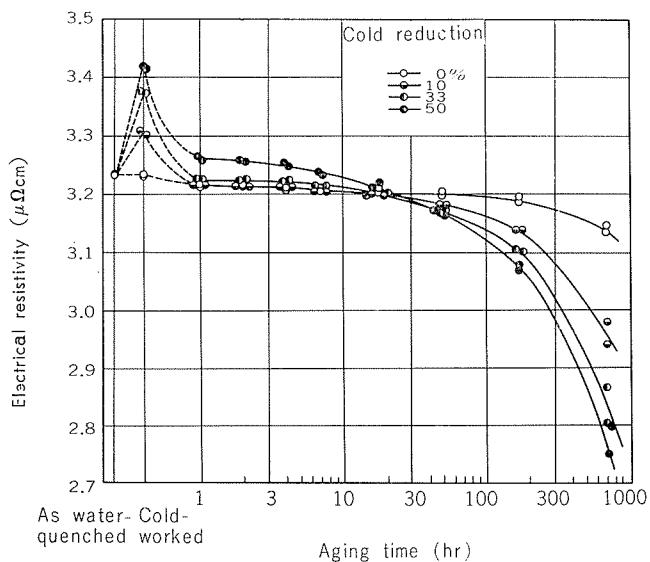


Fig.8 Effect of cold reduction on the prolonged isothermal aging at 130°C for 5083 alloy water-quenched from 400°C.

Table 6 Tensile properties of 1mm thick sheets of Al-4.5Mg-MnCrBi and Al-6Mg-MnCrBi alloys water-quenched from 400°C and aged at 130°C for 7 days after cold rolling.

Cold reduction (%)	Al-4.5Mg-MnCrBi			Al-6Mg-MnCrBi		
	0.2% proof stress ( $\text{kg/mm}^2$ )	Tensile strength ( $\text{kg/mm}^2$ )	Elongation (%)	0.2% proof stress ( $\text{kg/mm}^2$ )	Tensile strength ( $\text{kg/mm}^2$ )	Elongation (%)
0	15.4	32.5	22	17.5	36.0	23
10	21.9	33.7	16	22.7	38.4	18
33	26.6	38.4	12	28.2	43.5	13
50	30.2	39.4	10	31.0	44.8	11

作用によるものと思われる。時効前に冷間加工を加えると、加工によって増殖した転位を通じて Mg 原子のパイプ拡散が生じ、粒界への優先析出が助長されるために応力腐食割れ感受性が増大するが、加工度が 50% と高くなりすぎると、粒内での転位セル境界への析出なども生じ、かえって少し割れ感受性がにくくなるものと思われる。これと関連して 200~250°C の温間加工でも 33% の加工度ではかなり応力腐食割れ感受性が高いにもかかわらず、50% の加工度では飛躍的にその抵抗性が増大したが、Fig.9 の顕微鏡組織観察からも明らかなるごとく、粒界形状の屈曲変化と粒内析出がその原因をなすものと考える。溶体化処理温度からの炉冷による 5083 合金の耐応力腐食割れ性の改良は、Fig.10 の電顕直接観察組織からも明らかなるごとく、炉冷中に過飽和の Mg 原子が粒界あるいは粒内の Cr-Mn 系不溶性化合物界面へ  $\beta$  相として不連続的に析出することによるものと思われる。

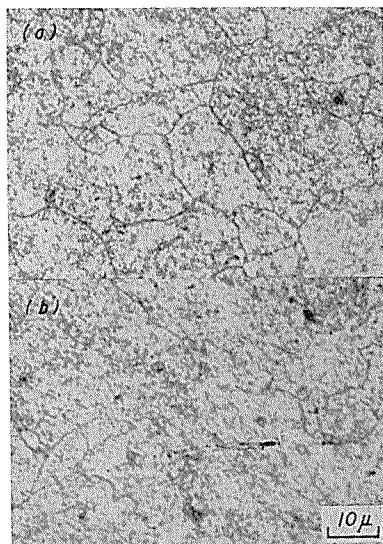


Fig.9 Microstructures of 5083 alloy warm-worked (a)33% and (b)50% at 250°C followed by the aging at 130°C for 30 days.

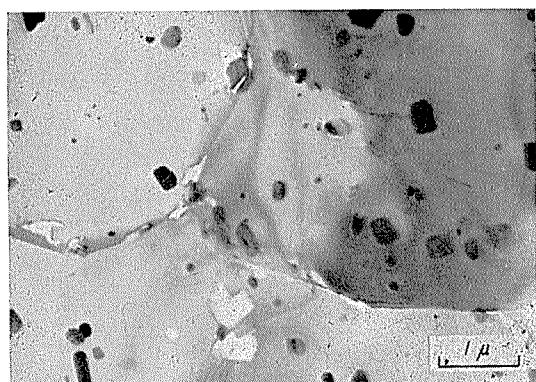


Fig.10 Thin foil electron microstructure of 5083 alloy furnace-cooled from 400°C.

さて、今回新しく試作した実用合金 3 種類のうち、Cu と Zr を同時に含む合金は時効がかなり進行した状態においてその耐応力腐食割れ性が 5083 合金よりも劣るようであったが、Cu 添加の効果が結晶粒界への Mg 原子の拡散を遅らせることと関連があることを考えると<sup>13)</sup>、今回の実験結果もうなづけると同時に、Cu の改良効果に限界があることがわかる。いっぽう、Bi 入り合金では、Mg 量が 4.5% のときは 5083 合金よりも耐応力腐食割れ性がはるかにすぐれており、Mg 量が 6% でも 5083 合金とほぼ同等の耐応力腐食割れ性を示し、しかもこの場合は強度的にもかなりすぐれている。Al-6Mg-MnCrBi 合金板についてその断面顕微鏡組織を観察した結果を Fig.11 に示す。Cr-Mn 系の微細な不溶性化合物以外にかなり大きな化合物が結晶粒界とは無関係に層状に分布している。この化合物は鋳塊中にすでに存在するもので、X 線により  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  であることが確かめられている。

また、Bi を含む合金の 3.5% NaCl 水溶液中の自然電極電位は、Mg 量 4.5% のもので -0.97V、Mg 量 6% のものは -1.10V であり、5083 合金のそれ (-0.78V) とくらべてかなり卑なものになっている。いっぽう、電顕直接観察、X 線マイクロアナライザ、電気抵抗の測定などから粒界あるいは粒内における  $\beta'$  または  $\beta$  の析出挙動が Bi 添加によりほとんど影響されないことが確かめられていることから、今回の Al-Mg 系実用合金の Bi 添加による耐応力腐食割れ性改良の要因として電気化学的に卑な  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  化合物の犠牲的溶解による粒界保護作用が考えられる。このように電気化学的に卑な  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  が優先溶解して腐食孔を形成すると、薄板などではこれら化合物が層状に分布しているので、これが起点となって層状剥離腐

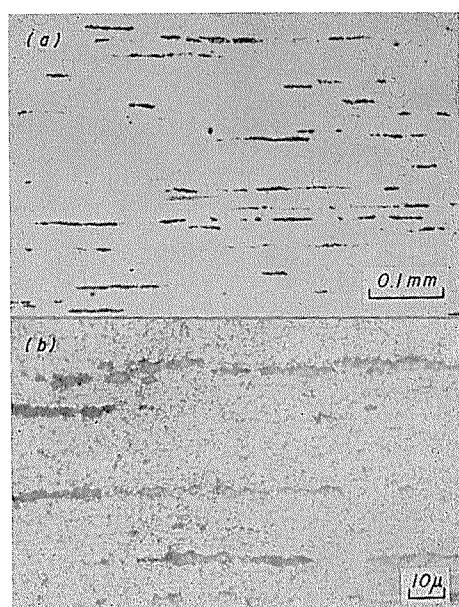


Fig.11 Microstructures of Al-6% Mg-MnCrBi alloy water-quenched from 400°C and cold rolled 33%. (a) Non etching, (b) Etching.

食を起す可能性がある。Fig.12 は、5083合金と Al-6Mg-MnCrBi 合金を400°Cから水焼入後33%冷間加工をほどこし、さらに130°Cで60日間時効したものを3.5%NaCl 水溶液中で応力腐食試験を行なったところ割れを生じたので、その代表的外観写真を示したものである。5083合金がループ先端の1カ所で典型的な応力腐食割れ形状を示したのに反し、Al-6Mg-MnCrBi 合金では2, 3カ所で割れが発生しており、Fig.13 の割れ断面顕微鏡組織からも明らかなどとく層状剥離腐食割れ的な面もみとめられる。

## 5. 結論

実用 Al-Mg 系合金の応力腐食割れとその防止法について検討した結果つぎのことが明らかになった。

- (1) 5083合金の応力腐食割れ感受性が冷間加工とそれに続く約200°C以下の時効により増大する。とくに冷間加工度約30%，時効温度約130°Cで最高になる。これは Mg 原子のパイプ拡散にもとづく、粒界優先析出物の局部腐食が一因となっている。
- (2) 溶体化処理温度からの炉冷および200~250°Cで50%加工度の温間加工が耐応力腐食割れ性改良に効果的である。
- (3) Cu と Zr の同時添加よりも Bi 添加による改良効果がすぐれている。Bi 添加の効果は粒内における電気化学的に卑な  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  化合物の犠牲的保護作用によるものと思われる。
- (4) 新合金 Al-4.5Mg-MnCrBi は5083 合金よりも耐応力腐食割れ性がすぐれており、また、Al-6Mg-MnCrBi は5083合金よりも耐応力腐食割れ性は同等で、かつ、強度がすぐれている。

## 文 献

- 1) D.Altendorf : *Aluminium und Aluminiumlegierungen*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York, (1965).
- 2) W.W.Binger, E.H.Hollingsworth and D.O.Sprawls : *Aluminum*, Vol.1, Editor, Kent R.Van Horn, ASM, (1967), 209.
- 3) 佐藤健, 中村康二 : 金属学会会報, 8(1969), 689.
- 4) E.C.W.Perryman and S.H.Hadden : J.Inst. Metals, 77 (1950), 207.
- 5) P.Brenner and G.J.Metcalfe : J.Inst. Metals, 81 (1952-53), 261.
- 6) A.W.Hess : Metal Progress, September, (1970), 68.
- 7) 馬場義雄 : 金属学会誌, 36(1972), 341.
- 8) H.L.Craig and H.B.Romans : *Stress Corrosion Testing*, ASTM STP No.425, (1967), 51.
- 9) A.Giarda und M.Paganelli : Aluminium, 46(1970), 639.
- 10) P.Brenner and W.Roth : J.Inst. Metals, 74(1948), 159.
- 11) E.C.W.Perryman and G.B.Brook : J.Inst. Metals, 79 (1951), 19.
- 12) E.H.Dix, W.A.Anderson and M.B.Shumaker : Corrosion, 15(1959), 19.
- 13) 馬場義雄 : 金属学会誌, 36(1972), 335.

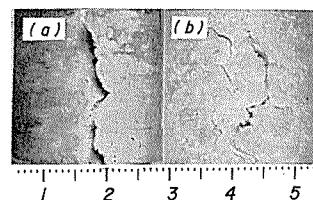


Fig.12 Typical examples of stress corrosion crackings of (a)5083 and (b)Al-6%Mg-MnCrBi alloys water-quenched and aged at 130°C for 60 days after 33% cold rolling, tested by the U-bend method for one year

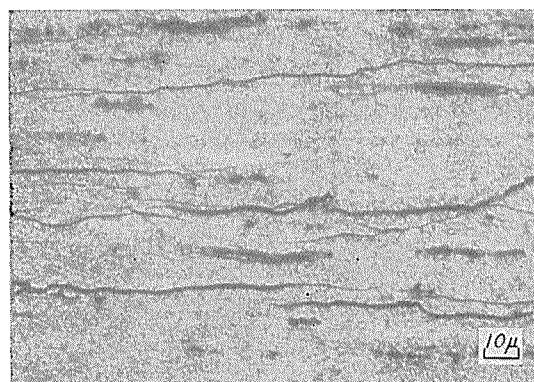


Fig.13 Cross section of stress corrosion cracking of Al-6%Mg-MnCrBi alloy water-quenched and aged at 130°C for 60 days after 33% cold rolling, tested by the U-bend method for one year

## オイルタンカー船槽内における各種金 属材料—とくに銅合金—の腐食試験

佐 藤 史 郎  
匂 坂 喜 代 治

住友軽金属工業株式会社

# オイルタンカー船槽内における各種金属材料— とくに銅合金の腐食試験

佐藤 史郎\* 勾坂 喜代治\*\*

## Field Corrosion Test on Piping Materials in a Cargo Oil Tanker

by Shiro Sato, Kiyoji Sagisaka

Regarding the corrosion problems experienced on aluminium brass pipe lines for controlling the valves of cargo oil tankers, the field corrosion tests which consisted of the exposure test and stress corrosion test have been made for two years in a cargo oil tanker carrying the crude oil from the Mid East. The specimens used in this test were prepared from copper, copper alloys including Albrac (modified aluminium brass), 90-10 cupronickel, 70-30 cupronickel, AP-1 bronze and AP-2 bronze, nickel-copper alloy (Monel) and 18-8 stainless steel.

They were exposed in the gas space and in the liquid zone, top and bottom of the tank respectively.

Test results revealed the following features:

- (1) The specimens were covered by massive black scale.
- (2) More severe corrosion and more scale formation were noticed on specimens exposed in gas space than on those in liquid zone.
- (3) Copper, copper alloys and nickel copper alloys suffered general corrosion of alligator type. Furthermore, Albrac, AP-1 and AP-2 bronze suffered intergranular corrosion. On the contrary, 18-8 stainless steel suffered pitting attack.
- (4) Maximum depth of corrosion attack was as follows on the specimens exposed in gas space : deoxidized copper 1.09mm, Albrac 0.41mm, 90-10 cupronickel 0.61mm, 70-30 cupronickel 0.64mm, AP-1 bronze 0.36mm, AP-2 bronze 0.50mm, nickel copper alloy 0.55mm and 18-8 stainless steel 1.09mm.
- (5) In case of copper, copper alloys and nickelcopper alloy, sulfide in the crude was suggested to be the most important corrosive substance because not only much sulfide was found in the scale by chemical analysis but also formation of cuprous sulfide ( $Cu_2S$ ) was detected as the main corrosion product by X ray analysis of scale.
- (6) From the stress corrosion test, the susceptibility to stress corrosion cracking in the environment of cargo tank was noticed on Albrac and 18-8 stainless steel.
- (7) From the fact that the specimen holders made from titanium showed no sign of corrosion, titanium is considered to be immune to the corrosion in this application.

### 1. 緒 言

オイルタンカーの機器の作動には油圧制御方式が多く採用されており、原油の積込みおよび荷揚げ用、あるいはバラスト海水の注排水用のパイプラインのバルブ操作もその一つである。

原油タンクおよびバラストタンクの底部に設置されているこれらのバルブ操作用の油圧制御管は、制御室から甲板上を通り、甲板裏ならびにタンク壁をつたって船底に至っている。これらの油圧制御管にはアルブラック管のようなアルミニウム黄銅管が多く使用されている。しかし、原油

タンク内においては、原油中に少量含有される腐食性成分による腐食作用がかなり苛酷であるために、本タンク内に配管されている油圧制御管は腐食作用を受け易く、稀に腐食事故を生ずることもある。

原油は各種の炭化水素化合物を主成分とし、それ自体は腐食性をもたらすものでないが、原油中に少量含有される硫化物、塩化物、有機酸およびメルカプタンなどの不純物が一次的および二次的に作用して、腐食作用をもたらす。ただし、原油の移送や貯蔵時における腐食は、主として硫化物および塩分によるものとみなされている。

原油中の炭化水素化合物や各種の腐食性成分の含有量は、原油の産地によって著しく異なっている<sup>1),2)</sup>。そのため、

\*研究部 工学博士

\*\*研究部

原油の種類によって原油タンク内の油圧制御管などの配管材や、タンク構造材、あるいは石油精製装置材などの腐食に差異をもたらす。中東産の原油は、南方産の原油に比べて硫化物を多く含んでいるため、その腐食作用は大である<sup>3)</sup>。

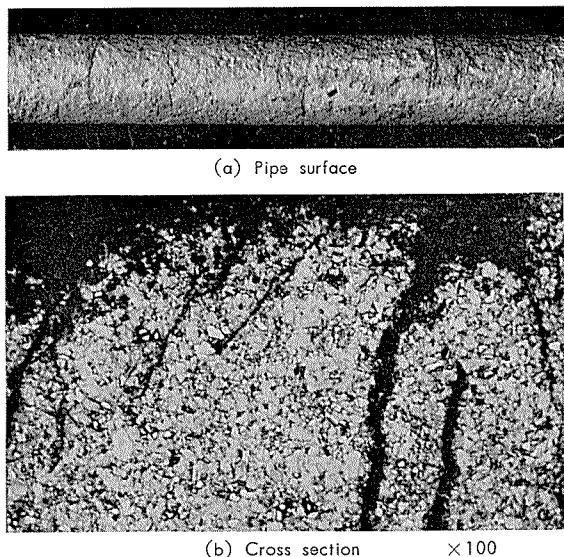


Fig.1 Stress corrosion cracking of Albrac pipe used in the gas space of a cargo oil tank controlling valve after about two years of service.

数年前に、就航後約2年経過した4万トン級の某オイルタンカーにおいて、原油タンク内に配管されていたアルブラック製油圧制御管に漏洩事故を生じたことがある。本事故原因について筆者らが調査した結果、漏洩は油圧制御管の割れによるものであった。割れはFig.1のように、管軸方向に対して直角に、外面から内面へ向って進行しており、主に結晶粒内を貫通していた。また、管の外側には粒界腐食を伴った凹凸腐食を全域にわたって生じていた。これらの調査結果から、管の割れは応力腐食割れによるものとみなした。

オイルタンカーの油圧制御管は重要な役割りを果しているにもかかわらず、本配管材に関する耐食性、とくに原油タンク内における耐食性についてのデータが少なく、かつ稀に腐食に起因する事故もある。このため、本配管材を対象として、リン脱酸銅、アルブラック(アルミニウム黄銅)

キュプロニッケル、APブロンズ、ニッケル銅合金および18-8ステンレス鋼について、原油タンクの気相部および原油中における耐食性について検討した。

本試験は佐世保重工業株式会社殿のご協力を賜わり、原油産地の中東と日本およびオーストラリア間を主として運行していたオイルタンカーの原油タンク内に、試験片を取り付けて約2年間にわたって試験をおこなったものである。

## 2. 供 試 材

本試験に供した試料は、リン脱酸銅(DCuT1)、アルブラック(BsTF2)、10%キュプロニッケル(CNTF1)、30%キュプロニッケル(CNTF3)、ニッケル銅合金(NCuT)、AP1ブロンズ(AP1)、AP2ブロンズ(AP2)および18-8ステンレス鋼(SUS304)の計8種類である。各試料の成分をTable 1に示す。

リン脱酸銅と各種の銅合金およびニッケル銅合金については、厚さ3.0mmの焼なまし材と、厚さ2.0mmの加工材(加工度37.5%)を用意し、18-8ステンレス鋼については市販の厚さ2.4mmの板材を準備した。これらの板材から、圧延方向に平行に長さ130mm、幅15mmの短冊状試験片を採取して成形し、その両端に10mmφの孔を開けた。

## 3. 試験方法

本試験においては、一般的な耐食性を検討するための(1)単純腐食試験、および応力腐食割れ性を検討する目的の(2)応力腐食割れ試験をおこなった。

各試験片の取付け場所は、Fig.2のようにオイルタンカーの甲板裏とタンク底部とした。甲板裏は原油からの揮発ガスが充満している個所であり、タンク底部は原油中に浸漬する個所である。

試験期間は昭和43年4月頃から昭和45年5月までの約2年間である。

### (1) 単純腐食試験

本試験に用いた試験片は厚さ3.0mmの焼なまし材と、18-8ステンレス鋼(原さ2.4mm)であり、各材質ごとに試験片を2~4枚づつFig.3(試験後の状況)のように、格子状にセットして原油タンクの甲板裏および底部に取付けた。

なお、試験片の取付け棒はテフロン製であり、固定台は

Table 1 Chemical compositions of specimens.

(wt.%)

Material	Cu	P	Fe	Pb	Zn	Al	Si	As	Ni	Mn	Sn	Cr	C
Deoxidized Copper	99.95	0.018	<0.01	<0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Albrac (Aluminum Brass)	78.15	—	0.01	<0.01	R	2.02	0.25	0.05	—	—	—	—	—
90-10 Cupronickel	R	—	1.45	<0.01	—	—	—	—	9.95	0.70	—	—	—
70-30 Cupronickel	R	—	0.60	<0.01	—	—	—	—	30.50	0.65	—	—	—
Nickel Copper Alloy	31.5	—	1.20	<0.01	—	—	0.11	—	R	0.95	—	—	0.10
AP-1 Bronze	R	—	<0.01	<0.01	—	1.1	0.1	—	—	—	6.1	—	—
AP-1 Bronze	R	—	<0.01	<0.01	—	1.1	0.1	—	—	—	8.0	—	—
18-8 Stainless Steel	—	—	R	—	—	—	—	—	8.90	—	—	18.70	0.04

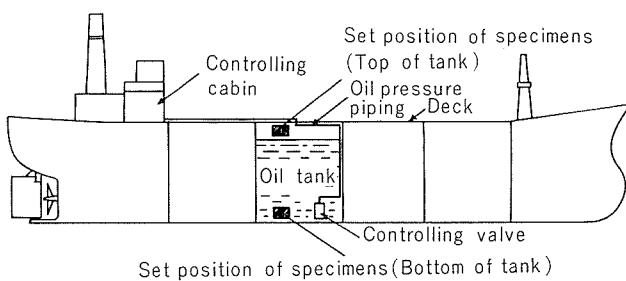


Fig. 2 Set positions of specimens in a cargo oil tanker

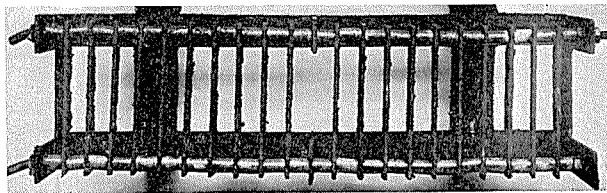


Fig. 3 Specimens and specimen holder for the corrosion test (non stressed condition).

チタニウム製である。

#### (2) 応力腐食割れ試験

本試験には、リン脱酸銅、各種の銅合金およびニッケル銅合金の厚さ 2.0mm の加工材（加工度37.5%）、ならびに厚さ 2.4mm の18-8ステンレス鋼から成形した試験片を用いた。

曲率半径 200mm の円弧を有する台に、台の円弧に沿ってこれらの短冊状の試験片を各材質ごとに 1~3 枚づつ巻きつけ、試験片の両端をボルトで固定することによって試験片に応力を付加し、原油タンクの甲板裏および底部に取付けた。

この場合、試験片の曲げ表面に作用する引張り方向の応力については、次式によって近似的に求めた。

$$\sigma_a = Et(h_1 - h_2)(l/2)^2$$

$\sigma_a$  : 試験片の曲げ外周部に付加される引張り応力

$h_1$  : 試験片を円弧台に巻き付けた時の試験片の円弧の高さ

$h_2$  : 試験片を巻き付けて約 5 分間保持した後、試験片を台から解放した時の円弧の高さ

E : ヤング率

t : 試験片の厚さ

l : 試験片の長さ

試験片の取付け用円弧台およびボルトにはチタニウム製のものを用い、円弧台またはボルトと各試験片との間にテフロンシートを敷いて、それらの間を絶縁状態にした。

本試験に用いた各試験片の機械的性質および上式から求めた付加応力値を Table 2 に示した。

## 4. 試験結果

### 4.1 単純腐食試験

#### 4.1.1 試験片の腐食状況

各試験片および試験片取付け台には、黒色スケールが Fig.3 および Fig.4 のように多く固着していた。そして、このスケールは激しい悪臭を伴っていた。

試験片に固着する黒色スケールを酸洗浄によって除去した後の試験片状況を Fig.4 に示す。

リン脱酸銅、各種の銅合金およびニッケル銅合金は、全面にわたって腐食を受けて凹凸をなしておらず、腐食形態は外観上よく類似している。これに対し、18-8ステンレス鋼には孔食を多く生じていて、リン脱酸銅や銅合金などとは腐食形態が異なっていた。

腐食程度は、甲板裏に取付けた試験片の方がタンク底部に取付けた試験片に比して激しい状態にあった。

なお、試験片の取付け台または固定台として用いたチタニウムは、試験後においてもかなりの光沢を有していて、腐食を受けた形跡はみられなかった。

#### 4.1.2 付着スケール量

各試験片に付着していたスケール量を測定し、その結果を Table 3 に示した。

スケール量は、原油タンク底部の試験片に比して、甲板裏の試験片の方がかなり多く、平均値で後者は前者の 1.9~4.8 倍である。ただし、アルブラックのそれには大差がなかった。

なお、スケールは試験片の取りはずしや、輸送などで一部が離脱したことも考えられるため、測定値については十分正確なものではない。

Table 2 Mechanical properties and applied stress by bending of specimens for stress corrosion test.

Material	Treatment	Mechanical properties			Applied stress by bending (kg/mm <sup>2</sup> )
		Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	
Deoxidized Copper	Cold drawn 37.5%	36.1	35.4	7	33.8~36.4
Albrac	〃	63.3	57.7	9	45.5~46.5
90-10 Cupronickel	〃	51.8	49.9	7	41.1~42.9
70-30 Cupronickel	〃	59.5	57.0	8	41.7~42.4
Nickel Copper Alloy	〃	76.1	73.2	6	43.1~43.7
AP-1 Bronze	〃	70.3	64.4	11	47.5~48.7
AP-2 Bronze	〃	74.7	68.3	11	49.1~49.9
18-8 Stainless Steel	—	—	—	—	61.0~62.2

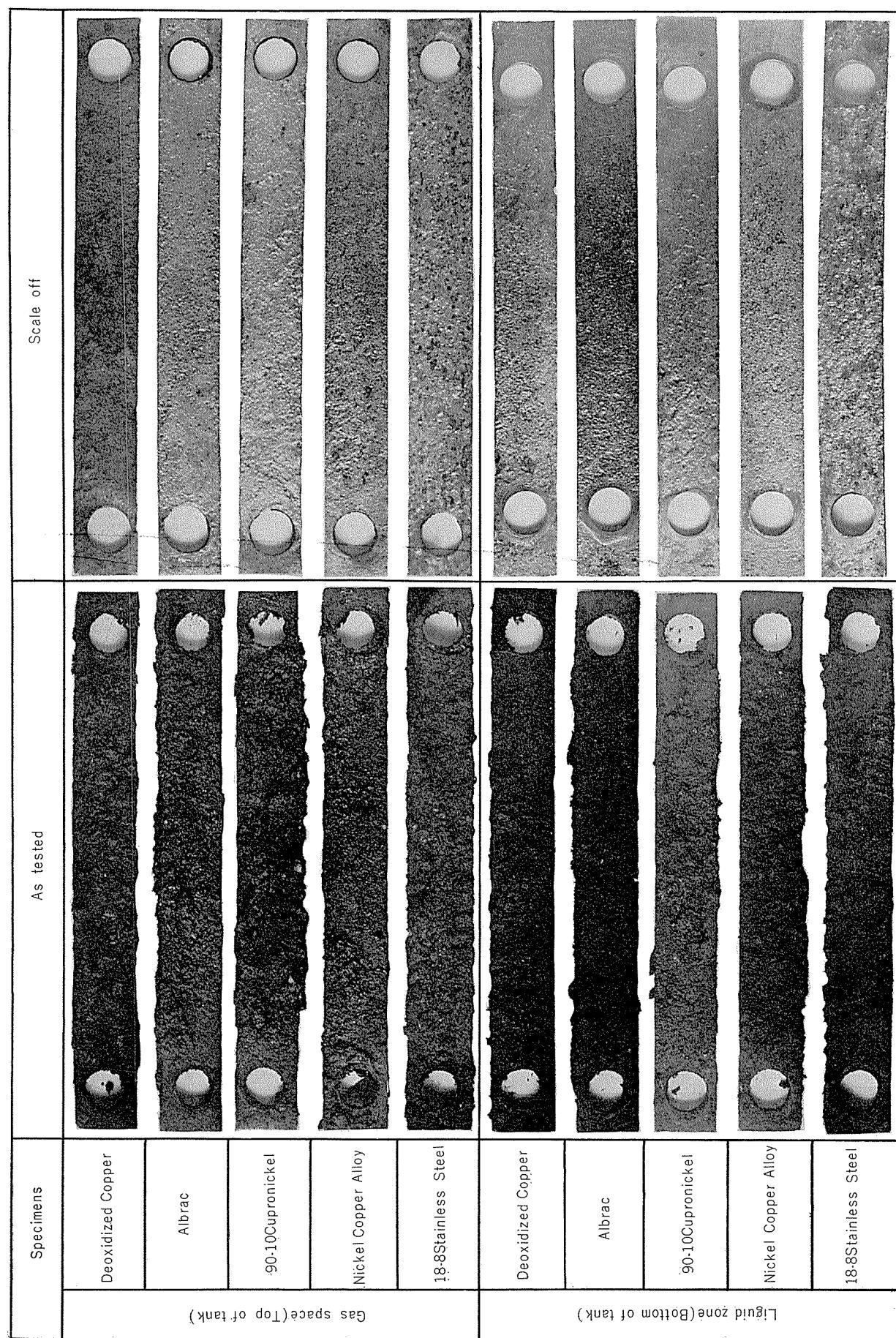
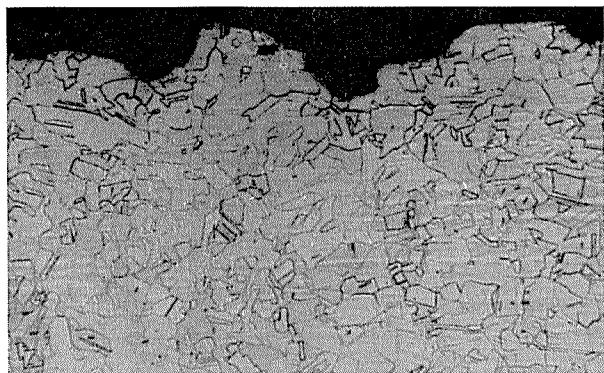
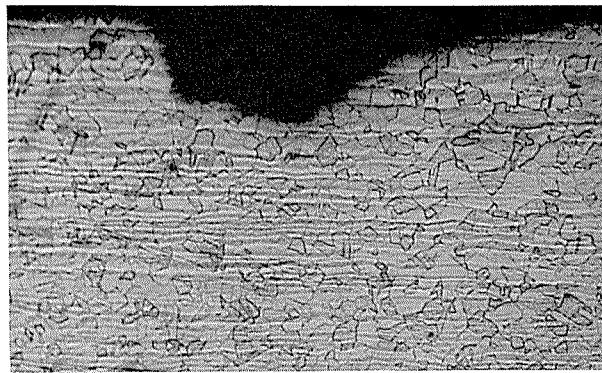


Fig.4 Corrosion of the specimens exposed for about two years in the gas space of a cargo oil tank



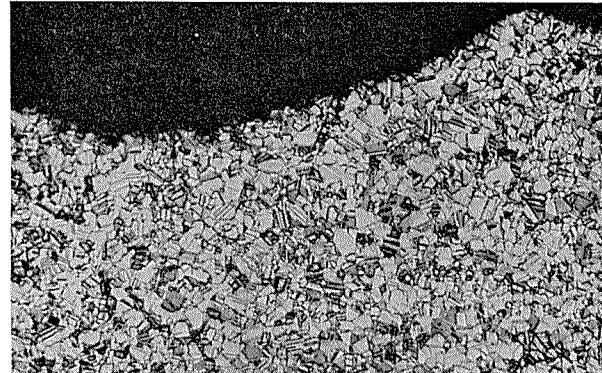
(a) Deoxidized Copper



(e) Nickel Copper Alloy



(b) Albrac



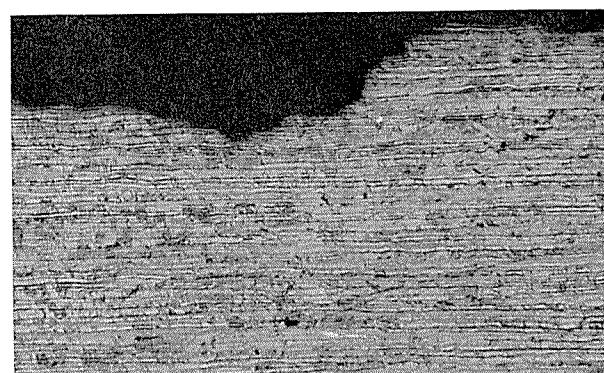
(f) AP-1 Bronze



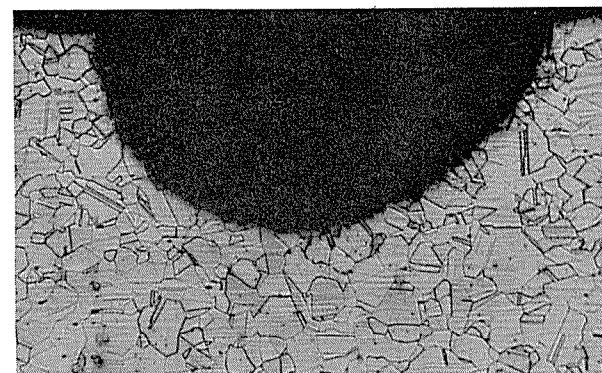
(c) 90-10 Cupronickel



(g) AF-2 Bronze



(d) 70-30 Cupronickel



(h) 18-3 Stainless Steel

Fig.5 Micro structure of the tested specimens in the gas space of a cargo oil tank. ( $\times 100$ )

Table 3 Result of the corrosion tests in a cargo oil tank for about two years.

