

復水器管の問題点としての異状潰食の重要性と 要因に関する検討

佐 藤 史 郎
大 川 瞳

住友軽金属工業株式会社

論 文

復水器管の問題点としての異常潰食の重要性と 要因に関する検討*

佐藤 史郎** 大川 陸***

Phenomenon and Controlling Factors of Malignant Impingement Attack as the Main Cause of Condenser Tube Failures

by Shiro Sato and Mutsumi Okawa

1) Statistical study has been made on the failure rate of condenser tubes in 88 Japanese power plant condensers in which aluminium brass tubes were mainly applied. The result revealed that, while more than ten years ago (1957~65) the failure rate of aluminium brass condenser tubes had been as much as 7~40 tube leakage per 10,000 tubes per annum, it decreased dramatically to less than one tube leakage per 10,000 tubes per annum in these several years (1970~).

2) High rate of tube failures during the period of 1957~1965 had been caused by two types of corrosion; malignant impingement attack — severe impingement attack along the portions where surface film was removed by some temporary mechanical action — and corrosion by polluted sea water — pitting attack by sea water containing hydrogen sulfide.

3) Two countermeasures have successfully been applied to solve the above mentioned corrosion failures, i.e. the application of AP-Bronze condenser tubes against corrosion by polluted sea water and the practice of ferrous ion injection against malignant impingement attack. As the results of these two countermeasures, dramatical decrease of failure rate on condenser tubes has been obtained.

4) Under the recent trend toward reluctance to the injection of ferrous ion, the clarification of mechanism of malignant impingement attack has become a matter of great concern.

5) Statistical survey on service data has revealed that the malignant impingement attack is closely related to the precipitation of MnO_2 rich film onto the tube surface, which is caused by chlorination of sea water containing manganese ion (Mn^{2+}).

6) Following process is considered for the occurrence of malignant impingement attack :

- (1) Increase of manganese ion (Mn^{2+}) in sea water by reduction of manganese dioxide on sea-bottom followed by dissolution as Mn^{2+} under anaerobic condition such as "red tide".
- (2) Oxidation of Mn^{2+} in sea water by chlorination to MnO_2 which form colloidal particles.
- (3) Deposition of particles of MnO_2 onto the condenser tube surface to form active cathode.
- (4) Partial destruction of film by some mechanical action to start impingement attack at the portion where film was removed.

7) Therefore, it is suggested that the malignant impingement attack will not occur in future if injection of ferrous ion and chlorination are cancelled simultaneously.

1. はじめに

我が国の火力発電プラントは、復水器管としてアルミニウム黄銅を主として用いてきた。その実用成績は、運転、保守、設計並びに管の製造等にわたる全般的な技術向上により、ほぼ良好な状況にあるものとみなされるが、すべての問題が解消したわけではない。

筆者は先に「復水器管に関する最近の問題点と対策」と題して、復水器管に関する昨今の諸問題点について全般的な解説を試みたが¹⁾、必ずしも十分なものとはなり得なかった。今日および将来の問題として需要家側から指摘されている点はつぎのようである。

- 1) プラントの大容量化に伴って復水器も大型化し、それにつれて一復水器当たりの細管数が増し、それだけ漏洩事故発生の危険性が増すことが予測される。一方、プラントの大容量化により、1回の細管漏洩事故による損害は当然大きくなる。したがって復水器管には従来よりも一層高い信頼性が要求される。

* 火力原子力発電, 26 (1975), 671 に発表

** 技術研究所、工学博士

*** 技術研究所

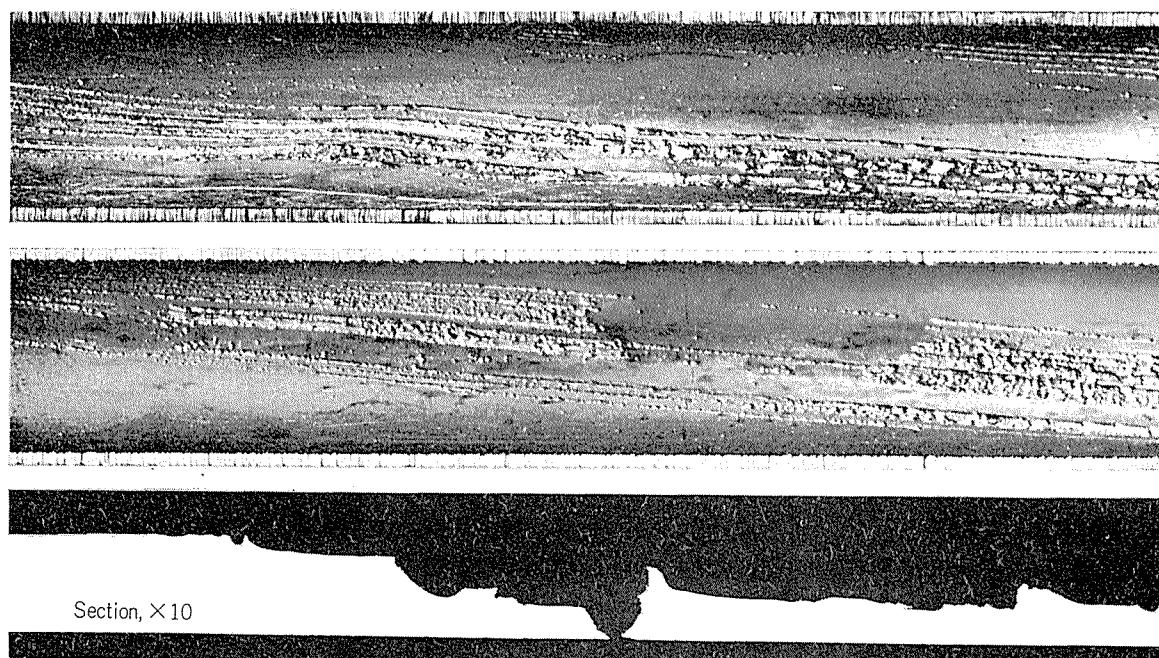


Fig. 1 Typical example of malignant impingement attack.

2) 環境保全に関する要求が厳しくなる傾向において、海水に対する塩素処理や硫酸第一鉄または鉄イオンの添加などの処理が禁止されたり、制約を受けるようになる。そのとき、復水器管が従来よりもよけいに損傷されやすくなることが懸念される。

このような問題点を一挙に解決するものとして、従来の復水器管材料であるアルミニウム黄銅に見切りをつけて、チタンや特殊ステンレス鋼の復水器管を用いようとする試みもみられるが、これらの新材料の復水器管にもそれぞれ異質の問題点がないわけではなく、必ずしも解決策となり得ない場合を考えられている。

筆者らは永年の実績を有するアルミニウム黄銅復水器管（一部に AP ブロンズ管を含む）の使用成績をできるだけ多く集め、事故の内容を明らかにすることを試みた。そして今後の問題として指摘されていることがらの意味を明確化し、併せてその対策を模索しようとした。

本事故内容の検討結果から、過去における最も重大な復水器管の事故が管の異常潰食にあったことが明らかとなり、更に異常潰食は将来における重大な問題でもあることが考えられた。

異常潰食に関しては対策としての鉄イオン注入のみが先行し、その現象について十分な理解がなされていないものとみなされたので、ここに過去の実績をまとめて検討し直し、要因について疫学的な考え方により解析してみた。

なおここでいう異常潰食とは、復水器管の内面にある種の皮膜が形成された後、何らかの原因によってそれが局部的に剥離したとき、その剥離部において継続的に生ずる悪性の潰食現象のことである。具体的には、復水器管内を異

物が通過したときに皮膜を擦過して剥離部を一時的に生じ、それに沿って生ずる潰食のことである。その一例を Fig. 1 に示した。

2. 漏洩事故実績の調査

2.1 調査対象

昭和29年的小崎、大津による報告²⁾では、復水器管としてアルミニウム黄銅管が大量に用いられるようになってから、当時までの約20年間における全国事業用火力発電所復水器管の使用実績が調査されており、それによるとアルミニウム黄銅管の20年間の漏洩事故率（使用管本数に対する漏洩管本数の比率）は 0.2 % であったと報告されている。この値から期間内における使用本数を推測して、1年間当たりの平均漏洩事故率を概算してみると、使用管 1 万本当たり約 1.4 本程度であったと推定される。

著者らは上記の報告より後、すなわちいわゆる当時の新鋭火力が本格的に稼動に入り出した昭和 30 年代から最近（昭和 48 年度末）までの間ににおける事業用火力発電所復水器管の年度別漏洩事故実績について、なるべく多く調査し、漏洩事故の実態を把握しようとした。

全国の火力発電所復水器のすべてについて調査を実施することは、容易ではないとみられたので、代表母集団として東京電力㈱、中部電力㈱、関西電力㈱の三社管内発電所で昭和48年現在において運転されている復水器 123 器を調査対象にとりあげた。ただし調査の過程で必要なデータを入手できなかったものは、調査対象から除外した。

結局、調査対象はつぎのようなものとなった。

1) 復水器の数：88 器。このうち 72 器はほぼ清浄海水

Table 1 Statistics of condenser tube failures in fiscal years.
 (Based on practical data from 88 power plants of Tokyo, Chubu
 and Kansai Electric Power Companies.)

Fiscal year	(I) Statistics by number of condensers					(II) Statistics by number of tubes		
	Number of condensers examined (plants)	(A)		(B)		Number of examind tubes	Number of leaked tubes	Failure rate (Number of leaked tubes per 10,000 examined tubes)
		Number and ratio of condensers with tube leakage (plants)	(%)	Number and ratio of condensers with more than ten tube leakage (plants)	(%)			
1956	5	2	40.0	0	0	45,158	2	0.4
57	6	4	66.7	1	16.7	54,698	40	7.3
58	10	5	50.0	2	20.0	90,696	57	6.3
59	12	5	41.7	2	16.7	118,616	47	4.0
60	13	9	69.2	6	46.2	128,202	334	26.1
61	18	13	72.2	7	38.9	199,468	779	39.0
62	23	10	43.5	6	26.1	261,336	564	21.6
63	27	15	55.6	8	29.6	328,196	434	13.2
64	32	17	53.1	10	31.3	402,169	467	11.6
65	33	18	54.5	8	24.2	424,652	317	7.5
66	34	14	41.2	4	11.8	474,215	313	6.6
67	41	10	24.4	2	4.9	558,507	114	2.0
68	51	11	21.6	2	3.9	717,877	89	1.2
69	54	16	29.6	2	3.7	755,183	66	0.9
70	62	19	30.0	0	0	912,233	27	0.3
71	72	16	22.2	0	0	1,137,912	26	0.2
72	83	26	31.3	1	1.2	1,357,473	88	0.6
73	88	21	23.9	1	1.1	1,479,845	95	0.6

を冷却水として使用しており、16器は著しい汚染海水を冷却水としている。

2) 使用管の本数：1,479,845本。このうちアルミニウム黄銅管は1,278,492本で、他はAPブロンズ管201,353本である。空気冷却部のチタン管とキュプロニッケル管は調査対象から除外した。なおメンテナンス時の取替管は追加本数として計上しないこととした。

3) 期間：昭和31年度から昭和48年度まで。

4) 延べ年数：671器年。復水器別の年度数は長いもので18年、最も短かいもので1年。

2.2 調査結果

調査対象の全復水器について、管の漏洩事故を生じた復水器の比率、すなわち器数にもとづく漏洩事故発生率、および調査対象の全復水器管について漏洩事故を生じた管の本数の比率、すなわち管本数にもとづく漏洩事故管発生率を各年度ごとにまとめてみるとTable 1のようである。

前者すなわちTable 1(I)の復水器数による統計においては、多少にかかわらず漏洩事故のあった復水器をすべ

てとりあげたもの(A欄)と漏洩管11本以上生じた復水器のみをとりあげたもの(B欄)とに分けて示してある。

A欄によれば1956年(昭和31年)から1966年(昭和41年)にわたる期間においては、1年間に漏洩管を発生した復水器の比率は40.0~72.2%であり、ほぼ半数余りの復水器が毎年間に何らかの管漏洩事故を生じていたこととなる。しかし1967年(昭和42年)以降においては、機器の大型化が進展したにもかかわらず、年間に漏洩事故を経験した復水器は全体の1/3以下にすぎなくなったことがわかる。

B欄によれば、1957年から1966年にかけて、毎年10本を越える多数の管に漏洩を生じた復水器が全体のうちの11.8~46.2%存在したことがわかる。更にこのうちには漏洩管が1年間で50~370本にも及んだ極めて深刻な例もかなり含まれている。しかしその後10本を越えるような漏洩管多発器の比率は急激に減少ってきて、1970年(昭和45年)以降はほとんど皆無に近い状態となっている。いいかえれば、最近の数年間においても毎年2~3割の復水器に何らかの漏洩事故が生じているが、その内容は、大部分が数本以下

の散発的な事故であったといふことができる。

以上の傾向は後者、すなわち Table 1 (II) の管本数による統計においても一層はっきりと表われており、特に1960年(昭和35年)から1964年(昭和39年)にかけては、毎年使用管1万本当たり11.6~39.0本の漏洩管が生じていたのに対して、最近の4カ年では1万本当たり0.2~0.6本の僅少な漏洩管発生率に落ち着いている。

つぎに漏洩管発生率とその原因別構成内訳の経年変化を図示すると Fig. 2 のようになる。この図から、昭和30年代に多発していた漏洩事故は、異常潰食によるものが最も多く、一時的には、それと並んで汚染海水による腐食やそれを腐食媒とする応力腐食割れによるものも少なくなかつたことがわかる。このうち、汚染海水腐食と応力腐食割れのほとんどは、隅田川河口、目黒川河口、名古屋港、木津川河口などの著しく汚染された海水または河海水を冷却水

に使用している特定の発電所で記録されたものである。したがって今回の調査で、汚染海水の作用による漏洩事故率がかなり高く表われたのは、著しい汚染海水域を一部に擁する関東、中部、関西三地区の特殊性ともいべきものであり、この点に限って、この結果が全国的な観点において実態を忠実に示しているものとはいえないようと思われる。

このほか重大な腐食問題の一つであったアンモニアアタックについては、多くの場合漏洩に至るよりも対策としての耐アンモニア性管材への変更の方が先行したためか、漏洩事故としてはあまり多くは現われていない。また Fig. 2において注目されることの一つは、最近においてわずかな率で生じている漏洩事故は、大部分が流入異物の管内詰まりに起因した局部潰食によっていることである。このことは、今後、より確実な異物流入防止策を構ずることによつ

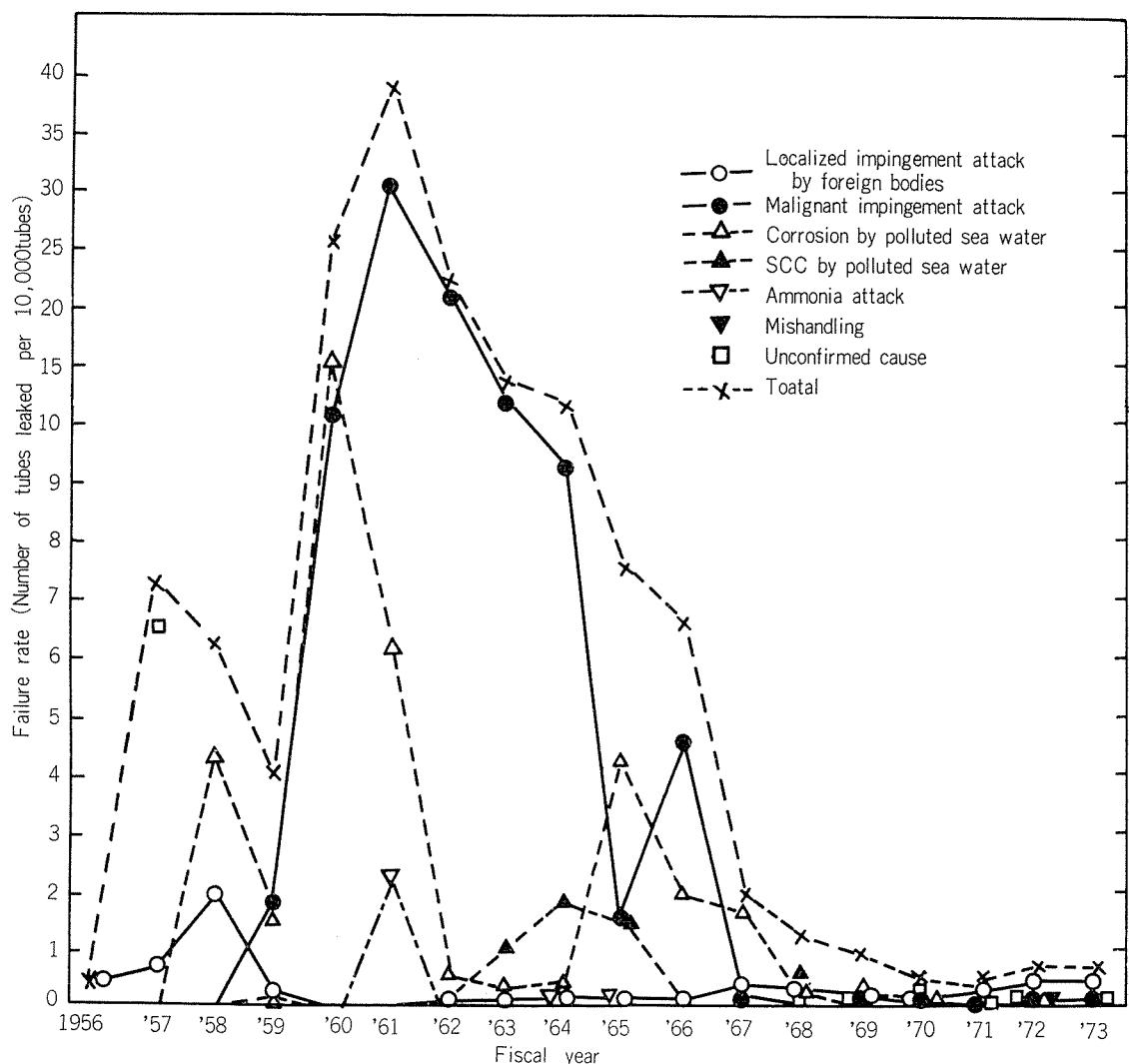


Fig. 2 Variation of failure rate of condenser tube in fiscal years.