Position of specimens	Material	Quantity of scale			Weight of corrosion loss			Maximum depth of corrosion pits			
		Range (mg/cm²)	Median (mg/cm²)	Ratio of A/B	Range (mg/cm²)	Median (mg/cm²)	Ratio of A/B	Range (mm)	Median (mm)	Ratio of A/B	(mm)*
(A) Gas phase (Top of tank)	Deoxidized Copper	101.6, 195.9	148.8	4.8	200.0, 217.2	208.6	3.2	1.08, 1.09	1.09	2.4	1.08
	Albrac	90.7, 96.2	93.4	1.0	121.1, 160.7	140.9	1.1	0.41, 0.40	0.41	1.2	0.37
	90-10 Cupronickel	136.9, 171.0	154.0	2.6	189.1, 201.0	195.1	1.5	0.61, 0.60	0.61	1.2	0.64
	70-30 Cupronickel	70.4~161.6	116.1	2.1	177.6~218.1	196.2	1.6	0.39~0.64	0.47	1.5	0.51
	Nickel Copper Alloy	61.4, 135.5	98.5	2.7	83.4, 116.3	99.8	1.0	0.55, 0.41	0.48	1.7	0.58
	AP-1 Bronze	153.1, 189.6	171.4	2.1	173.9, 199.5	186.7	1.7	0.36, 0.33	0.35	1.3	—
	AP-2 Bronze	92.1~193.7	139.7	2.0	162.8~209.6	184.8	1.7	0.30~0.50	0.41	1.6	—
	18-8 Stainless Steel	145.5, 157.3	151.4	1.9	66.6, 68.5	67.6	1.4	1.02, 1.09	1.06	1.4	0.81
(B) Liquid zone (Bottom of tank)	Deoxidized Copper	26.1, 36.3	31.2	—	60.0, 60.4	60.2	—	0.30, 0.50	0.45	—	—
	Albrac	78.9, 120.4	99.6	—	111.8, 157.4	134.6	—	0.33, 0.36	0.35	—	—
	90-10 Cupronickel	57.3, 60.5	58.9	—	125.3, 135.9	130.6	—	0.47, 0.51	0.49	—	—
	70-30 Cupronickel	41.5~64.1	54.9	—	120.7~128.1	125.1	—	0.26~0.28	0.31	—	—
	Nickel Copper Alloy	29.4, 43.2	36.3	—	95.2, 96.3	95.8	—	0.28	0.28	—	—
	AP-1 Bronze	77.6, 87.7	82.6	—	107.2, 111.0	109.1	—	0.24, 0.27	0.26	—	—
	AP-2 Bronze	60.8~75.7	69.2	—	103.0~117.6	107.5	—	0.24~0.29	0.26	—	—
	18-8 Stainless Steel	76.5, 84.6	80.5	—	48.3, 49.3	48.8	—	0.53, 0.94	0.74	—	—

\* Referential data of analogous test by Gilbert,<sup>4)</sup> original data on maximum depth of attack were converted into similar unit to our test data, mm/year.

#### 4.1.3 重量減少量および腐食深さ

各試験片の重量減少量と腐食深さは Table 3 のようであり、甲板裏の試験片とタンク底部の試験片との間には明らかに有意差が認められ、いずれも後者に比して前者の方が大である。これらの結果から、甲板裏の方がタンク底部よりも腐食環境が苛酷であることが推察できる。

甲板裏の試験片における重量減少量は、リン脱酸銅>10%キュプロニッケル=30%キュプロニッケル>AP1ブロンズ=AP2ブロンズ》アルブラック》ニッケル銅合金》18-8ステンレス鋼の順である。

これに対し、腐食深さは、リン脱酸銅=18-8ステンレス鋼》10%キュプロニッケル>ニッケル銅合金=30%キュプロニッケル>AP2ブロンズ=アルブラック>AP1ブロンズの順である。

リン脱酸銅の試験片は全域が激しく腐食されているのに對し、18-8ステンレス鋼は局所的に深く腐食されていることがわかる。アルブラック、両APブロンズならびにニッケル銅合金は腐食減量も少なく、腐食深さも浅い。

また、Gillbert<sup>4)</sup>らがオイルタンカーの原油タンク気相部で試験した結果を参考までに Table 3 に示す。

#### 4.1.4 腐食部の断面状況

各試験片の断面状況を観察した結果を要約するとつきのようである。また、断面状況例を Fig.5 に示す。

(a) リン脱酸銅、10%キュプロニッケル、30%キュプロニッケルおよびニッケル銅合金は全面腐食を受けている。

(b) アルブラックおよび両APブロンズは粒界腐食を伴った全面腐食を受けている。

(c) 18-8ステンレス鋼は全域に散在する孔食を生じて

いる。

#### 4.2 応力腐食割れ

##### 4.2.1 試験片の腐食状況

試験後の腐食状況を Fig.6 に示す。単純腐食試験片と同じように、激しい悪臭を伴った黒色スケールが各試験片や試験片取付け台に多量に固着していた。

各試験片の腐食状況は単純腐食試験の場合とよく類似しており、18-8ステンレス鋼のみが孔食を生じているのに対し、その他の試験片は全面にわたって凹凸状腐食を生じていた。

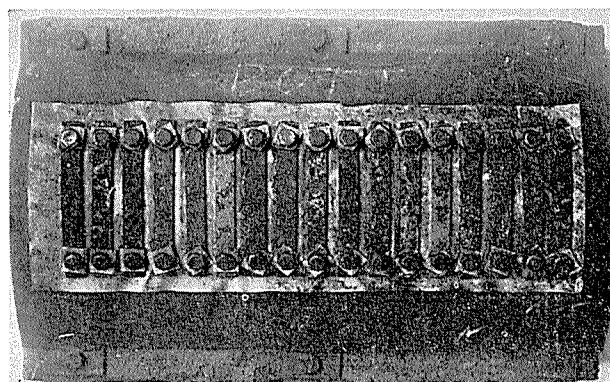


Fig.6 Specimens and specimen holder for the stress corrosion test (stressed condition).

##### 4.2.2 断面状況

各試験片の断面状況を観察し、割れの有無および腐食形態について調査した。

割れは甲板裏およびタンク底部に取付けたアルブラック、およびタンク底部の18-8ステンレス鋼に生じていた。両

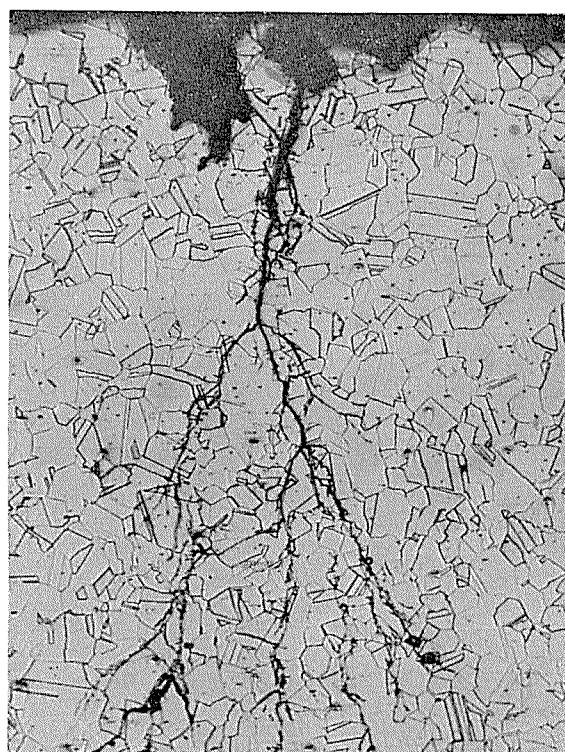
Albrac ( $\times 480$ )18-8 Stainless Steel ( $\times 120$ )

Fig.7 Stress corrosion cracking of Albrac and 18-8 stainless steel stressed by bending and exposed for about two years in the gas space of a cargo oil tank.

試験片の割れは孔食部を起点として、曲げ応力に対し直角に生じており、主に結晶粒内を貫通しているものであった。また、アルブラックは粒界腐食を伴っていた。両試験片の割れは、これらのことから応力腐食割れに起因するものとみなされる。割れ部の断面状況例を Fig.7 に示す。

各試験片の腐食形態は単純腐食試験の場合とほぼ同じで

るので、詳細は省略する。

#### 4.2.3 スケール付着量、重量減少量および腐食深さ

各試験片についてスケール付着量、重量減少量および腐食深さを参考までに求め、その結果を Table 4 に示す。

本試験においても、甲板裏の試験片の方がタンク底部の試験片に比して、スケール付着量、重量減少量および腐食

Table 4 Determination of scale, weight loss and corrosion depth of the specimens for the stress corrosion tests in a cargo oil tank for about two years.

Position of specimens	Material	Quantity of scale			Weight of corrosion loss			Depth of corrosion pits		
		Range (mg/cm <sup>2</sup> )	Median (mg/cm <sup>2</sup> )	Ratio of A/B	Range (mg/cm <sup>2</sup> )	Median (mg/cm <sup>2</sup> )	Ratio of A/B	Range (mm)	Median (mm)	Ratio of A/B
Gas phase (Top of tank) (A)	Deoxidized Copper	103.1, 172.0	139.0	5.0	148.9, 199.0	174.0	2.6	0.53, 0.39	0.46	1.8
	Albrac	60.1, 94.5	77.3	1.0	117.9, 125.8	122.3	1.2	0.32, 0.34	0.33	1.7
	90-10 Cupronickel	50.7, 108.5	79.6	2.5	152.2, 155.4	153.8	1.9	0.23, 0.36	0.31	1.2
	70-30 Cupronickel	112.9~124.8	117.5	3.4	117.8~138.3	129.3	1.5	0.23~0.29	0.25	1.6
	Nickel Copper Alloy	105.3, 110.3	107.8	4.1	77.1, 86.9	82.0	1.2	0.33, 0.38	0.36	3.0
	AP-1 Bronze	60.6, 73.8	67.2	1.8	198.4, 223.2	212.3	2.3	0.39, 0.48	0.44	2.8
	AP-2 Bronze	42.2~83.5	66.6	1.9	156.9~180.7	175.6	2.0	0.27~0.47	0.34	2.7
	18-8 Stainless Steel	126.2	126.2	2.2	79.3	79.3	2.2	0.44	0.44	6.8
Liquid zone(Bottom of tank) (B)	Deoxidized Copper	27.2, 28.7	27.9	—	66.7, 67.9	67.3	—	0.30, 0.20	0.25	—
	Albrac	70.9, 81.5	76.2	—	99.2, 104.3	101.8	—	0.16, 0.24	0.20	—
	90-10 Cupronickel	29.3, 34.4	31.8	—	82.4, 83.5	83.0	—	0.12, 0.19	0.26	—
	70-30 Cupronickel	33.2~36.5	34.6	—	85.0~91.0	88.0	—	0.16	0.16	—
	Nickel Copper Alloy	25.4, 27.9	26.6	—	66.1, 67.7	66.9	—	0.11, 0.13	0.12	—
	AP-1 Bronze	33.2, 41.6	37.4	—	92.1, 94.0	93.1	—	0.14, 0.17	0.16	—
	AP-2 Bronze	30.6~37.5	35.0	—	85.8~93.6	88.5	—	0.11~0.16	0.13	—
	18-8 Stainless Steel	58.0	58.0	—	36.7	36.7	—	0.55	0.55	—

Table 5 Chemical analysis of corrosion products formed on the tested specimens in a cargo oil tank.

Position of specimens	Material	Chemical composition (wt.%)								
		Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Total S	S*	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Gas phase (Top of tank) (A)	Deoxidized Copper	63.8	0.5	<0.1	—	1.1	13.9	12.7	3.6	6.5
	Albrac	42.6	10.6	<0.1	—	0.8	10.9	9.6	4.1	2.8
	90-10 Cupronickel	51.7	<0.1	4.1	—	1.5	12.5	11.2	3.9	2.5
	70-30 Cupronickel	38.5	0.1	16.2	—	1.0	11.4	9.9	4.7	2.5
	Nickel Copper Alloy	27.9	<0.1	22.6	—	1.5	13.0	10.7	7.0	2.0
	AP-1 Bronze	59.5	0.5	<0.1	3.2	0.8	14.7	13.5	3.7	2.9
	AP-2 Bronze	58.2	0.5	<0.1	4.1	0.7	14.4	13.2	3.7	1.7
	18-8 Stainless Steel	1.3	—	4.5	—	30.1	8.5	5.0	10.3	1.9
Liquid zone (Bottom of tank) (B)	Deoxidized Copper	51.1	—	<0.1	—	3.8	13.7	12.7	3.0	—
	Albrac	45.9	8.3	<0.1	—	1.7	10.7	9.5	3.5	1.0
	90-10 Cuproinckel	48.6	0.3	5.6	—	2.9	10.4	9.5	2.8	1.7
	70-30 Cupronickel	38.8	0.1	10.9	—	2.2	9.3	8.3	2.9	1.3
	Nickel Copper Alloy	18.7	0.2	21.6	—	2.8	7.4	6.1	4.0	1.6
	AP-1 Bronze	55.2	0.4	<0.1	3.3	2.3	13.2	12.1	3.3	—
	AP-2 Bronze	53.6	0.3	<0.1	4.5	2.1	14.4	14.1	1.0	0.9
	18-8 Stainless Steel	0.8	—	4.0	—	27.2	3.7	2.2	4.7	0.7

\* S not belonging to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

深さは大であり、単純腐食試験の場合と同じ傾向を示す。ただし、スケール付着量、重量減少量および腐食深さは、単純腐食試験の場合に比して本試験における方が大半のものが小さい。本原因については5章において述べることにする。

#### 4.3 付着スケールの分析

各試験片に腐食しているスケールについて、化学分析およびX線回折をおこなった。前者の結果をTable 5に示し、後者について代表例をFig.8に示した。

スケールの成分は、各試験片の主要成分の他に硫黄分を多く含有しており、腐食に硫黄が関与していたことを示しているようにみなされる。その他に、硫酸イオンならびに塩素イオンも定量された。

また、スケールのX線回折の結果はFig.8の例にみると、明瞭な回折像は得られなかったが、面間距離が1.87Å, 1.97Åおよび2.47Åの3本の回折線をみとめた。これらは、前二者がCu<sub>2</sub>S、後者がCu<sub>2</sub>Oによるものとみなすことができる。なお、18-8ステンレス鋼の腐食生成物については、明瞭な回折像を得ることができなかつたので組成についてはわかりかねた。

#### 5. 考 察

原油タンクにおけるリン脱酸銅、各種銅合金およびニッケル銅合金の腐食は、それらの腐食生成物から硫黄分を大量に定量していること、また硫化銅(Cu<sub>2</sub>S)を検出できるようになされたことから、主として原油中に含有される硫化物の作用によるものとみなされる。

18-8ステンレス鋼の腐食はその形態が孔食であることから、一般的に、主に原油中に含有される塩化物や海水な

どの作用によって生じたようにみなされるが、その確認は得られなかった。

原油タンクにおいては、タンク底部よりも甲板裏すなわち気相部における方が、腐食作用が各材質について苛酷である。気相部は、原油から発生する硫化水素などの揮発性ガスや水蒸気などが平衡関係にもとづいて充満しているはずであり、凝縮水に硫化水素などが吸収され濃縮することもあって、酸素の作用と相まって激しい腐食作用をもたらしたものとみなされる。

筆者らが某タンカーの原油タンク内に配管されているアルブラック製の油圧制御管の腐食状況について調査した結果、本油圧制御管の外面に付着していたスケールは黒色で、硫黄分を13.5%含有しており、硫化銅(Cu<sub>2</sub>S)も検出した。また、腐食形態は粒界腐食を伴った全面腐食をなすもので、本試験におけるアルブラックの腐食状況とよく類似するものであった。この場合も、原油タンクの気相部における腐食状況は、原油中に浸漬されていた部分に比して激しく、その最大腐食深さは0.31mm/yearであった。

また、Gillbert<sup>4)</sup>らがオイルタンカーの原油タンク気相部で1年間にわたって腐食試験した結果はTable 3右端欄のようであり、銅、アルミニウム黄銅、10%キュプロニッケル、30%キュプロニッケル、ニッケル銅合金および18-8ステンレス鋼の腐食率は本試験の場合とほぼ同じ値であった。

単純腐食試験と応力腐食割れ試験とを比較すると、各試験片の腐食深さは前者の方が後者より大であった。このことは、試験片の質別や応力付加の有無に起因するものではなく、試験片の取付け方法の違いによって、試験片への腐

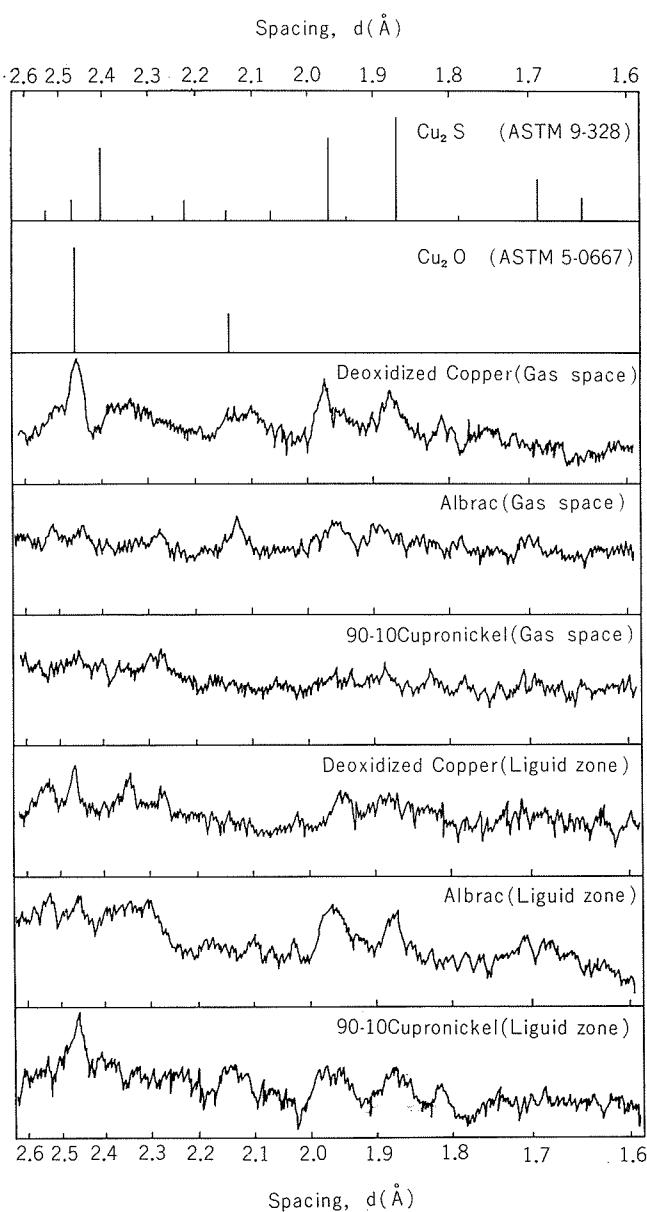


Fig. 8 X ray diffraction patterns of the corrosion products formed on the tested specimens in cargo oil tank.

食性成分などの接触量が異なることに原因するように考えられる。すなわち、応力腐食割れ試験片は Fig.6 のごとく、チタニウム板製の円弧台に取付けてあるために、試験片の表面における原油や腐食性ガスなどの流れに停滞を生じ、その結果腐食性成分の試験片への接触量が減少し、腐食作用が緩和されたものと考える。

これに対し、単純腐食試験片は Fig.3 のように取付けてあり、試験片と試験片との間には間隔がもうけてある。このため、応力腐食割れ試験でみられたような試験片面における原油や腐食性ガスなどの流れに停滞を生ずることがないため、本試験片への腐食性成分の接触量が前者に比して多くなり、試験片は腐食作用をより激しく受けるに至ったものと考える。

また、某タンカーの原油タンクの気相部、ならびに底部に配管されていたアルブラック製油圧制御管について、筆者らが調査した結果、管の支持部で鉛板が巻き付けてあった箇所は他の部分に比して腐食程度が著しく軽度であった。鉛板はごく簡単に管に巻き付けてあって、管との間にはかなりの間隙があり、原油ならびに揮発ガスが浸入できる状態にあったにもかかわらず、鉛板の巻き付けは管の腐食防止に役立っていることがわかった。

これらのことから、原油タンク内における配管材の耐食性は原油やガスと管が接触するときの流動条件を緩和することによって、腐食はかなり抑制されるものであることがわかる。すなわち、実用的には配管方法を検討することによって、配管材の耐食性を向上させることができるといえる。

応力腐食割れ試験において割れを生じた試験片は、甲板裏およびタンク底部に取付けた応力付加のアルブラックと、タンク底部に取付けた応力付加の18-8ステンレス鋼である。割れはいずれも試験片の曲げによる引張り応力の方向に対し直角に、腐食環境に露呈していた試験片面から生じており、主として結晶粒内を貫通しているものであった。すなわち、タンカーのタンク内の雰囲気はアルブラックや18-8ステンレス鋼に応力腐食割れを生じせしめるものであることがわかった。

また、筆者らが調査した某タンカーのアルブラック製油圧制御管にも応力腐食割れを生じた例があり、本割れも Fig.1 のように粒界腐食を伴う粒内割れであった。

この割れの原因是アルブラック管の配管使用方法を誤ってコイル状の応力除去材を直管に伸ばしたり、曲げ加工をおこない、そのままの状態で使用したために、管に応力が残存することになり、腐食媒の作用によって応力腐食割れを生じたものとみなした。

応力腐食割れに対し、感受性が比較的大であるアルブラック管のような黄銅系合金管を油圧制御管として使用する場合には、応力除去材を用いることがまず必要であり、さらに、配管施工に際して引張り応力が作用することのないような工夫が必要である。

アルブラック管のごとき黄銅系合金管の応力腐食媒となり得るものは、アンモニア以外にアミン類<sup>5)</sup>、水銀塩あるいは溶融金属などがよく知られており<sup>6)</sup>、亜硫酸ガスの作用も報告されている<sup>7)</sup>。また、硫化水素ならびに酸素の影響も無視することができないようみなされる。

本試験における原油タンクでのアルブラック管の応力腐食割れに関与した腐食媒については硫化水素および酸素などが考えられる。また、18-8ステンレス鋼については原油中に含有される塩化物が応力腐食の腐食媒であるようにみなされるが、確証はない。

本試験結果から、アルブラック管は原油タンク中において、本試験中では最も耐食性がすぐれていることがわかった。しかし、残留応力が存在している条件下では応力腐食割れの危険があることも確認された。また、AP 1 および

AP2 ブロンズについてもアルブラックとほぼ同等の耐食性を有していることもわかった。

また、試験片の取付け台や固定台として用いたチタニウムはほとんど腐食を受けていないようになされ、耐食性はきわめてすぐれているといえる。石油精製装置材を対象とした試験でも、チタニウムは耐食性にすぐれしており、<sup>8), 9), 10)</sup> 実用化されている。タンカーの油圧制御管としてチタニウム管を適用することは、耐食性の観点から有望であると考える。ただし、耐圧強度上の要求から薄肉溶接管の使用は無理であるとみられるので、大幅なコスト高となることは避けられそうもない。

最近、オイルタンカーの爆発防止のため、原油タンクの気相部へボイラーの燃焼ガスを封入し、気相部の気体混合比率を爆発臨界値から遠ざける方法が採用されることが多くなりつつある。かような燃焼ガスを封入された原油タンク、および未封入の原油タンクの気相部に配管されていたアルブラック製ヒーティングコイルについて腐食状況を調査した報告がある<sup>11)</sup>。その結果によると、燃焼ガスを封入されたものは、未封入ものに比して、ヒーティングコイルの腐食状況がきわめて激しかった。前者のヒーティングコイルの外面に付着していた腐食生成物からは、Fig.9 のように明らかに硫化銅 ( $Cu_2S$ ) を検出しておらず、また硫黄分を10.6wt.%定量している。

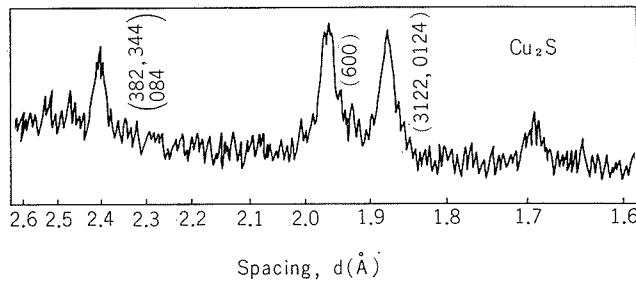


Fig.9 X ray diffraction pattern of the corrosion product on the heating coil of Albrac tube exposed in a gas space of oil tank purged with inert gas.

燃焼ガスを封入された原油タンクにおいてアルブラック製ヒーティングコイルの腐食が激しいことについては、燃焼ガス中に含有される  $SO_2$  および  $SO_3$  が大きな影響をおよぼしているものとみなされている。これらの硫黄の酸化物は、凝縮水の pH を著しく低下させる。このため、アルブラック管の表面は酸性となり、酸素の作用とあいまってアルブラック管は溶解腐食される。この腐食過程で溶出した銅イオンは原油中から発生する硫化水素と反応して、硫化銅となり表面に付着するとみなされる。

このように、燃焼ガスを原油タンク内へ封入することはヒーティングコイルのみならず、油圧制御管として使用されるアルブラック管の腐食も促進させる要因となり得るものとみなされるため、燃焼ガスは  $SO_2$  および  $SO_3$  を極力除去してから原油タンク内に封入されることが必要である。

## 6. 結語

タンカーの原油タンク内における油圧制御管を対象として、銅、銅合金、ニッケル銅合金およびステンレス鋼について腐食試験をおこなった。本試験においては、(1)試験片の耐食性におよぼす腐食環境(原油中および気相中)の影響、および(2)腐食性と合金の種類の関係について主に検討したものであり、その結果を要約するとつぎのようである。

なお、本試験は主に中東産の原油を運搬していたタンカーにおいておこなっているため、原油による腐食はきびしいものに属するといえる。

(1) 原油タンクの気相部(甲板裏)は、原油中(タンク底部)に比して、各試験片の腐食状況が激しく、スケールの付着量も多い。

(2) 銅、各種の銅合金およびニッケル銅合金は全面腐食型の腐食を受けており、アルブラック、AP1ブロンズおよびAP2ブロンズは粒界腐食をともなっている。これに対し、18-8ステンレス鋼の腐食は孔食によるものである。

(3) 腐食作用が苛酷な気相部における試験片の腐食深さは、アルブラック、AP1ブロンズおよびAP2ブロンズが平均値で0.35~0.41mm、10%キュプロニッケル、30%キュプロニッケルならびにニッケル銅合金が0.47~0.61mm、銅および18-8ステンレス鋼が1.09mmと1.06mmである。

(4) 銅、銅合金およびニッケル銅合金の腐食は、スケールから硫黄分を多く定量していることや、硫化物 ( $Cu_2S$ ) を検出していることから、主に原油中に含有される硫化物の作用によるものとみなされる。

18-8ステンレス鋼は腐食形態が孔食であることから、主に原油中に含有される塩化物や海水の作用によるものと考える。

(5) 応力腐食割れは、応力を付加したアルブラックと18-8ステンレス鋼に生じている。アルブラックは気相中および原油中のいずれの試験片にも割れを生じていたが、18-8ステンレス鋼は原油中の試験片のみに割れをきたしていた。

(6) 応力腐食割れの主たる腐食媒として、アルブラックについては硫化水素および酸素の作用、また18-8ステンレス鋼については塩化物の作用が考えられる。

(7) 腐食は雰囲気流体と試験片との接触条件によっても大きく影響されることがわかった。すなわち、流動条件を増すことは腐食を著しく促進するようであった。

(8) 試験片の取付け台に用いたチタニウムに腐食がみられないことから、チタニウムはこの種の環境において耐食的にきわめてすぐれているようにみなされる。

終わりに、本試験の遂行にあたり、多大なご便宜ならびにご協力を賜わった佐世保重工業株式会社佐世保造船所殿の、当時、造船設計部船装設計課長児島英彦殿、同基本計画室野本喬技師殿ならびに関係各位殿に厚く感謝致します。

## 文 献

- 1) 古賀雄造：石油学会誌，9 (1966), 30
- 2) 日本化学会編：石油と石油化学，大日本図書，(昭和48), 59
- 3) 佐藤史郎：住友軽金属技報，3 (1962), 123
- 4) P. T. Gilbert and B. J. Jenner : Inst. Marine Engineers, *International marine and shipping Conference 10th—20th June 1969*, London, Metal Section, pp 11/37
- 5) H. Rosenthal and A. L. Jamieson : Metal Technology, 11 (1944), Feb. 1
- 6) W. Rostoker, J.M. McCaughey and H. Markus : *Embrittlement by Liquid Metals*, Reinhold Publishing Co., New York, (1960)
- 7) A. U. Bobylev : *Intercrystalline Corrosion and Corrosion*, Consultants Bureau, New York, (1962), 298
- 8) 国分一彥, 川井義昭：住友金属, 9 (1957), 56
- 9) 長谷川正義：石油学会誌, 6 (1960), 460
- 10) 長谷川正義, 笹口昭三郎：住友金属, 9 (1957), 44
- 11) 野世溪精：未発表, 住友軽金属社内報告, (1973)

塩化アルミニウム浴の電解による溶融  
アルミニウムの製造について

伊 藤 勝 久

住友軽金属工業株式会社

## 技術資料

# 塩化アルミニウム浴の電解による 溶融アルミニウムの製造について

伊 藤 勝 久\*

## 1. 緒 言

こんにち、アルミニウムの工業的製造方法がボーキサイトをカセイソーダで処理してアルミナを得る Bayer 法と、氷晶石—アルミナ浴の電解によって溶融アルミニウムを得る Hall-Héroult 法の組み合せにはばつきることはよく知られている。

しかしながら、アルミニウムの史上初の単離には、Oersted によって塩化アルミニウムが用いられたことや、Hall-Héroult 法にさきだち、塩化アルミニウム浴から電解法によるアルミニウムのはじめての単離が行なわれたことは意外に知られていない。塩化アルミニウム浴はアルミニウムの電解製錬、電解精製、あるいは電着浴として古くから興味をもつづけられていたものの、1886年に Hall と Héroult によって新しい氷晶石—アルミナ浴の電解法が発見されたのちは、工業的な電解浴としての意義を失ない、一部の人達に興味をもたれていたにすぎなかった。

ところが、次章において述べるように、Hall-Héroult 法の弱点が、こんにち改めて問題とされるようになってきたことから、再び工業的な「新」製錬法として塩化アルミニウム浴の電解法に関心がもたれるようになり、本年にはいっては、Alcoa (アメリカ) が次の時代を担う製錬法として、社内開発した高温の塩化アルミニウム浴の電解を骨子とする新製錬法を公表する<sup>1)</sup>に到った。Alcoa の発表は久しぶりの有力な新製錬法の提案として広く話題をよんだ。

塩化アルミニウム浴は低融点を最大の特徴とするため、アルミニウムを固体状態で採取する低温の電解法については、古い時代にじゃっかんの解説<sup>2),3)</sup>が行なわれているけれども、アルミニウムを溶融状態で採取する高温の電解法については、20年以上も前にGrothe<sup>4)</sup>が自分の開発した浴組成を中心にして述べた以外には、包括的な検討はまったく行なわれていない\*\*。本稿はこのような状況を考えて、入手することのできた技術文献と特許をもとに、高温の塩化アルミニウム浴電解法についての解説を試みたものである。

\*研究部

\*\*本稿の執筆後、前田晃氏の「新しいアルミニウム製錬法」(化学と工業, 26(1973), 501)に接した。

## 2. 高温の塩化アルミニウム浴電解法

### 2.1 歴史

塩化アルミニウム浴電解法の歴史をその発見以来、こんにちに到るまで、最近再評価された高温の電解法を中心として表1に示す。

Hall-Héroult 法と同じように、塩化アルミニウム浴電解法も異なった土地の二人の研究者、すなわちハイデルベルクの Bunsen とフランスの Deville によって、独立に1854年にはば同時に開発された<sup>3),5),6)</sup>。 Bunsen はその2年前に塩化マグネシウムの電解によって、マグネシウムを単離するのに成功したときの装置を用いて、塩化アルミニウムと塩化ナトリウムの複塩を電解し、炭素カソード上に粉末状アルミニウムを得た<sup>4),5)</sup>。しかし、丸粒状のアルミニウムを得るためにには、電解終了後、電解槽にさらに塩化ナトリウムを添加して、アルミニウムの融点以上に加熱する必要があったといわれる。また、Deville は塩化アルミニウムと塩化ナトリウムの2:1の混合物を加熱して調製した浴を白金板のカソードとレトルト・カーボンのアノードを用いて電解を行ない、やはり粉末状アルミニウムを得た<sup>4),5)</sup>。 Deville の場合には、これらの粉末を別途、塩の覆いのもとで加熱溶解してアルミニウム粒を得たといわれる。当時は直流発電機の発明される前であり、電池を用いる電解法では、塩化アルミニウム浴電解法の開発と同じ年に、やはり Deville によって開発されたナトリウムによる還元法(化学法)には工業的にたちうちできなかった。また、塩化アルミニウム浴電解法そのものにも、塩化アルミニウムが電解と蒸発により減少することによって浴の融点が上昇し、温度をあげるとさらに蒸発ロスが大きくなること、あるいは浴の融剤としての能力が弱く、アルミニウムが塊状になりにくかったことなどの困難があったと指摘されている<sup>6)</sup>。

低温の塩化アルミニウム浴電解法は、その後も種々の改良が試みられ、1900年代にはいってからも、Plotnikov<sup>2)</sup>、緑川<sup>[27]~[37]</sup>による総合的な研究を始め、多くの検討が行なわれたが、それらの詳細は別の機会にゆずり、ここでは1926年から1934年にかけてスイスの A.I.A.G. で行なわれた Al-Si 合金の電解精製<sup>7)</sup>と1930年から20年間にわたりドイツの I.G. Farbenindustrie A.G. で行なわれた製錬の大

表1 高温の塩化アルミニウム浴電解法の歴史

年	人、会社名など	出来事	文献
1854	Bunsen, Deville	粉末状アルミニウムの電解採取（低温）	3), 5), 6)
1926~1934	A.I.A.G. (スイス)	Al-Si 合金の電解精製大規模実験（低温）	7)
1930~1950	I.G.Farbenindustrie (ドイツ)	アルミニウム製錬検討（低温）	4)
1940	Plotnikov ら	アルミニウム合金の実験室的電解精製実験	8)
1947	Fink ら	実験室的電解実験（中位温度）	9)
1949~1950	Grothe ら	物性値について発表	10)~12)
1950	Grothe	総説発表	4)
1953	Grothe	多槽式電解槽の特許	13)
?	Alcoa (アメリカ)	新製錬法の開発研究を開始	1)
1957	Ramachandran	実験室的電解実験	14)
1959	Slatin	高純アルミニウムを得る電解槽の特許	15)
1960	Fischer ら	実験室的電解実験	16)
1964	Schwarz	実験室的電解実験（大規模実験は失敗）	17)
1966	Good ら(アメリカ鉱山局)	実験室的電解実験（低温～高温）	18)
1968	Singleton ら(アメリカ鉱山局)	ベンチスケール電解実験（二室式電解槽）	19)
1970	Kirby ら(アメリカ鉱山局)	ベンチスケール電解実験（一室式電解槽）	20)
1970	Layne ら	蒸発抑制剤を加えた電解浴の特許	21)
1971	伊藤ら	実験室的電解実験（中位温度）	22)
1971	Denholm ら	ベンチスケール電解実験	23)
1972	緑川 ら	実験室的電解実験	24)
1972	Singleton ら(アメリカ鉱山局)	Al-Si 合金のバッテ式電解精製実験	25)
1973	佐藤ら	実験室的電解実験	26)
1973	Alcoa (アメリカ)	新製錬法公表	1)

規模実験<sup>4)</sup>に注目したい。これらは結局のところ工業化されないでおわったが、その最大の理由は、浴中で炭素あるいは黒鉛のアノードが膨潤によってわずかの期間で崩壊すること（電解製錬の場合）、非経済的な低電流密度においてさえ、望みの厚さの密着性の析出形態のアルミニウムを得られないこと、大気中の湿気の影響を避けるため電解槽を密閉型にさせなくてはならず、それでもやむをえないカソードの交換時等に塩化アルミニウムが容易に加水分解してしまうことなどであった。高温の塩化アルミニウム浴電解も、Bunsen, Deville 以降多くの人によって検討されたと推定されるが、浴温度の上昇により蒸発ロスが多くなるという当時の塩化アルミニウム浴の宿命的ともいえる弱点のため、最近まで報告されたものはほとんどない。1940年に Plotnikov らは、800~875°C の AlCl<sub>3</sub>-NaCl 浴によるアルミニウム合金の電解精製について報告している<sup>8)</sup>。

1949~1950年に、Grothe は特殊な組成の塩化アルミニウム浴では、アルミニウムの融点以上の温度においても、蒸気圧を 20 Torr 程度以下に抑制できることを始めて明らかにし、合せて高温の塩化アルミニウム浴電解に役だつ種々の物性値を報告した<sup>10)~12)</sup>。これが塩化アルミニウム浴電解、とくに高温の塩化アルミニウム浴電解の再評価の契機となったようであり、以後は表1に示すように各所で実験研究が行なわれている。Alcoa の新製錬法発表以前の研究の中では、アメリカ鉱山局の行なった一連の実験が、アメリカ国内産のアルミニウム含有鉱石を利用する新製錬法開発プロジェクトに基づく大がかりなものである。

## 2.2 Hall-Héroult 法と比較した場合の特徴

Hall-Héroult 法は、その発明以来こんにちまで、原理的にはほとんど変化のない工業的製錬法であるが、欠点としては次のようなことが指摘される。

i) 生成されるアルミニウムの約半分の重量の炭素アノードを消耗して無用の副産物である二酸化炭素と一酸化炭素を生成する<sup>9), 14), 15), 21)</sup>。

この消耗のため、電極の交換や極間距離の調整が必要となり、電解炉の運転に手数がかかる。電極交換の煩雑さを避けるために開発されたゼーダーベルグ式アノードが、こんにちでは、また新たな理由でみてられ、プリベーク式アノードにもどる傾向があるので、将来においても電極交換の煩雑さは問題として残るであろう。

ii) 高温操業である<sup>9), 14), 15)</sup>。

このことに派生するもっとも大きな問題は、炉を高温に維持するための熱量が必要なことから、エネルギー消費量が大きくなることである。このほか、高温の電解浴の腐食性が厳しいために、一般に炉命が短かいこと、不純物の混入により水溶液電解の場合ほど生成物の純度をあげられないことなどがあげられる。また、溶融塩電解に特有の金属霧現象による電流効率の低下も激しい。高温浴からの有害なフッ化物ガスの放出も、最近では特に問題とされている。

iii) 資源的に制限がある<sup>14)</sup>。

融剤として用いられるフッ化物については、今後20程度で枯渇するとのきびしい予想もなされており、また現在の Bayer 法に利用できるボーキサイトの品位にもきびしい制限がある。

iv) 原料のアルミナの補給に問題がある。

アルミナが粉体であるため、炉への補給には手数を要する。こんにちでは多くが機械化・自動化されているとはいえ、アルミナ補給時の電解浴のロスは、公害問題にも一定の役割りを占めている。

v) 浴材料のコストが高い。

工業薬品としてはフッ化物は高価であり、ボーキサイト

からアルミナを製造するコストも無視しえない<sup>9)</sup>。

vi) 有害ガスが放出される<sup>15)</sup>。

電解工場から放出されるフッ化水素が特定の植物に対しては、低濃度でも有害であることはよく知られている。このため、公害防止設備が必要であり、その設備費は今後も大きなウエイトを占めよう。

以上のような Hall-Héroult 法の欠点に対して、高温の塩化アルミニウム浴電解法は、それぞれ次のような利点をあげることができる。

i) 炭素非消耗である<sup>9),20),21),23)</sup>。

このため、電極交換や極間距離の調整が不要なことはいうまでもない。また、アノードで発生する塩素は工業上有用であり、回収して再び塩化アルミニウムの製造に利用することもできる。さらに、非消耗アノードでは、電流密度を大きくとることも可能であろうから、一炉あたりの生産性を Hall-Héroult 法以上にあげられる可能性がある<sup>20)</sup>。

ii) 高温の塩化アルミニウム浴電解法においても、Hall-Héroult 法よりはかなり低い温度で操業される<sup>9),20),23)</sup>。

のことから、エネルギー消費量の減少とともに、副反応の減少による電流効率の上昇やアルミニウム地金の純度の向上が期待される。

iii) 資源的に潤沢である。

フッ素に対して塩素が資源的に潤沢であることはいうまでもないが、ボーキサイト以外のアルミニウム含有鉱石を塩化アルミニウム製造の原料として利用できる可能性を残している点も重要である。

iv) ガス状で原料の塩化アルミニウムが補給できる<sup>20),23)</sup>。

原料がガス化できることにより、補給の機械化・自動化が促進される。また、電解中の塩化アルミニウム濃度のレベルを一定に保つことも容易であろう。

v) 浴材料のコストが安い<sup>9),20)</sup>。

塩化アルミニウムは古くから安く容易に入手できることが指摘されており、浴材料として塩化アルミニウムとともに用いられる塩化物（主としてアルカリ金属塩化物）も一般的に安価である。

以上述べてきたように、高温の塩化アルミニウム浴電解法は、こんにち Hall-Héroult 法が直面している種々の問題に対して一つの解決を与える製錬法であるが、その欠点ないしは問題点としてはつぎのようなことがあげられる。

i) 理論分解電圧が大きい<sup>21)</sup>。

ii) 浴の電導度が小さい<sup>21)</sup>。

iii) 塩化アルミニウムの蒸気圧が大きく、また、吸湿性も大きい<sup>21),23)</sup>。

iv) 高温の塩素ガスの取扱いがむずかしい。

i)～iii) については次章でさらに詳しく述べるが、

iii) に関しては、塩化アルミニウム浴の湿気に対する感受性の高い点は、確かに不活性ガス雰囲気の必要があることや、炉を完全密閉型（これはアノードに塩素ガスが発生す

ることからも要請されることであるが）にする必要のあることから、設備費の上昇をまねくが、むしろこれにより公害問題を僅少にしているともいえる。アノード交換の不用なことは、炉を密閉型とすることにおいても大きな利点となっている。かっては浴の蒸気圧が大きいために、加圧型の炉の必要なことが、しばしば指摘されてきたが、こんにちでは浴組成の選択によって克服可能なため問題とならない。また、塩化アルミニウム単独の場合の取扱い、あるいは貯蔵の難点<sup>9)</sup>も必ずしも大きな問題とは考えられないようである。

iv) については、従来の報告ではあまり触れられていないが、技術的には一番の難点と推定される。高温の塩化アルミニウム浴電解法とほぼ同一の温度における、塩化ナトリウム浴の電解によるナトリウムの製造にも同様の困難が認められているようである。

以上のほかに、浴中に生成した低原子価アルミニウムと炉材料の反応に難があることが指摘されている<sup>23)</sup>が、これについてはのちに述べる。また、一部で浴がクリープしやすいことが欠点としてあげられている<sup>21)</sup>が、これについては必ずしも事実が明らかわけではない。

なお、ここで述べた高温の塩化アルミニウム浴電解法の利害得失は、大部分がそのまま低温電解法にもあてはまるが、両法間にも大きな差がある。すなわち、高温電解法では浴温度を高く維持しなくてはならないため、エネルギー消費の観点からは低温電解法に劣るが、実用上唯一のアノード材料といえる炭素が、高温の浴では侵食されないこと、また、アルミニウムが溶融状態で得られるため、採取性が良好なことは大きな利点である。

## 2.3 電解浴

### 2.3.1 組成

高温の塩化アルミニウム浴電解に用いられる浴は、古くは  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  浴のような単純な二元系であったが、浴中の塩化アルミニウム濃度が小さくなってしまって十分に溶融状態にあることが望ましい<sup>4)</sup>ため、こんにちでは種々の多元系が提案されている。塩化アルミニウムと組み合せて、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の塩化物が単独あるいは共同で使用されることが多いが、蒸気圧抑制のためや電導度向上のために、これらのフッ化物が加えられることもある。

表2には今までに報告または提案されている浴の組成を示す。低温の電解に用いられる浴が塩化アルミニウムを等モル以上含んでいるのに対して、高温の電解に用いられる浴では、蒸発ロスを小さくするため、いずれも塩化アルミニウム濃度は小さく選ばれている。最近のアメリカ鉱山局などのベンチスケール実験に使用されている浴や Alcoa の提案している浴が、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴あるいは  $\text{AlCl}_3\text{-LiCl-NaCl}$  浴のような単純なものであることは注目される。

### 2.3.2 状態図

塩化アルミニウムとアルカリ金属塩化物の二元系状態図

表2 高温電解に用いられる塩化アルミニウム浴

種別	組成(重量%)	浴温(°C)	文献
小規模実験	$\text{AlCl}_3$ 38%~NaCl 62% $\text{AlCl}_3$ 69.7%~NaCl 30.3% (等モル) $\text{AlCl}_3$ 10~30%~NaCl-KCl (NaCl-KCl は等モル) $\text{AlCl}_3$ 30~41%~NaCl-KCl-NaF (NaCl-KCl-NaF は等モル)	800~875 700 750 640~720	8) 16) 18) 14)
ベンチスケール実験	$\text{AlCl}_3$ 7.5~20%~NaCl-KCl (NaCl-KCl は等モル) $\text{AlCl}_3$ 5~50%~NaCl-KCl (Al として 1~10%, NaCl-KCl は等重量)	700~760 750	19), 20) 23)
特許	$\text{AlCl}_3$ -KCl-LiCl-MgCl <sub>2</sub> -NaCl または LiF* $\text{AlCl}_3$ -BaCl <sub>2</sub> -NaCl-KCl-LiF 10% (BaCl <sub>2</sub> -NaCl-KCl は共晶)** $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl-CaF <sub>2</sub> 10% (NaCl-KCl は等モル)** $\text{AlCl}_3$ 12.7%~CaF <sub>2</sub> 18.6%~CaCl <sub>2</sub> 68.7% (モル比 10 : 25 : 65)*** $\text{AlCl}_3$ 34.3%~CaF <sub>2</sub> 65.7% (モル比 25 : 75)**** $\text{AlCl}_3$ 1.5~10%~LiCl-NaCl	670~730 725 700~750 900 — 660~730	13) 15) 15), 38) 21) 21) 39), 40)

\*  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  (モル比)=1~12,  $\text{MgCl}_2/\text{LiCl}$  (モル比)=1.5~4

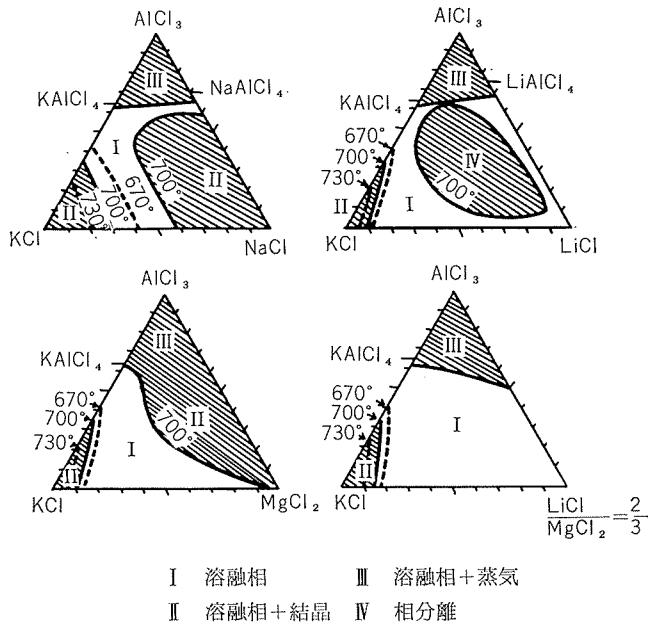
\*\* 一例

\*\*\* 蒸気圧<10 Torr(900°C), 比電導度=2.4mho·cm<sup>-1</sup>(900°C)

\*\*\*\* 融点=675°C, 蒸気圧=11 Torr(900°C)

については多くの報告<sup>27), 41)~43)</sup>がなされているが、高温の電解にはほとんど用いられない。

多元系の状態図は明らかにされているものが少ない<sup>4), 11), 16), 28), 41), 44)</sup>が図1にはGrotheの測定結果<sup>4), 11)</sup>を示す。Grotheは $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl浴等より $\text{AlCl}_3$ -KCl-LiCl-MgCl<sub>2</sub>浴のほうが溶融範囲が広く、電解に適しているとしている。

図1 塩化アルミニウム浴の溶融平衡 (670~730°C)<sup>4), 11)</sup>

Fischerら<sup>16)</sup>は $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl浴の状態図をさらに詳細に検討しているが、浴温度を750°Cまでゆるすとすれば、本系の溶融範囲はかなり広くなり、Grotheのいうほど使いにくい系ではなさそうである。

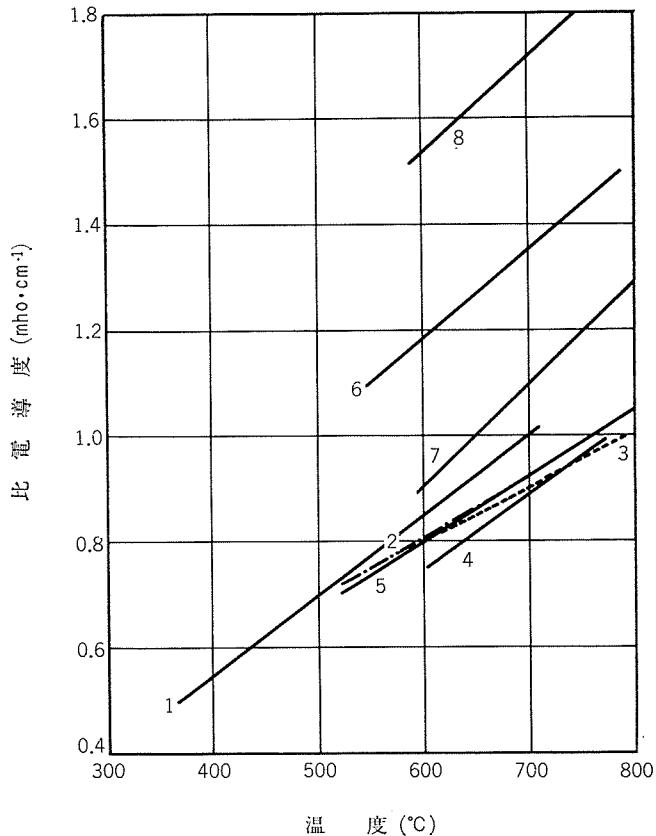
フッ化物を含む特殊な浴の融点については表2に示す。

### 2.3.3 比電導度

電解浴の比電導度はエネルギー消費量や電解槽の操作に関係する重要な物性値であるが、高温電解に用いられる浴については、低温電解浴<sup>31), 32), 45), 46)</sup>ほどには調べられていない。

図2にはGrotheの測定結果<sup>10)</sup>を示す。700°Cにおいて

は、いずれも Hall-Héroult浴の比電導度(960°Cの $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ -5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浴で2mho·cm<sup>-1</sup>程度)より小さい。このほか、 $\text{AlCl}_3$ -KCl浴<sup>47)</sup>と $\text{AlCl}_3$ -LiCl浴<sup>48)</sup>について700°Cの測定結果が報告されており、 $\text{AlCl}_3$ -KCl浴ではやはり小さい。しかしLiClを多量に含む浴では、比電導度の

図2 塩化アルミニウム浴の比電導度<sup>10)</sup>

著しい向上が示されている<sup>48)</sup>。

700°CにおけるNaCl-KCl等モル浴の比電導度は2.35 mho·cm<sup>-1</sup>であることが知られている<sup>48)</sup>。さらにAlCl<sub>3</sub>を加えたAlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl浴(NaCl-KClは等モル)では、これよりも値は小さくなるはずであるが、高温電解に用いられる塩化アルミニウム濃度の小さい場合については、測定データは報告されていないようである。

フッ化物を含む特殊な浴についての値は表2に示す。

### 2.3.4 蒸気圧

低温電解に用いられる浴についての蒸気圧の実測値<sup>19),50)</sup>を高温側に外挿すると、いずれも大きな値となり、加圧下でもないかぎり高温での電解に用いることは不可能であることがわかる。

Grotheは塩化マグネシウム電解の研究中に得られた知見から、特殊な組成の浴の蒸気圧は思いのほか小さいことをみいだした<sup>4),12)</sup>。図3には高温でのGrotheその他の研究者の蒸気圧測定結果を示す<sup>12)</sup>。これによると、KAlCl<sub>4</sub>を含む浴の蒸気圧が比較的低く、700°Cにおいても20Torr以下の値となり、これは常温における水の蒸気圧や600°Cにおける亜鉛の蒸気圧よりも小さい<sup>4)</sup>。塩化カリウム以外のアルカリ金属塩化物と等モル以下の塩化アルミニウムの

二元系の蒸気圧は、塩化カリウムの場合の2~3倍といわれる<sup>4)</sup>。

高温電解に用いられる多元系浴については系統的な測定は行なわれていないが、蒸気圧を特に小さくするよう工夫した特殊な浴についての値は表2に示されている。

### 2.3.5 比重

高温電解浴については、Grotheの測定結果<sup>10)</sup>しか報告されていないが、700~800°Cで1.6以下であり、他の浴についてもほぼ同程度の値を示すものと推定される。700~800°Cにおける溶融アルミニウムの比重(2.34~2.37)<sup>[1]</sup>とは大きな差があり、Hall-Héroult浴における比重差0.2とは著しい違いを示す。比重差の大きいほうが電析した溶融アルミニウムと浴との分離は容易となるため、実際の電解においては大きな利点となることが予想される。

### 2.3.6 粘度

塩化アルミニウム浴の粘度の測定例は少なく、高温電解浴についてはまだ報告されていない。

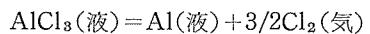
Kryagovaの低温電解浴についての測定結果<sup>52)</sup>からは、高温電解浴の粘度は1センチポイズよりかなり小さくなるものと推定される。

Hall-Héroult浴では信頼できるデータに乏しいが、数センチポイズとみることができる。

浴の粘度の小さいほうが、アノードで発生するガスの浴からの分離は容易となるので、実際の塩化アルミニウム浴の電解ではこれも有利な傾向といえよう。

### 2.4 塩化アルミニウムの分解電圧

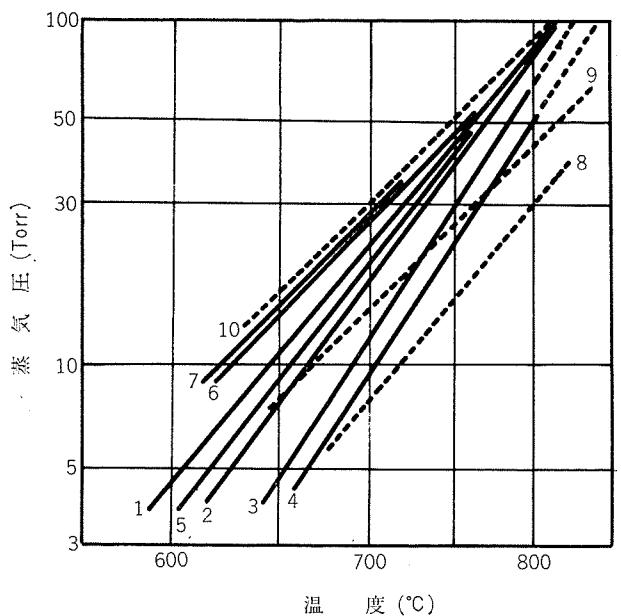
高温の塩化アルミニウム浴電解では、アノードで塩素が発生し、カソードで溶融アルミニウムが析出する。高温の塩化アルミニウム浴電解の主反応は次のようにあらわされる。



(3Fについて)

この反応の理論分解電圧はJANAFの熱化学データ表<sup>53)</sup>から容易に計算することができる。図4には、この計算結果を従来報告されている塩化アルミニウムの理論分解電圧の値ならびに分解電圧の実測値とともに示す。図よりみるとおり、研究者によって理論値、実測値とも著しく相違しているが、700°Cにおいては理論値は1.6~1.9V、実測値はただ1つの例外を除けば1.8~2.0Vの範囲内にある。

Hall-Héroult法では、炭素アノードの場合、その理論分解電圧は1000°Cにおいて1.20V<sup>57)</sup>、実測値は一部の例外を除けば1.33~1.70V(多くは1.6~1.7V)<sup>57),58)</sup>とされているので、理論分解電圧の値はまちがいなく高温の塩化アルミニウム浴電解法のほうが数百mV大きい。Hall-Héroult法の場合、理論分解電圧と実測値の差0.4~0.5Vは主としてアノードにおける過電圧とみなされているが、高温の塩化アルミニウム浴電解法については、その内容はほとんど明らかにされていない。



1. AlCl<sub>3</sub> 64.2% - KCl 35.8%
2. AlCl<sub>3</sub> 62.8% - KCl 37.2%
3. AlCl<sub>3</sub> 56.8% - KCl 43.2%
4. AlCl<sub>3</sub> 50.4% - KCl 49.6%
5. AlCl<sub>3</sub> 40.2% - KCl 32.0% - LiCl 27.8%
6. AlCl<sub>3</sub> 45.25% - KCl 36.70% - MgCl<sub>2</sub> 18.05%
7. AlCl<sub>3</sub> 36.60% - KCl 35.3% - LiCl 12.48% - MgCl<sub>2</sub> 15.62%
8. AlCl<sub>3</sub> 30.87% - KCl 69.13%
9. AlCl<sub>3</sub> 32.32% - KCl 50.66% - NaCl 17.02%
10. AlCl<sub>3</sub> 35.6% - NaCl 64.4%

図3 塩化アルミニウム浴の蒸気圧<sup>12)</sup>

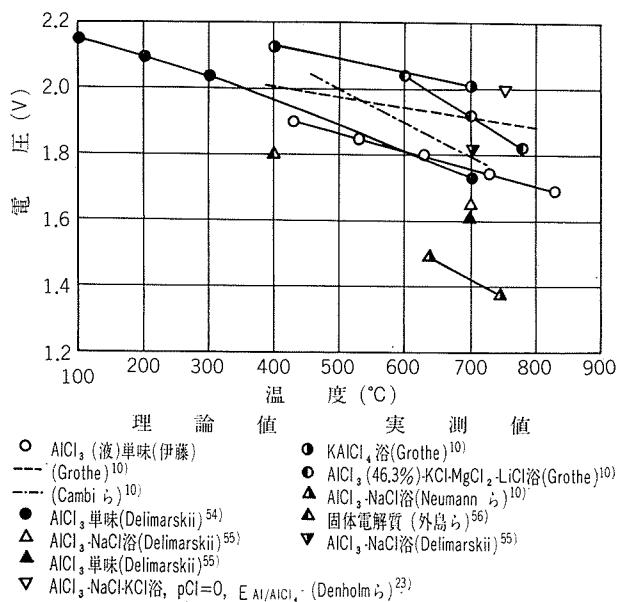


図4 塩化アルミニウムの分解電圧

Grothe<sup>1)</sup> はカソード電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ において、理論分解電圧と過電圧の和は、Hall-Héroult 浴では $1.7\text{V}$ であるのに対して、塩化アルミニウム浴では $2.1\text{V}$ となることを述べている。実際の電解の場合のエネルギー消費量の大小を論じる場合、Grothe のこの比較値と、塩化アルミニウム浴の比電導度が一般に小さいことによる浴中の電圧のオーム降下の増大は、塩化アルミニウム浴電解法に不利に働くが、塩化アルミニウム浴電解法に特有の次のような事情も十分考慮に入れる必要がある。すなわち、高温の塩化アルミニウム浴電解法の場合といえども、Hall-Héroult 法に比べると $200\sim 250^\circ\text{C}$ 操業温度が低いこと、したがって電流効率も高そうなること、非消耗アノードが使えるために熱工学的にも好ましい炉構造をとりうこと<sup>4)</sup>、また、これらの利点を生かして適当な極間距離や電極構造や浴組成を選ぶことにより、浴中のオーム降下の低減が可能などである。

## 2.5 電解操作

### 2.5.1 電解槽の構造と材料

#### i) 実験室における小規模実験

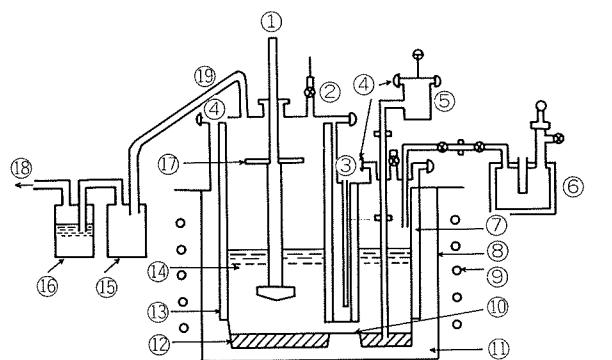
Fink<sup>9)</sup> を始めとする研究者によって実験室的電解実験<sup>14), 16), 18), 22), 24)</sup>に用いられた電解槽は、いずれも小規模なものであり、かつ容易に種々の実験目的をはたすように工夫されたものであるため、大規模な電解にはそのまま拡大できない構造となっている。

これらの実験では、電解槽(容器)の材料として、ニッケル(カソードをかねる)<sup>9), 14)</sup> 石英ガラス<sup>13)</sup>、再融アルミニナ<sup>16), 22)</sup>、磁器<sup>18)</sup>、窒化物結合炭化ケイ素<sup>18)</sup>などが用いられており、浴に接触する部分での窒化物結合炭化ケイ素の優秀さが証明されている<sup>18)</sup>。また、気相部では高温の塩素ガスに対して、インコネルや不銹鋼よりもトランジット(Transite)の方が良好であることが示されている<sup>18)</sup>。ア

ノードとしては硬炭素<sup>9), 14)</sup>、黒鉛<sup>16), 18), 24)</sup>、またカソードとしては、黒鉛<sup>16), 24)</sup>、ニッケル<sup>9), 14)</sup>、二ホウ化チタン<sup>18)</sup>、溶融アルミニウムなど多種の材料が使用されている。

#### ii) ベンチスケール実験

図5にSingleton ら<sup>19)</sup>の連続運転可能な二室式電解槽を示す。一室では電解、他室では塩化アルミニウムの補給とアルミニウムの汲み出しなどを行なっている。槽の本体は黒鉛ブロックからなるが、電解室の側壁はシリカ管で、別室の側壁はライト管で保護されている。槽の蓋はニッケルよりなり、シールにはモネル被覆石綿ガスケット、石綿線などが用いられている。黒鉛がアノードとして用いられて良い成績を得ているが、電解浴と溶融アルミニウムの容器、あるいは溶融アルミニウムカソードへのリード(電気接觸)材料としては満足でなかったといわれる。

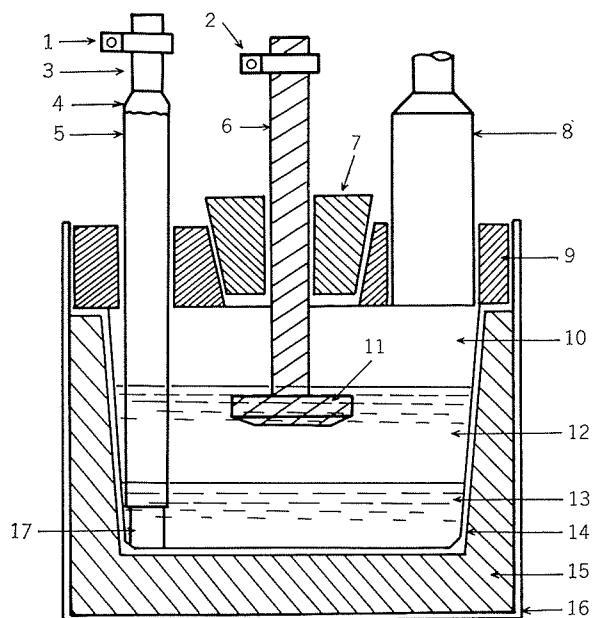


- |                  |                |
|------------------|----------------|
| ① アノードアセンブリー     | ⑪ 黒鉛ブロック       |
| ② サンプリング口        | ⑫ 溶融アルミニウムカソード |
| ③ 熱電対            | ⑬ シリカ管         |
| ④ クランプ           | ⑭ 電解浴          |
| ⑤ アルミニウム汲み出し装置   | ⑮ 安全ピン         |
| ⑥ 塩化アルミニウム蒸気補給装置 | ⑯ 苛性スクラバー      |
| ⑦ ライト管           | ⑰ 热シールド        |
| ⑧ 軟鋼枠            | ⑱ アスピレーターへ     |
| ⑨ 発熱体            | ⑲ 塩素出口         |
| ⑩ 連結口            |                |

図5 二室式電解槽の概観図<sup>19)</sup>

二室式電解槽の運転の結果、電解槽を二室にわける必要のないことが明らかになったため、図6に示すHall-Héroult 法の電解槽に似た簡単な一室式電解槽が開発された<sup>20)</sup>。槽の本体はリン酸結合90%アルミナ耐火材料よりも、さらに高アルミナ(96%)質のものがライニングされている。シールとしては、アルミナ耐火材料、普通のオイルベースのつめもの材、黒鉛-青石綿、シリコンゴムが用いられている。また、アノードとアノードへのリード材料としては黒鉛が用いられている。溶融アルミニウムカソードへのリード材料としては、黒鉛よりも二ホウ化チタンの方が良好であったといわれる。

アメリカ鉱山局とほぼ同時に実行されたオーストラリアにおけるベンチスケール実験<sup>23)</sup>の電解槽も、本体が電極炭



1. 銅カソードクランプ  
2. 銅アノードクランプ  
3. 黒鉛カソードリード  
4. シリコンゴムシール  
5. 磁製絶縁シート  
6. 黒鉛アノードリード  
7. 90%アルミニナアノード栓  
8. 塩素出口  
9. 90%アルミニウム電解槽蓋  
10. 空間  
11. 黒鉛アノード  
12.  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴  
13. 溶融アルミニウムカソード  
14. 96%アルミニウムで塗り面  
15. 90%アルミニウム電解槽本体  
16. インコネル棒  
17. カソードリードコンタクト

図6 一室式電解槽の概観<sup>20)</sup>

素よりなる点以外はほぼ図6と同様であり、浴と塩素に触れる部分には、やはりアルミニナーリン酸キャスタブル(Acatab)がライニングされている。

### iii) 特許

Grothe<sup>13)</sup>は自分の開発した浴による電解を実現するものとして、図7に示す多槽式電解槽を提案した。槽の本体②は磁器であり、シール③にはシーリング液が使われている。黒鉛板⑮が各槽間の隔壁をかねて二重電極として働き、カソード面で得られる溶融アルミニウムは各槽下部の受器⑯にたまる。外部よりこの受器を傾むけることによって槽内の一ヵ所に集めて汲み出すことができる。アノードで生じる塩素ガスは上部に集めて⑩よりとりだされる。また電解浴も⑥より槽外にみちびきだして塩化アルミニウムの補給や精製が行なえる。電解浴は各隔壁の上部と下部に交互にあけた孔を通してジグザグに流れることにより、カソード近傍の塩化アルミニウム濃度を均一化するので、電流密度を高くとれる。

Slatin<sup>15)</sup>は通常の電解と三層電解精製を複合した形式の電解槽について特許を得た。これを図8に示す。槽本体は鋼枠⑩に黒鉛およびまたは炭素⑫をライニングしたものであり、浴に接触する部分⑩はさらにマグネシアあるいはアルミニナ磁器がライニングされる。この槽では塩化アルミニ

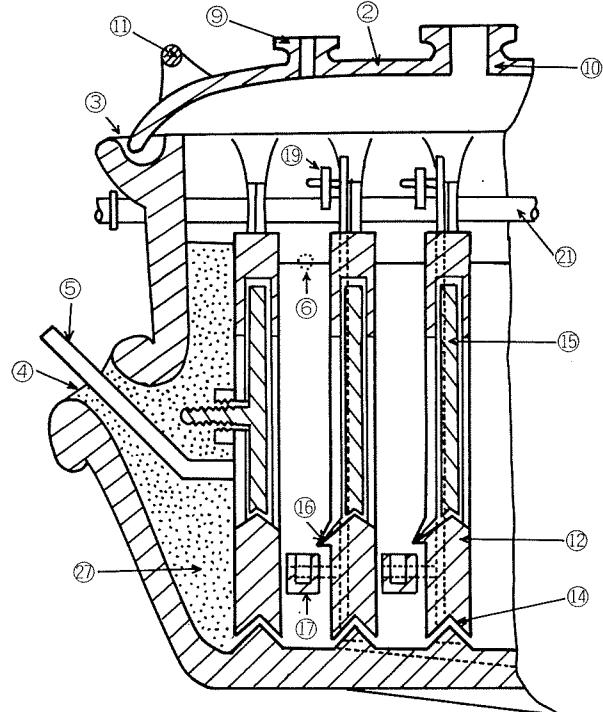


図7 Grothe の電解槽(一部)<sup>13)</sup>

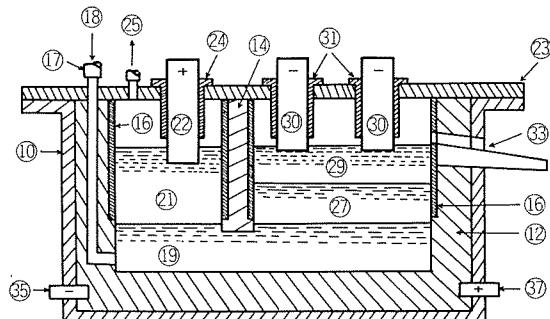
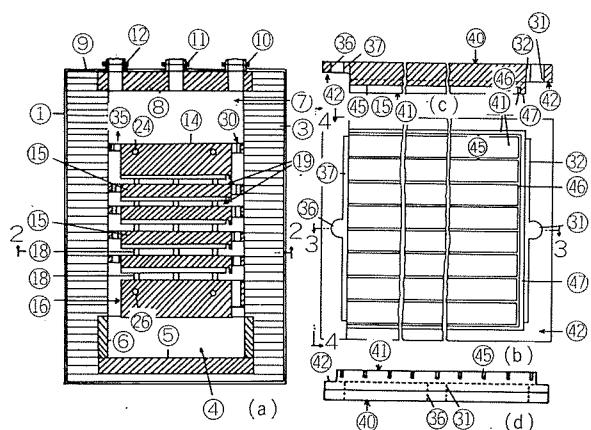


図8 Slatin の電解槽<sup>15)</sup>

ウムの補給はガス状で左の電解室のカソード溶融アルミニウム合金⑯中に連続的に吹きこむことによって行なわれ、しかもその補給量は電析するアルミニウム量にみあうようにしてあるので、浴中の塩化アルミニウム濃度は実質上ゼロになり、塩化アルミニウムの蒸発ロスはないという。また左室での電解と同時に右の電解室で精製が行なわれるため、99.9%以上の純度のアルミニウムが得られるという。