(Based on practical data from 88 power plants of
(Tokyo, Chubu and Kansai Electric Power Companies))

て、復水器管の漏洩事故を一層減少させうることを示唆している。

Fig. 2 によれば、昭和40年代に入ってから、異常潰食と汚染海水腐食による漏洩管発生率がともに著しく低下し始め、それによって、漏洩管発生率が年間1万本当たり1本以下に達していることがわかる。この理由は、その頃から異常潰食防止対策として冷却海水への鉄イオン注入が普及

してきたこと、並びに汚染海水を用いている復水器において、耐汚染海水用復水器管、AP ブロンズ管（一部類似合金管）が採用されたことによるものである。これらのこととは、個々の具体例を通して関係者によく知られている。

今回の実績調査結果を海水条件と管材質別にまとめてみると Table 2 のようであり、上記のことが更に明瞭に裏

Table 2 Statistics of condenser tube failures under different conditions of cooling water and tube alloys.

(Based on practical data from 88 power plants of Tokyo, Chubu
(and Kansai Electric Power Companies.)

[I] Statistics by total number of condensers

Item	Cooling water Tube alloy	Clean sea water		Polluted sea water	
		Non Fe ²⁺ injection	Fe ²⁺ injection	Aluminium brass	AP-Bronze
				Aluminium brass	AP-Bronze
Total number of condensers (plant-years)		286	203	95	87
Total number of condensers with tube leakages (plant-years)	B*	28 [2]**	30 [0]	0 [0]	0 [0]
	M	61 [30]	6 [0]	0 [0]	0 [0]
	P	2 [0]	0 [0]	57 [24]	0 [0]
	A	3 [1]	1 [0]	2 [1]	0 [0]
	H	2 [0]	0 [0]	0 [0]	4 [0]
	U	20 [1]	20 [0]	0 [0]	0 [0]
Total		110 [36]	57 [0]	59 [25]	4 [0]
Ratio of above (%)		38.5 [12.6]	28.1 [0]	62.1 [26.3]	4.6 [0]

[II] Statistics by number of tubes

Item	Cooling water Tube alloy	Clean sea water		Polluted sea water	
		Non Fe ²⁺ injection	Fe ²⁺ injection	Aluminium brass	AP-Bronze
				Aluminium brass	AP-Bronze
Total number of tubes (tubes×years)		228,229 ×18	362,902 × 9	74,349 ×13	125,417 × 9
Number of tube leakage	B	109	94	0	0
	M	2,411	12	0	0
	P	0	0	1,053	0
	A	22	0	46	0
	H	2	0	0	9
	U	68	28	0	0
Total		2,612	134	1,099	9
Failure rate (Number of tube leakage) (per 10 ⁴ tubes per year)		6.37	0.41	11.37	0.08

* Cause of tube leakage —— B : localized impingement attack due to blockage of foreign matters, M : malignant impingement attack, P : corrosion and stress corrosion cracking by polluted sea water, A : ammonia attack, H : mishandling, U : unconfirmed.

** Figures in the bracket show the total number of condensers with more than ten tube leakages per plant-annum.

付けられている。

すなわち Table 2 [I] の復水器数による統計によれば、年間に 1 基当たり 11 本以上の漏洩を生じた事例は清浄海水で Fe^{2+} 注入なしの場合（アルミニウム黄銅管）、および汚染海水でアルミニウム黄銅管使用の場合であって、その発生率はそれぞれ 12.6% および 26.3% である。いいかえれば清浄海水で Fe^{2+} 注入ありの場合および汚染海水で AP プロンズ管使用の場合は、年間 1 復水器当たり 11 本以上の漏洩管を生じた事例は皆無である。同様のことは Table 2 [II] の管本数による統計からも明らかであって、漏洩管総数 3,854 本中の大半は清浄海水で Fe^{2+} 注入なしの場合（2,612 本、68%）、および汚染海水でアルミニウム黄銅管使用の場合（1,099 本、28%）であって、両者で実に漏洩管の 96% を占めている。そしてこれらの主体をなすものは、いうまでもなく前者につき異常潰食であり、後者につき汚染海水腐食である。

汚染海水腐食については、現象面からの検討がすでになされているばかりでなく、Table 2 も明示するように、AP プロンズ復水器管の採用によって、漏洩事故は実用上無視してもよいレベルにまで低下している。一方、異常潰食はその現象についてほとんど理解されていないにもかかわらず、それが清浄海水、 Fe^{2+} 注入なしの条件下で生じていて、実用上今後の最大の障害とみなされる。ここで重要なことは、Table 2 [I] の復水器数による統計が示すように 11 本以上の多数の漏洩管を生じた例は、使用条件が清浄海水、 Fe^{2+} 注入なし、に該当する事例（286 器年）のすべてに生じたものではなく、そのうちの比較的少數のもの（36 器年、12.6%）に生じているにすぎないことがある。

以上の検討結果から、異常潰食は清浄海水中の鉄分の不足に加えて他の何らかの因子の作用のもとで生じているものであると考えられてくる。そしてその因子を解明することが、将来において鉄イオン注入が全面的に廃止されたときのアルミニウム黄銅復水器管の信頼性を占う重要な鍵になるものと思われる。

3. 異常潰食の要因の検討

異常潰食を受けた復水器管の多くの調査事例に共通していた特徴として、管内面のスケールが特異な黒褐色を呈し、それが Mn 分を多く含有していたことが挙げられる。そしてこのことから、異常潰食の発生と管内面への酸化マンガンの付着の間に、何らかの関係が存在していることが推測されてきた。更にその酸化マンガンの生因として海水中の微量の Mn^{2+} に対する塩素処理に伴う酸化作用の寄与が指摘された¹⁾。

そこで異常潰食の発生に関し、この 2 因子すなわち管内面スケール中の Mn 分および海水に対する塩素処理の有無を要検討因子にとりあげて、多くの異常潰食に関するデータに基づいて要因の分析を実施してみた。

3.1 検討資料

全国各地の発電所復水器管について昭和 30 年以降に著者らが実施してきた多くの抜管調査事例の中から、つぎの四つの条件をすべて満足しているものを選び出して検討資料とした。なおこれらの復水器管は、すべてアルミニウム黄銅管 (Bs TF 2~4 該当品) である。

- (1) 鉄イオン無注入の清浄海水を冷却水に用いていたもの
- (2) 異常潰食の発生の有無が明確なもの
- (3) 塩素処理の実施有無が確認できるもの
- (4) 管内面スケールの Mn および Fe 分の分析が行なわれているもの

ただし、同一復水器の管について 2 件以上の調査事例がある場合は、そのうちの最も代表的なもの 1 件だけを選び出した。こうして 31 件、すなわち 31 復水器の調査データが抽出され、これを用いて以下の検討を実施した。

なお本事例のうち塩素処理ありに該当する例の塩素処理条件は、大部分のものが連続または半連続的な塩素注入によるもので、その濃度は復水器入口において残留塩素濃度として 0.1~0.2 PPm 程度のものであった。

3.2 異常潰食の発生地域

復水器管に異常潰食が生じていた発電所の所在地を図示すると Fig. 3 のようになる。すなわち異常潰食の発生はほぼ日本全国に分布しており、特別な地域性はみられない。



Fig. 3 Locations of power plants in which malignant impingement attack occurred on condenser tubes.

3.3 スケール中の Fe と Mn 含有量

各事例を異常潰食および塩素処理の有無に応じて区別し、それについて内面付着スケール中の Fe 含有量と Mn 含有量の関係を一括して Fig. 4 に示した。

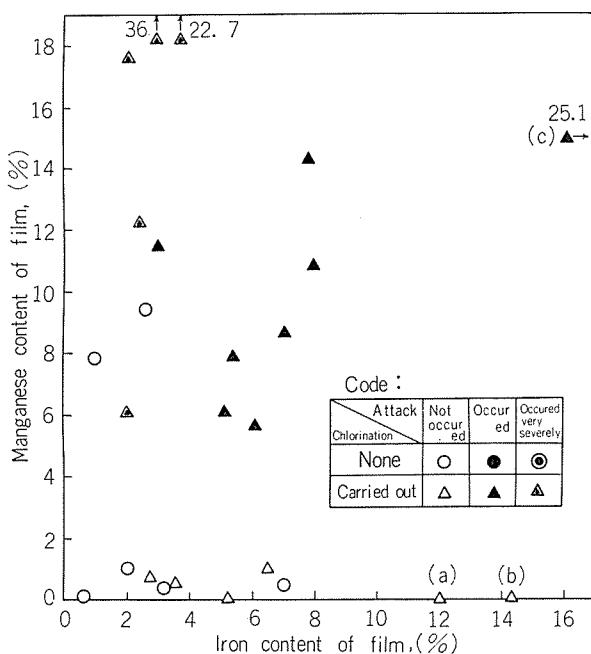


Fig. 4 Relation between iron and manganese contents of surface film and malignant impingement attack on condenser tubes used in power plants without ferrous ion injection.

なお事例31件のうち、6件はスケールの成分分析が定性的に行なわれたが、定量的には行われなかつたため、Fig. 4 の中に記入されていない。この6件の内訳は Fe : 少 - Mn : 多 - 塩素処理 : あり - 異常潰食 : あり の組合せに該当するものが3件と、Fe : 少 - Mn : なし - 塩素処理 : なし - 異常潰食 : なし の組合せに該当するものが3件であった。

Fig. 4 を一看してわかるることは、異常潰食が生じている事例はいずれもスケール中に多量(5%以上)のMn分を含み、更に冷却海水に塩素処理がなされていたことである。

Fig. 4において、スケール中の Fe 含有量は a. b. c の3事例以外は、いずれも鉄イオン注入下で使用されていた管の一般例(Fe: 10~30%)に比してかなり低い。a と b は Fe % が幾分高いが、スケールの付着量は少なく、まだら状にしか付いていなかった。また、c の事例には多量の Fe 分が付いており、潰食痕もほとんどそれによって覆われていたが、平滑部の下層に黒色を呈するスケールが存在していたことから、この Fe 分の多くは抜管前1カ月間にわたって実施された鉄イオン注入によって付着したものであつて、それより前、すなわち潰食現象が生じていた當時

のスケールは、Mn 分のみ高かったものとみなされた。

したがつてここにとりあげた31件の事例内では、スケール中の Fe 分は 10% 以下であつて、その範囲内において、スケール中の Fe 分濃度と異常潰食の発生の有無との間には、関係がないもののようにみなされた。

3.4 分析要因

異常潰食発生の要因として塩素処理: あり、なしおよびスケール中の Mn: あり、なし(あり: Mn 約 5% 以上、なし: Mn 約 1% 以下)をとりあげ、異常潰食発生の件数を整理してみると Table 3 のようになる。この値を用いて要因分析を行ない、その結果を Fig. 5 に示した。

Table 3 Interrelationship between malignant impingement attack, formation of manganese rich film and chlorination. (Following figures represent the number of cases where no injection of ferrous ion was made.)*

	Malignant impingement attack	Not occurred		Occured	
		Poor	Rich	Poor	Rich
Chlorination	Mn in film **				
	None	4	2	0	0
Conducted	9	0	0	16	

* Based on inspection record of condenser tubes used in power plants

** Poor = Less than 1%

Rich = More than 5%

これらの結果からつぎのことことがわかつた。

(1) 異常潰食と塩素処理の関係: 異常潰食は塩素処理なしのものには全く生じていない。塩素処理ありのもの多く(64%)に生じているが、すべてに生じているわけではない。

(2) 異常潰食とスケール中の Mn の関係: 異常潰食は Mn なしのものには全く生じていない。Mn ありのものの大半(89%)に生じているが、すべてに生じているわけではない。

(3) 塩素処理とスケール中の Mn の関係: 塩素処理なしのものには Mn ありのものが少なく(33%), 塩素処理ありのものには Mn ありのものが多い(64%)。

(4) 異常潰食と塩素処理×Mn の相互関係: 異常潰食は、塩素処理と富 Mn スケールがともにありの場合に限つて 100% 生じている。そしてその他の場合、すなわち塩素処理のみあり、Mn のみあり、または塩素処理も Mn もともになしの場合には全く生じていない。

すなわち異常潰食の発生に関して、塩素処理と富マンガンスケールの形成はどちらも必要な条件であったが、どちらか一方だけが満たされているときは十分な条件となり得ず、両者がともに存在することが必要かつ十分な条件であったとみなすことができる。

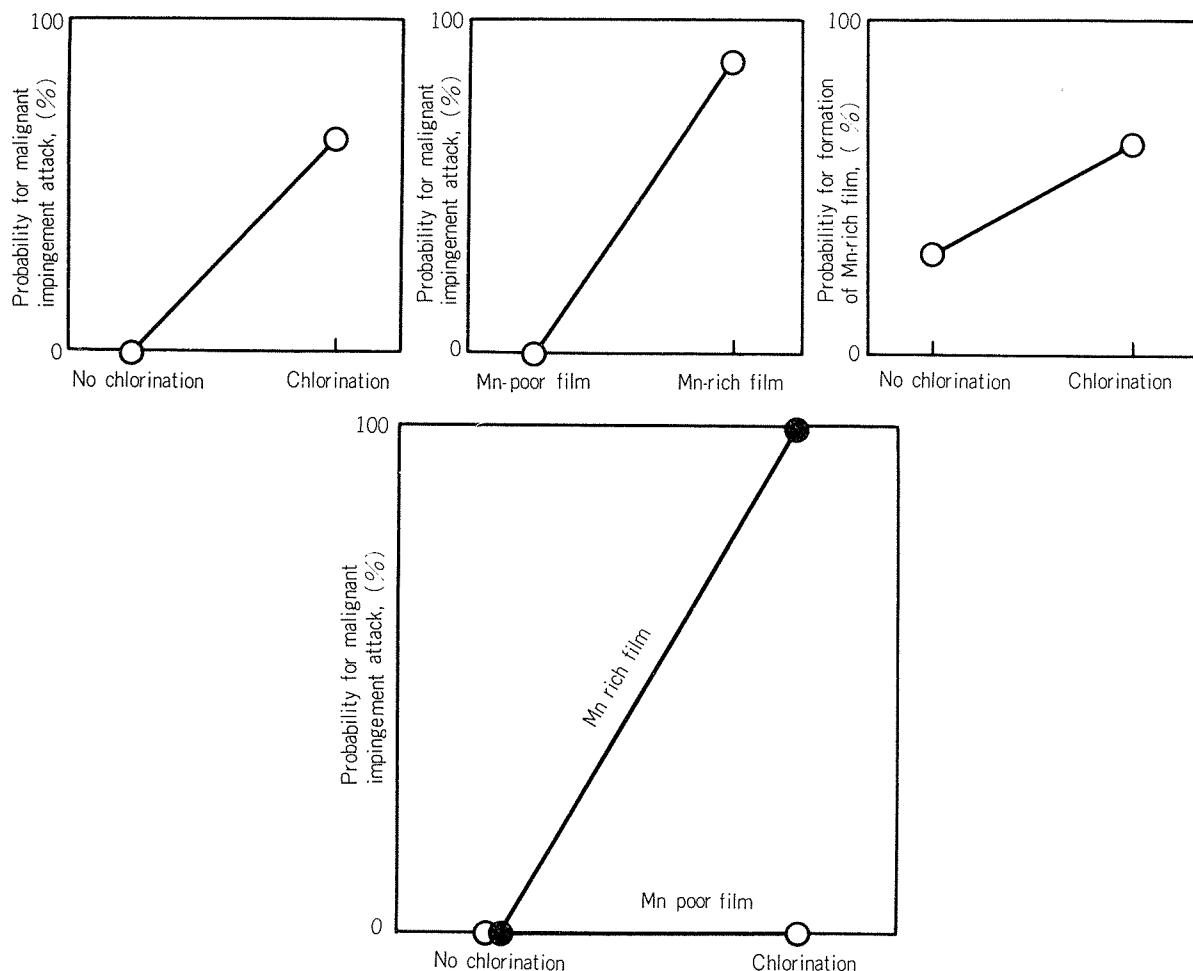


Fig. 5 Statistical analysis on relation between malignant impingement attack and associated factors.

4. 考察

異常潰食発生管の内面にみられる富マンガンスケールの主たる物質は、その色調や化学的性質からみて、 MnO_2 または Mn_2O_3 等のマンガン酸化物であろうと思われる。

海水中のマンガンは、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} または Mn^{3+} のいずれかであるとみられているが、 Mn^{2+} 以外は溶解度が極めて小さいので、 MnO_2 または Mn_2O_3 のごとき不溶性酸化物として海底に沈殿する傾向を有しているものと考えられる。したがって復水器管の内面に付着する酸化マンガンは主として海水中の Mn^{2+} が Mn^{4+} または Mn^{3+} に酸化されて生じたものか、または海底の MnO_2 などが波浪などによって浮遊し、水中に漂っているものと考えられる。

清浄な海水中に含まれるマンガンの量は 0.002ppm 程度の極めて微量なものであるとされている³⁾が、海水が汚染し、いわゆる赤汐の状態になったときは、海底に沈殿している MnO_2 などが Mn^{2+} に還元されて、海水中に溶出してくることが知られている⁴⁾。このことは Fig. 6 に示した Mn-H₂O 系の pH-電位図⁵⁾ からも推定することができ

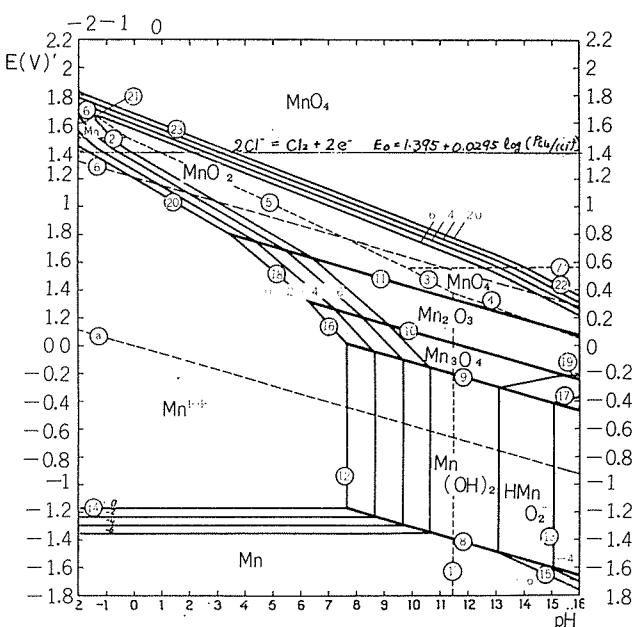


Fig. 6 Potential-pH equilibrium diagram for the system manganese-water, at 25°C.⁵⁾

る。すなわち Fig. 6 によると、海水の可能電位領域 (pH8 付近で約-0.4~+0.7V) 内におけるマンガン (10^{-6} モル以下) の安定な状態は、海水の酸化還元電位の高い方から低い方へ向かって、順に MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn^{2+} となっている。そこで海水が清浄で十分な溶存酸素を含んだ状態のときには、酸化還元電位が高いから、マンガン分は MnO_2 などの不溶性酸化物として海底に沈殿する傾向を持つことになるが、赤汐時のように海水が多量の有機物を含み、溶存酸素が減るような状態となった場合には、酸化還元電位が低下し、その結果海底の MnO_2 などが Mn^{2+} に還元されて、海水中に溶出してくることが可能とみなされる。Fig. 7 は貯水池での深さ方向に対する水質分布の測定

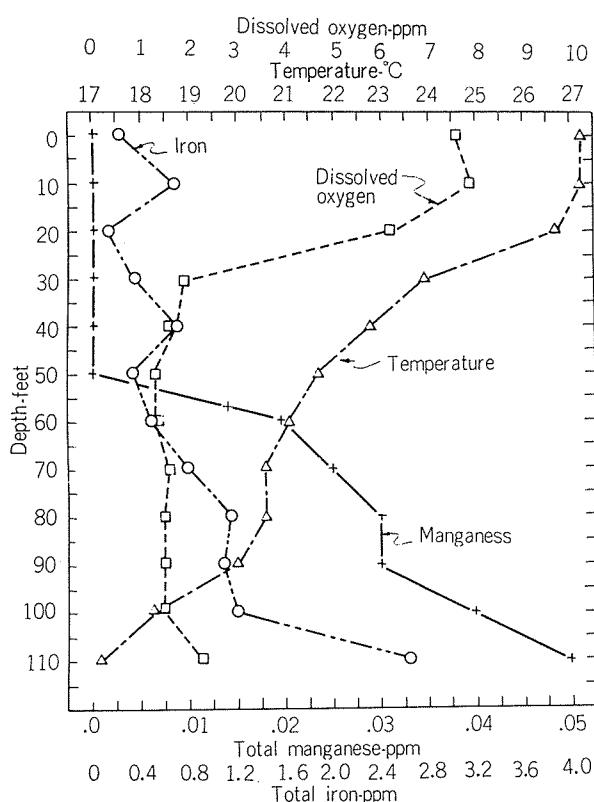


Fig. 7 Redistribution of water quality parameters under stratified conditions at Allatoona Reservoirs.⁶⁾

例⁶⁾ であるが、溶存酸素の多い所（表層部）では、Mn 分はほとんど存在しないが、溶存酸素の少ない所（下層部）では Mn 分が増大していることを明瞭に示している。また水田土壤に水を加えて密閉容器内で 35°C に保存した場合、4 日以内程度でまず水中の溶存酸素が消費されて酸化還元電位が急激に低下し、それに追随して Mn^{2+} が急激に溶出してくることも認められている⁷⁾。

上記のことなどから、赤汐現象とか海底汚泥の攪拌などが生じたときには、海水中に常時よりも多くの Mn^{2+} や MnO_2 などが混じってくることは十分考えられることである。

Mn^{2+} は強い酸化剤の作用によって酸化されると、 MnO_2 などのコロイドを形成し、それが漸次粗粒子へと発達していくが、この生成初期のコロイドは負のカポテンシャルを有するので、銅合金表面の Cu_2O (正のカポテンシャルを有する) の上に付着する。したがって赤汐時などに塩素処理を行なえば、常時よりも多く溶出していった Mn^{2+} は、塩素の強力な酸化作用によって酸化され、 MnO_2 などの酸化物となってコロイドを形成し、マンガンに富んだスケールを復水器管の内面に形成するに至る、という考えが成立する。この考えは野世渓らのテスト結果⁸⁾ によっても裏付けられている。 $(\text{Mn}^{2+}$ 添加海水に塩素処理を行なった場合のみ管内面に富マンガンスケールが形成して塩素処理なしでは富マンガンスケールの形成がみられなかった)。本報の事例分析において、富マンガンスケールを有する例が塩素処理ありの方に高い比率で認められたことも、この考え方の妥当性を示すものと思われる。

しかし本報において塩素処理なしの場合にも、少數ながら富マンガンスケールを有する事例が見出されたことも見逃がせない事実である。この場合の富マンガンスケールの形成機構については、今のところはっきりしておらず、例えば(1) 海底から溶出した Mn^{2+} が、表層の方で長時間溶存酸素に曝されることによって、除々に酸化され酸化物コロイドとなった段階で冷却水へ混じってきた。(2) 海底泥土の攪拌によって浮上してきた酸化マンガン粒子が管内面へ沈着した。(3) 河川水などによって運び込まれたマンガン化合物が管内面へ付着した、などのことが想定されるに過ぎない。またスケール中のマンガン分が塩素処理によって生じたそれと同じ形態の化合物であるか否かについても、よくわかっていない。

酸化マンガンを含む皮膜は、陰極復極作用すなわち腐食電池の陰極反応を促進する作用があることが指摘されている⁹⁾。そのために、この皮膜に擦傷や自然剥離等による部分的な損傷部が生ずれば、その部分に優先的な陽極反応（溶解すなわち腐食、潰食）が生じやすくなることがあるであろう。一方、塩素の強力な酸化作用も、また、復水器管の腐食反応を助長する働きをなすことも考えられる。本報の要因分析結果からみると、この両者の腐食促進作用は、どちらも単独では異常潰食を発生せしめるほどの強力なものではなく、両者の作用が合併したとき、はじめて異常潰食を生ぜしめるに十分な作用力に達するものと考えることができる。このような考えは断定的なものではなく、例え塩素の作用で生じる富マンガンスケールと塩素なしの条件下で生じることのある富マンガンスケールとは、その構造や電気化学的性質が本質的に異なっていて、前者のみその電気化学的特性（陰極復極作用）によって、仮に塩素の腐食促進作用の助けがなくても、異常潰食を生ぜしめる性質があるのではないか、との考え方も否定はできない。

また、塩素の作用については、その濃度が更に高くなつた場合には、必ずしも富マンガンスケールの形成が伴わなくて、異常潰食の発生をもたらす場合がありうることも考えられている。船舶の復水器において経験された事例によると、発電所の実績とは異なつて、その復水器管の内面に富マンガンスケールが全く認められないにもかかわらず、著しい異常潰食による漏洩事故を生じたものが少なからずみられている。英國の某石油会社の報告によると、同社の持ち船のうち復水器管に著しい潰食事故のあったもの5隻は、いずれも海水電解方式によって塩素処理を行なっていたものであり（内1例は鉄イオンも注入）、塩素処理を行なっていない船には事故が皆無であつて、塩素処理との関係が極めて大きいと述べている。一般に船舶における冷却水の塩素処理は、出口残留塩素0.2～0.3あるいは0.5ppm連続という例が多く、発電所の場合より濃度水準が高い傾向にある。著者らが調査した船用復水器におけるアルミニウム黄銅管の異常潰食事故例の場合も、出口残留塩素0.3～0.5ppmで連続処理がなされており、管内面に富マンガンスケールはみられなかつた。このように塩素処理濃度の高いことが、発電所復水器管の場合と異なつて、富マンガスケールなしでも異常潰食が生じた主な原因ではないかとも思われないことはないである。

本稿においては特にふれなかつたが、すでによく知られた事実として異常潰食は、鉄イオンの注入、例えば $1\text{ ppm Fe}^{2+} \times 1\text{ 時間}/\text{日}$ によって抑制されることが明らかである。このことは、冷却海水中のマンガン富化と塩素処理とによって管内面に富マンガンスケールが形成される傾向があるときに、鉄イオン注入がなされていたとすれば、それによって生成する水酸化鉄(FeOOH)のコロイドもマンガン酸化物のコロイドと同様に負の ζ ポテンシャルを有するため、両コロイド間に競合関係が生じ、その結果水酸化鉄の付着の方が優先して、マンガン酸化物の付着が阻止されることのためと考えられる。塩素処理条件下のアルミニウム黄銅復水器管の多くの事例にとって、鉄イオンの注入が必要不可欠であると経験的にされてきたのは、水酸化鉄粒子(γ -FeOOHとされている)の付着作用によつてマンガン酸化物皮膜の形成が阻止されたことが、最も重要な点であったと考えられる。

5. ま と め

(1) 東京電力㈱、中部電力㈱、関西電力㈱三社管内発電所の88復水器を代表にとって、過去18年間の漏洩事故の実績を調査した結果、ここ数年間における漏洩管の年間発生率は、使用管1万本当たり0.2～0.6本となっており、かって漏洩管多発当時(昭和34～39年)における12～39本/1万

本年に比して著しく小さくなっていることがわかつた。

(2) わざかな比率で生じている最近の漏洩事故は、ほとんどが流入異物の管内詰まりに起因した局部潰食によるものである。したがつて異物流入防止策の強化(例えはスクリーン設備の効果増強等)を図れば、漏洩事故は一層減じ得ると思われる。

(3) 昭和30年代の漏洩事故多発の原因是、清浄海水による異常潰食と汚染海水による腐食によるものであった。前者は鉄イオン注入により、後者はAPブロンズ管等の採用により、ともにはぼ解消したものとみなしうる。

(4) 以上の調査結果から、清浄海水を冷却水とするアルミニウム黄銅復水器管にとって最も重大な問題は、鉄イオン無注入下における異常潰食の問題であるとみなされる。

(5) 全国各地発電所の鉄イオン無注入下における復水器管の過去の調査事例31件のデータを用いて、異常潰食に関する要因分析を行なつた結果、塩素処理の実施と管内面への富マンガスケールの付着が共存した場合に限つて、異常潰食が生じていたことが明らかとなつた。

(6) また富マンガスケールの生成は、塩素処理が実施されていた場合に多く現われていた。塩素処理がなされていなかつたものの中にも、富マンガスケールを有するものが少數みられたが、この場合には異常潰食が生じていなかつた。

(7) 異常潰食発生管の内面にみられる富マンガスケールの形成は、主として赤潮時等に冷却海水中にマンガニオンが増大し、それが塩素処理によって酸化され、マンガニ酸化物となって付着することによるものであろうと考察された。

(8) 以上の結果から、清浄海水を冷却水とするアルミニウム黄銅復水器管の異常潰食とそれを支配する因子の関係は、Table 4 のように要約されうると考えられる。

したがつて、将来もし環境保全の問題から冷却水への鉄イオン注入が撤廃されたとしても、同時に塩素処理も廃止されるのであれば、かって経験したような異常潰食による重大な損傷は生じないと見通しが得られるものとみなさ

Table 4 Summary on the relation in malignant impingement attack and its factors.

Factors			Results	
Ferrous ion injection	Chlorination	Increase of Mn in sea water; (mainly "red tide")	Formation of Mn-rich film	Occurrence of malignant impingement attack
no	no	no	no	no
		yes	no, yes	no
	yes	no	no	no
		yes	yes	yes
yes	no, yes	no, yes	no	no

れる。

最後に、本研究の実施にあたって、数多くの貴重な実績記録や情報のご提供をいただいた各電力会社の火力部、技術研究所および発電所の関係者各位に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 佐藤史郎 : 火力原子力発電, 24 (1973), 1145.
- 2) 小崎正秀, 大津武通 : 住友金属, 22 (1954), 192.
- 3) 例えば服部明彦 : 海洋生化学, 東海大学出版会 (1973), 34.
- 4) R. Gasparini : Private Communication
- 5) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd. (1966), 290.
- 6) F. Parker : *Thermal Pollution*, (1969), IV-13.
- 7) 服部明彦編 : 海洋生化学, (1973), 129.
- 8) 佐藤史郎, 野世渕精, 安藤秀一, 山口謙, 恩田勝弘 : 住友軽金属技報, 15 (1974), 11.
- 9) H.S. Campbell : *Corrosion of Metals in the Water Supply Ind.*, British Non Ferrous Metals Research Ass., Miscellaneous Publication 544, (1968).

微量の銅を含む溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金の 応力腐食割れと機械的性質

馬 場 義 雄
高 島 章

住友軽金属工業株式会社

微量の銅を含む溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れと機械的性質*

馬場 義雄** 高島 章***

Stress Corrosion Cracking and Mechanical Properties of Weldable Al-Zn-Mg Alloys Containing Small Amounts of Copper*

by Yoshio Baba and Akira Takashima

Experiments were carried out to study the influence of small amounts of copper on stress corrosion cracking and mechanical properties of Al-4~5% Zn-1~2%Mg base alloys, and also to develop new weldable alloys more resistant to stress corrosion cracking in short transverse than commercial Al-Zn-Mg alloys.

The results obtained are as follows :

The addition of 0.15%Cu increases strongly the resistance to stress corrosion cracking in short transverse of Al-Zn-Mg alloys containing small amounts of chromium, manganese and zirconium.

Hot-wokability, aging properties and mecanical properties of the alloys are hardly influenced by the addition of 0.15%Cu.

Newly developed Al-Zn-Mg alloys containing 0.15%Cu, Sumitomo ZK47 as extrusions and Sumitomo ZK141 as rolled products, have been widely used in welded constructions.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金は鉄道車両をはじめとする各種輸送構造物に多くの実績を残しているが、本系合金は溶接部近傍の露出された板端部で端面割れ（応力腐食割れの一種）が生じやすい懸念がある。一般に、この系合金の耐応力腐食割れ性の改善には微量のクロム、マンガン、ジルコニウムあるいは銅の添加が有効であることが知られているが、とくに肉厚方向 (Short Transverse) のそれに対しては銅の添加がクロム、マンガン、ジルコニウムにくらべてより効果的と思われる¹⁾⁻³⁾。

しかしながら、これまで銅の添加は本系合金の溶接性や押出性を劣下させると考えられており、AA7004 合金では 0.05%以下、AA7005 合金では 0.10%以下と規定され、また JIS A7NO1 合金では一応規格値としては 0.25%まで許容されているとはいいうものの、実際にはほとんど添加されていない。しかしこまでの微量の銅添加の影響に関する研究結果を定量的にくわしく検討してみると必ずしも一致した見解が得られているとは限らない⁴⁾⁻⁹⁾。むしろ、クロム、マンガン、ジルコニウムあるいはチタンと共に存した場合に

は、銅の添加量が 0.2 %程度以下ならば、溶接性¹⁰⁾あるいは押出性¹¹⁾にとくに悪い影響を与えることなく耐応力腐食割れ防止の効果のみが期待される。

本報では、微量の銅を含む溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ性を中心に、当社で開発した実用三元合金、ZK47 および ZK141 の諸性能を調査し、その結果をとりまとめた。

2. 三元合金板の肉厚方向の応力腐食割れ性におよぼす微量の銅の影響

2.1 試 料

本実験に用いた材料は、Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.2%Cr-0.07%Ti-0.14%Zr 合金に銅を添加しないもの、および 0.15 %添加したものについて工業的規模で 300mm 厚×1000mm巾に造塊した半連続鋳塊を、470°C×8hr 均質化処理後熱間圧延温度 440°Cで、厚さ 20mm ならびに 32mm に圧延した。調質は T4 (熱延終了温度より空冷後常温時効時間 30 日)、T6 (熱延後 470°C×1hr W.Q→100°C×3hr→150×10hr)、T7 (470°C×1hr W.Q→100°C×3hr→170°C×4hr) とした。この試料の化学成分は Table 1 に、機械的性質は Table 2 にそれぞれ示す。

* 軽金属学会第48回春季大会（昭和50年6月）に一部発表

** 技術研究所 工学博士

*** 技術管理部

Table 1 Chemical compositions of test materials. (wt. %)

Materials	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr
A	0.01	0.05	0.21	0.38	1.55	4.2	0.20	0.08	0.14
B	0.15	0.04	0.20	0.36	1.60	4.2	0.18	0.07	0.15
JIS 7N01	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30

Table 2 Mechanical properties of test materials

T.M.	A (Cu 0.01)			B (Cu 0.15)		
	Y.S. kg/mm ²	T.S. kg/mm ²	Elong. %	Y.S. kg/mm ²	T.S. kg/mm ²	Elong. %
T4	22	37	16	21	36	16
T6	40	46	15	39	46	16
T7	36	42	15	35	41	15

2.2 実験方法

応力腐食割れ試験は、Fig. 1 に示したように各厚板の中心から C リングを採取し、応力負荷部にストレンゲージ（新興通信工業株製 M102 ゲージ）をはりつけ、所定の応

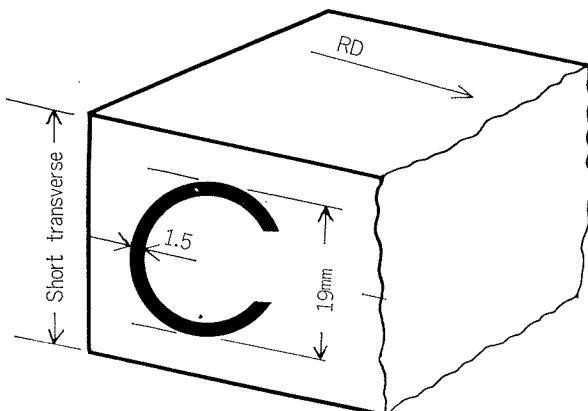


Fig. 1 C-ring specimen

力をかけた。腐食雰囲気は、促進液と大気暴露の両方法でおこなった。促進試験の条件は、溶液 1000ml 中に無水クロム酸 36g、重クロム酸カリ 30g、食塩 3g、残部は水で、この溶液を沸騰せしめた中へ試料を浸漬し、30分間煮沸して割れの発生有無を確認した。大気暴露試験の条件は、名古屋市港区の当社地内（工業地帯）に試料を暴露し、1 日 2 回、目視あるいは 10 倍ルーペで観察して割れ発生の有無を確認した。