Alcoa<sup>39)</sup>の発表した電解槽の一例を図9に示す。図9において(a)は電解槽の正断面であり、(b)は(a)の2—2線、(c)は(b)の3—3線、(d)は(b)の4—4線にそれぞれ沿ってとった断面である。構造は水平多槽式となっており、電解浴と接触する側壁および端壁部③や電極⑭、⑮、⑯間のスペーサー⑯としては窒化物基体の耐火材料が推奨されている。また電極間空間⑯に生成する塩素ガスの揚力効果によって浴供給の流れ⑰と浴復帰の流れ⑯がつくられる。電極側端部における丸穴⑲、⑳と細長い穴⑳、㉑は浴の通路であるが、

図9 Alcoaの電解槽（一例）<sup>39)</sup>

②, ⑦は電極間空間⑩への浴の供給ならびに電極間空間⑩よりの浴の復帰に適合するよう各電極で寸法が順次かえてある。溶融アルミニウムは下部末端カソード⑯と中間の二重電極⑮のカソード面（上面）に析出し、浴の流れとともに電極間空間⑩より送りだされて、電解槽下部の黒鉛⑤, ⑥よりなるアルミニウム溜④に集められ、汲み出し口⑩より汲み出される。塩素は上部末端アノード⑭と中間の二重電極⑮のアノード面（下面）で生成され、アノード面にきられた溝⑬, ⑭によって実質的にアノード最下面にガスが蓄積しないようにして電解浴上部の浴貯蔵部⑦に集められ、導出口⑫よりとりだされる。塩化アルミニウムの補給は⑪より行なわれる。末端電極⑭, ⑯にはそれぞれ電極バー⑨と集電バー⑩がうめこまれているが、これらを電解槽よりとりだす部分については特別の考案がなされている<sup>59)</sup>。

### 2.5.2 電解浴の精製

低温電解に用いられる塩化アルミニウム浴については、微量の鉄分や炭質物、あるいは塩化アルミニウムの取扱い時や浴の調製時にふれた大気中の湿分の影響をさけるため、アルミニウムやマグネシウムによる還元精製あるいは前電解による精製が一般的に行なわれる。しかし、高温電解浴について特別に浴の精製法に言及している例は少ない。

Grothe<sup>4)</sup>は高温電解法の総説において、塩化アルミニウム中に含まれてくる微量の塩化鉄は、電解浴をアルミニウムで処理するか電解処理することで精製できるとしている。

Kirby ら<sup>20)</sup>は一室式電解槽によるベンチスケール実験(100~200A)において、KCl-NaCl等モル混合塩の溶融後、工業用塩化アルミニウムをそのまま加え、100Aで1400A·hrの前電解を実施することによって浴の調整等を行なっている。

Denholm ら<sup>23)</sup>はKirby らと同様のベンチスケール実験において、KCl-NaCl等重量混合浴の調製をガス吹き込み可能な外部加熱型鋼ポット中で行なっている。混合塩の加熱と溶融の際は水素ガスが吹き込まれ、ポット内壁の酸化や塩から放出された水蒸気による反応を防ぐ。また、

ポット自体も炭素の補助アノードを用いて直流を印加し、カソード防食される。塩の溶融後は無色となるまでアルゴンが吹き込まれ、浴はアルゴンの圧力をを利用して電解槽へ移される。この方法によると、鉄をわずかに5ppmしか含まない浴が調製されるという。

Alcoa<sup>39)</sup>は特許申請において、浴中の不純物が電解におよぼす悪影響について詳細に述べたあと、浴の精製法を提案している。これによると、アルカリ金属塩化物(NaCl-LiCl)は不活性ガス雰囲気下で溶融後、金属アルミニウムと塩化アルミニウムによって処理され、溶融石英織物、アルミナシリカ紙、炭素フェルト、溶融石英織物の四層よりなる特別の炉過器で炉過される。Alcoa<sup>40)</sup>の別の特許申請では、浴中におけるアルミナ、シリカ、チタニア等の金属酸化物（オキシハライド等も含む）の酸素で表わした濃度が0.25%以下、好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.05%以下に保たれることができが長時間の連続的電解には必要であるとしており、そのための提案もなされている。

### 2.5.3 塩化アルミニウムの補給

小規模な実験においては、浴へ塩化アルミニウムを補給することなくバッチ式で電解が行なわれているが、塩化アルミニウム浴電解法を工業的な電解法とならしめるためには、塩化アルミニウムの補給が行なわなければならない。

Singleton ら<sup>19)</sup>は図5の⑥に示したようなニッケル製の塩化アルミニウム蒸気補給用ボイラーパイプを作成して、電解を連続的に行なえるようにした。この装置には工業用塩化アルミニウムを大気にふれることなく入れて、外部から200~250°Cに加熱することによって塩化アルミニウムを蒸気にかえ、電解槽（塩化アルミニウム補給室）へは275±10°Cに加熱したニッケル管を通して送られる。この方法による補給は満足のいくものであり、浴表面上5cmほどのところで放出された蒸気はただちに浴に吸収される。この装置では加水分解生成物や低沸点の不純物が残渣として残るため、原料の精製装置としても役立つ。Singleton らは同じく粒状塩化アルミニウムの補給も試みているが、補給時の浴上の蒸気圧はそれほど大きくなく、わざわざ電解槽を二室式にする必要のないことがわかった。このため、次の二室式電解槽によるベンチスケール実験<sup>20)</sup>では20ポンドの工業用塩化アルミニウムの容器を利用した補給装置により、粒状塩化アルミニウムを周期的に補給している。

Denholm ら<sup>23)</sup>のベンチスケール実験では、700°Cの溶融アルミニウム中に塩素を吹き込んで生成させた塩化アルミニウムを、加熱したニッケル管を通して電解槽に導き、アルミナ管より浴中に補給を行なっている。

Slatin の特許<sup>15), 38)</sup>に記載された塩化アルミニウム蒸気の巧妙な補給方法についてすでに述べたが、これらの補給ラインには黒鉛が内張りされており、炭化ケイ素のような炭化物の内張りはさらにつぐれているといわれる。

### 2.5.4 アルミニウムの汲み出し

アルミニウムの汲み出しに関しては、Hall-Héroult 法

の場合とかわりがないようであり、Singleton ら<sup>19),20)</sup>はサイフォン式のニッケル製汲み出し装置により、黒鉛管とニッケル管をとおして、ベンチスケール実験で得られたアルミニウムの汲み出しを実施している。

### 2.5.5 塩素の補集

塩化アルミニウム浴電解では塩素を回収することが必要であるが、ベンチスケール実験までの規模では、特にあとでの再利用を考慮した補集は行なわれていない。

アメリカ鉱山局のベンチスケール実験<sup>19),20)</sup>では10%カセイソーダ溶液に塩素を吸収させて補集を行なっている。補集の効率はよく、このため、この塩素量よりアノード電流効率が算出されて、電解効率のめやすとされている。

Denholm ら<sup>23)</sup>のベンチスケール実験でも、同様の吸収を行なっているが、電流効率の算出には、別に一定量の塩素を流して吸収系の効率を調べ、補集塩素量に補正が加えられている。

得られた塩素の純度について調べた例は少ないが、Slatin<sup>15)</sup>は特許のなかで、生成された塩素は既知の方法で容易に回収でき、その純度はよいとしている。しかし、Alcoaの特許申請<sup>39)</sup>では、電解槽より出るガス状流出物の組成の一例として、塩素約91.5%，窒素1.8%，アルカリおよびまたはアルカリ土類金属塩化物4.8%，塩化アルミニウム1.9%，および痕跡量の酸素をあげている。このため、塩化アルミニウムと電解浴をそれぞれ選択的に凝縮させて比較的純粋な塩素ガスを回収し、塩素化に再利用できるようにしている。

## 2.6 電解条件と電流効率の関係

### 2.6.1 浴温度

高温の塩化アルミニウム浴電解は、一部の例外を除き、700~750°Cの範囲で行なわれている。しかし、浴温度と電流効率の関係を単独で調べたものは少なく、Ramachandran<sup>14)</sup>がニッケルルツボを用いる実験室的電解により調べた結果によれば、720°C程度以下が最適であり、それ以上ではHall-Héroult法の場合と同様に浴温度の上昇とともに電流効率が低下している。しかしながら、図6に示した電解槽で行なわれたベンチスケール実験<sup>20)</sup>では、カソードのアルミニウムの温度が700~800°C(浴温は35~50°C低い)の範囲の場合、電流効率に顕著な差はあらわれていない。

塩化アルミニウム浴では、浴組成の選択が種々行ないうるので、その融点ともかね合せて考える必要があり、最適温度は場合によって異なってくると思われる。

### 2.6.2 電流密度

表3、表4には、それぞれ二ホウ化チタン、浴融アルミニウムをカソードとして用いた場合の実験室的電解の結果<sup>18)</sup>を示す。二ホウ化チタンカソードの場合、電極の配置に問題はあるが、3.4A/cm<sup>2</sup>程度の電流密度まで高い電流効率が得られている。表4の浴融アルミニウムカソードの場合も、約1.4A/cm<sup>2</sup>まで高い電流効率が得られているが、この実験では高電流密度側でビード状のアルミニウムを生成しやすい傾向があり、浴にNaFを0.1%添加すると電解槽材料の腐食を激しくすることなくかなり低減できる。

図5の電解槽で得られたカソード電流密度と電流効率の関係<sup>19)</sup>はHall-Héroult法の場合と同様であり、電流密度の増加にしたがって電流効率が向上する傾向が示されている。また、アノード電流密度も高いほうが電流効率は高くなっている。

図6に示した電解槽でアノードとカソードの電流密度をかえて行なわれた電解の結果<sup>20)</sup>を表5に示す。他の実験因子を広く変動させた結果を含むため、電流密度と電流効率の関係は明らかでない。

一般的には、塩化アルミニウム浴電解法の場合、電流効率を低下させることなく、かなり高い電流密度をとりうるものと考えられる。

表3 電流効率におよぼすカソード電流密度の影響(二ホウ化チタン・カソード)<sup>18)</sup>

テス	カソード電流密度(A/cm <sup>2</sup> )	浴中の AlCl <sub>3</sub> (%)*	電圧(V)		電気量(A·hr)	カソード電流効率(%)	備考
			開始時	終了時			
1	0.31	20	3.0	3.1	15	89.3	—
2	0.47	30	3.7	3.6	15	91.0	—
3	0.62	20	3.7	3.5	15	88.8	—
4	0.78	30	4.4	4.2	15	90.2	—
5	1.09	30	4.3	4.0	15	93.2	—
6	1.21	20	5.0	4.2	15	88.8	—
7	1.55	30	4.2	3.8	15	90.2	—
8	1.71	30	5.1	4.3	15	93.1	—
9	2.33	30	8.0	6.8	15	91.5	—
10	2.79	30	6.5	5.8	15	94.6	—
11	3.10	30	8.6	—	15	86.7	—
12	3.41	30	8.3	6.8	15	79.7	—
13	3.72	30	8.0	6.5	15	81.0	—
1C**	0.31	10	—	3.2	42	93.8	浴面直上がわずかに侵食
2C	0.67	22	4.2	4.2	37.5	—	浴面直上が激しく侵食
3C***	1.55	22	4.4	4.4	45	—	カソードに侵食みとめられず

\* 電解テストの始めに加えた AlCl<sub>3</sub> の値

\*\* C シリーズのテストの主目的は市販無孔 TiB<sub>2</sub> の腐食を調べるため

\*\*\* カソードを浴表面下まで耐火アランダムセメントで覆う

表4 電流効率におよぼすカソード電流密度の影響(溶融アルミニウム・カソード)<sup>18)</sup>

テスコト*	カソード電流密度** (A/cm <sup>2</sup> )	電圧(V)		NaF (g)	全Al (g)	電気量 (A·hr)	カソード電流効率 (%)	丸粒 (%)	備考
		開始時	終了時						
1	0.31	4.3	4.0	—	34.6	116.4	88.5	2.2	—
2	0.31	4.5	4.0	1	36.0	107.4	100.0	—	—
3	0.47	4.0	4.0	—	39.2	160.8	72.8	1.5	カソードリード管破損
4	0.47	4.5	4.8	—	45.6	147.4	92.0	—	—
5	0.47	4.5	4.5	1	46.9	160.8	86.7	4.0	—
6	0.02	5.0	4.5	—	47.0	165.0	84.9	—	カソードリード管破損
7	0.02	6.5	5.0	—	54.0	165.0	97.6	9.3	—
8	0.02	7.5	7.0	—	81.4	242.0	100.0	4.2	—
9	0.62	7.0	5.8	—	72.6	214.8	100.0	6.6	—
10	0.62	23.0	6.0	1	70.3	232.7	90.1	3.8	—
11	0.85	7.0	6.0	—	66.0	198.0	99.4	27.3	カソードリード管破損
12	0.85	12.0	5.8	—	64.8	198.0	97.6	25.5	—
13	0.85	10.0	6.0	—	55.7	176.0	94.4	15.8	—
14	0.85	7.5	6.0	—	65.2	194.3	99.7	76.9	—
15	0.85	7.0	6.0	—	107.0	319.0	100.0	46.7	—
16	0.85	6.0	6.0	10	88.0	264.0	99.4	5.8	電解槽腐食
17	0.85	24.0	6.8	1	85.5	264.0	96.5	0.5	—
18	1.40	6.6	6.4	10	89.0	264.0	100.0	—	電解槽腐食
19	1.40	7.5	7.2	2	84.0	308.0	81.3	—	ナトリウムが表面で燃焼
20	1.40	8.3	6.8	—	56.7	220.0	76.9	28.3	〃
21	1.40	7.0	5.5	1	88.4	264.0	99.9	0.1	—
22	1.71	8.5	6.5	—	83.0	300.7	82.3	31.3	—
23	2.48	7.2	7.0	1	59.3	225.0	78.5	18.9	—

\* 電解浴は10~12%のAlCl<sub>3</sub>を含むNaCl-KCl等モル浴であり、さらに表中に示されているようにNaFを添加。

\*\* カソード電流密度は電解槽の底面積より計算したもの。真のカソード表面は溶融アルミニウムのわん曲表面であるため、変化しました正確には計算できない。

表5 各種電流密度での電解<sup>20)</sup>

電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	テスコト数	電気量 (A·hr)	平均アノード電流効率(%)	
			アノード	カソード
1.10	0.22	6	5300	84.4
0.91	0.22	5	12350	76.1
0.84	0.16	3	2400	88.9
0.68	0.16	4	10800	78.2
0.62	0.22	4	3200	81.0
0.56	0.11	5	11200	78.3
0.47	0.16	3	2400	80.5
0.45	0.11	6	4800	74.1
0.31	0.11	5	9600	85.2

## 2.6.3 極間距離離

ベンチスケール実験で得られた極間距離と電流効率の関係<sup>20)</sup>を表6に示す。1.9cmから10.8cmの範囲で極間距離を大きくすると電流効率が増加する傾向が認められるが、0.8~1.0V電圧も高くなっている。

## 2.6.4 塩化アルミニウム濃度

表7には、図5の電解槽を用いて、浴中の塩化アルミニウム濃度5~30%の範囲で行なわれた電解の結果<sup>19)</sup>を示す。この濃度範囲では電流効率と塩化アルミニウム濃度の間にほとんど関係がないが、操炉上7.5~20%が最適とされている。同様に図6の電解槽を用いて、0.5~25%の塩化ア

表6 極間距離を変えた場合の電解<sup>20)</sup>

テスコト	電圧*(V)	電気量(A·hr)	浴のAl含量(%)		AlCl <sub>3</sub> 補給量(kg)	Cl <sub>2</sub> 回収量(kg)	極間距離(cm)	アノード電流効率(%)
			開始時	終了時				
95	4.7	1400	3.43	3.24	1.45	1.47	5.7	79.0
96	4.7	1400	2.45	3.80	3.23	1.47	5.7	79.3
98	4.6	1600	2.22	1.80	1.50	1.72	5.1	76.2
99	4.6	1500	1.80	3.62	2.81	1.50	4.8	75.4
101	4.6	1500	2.65	2.21	1.42	1.58	5.1	78.1
102	4.6	1500	3.29	2.96	1.48	1.44	4.5	72.7
103	4.6	1500	2.14	3.51	2.70	1.37	4.5	69.0
105	4.6	1500	1.29	3.85	2.92	1.53	3.8	77.0
107	4.4	1500	2.72	4.58	3.15	1.25	3.2	62.8
108	4.6	1500	3.81	3.66	1.45	1.43	3.2	72.2
109	4.7	1500	2.71	3.11	2.10	1.53	2.5	77.1
110	4.8	1500	2.63	4.61	2.75	1.45	2.5	72.8
112	4.4	1500	1.37	3.04	2.84	1.43	2.5	71.8
113	4.5	1500	2.72	2.58	1.96	1.53	1.9	77.1
114**	5.8	1500	3.30	2.78	1.31	1.57	11.1	78.8
115	6.0	1500	2.22	1.43	2.81	1.65	10.8	83.0
118	5.5	1200	2.76	2.67	1.62	1.35	10.2	85.1
120	5.2	1600	2.07	1.05	1.42	1.80	10.8	84.7
121	5.6	1337	2.14	4.08	2.90	1.51	10.8	85.2

\* 定常状態の電圧。 AlCl<sub>3</sub>補給後には一時的に高い電圧になる。

\*\* 113と114のテスコト間で15.32 kg のアルミニウムを汲み出し。

表7 塩化アルミニウム濃度を変えた場合の電解<sup>19)</sup>

アノード径 (cm)	テスト数	平均電圧(V)	電流(A)	電気量(A·hr)	AlCl <sub>3</sub> 濃度*(%)	回収した Cl <sub>2</sub> より計算したアノード電流効率(%)	アノード電流密度(A/cm <sup>2</sup> )	カソード電流密度(A/cm <sup>2</sup> )
10.8	2	4.2	75	1050	8.0~16.1	70.4	0.82	0.18
	5	5.1	100	5600	11.8~25.0	79.7	1.09	0.24
	1**	4.9	100	3810	20.5~27.8	73.9	1.09	0.24
	2	5.2	125	2800	16.1~30.6	79.9	1.37	0.30
	2	5.6	150	910	10.4~23.3	75.7	1.64	0.37
15.2	3	3.2	50	1200	14.7~25.2	63.9	0.27	0.12
	5	4.2	75	2180	15.5~21.5	63.6	0.41	0.18
	3	3.9	100	2300	17.1~19.9	68.0	0.55	0.24
	1	4.5	150	750	5.9~17.1	84.2	0.82	0.37

\* 平均値

\*\* 2日間の連続電解

ルミニウム濃度で行なわれた電解でも、塩化アルミニウム濃度の変化によっては電流効率に差があらわれず、7.5~17.5%の範囲に保持されると電圧変動が少なく最適とされている。

Denholm ら<sup>23)</sup>の行なったベンチスケール実験では、塩化アルミニウム濃度の影響は広い範囲にわたって調べられているが、アノード電流効率は実験上のトラブルのため、正確に定められなかったので、表8に示すように正確な傾向は得られていない。

表8 塩化アルミニウム濃度を変えた場合の電流効率<sup>23)</sup>

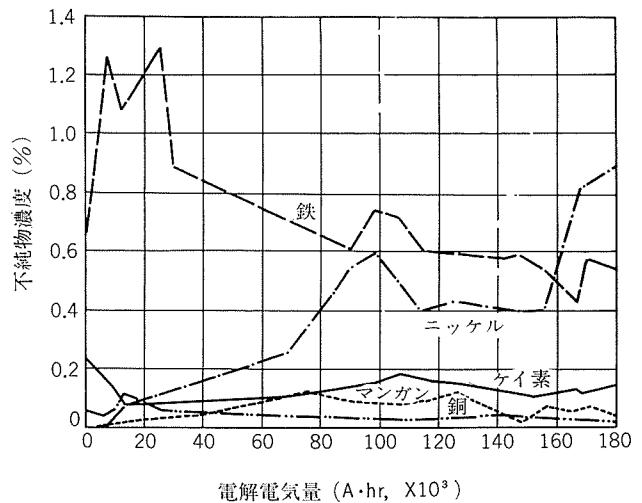
実験 No.	Al 濃度(%)	アノード電流効率*(時間当り)(%)	カソード電流効率(%)
7, 9, 20	1~2	95 最大 91 平均	
2, 9, 20	1.3	100 最大 100 平均	
1, 2, 5, 7, 9, 14, 20, 23	1.5	100 最大 81 平均	
5, 21, 23	1.5~3	97 最大 84 平均	
6, 23	2~3	86 最大 75 平均	
12, 21	3.5	80 最大 70 平均	
13, 21	3~5	84 最大 78 平均	
16, 17	7~10	80 最大 72 (125時間)	

\* 正確さ ± 5%

## 2.7 得られるアルミニウムの品位

塩化アルミニウム浴電解法では、得られるアルミニウムの品位の向上が期待され、実際にも低温の実験室的研究では、そのような結果が得られている。しかしながら、高温電解で得られるアルミニウムの純度について検討を行なっている例は少ない。

図10には、Kirby ら<sup>20)</sup>がベンチスケール実験で得た不純物の濃度と電解電気量の関係を示す。鉄、ケイ素、銅に関しては、最初に装入したアルミニウム中におけるよりも電解終了時には濃度が減少している。電解初期の鉄の増加は、アルミナ耐火材料より不純物の鉄がぬけたものといわれ、また著しいニッケルの増加は、溶湯汲み出し用具などの種々の実験用具に接触したことによるものであって、実験電解槽でなければおきないものと考えられている。原料の工

図10 アルミニウムの品位と電解時間の関係<sup>20)</sup>

業用塩化アルミニウムは不純物として鉄0.04%，マンガン0.01%，ニッケル0.007%，ケイ素0.002%，銅0.001%を含んでいるので、これらが生成されたアルミニウム中に移るすれば、その含有量は鉄0.2%，マンガン0.05%，ニッケル0.03%，ケイ素0.01%，銅0.005%となり、ニッケル以外の成分では、図10でもこの値に近づくことが示されている。このため、精製された塩化アルミニウムを原料として選べば、高純度アルミニウム(99.8~99.95%)も、この電解法で定常的に製造しうると考えられている。

このほか、高温塩化アルミニウム浴電解では、Ramanachandran<sup>14)</sup>のニッケルカソードによる小規模実験で最低99%アルミニウム、Denholm ら<sup>23)</sup>の4ヵ月のベンチスケール実験で99.0%アルミニウム—0.7%鉄—0.2%ニッケル—0.1%クロム、Slatin<sup>15),38)</sup>の純度97%の塩化アルミニウムを原料とする200A電解例で99.26%のアルミニウムなどが得られている。Slatin の実験は図8の左室に相当する部分での電解であり、右室の三層電解精製を組み合せると、99.94%アルミニウム、浴の組成をかえた時には99.99%のアルミニウムが得られている<sup>15)</sup>。

## 2.8 副反応

### 2.8.1 金属霧

Hall-Héroult の電解において、電流効率が高々90%にとどまっている主な原因は、電解によって析出したアルミニウムが金属霧となって浴に溶解し、これがアノードで発生したガスによって再酸化されるためであるとされている。Hall-Héroult 浴へのアルミニウムの溶解量については一致した結果をみいだしがたく、1000°Cにおいて0.05%から%オーダの値が報告されている。

すでにみてきたように、塩化アルミニウム浴の電解では Hall-Héroult 法の電解槽ほど大きくない槽でも、かなりの高電流効率が得られているとはいえ、やはりある程度の低下が認められる。電流密度、極間距離と電流効率の関係などから、この原因の一つとして金属霧現象とアノードに発生した塩素による再塩素化を推定することができるが、高温の塩化アルミニウム浴については、現在までのところ、金属霧現象の強弱の程度、あるいは電流効率低下への寄与は明らかにされていない。

表9には、筆者が中位温度域における電解実験を行なった際、精製の目的で浴に加えた高純アルミニウム屑の重量減少値を示す<sup>60)</sup>。重量減少分のアルミニウムは、浴中の不純物の還元に使われたものと金属霧によって溶解したものとの和と考えられるので、実験温度において、この値以上に金属霧によってアルミニウムが溶解することはないとみてよい。浴量を50gとすれば、浴へのアルミニウムの溶解量は最大限0.4%となる。この値の解釈に問題はあるが、Hall-Héroult 浴に比べて中位温度域における値としては小さくはない。

表9 塩化アルミニウム浴におけるアルミニウムの重量減少\*

最高浴温度 (°C)	実験時間** (時間)	浴***に加えたアルミニウム屑の重量(g)		重量減少 (g)
		電解前	電解後	
400	約48	0.766	0.576	0.196
505	約48	0.752	0.584	0.168

\* アルミニウムは浴の精製の目的で添加。

\*\* 電解実験。

\*\*\* AlCl<sub>3</sub>-NaCl 等モル浴(50~70g)。あらかじめ精製。

アルミニウムの融点以上の温度における浴へのアルミニウムの溶解量についての正確な実験が望まれる。

なお、Alcoaは特許申請<sup>39)</sup>のなかで、浴中において溶融アルミニウムと塩素の反応が起りにくいとしていることは興味がもたれるが、これについては詳細な報告がまたれる。

## 2.8.2 陽極効果

金属霧現象とともに溶融塩電解に特有の現象である陽極効果についても、高温塩化アルミニウム浴については十分な検討は行なわれていない。

Good ら<sup>18)</sup>は溶融アルミニウムカソード、管状黒鉛アノードを用いて、塩化アルミニウムの補給を行なわずに44Aの電解を継続する実験を数例行なっている。そのとき、浴中の塩化アルミニウム濃度は電解時間の経過とともに、11

%から約2%までは直線的に減少している。したがってこの範囲では電解がほぼ一様に進行しているものとみなせる。塩化アルミニウム濃度が約2%に達すると、浴表面でパチパチと音がして黄色の火花が見えるようになり、Good らはこの濃度からナトリウムがカソードに析出はじめ、これが浴表面で燃焼するものと考えている。

ベンチスケール実験では、二室式電解槽を用いる実験において、浴中の塩化アルミニウム濃度が5%以下になった場合と、一室式電解槽において1.25%以下になった場合に、電圧の急上昇(陽極効果)のおきることが認められている<sup>19),20)</sup>。

小規模実験でも、塩化アルミニウム 7.1%の浴では、電解開始後30秒で陽極効果が発生している<sup>14)</sup>。

陽極効果の発生する塩化アルミニウムの臨界濃度は、電解槽の構造や電解条件が異なれば当然変化するが、塩化アルミニウム浴では塩化アルミニウムの濃度範囲をかなり広く選べることと、補給が容易なことから、電解中に臨界濃度以上の塩化アルミニウムを維持することは容易と考えられる。したがって、陽極効果は高温塩化アルミニウム浴電解ではそれほど問題とならないであろう。

## 2.8.3 腐食

電解浴ならびに溶融アルミニウムによる電解槽の構造材料や電極材料の腐食は、塩化アルミニウム浴では Hall-Héroult 浴の場合より軽度と考えられるが、実際に行なわれた実験ではいくつかの問題点も指摘されている。

Fischer ら<sup>16)</sup>は石英ガラス管中における電解と焼結アルミナ管中における電解では、得られるアルミニウムの形状に差があり、前者では微小なアルミニウム球ができやすいことに気づいた。電解浴の分析結果から、Fischer らはこの現象は電解浴と浴中に溶けこんだアルミニウムまたはその低原子価化合物が石英ガラスを腐食し、その結果生じたケイ素の化合物がカソードに析出したアルミニウムの方へ拡散していく、ケイ素に還元され、これがアルミニウム滴の合同をさまたげるものと推定している。

Denholm ら<sup>23)</sup>はベンチスケール実験において、アルミニキャスターのライニングが浴によっておかされてスラッジを生成したのは、浴中のアルミニウムの低原子価化合物によると推定している。

Good ら<sup>18)</sup>は実験室的電解において、二ホウ化チタンのカソードは浴中では顕著に腐食されないが、浴表面直上で塩素ガスにかなり激しく腐食されることを認めたため、ケイ酸ソーダや耐火アランダムセメント層で被覆してこれを防いでいる。アノードとして用いられた通常の黒鉛と高密度黒鉛には、その寿命や電解槽の運転において差は認められない。Good ら<sup>18)</sup>の溶融アルミニウムをカソードとする実験では、溶融アルミニウムへの電流リード用のタンゲステン棒がカソード中に溶けだし、アルミニウムを汚染している。また、このリードの絶縁シースとしてはバイコールガラスは不満足であり、高密度アランダム管に炭化ケイ

素セメントを用いてシールした場合にも、溶触アルミニウムに腐食されている。溶融石英管をシースに使うと寿命は多少長くなるが、やはり腐食される。

Singleton ら<sup>19)</sup>によって行なわれた二室式電解槽のベンチスケール実験では、黒鉛槽の内張りに使われたシリカ管とムライト管は下端で浴および黒鉛との反応によって侵食されている。また、容器と溶融アルミニウムカソードとのリードをかねて使用された黒鉛もいくぶんエロージョンとスポーリングをおこしていたが、これらはアルカリ炭化物の生成によるものと考えられている。アノードとしての黒鉛はまったく良好であり、塩素にも浴にもほとんどおかされていない。塩素出口部に使われたニッケルも塩素によっておかされていない。

Kirby ら<sup>20)</sup>による一室式電解槽によるベンチスケール実験でも、黒鉛アノードはおおむね良好であり表面に孔などは生じていない。しかし、端部は塩素の流れる方向にエロージョンを受けている。二ホウ化チタンのカソードリードは極めてよい状態にあったが、アルミナ絶縁管はエロージョンを受けている。電解槽の耐火材料は、塩素と溶融アルミニウムに触れる部分は影響を受けず、ライニングはなおも残っているのに対して、浴表面近くではひどいエロージョンを受けていた。エロージョンは、主として焼き方が不十分なためセラミック結合ができていない耐火材料の部分に向けられたものと考えられている。Kirby らは構造材料についての結論として、浴の浸透が少ない、耐エロージョン性の高アルミナ磁器が電解浴と塩素に対して適当な材料であろうとしている。

Alcoa<sup>29)</sup>はすでに述べたように、高価な窒化物基の耐火諸材料が高温塩化アルミニウム浴電解の際の構造材料、絶縁材料として適当なことを特許申請に示している。また、浴や塩素の不透過性と同時に電導性を必要とする電極アセンブリーには、熱分解黒鉛の被覆を用いることが適当とされているようである<sup>59)</sup>。

高温の塩化アルミニウム浴電解法を工業化するためには今後も安価な実用耐食材料の開発が必要であろう。

### 3. 塩化アルミニウム浴電解による アルミニウムの製錬工程

#### 3.1 経路図

塩化アルミニウム浴の電解によって生じた塩素を、再び塩化アルミニウムの製造に利用して、反応を循環的に行なうとする考えは低温電解法の時代からあったようである。

図11には、Grothe<sup>4)</sup>の提案したボーキサイトから出発して高温の塩化アルミニウム浴電解法によってアルミニウムを製造する工程を示す。前段において、鉄を含むボーキサイトの塩素化を経済かつ効率的に行なうため、Grothe は脱鉄工程を塩素化工程の前に置いている（脱鉄方法としては、Hart が貧鉱よりクロム、ニッケルを得る方法として提案した少量の炭素存在下でゆっくりと鉱石を昇温

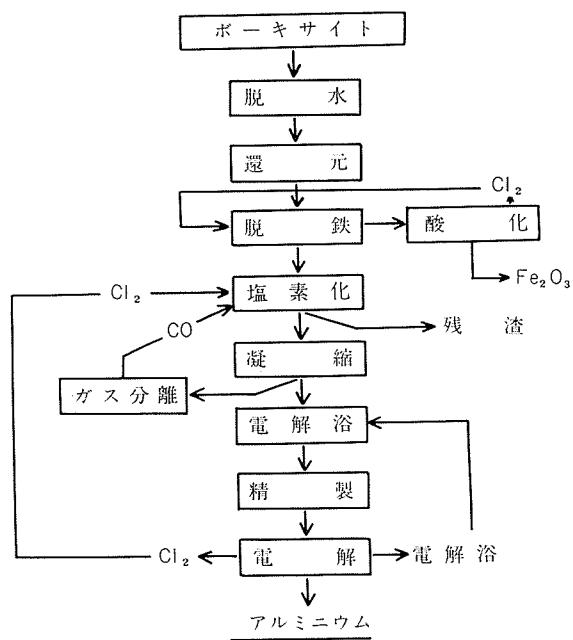


図11 Grothe の提案したアルミニウム製錬の工程<sup>4)</sup>

し、酸化鉄の一部を鉄に還元する方法が推奨されている。この処理をほどこすと、500°Cで塩素化した場合、全鉄の90%が塩素化されて除去でき、しかもアルミナとシリカはほとんど反応しないという。さらに、この処理によってアルミナの微細化と活性化がすすみ、塩素化が促進され、塩素化炉への装入量も増すことができるといわれる）。後段において、塩素は古くからのアイディアに従って循環使用される。

図12には、Alcoa の特許申請<sup>39)</sup>に示された新製錬法の全反応経路を示す。この図において、⑤0は電解槽、⑤3は混成アルカリおよびまたはアルカリ土類金属一塩化アルミニウム混合物の凝縮用熱交換器、⑤5は脱霧器、⑤8は塩化アルミニウム凝縮装置、⑥0は塩化アルミニウムの収集装置、⑥3はバグフィルタ、⑥6は塩化アルミニウム製造装置、⑥7は塩素凝縮器、⑥8は液体塩素の貯槽などである。基本的には塩素ガスを密閉系で循環使用する考えには変りがないが、ア

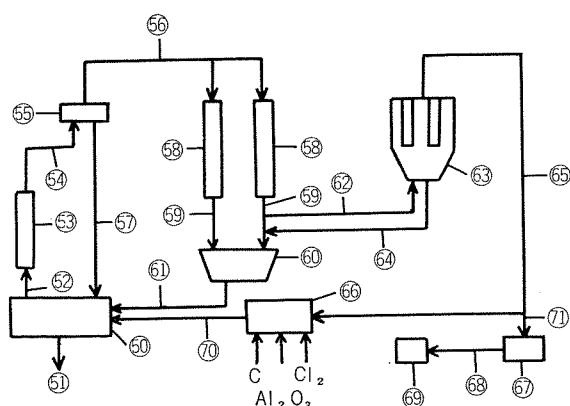


図12 Alcoa 新製錬法の系統図（一例）<sup>39)</sup>

ノードガス中に含まれる塩素以外の浴成分の回収をはかっていること、塩化アルミニウムの製造原料には Bayer 法で得られたアルミナが用いられること<sup>(1)</sup>などが従来の考え方と異なっているようである。

### 3.2 塩素化

塩化アルミニウム浴電解法の原料となる塩化アルミニウムを、アルミニウム含有鉱石から製造する方法は古くから知られているが、工業的に行なわれたものは Gulf Oil Co. (アメリカ) と B.A.S.F. (ドイツ) の方法である<sup>(4), (62), (63)</sup>。

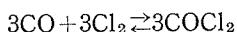
Gulf Oil Co. は 1910 年代から 1960 年まで、石油精製の触媒用として塩化アルミニウムの大規模な工業的生産を行なっていた。Gulf 法は基本的に次のような段階から成り立つ。

- i) ボーキサイトとコークスを粉粹し、ロータリーキルン中で 830~870°C で焼成して水分の除去とコークスのカルボナライズを行なう。
- ii) 焼成物は貯槽にたくわえられ、4 時間おきに塩素化反応レトルトに供給される。
- iii) 塩素と酸素の混合物をレトルト下部より連続的に供給して塩素化を行なう。
- iv) 塩化アルミニウム蒸気はレトルト上部よりコンデンサーに導き、冷壁上で凝縮させて連続的にひっかきおとされる。

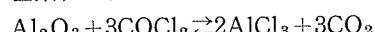
生成物については、まったく精製は行なわれなかつたが、平均の分析値は  $\text{AlCl}_3$  [95.0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.21%,  $\text{FeCl}_3$  1.34%,  $\text{TiCl}_4$  0.88%,  $\text{SiO}_2$  0.12%] であったといわれる<sup>(63)</sup>。

B.A.S.F. はボーキサイトまたは Bayer アルミナからの塩化アルミニウムの工業的生産を行なっていた。ボーキサイトを原料とする B.A.S.F. 法は次のような段階より成る。

- i) 一酸化炭素と塩素を活性炭の接触器中で 900°C に加热し、一部をフォスゲンにかえる。



- ii) 反応器中で、ボーキサイトを通して熱い混合ガスを流し、塩素化を行なう。



ボーキサイト中の鉄、アルカリ、アルカリ土類金属は塩素化の触媒として働くが、不純物の一部は塩化物に変るため、純生成物を得るには、さらに精製段階を要するといわれる<sup>(63)</sup>。

ボーキサイト以外のアルミニウム含有鉱石については、種々のものが原料として有望といわれるが、今までのところ、これらの鉱石の塩素化による塩化アルミニウムの製造は少規模にしか行なわれておらず、工業的生産に到るにはなお問題が残されているようである<sup>(63)</sup>。

アメリカにおいては、灰長石や粘土が潜在的なアルミニウム資源であるが、前者は  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  を多量に含むため、前処理なしで直接塩素化を行なうことは不適当と考えられている<sup>(63)</sup>。しかし、Alcoa はアルミナよりの塩化アル

ミニウム製造を考えているため、灰長石のような鉱石も原料に使用できる可能性があるとしている<sup>(1)</sup>。

### 3.3 アルミニウム合金の電解精製

高温の塩化アルミニウム浴電解をアルミニウム製錬に用いる方法としては、前章で述べた塩化アルミニウム浴電解製錬法のほかに、もう 1 つ図 13 に示すようなアルミニウム合金の電解精製法がある。低温浴による電解精製法が種々検討されたことについては、すでに一部を紹介したが、高温の塩化アルミニウム浴を用いるアルミニウム合金の電解精製法については、現在までのところ報告例は少ない。

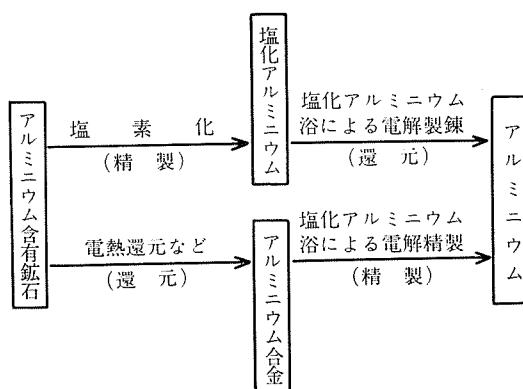


図 13 塩化アルミニウム浴の電解を用いるアルミニウム製錬の二方法

1940 年にソ連の Plotnikov ら<sup>(8)</sup>は、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  浴を用いた銅、鉄、亜鉛、マンガン、ケイ素を含むアルミニウム合金の 800~875°C における電解精製実験について報告している。電流密度 10mA/cm<sup>2</sup> 以下では、銅、鉄、ケイ素はアノードで溶解しないが、亜鉛、マンガンは溶解して、もとの合金アノードの組成に対応してカソードに析出する。もし亜鉛とマンガンが合金に含まれていなければ、99.985% のアルミニウムが得られるという。

1972 年にアメリカ鉱山局の Singleton ら<sup>(25)</sup>は、ニッケル製の装置を用いて、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴中におけるアルミニウム-ケイ素合金のバッチ式電解精製実験を行なった。浴温 750°C、電圧 1.2V、カソード電流密度 0.17~0.22A/cm<sup>2</sup> が最適条件であり、このとき表 10 に示す結果を得ている。一次地金より高品位のアルミニウムが得られ、 $\text{Al-50%Si}$  合金、 $\text{Al-35%Si}$  合金をアノードとして用いた場合にはアノード残渣からメタラジカル・グレードのケイ素も回収されている。本法を連続的に行なえるような工夫がなされれば、工業化への道がひらかれるものと考えられる。

### 4. Alcoa 新製錬法

公表された Alcoa 新製錬法の技術面における諸特徴は、すでにその一部ずつを述べてきたが、まとめると次のようになる。

- i) アルミナを還元剤の存在下で塩素ガスと反応させて

表10 AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 浴における Al-Si 合金の電解精製<sup>25)</sup>

	市販合金		Albany*	Al-Si 合金			Reynolds**
	50-55	65-35		クルード	リファインド	キャスティング	
アノード重量 (g)	457	600	738	500	500	1090	
アルミニウム含量 (g)	228	390	145	300	325	950	
製造されたアルミニウム (g)	187	316	135	245	233	855	
回収率 (%)	82.0	88.7	93.1	81.7	80.9	90.0	
カソード電流効率 (%)	91.3	73.2	74.9	69.2	65.2	82.0	
製造されたアルミニウム (%) 中の不純物							
鉄	0.001	0.02	0.17	0.08	0.08	0.03	
ケイ素	0.017	0.10	0.10	0.07	0.005	0.002	

\* 鉱山局 Albany 冶金研究センターで鉱石よりつくられたもの (Al 19.9%, Si 55.3%, Fe 19.7%)

\*\* Reynolds で試験的につくられたもの (クルード: Al 60.0%, Si 26.7%, Fe 6.1%, Ti 4.2%; リファインド: Al 65.1%, Si 23.5%, Fe 9.5%, Ti 1.3%; キャスティング: Al 87.0%, Si 11.9%, Fe 1.5%, Ti 0.2%)

塩化アルミニウムにかえ、これを密閉槽内で電解して溶融アルミニウムと塩素に分離し、塩素は循環使用する。

- ii) 水平多槽式の電解槽を用い、塩素の揚力効果を利用して電解浴の対流を促進し、あわせて電極表面における電解生成物の蓄積を防ぐ。
- iii) 電解槽の構造材料として窒化物系の耐火材料を用いる。
- iv) 電解浴の構成成分の一つとして電導度の大きな塩化リチウムを用いる。また浴の精製に特別の注意をはらい、特殊な炉過を行なう。
- v) 電解浴や塩素に対して耐食性をもたせる工夫をほどこした電極アセンブリを用いる。

Alcoa 新製錬法全体の実施例については明らかにされていないが、高温塩化アルミニウム浴電解の部分に限定すると次の二例が明らかにされている。<sup>39), 40)</sup>

- i) 電解槽の内張りおよび二重電極間のスペーサとしてオキシ窒化ケイ素を用いて、AlCl<sub>3</sub>6% - LiCl-NaCl (LiCl-NaCl はほぼ等重量) 浴が約700°Cで120日間連続電解された。多槽式電解槽の一室当たりの電圧は約2.7Vであり、この間、確かめうる浴の汚染や操作効率の減退は認められていない。
- ii) 窒化ケイ素結合溶融シリカを内張りした三槽式電解槽で電解が行なわれた。電極はすべて黒鉛より成り、電極間の間隔は約1インチ、電解浴は695-700°Cの AlCl<sub>3</sub> 6~7% - LiCl-NaCl 浴である。0.03%以下の金属酸化物しか含まない、かつ湿分を含まない塩化アルミニウムを連続的に浴に補給して塩化アルミニウム濃度を維持する。このとき電解槽の一室当たり3.3Vの電圧、平均カソード電流密度8.5A/in<sup>2</sup> (1.3A/cm<sup>2</sup>) で120日間、浴中にスラッジを生成することなく連続して電解が行われた。浴中の金属酸化物は酸素として0.002%以下に維持された。生成された溶融アルミニウムは断続的に電解室の下部よりとりだされたが、電力消費量は生成アルミニウム1ポンド当たり 5.2kW·hr (1kg 当り11.5kW·hr) であった。

なお、Alcoa の現行 Hall-Héroult 法の最新鋭の電解槽では、電力消費量はアルミニウム1ポンド当たり 6.5kW·hr

(1kg 当り14.3kW·hr) を越えないといわれている。

Alcoa 新製錬法の利点として①電力消費量が現行法に比べて30%低減できる、②有害ガスの放出がない、③電力供給の中断や低下に耐えうる、④ボーキサイト以外の鉱石から得たアルミナも活用できる、⑤プラントの建設費が安い、⑥プラントの立地条件がゆるく、また場所をとらない、⑦操業費が安くなりそうである等の諸点があげられている<sup>1), 61)</sup>が、技術面で未公表の部分が多く、工業的に成り立つ技術であるか否かについては疑点を残している。したがって、新製錬法の全体については、今後の詳しい発表をまって評価することが必要と思われる。

## 5. 結 言

最近、アルミニウム業界に大きな波紋をまき起した Alcoa 新製錬法の骨子となる塩化アルミニウム浴の電解による溶融アルミニウムの製造について、過去の技術文献ならびに特許を中心にして紹介した。塩化アルミニウム浴の電解法そのものは古くから知られた技術であるが、アルミニウムを溶融状態で得る高温の塩化アルミニウム浴電解法は新しい技術である。従来、隘路と考えられていた高温電解法の諸問題も現在では多くが解決され、なかにはむしろ利点となったものもある。今後は Hall-Héroult 法の電解槽に匹敵する大型の電解槽で大規模な実験が繰返されることにならうが、プロセス全体の一層の進展とあいまって、将来はアルミニウム製錬の別法として有力なものとなろう。本稿がこの方面に興味をいだかれる方々に多少とも参考となれば幸である。

## 文 献

- B. Regan : American Metal Market, Jan. 15(1973), 4.
- W.A. Plotnikow, N.S. Fortunatow and W.P. Maschowetz : Z. Elektrochem., 37(1931), 83.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, Al Teil A, 117.
- H. Grothe : Erzmetall, 3(1950), 213.
- A. Minet (Trans. by L. Waldo) : The Production of Aluminum and its Industrial Use, John Wiley & Sons, New York, (1914), 66.

- 6) J.D. Edwards, F.C. Frary and Z.Jeffries : *The Aluminum Industry, 1, Aluminum and its Production*, McGraw-Hill, New York, (1930), 11.
- 7) たとえば, E. Herrmann : *Z. Metallkunde*, 53(1962), 617.
- 8) V.A. Plotnikov, E.I. Kirichenko and N.S. Fortunatov : *Chem. Abst.*, 35(1941), 3531(*Zapiski Inst. Khim., Akad. Nauk U.R.S.R.*, 7(1940), 193).
- 9) C.G. Fink and D.N. Solanki : *Trans. Electrochem. Soc.*, 91(1947), 203.
- 10) H. Grothe : *Z.Elektrochem.*, 53(1949), 362.
- 11) H. Grothe and C.A. Piel : *Z. Elektrochem.*, 54(1950), 210.
- 12) H. Grothe : *Z. Elektrochem.*, 54(1950), 216.
- 13) H. Grothe : *British Pat.*, 687,758(1953).
- 14) E.G. Ramachandran : *Indian Min. J., Special Issue*, (1957), 159.
- 15) H.L. Slatin : *U.S. Pat.*, 2,919,234(1959).
- 16) W. Fischer and A.L. Simon : *Z. anorg. Chem.*, 306(1960), 1.
- 17) K. Grjotheim, J.L. Holm, C. Krohn and K. Matiasovsky : *Svensk Kemisk Tidskrift*, 78(1966), 547.
- 18) P.C. Good, M.O. Butler and L.A. Yerkes : *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, No. 6785(1966).
- 19) E.L. Singleton, D.E. Kirby and T.A. Sullivan : *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, No. 7212(1968).
- 20) D.E. Kirby, E.L. Singleton and T.A. Sullivan : *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, No. 7353(1970).
- 21) G.S. Layne and J. O.Huml : *U.S. Pat.*, 3,518,172(1970).
- 22) 伊藤勝久, 石川達雄, 緑川林造 : 第5回溶融塩化学討論会講演要旨集(1971), 32.
- 23) W.T. Denholm, H. J. Gardner and J.F. Moresby : *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, No. 237(1971), 63.
- 24) 玉川進 : 北海道大学工学部卒業論文(1972).
- 25) E.L. Singleton, R.L. deBeauchamp and T.A. Sullivan : *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, No. 7603(1972).
- 26) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造 : 私信
- 27) 緑川林造 : 電気化学, 23(1955), 72.
- 28) 緑川林造 : *ibid.*, 23(1955), 127.
- 29) 緑川林造 : *ibid.*, 23(1955), 310.
- 30) 緑川林造 : *ibid.*, 23(1955), 352.
- 31) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1955), 23.
- 32) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1956), 83.
- 33) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1956), 279.
- 34) 緑川林造 : 電気化学, 24(1956), 366.
- 35) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1956), 419.
- 36) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1956), 457.
- 37) 緑川林造 : *ibid.*, 24(1956), 511.
- 38) H.L. Slatin : *U.S. Pat.*, 3,103,472(1963)
- 39) マニュエル, ベンジャミン, デルほか (Alcoa) : 特開昭48-36006
- 40) アレン, スチーブンソン, ラッセルほか (Alcoa) : 特開昭48-50910.
- 41) L. Wasilewski, A. Kaczorowski and M. Dynkin : *Przemysl Chemiczny*, 18(1934), 608.
- 42) J. Kendall, E.D. Crittenden and H.K. Miller : *J. Amer. Chem. Soc.*, 45(1923), 963.
- 43) J. Giner and G.L. Holleck : *NASA CR-1541*(1970).
- 44) K. Schulze and H.J. Engell : *Erzmetall*, 22(1969), 87.
- 45) 山口与平, 完戸俊助 : 日本化学雑誌, 62(1941), 304.
- 46) R.C. Howie and D.W. Macmillan : *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 33(1971), 3681.
- 47) C.R. Boston, L.F. Grantham and S.J. Yosim : *J. Electrochem. Soc.*, 117(1970), 28.
- 48) H. Grothe : *Aluminium*, 38(1962), 320.
- 49) 成田敏夫, 石川達雄, 緑川林造 : 電気化学, 36(1968), 300.
- 50) 成田敏夫, 石川達雄, 緑川林造 : 電気化学, 36(1968), 749.
- 51) J.D. Edwards and T.A. Moermann : *Chem. Met. Eng.*, 24(1921), 61.
- 52) A.I. Kryagova : *Zhur. Obshch. Khim.*, 9(1939), 1759.
- 53) JANAF 熱化学データ表, 堀越研究所, (1965).
- 54) Iu. K. Delimarskii and B. F. Markov (Trans. by A. Peiperl) : *Electrochemistry of Fused Salts*, Medical & Technical Summaries, Washington, D.C., (1961), 127.
- 55) Iu. K. Delimarskii : *Zhur. Fiz. Khim.*, 29(1955), 28.
- 56) 外島忍, 木村紀美, 木村晴男 : 電気化学, 38(1970), 32.
- 57) 緑川林造 : 日本金属学会会報, 8(1969), 621.
- 58) 亀山直人 : 電気化学の理論及応用, 下巻 I, 丸善, 東京, (1955), 123.
- 59) スタンレイ, カールトン, ジャコブスほか (Alcoa) : 特開昭48-36016
- 60) 伊藤勝久 : 未公表
- 61) *Light Metal Age*, 31-1,2(1973), 8.
- 62) A.M. McAfee : *Ind. Eng. Chem.*, 21(1929), 670.
- 63) R.L. deBeauchamp : *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, No. 8412(1969).

アルミニウム合金の重ねすみ肉溶接割  
れ試験

福 井 利 安  
杉 山 穎 彦

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウム合金の重ねすみ肉溶接割れ試験\*

福井利安\*\* 杉山禎彦\*\*

## Lap Joint Fillet-Weld Cracking Test of Aluminum Alloys.

by Toshiyasu Fukui and Yoshihiko Sugiyama

This paper describes a newly developed cracking test method named "lap joint fillet-weld cracking test" and its applicability to aluminum alloys. This cracking test is fundamentally similar to a tee joint fillet-weld and Hinds cracking tests, since cracks are formed in fillet welds deposited on the preprovided gap between two plates middle and lapped.

Experiments have been carried out on the effect of dimensional factors of specimen, welding conditions, filler metals and others on cracking susceptibility of Al-Mg and Al-Zn-Mg alloys, and also the relationship between the cracking behavior and the solidified structure of weld is discussed.

The lap joint fillet-weld cracking test is simple to conduct, adaptable to mechanized welding with relatively small quantities of materials and little machining, and it is possible to evaluate the cracking susceptibility over a wide range. However, it is essentially important to establish the detecting methods of cracks for investigating the accurate cracking behavior or susceptibility.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金の大型構造物の溶接施工におけるもっとも重要な問題の一つに溶接割れの防止が挙げられる。この割れ防止のために、従来より冶金的あるいは力学的な面より種々研究され、工業的にも素材（母材および溶加材）の選定、溶接施工法（溶接方法および条件）の設定などの点で多くの検討が重ねられている<sup>1)</sup>。

同時に大型構造物における割れの挙動を合理的に推定するようとするため、実際の構造物の溶接施工に近い条件での溶接割れ試験、あるいはこれらの構造物の溶接割れに匹敵する割れ感受性を有する試験方法も考案され、種々検討されている。たとえばT型すみ肉割れ試験<sup>2)~5)</sup>、十字型割れ試験<sup>3)</sup>、フイスコ式割れ試験<sup>3),4)</sup>、擬似ボルスターの箱型割れ試験<sup>1),5)</sup>などは、いずれもかなりの実用性を有した試験方法といえよう。この内、とくにT型すみ肉割れ試験については軽金属溶接技術会の厚板溶接委員会（現在は施

工法委員会）を中心にして種々の改良が加えられ、多くの成果が報告されている<sup>6)</sup>。

しかしながら、大型あるいは厚板割れ試験方法の欠点として、(1)多くの材料と労力を必要とする、(2)比較的試験方法が複雑である、(3)試験結果がかたよる傾向がありまた測定値にはらつきが多い——などが指摘でき、これらの点が少しでも改良できれば、工業的にも少なからず有益であろうと思われる。筆者ら<sup>7)</sup>は以前T型すみ肉割れ試験<sup>2)~5)</sup>およびHinds割れ試験<sup>8)</sup>の特長を生かしつつ、より簡素化した経済的な割れ試験方法として重ねすみ肉割れ試験を考案し、試験的に用いてきた。この結果、本試験方法は試験の実施が容易でかつ合理的であり、また実際の構造物でのギャップや目違いで生じる割れに類似した割れ傾向をもつことが明らかになった。

そこで本報では、この試験方法を確立すべく、試験片形状、板厚、溶接条件の影響などを調べるとともに、本試験方法の問題点を明らかにした。

表1 供試材の化学成分

Materials		Chemical compositions (%)								
		Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Zr
Base metals	5083	<0.01	0.14	0.06	4.48	0.71	<0.01	0.10	<0.01	—
	Z5083	<0.01	0.19	0.07	4.50	0.68	<0.01	0.15	<0.01	0.15
	7N01	0.01	0.15	0.07	1.98	0.30	4.01	0.01	0.02	0.16
Filler metals	5183	<0.01	0.12	0.05	4.53	0.72	<0.01	0.10	<0.01	—
	Z5183	<0.01	0.12	0.05	4.81	0.76	<0.01	0.11	0.08	0.17
	7N11	0.01	0.13	0.08	4.10	0.20	2.13	0.01	0.01	0.15

\* 軽金属溶接 10 (1972), 627 に発表済,

\*\* 研究部

## 2. 供試材および試験方法

供試材には、母材として Al-Mg 系の 5083, Z5083 (Zr を含む 5083 系、住軽材質名: 283S) および Al-Zn-Mg 系の 7N01 合金の 15, 20 および 25 mm 板、溶加材として Al-Mg 系の 5183 および Z5183 (Zr および Ti を含む 5183 系) および Al-Mg-Zn 系の 7N11 合金の 1.6 mm φ 電極ワイヤをそれぞれ用いた。供試材の化学成分を表 1 に示す。なお、Z5083 および Z5183 は正式な JIS あるいは AA 呼称ではなく仮称にすぎない。

実験はまず最初試験片の大きさ、ギャップ (すみ肉溶接する部分の間隙)、板厚など形状的因子について調べ、次いで溶接条件、溶加材などの影響、最後に割れの発生ならびにその伝播状態と溶接部の組織の関係について二、三検討を加えた。図 1 は本実験に用いた試験片の形状およびその概略寸法を示す。ギャップはそれぞれ 2, 3 および 4 mm である。割れ率は [(全割れ長さ / 全溶接長) × 100] で示した。

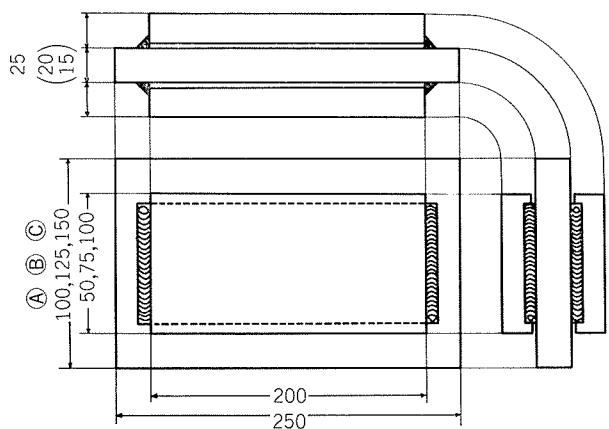


図 1 試験片の形状と概略寸法

## 3. 割れにおよぼす試験片形状の影響

本実験に用いた割れ試験は、ギャップを有する重ねすみ肉型のもので、この外観および断面状況を図 2 に示す。A は拘束ビード、B はテストビードである。テストビードは 1 箇の試験片より 4 本得られる。まず、最初割れにおよぼす形状的因子として試験片形状および寸法の影響について調べた。図 3 に試験片形状およびギャップ間隙の影響を示す。試験片形状は図 1 に示したⒶ、Ⓑ および Ⓑ の 3 種であり板厚は 25 mm である。図 3 より明らかなごとくこの程度の形状差では割れ率にほとんど差がない。いっぽう、ギャップ間隙の影響は明確に認められ、低溶接速度 (40cpm)

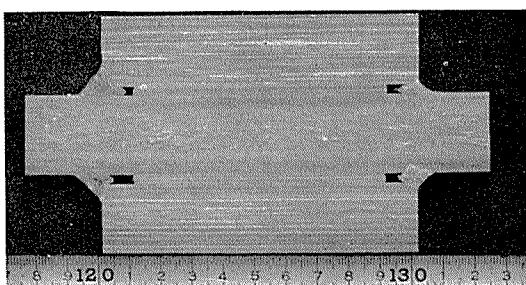
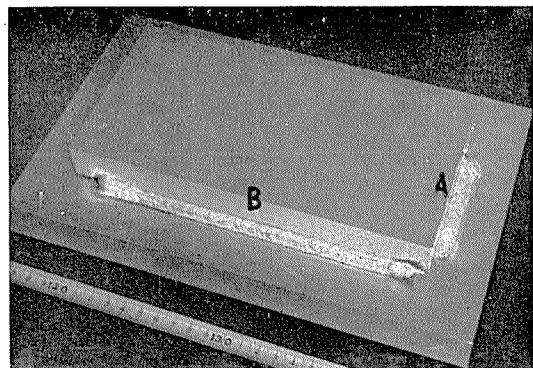


図 2 重ねすみ肉溶接割れ試験片の外観と断面状況

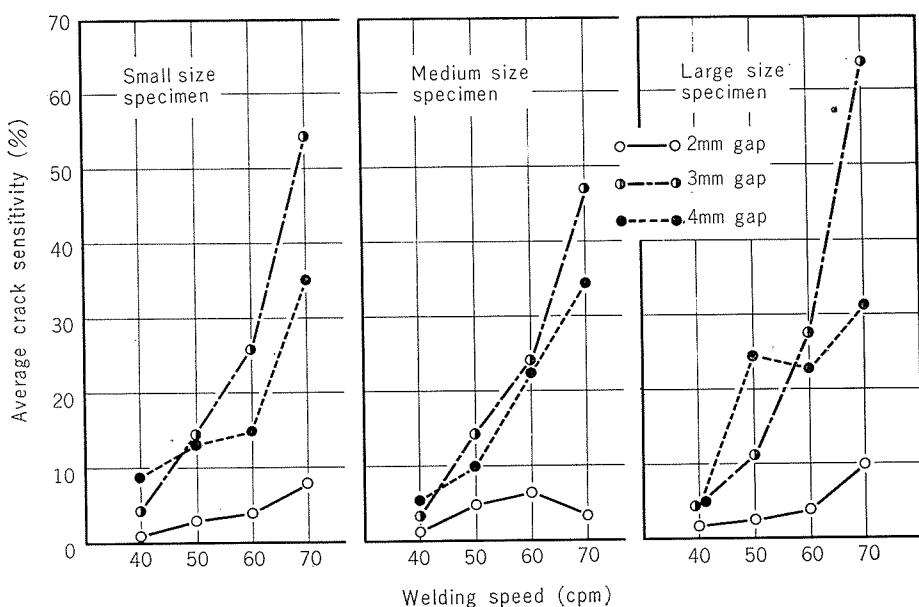


図 3 5083合金の溶接割れ感受性におよぼす試験片形状およびギャップの影響 (板厚: 25 mm)

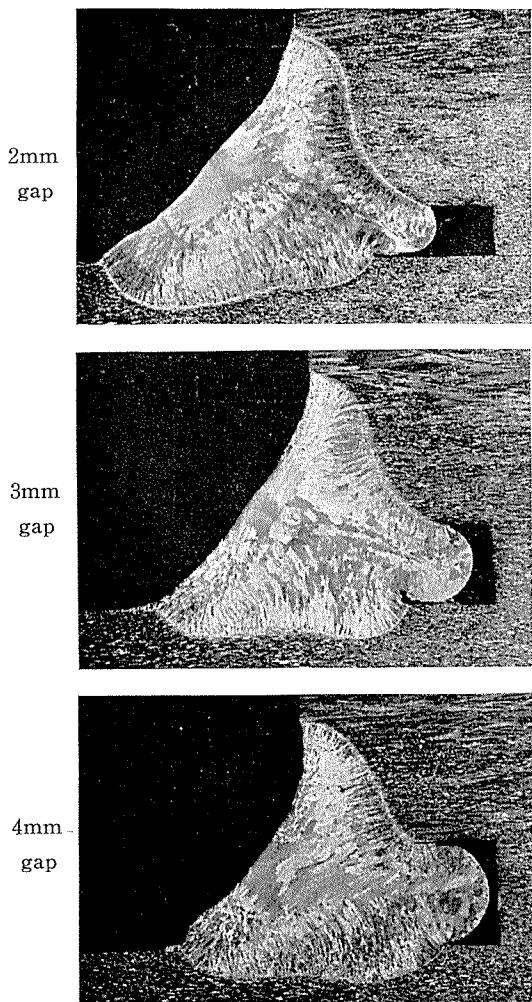


図4 種々のギャップを有する試験片で作られた5083合金溶接部の断面状況

では4mmギャップで最も大きい割れ率を示すが、高速度溶接(60, 70cpm)では3mmギャップで最も大きい割れ

率を示す。2mmギャップの場合は、いずれの場合にも割れ率は最小である。一般にギャップの大きい場合に割れ率も大きくなるが、これはギャップが大きいとすみ肉溶接部のビード幅が小さくなりまた凹型ビードになため、単位面積当りの拘束応力が大きくなり、また凝固時のMassfeedingが少なくなるためと考えられる。ただ、高速度域で4mmギャップが3mmギャップより小さい割れ率になるのは、ビードがギャップの中に入り込んでしまったような形態になるため、収縮量や拘束度が少し異なったものになるためであろう。参考までに、図4に2, 3および4mmのギャップを有するテストビードの断面マクロ組織を示す。溶接条件は300A, 22~23V, 50cpmである。

図5に割れにおよぼす板厚の影響を示す。これは3mmギャップを有する試験片で、300A, 22~23V, 40~70cpmの条件で溶接した結果である。溶接速度が50および60cpmの時、板厚の増加とともに割れは少し増大する傾向にある。しかし、この程度の板厚差では割れ率の変化も少ない。当初、板厚の薄い場合、板に曲がりが生じ拘束力が小さくなるのではないかと懸念されたが、15mm厚以上ではこの懸念も少ないようである。

#### 4. 割れにおよぼす溶接条件の影響

割れにおよぼす溶接条件の影響を25mm板の3mmギャップを有する試験片で調べた。溶接条件は270~330A, 21~24V, 40~70cpmの範囲で変化させた。この範囲外の条件でも溶接は可能であるが良好なビード形状を保つのは難しい。

図6は5083合金を5183ワイヤで溶接した場合である。これより明らかなどとく、270A, 21Vの時最も割れ率が大きく、溶接電流およびアーク電圧が増すと割れは減少している。いっぽう、溶接速度が増すと、いずれの場合も割れは単調に増大している。

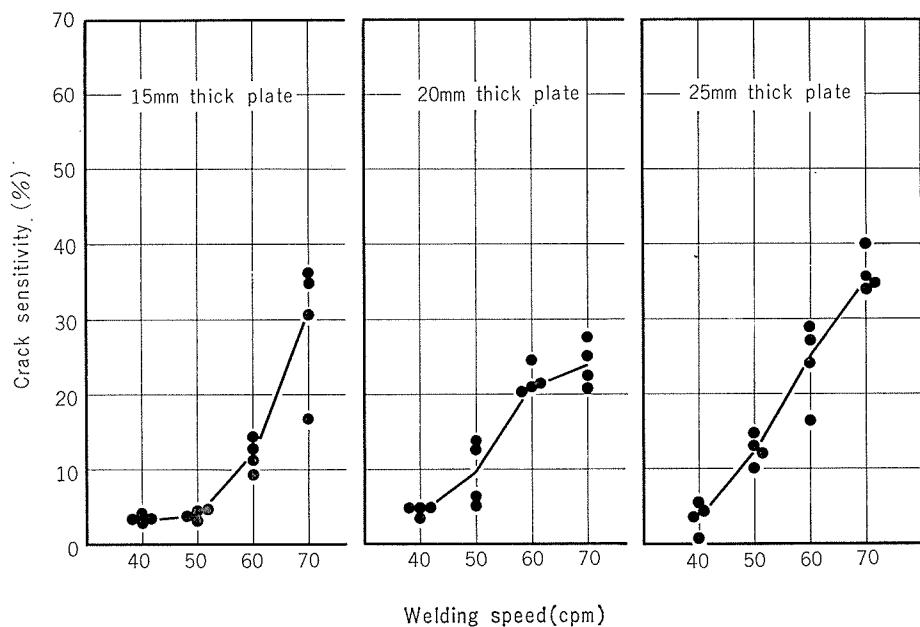


図5 5083合金の溶接割れ感受性におよぼす板厚の影響(ギャップ: 3mm)

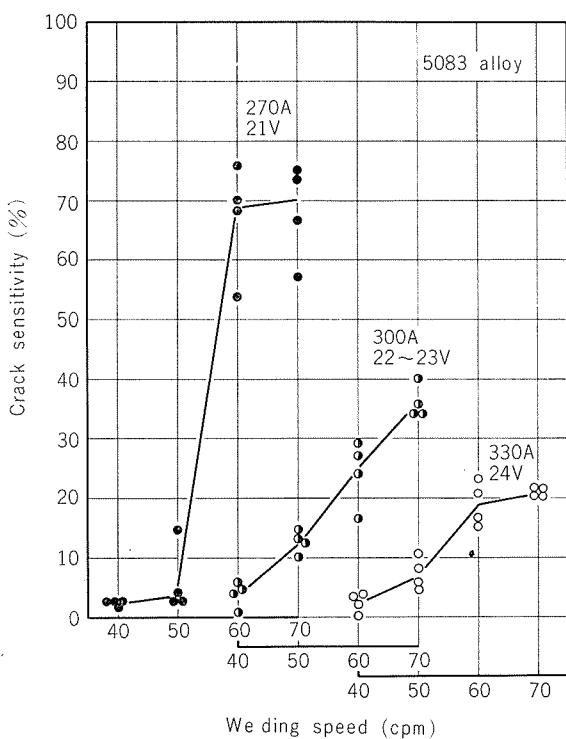


図6 5083合金の溶接割れ感受性におよぼす溶接条件の影響  
(板厚: 25mm, ギャップ: 3mm)

図7は、7N01合金を7N11ワイヤで溶接した結果である。溶接電流およびアーク電圧の増加とともに割れは少し減少する。しかし、5083合金にくらべるとこの減少率はきわめて小さい。いっぽう、溶接速度が増すと割れは著しく増大している。

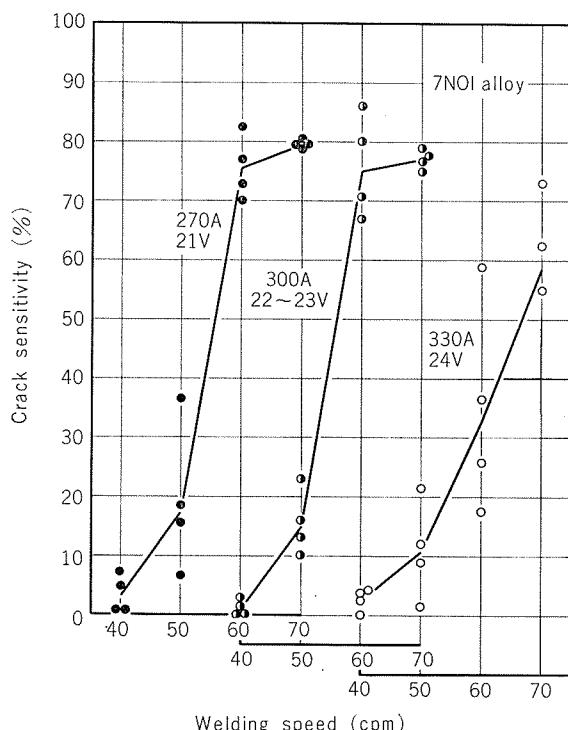


図7 7N01合金の溶接割れ感受性におよぼす溶接条件の影響  
(板厚: 25mm, ギャップ: 3mm)