割れ程度の評価方法としては、目視などで割れが認められた直後にネジを外して無負荷状態にし、クラックの進行方向に直角な断面を顕微鏡で調べて、C リングの全肉厚と割れ深さの比を求めた。評価基準を Table 3 に示した。

2.3 実験結果

Table 4 に示したのは、20mm 厚板の T4 处理材の促進法による応力腐食割れ試験結果である。負荷応力 7kg/mm²、10kg/mm²、13kg/mm² の 3 水準でおこなったが、銅 0.15%

Table 3 A,B,C,D および E は割れ長さの相対的評価値である。

Grade	Mark	Crack length (mm)	Crack length Ring thickness × 100
A	○	0 (Pitting)	0 %
B	◐	0.15	10
C	◑	0.40	27
D	●	0.75	50
E	●	1.5	100

Table 4 相対的耐応力腐食割れ性を示す Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.20%Cr-0.07%Ti-0.14%Zr 合金 T4 板 (加速 S.C.C. 試験)

T.M.	Stress(kg/mm ²)	7	10	13
A (Cu 0.01)	○	●	●	●
B (Cu 0.15)	○	○	○	○

を含む B 合金は割れを起こしていないが、銅を含まない A 合金は 10kg/mm² の応力で割れが生じた。

Table 5 は同じ実験を T6 处理材についておこなったも

Table 5 相対的耐応力腐食割れ性を示す Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.20%Cr-0.07%Ti-0.14%Zr 合金 T6 板 (加速 S.C.C. 試験)

T.M.	Thickness (mm)	Stress(kg/mm ²)	10	15	20
			20	32	20
A (Cu 0.01)	20	○	●	●	●
	32	○	●	●	●
B (Cu 0.15)	20	○	○	◐	●
	32	○	○	◐	●

のであるが、A、B両合金間には差が認められ、微量の銅を含む合金の方が、耐応力腐食割れ性はすぐれている。

Table 6 Relative resistance to stress-corrosion cracking of Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.20%Cr-0.07%Ti-0.14%Zr alloys T7 plate. (Accelerated S.C.C. test)

T.M Thickness (mm)	Stress (kg/mm ²)	10	15	20
A (Cu ¹ 0.01)	20	○	○	○
	32	○	○	○
B (Cu 0.15)	20	○	○	○
	32	○	○	○

Table 6 に示したのは、T7 处理材の結果である。この場合も微量の銅添加の効果が認められるが、同時に T7 处理による効果も大きいため、B 合金では、負荷応力 15kg/mm^2 までは問題がない。**Fig. 2** に示したのは、Table 5 で試験した試料の割れ状況をダイマークで確認したものおよび代表的な断面組織写真である。

一方、このような促進法による応力腐食割れ試験結果に対して、大気暴露による応力腐食割れ試験はどのような結果をもたらすであろうか。その関係をあきらかにするため、20mm 厚板の T6, T7 处理材について大気暴露試験をおこなった。負荷応力は $10, 15, 20\text{kg/mm}^2$ の 3 水準とし、昭和49年8月より試験を開始した。現在(50年10月)まだ継続中であるが、これまでの状況は、**Fig. 3** および**Fig. 4** に示すように、T6 处理材の場合、A 合金では負

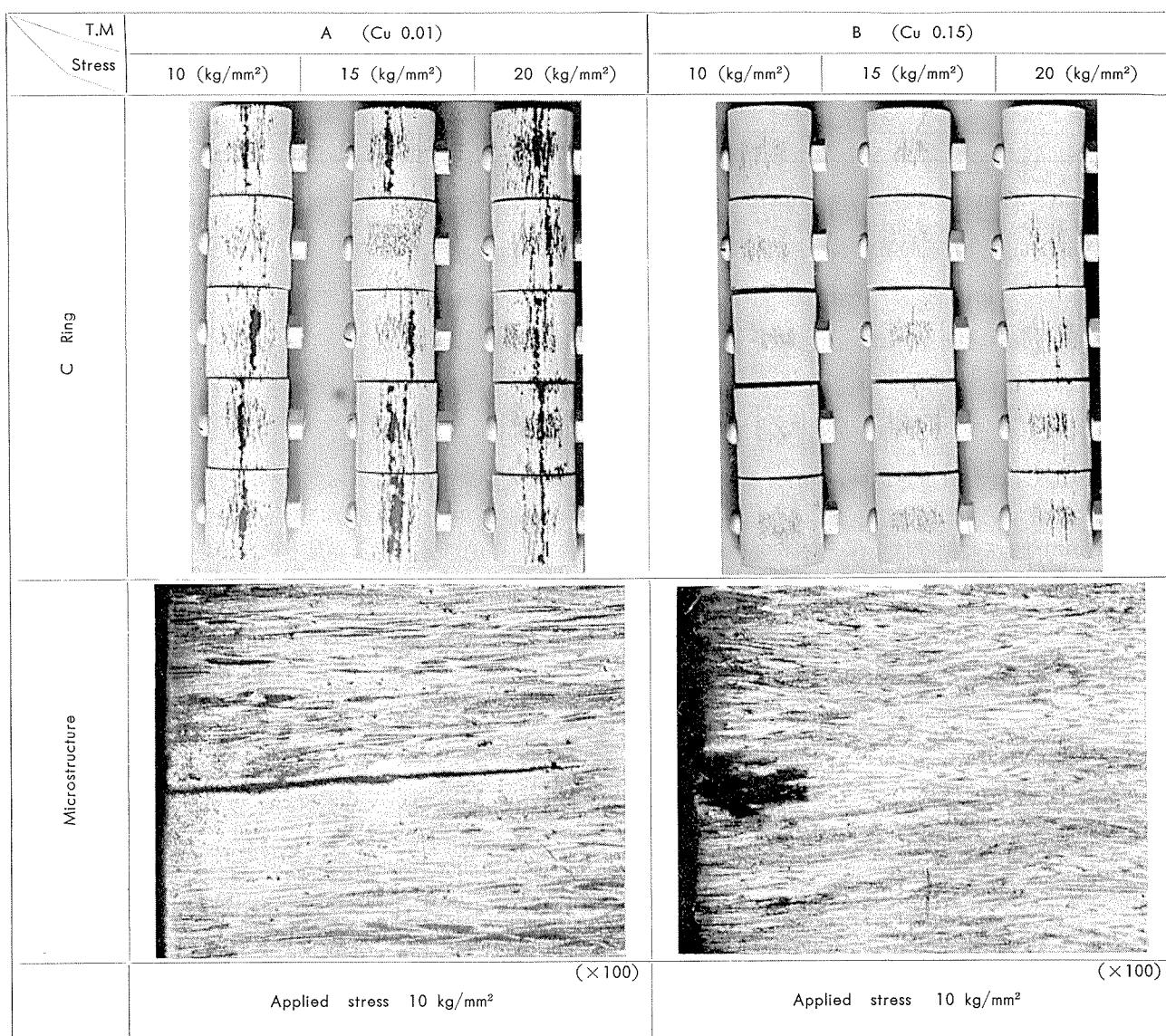


Fig. 2 Appearance of short transverse test pieces from Al-4.3% Zn-1.6% Mg-0.35% Mn-0.20% Cr-0.07% Ti-0.14% Zr-Cu alloys after the accelerated S.C.C. test for 0.5 hr and microstructures of cross section. (T6plate)

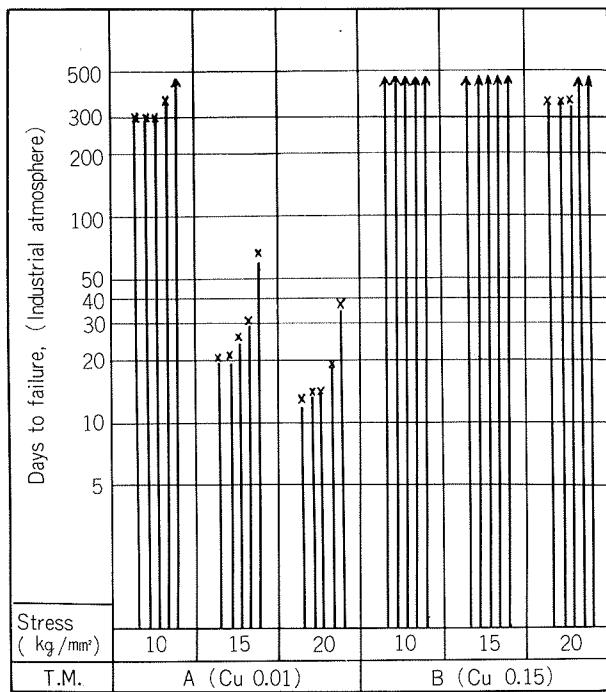


Fig. 3 Relative resistance to stress corrosion cracking of Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.20%Cr-0.07%Ti-0.14%Zr-Cu alloys. (T6 plate)

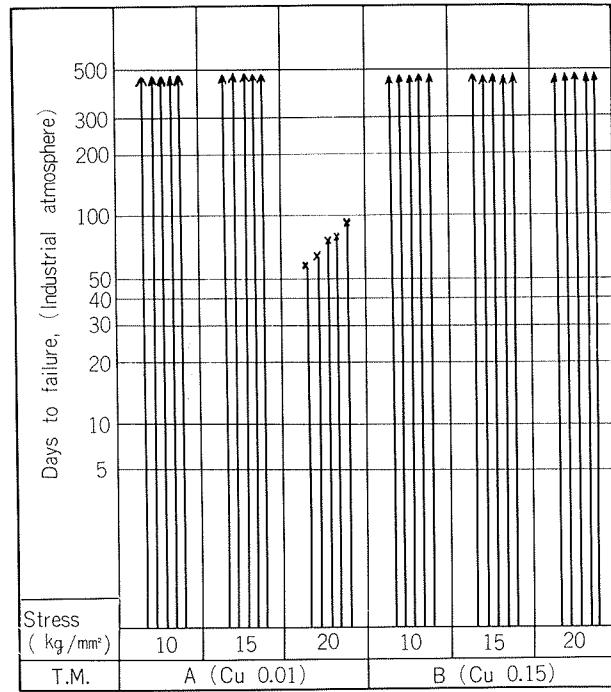


Fig. 4 Relative resistance to stress corrosion cracking of Al-4.3%Zn-1.6%Mg-0.35%Mn-0.20%Cr-0.07%Zr-Cu alloys (T7 plate)

荷応力 10kg/mm² でも割れが生じている。微量の銅を添加したB合金では負荷応力 20kg/mm² で割れが発生はじめたが、負荷応力 15kg/mm² 以下では約 450 日間経過するも割れは生じていない。T7 处理材の場合も A, B 両合金間に差は認められ、T6 处理材と同じような傾向を示すが、一般に寿命は伸びる傾向にある。A 合金では、負荷応力 15kg/mm² までは問題はないが、20kg/mm² では約 60~90 日の間で割れを生じている。B 合金ではまだ割れ

を生じていない。

以上述べたように、同じ応力水準で試験しても、促進腐食試験と大気暴露試験とでは、割れ発生時期に大きな差が認められる。Table 7 に示したのは、二つの試験方法で得られた結果の比較である。しかし何れの方法にせよ、今回の実験結果よりあきらかになったことは、溶接割れを起さない範囲で添加せる微量の銅 (0.15%) が、肉厚方向の耐応力腐食割れ性を著しく改良したことである。

Table 7 Comparison of the probability of stress corrosion failure of short-transverse specimens in two environments.

Design.	Cu (%)	Accelerated S.S.C test			Industrial atmosphere		
		CrO ₃	36gr	1000 ml aqua.	S 49. 8 ~ S 50. 10		
		K ₂ Cr ₂ O ₇	30gr				
T6	0.01 (A)	50	%	100 %	100 %	300 ~ 450 days	20 ~ 60 days
	0.15 (B)	0		10	50	>450	>450
T7	0.01 (A)	0		30	50	>450	>450
	0.15 (B)	0		0	10	>450	>450

3. 微量の銅を含む実用三元合金の諸性能

3.1 押出材について

Al-Zn-Mg 系合金の押出性は主としてマグネシウム量により影響を受けるので押出用合金としては JIS A7 No1

合金の成分範囲内で出来るだけマグネシウム量を少くした。銅を 0.15 % 程添加した合金の押出性は AA7004 および AA7005 合金とほぼ同程度で、とくに銅添加による押出性の低下は認められなかった。

Table 8 Effects of homogenizing temperature on the tensile properties and microstructures of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy

Heat treatment			(A) (B) → 450°C × 1 hr A.C → 2 day Natural aging → 100°C × 3 hr A.C → 170°C × 4 hr A.C			(B) 500°C Extrusion → 2 day Natural aging → 100°C × 3 hr A.C → 170°C × 4 hr A.C			* 1 Structure (B)	
Soaking	Extrusion	Position	Y.S. (kg/mm²)	T.S. (kg/mm²)	Elong. (%)	Y.S. (kg/mm²)	T.S. (kg/mm²)	Elong. (%)	Sur face	Center
465°C × 8 hr	500°C	Head	38.0	43.0	11	37.4	42.5	10		
		Middle	37.7	42.8	11	37.8	42.5	11		
		Tail	35.4	40.2	12	35.2	40.2	12		
560°C × 8 hr	500°C	Head	36.9	42.0	11	37.3	42.4	11		
		Middle	36.0	40.7	12	35.2	40.0	12		
		Tail	30.7	35.8	14	31.5	36.2	15		



Recrystallization (fine)
" (growth)

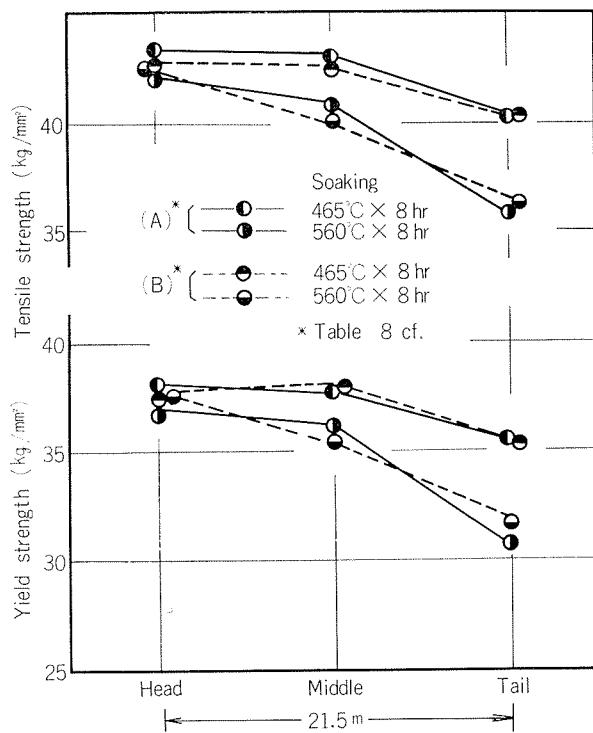
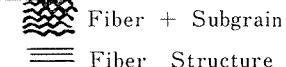


Fig. 5 Effect of homogenizing on the tensile properties of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy. (T5 extrusion)

3.1.1 均質化熱処理の影響

均質化熱処理条件が、三元合金の耐応力腐食割れ性や機械的性質を左右する程の大きな影響をおよぼすことはよく知られている¹²⁾。本実験に用いた実用合金についても、この影響を調べるため、Al-4.7% Zn-1.2% Mg-0.3% Mn-0.17% Zr-0.06% Cr-0.15% Cu 合金を工業的規模の半連続铸造法で、直径 8" の押出用鉄塊とし、一つは均質化熱処理を 465°C × 8hr で、一つは 560°C × 8hr でそれぞれおこない、500°C で H 型押出材（断面面積 460mm²）に押出した。押出後の熱処理は、(A) が 500°C 押出し空冷後、改めて 450°C × 1Hr A.C → 2 日間常温時効後 100°C × 3hr A.C → 170°C × 4hr A.C、(B) が 500°C 押出後空冷 → 7 日間常温時効後 100°C × 3hr A.C → 170°C × 4 hr A.C の 2通りとした。この状態で得られた機械的性質ならびに断面組織は、Table 8, Fig. 5 に示すように、465°C × 8hr の均質化熱処理材に較べて、560°C × 8hr の均質化熱処理材は、機械的性質が低く特に押出材全長 21.5m の中央部から尾部にかけて大きく低下しているのが認められる。これは、高温の均質化熱処理によって遷移金属系不溶性化合物の再固溶（均質化熱処理過程で一旦全面均一析出したものが高温になるにつれ再固溶）あるいは凝集粗大化

により、押出材の再結晶を促進せしめ、押出材の強力な繊維組織を破壊して強度低下を招いたものと考えられる。これは、Table 8 に示した組織調査結果によつてもあきらかである。すなわち、560°C 均質化熱処理材では、押出尾部において全肉厚が粗大な再結晶組織によって占められており、465°C 均質化熱処理材に較べて引張強さ、耐力とも約 4kg/mm² 程度低下している。この現象は、微量銅を含まない従来合金と同じであり、したがつて、適当な均質化熱処理条件の選定が必要である。

3.1.2 焼入感受性

Al-Zn-Mg 系合金は、溶体化処理温度からの焼入速度(冷却速度)が多少遅くとも、平衡相からの析出は少なく、非常に焼入性はよいとされている。つまり焼入感受性が鈍い合金である。しかしこの系統の合金に多量の銅を添加すると焼入感受性が増大し、通常の空冷では冷却過程で平衡相の析出を促がし、したがつて強度が低下することが知られている。本実験のように微量の銅の添加はどの程度の強度低下が認められるかを調べた結果、Fig. 6 に示したよ

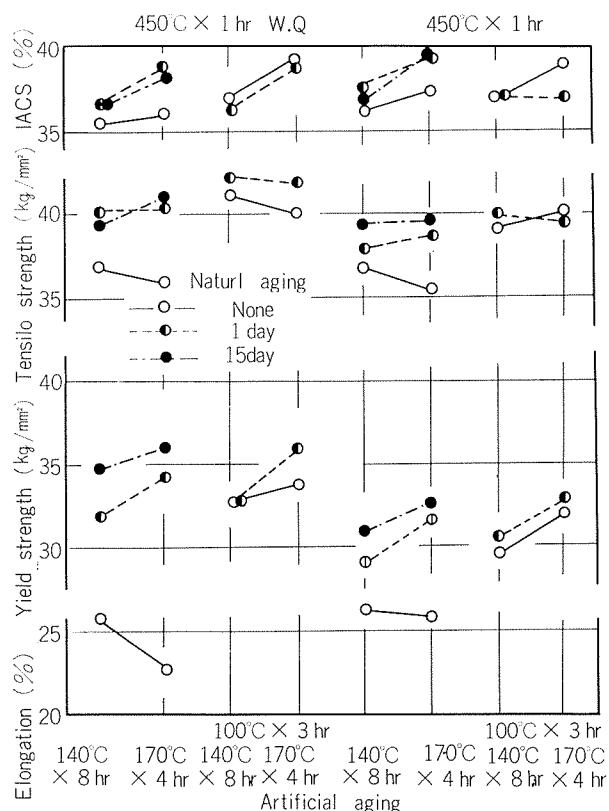


Fig. 6 Effects of quenching method and aging condition on the tensile properties and electrical conductivity of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy extrusion.