ところで割れと溶接入熱の関係を求めるとき図8のようになる。これは5083合金の25mm板で3mmギャップを有する試験片で検討した結果である。これより明らかなるところ、溶接入熱の増加とともに割れは双曲線的に減少しており、8,000 joule/cmを超えると割れ率は10%以下になっている。図には示していないが、7N01合金についても同様に調べた結果、全般的に5083合金より割れは大きいが、傾向としては比較的類似した結果であった。

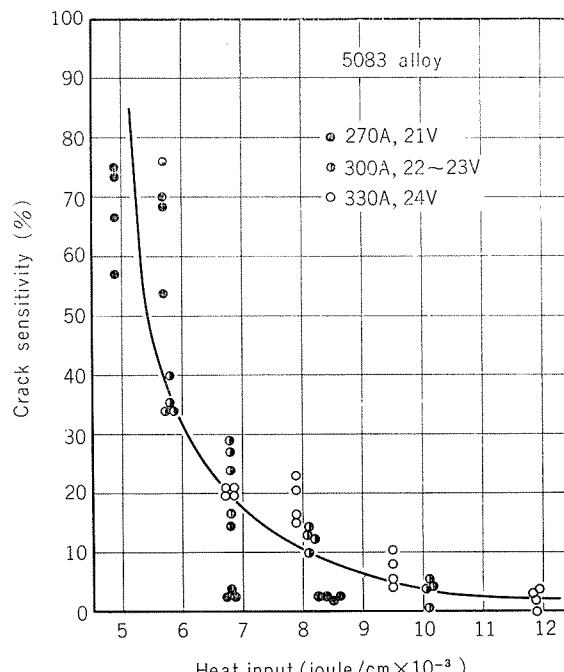


図8 5083合金の溶接割れ感受性と溶接入熱の関係 (板厚: 25mm, ギャップ: 3mm)

## 5. 割れにおよぼす溶加材の影響

割れにおよぼす溶加材の影響を調べるために、5083, Z5083および7N01合金の25mm板(3mmギャップ)を5183, Z5183, 7N11および5356ワイヤで溶接した。溶接条件は300A, 22~23V, 40~70cpmである。

図9は5083およびZ5083合金の結果である。これより明らかなるところ、5083合金よりZ5083合金の方が割れ率はかなり小さい。溶加材の影響も明らかに認められ、5183ワイヤよりZ5183ワイヤの方が小さい割れを示している。この理由は図10に示すごとくZ5183ワイヤでは5183ワイヤより微細な組織が得られるためである。

図11は7N01合金の結果である。7N11ワイヤより5356ワイヤの方が小さい割れ率を示している。ただし、ここで用いた7N11ワイヤはJISの標準的な組成をもつものであるが、最近は組成的に種々改良され、割れ感受性がきわめて小さく5356ワイヤに匹敵する程の溶接性を有するワイヤも開発されていることを付記する。

## 6. 割れと凝固組織の関係

割れの発生状況と凝固組織の関係を調べるために、溶接試

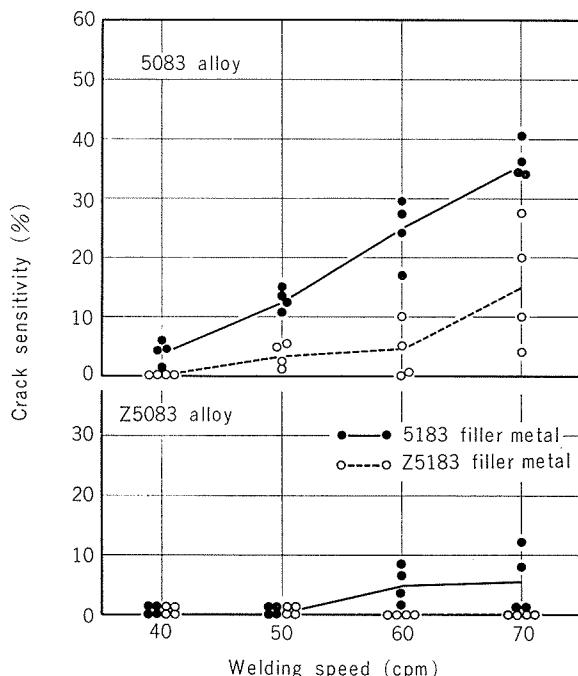


図9 5083合金の溶接割れ感受性におよぼす溶加材の影響  
(板厚: 25mm, ギャップ: 3mm)

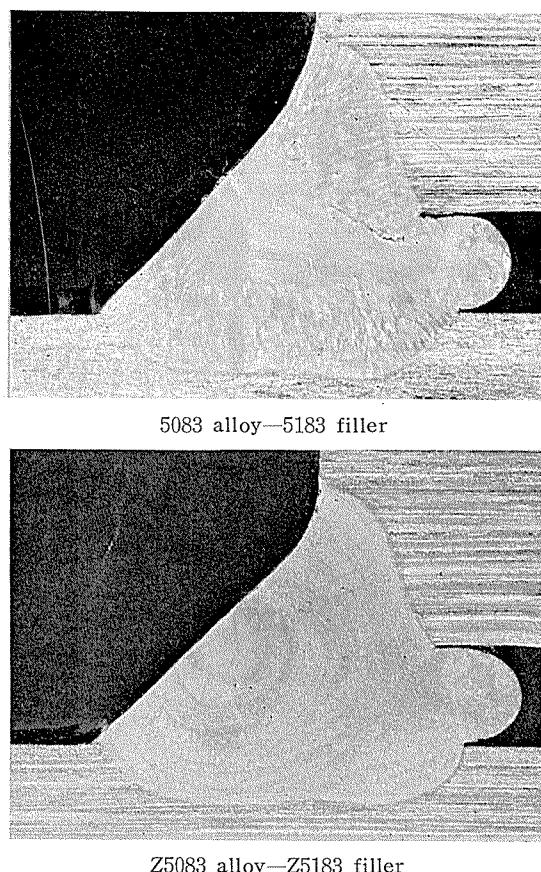


図10 5083およびZ5083合金溶接部の断面マクロ組織

試験片の断面および平面のマクロおよびミクロ組織を観察した。図12に3mmギャップの試験片で300A, 22~23V, 40~70cpmの条件で溶接した試験片の断面マクロ組織を示す。溶接ビードの進行方向に直角の断面で見ると、母材(中板)

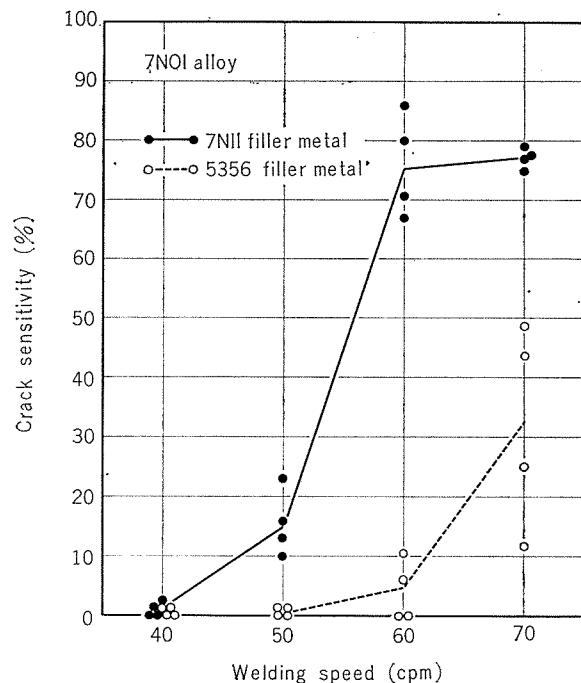


図11 7N01合金の溶接割れ感受性におよぼす溶加材の影響  
(板厚: 25mm, ギャップ: 3mm)

および重ね板)に溶込んだ部分では熱流方向に沿って母材より epitaxially に成長した微細な柱状晶が観察される。ビード中央に行くにしたがいこの柱状晶は粗大化している(図12では粒状晶に見えるが、別の方から見れば柱状晶である)。またビードの表面近くでは羽毛状晶も多く観察される。溶接速度が速くなると当然のことながら溶接ビードは小さくなり、微細な一次柱状晶の占める割合が多くなっている。

割れは図13に示すように主として三つの型になる。この内Ⓐは割れがビード表面に達し、逆に内部の方へもかなり深く進行しているが、Ⓑの型は割れがビード表面には現われず、溶接金属内でのみ生じ、かつ、割れはギャップの空隙の溶込み先端近くまで達しているものである。Ⓒの型は重ね板側のギャップ部と溶接ビードの裏側の toe 部より割れを発しているものである。この toe 部は epitaxially に結晶が成長する最終端部に相当する。これらの割れは、ミクロ組織で観察した結果(写真は省略するが)いずれの型の割れも粒界割れであり、典型的な高温割れの様相を呈している。ただ、割れ部の開口の大きさより、かなりの高応力下で生じたものと推察される。

ところで、比較的ビードの表面で観察される羽毛状晶と割れの関係で少し興味ある結果が得られた。図14はその一例であるが、羽毛状晶がない場合割れはほぼビードの中央(とくに5083合金では左右より成長した柱状晶のぶつかり合うところ)を進行している。一方羽毛状晶がある場合、5083合金では羽毛状晶と柱状晶の境界に割れが進行する場合が多いのに対し、7N01合金では羽毛状晶の間(隣り合う二つの羽毛状晶の間)を割れが進行している場合が多い。

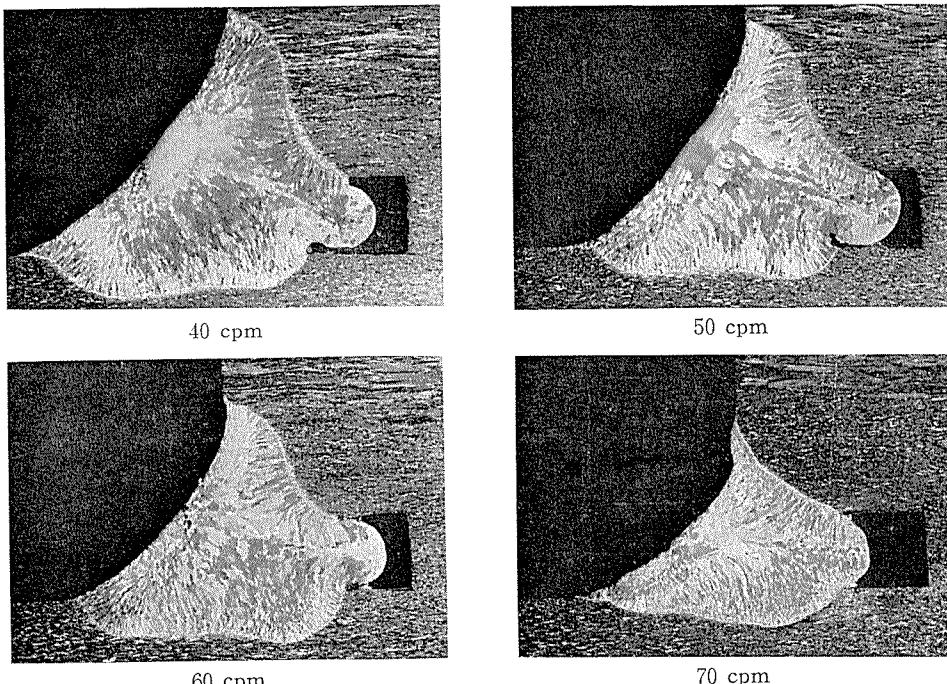


図12 種々の溶接速度で作られた5083合金溶接部の断面マクロ組織

これは7N01合金が5083合金より割れ感受性が強いために割れ進路に選択の余地がないためか、それとも組成的な因子によるためか明らかでないが、少し興味ある現象である。

## 7. 考 察

実際の構造物の溶接施工で生じる割れに匹敵するような割れ試験方法の開発と、割れ試験方法の統一化は非常に大切な問題であり、アルミニウム合金に関しては軽金属溶接技術会でこの標準化が検討されている。本報でとり上げた重ねすみ肉割れ試験もこの対象の一つであり、従来よりしばしば用いられているT型すみ肉割れ試験を少し改良し、より合理的にしたものである。しかし、原理的にはT型すみ肉割れ試験と同じであると考えてよい。

筆者らは以前、重ねすみ肉割れ試験方法を他の割れ試験方法と比較して用いた結果を発表し<sup>7)</sup>、本割れ試験方法はかなりの適用性を有していることを明らかにしているが、

今回はこの試験方法を確立するために試験方法の詳細について検討を加えたものである。また厚板溶接委員会（委員長：水野京大教授）でも本試験方法について種々検討され、溶接条件の影響とその統計的取扱いについて詳細な報告がなされている<sup>6)</sup>。

筆者らの実験で現在までに明らかになった点（主として利点）は、次のとくである。

- 1) 重ねすみ肉割れ試験では、かなりの広範囲で割れ感受性をコントロールでき、適用材料範囲が広い。
- 2) 工作加工上ギャップのばらつきを少なくできるので、割れ試験結果のばらつきも少ない。
- 3) 割れ試験といえども統計的に処理する場合にはかなりの材料を必要とする。重ねすみ肉割れ試験ではT型すみ肉割れ試験より材料が少なくてすむ（約1/2～1/3）。
- 4) 試験片の成形などの工作加工が容易である。
- 5) 試験の遂行が容易である。

——しかしながら、厚板割れ試験に共通した欠点を依然残している点は否定できない。たとえば、溶接条件や施工技法の差の影響が強く現われ、他の研究者の結果と比較し難い。また、母材とワイヤの組合せで割れ感受性が評価され、個々の素材の割れ感受性は評価できない、割れがビード表面には現われず、溶接金属内部で発生することがあり、この検出が難しい——などの問題がある。したがって、現時点での本試験方法を用いて割れ感受性を評価する場合、調査しようとする項目の実験を同一人が同一時に系統的に行ない、その相対的な比較で割れの評価を行なうことが望まれ、また割れ、とくに、ビード内部で発生する割れの検出方法にも何らかの工夫が必要である。

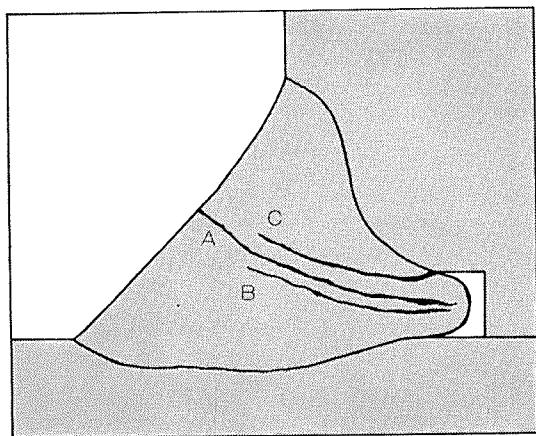


図13 重ねすみ肉溶接割れ試験で認められる種々の割れ形態

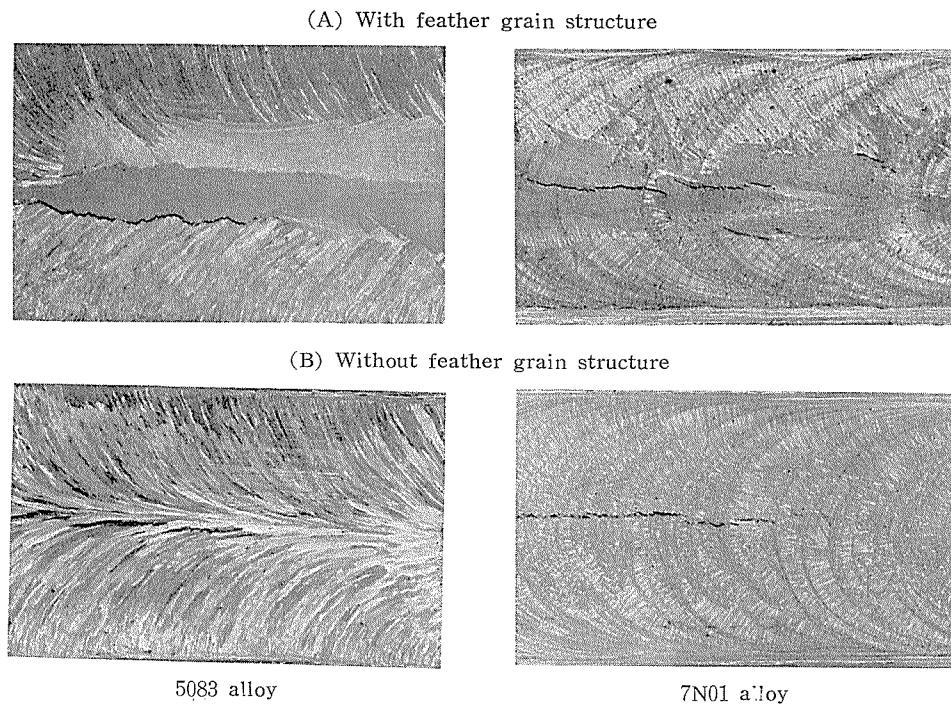


図14 5083および7N01合金における溶接割れと羽毛状晶の関係

## 8. 結 言

T型すみ肉割れ試験をより合理的に改良したギャップ付の重ねすみ肉割れ試験方法について二、三検討した結果、次の点が明らかになった。

1) 重ねすみ肉割れ試験は、比較的材料が少なくてすみ、試験片の工作加工、実際の割れ試験の実施なども容易である。またかなりの広範囲で割れ感受性を評価できる利点がある。しかし、割れがビード表面に現われず、ビード内部でのみ生ずることも多々あり、割れの検出法に工夫を要する。

2) 試験片形状の影響として、中板および重ね板の幅をそれぞれ100~150mmおよび50~100mmの範囲で変化させたが、この程度の形状差では割れ感受性に差は認められない。

ギャップの影響については、2~4mmの範囲で調べたが、低溶接速度(40cpm)では4mm、高溶接速度(60, 70cpm)では3mmギャップの時最も割れが大きい。2mmギャップではいずれの溶接速度(40~70cpm)でも最も割れは小さい。

板厚は15~25mmの範囲で変化させたが、50~60cpmの溶接速度では板厚の増加とともに割れは少し増している、しかし全体的にはこの変化は小さい。

3) 溶接条件の影響としては、溶接電流およびアーク電圧が増すと割れは減少し、逆に溶接速度が増すと割れは著しく増大している。とくに割れ率と溶接入熱の関係を求め

ると、入熱の増加に反比例して割れは減少する。

4) Al-Mg系合金では5083合金よりZ5083合金(Zr添加)の方が割れは少なく、5183ワイヤよりZ5183ワイヤ(Ti, Zr添加)の方が割れが少ない。この原因は結晶微細化にある。いっぽう、Al-Zn-Mg系の7N01合金の溶接では、7N11ワイヤより5356ワイヤの方が割れは少ない。

5) 割れの形態は典型的な高温割れであり、粒界割れである。羽毛状晶がない時は割れは柱状晶間や粒状晶間で生じているが、羽毛状晶が混在する場合、5083合金では羽毛状晶と柱状晶の境界で発生する場合が多いのに対し、7N01合金ではビード中央の羽毛状晶間で生じることが多い。

謝辞：本報をまとめるに際し、種々有益な示唆を賜わった京都大学工学部・水野政夫教授に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) たとえば塔本徹、阪口章：溶接学会誌、38(1969), 225, 篠田和之：溶接学会誌、38(1969), 342.
- 2) J. D. Dowd : Weld. J., 31 (1952), 448S.
- 3) J. C. Borland : British weld. J., 7 (1960), 508.
- 4) 内田彰：軽金属溶接、2(1964), 590.
- 5) 山本純行：軽金属溶接、6(1968), 525.
- 6) 厚板溶接委員会：軽金属溶接、9(1971), 89, 9(1971), 627, 第2回研究発表会講演概要(軽金属溶接技術会)(1970), 19.
- 7) 福井利安、馬場義雄、杉山禎彦：軽金属溶接、9(1971), 369.
- 8) J. C. Borland : British weld. J., 7 (1960), 623.

アルミニウムおよびアルミニウム合金  
中の酸素分析方法（その1）

加藤栄

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析方法

(その1)

加藤 栄\*

## 1. はじめに

ほとんどすべての金属は、もっとも純粋なものでさえも、水素、酸素および窒素を含んでいる。不純物としてこれらガスは“金属中のガス”と総称され、そしてその形態にかかわりなく起因を区別している<sup>1)</sup>。これらガスの金属中における状態および挙動等についてとりまとめられたものにCupp<sup>1)</sup>、Smithells<sup>2)</sup>、Turovtseva and Kunin<sup>3)</sup>、Sokol'skaya<sup>4)</sup>らの成書がある。

金属における水素、酸素および窒素の存在形態は、これらガスの金属に対する化学親和力の違いによって異なる。金属表面においては吸着状態および水素化物、酸化物、窒化物等の化合物を生成して存在し、そして金属中においては固溶体、分散相等を生成して存在する。ここに分散相<sup>3)</sup>は非金属介在物 nonmetallic inclusion または単にinclusionと同意語的に用いられている<sup>5)</sup>。表現は異なるがどちらも意味するところの本質は、酸化物、窒化物、(炭化物、硫化物、塩化物等)のいわゆる非金属化合物にほかならない<sup>4)~6)</sup>。このように金属中のガスは金属の種類によりその存在形態を異にしている。しかし、ガスを合金成分として含む特殊な場合を除いて、金属中のガスは微量でも金属材料の物理的性質、機械的性質および耐食性などに重要な影響をおよぼす原因の1つをなしている<sup>1)~4)</sup>。

アルミニウムおよびアルミニウム合金材料の近年における構造用材料をはじめとする各種需要はまことに著しい。より優れた品質の材料を製造し供給するための冶金学的、溶接学的および機械学的要求にともなって、アルミニウムおよびアルミニウム合金の正しいガス含有量を測定できる分析方法的重要性が高まりつつある。

もとより金属中ガス分析方法は、ガスと金属との反応の法則およびガスが金属の性質におよぼす影響の程度を基礎において発展してきている。さらに、分析方法に共通な概念として、おののガス分析方法はアルミニウムおよびアルミニウム合金の品質を正しく評価できる結果を得るために必要な感度および正確さに加えて、分析操作の迅速さを備えたものでなければならない。

このような見地から、本編ではアルミニウム中非金属介在物のうち古くからその影響および挙動等について論じられてきた酸化物をとりあげて、これに関する研究の進展を

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析方法の進展に関して最近の文献をもとに概観することにした。

## 2. アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素

### 2.1 酸素の存在状態

酸素は周知のようにもっとも化学的に活性な元素の1つであって、金属酸化物中においては常に陰イオンとして存在している。酸素原子のイオン化エネルギーは13.61eVである、これは窒素および水素のそれとほぼ同じ大きさにある。

酸素—アルミニウム系については、他のほとんどの酸素—金属系と同じように、Sievertsの法則  $S \sim P^{1/2}$  にしたがわない。アルミニウム中酸素の溶解度は、貴金属を除了した他の金属におけるのと同様に、その固溶限を超えるとき酸化物相を形成するために複雑であり明らかでない。しかし、一般的の金属中における酸素の溶解度は水素の溶解度とほぼ同じ大きさにあるものと推察されていることから<sup>1)</sup>、アルミニウム中酸素の真の溶解度はアルミニウム中に存在する全酸素量と比較して極く小さいものであることは間違いない。表1はいろいろな金属に対する酸素の溶解性をSmithells<sup>7)</sup>の書から引用したものである。

溶媒としてのアルミニウム1中に溶質としての合金元素2, 3, 4, …がいろいろなモル分率  $x_2, x_3, x_4, \dots$  にある溶液中の合金元素(非金属元素を含む)2の活量係数  $f_2$  は、合金元素2に関する他の合金元素による相互作用の係数の積として表わすことができる。

$$f_2 = f_2' \times f_2^{(3)} \times f_2^{(4)} \times \dots \quad (1)$$

ここに、 $f_2'$ 、 $f_2^{(3)}$  および  $f_2^{(4)}$  は、それぞれ合金元素2の2元系(1-2)、3元系(1-2-3)および4元系(1-2-3-4)における活量係数である。

Wagner<sup>8)</sup>は過剰部分モル自由エネルギーをTaylor展開して溶媒1中の溶質2の活量係数を表わす式を導いた。

$$\begin{aligned} \ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) &= \ln f_2^0 \\ &+ \left[ x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_4} + \dots \right] \\ &+ \left[ \frac{1}{2} x_2^2 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2^2} + x_2 x_3 \frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2 \partial x_3} + \dots \right] + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)の高次項を無視し、そして偏微分項を次のように定義した記号で表わす。

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}, \quad \varepsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3}, \quad \dots$$

\* 研究部

表1 金属中の酸素の溶解性<sup>7)</sup>

族	金属および非金属	溶解性
I a	Li, Na, K, Rb, Cs	多分溶解する。
I b	Cu, Ag Au	主にCu <sub>2</sub> O, Ag <sub>2</sub> Oとして混在する。 少量の酸素を溶解する。 不溶性
II a	Be, Mg Ca, Sr, Ba	— 多分溶解する。
II b	Zn, Cd Hg	— 不溶性
III a	Sc, Y, ランタニ族	—
III b	B Al Ga, In, Tl	— 不溶性 —
IV a	Ti, Zr, Hf, Th	よく溶解する。
IV b	Si, Ge Sn, Pb	— 主にSnO, PbOとして混在する。 少量の酸素を溶解する。
V a	V, Nb, Ta	溶解する。
V b	P, As, Sb, Bi	—
VI a	Cr, Mo, W, U	—
VI a	Mn	—
VII a	Fe, Co, Ni Pd, Rh Os, Ir, Pt	溶解する。 多分溶解する。 不溶性

るならば、式(6)は次のように書き改められる。

$$K = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(\%) f_{O'}^0} \quad (7)$$

Stern-Rainer<sup>9)</sup>によれば、アルミニウム中酸化アルミニウムの溶解度は0.04%以下である。

アルミニウム溶湯表面に生ずる酸化アルミニウムは初期には非晶質であるが、時間の経過とともに準安定な $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変態し、900°C以上ではさらに安定な $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと変態する。このような条件では、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSiO<sub>2</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアルミニウムとの熱反応によって生成される。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はアルミニウム溶湯表面の酸化皮膜を形成しており、アルミニウム鉄塊に含まれる $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は造塊過程におけるその機械的巻込みにも一因している。

Thiele<sup>10)</sup>によれば、アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸化アルミニウムは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびこれらの中間体の各形態にある。また、潮田ら<sup>11)</sup>は市販アルミニウム鉄塊について臭素-メタノール法により溶解した残渣から $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在をX線回折法によって同定している。Bensch<sup>12)</sup>はアルミニウム粉粒を臭素-メタノール法によって溶解し、分離された残渣をX線回折した。図1<sup>12)</sup>はその回折結果であり、酸化アルミニウムは実際に非結晶であることを示している。

$\varepsilon_i^{(j)}$ は相互作用母係数と呼ばれている。

かくして式(2)は次のようになり、活量係数の対数はいろいろな溶質のモル分率の1次関数になる。

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln f_2^0 + x_2 \varepsilon_2^{(2)} + x_3 \varepsilon_2^{(3)} + x_4 \varepsilon_2^{(4)} + \dots \quad (3)$$

式(3)の右辺第1項は無限稀釈状態において $f_2^0=1$ となるゆえ零となる。そこで、式(3)を常用対数になおして濃度を重量%で表わすと次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \log f_2(\%, 2, \%, 3, \%, 4, \dots) &= \\ &e_2^{(2)} (\%, 2) + e_2^{(3)} (\%, 3) + e_2^{(4)} (\%, 4) + \dots \\ &= \log f_2' + \log f_2^{(3)} + \log f_2^{(4)} + \dots \quad (4) \end{aligned}$$

$$\text{ここで, } e_2^{(2)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial (\%, 2)}, \quad e_2^{(3)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial (\%, 3)}, \dots$$

で、 $e_i^{(j)}$ は相互作用助係数と呼ばれている。

いま酸素ガスと純粋な溶融アルミニウム中酸素との間の平衡が次のように近似できると仮定する。



これより、この反応の平衡定数は次のように書くことができる。

$$K = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(\%) f_{O'}^0} \quad (6)$$

ここに、 $f_{O'}^0$ は溶融アルミニウム中の酸素の活量係数である。

溶融アルミニウム中酸素の無限稀釈溶液を基準状態にと

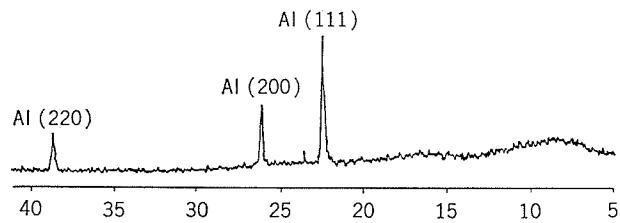


図1 臭素・メタノール法によりアルミニウム粉粒から分離された残渣のX線回折図<sup>12)</sup>

Al-Mg合金では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は尖晶石MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として生ずる<sup>10), 12)</sup>。

酸化アルミニウムには $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ほかに $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>さらに $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中に $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ 等の変態のあることが明らかにされている<sup>10)</sup>。それゆえ、アルミニウムおよびアルミニウム合金中酸素分析については、酸素の存在形態および各形態の量的関係などがより適切な物理的方法や化学的抽出法等を適用していっそ研究されることが望まれる。

## 2.2 アルミニウムの酸化

簡単な気体分子運動論によると、単位時間に単位表面積に衝突する分子数 $\nu$ は次式で与えられる<sup>13)</sup>。

$$\nu = \frac{1}{4} n \bar{v} = P \frac{L}{\sqrt{2\pi R M T}} = 3.51 \times 10^{22} \frac{P_{\text{Torr}}}{\sqrt{M T}} \quad (8)$$

(個/cm<sup>2</sup> · sec)

ここに、 $\bar{v}$ は分子の平均速さ、 $L=6.0225 \times 10^{23}$  (個/mole) はアボガドロ数、 $R$ は気体定数、 $M$ は気体の分子量、 $T$ は気体の絶対温度および $P$ は気体の圧力、である。

いま、アルミニウムおよびアルミニウム合金の原子的にみた清浄表面に酸素および水蒸気分子が衝突して、衝突したガス分子がすべてその表面に付着するものと仮定する。式(8)により、清浄表面がそれらガス分子によって皮覆されるのに要する時間  $\tau$  が表 2 のように求まる。実際には、この  $\tau$  の数倍あるいはそれ以上の時間がかかるものとみてよいが、原子的にみた清浄表面はこれらの結果から推察されるように超高真空の場でしかつくり得ない。

表 2 酸素および水蒸気分子の衝突数  $\nu$  と単位面積が皮覆されるのに要する時間  $\tau$

分子	$\sigma^{2*3}$ (cm <sup>2</sup> )	$P$ (Torr)	$\nu$ (個·cm <sup>-2</sup> ·sec <sup>-1</sup> )	$\tau^{*4}$
酸 素 <sup>*1</sup>	$13.2 \times 10^{-16}$	$10^{-6}$	$3.6 \times 10^{14}$	2.4秒
		$10^{-8}$	$3.6 \times 10^{12}$	4 分
		$10^{-10}$	$3.6 \times 10^{10}$	6 時間40分
		$10^{-6}$	$4.8 \times 10^{14}$	1.1秒
水蒸気 <sup>*2</sup>	$21.9 \times 10^{-16}$	$10^{-8}$	$4.8 \times 10^{12}$	1.8分
		$10^{-10}$	$4.8 \times 10^{10}$	2 時間57分

\*1 分子量32,  $T=300^{\circ}\text{K}$

\*2 分子量18,  $T=300^{\circ}\text{K}$

\*3  $\sigma$  : 気体分子の直径

\*4 ただし、最密充填にならんで表面を覆う分子数は、酸素は  $8.7 \times 10^{14}$  個·cm<sup>-2</sup> および水蒸気は  $5.1 \times 10^{14}$  個·cm<sup>-2</sup> とした。

物理化学的にみた吸着の一般的な法則はよくわかっていないようと思われるが、金属表面の気体の单分子吸着層に関しては Langmuir の式がよくなりたつことが知られている。

$$\theta = a b \frac{P}{1+aP} \quad (9)$$

ここに、 $\theta$  は最大吸着量に対するある温度  $T$  での吸着量の比 (吸着率)、 $P$  は圧力、 $a$  は  $T$  に関する特定の関数および  $b$  は気体と固体との種類による定数、である。

空気中において金属表面における酸化皮膜の形成初期には、表面の金属イオンが吸着水中にイオン化して溶け出すものと考えられる。錯体化学の立場からこの反応をみると、溶け出たイオンには一定数の水分子が配位してアルミニウムの場合  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$  の形で 6 配位の水和イオンが形成されることになる<sup>14)</sup>。もとより、この溶出および水和反応はそれぞれ有限の速度定数をもつ。

Wagner<sup>15),16)</sup> は酸化皮膜の生成について、皮膜中における化学ポテンシャルの差および局部電場による金属イオン、酸素イオン、電子の移動を考慮して理論的に金属の酸化反応速度式を導いている。すなわち、アルミニウムの場合

の酸化反応は、酸化物皮膜層においてこれに拡散するアルミニウム (anode) イオンと気相一酸化相界面に吸着する酸素 (cathode) イオンとの反応によって進展する。室温では酸化速度は小さい。しかし、高温度においては酸化皮膜の厚さは増加し、その速度は時間に対して放物線則が成立する。

すなわち、時間  $t$  における厚さ  $d\delta$  の酸化膜の増加は、酸化膜の厚さ  $\delta$  に逆比例する。

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K}{2} \cdot \frac{1}{\delta} \quad (10)$$

ここに、 $K$  は比例係数で拡散係数と結ばれる。

酸化速度に関する放物線則は式(10)を積分して次のように得られる。

$$\delta^2 = Kt + C \quad (11)$$

式(11)は酸化皮膜の生長速度が酸化皮膜中における物質の移動によって律速されることを示している。Mott<sup>17)</sup>は薄い酸化皮膜について、その表面に酸素が解離して吸着すると電気二重層が形成されることを考慮して、金属の電子が量子力学的トンネル効果によっておよそ 50 Åまでの厚さの酸化皮膜を通り抜け表面に達して電気二重層を形成すると説明して物質により異なる反応速度式を導いている。Mott の理論によれば、室温においてアルミニウムの酸化皮膜の厚さは 50 Å以上に成長しないことになる。しかし、Mott はアルミニウムの場合については、自由電子ではなくしてアルミニウムイオンが皮膜中へ拡散すると仮定して、室温において酸化アルミニウム皮膜の厚さが陽極酸化処理によって任意に得られることから、厚い酸化アルミニウム皮膜の生成を弁明している。