うに、従来合金とまったく変りがなく、水冷材と空冷材の強度差は、引張強さで約 2kg/mm²、耐力で約 3kg/mm² 程度の低下にすぎず、実用上問題のないことが確認された。

3.1.3 時効特性

本実験は、Al-4.7% Zn-1.2% Mg-0.3% Mn-0.17% Zr-0.06% Zr-0.15% Cu 合金を、工業的規模の半連続铸造法で、直径 8" の押出用鉄塊とし、465°C × 8hr の均質化熱処理後押出温度 460°C で 10mm t × 100mm w のシート・バーに押出した材料を用いておこなった。450°C × 1hr 保持で溶体化処理後の冷却条件を、水冷、強制空冷、自然空冷の 3 種類に変え、常温時効時間が引張強さ、耐力、電気伝導度におよぼす影響をみた。その結果を Fig. 7 に示した。常温時効時間の増加とともに、引張強さ、耐力はほ

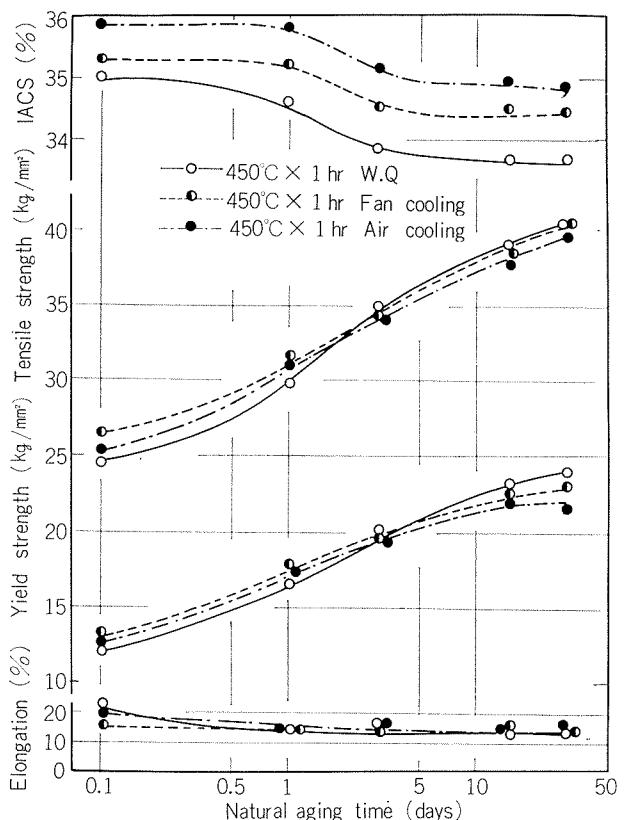


Fig. 7 Effect of natural aging on the tensile properties and electrical conductivity of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy extrusion.

ぼ連続的に上昇するが、電気伝導度は逆に低下する。しかも常温時効時間が 1 日を過ぎて 3 日に至る間に急激な変化が認められる。この電気伝導度の急激な変化はその後の人工時効処理によってさらに硬化する現象と密接な関係を有しているものと考えられる。これは、Fig. 8 および Fig. 9 に示す、人工時効処理後の機械的性質におよぼす常温時効時間の影響によりはっきりする。すなわち、溶体化処理後、常温時効をおこなわずに 140°C ならびに 170°C で人工時効処理を施した場合、引張強さ、耐力とも、1 ~ 10 日間の常温時効をおこなったものに較べて、引張強さで 4 ~ 6kg/km²、耐力で 9 ~ 10kg/mm² 低いのに対して、

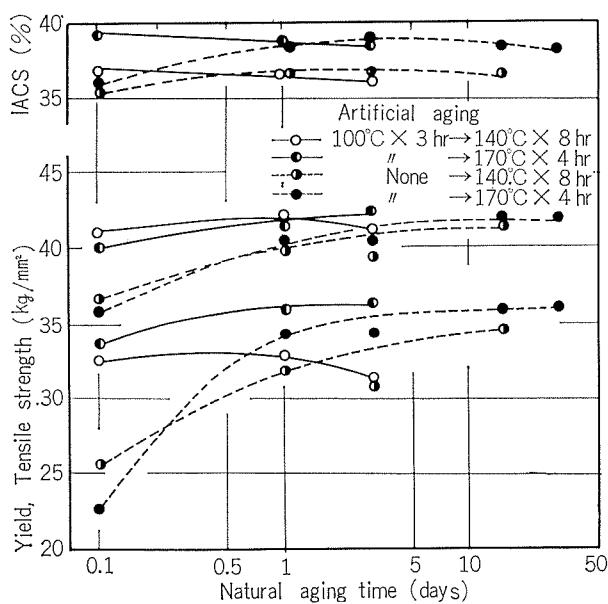


Fig. 8 Effects of aging time and temperature on the tensile properties of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy extrusion water-quenched from 450°C.

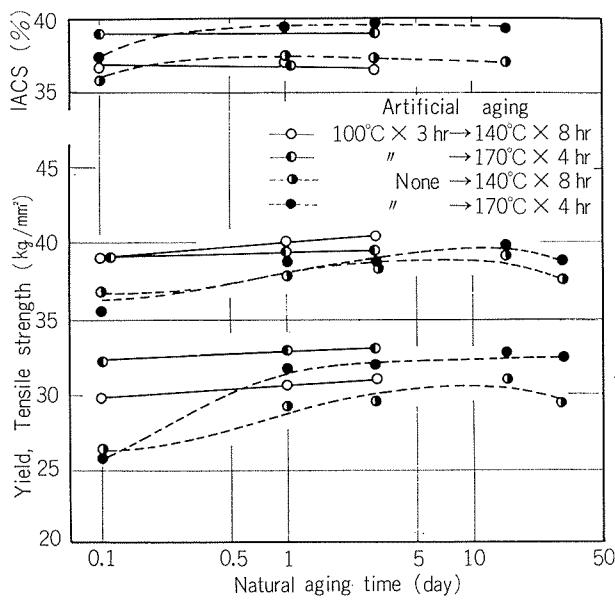


Fig. 9 Effects of aging time and temperature on the tensile properties of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15%Cu alloy extrusion air-cooled from 450°C.

140°C ならびに 170°C で人工時効処理する前に 100°C × 3 hr の予備時効処理をおこなうことによって、常温時効省略による強度低下が防止できる。これは同時に測定せる電気伝導度の経時変化を示す曲線によっても説明できる。高温時効処理前に予備時効をおこなった時の電気伝導度とほぼ等しい値を示すのは、予備時効処理をおこなわない場合には常温時効 3 日間経過後であり、100°C × 3 hr の予備

時効処理は、常温時効時間数日分に相当するものと云えよう。この現象は微量の銅を添加したからといって特に起るものではなく、従来の三元合金においても確認されている事実ではあるが、微量の銅を含まない同系の三元合金と比較して殆んど差は認められなかった。

3.1.4 人工時効処理条件と耐シヤー割れ性

3.1.3 項での実験に用いた材料のうち、均質熱処理温度が 465°C × 8 hr の押出形材を用いて、人工時効処理条件と耐シヤー割れの関係を調べた。適当な人工時効処理条件は、それ程機械的性質を下げることなく肉厚方向の耐応力腐食割れ性を改良することができる。ここでは各種条件で人工時効処理を変え、その時の機械的性質と耐シヤー割れ性を調べた。熱処理条件としては 500°C 押出自然空冷後、常温時効を 7 日間おこない、100°C × 3 hr の予備時効後各温度、時間で高温時効処理をおこない、機械的性質の測定と断面シヤー切断後クロム酸溶液の促進腐食によるシヤー割れ試験をおこなった。Fig. 10 に示したのは、人効時効条件と機械的性質の関係を示すもので、過時効領域に入るのは 150°C 以上であることがわかる。過度の過時効領域に入るのは 150°C 以上であることがわかる。過度の過時効によって、機械的性質の急激な低下を示すのは、170°C × 4 hr をすぎてからであり、この時の値は、最高強度を

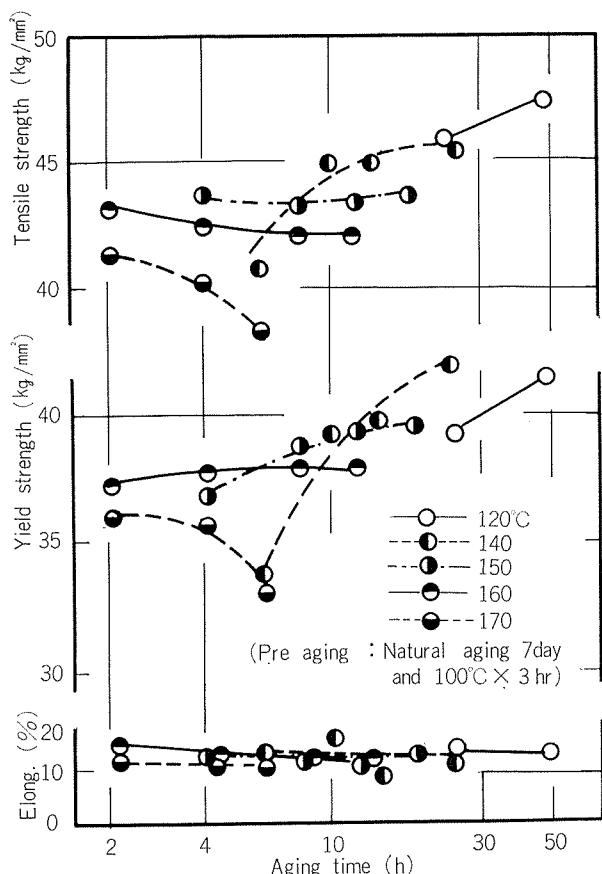


Fig. 10 Artificial aging characteristics of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.15%Cu alloy extrusion.

示す人工時効処理条件 $120^{\circ}\text{C} \times 48\text{hr}$ で得られる、引張強さ 47kg/mm^2 、耐力 41kg/mm^2 に対して、引張強さ 38kg/mm^2 、耐力 33kg/mm^2 と約 20% 前後の減少となっている。一方、耐シヤー割れ性については、Table 9 に示し

Table 9 Relation between stress corrosion cracking by shear cutting test and artificial aging condition of Al-4.7%Zn-1.2%Mg-0.3%Mn-0.17%Zr-0.06%Cr-0.15% Cu alloy.

Time(hr)	2	4	6	8	12	14	18	24	48
Temp(°C)									
120	—	—	—	—	—	—	—	1.0mm	1.7mm
140	—	—	0	—	—	2.0mm	—	0	—
150	—	0	—	0	0	—	0	—	—
160	0	0	—	0	0	—	—	—	—
170	0	0	0	—	—	—	—	—	—

Test specimens $17\text{mm}^w \times 7\text{mm}^t$

Pre-aging R.T $\times 7\text{days} \rightarrow 100^{\circ}\text{C} \times 3\text{hrs}$

たように、人工時効条件として高強度を示す $120 \sim 140^{\circ}\text{C} \times 10 \sim 48\text{hr}$ の範囲では、若干シヤー割れの発生が認められ、過時効領域で強度が低下し始める領域の $150 \sim 170^{\circ}\text{C}$ では、シヤー割れはまったく起こしていない。これらの結果より、実用合金において、シヤー切断をするような必要性があれば、その後に生ずる応力腐食割れ防止のために、かつできるだけ高い引張性能を確保するためには、溶体化処理後 2 日程度の常温時効と引き継ぎ実施する人工時効処理条件を $100^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr} \rightarrow 150 \sim 170^{\circ}\text{C} \times 4 \sim 20\text{hr}$ とすることが望ましいといえよう。

3.2 圧延材について

3.1 項において、押出材を用いて、実用上考慮すべき問題点を採りあげて個々の性能調査をおこない、微量の銅添加による副作用がないかどうかを詳細に検討した。その結果はすでに述べたように、微量の銅添加によって耐応力腐食割れ性を改良する効果はあっても、他の諸性能になんら悪影響を及ぼすことがないことを確認した。このため圧延材についても同様の結果が予想される。そこで本項では圧延材にだけ特に要求される問題点について対象を絞り、検討をおこなった次第である。

対象になる問題点としては、圧延材の場合、先ず仕上がり板厚の差に起因して、冷却速度の実質的な変化が機械的性質にどのように影響するかである。もっともこれは圧延材に限ったことではなく、すでに 3.1.2 項において、押出材について検討しているが、圧延材の場合は板厚の変動が大きいために質量効果についてはより慎重に処すべき問題かと考えるので対象としたわけである。次に組織に起因する問題がある。押出材では、いわゆる押出特性によって押

出材の尾部を除いては大体、繊維組織となり、したがって長手方向に応力を負荷した場合は最高の耐応力腐食割れ性を示すが、圧延材では一応、圧延方向に組織の流れが強調されるものの押出材にみられる程強い方向性を示さないのが普通である。このため、長手方向 (Longitudinal) 横方向 (Long-transverse) の耐応力腐食割れ性についても検討しておく必要があろう。このような問題について検討した。

3.2.1 板厚と機械的性質の関係

この実験に用いた試料は、化学成分として Al-4.5% Zn-1.7% Mg-0.35% Mn-0.16% Cr-0.17% Zr-0.05% Ti-0.15% Cu であり、JIS 7NO1 を満足するものである。半連続铸造法により、厚さ 300mm、巾 1000mm の断面を有する铸塊を作り、 $500^{\circ}\text{C} \times 8\text{hr}$ の均質化熱処理後熱間圧延温度 450°C で所定の厚さまで熱延し、その後適当な方法で急冷した。常温時効 3 日後 $100^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr} \rightarrow 150^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$ の人工時効処理後、圧延方向に対して直角の方向から引張試験片を採取して機械的性質を求めた結果、Fig. 11 に示すよう

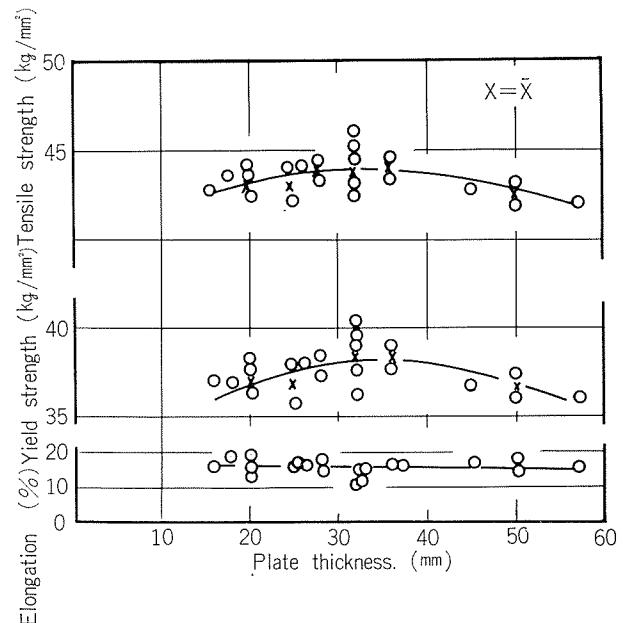


Fig. 11 Effect of thickness on the tensile properties of Al-4.5% Zn-1.7% Mg-0.35% Mn-0.16% Cr-0.17% Zr-0.05% Ti-0.15% Cu alloy. (T6 plate)

な結果を得た。これによると、圧延上りの板厚と機械的性質の関係は、板厚 32mm 位のところで最高強度を示し、これより板厚が薄くても、逆に厚くても強度が若干低下するような傾向を示す。板厚が厚くなるにつれての強度低下は、鍛練加工度が充分でなかったことに加えて冷却速度が下がったことを意味し、板厚が薄くなるにつれて同様わざかながら強度が下ったのは、加工度の増加に伴って再結晶しやすい状態になり部分的に再結晶したことによるもの

と考えられる。32mm厚の辺で最高の強度を示したのは、丁度この肉厚が、再結晶も起こらずかっそれ程冷却速度も下がらなかったことに起因しているものと考えられる。しかし本実験範囲では板厚16~57mmの範囲において、耐力で約2kg/mm²、引張強さでも約2kg/mm²程の差しか認められず、安定した性能が得られている。先に述べた押出材のように、押出方向の頭部と尾部の間の極端な強度差は、圧延材の場合存在しない。

3.2.2 横方向の耐応力腐食割れ性

厚板で実用合金を供給する場合、すでに述べた肉厚方向の耐応力腐食割れ性の他に、縦方向(Longitudinal)、横方向(Long-transverse)についても重要視しなければならない。実際問題として、厚板の肉厚方向で応力腐食割れを起こすような事故は、管、棒材の横方向(Long-transverse)で起こす事故に較べるとその頻度ははるかに少ないものである。それは、板材を使用する場合の条件と管材、形材あるいは棒材を使用する条件が自ずから異なるためである。

このため、NDS規格では横方向(Long-transverse)の耐応力腐食割れ性を重視して、定歪法によって、耐力規格値35kg/mm²の75%に相応する応力(26kg/mm²)を負荷して、3点支持法によって応力腐食割れ試験をおこなった。腐食環境としては、3.2項で述べた促進腐食液中で30分間実施した。その結果、Fig. 11に示した範囲の板厚と機械的性質を有する厚板材では、割れを生ずることはなく、試験後の最大応力(26kg/mm²)負荷部分において、Fig. 12に示すような、最大腐食深さ約0.1mmの孔食を認めたにすぎなかった。

このように実用合金として、用途上合理的な要求である横方向の耐応力腐食割れ性は、問題ないものと云えよう。

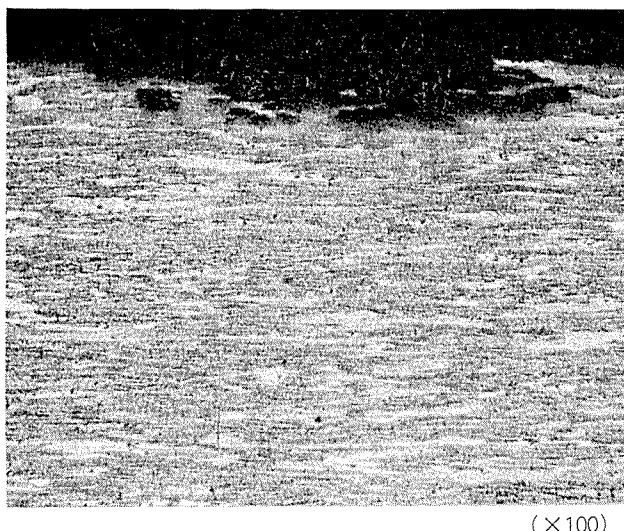


Fig. 12 Microstructure of cross section of Al-4.5%Zn-1.7% Mg-0.35% Mn-0.16% Cr-0.17% Zr-0.05% Ti-0.15% Cu alloy plate after the accelerated S.C.C. test of long transverse specimen.

4. 考察

以上の実験により、従来の三元合金に較べて、微量の銅を添加した三元合金は、とくに肉厚方向の耐応力腐食割れ性がすぐれていることが確認され、かつ実用合金について、耐応力腐食割れ性以外の諸性質についても検討を加えた結果、微量の銅添加による副作用的な悪影響は認められなかった。したがってAl-Zn-Mg三元合金に対する微量の銅添加の有用性は充分認識してよいであろう。Busbyら²⁾はAl-4.5%Zn-2.5%Mg、Al-4%Zn-2%Mg、Al-4.4%Zn-1.2%Mg合金について、微量の銅添加による耐応力腐食割れ性の改良効果を述べており、その際電極電位を測定して、微量の銅の添加、とりわけ、0.06%以上の銅添加は、これら合金の結晶粒界と結晶粒内の電位の差を減少せしめ、このため、結晶粒界の犠牲的溶解を減少させる方向へ作用するので、耐応力腐食割れ性が改良されるとしている。また、村上ら¹³⁾は、Al-6%Zn-2%Mg合金に銅を0.33%添えした場合と添加しない場合のPFZの巾ならびにアノード、カソード分極曲線を求め、銅の添加は、必ずしもPFZの巾を広くせず、逆に狭くしている事実、および低温時効材では、アノード部の溶解が、急速には起きないことから、微量の銅の添加によって粒界あるいは粒界析出物が溶解しにくくなっていると示唆している。著者らも、Al-4.5%Zn-1.5%Mg-0.3%Mn-0.1%Ti-0.15%Zr合金にCuを0.1%~0.2%の範囲で添加した合金の3mm厚さの板について、470°Cで1時間溶体化処理後水冷し、常温時効3日後にアノード、カソード分極曲線を求めた。測定は日亜計器製HP-E型ポテンショスタット(入力抵抗10Ω)を用い、室温で3.5%食塩水中で行なった。Fig. 13に測定結果を示したが、微量の銅の添加によって自然電極電位はわずかではあるが貴になり、カソードの分極抵抗が小さくなっている。一方、腐食試験後の試料表面および断面状況を観察すると、微量の銅を添加することにより腐食が粒界にのみ

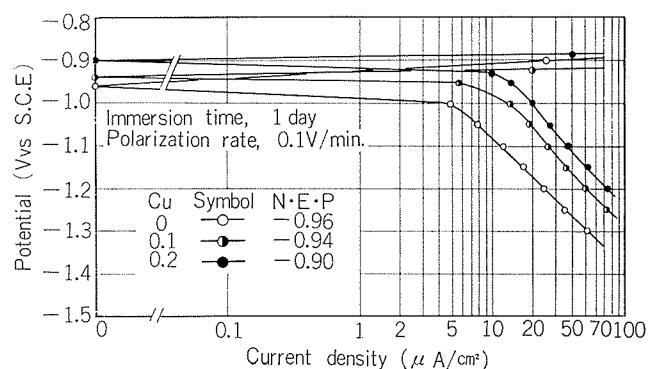


Fig. 13 Anodic and cathodic polarization curves of Al-4.5%Zn-1.5%Mg-0.3%Mn-0.1%Ti-0.15%Zr and Al-4.5%Zn-1.5%Mg-0.3%Mn-0.1%Ti-0.15%Zr-0.1~0.2%Cu alloys water-quenched from 470°C.

集中することなく全面に分散する傾向が認められた。以上の結果から、微量の銅を添加した三元合金の対応力腐食割れ性がすぐれている理由として、粒内の全面的溶解により粒界あるいは粒界析出物の犠牲的溶解が減少し、そのために粒界に沿った応力腐食割れがかなり防止されるものと思われる。

5. 結 言

- (1) 微量のクロム、マンガンおよびジルコニウムなどを含む Al-Zn-Mg 系合金 (JIS A7NO1) の肉厚方向での耐応力腐食割れ性が 0.15% 程度の銅の添加で著しく改善されることが明らかにされた。
- (2) この程度の銅を添加しても、上記三元合金の機械的性質はもちろんのこと、押出し圧延等の熱間加工性、焼入性、時効特性および一般的の耐食性はほとんど低下することがなかった。
- (3) 以上の結果から、微量の銅を含む溶接構造用 Al-Zn-Mg 系三元合金を実用化した。押出材として ZK47 合金、圧延材として ZK141 合金で、それぞれの代表的引張性質はつぎの通りである。

住友の JIS 7NO1 合金	耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %
ZK47 — T5	30 — 36	36 — 42	10 — 16
ZK141 — T4	21 — 26	35 — 40	11 — 16
ZK141 — T6	36 — 41	41 — 46	11 — 16
ZK141 — T7	29 — 35	36 — 42	10 — 16

文 献

- 1) Y. Baba : Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 2) J. Busby, J.F. Cleave and R.L. Cudd : J. Inst Metals, 99 (1971), 41.
- 3) 馬場義雄 : 軽金属, 24 (1974) 227.
- 4) H. Schoer and W. Gruhl : Metall., 20 (1966), 221.
- 5) K.P. Mudrack : Schw. u. Schn., 12 (1960), 45.
- 6) J.G. Young : Weld. J., 47 (1968), 451s.
- 7) F.E. Gibbs : Weld. J., 45 (1966), 445s.
- 8) J.H. Dudas and F.R. Collins : Weld. J., 45 (1966), 241s.
- 9) T. Fukui, Y. Sugiyama and S. Terai : IIW, Doc. IX-624-69.
- 10) 福井利安, 馬場義雄, 杉山禎彦 : 軽金属学会第 48 回春季大会講演概要, (1975), 83.
- 11) 馬場義雄, 福井利安, 高島章 : 軽金属, 25 (1975), 70.
- 12) 馬場義雄, 高島章 : 本誌, 15 (1974), 287.
- 13) 村上陽太郎, 朝日格, 蔡崎文敬, 和泉康男 : 軽金属学会第 48 回春季大会講演概要, (1975), 89.

Al-Zn-Mg 合金の溶接性におよぼす微量 Cu の影響

福 井 利 安
杉 山 穎 彦
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

Al-Zn-Mg 合金の溶接性におよぼす微量 Cu の影響*

福井 利安** 杉山 穎彦*** 馬場 義雄**

Effect of Small Amounts of Copper Addition on the Weldability of Al-Zn-Mg Alloy

by Toshiyasu Fukui, Yoshihiko Sugiyama and Yoshio Baba

A study has been made on the effect of small amounts of Cu additions on the weldability of structural Al-Zn-Mg alloys. Weldability was evaluated by the susceptibility to solidification and liquation crackings on welding. The former was investigated by large type fish-bone cracking and lap-joint fillet weld cracking tests, and the latter was investigated by bead-on-plate and butt-joint weldings.

Susceptibility to solidification cracking tended to increase with increasing Cu content. However, the susceptibility to solidification cracking of Al-Zn-Mg alloys containing Cu less than 0.2% was comparable to those of practical A5083 and A7NO1 alloys. Although the susceptibility to liquation cracking such as micro-fissuring and lamellar-tearing was also increased with increasing Cu content, its occurrence was negligible in case of copper addition less than 0.2%, with the exception of excessive content of Zn+Mg.

From the practical point of view, however, it is necessary to add simultaneously small amounts of Zr and Ti and desirable to avoid excessive heat input on welding Al-Zn-Mg alloys.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金の耐応力腐食割れ性、とくに肉厚方向の耐応力腐食割れ性は、ごく微量 (0.1~0.3%) の Cu の添加ででも著しく改善されるが^{1), 2)} 従来より本系合金の溶接性、とくに耐溶接割れ感受性は Cu の添加により劣下するとされており、実用の溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金にはあまり添加されていない。

しかし、これまでのいくつかの研究結果^{3)~8)}を定量的に調べてみると、必ずしも統一的な見解が得られているとは限らない。例えば Schoerら³⁾は AlZnMg 1 合金は約 0.6% Cu の添加で著しい溶接割れを示すが、約 0.3% Cu までなら溶接割れはあまり増加しない結果を示しており、Mudrack⁴⁾は AlZnMg 1 合金の溶接割れは Cu の添加量 (0.05~1%)とともに著しく増加するが、0.15~0.2% Cu を含む合金でも Ti-B などの結晶微細化元素を同時に添加すれば、溶接割れはかなり少ないと報告している。また Young⁵⁾は 0.4% Cu の添加までなら、Zr の添加で実用上溶接割れは防止し得るとしている。いっぽう、Gibbs⁶⁾は Al-Zn-Mg 系合金用の溶接材 (Al-Mg-Zn 系) では、

Cu は 0.03% 以下にするのが望しいとしている。従って、これらの研究からでは実用上溶接性に支障をきたさないで許容しうる Cu 量は必ずしも明らかとはいえない。

本報は、Al-Zn-Mg 合金の耐応力腐食割れ性を改善する目的で微量の Cu を添加した場合、その溶接性はどのような影響を受けるかを明らかにし、実用上、どの程度まで Cu を添加し得るかを調べたものである。

2. 実験材料および方法

実験材料は Table 1 に示す A1~6, B1~3 および C1, 2 の 11 種類で、Cu は <0.01~0.5% の範囲で変化させていた。その他、比較材として実用の A5083 (Al-Mg 系) および A7NO1 (Al-Zn-Mg 系) 合金もそれぞれ 2 種類づつ用いた。

溶接性は溶接金属の凝固割れ (solidification cracking) と溶接金属及び熱影響部の融解割れ (liquation cracking) について検討した。前者は 3mm 板による大型 fish-bone 割れ試験および 25mm 板による重ねすみ肉割れ試験で調べ、それぞれの試験片の形状および概略寸法を Fig. 1 に示す。後者は 8 および 12mm 板の bead-on-plate および突合せ溶接 (1 層および多層) で調べ、それぞれの溶接条件を Table 2 に示す。

*軽金属学会第48回春期大会で発表 (昭和50年6月)

**技術研究所、工学博士

***技術研究所

Table 1 Chemical composition of test materials.

Test materials	Chemical compositions (%)									Note
	Zn	Mg	Cu	Zr	Ti	Mn	Cr	Fe	Si	
A 1	4.6	1.5	<0.01	0.14	0.11	0.30	<0.01	0.17	0.06	Test 1
2	4.6	1.5	0.06	0.14	0.11	0.30	<0.01	0.16	0.05	
3	4.6	1.5	0.12	0.14	0.10	0.30	<0.01	0.17	0.05	
4	4.7	1.6	0.21	0.14	0.11	0.29	<0.01	0.17	0.06	
5	4.6	1.5	0.29	0.14	0.10	0.30	<0.01	0.15	0.04	
6	4.5	1.5	0.59	0.15	0.11	0.31	<0.01	0.17	0.05	
B 1	4.0	2.0	<0.01	0.17	0.01	0.30	<0.01	0.15	0.05	Test 2
2	4.1	2.0	0.22	0.17	0.07	0.27	0.07	0.18	0.06	
3	4.2	2.0	0.42	0.18	0.07	0.32	0.07	0.17	0.06	
C 1	3.9	2.8	<0.01	<0.01	0.02	0.25	0.19	0.17	0.06	
2	3.9	2.9	0.48	0.18	0.02	<0.01	0.20	0.18	0.06	

Table 2 Welding conditions for investigating the liquation cracking in bead-on-plate and butt-joint welds.

Welding procedures	Numbers of pass	Welding current (amp.)	Arc voltage (volt.)	Welding speed (cpm)	Heat input per plate thickness (joule/cm/cm)	Penetration (%)
Bead-on-plate	1	300	24	50	7,200	45 ~ 50
		350	25	50	8,700	67 ~ 73
		350	25	40	10,900	74 ~ 84
		350	25	30	14,600	86 ~ 93
		370	26	30	16,000	92 ~ 98
	3	350	25	30	—	—
Butt-joint	2 *	350	25	30	—	—
	2 **	320	25	50	—	—

Joint design : * square-butt (I-type), ** double-vee (X-type)

3. 実験結果および考察

3.1 凝固割れにおよぼす微量 Cu の影響

Fig. 2 に微量の Zr, Ti および Mn を含む Al-4.5%Zn-1.5%Mg 合金の溶接割れ（凝固割れ）におよぼす Cu 添加の影響を TIG 溶接による大型 fish-bone 割れ試験で調べた結果を示す。これより明らかなるごとく、母材中の Cu 量の増加とともに割れ率は著しく増加している。しかし共金と 5356 の溶接棒で割れの傾向はかなり異なる。すなわち、共金で溶接した場合、0.1% でもすでに割れ率は増加し始めているが、5356 で溶接した場合、0.1% Cu ではなく割れ率の増加は認められず、割れ率の増加に影響する Cu 量が多量側に移動している。また 5356 では全体的に割れ率は小さい。この原因は 5356 で溶接した場合、母

材成分と溶接棒成分の稀釀混合により、溶接金属の組成は Mg 量が多く、Zn 量が少なく、かつまた Cu 量が少なくなっているからと思われる。

Fig. 3 は MIG 溶接による重ねすみ肉割れ試験で調べた結果を示す。ギャップは 1 および 2 mm であり、電極ワイヤは 5356 (1.6φ) である。これより明らかなるごとく、ギャップが 1 mm の時は Cu 量が増しても割れはほとんど生じていない。ギャップが 2 mm になると割れの発生も大きくなるが、0.3% Cu までなら割れ率の増加は少なく、0.5% Cu ぐらいになるとかなり大きい割れ率を示すようになる。Fig. 2 に示した fish-bone 割れ試験と比較して、重ねすみ肉溶接で割れ率におよぼす Cu の影響があまり厳しくないのは、後者の方が母材の稀釀が少なく、従って溶接金属の組成が溶加材 (5356) 組成に近く、溶接金属中の

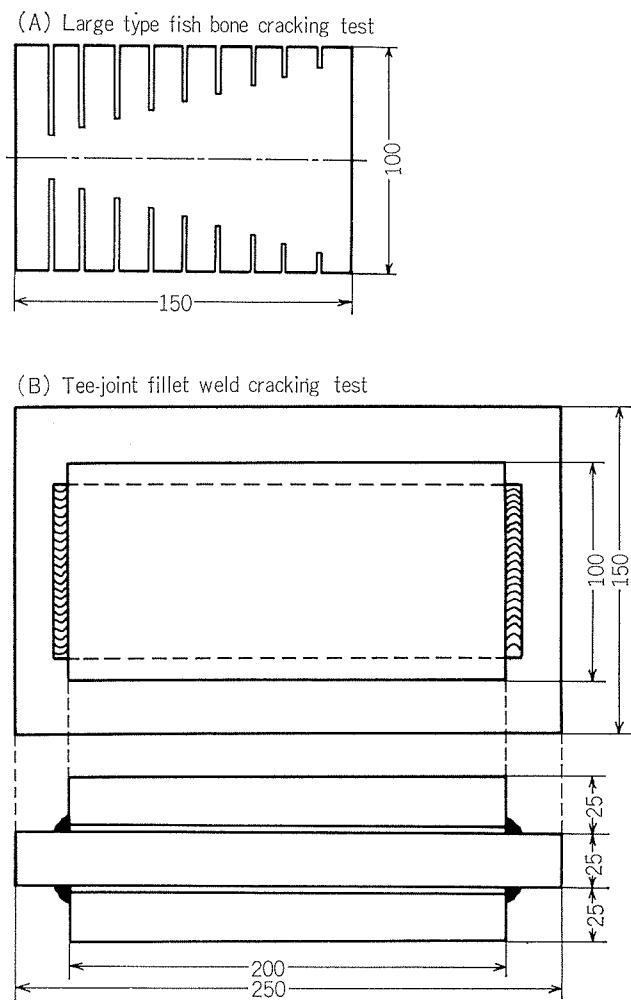


Fig. 1 Shape and size of test specimens for investigating the solidification cracking in welds.