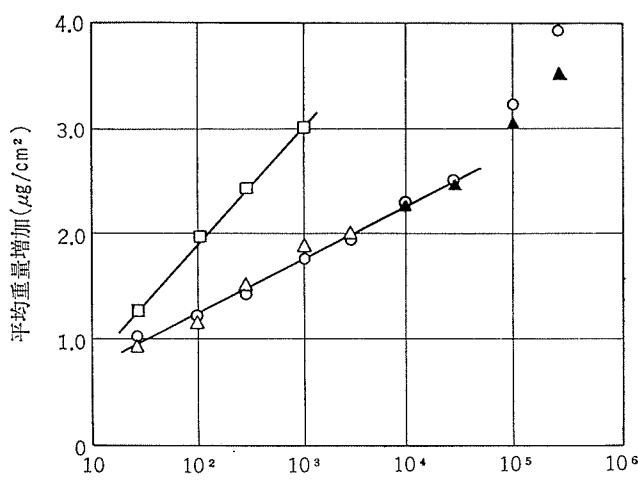
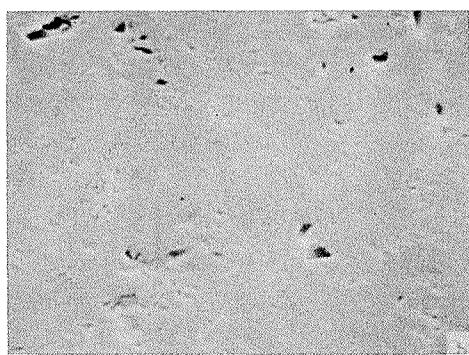
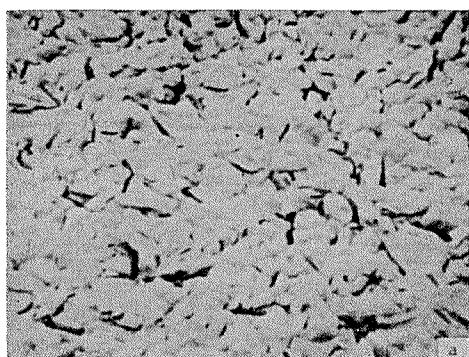
与えられた酸化則が成り立つ温度範囲においては、酸化速度と温度との関係は通常 Arrhenius 式にしたがう。

$$K = A \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (12)$$

ここに、 $K$  は酸化速度定数、 $Q$  は活性化エネルギーに類似する値および  $A$  は定数、である。

99.99% アルミニウムについて、酸素圧 76 Torr、温度 350~475°C、保持時間 120 min の条件で、 $A=2.75 \times 10^{-8}$  (g<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·sec<sup>-1</sup>)、 $Q=22800$  cal および  $K=\sim 3 \times 10^{-8}$  が与えられている<sup>3),15),18)</sup>。

$10^{-8} \sim 10$  Torr の乾燥酸素雰囲気中におけるアルミニウムの酸化は酸素圧に従属し、酸化皮膜は対数関数的に生長する<sup>19)</sup>。Kinosz ら<sup>20)</sup>は 99.999% アルミニウムを  $3 \sim 5 \times 10^{-7}$  Torr において石英結晶上に 15 Å/sec で蒸着してつくった平均 1000 Å のアルミニウム蒸着膜を用い、室温において三様の雰囲気:(1)露点  $-75^{\circ}\text{C}$  の空気(2)露点  $-5^{\circ} \sim 0^{\circ}\text{C}$  の室内空気(3)露点  $23^{\circ}\text{C}$  の空気でアルミニウム清浄表面の酸化実験を行なった。図 2<sup>20)</sup>はその結果を示したものであり、飽和水蒸気圧の空気中酸化が最も速いこと、およびその酸化速度は Hart<sup>21)</sup> が陽極分極して電解研磨したアルミニウムの酸化について得た結果と一致して 1 次対数関数で与えら

図2 蒸着アルミニウムの23°Cにおける酸化<sup>20)</sup>図3 酸化したアルミニウム表面の走査電子顕微鏡写真  
(×2000) : (a)食刻した結晶(b)研磨した結晶。<sup>20)</sup>

れている。図3<sup>20)</sup>は酸化したアルミニウム表面の走査電子顕微鏡写真であって、アルミニウムを蒸着した石英結晶の

研磨を異にしている。研磨した結晶のあらさを単位にとつて表面あらさを補正すると、図2の2つの曲線の勾配の差は2倍から定性的に5倍に増加する。また、乾燥空気中で生成した酸化物は密度3.5あらさ係数2.5の非晶質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると仮定すると、24時間後における酸化皮膜の厚さはおよそ35Åに評価されるという。これはさきに Maddenら<sup>22)</sup>が1気圧の空気中で得た生成酸化皮膜の厚さ30Åによく対比される。

### 2.3 酸化アルミニウムの熱的安定性

化合物の安定性はその化合物の生成熱の大きさによって特徴づけられる。表3はアルミニウムおよびその主な合金元素の酸化物の生成熱と二、三の物理的性質を示したものである<sup>23)</sup>。表3から熱的安定性の大きい酸化物について、酸素1gあたりの生成熱を求めて比較すると次の順序が得られる: MgO; 9110 cal, ZrO<sub>2</sub>; 8065 cal, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7930 cal, TiO<sub>2</sub>; 6830 cal。

生産および保管過程におけるアルミニウムおよびマグネシウムの酸化は、炉内ガスおよび空気中の酸素、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素および二酸化イオウなどとの反応によって起る。

平衡論によれば、与えられた温度Tにおける金属Mと酸素との反応の平衡定数Kは、その反応系についての Gibbsの自由エネルギー $\Delta G^{\circ}_T$ から van't Hoff式を用いて次のように計算できる。



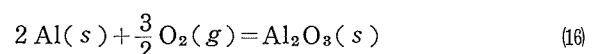
$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (14)$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT\ln K = RT\ln P_{O_2} \quad (15)$$

ここに、Rは気体定数、およびTは絶対温度、である。

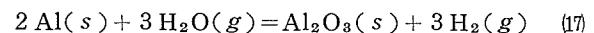
それゆえ、100°Cおよび750°Cにおけるアルミニウムと酸素および水蒸気との反応の平衡定数は、それぞれ次のように求まる:

100°C :



$$\Delta G^{\circ}_T = -399500 + 74.71T \quad (298.16 \sim 931.7^\circ K) \\ (\text{cal/mole of oxide})^3$$

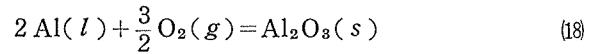
$$P_{O_2} = 7.6 \times 10^{-14.6}(\text{atm})$$



$$\Delta G^{\circ}_T = -222950 + 74.71T - 39.36T \\ (\text{cal/mole of oxide})$$

$$P_{H_2}/P_{H_2O} = 9.1 \times 10^{4.0}$$

750°C :



$$\Delta G^{\circ}_T = -402300 + 77.83T \quad (931.7 \sim 2000^\circ K) \\ (\text{cal/mole of oxide})^3$$

$$P_{O_2} = 1.1 \times 10^{-4.6}(\text{atm})$$

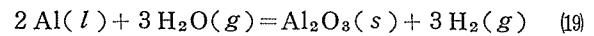


表3 アルミニウムおよびその主な合金元素の酸化物の物理化学的性質<sup>23)</sup>

酸化物	生成熱 $-\Delta H^\circ$ (Kcal/mole)	融点(°C)	沸点(°C)	比重 (15~20°C)	結晶系
Cu <sub>2</sub> O	43.0	1235	-0:1800	6.0	等
CuO	33.0	{ — 1026で分解	— —	6.45 6.40	三斜 等
MgO	145.8	2800	3600	3.65	等
ZnO	83.3	{ >1800 >1800	— —	5.606 5.47	六 粉
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\alpha$ ) ( $\beta$ ) ( $\gamma$ )	380.8	{ 2015±15* 2050* >1000で $\alpha$ に転位	3500* 2250*	3.97* 3.30 3.5~3.9*	菱, 三 六 等
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\alpha$ ) ( $\beta$ )	255.5	{ 1740±25 — —	— — —	6.44 5.88	三 單
SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ )	205.6	{ 1670 1702 ~1477 —	2230 2230 2230 2230	2.26 2.32 2.651 2.20	$\alpha$ , 六; $\beta$ , 斜 $\alpha$ , 等; $\beta$ , 正 $\alpha$ , 六; $\beta$ , 三 —
SnO	66.0	700~950	—	6.446°	正
SnO <sub>2</sub>	137.4	1127	(分)	6.95	正
PbO	52.4	888	1470	9.53	正
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	170.4	500で分解	—	9.1	晶, 非
PbO <sub>2</sub>	64.0	290で分解	—	9.375	正
TiO <sub>2</sub>	218.7	{ 1640(分) 1640(分) 1640(分)	<3000 <3000 <3000	4.17 3.84 4.26	斜 正 正
ZrO <sub>2</sub>	258.1	{ >2700 2700	4300 4300	5.73 5.49	等 单
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	437	690	1750で分解	3.357 <sup>18</sup>	斜
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288.9	1990	(分)	5.21	六
MnO <sub>2</sub>	123	-0:535	—	5.026	斜
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	345.0	1705	—	4.856	正
FeO	64.6	1420	—	5.7	等
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	195.2	1565	—	5.24	菱
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	266.8	1538	(分)	5.18	等

融点、沸点欄中: -0:1800は1800°Cにおいて酸素1原子がとれることを、また(分)はさらに加熱すると分解することを示す。

比重欄中: 6.446°は0°Cにおいて4°Cの水と比較して比重が6.446であることを示す。

結晶系欄中: 等は等軸晶、正は正方晶、六は六方晶、三は三方晶、菱は菱面体晶、单は单斜晶、三斜は三斜晶および斜は斜方晶の結晶系であることを示す。また、晶は結晶、非は非結晶として粉は粉末であることを示す。

\*: 日本化学会編: 化学便覧、基礎編 I, 丸善、東京、(1966), 77. により補筆した。

$$\Delta G^\circ_T = -225750 + 77.83T - 39.36T \quad (\text{cal/mole of oxide})$$

$$P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{13}$$

アルミニウム中に溶解する合金金属Mの酸化物生成自由エネルギーがアルミニウムのそれと比較して一そう負であるときには、合金金属の酸化物生成反応が考察される。



式(20)の反応の平衡定数Kは次のように表わせる。

$$K = \frac{1}{a^x \text{M} \cdot P' \text{O}_2} \quad (21)$$

ここに、aは活量である、そしてP' O<sub>2</sub>は式(20)に相当する酸素圧であり、式(13)に関して式(14)で表わされるP O<sub>2</sub>とは異なっていることを示す。

式(15)に式(21)を代入して次式を得る。

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K = RT \ln a^x \text{M} + RT \ln P' \text{O}_2 \quad (22)$$

標準状態に関しては、溶媒としての金属および溶質とし

ての合金金属もともに全く同じである。それゆえ、式(15)と式(22)の酸化反応の標準自由エネルギーは等しい。かくして、合金金属Mの酸化物生成がある際の酸素圧は次のようになる。

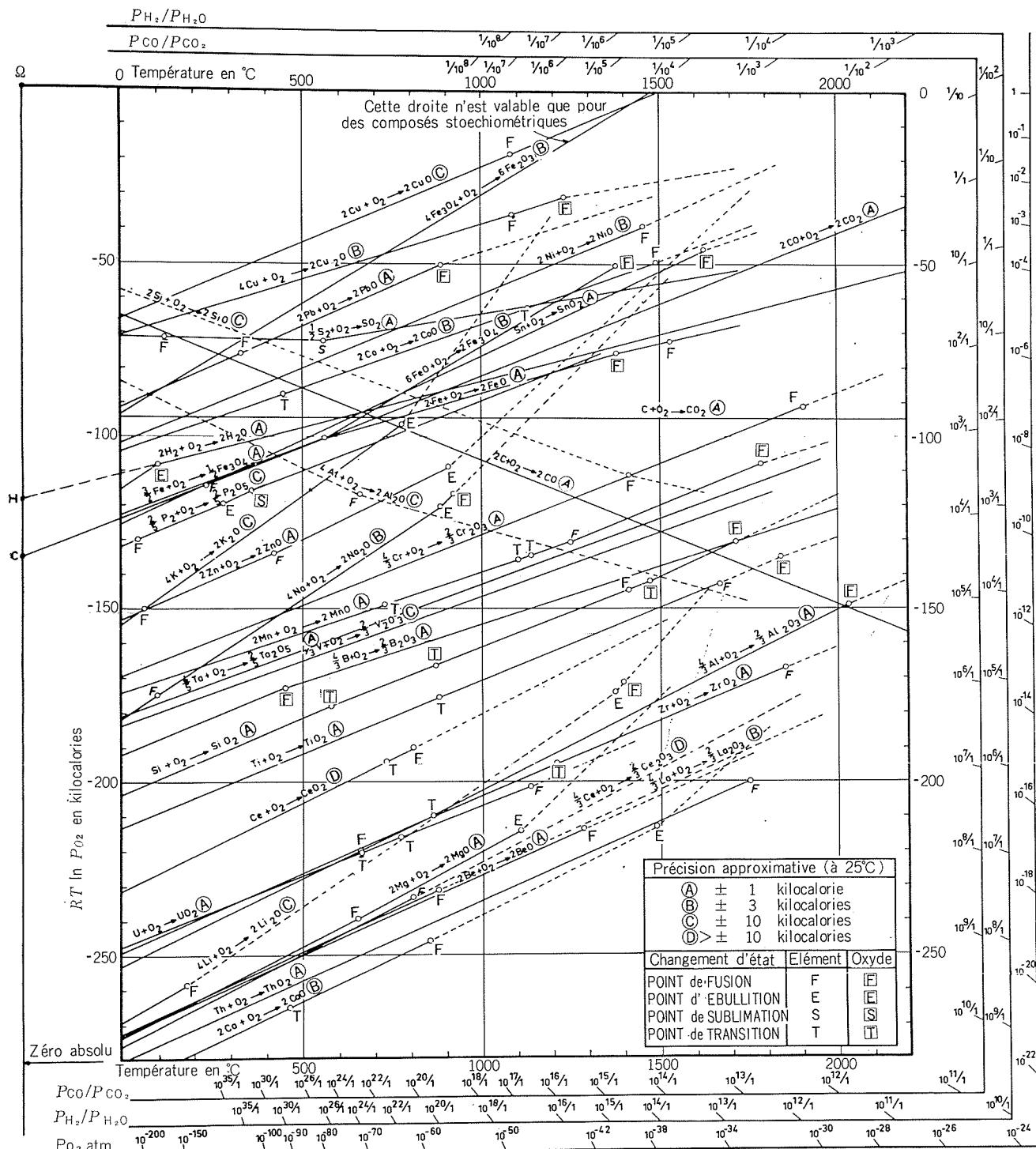
$$P' \text{O}_2 = \frac{P \text{O}_2}{a^x \text{M}} \quad (23)$$

合金金属Mの活量は、その相互作用助係数が明らかである場合、式(4)によって与えられる活量係数を用いて求められる。しかし、かような統計熱力学数値が明らかでない合金金属については、理想溶液を仮定して近似式から求めることができる。

$$a \text{M} = N \text{M} \quad (24)$$

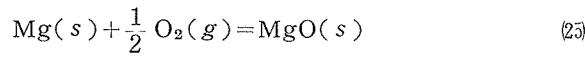
ここに、N<sub>M</sub>は溶液中合金金属Mのモル分率である。

いまこれをマグネシウムに関してみると次のようになる。マグネシウムと酸素との反応の平衡定数は次のように求まる。



M. OLETTE & Mme M.F. ANCEY-MORET  
IRSID 1962

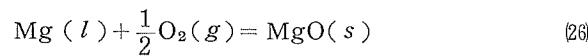
図4 酸化物の生成自由エネルギー・温度図<sup>25)</sup>



$$\Delta G^\circ_T = -143000 + 25.91T \quad (298.16 \sim 923^\circ\text{K})$$

(cal/mole of oxide)<sup>3)</sup>

$$P_{\text{O}_2} = 6.3 \times 10^{-157} \text{ (atm, } 100^\circ\text{C)}$$



$$\Delta G^\circ_T = -145830 + 28.10T \quad (923 \sim 1393^\circ\text{K})$$

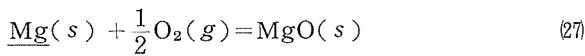
(cal/mole of oxide)<sup>3)</sup>

$$P_{\text{O}_2} = 9.6 \times 10^{-51} \text{ (atm, } 750^\circ\text{C)}$$

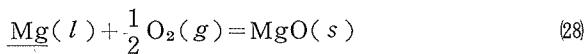
ここで、Al-5%Mg合金を例にとり、この合金中マグネシウムの活量は式(2)により次のように近似できるとする。

$$\alpha_{\text{Mg}} = N_{\text{Mg}} = 5.37 \times 10^{-2}$$

これらの数値を式(2)に代入して、Al-5%Mg合金中マグネシウムの酸化物が生成する際の酸素圧が次のように与えられる。



$$P'_{\text{O}_2} = 1.17 \times 10^{-155} (\text{atm}, 100^\circ\text{C})$$



$$P'_{\text{O}_2} = 1.79 \times 10^{-49} (\text{atm}, 750^\circ\text{C})$$

合金成分としてのマグネシウムの酸化は、それぞれの温度においてそれぞれの酸素圧に達するまで進行する。これらの酸素圧は基金属であるアルミニウムの酸化反応式(16)および(17)に相当する酸素圧と比較して一そう小さい。しかし、二つの金属酸化物生成の酸素ポテンシャルはともに大きい負の領域にあり、またその酸素ポテンシャル差もじゅうぶんに大きくなないので、選択的酸化はマグネシウムのモル分率がより高い場合においてのみ可能となろう。

Brouckère<sup>24)</sup>は商用および高純度アルミニウム、Al-Mg合金等の大気中酸化を電子回折法により研究した。大気中400~500°Cで長時間加熱したアルミニウムの表面および融解アルミニウムの表面皮膜は、通常結晶性のそして $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に相当する酸化アルミニウムよりなる。Al-35%Mg合金では、マグネシウム表面と同じように、室温では非晶質であるが200°C以上に加熱すると結晶化するMgOの皮膜を生成する。Al-≤8%Mg合金では、乾燥空気中において生成する皮膜の厚さは100Å以下であるが、条件を一定にして融解したときには比較的に厚いMgOの皮膜を生ずる。また、120~350°Cでは $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を生じ、さらに温度が高くなると皮膜表面はMgOで覆われる。特に、400°Cまで累進的に加熱すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜上にMgOが加わった二重皮膜が形成されるという。

図4は、Olett, Ancey-Moret<sup>25)</sup>による酸化物生成反応の自由エネルギー・温度図である。図中 $P_{\text{O}_2}$ 目盛は $\text{O}_2$ (1 atm) $\rightarrow$  $\text{O}_2(P_{\text{atm}})$ の膨張自由エネルギーについて $\Delta G_T = RT \ln P_{\text{O}_2}$ を用いて計算され、また $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 目盛は $RT \ln P_{\text{O}_2} = \Delta G^0_T - 2RT \ln P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\Delta G^0_T = -118000 + 26.75T$ を用いて計算され作図されたものである。同様に、 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ 比は $\Delta G^0_T = RT \ln P_{\text{CO}_2} + 2RT \ln P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ により計算されて目盛られている。酸素による酸化反応の0°Cにおける平衡定数 $P_{\text{O}_2}$ は、図4において、絶対0度上の点Ωと考察する酸化反応系を示す直線上の点(θ度、 $\Delta G^0_\theta$ )を通る直線を外部目盛の酸素圧 $P_{\text{O}_2}$ 目盛上に外挿して求められる。また、水蒸気による酸化反応の平衡定数 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ は、絶対0度上の点Hと考察する酸化反応系を示す直線上の点(θ度、 $\Delta G^0_\theta$ )を通る直線を外部目盛上に外挿して求められる。このようにして、いろいろな温度における金属の酸素および水蒸気による酸化反応の平衡定

数が容易に読みとれる。

この節で扱った熱力学数値は動力学要素を含まない。すなわち、いずれの生成反応系についてもその平衡到達速度は全く異なるファクタによるものであることに注意しなければならない。しかし、種々の物質の酸化、還元、解離などの問題を論じて分析条件を選定したり、また分析結果を考察するのに便利である。

#### 2.4 酸化物介在物の影響

Brondykeら<sup>26)</sup>の否定的結果もみられるが、Bunkら<sup>27)</sup>によればアルミニウム溶湯中の酸化物量と水素量の間には密接な関係があり、溶湯中酸化物量が低いときには水素量も低く、逆に高いときには溶湯の脱水素が困難になった。このようにアルミニウム溶湯中の酸化物介在物は溶湯の水素量を高め<sup>4),27)</sup>、また鉄塊においては結晶粒界に集って水素の拡散を妨げるなどして水素による blow-hole 発生の間接的要因<sup>28)</sup>となり、相乗的影響を与えるといわれている。

図5はアルミニウム溶湯中に懸在していた酸化物皮の様相を示し、また図6はじゅうぶんな注意のもとに研究室で溶解し鋳造されたAl-4%Mg合金のノッチ破断面の非金属介在物であって、ともにBrantら<sup>29)</sup>により示されたものである。

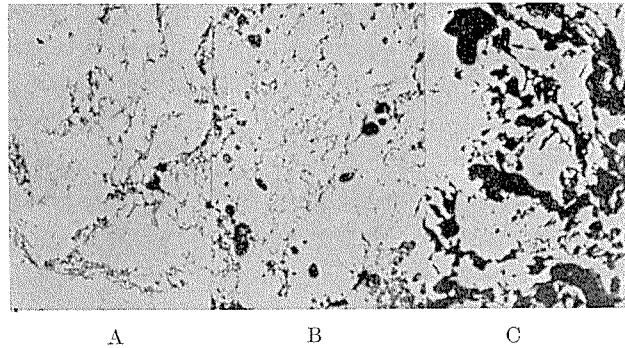


図5 アルミニウム溶湯中の酸化物皮( $\times 100 \times 0.55$ )。

A: 洗湯管中のガラス繊維網に捕集された酸化物,

B: 鋳込の終りに洗湯管から採取された酸化物,

C: 試験棒材中に含まれた酸化物(棒断面図)。

Porosityに注意。<sup>29)</sup>

より健全な鉄塊を製するため、アルミニウム溶湯の脱ガス方法に関しては種々研究がなされてきている<sup>4),29)~31)</sup>。

- (1) 不活性あるいは活性ガスまたはこれらの混合ガスを用いるブロウイング処理<sup>4),30),31)</sup>
- (2) 無機および有機塩化物を用いる処理<sup>4)</sup>
- (3) フラックスを用いる処理<sup>4),29)</sup>
- (4) 真空溶解
- (5) 超音波による脱ガス処理
- (6) 窒素ガスのブロウイングとフラックス皮覆したアルミナ球口過床を調和した脱ガス・清浄化処理の試み<sup>29)</sup>

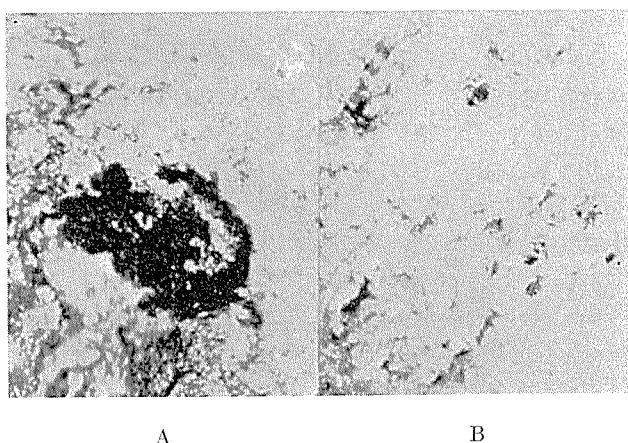
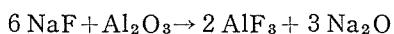


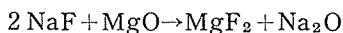
図6 破断面の酸化物皮：表面を流動パラフィンで皮覆  
A: かきまぜたAl-4%Mg合金中の大きな酸化物  
介在物（黒色）（ $\times 20 \times 0.65$ ），B: 注意して再溶  
解されたAl-4%Mg合金中の小さな酸化物介在物  
（黒色）（ $\times 50 \times 0.65$ ）。<sup>29)</sup>

脱ガス反応機構に関してはくわしく解明されていない。これらの処理法は溶湯中に不活性ガスをブロウイングまたは塩化アルミニウムガスを発生させるとか、あるいは振動によって生じた溶湯内希薄部位に溶解しているガスを気泡化させるなどの機構上の差はあるが、それぞれ脱ガス原理を Sieverts の法則  $S \sim P^{1/2}$ において溶解水素をそれらガス気泡や希薄部位中へ拡散させ水素ガスとして分圧差により脱ガス除去するものであることは明らかである。

また、融解したフランクスは溶湯の再酸化を防止する作用のほかに、溶湯とその酸化物皮膜との界面において、局部的に、アルミニウム溶湯では



そして、Al-Mg合金溶湯では



の反応を生ずる。さらに、フランクスの基本組成の一つである塩化マグネシウムは、マグネシウム溶湯の塩素ガス処理で生成する液状塩化マグネシウムの作用と同様に、液状となり溶湯に対してぬれの小さい水素等を介在した非金属介在物に作用してこれらを包含し分離する<sup>4)</sup>。

このように、これらの脱ガス処理は、単に溶湯中水素の除去に有効であるばかりでなく、非金属介在物の除去に対して常用されている汎過処理<sup>32)</sup>と併せて、非金属介在物の除去による溶湯の清浄化に関しても大きく影響することに注目しなければならない。

非金属介在物は界面張力による浮上作用を受ける。いま、アルミニウム溶湯中に懸在する酸化物介在物と溶湯のブロウイング処理によって生じたガス気泡とによる固一気相の物理的からみつきの接触角  $\theta$  が大きく、かつこの浮上速度がガス気泡の浮上速度  $v$  に比例すると仮定すると、酸化物

介在物の分離速度  $v_p$  は Stokes の式<sup>13)</sup>で近似できるものと思われる。

$$v_p \propto v = \frac{2gr^2}{9\eta}(D-d) \quad (\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (29)$$

ここに、 $g$  は重力定数、 $r$  はガス気泡の半径、 $D$  はアルミニウム溶湯の密度、 $d$  はガス気泡の密度および  $\eta$  はアルミニウム溶湯の粘性係数<sup>33)</sup>、である。 $g=980$ 、 $D \approx 2.37$  ( $700 \sim 750^\circ\text{C}$ )、 $d \rightarrow 0$ 、 $\eta \approx 0.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  ( $700^\circ\text{C}$ ) とおくと

$$v = 2 \times 980 \times r^2 \times 2.37 \times 2.77 \quad (30)$$

となり、浮上速度はガス気泡の大きさのみに依存する。

いっぽう、球形粒状の酸化物介在物の静止流体中自然沈降の終速度  $v_s$  は、Stokes の抵抗法則が成立する場合レイノルズ数  $R_e < 0.4$  の範囲では次式によって近似できる<sup>13), 34)</sup>。

$$v_s = \frac{g(D_s - D)r_s^2}{18\eta} \quad (31)$$

ここに、 $D_s$  は酸化物介在物の密度および  $r_s$  はその粒子径である。

また、不規則な形状の粒子の沈降速度は、レイノルズ数  $R_e$  を求め、 $D_s = \eta R_e / d v_s$  によって球形粒子径に等置して求めることができる。

酸化物介在物の多くがアルミニウムの密度に比してわずかに大きい程度であり（表3参照）、かつ上記の界面張力による逆向きの作用などを受けるので真の沈降過程は複雑であり、したがって酸化物介在物のみかけ自然沈降速度は式(31)によって求まる近似値よりもさらに小さいものと推察される。

アルミニウムおよびアルミニウム合金溶湯の清浄化がその脱水素に比例すると仮定すれば、脱水素状況から溶湯の清浄化程度を推察することができよう。

図7は Denyer<sup>30)</sup>により示された結果である。回転するつば型電気抵抗炉で 120kg の Al-4.30%Cu-0.75%Mg 合金溶湯を  $720^\circ\text{C}$  に保持し、いろいろな割合の窒素-塩素混合ガスを用いて比較された脱水素曲線を示している。また図8は Ginsberg ら<sup>31)</sup>によって示された結果であり、 $705^\circ$ 、 $775^\circ$  および  $800^\circ\text{C}$  の純アルミニウム溶湯を窒素およびアルゴンガスをブロウイングして求められた脱水素曲線である。脱水素効果は塩素ガスのブロウイング処理が最も高い、窒素およびアルゴンガスによる効果は溶湯温度に大きく依存して  $775^\circ\text{C}$  における処理が最も高く与えられている。

Bryant ら<sup>35)</sup>は粗な金属間化合物や消滅しない気孔および酸化物介在物が高力アルミニウム合金板の機械的性質や応力腐食を害うことから、これらの欠陥的要素を管理するためにとりわけ判別の困難な気孔と酸化物の同定試験法を検討した。図9<sup>35)</sup>は D.T.D.5050 合金板中の気孔と酸化物介在物を示したものである。図10<sup>35)</sup>は 90% の再現性で最もよい判別結果を与えたというよう素アルコール溶液処理された D.T.D.5050 合金板中の酸化物膜を示している。図中のステンは酸化物膜の多孔質性に結果しているといふ。

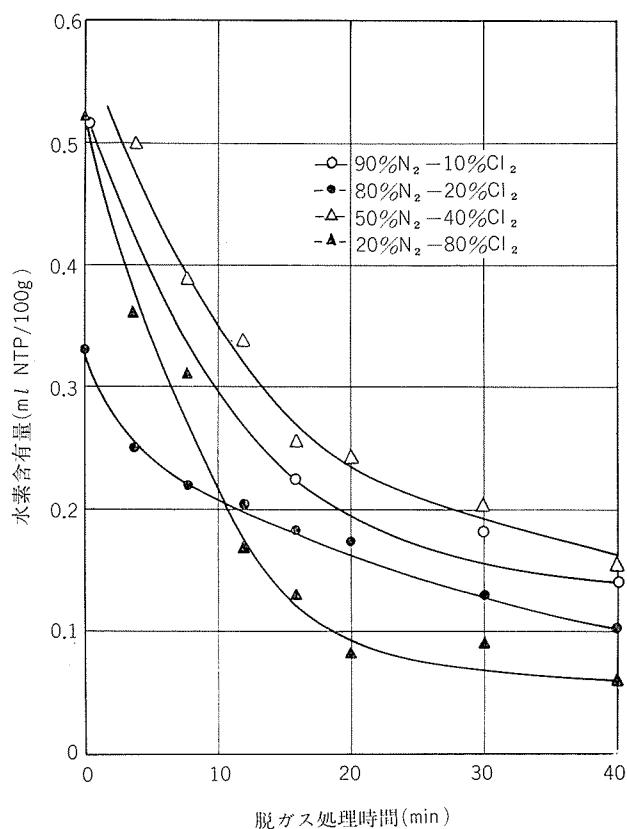


図7 Al-Cu-Mg合金溶湯の水素含有量と塩素一窒素混合ガス (10l/min) による脱ガス処理時間との関係<sup>30)</sup>

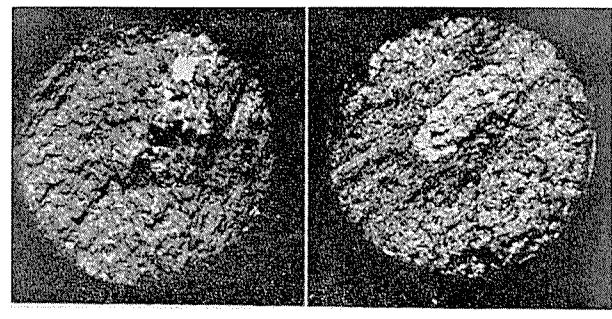


図9 D.T.D. 5050合金板中の消滅しない Porosity(1), および酸化物介在物(2), どちらも食刻せず, ( $\times 6$ )<sup>35)</sup>

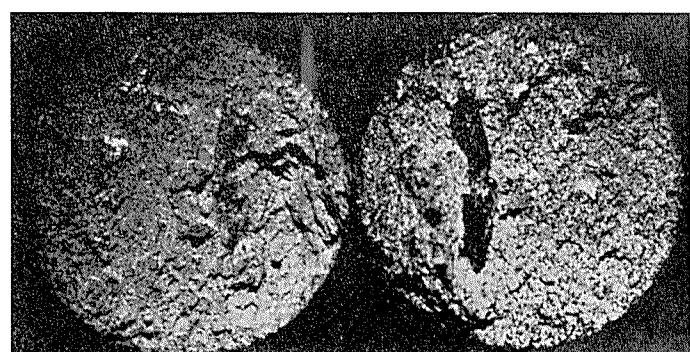


図10 D.T.D. 5050合金板中の酸化物膜 ( $\times 6$ )。  
(1) 未処理材, (2) 20°Cのよう素アルコール溶液 (10g I<sub>2</sub>/100ml) 中で 2 分間処理<sup>35)</sup>。

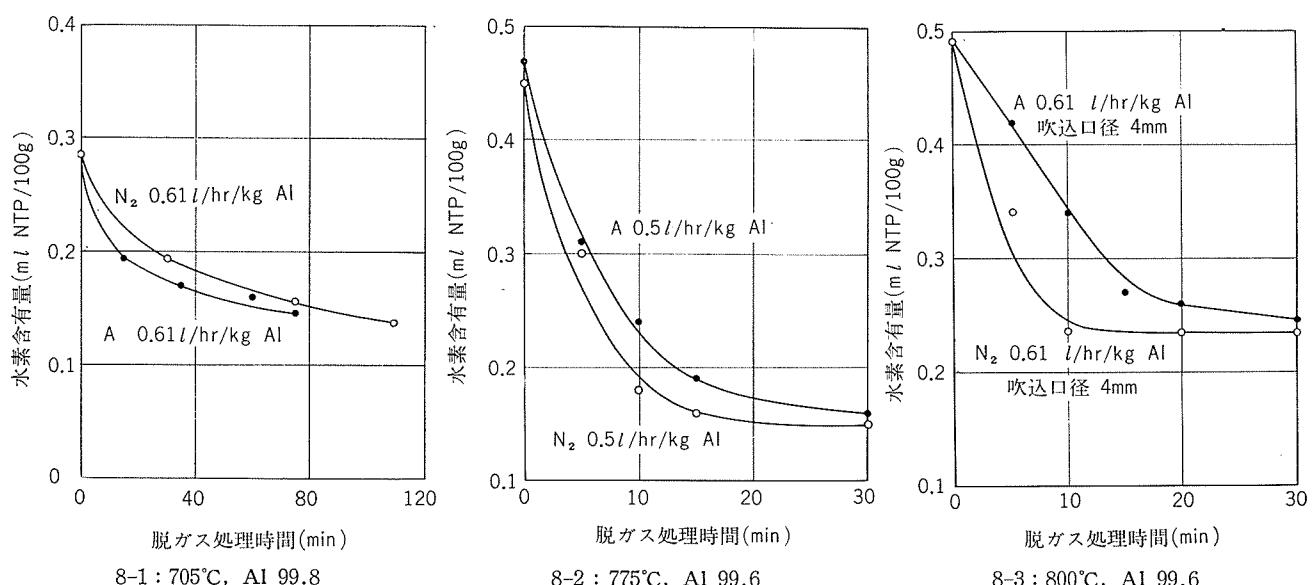


図8 不活性ガスを用いて脱ガス処理した純アルミニウム溶湯の水素含有量の変化 (水素分析装置: Telegas)<sup>31)</sup>

Miller<sup>32)</sup>によれば、7079合金の板厚方向の伸びは合金中非金属介在物の混在量にともなって大きく低下する。El-Soudani ら<sup>33)</sup>は、7075-T6合金の疲労割れ発達速度を応力拡大係数範囲に対して作図すると、平面ひずみと平面応力破壊の間の遷移域に限定された勾配の変化を示すことから、この遷移域は合金中に混在する介在物の周りに発達する空孔による著しい割れ量の増加と結びつけられるとのべている。彼等はまた、7075-T6合金中の介在物には、けい素に富んだ白色の粒子と鉄に富んだ黒色の粒子の2種類があることを非分散X線分析によつて同定した。図11<sup>36)</sup>は走査電子顕微鏡および光学顕微鏡によって得られたこれら2種類の介在物を示したものである。ただし、これら介在物は多分に、不純分としてのけい素および鉄が銅、マグネシウム、亜鉛のような合金元素と組み合ったものであろうという点において、酸化物介在物とは区別される。

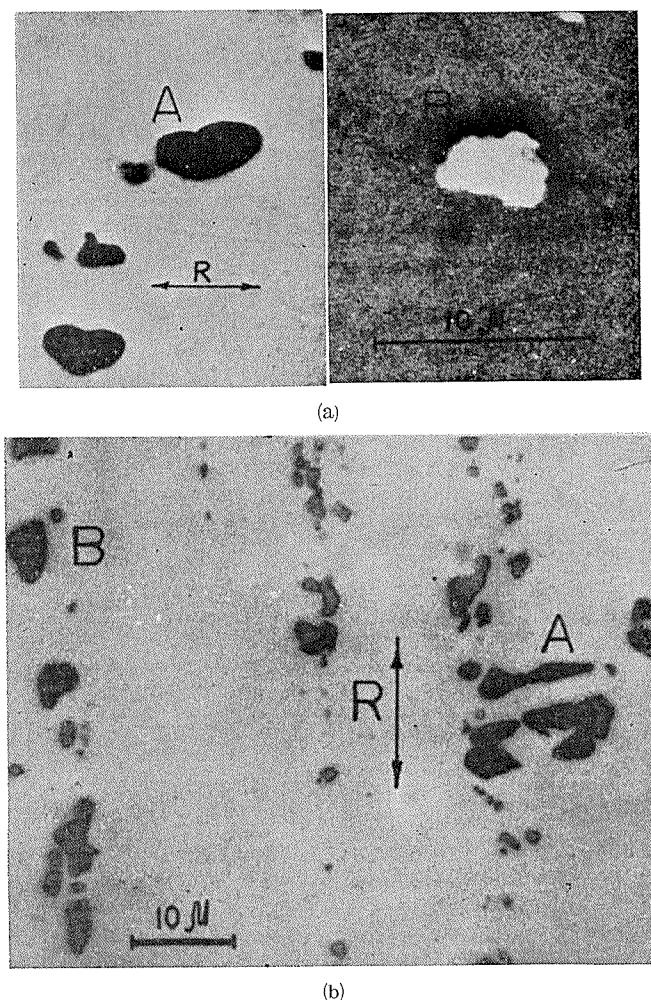


図11 Al7075-T6-CP合金中の介在物の顕微鏡像：  
(a)走査電子顕微鏡像、(b)光学顕微鏡像；  
(A)けい素に富んだ介在物、(B)鉄に富んだ介在物<sup>36)</sup>。

Easterling ら<sup>37)</sup>は、酸化物介在物を含む金属のN-Hクリープと sintering 速度が純金属のそれよりも小さくなる現象をとらえ、これを説明するために介在物の移動の拡散機構を基礎にした理論を立てて実験結果との一致を得た。彼らのモデルによれば：介在物はマトリックスと平衡にあって空孔発生あるいは消滅の場としての作用を有しない。介在物がマトリックスと全く異質の格子構造にある系では ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ag)，介在物はこの曲率にもとづいて流体静力学的圧縮応力を受け、またこれをとり崩すマトリックスは流体静力学的引張応力を受ける。このマトリックスに作用する応力は気孔中の圧力  $P = 2r/\gamma$ 、ここに、 $\gamma$  はマトリックスの表面エネルギー、 $r$  は介在物の半径である、に事実上等しい。介在物の付近には空孔の平衡濃度がこの圧力にもとづいて増加するとし、原子の化学ポテンシャルの見地からこの位置をモデル化した。介在物が同じ容量でかつ何らの外部応力をも受けないと仮定すると、介在物は化学ポテンシャルの凹みとして作用する。介在物が小さければ小さいほどその凹みはいっそう深い。

図12<sup>37)</sup>は介在物の移動を示した概念図である。介在物の動きは、(a)転位との相互作用(b)粒界との相互作用(c)より低い化学ポテンシャル勾配の位置へ介在物を移動する、ことによって減じられる。クリープの場合、粒界に向っての介在物の限定された移動がクリープ速度を減することになる。

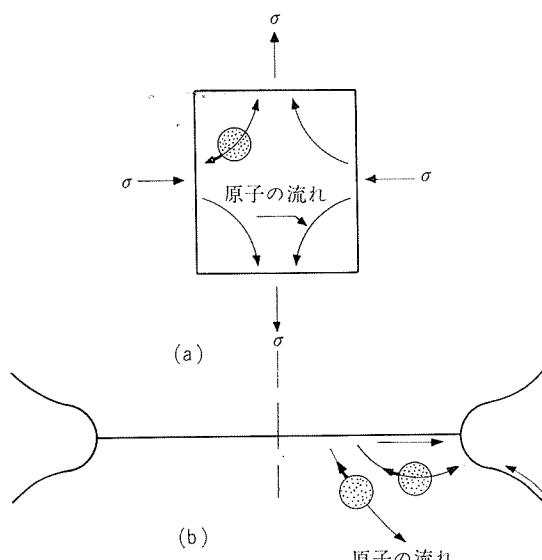


図12 原子の流れ方向に対して起る介在物の移動を示す概念図、(a) N-Hクリープ (b)sintering<sup>37)</sup>

このようにして、酸化物介在物を含む金属では、介在物が動くことができるとすれば、介在物は空孔のよい sink ともなり根源ともなる。しかし、もし介在物の移動が転位

のネットワークによって繋留されて妨げられるならば、かような要因を生じない。この場合マトリックスの拡散速度は通常の容積拡散速度以下に減じられるという。

### 3. アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析方法

金属中の酸素分析方法に関しては、成書<sup>3), 4)</sup>および総説<sup>38)~43)</sup>にみられるようにいろいろな方法がある。しかし、それらの方法のうち、アルミニウムおよびアルミニウム合金の酸素分析に適用されているものは比較的限られていて数少い<sup>3), 4), 44)</sup>。それゆえ、ここでは原理的な適切さとともにアルミニウムおよびアルミニウム合金中酸素分析方法として実用され、かつ分析結果について高い信頼性がかけられている

- (a) 真空融解(炭素還元)法
- (b) 放射化分析法
- (c) 化学的溶解抽出分離・定量法

を主体にとりあげて、それぞれの方法に関する進歩の状況をしるすことにした。なお、方法(a)および(b)による酸素定量結果はアルミニウムまたはアルミニウム合金中の全酸素量を意味し、また方法(c)によるそれは酸化物介在物として存在していた化合酸素量を意味していることに注意しなければならない。

#### 3.1 真空融解法

##### 3.1.1 真空融解法ガス分析装置の構成

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析用として固有に開発されたガス分析装置はみあたらない。多くの金属中ガス分析装置<sup>3), 4)</sup>がそうであるように、一般の金属中ガス分析装置についてもまたその加熱方式やガス抽出一捕集方式およびガス分析計の選択そして改良に加えて、最適な分析条件を選定することによりいろいろな金属中のガス分析に適用できる。真空融解法ガス分析装置の構成は、一般に、(a)試料の加熱一融解系(b)ガス排気系一抽出系(c)ガス捕集系一循環系および(d)ガス分析系の4部におかれている。とりわけ、ガス分析系に関しては、近年におけるエレクトロニクスの進歩をはじめとする科学の進歩によって機器化がすばらしく、質量分析計やガスクロマトグラフなどのようにそれ自体が独立したガス分析計としての分析機能を備えたもので構成されているものが多い<sup>45)~48)</sup>。

図13は、主な真空融解法ガス分析装置<sup>45)~50)</sup>のうちから、一例として真空融解一ガスクロマトグラフ法による金属中ガス分析装置<sup>45)</sup>を示したものである。

これらのガス分析装置の諸機能および分析装置にかかる物理化学的条件についてはここでは省略する。それゆえ、これらに関してはそれについての既報<sup>51)</sup>または成書<sup>3)</sup>を参照されたい。

##### 3.1.2 酸素の分析条件

Sloman<sup>52)</sup>は真空融解法ガス分析装置を用いて、アルミニウムおよびアルミニウム合金中のガス分析を行なった。

あらかじめ加熱して脱ガスした黒鉛るつぼ中にアルミニウム試料を投入したところ瞬時にガス放出が生じた。ひきつき40°C/minの昇温速度で1200°Cまで昇温したところ、突発的に浴の急激な動搖現象を生じ同時に一酸化炭素を主成分とした少量のガスの発生が観察された。しかし、融解アルミニウムはペースト状に化して流動性を失った。X線分析の結果、これは融解アルミニウムの大量が黒鉛るつぼ

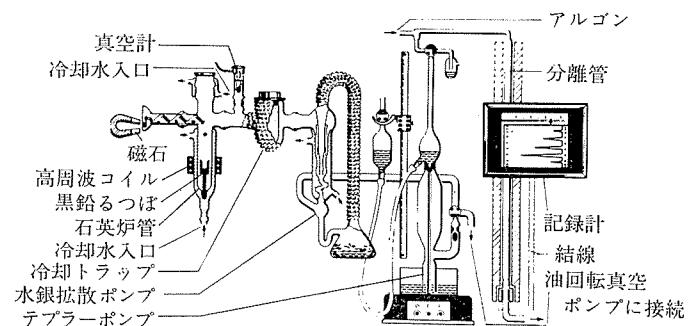


図13 金属中ガス分析装置<sup>45)~50)</sup>の一例

に浸透して炭化アルミニウムを生成することに起因したものであることが確認されたといふ。Slomanは真空融解ガス分析の条件において、融解アルミニウムが黒鉛るつぼを“Wett”してかような障害となる反応を生じなくかつその流動性を損わない安全温度を1100°C~1150°Cにおいた。

大日方ら<sup>53)</sup>の研究によれば、融解アルミニウムに対する炭素の溶解度は $4 \times 10^{-5}$ Torrにおいて、800°, 1000°, 1100°, および1200°Cでそれぞれ0.10, 0.14, 0.16, および0.32wt%である。また、固体アルミニウムに対する炭素の固溶量は0.015wt%であるといふ。

しかし、この温度範囲では酸化アルミニウムの炭素による定量的還元はほとんど不可能に近い。むしろ、装置内残留酸素や酸素担体化合物等により、アルミニウムの酸化を生ずる危険性のあることが熱力学的に考慮される。

Sloman<sup>52)</sup>は鉄浴を用いることによってこの問題を解決し、1550°C~1600°Cの分析温度で鉄浴中アルミニウム濃度が10%以下の条件下アルミニウム中酸素の定量分析を行なった。表4<sup>52)</sup>は高純度アルミニウム試料についてこれらの条件による分析結果を比較し示したものである。1000°Cで空浴法による酸素定量結果( $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}$ )は試料の表面ガスによるものであり、そして1550°C~1600°Cで鉄浴法

表4 高純度アルミニウムのガス含有量<sup>52)</sup>

分析温度 (°C)	ガス含有量(ml/100g)					
	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$
1000	0.03	nil	0.16	0.03	0.60	0.08
1550~1600	0.03	nil	0.40	0.02	0.64	0.10

表5 いろいろな表面処理をしたジュラルミン試料のガス含有量<sup>52)</sup>

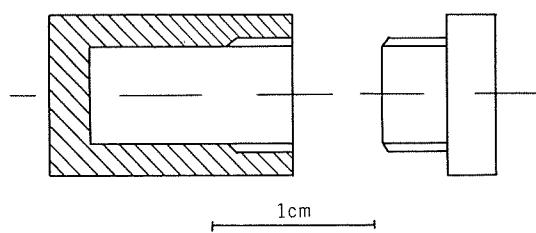
表面処理	ガス含有量(mL/100g)					
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
① 鋳造材のまま	0.01	nil	0.09	0.03	0.41	0.06
② 10%NaOH, 次に10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /10%HNO <sub>3</sub> で処理	trace	nil	0.11	0.03	0.61	0.05
③ ②の処理をしたあと沸騰水で処理	0.05	nil	0.55	0.03	1.16	0.06
④ 10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1%NaF, 次に50%HNO <sub>3</sub> で処理	trace	nil	0.12	0.03	0.46	0.05
⑤ 10%HF/10%HNO <sub>3</sub> で処理	0.02	nil	0.14	0.03	0.49	0.05
⑥ 15%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /5%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で処理	0.02	nil	0.15	0.03	0.57	0.05
⑦ Bengough 法によって陽極酸化処理	0.04	nil	0.29	0.03	0.99	0.05

によるそれは全酸素量を示している。また、表5<sup>52)</sup>はジュラルミン試料をいろいろな化学的方法によって表面処理して分析された結果である。無処理試料と比較して、化学的表面処理試料は②の処理法を除いて全体にやや高い酸素量を与え、特に③および⑦の処理法による試料のそれは高い。

鉄浴法により1550°～1600°Cの分析温度を用いたアルミニウム中酸素分析は、Sloman他に、Hatfieldら<sup>54)</sup>、Martin<sup>55)</sup>、Kopa<sup>53)</sup>および加藤ら<sup>57)</sup>によてもなされ好結果が得られている。

また、Kopa<sup>53)</sup>および軽金属圧延工業会での研究会の結果<sup>44)</sup>によれば鉄浴に代えて銅浴法により、そして加藤ら<sup>58)</sup>は銅浴一銅フラックス法により、それぞれ1550°、1650°、および1600°Cの分析温度でアルミニウム中の酸素を分析しより良い結果を得たといふ。

Colomboら<sup>59)</sup>は白金浴や白金フラックス法についても検討したが好結果を得なかつた。また、銅浴法については浴金属である銅の高い蒸気圧にもとづいて高周波電磁場内にある融解炉管内壁に銅が蒸着し、これが電気放電などを生じて定量的な酸素分析結果が得られなかつたといふ。しかし、図14<sup>59)</sup>に示したような黒鉛カプセルを考案し、また銅をフラックスとして用いることによって定量的な酸素分析方法を確立した。

図14 黒鉛カプセル<sup>59)</sup>

操作：表面をヤスリがけしたのちエタノールとトルエンで洗浄したアルミニウム試料50mgとフラックスとして同じように表面清浄化処理した真空溶解製銅200mgをはか

りとり、あらかじめ1700°Cに加熱して脱ガス処理してあるカプセルに移して蓋をする。試料等をつめたカプセルを真空融解ガスクロマトグラフによる金属中ガス分析装置(図13参照)の試料充填用枝管に装填する。

融解炉およびガス抽出系の真空系を排気して真空にしたのち、融解炉管を加熱して黒鉛るつばを空焼しじゅうぶんに脱ガスする。真空系内が1～3×10<sup>-5</sup>Torrになり装置の空試験値が低くそして一定に達したあと、黒鉛るつばの温度を1100°Cに下げる。

試料等をつめたカプセルを黒鉛るつば中に投入し、15分間加熱して脱ガスし、捕集されたガスを棄てる。ただちに1600°Cの分析温度に昇温し、15分間加熱してガスを抽出し捕集する。なお、このガス抽出過程において、1700°Cに急速昇温し3～5分間保持するサージ加熱を行なう。

捕集されたガスはガスクロマトグラフにより分析する。同様に操作して得られたカプセルとフラックスにもとづく一酸化炭素ガス量を差し引いたのち、試料の酸素含有率が求められる。

装置の空試験は分析開始前と試料等をつめたカプセル2個を分析したあとごとに行なわれている。

銅に対する炭素溶解度は、極く小さく1200°Cにおいて0.0001%であるという<sup>60)～62)</sup>。それゆえ、銅浴法により酸化アルミニウムの炭素による定量的還元を行なうためには、分析金属である金属アルミニウムの比較的大きい真空条件における炭素溶解度を利用して、Cu-Al系分析浴中炭素存在濃度を適切な水準に維持することが重要な要素の一つとなろう。

表6<sup>3)</sup>は、アルミニウムとその主な合金元素および浴用金属について、それら金属の融点、蒸気圧および沸点と温度との関係を示したものである。金属の飽和蒸気圧の対数は絶対温度の逆1次関数として近似的に表わせる。蒸発速度は式(8)から求められるが、これについては既報<sup>51)</sup>を参照されたい。

蒸気圧の高い分析金属の蒸発を抑制するのには、Fe-C-20%Ni浴も有効であるといふ<sup>4)</sup>。

真空融解法によるガス分析においては、分析金属や浴金

表6 アルミニウムとその主な合金元素および浴用金属の融点、蒸気圧および沸点と温度との関係<sup>3)</sup>

元 素	融点 (°K)	圧 力 (Torr)											沸 点 (°K)
		10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	
蒸 气 の 温 度 (°K)													
Al	932	950	1010	1080	1155	1245	1355	1480	1620	1820	2050	2350	2720
C	—	1950	2030	2140	2250	2380	2520	2700	2900	3140	3420	3800	4200
Cr	2176	1125	1180	1250	1335	1435	1540	1665	1830	2010	2240	2550	2938
Cu	1357	1005	1065	1135	1215	1305	1415	1545	1700	1895	2140	2460	2851
Fe	1812	1150	1220	1290	1380	1480	1595	1740	1910	2120	2370	2710	3130
Ga	310	845	899	961	1030	1115	1210	1330	1470	1645	1870	2170	2510
Hg	234	199	213	228	245	265	289	318	354	398	456	534	630
Mg	923	462	490	524	560	603	655	715	790	885	1000	1175	1377
Mn	1567	807	855	910	970	1040	1125	1220	1340	1500	1700	1975	2324
Ni	1725	1185	1260	1330	1415	1520	1630	1770	1940	2150	2400	2750	3112
Pb	601	617	658	705	760	824	900	992	1105	1250	1435	1695	2024
Pt	2043	1560	1650	1755	1875	2015	2180	2350	2590	2860	3210	3630	4100
Si	1688	1200	1270	1355	1450	1555	1680	1820	1990	2200	2430	2740	3060
Sn	505	937	999	1070	1155	1250	1365	1500	1670	1885	2160	2540	2952
Ti	1945	1330	1415	1500	1600	1715	1850	2000	2200	2450	2750	3130	3599
V	2130	1428	1510	1600	1705	1824	1960	2120	2310	2560	2840	3220	3560
Zn	693	396	421	449	481	519	563	615	678	758	864	1005	1179
Zr	2125	1745	1850	1975	2110	2275	2460	2870	2920	3250	3620	—	4688

属の蒸発そして炉管内壁への蒸着によるガス吸着を無視することはできない。Beachら<sup>63)</sup>は真空融解法ガス分析装置を行い、黒鉛るつば温度 1650°~2000°C, 10<sup>-5</sup>Torr の実際の分析条件で 5 g の金属を融解し、同時に一酸化炭素標準ガスを 2~150ml/Torr の範囲で融解炉下部から注入して、融解炉管内に連続的に蒸発しその内壁に蒸着する金属によるガス吸着がガスの抽出一捕集によれば影響を検討した。

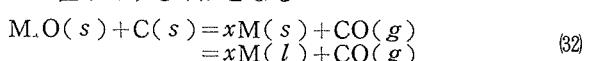
表7<sup>63)</sup>は、このようにして得られたいいろいろな金属および分析浴による一酸化炭素ガス吸着を示したものである。ニッケルおよび特にアルミニウムおよびマンガン金属中の酸素を浴を用いないで定量することは、事実上不可能であることを示している。しかし、これらの結果は、融解炉管

の内表面積、浴温度、ガス抽出ポンプの排気速度等の関数であることに注意しなければならない<sup>3), 51), 63)</sup>。

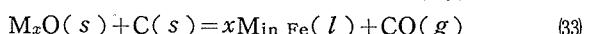
### 3.1.3 酸化アルミニウムの炭素還元反応機構の平衡論

Sloman<sup>64)</sup>は真空融解法による酸化物の炭素による還元反応機構を仮定して熱力学により考察した。すなわち、

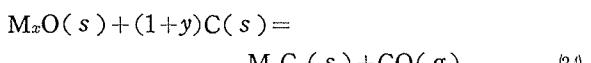
(a) 金属酸化物は炭素と反応して一酸化炭素を生成する。この場合金属の反応はガス発生の自由エネルギーに寄与するために極めてゆるやかとなる:



(b) 金属酸化物は炭素および溶鉄と反応して一酸化炭素を生成し、同時に金属は溶鉄中に溶けて溶液となる:



(c) 金属酸化物は炭素と反応して一酸化炭素を生成し、同時にその金属の炭化物を形成する:



(d) ある特殊の場合における反応は、特殊の金属の鉄あるいは炭素に対する化学親和力がより大きいかどうかによって、反応機構(b)あるいは(c)により支配される。

この他にも仮定される反応機構には(b)および(c)が同時に起るなどのいっそう複雑な場合があるが、これらに関しては考慮から除外された。

Sloman は、さきに実験的にみい出した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量的還元に必要な温度が 1600°C あるいはこれよりもやや低い温度であることがから<sup>52)</sup>、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素還元に対する 1600°C の温度を基準にとり、これと同じ挙動を与える温度

表7 真空融解ガス分析過程で発生する一酸化炭素ガスの回収性によれば蒸着金属膜の影響<sup>63)</sup>

金属浴	黒鉛るつばおよび浴金属温度 (°C)	一酸化炭素 (ml. Torr)	平均誤差 (μg)	標準偏差 (σ)
C	1650	0.9	0.77	1.28
Fe	1650	0.7	0.60	0.59
Pt	2000	0.8	0.60	1.25
Pt-Ti	2000	0.5	0.43	0.33
Ge	1650	0.6	0.52	0.42
Ni	1650	3.6	3.10	3.86
Al	1550	>50% 吸着	—	—
Mn	1650	100% 吸着	—	—

を(a)～(d)の反応機構ごとに若干の他の熱的安定性の高い金属酸化物に関して求めてこれらをあらかじめ実験的に確認している分析温度と比較した。

表8<sup>64)</sup>はこれらの結果を示したものである。Slomanは、これらの結果から反応機構(a)および(b)を考察し、(a)はあまりにも単純すぎるとして、真空融解法による酸素定量の反応機構は炭素を含む浴金属中の金属の溶解自由エネルギー:



$$\Delta G^{\circ}_T = -18500 - 1.3T \quad (1800 \sim 2100^\circ\text{K})$$

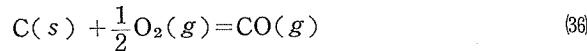
(cal/mole)<sup>3),64)</sup>

を伴った反応機構(b)に基づいたものであると結論した。

表8 1600°Cにおける酸化アルミニウムの挙動と同じ挙動が仮定される各種酸化物に対する分析温度<sup>64)</sup>

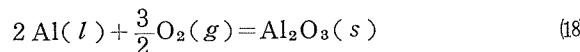
酸化物	実験により求められた分析温度(°C)	反応機構			
		(a)	(b)	(c)	(d)
		反応機構にしたがって計算された分析温度(°C)			
MoO <sub>3</sub>	<1550	<1550	<1550	<1550	<1550
SiO <sub>2</sub>	<1550	<1550	<1550	<1550	<1550
VO	<1550	<1550	<1550	<1550	<1550
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	1600	1600	1600	1600
ZrO <sub>2</sub>	1625	1640	1670	700	945
UO <sub>2</sub>	1700	1710	1710	1120	1440
TiO	1750	1770	1785	720	1030
ThO <sub>2</sub>	1900	1950	1950	1330	1640

酸化アルミニウムの炭素による還元反応の平衡一酸化炭素圧は、反応温度が与えられるならば、次のようにして求められる。



$$\Delta G^{\circ}_T = -26760 - 20.98T \quad (298.16 \sim 2000^\circ\text{K})$$

(cal/mole of oxide)<sup>3)</sup>



$$\Delta G^{\circ}_T = -402300 + 77.83T \quad (931.7 \sim 2000^\circ\text{K})$$

(cal/mole of oxide)<sup>3)</sup>

式(36)と(18)より、



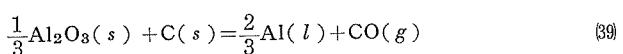
$$\log P_{\text{CO}} = -\frac{3\Delta G^{\circ}_T(36) - \Delta G^{\circ}_T(18)}{3 \times 4.575T} \quad (\text{atm})$$

表9は、このようにして求められる平衡一酸化炭素圧を二つの条件について絶対温度の関数として比較し示したものである。平衡一酸化炭素圧は鉄浴法を用いることによって約2けた高くなる。それゆえ、より低い分析温度で化合物の定量的還元抽出を行なうことが可能となる。

表9 酸化アルミニウムの炭素還元により発生する一酸化炭素圧(計算値)

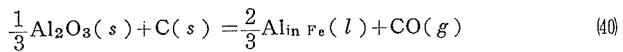
反応温度 (°K)	一酸化炭素圧(Torr)	
	浴を用いない方法 <sup>*1</sup>	鉄浴法 <sup>*2</sup>
1500	$2.6 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-1}$
1600	$2.3 \times 10^{-2}$	1.6
1700	$1.5 \times 10^{-1}$	8.9
1800	$8.0 \times 10^{-1}$	38.8
1900	3.6	145.2
2000	13.9	477.2
2100	47.3	—
2200	143.6	—

\*1 :



$$\Delta G^{\circ}_T = 102100 - 43.1T \quad (1500 \sim 2200^\circ\text{K})^{3)}$$

\*2 :



$$\Delta G^{\circ}_T = 89767 - 43.96T \quad (1500 \sim 2200^\circ\text{K})^{3)}$$

試料金属中に混在する酸化物の種類と形態を推定すれば、酸素の定量分析を行なうのに必要な分析温度と装置の真空度を考察できる。式(36)の平衡定数は次式によって求められる。

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2}} \quad (38)$$

式(38)を常用対数に変換し $P_{\text{CO}}$ について式を書き改めることにより、いろいろな平衡一酸化炭素圧 $P_{\text{CO}}$ に対する平衡酸素圧 $P_{\text{O}_2}$ が容易に求められる。表10は、このようにして求めた平衡一酸化炭素圧と酸素圧を示したものである。

表10 平衡一酸化炭素圧と酸素圧

$P_{\text{CO}}$ (atm)	$P_{\text{O}_2}$ (atm)
1	$5.13 \times 10^{-15}$
$10^{-1}$	$5.13 \times 10^{-17}$
$10^{-2}$	$5.13 \times 10^{-19}$
$10^{-3}$	$5.13 \times 10^{-21}$
$10^{-4}$	$5.13 \times 10^{-23}$
$10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-25}$
$10^{-6}$	$5.13 \times 10^{-27}$
$10^{-7}$	$5.13 \times 10^{-29}$
$10^{-8}$	$5.13 \times 10^{-31}$
$10^{-9}$	$5.13 \times 10^{-33}$
$10^{-10}$	$5.13 \times 10^{-35}$

いま、図4中  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  の直線を絶対零度を示す縦軸上に外挿して交点をつくり、あらかじめ求めてある(表10)平衡酸素圧を外部の  $P_{\text{O}_2}$  目盛上に定め、この2点間を直線で結ぶことによって平衡一酸化炭素圧の自由エネルギー温度関係線が与えられる。このようにして、いろいろな平衡一酸化炭素圧の関係線を画くことができる。

ある酸化物の生成反応系を示す曲線と画いた平衡一酸化炭素圧  $P'_{\text{CO}}$ ,  $P''_{\text{CO}}$ ,  $P'''_{\text{CO}}$ , …直線の交点は、おのれの交点が与える温度  $t_1^\circ$ ,  $t_2^\circ$ ,  $t_3^\circ\text{C}$ , …おいてその系の酸化物の炭素還元反応を進行させるためには、一酸化炭素圧をそれぞれ  $P'_{\text{CO}}$  以下,  $P''_{\text{CO}}$  以下,  $P'''_{\text{CO}}$  以下…にしなければならないことを意味する。

真空融解法によるアルミニウムおよびアルミニウム合金中の酸素分析を遂行するための分析条件および使用するガス分析装置の諸機能は、この平衡論が与える諸条件をそれぞれじゅうぶんに満たしたものであることが基本的に重要なである。

### 文 献

- 1) C. R. Cupp : *Progress in Metal physics*, 4 (1953), 105.
- 2) C. J. Smithells : *Gases and Metals*, John Wiley, New York, (1937).
- 3) Z. M. Turovtseva and L. L. Kunin : *Analysis of Gases in Metals*, Consultants Bureau, New York, (1961).
- 4) L. I. Sokol'skaya : *Gases in Light Metals*, Pergamon Press, Oxford, (1961).
- 5) H. E. Miller : *Aluminium*, 48 (1972), 368.
- 6) H. F. Beeghly : *Anal. Chem.*, 24 (1952), 1713.
- 7) C. Smithells : *Metals Reference Book*, Butterworth Scientific Publication, London, 2 (1955).
- 8) C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Pres Inc., Cambridge 42, Mass, (1952), 51.
- 9) R. Sterner-Rainer und W. Ehrenberg : *Z. Metallkde.*, 23 (1931), 274.
- 10) W. Thiele : *Aluminium*, 38 (1962), 707; 780.
- 11) 潮田豊治, 吉村修, 伊藤光 : 軽金属, No. 22 (1957), 36.
- 12) H. Bensch : *Aluminium*, 40 (1964), 743.
- 13) W. J. Moore : *Physical Chemistry*, Maruzen Asian 3rd ed., Maruzen, Tokyo, (1962).
- 14) 例へば, 井上勝也 : 化学と工業, 24 (1971), 438.
- 15) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins : *Oxidation of Metals And Alloys*, Academic Press Inc., Publishers, New York, (1953), 120.
- 16) C. Wagner : *Corrosion Science*, 13 (1973), 23.
- 17) N. F. Mott : *Trans. Faraday Soc.*, 43 (1947), 429.
- 18) C. T. Kirk and E. E. Huber, Jr : *Surface Sci.*, 9 (1968), 217.
- 19) E. Gulbransen and W. Wysong : *J. Phys. Chem.*, 51 (1947), 1087.
- 20) D. L. Kinosz and D. L. Belitskus : *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971), 1375.
- 21) R. K. Hart : *Proc. Roy. Soc. (London)*, A236 (1956), 68.
- 22) R. P. Madden, L. R. Canfield and G. Hass : *J. Opt. Soc. Am.*, 53 (1963).
- 23) 日本化学会編 : *化学便覧*, 丸善, 東京, (1958), 92; 727.
- 24) L. DE Brouckère : *J. Inst. Metals*, 71 (1945), 131.
- 25) M. Olett et Mme M. F. Ancey-Moret : *Rev. de Métallurgie*, Juin (1963), 569.
- 26) K. J. Brondyke and P. D. Hess : *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), 1542.
- 27) W. Bunk und H. B. Von Zabiensky : *Z. Metallkde.*, 59 (1968), 757.
- 28) H. Kostron : *Z. Metallkde.*, 43 (1952), 269; 373.
- 29) M. V. Brant, D. C. Bone and E. F. Emley : *J. of Metals*, March (1971), 48.
- 30) G. D. Denyer : *Rev. de Métallurgie*, Octobre (1962), 857.
- 31) H. Ginsberg und A. N. Agrawal : *Aluminium*, 41 (1965), 683.
- 32) H. E. Miller : *Aluminium*, 48 (1972) 368.
- 33) T. P. Yao : *J. Inst. Metals*, 81 (1952~53), 17.
- 34) 藤田重文, 東畑平一郎 : *化学工学 I*, 東京化学同人, 東京, (1963), 207.
- 35) A. J. Bryant and A. N. Turner : *J. Inst. Metals*, 92 (1963 ~64), 253.
- 36) S. M. El-Soudani and R. M. Pelloux : *Metallurgical Transactions*, 4 (1973), 519.
- 37) K. E. Easterling and G. H. Gessinger : *Z. Metallkde.*, 63 (1972), 237.
- 38) 的場幸雄, 万谷志郎 : *分析化学*, 5 (1956), 171.
- 39) 柳沢三郎, 白井恒雄 : *分析化学*, 15 (1966), 1161.
- 40) 柳沢三郎, 井樋田睦, 加藤栄一, 阿部吉彦 : *分析化学*, 15 (1966), 1277.
- 41) 鎌田仁, 古谷圭一 : *分析化学*, 15 (1966), 1387.
- 42) 池田重良, 鹿島次郎, 須藤恵美子 : *分析化学*, 16 (1967), 135.
- 43) 古谷圭一, 鎌田仁 : *分析化学*, 16 (1967), 266.
- 44) 軽金属圧延工業会分析委員会非金属介在物分析方法研究会 : *軽金属*, 14 (1964), 198.
- 45) R. Lesser und H. Gruber : *Z. Metallkde.*, 51 (1960), 495.
- 46) R. J. Conzemius and H. J. Svec : *Anal. Chim. Acta*, 33 (1965), 145.
- 47) M. L. Aspinal : *Analyst*, 91 (1966), 33.
- 48) 加藤 栄 : 未公表
- 49) R. A. Yeaton : *Vacuum*, 11 (1952), 115.
- 50) T. Somiya, S. Hirano, H. Kamada and I. Ogahara : *Talanta*, 11 (1964), 581.
- 51) 加藤 栄 : 軽金属溶接, 9, No. 105 (1971), 473; 9, No. 106 (1971), 545.
- 52) H. A. Sloman : *J. Inst. Metals*, LXXI (1945), 391.
- 53) 大日方一司, 小松登 : 軽金属, 14 (1964), 226.
- 54) W. H. Hatfield and W. C. Newell : *J. Iron Steel Inst.*, 148 (1943), 351.
- 55) G. S. Martin : *The Australian Engineer*, 7 (1955), 58.
- 56) L. Kopa : *Hutnicke Listy*, 14 (1959), 322.

- 
- 57) 加藤 栄, 今井正也: 未公表  
58) 加藤 栄, 今井正也: 未公表  
59) A. Colombo and E. Rodari : Anal. Chim. Acta, **42** (1968), 133.  
60) M. B. Bevcr and C. F. Floe : Trans. AIME., **166** (1946), 128.  
61) O. V. Goldbeck : Z. Metallkde., **38** (1947), 119.  
62) F. Pawlek und K. Reichel : Z. Metallkde., **47** (1956), 347.  
63) A. L. Beach and W. G. Guldner : Anal. Chem., **31** (1959), 1722.  
64) H. A. Sloman and C. A. Harvey with an appendix by O. Kubaschewski : J. Inst. Metals, **80** (1951~52), 391.
-