Cu量も少ないからと思われる。

これらの溶接割れ試験を行なう際、同時に実用のA5083およびA7NO1合金についても行なったが、0.12～0.21%Cuを含んでも実用合金とほとんど差がなかった。この結果は後に詳述する。

3.2 融解割れにおよぼす微量Cuの影響

Fig. 4はMIG溶接によるbead-on-plate溶接部(1および3パス)および突合せ溶接部(両面各1パス)の断面マクロ組織を示す。このような溶接部について、その溶接金属でのミクロフィッシャおよび熱影響部でのラメラティア(ともに融解割れ)の発生について調べた。

Fig. 5に微量のZr, Ti, MnあるいはCrを含むAl-4%Zn-2%Mg合金溶接部の断面のダイマーク(染色浸透試験)の結果を示す。これより明らかなるごとく、1パスのbead-on-plate溶接部では0.42%Cuを含むB3合金に欠陥が認められるが、B1およびB2合金ではほとんど欠陥は認められない。3パスのbead-on-plate溶接部および突合せ溶接部では0.22%Cuを含むB2合金でも少し欠陥が認められる。これらの欠陥はいずれも溶込み先端部近傍

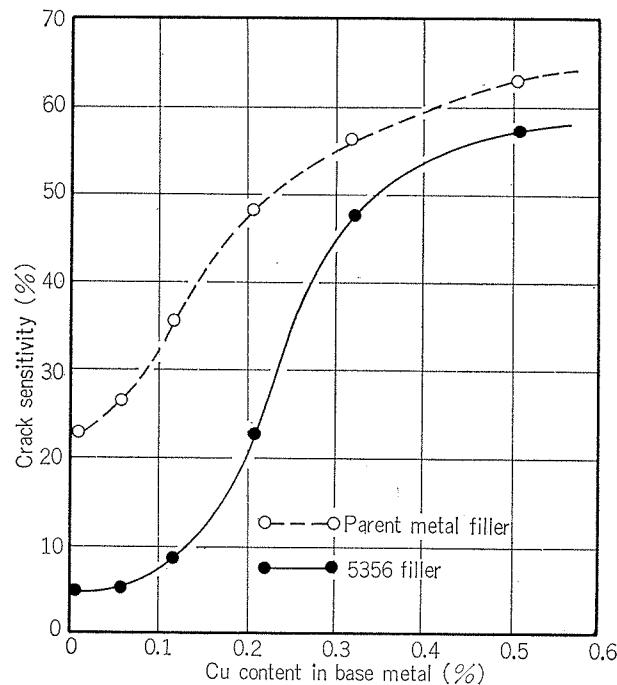


Fig. 2 Effect of Cu addition on the weld cracking of Al-4.5%Zn-1.5%Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti and Mn. (Large type fish-bone cracking test)

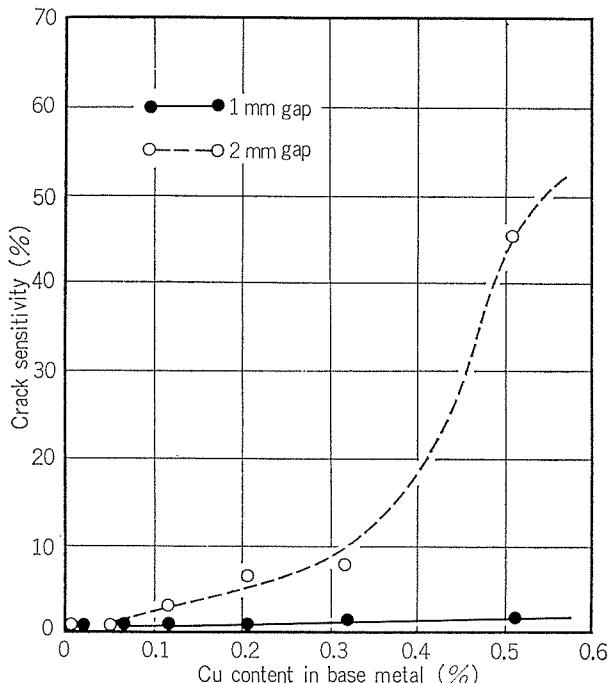
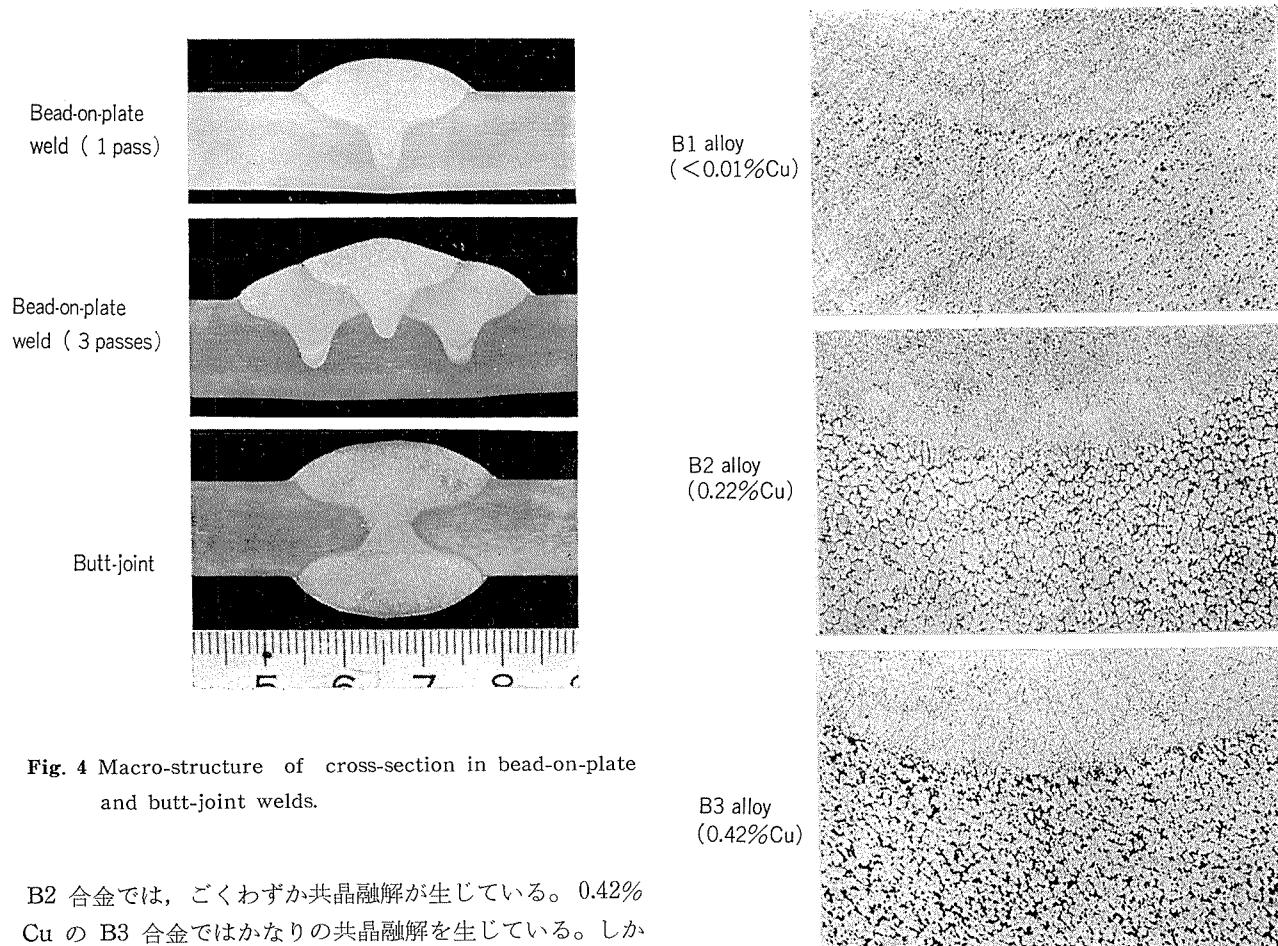


Fig. 3 Effect of Cu addition on the weld cracking of Al-4.5%Zn-1.5%Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti and Mn. (Lap-joint fillet weld cracking test)

の溶融境界から熱影響部において発生している。

Fig. 6は突合せ溶接部で1パス目と2パス目が重なる部分のミクロ組織を示す。<0.01%CuのB1合金では初層側に共晶融解はほとんど生じていないが、0.22%Cuの



B2 合金では、ごくわずか共晶融解が生じている。0.42% Cu の B3 合金ではかなりの共晶融解を生じている。しかしながらミクロフィッシャーには至っていない。すなわち、溶接金属の内部では、多層ビードの初層側にも欠陥は生じていない。

Fig. 6 Effect of Cu addition on the eutectic-melting and micro-fissuring in weld metal of Al-4%Zn-2%Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti, Mn or Cr. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

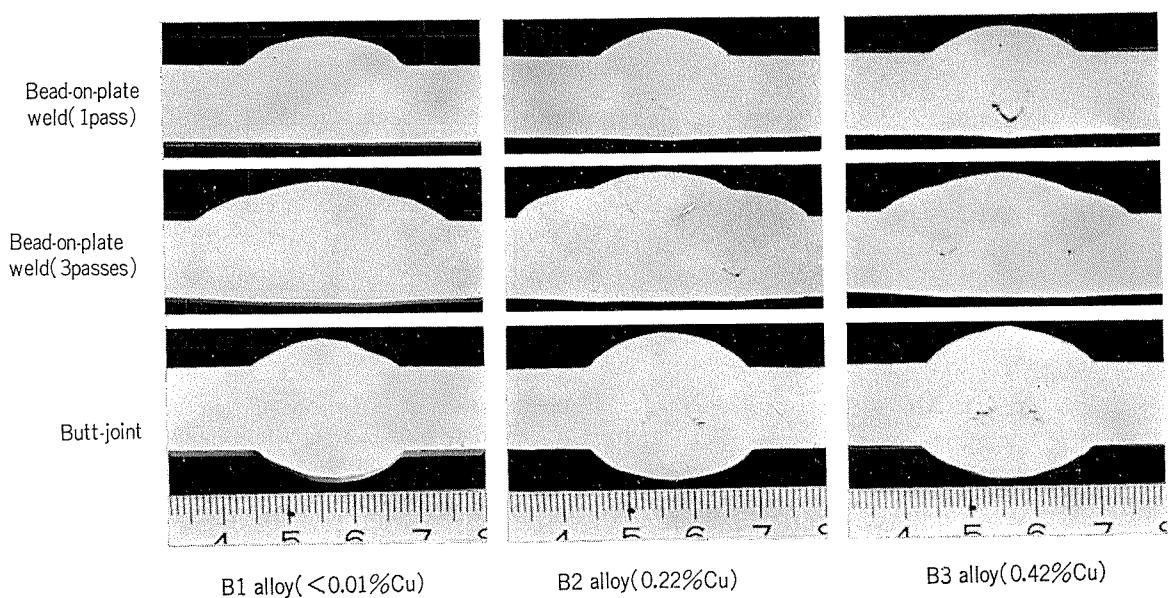


Fig. 5 Result of dye-pentrant test in cross-section of bead-on-plate and butt-joint welds in Al-4%Zn-2%Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti, Mn or Cr.

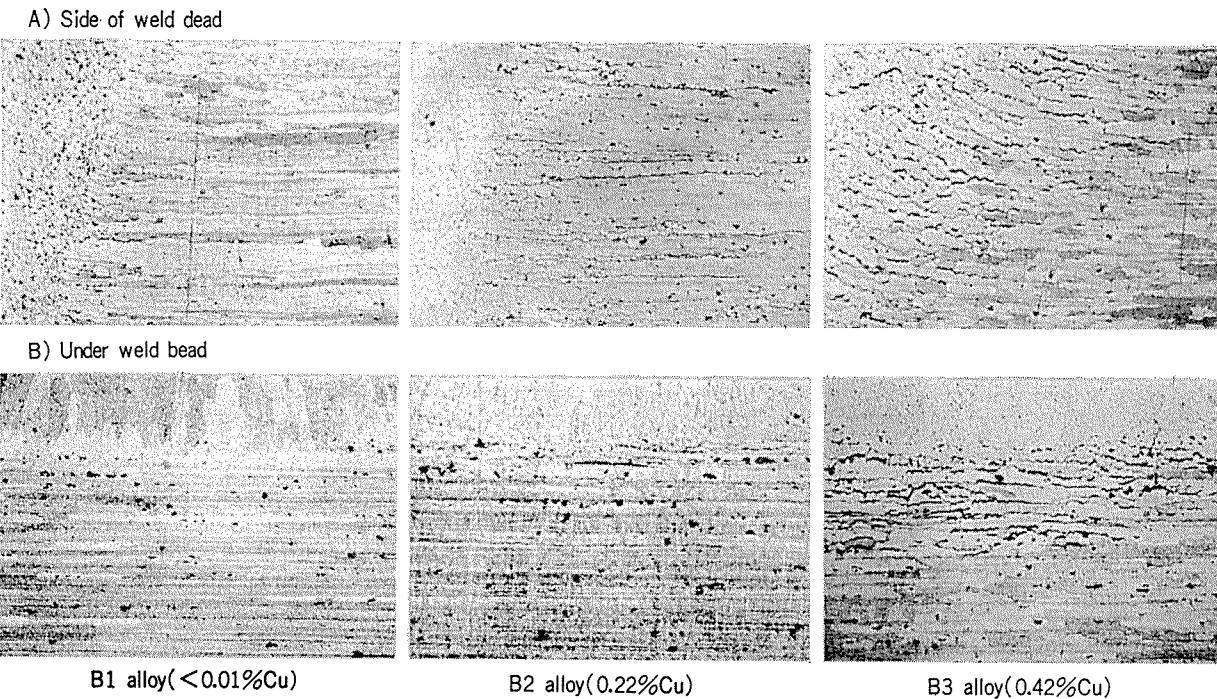


Fig. 7 Effect of Cu addition on the lamellar-tearing in weld heat-affected zone of Al-4%Zn-2%Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti, Mn or Cr.
Bead-on-plate welds were made under 10,900 joule/cm/cm. ($\times 100 \times 5\%$)

Fig. 7 は B1, B2 および B3 合金を 10,900 joule/cm/cm (単位板厚当りの入熱) で bead-on-plate 溶接した時の溶融境界から熱影響部における部分のミクロ組織を示す。B3 合金では少しラメラーティアが生じているが、B2 合金ではごくわずか共晶融解しているだけでラメラーティアには至っていない。

Fig. 8 は微量の Zr, Mn あるいは Cr を含む Al-4% Zn-2.8% Mg 合金を 8,700, 14,600 および 16,000 joule/cm/cm の入熱で bead-on-plate 溶接した時の溶融境界から熱影響部における部分のミクロ組織を示す。この C シリーズの合金では <0.01% Cu の C1 合金でもかなりのラメラーティアが生じており、このラメラーティアは入熱の

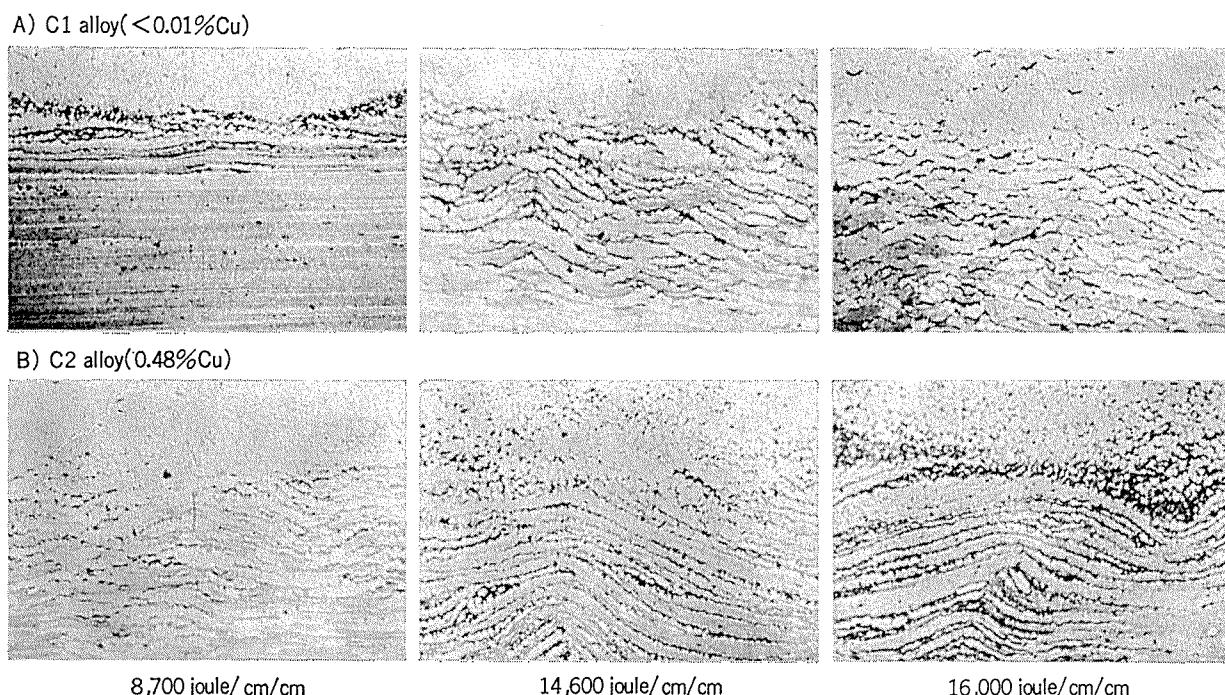


Fig. 8 Effects of Cu addition and heat input on the lamellar-tearing in weld heat-affected zone of Al-4%Zn-2.8%Mg alloys containing small amounts of Zr, Mn or Cr. ($\times 100 \times 5\%$)

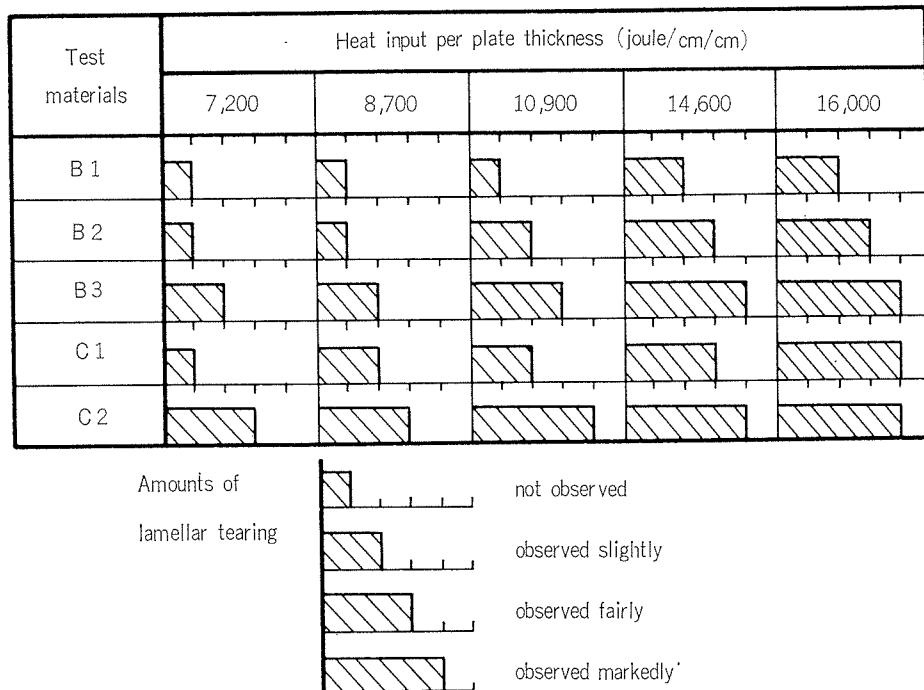


Fig. 9 Summary of test result on the effect of heat input on the lamellar-tearing in weld heat-affected zone of Al-4%Zn-2%Mg and Al-4%Zn-2.8% Mg alloys containing small amounts of Zr, Ti, Mn or Cr.

増加とともに著しくなっている。0.48%Cu を含む C2 合金ではさらにラメラーティアが著しくなっている。

これらの B および C シリーズの合金を 7,200 ~ 16,000 joule/cm/cm の入熱で bead-on-plate 溶接した時の熱影響部におけるラメラーティアの発生の程度を定量的に示したのが Fig. 9 である。これより明らかに、入熱の増加とともにラメラーティアの発生は著しくなっており、B シリーズおよび C シリーズの合金とも Cu 含有量が多くなる程ラメラーティアは多く生じている。しかし B シリーズの場合、0.22%Cu を含んでいる B2 合金では 8,700 joule/cm/cm でラメラーティアは全く認められず、10,900 joule/cm/cm でごくわずかラメラーティアが生じているだけである。なお B シリーズの合金より Zn+Mg 量の多い C シリーズの合金の方がラメラーティアの発生は著しい。

これらのラメラーティアはいずれも溶融境界から熱影響部にかけて発生したものであり、いずれの場合も典型的な粒界割れの様相を示していた。

3.3 実用合金との比較

本研究での供試合金と実用の A5083 および A7NO1 合金（それぞれ 2 種類）の溶接割れおよびラメラーティアの発生を比較した。

Fig. 10 は A シリーズの合金と実用の A5083 および A7NO1 合金の大型 fish-bone 割れ試験および重ねすみ肉割れ試験による溶接割れ感受性の比較を示したものである。ここで実用合金 A および B（ともに A5083 合金）は主として結晶微細化のための Ti-B の添加の有無に差があり、

実用合金 C および D（ともに A7NO1 合金）は Zn および Mg 量ならびに Zr 量に差があるものである。Fig. 10 より明らかに、実用合金の A と B および C と D でも割れ率にかなりの差があり、また溶接割れ試験方法によって少し傾向が異なっている。

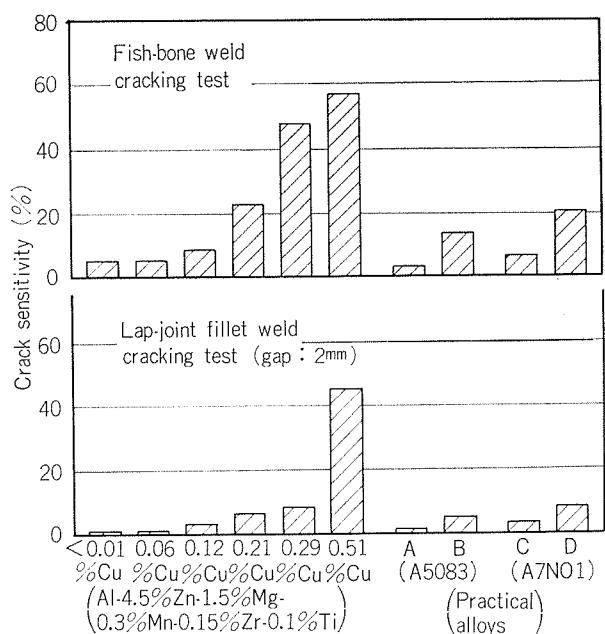


Fig. 10 Comparison of susceptibility to weld cracking between test materials and practical A5083 and A7NO1 alloys.

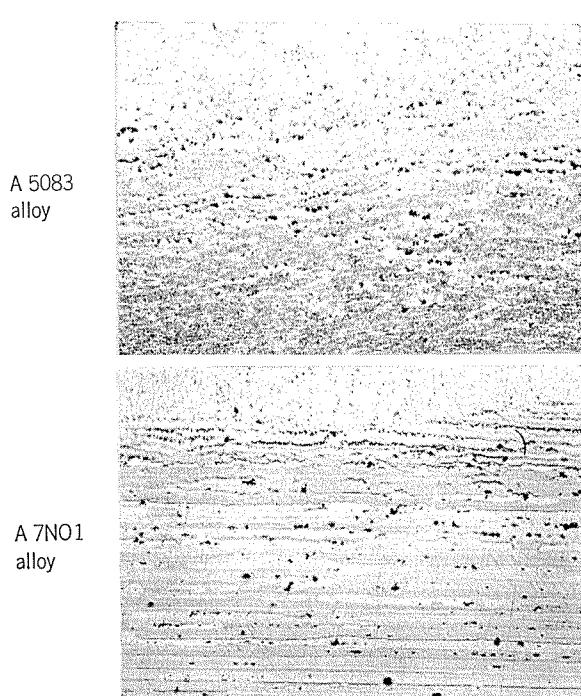


Fig. 11 Lamellar-tearing observed in weld heat-affected zone of practical A5083 and A7NO1 alloys.
($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

本研究でのAシリーズの供試合金とこれらの実用合金の割れ率を比較してみると、これらの実用合金は0.12% Cuを含むA3合金および0.21% Cuを含むA4合金と類似している。これらのA, B, CおよびDの実用合金が現在溶接構造としてほとんど問題なく使用されていることから推察するとAシリーズの合金では0.2%以下のCu量であれば実用上問題なく使用できると思われる。但しZrおよびTi(とくにZr)を含んでいない時はこの限りでない。

Fig. 11 は実用のA5083およびA7NO1合金を14,600 joule/cm/cmの入熱で bead-on-plate 溶接した時の断面ミクロ組織を示す。A5083およびA7NO1合金とも溶融境界から熱影響部にかけてラメラーティアが生じている。従って実用上問題なく使用されている合金といえどもこのような高い入熱で溶接することは避けねばならない。

Fig. 12 は実用のA7NO1合金を種々の入熱で溶接し、ラメラーティアの発生の程度が異なる試料の破断部先端の断面ミクロ組織と引張性質を示す。これより明らかなるごとく、ラメラーティアを有する試料では引張試験で二次クラックが圧延組織に沿って生じている。しかし引張性質の低下は少ない。これは、ラメラーティアの方向が引張方向と一致しているためと思われる。実際の構造物では、引張性質だけでなく、疲労強度や韌性なども考慮しなければならないものが多く、これらの種々の諸性能を確保するためには、わずかのラメラーティアの発生も避けるよう努めねばならない。

本実験の結果より、AおよびBシリーズのようにZn+Mg量が約6%程度の時は、0.2%以下のCuの添加は凝固割れや融解割れの発生を増大させることはなく良好な溶接性が得られる。しかしCシリーズのようにZn+Mg量が約7%程度の時は、Cuの添加量はさらに限定する必要があろう。いずれにしろ、ZrおよびTi(とくにZr)を同時に含有していることが必要で、また極端に高い溶接入熱の採用は避けるのが望しい。

微量Cuの添加はAl-Zn-Mg合金の耐応力腐食割れ性の改善にきわめて有効であり、溶接性を阻害しない範囲で実用合金に積極的に添加されることが望まれる。なお、住友軽金属工業㈱では、微量のCuを添加した溶接構造用Al-Zn-Mg合金としてZK141およびZK47を実用化し、すでにかなりの実績を残していることを附記しておく。

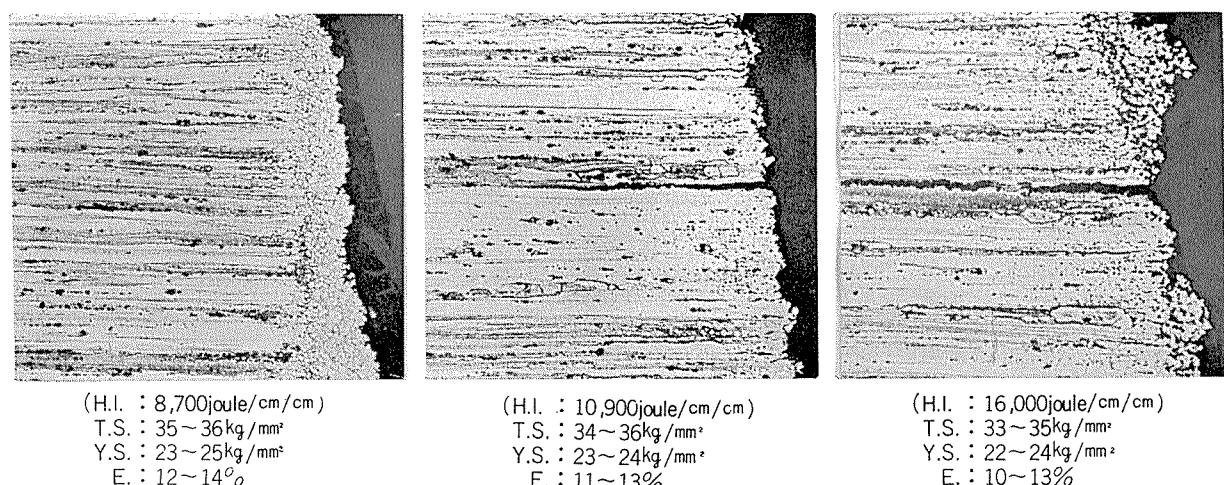


Fig. 12 Micro-structure of fractured edge of welded joint in Al-Zn-Mg alloys and their mechanical properties.
($\times 100 \times \frac{5}{8}$)

4. 結 言

文 献

本研究の結果は以下のように要約される。

(1) Al-Zn-Mg 合金の溶接割れは Cu の添加で増大する。しかし、溶加材として 5356 を使用すれば、0.2% 以下の Cu の添加であれば、現在実用化されている溶接構造用合金とほぼ同等の溶接割れ性である。

(2) 同様に Cu の添加は ラメラーティアなどの融解割れを増大させる。しかし、主要合金元素である Zn+Mg 量が極端に多くない限り、0.2% 以下の Cu の添加であれば、融解割れの懸念は少ない。

(3) Cu の添加は ごく微量で でも耐応力腐食割れ性を著しく改善するので、溶接性を阻害しない範囲で実用合金への添加が望まれる。しかし同時に Zr および Ti (とくに Zr) を共存させることが必要であり、また極端に高い溶接入熱は避けるのが望しい。

- 1) Y. Baba : Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 2) J. Busby et al. : J. Inst. Metals, 99 (1971), 41.
- 3) H. Schoer et al. : Metall., 20 (1966), 221.
- 4) K.P. Mudrack : Schw. u. Schn., 12 (1960), 45.
- 5) J.G. Young : Weld. J., 47 (1968), 451s.
- 6) F.E. Gibbs : Weld. J., 45 (1966), 445s.
- 7) J.H. Dudas et al. : Weld. J., 45 (1966), 241s.
- 8) T. Fukui et al. : IIW. Doc. 1X-624-69.

酸性食品を詰めた D&R 缶のシェルフライフについて

西 尾 正 浩
田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

酸性食品を詰めた D & R 缶のシェルフライフについて

西尾 正浩* 田部 善一*

Shelf Life of D&R Can Packed with Acidic Foods

by Masahiro Nishio and Zen-ichi Tanabe

The shelf life of D&R cans packed with some acidic foods has been investigated. Test food products packed in D&R cans were sweet bean jellies, fruits, meat sauce, stews, seasoned ground beef, curries and soups. The lowest pH was 3.30 (fruit B) and the largest content of chloride ion was 16000 ppm (curry A). These food products were canned in 5 oz., 208×203 D&R aluminium containers using procedures closely resembling industrial practices. These cans were stored bottom-up at 37°F (3°C), room temperature and 100°F (37°C) during 6 months.

There were two methods for evaluating test packs; one was cutting examination, the other was shelf life examination. In the cutting examinations, food products were examined organoleptically and containers were examined for enamel performance (staining, underfilm staining, blistering, etc.). Used as criteria for these evaluations were vacuum, internal can appearance, food appearance, and sensory evaluations made against the food products stored in 37°F (3°C) or initial condition of them. Measurement of head space and analysis of metals in food products were also made. In the shelf life examinations, containers were not opened, but examined externally for evidence of hydrogen swelling or perforations.

The results obtained are as follows:

- (1) On the internal appearance of containers, a few blisters are microscopically observed on neck beads of cans and parts of triple-fold of ends.
- (2) At higher temperature and longer interval during storage, these colors of food products (sweet bean jellies A,C,D, fruit A, soup B) are inclined to be trace-dark or fade away.
- (3) The drop of vacuum in containers is hardly observed during examination interval.
- (4) During examination interval, the largest amount of swell is 0.85mm in the case of sweet bean jelly C stored at 100°F. However, most of the containers packed with food products show no swell.
- (5) From the periodic analysis of metals in food products, it is deduced that heavy corrosion didn't occur at containers.
- (6) It is suggested that D&R cans are good containers for all food products tested.

1. 緒 言

最近、アルミニウムの食品包装容器への進出には目ざましいものがある¹⁾。現在のブリキ缶詰製品やガラスびん詰製品と競合あるいは調和し合うかたちで、アルミニウムを用いた食品包装容器が多品種にわたって開発²⁾されている。アルミ缶においてはブリキ缶詰において問題となっているスズ、鉛の溶出問題をはじめとして、ハンダ付け部における密封の漏洩や蓋にアルミの E.O.E. (easy open end) を用いた場合のガルバニック腐食の心配などが排除でき、またガラスびん詰における重量が重く運搬に不向きな事、割れの心配やアルカリ分の溶出、さらに飲料などを冷す際冷え

にくいなどの問題が十分に解決できる。さらにアルミニウムの良好な加工性を利用することと相まって、アルミ缶の用途は非常に拡大されるものと思われる。

現在、日本において最もよく知られたアルミ容器としてはビールや酒あるいは炭酸系飲料に用いられているアルミ D&I 缶 (Drawn and Ironed Can), 冷凍食品・ライス類製品用の薄容器、プラスチックとラミネートしたレトルト・パウチなどがある。しかしながら、未だ日本におけるアルミ缶の用途は一部に限定されいるのが実情で、食肉類を含めた一般食品缶詰用にアルミ缶を使用した例は見あたらない。したがって、食肉製品を含めたほとんどの食料飲料製品を缶詰にすることが可能である様開発されたアルミ D&R 缶 (Drawn and Redrawn Can) を今後日本において市場に出していく足がかりとして調査に先鞭をつけたの

*技術研究所

で、これらの結果について報告する（なお、これらの試験は現在も継続中である）。

2. 試料および実験方法

2.1 実験缶

試料として用いた D&R 缶ならびに蓋は Fig. 1 に示したごとく 208×203 なる缶形で、缶側壁中央部と上部・下

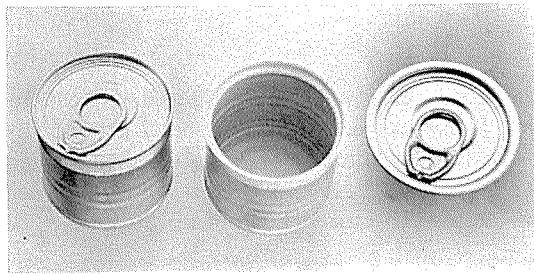


Fig. 1 Appearance of all aluminium D&R can and end.
right : end (lid with tab)
center : can body
left : seamed D&R can

部の3箇所にビードが入っている。特に缶上部のネックビードは開缶後の切れ口による損傷の危険性を防止する様に設計されていて、しかも切り離された蓋の円周にもトリップルフォールド加工により同様の配慮がなされているスーパーセーフティ缶・蓋である。この D&R 缶ならびに蓋の物

理的性能は、缶底強度 (bottom strength) 41.3kg、缶の外圧崩壊抗力 (panel & collapse strength) 1.87kg/cm² 缶胴強度 (column strength) 117kg、また耐内圧力は 2 kg/cm² 以上であった。したがって加圧殺菌・冷却によって全く変形は生じないものである。缶の内容量は 5 oz. 約 145ml である。一方、プルオープン式の蓋における開缶に要する力は開口力 (pop value) 1.7kg、開裂力 (tear value) 6.2kg といずれもブリキ E.O.E. (それぞれ 2.6kg, 9.0kg) の約 7 割と少なくてよいものである。また D&R 缶素材は新しく開発された Al-Mn-Mg 耐食合金であり、そして D&R 缶・蓋に塗装された塗料は、内面が白色のビニル系塗料、外面が無色透明のビニル系塗料であり種々の食品衛生試験に合格したものである。

2.2 実験内容物

D&R 缶に充填される実験内容物は加熱殺菌処理を施す必要のある内容物に限定され、その中でも特に D&R 缶詰として着目されそうなものを選んだ。これは D&R 缶自身の缶詰としての性能を調査するためにより適していると考えられたからである。使用した種々の内容物を Table 1 に、その充填条件ならびに内容物の pH、塩素イオン量と併記して示した。内容物の内訳は最近需要が急増してきたデザート缶詰の代表的な水羊かん類 4 製品、それにブリキ缶においてスズ溶出問題がとりざたされるフルーツ類 2 製品、業務用缶詰をはじめとして新包装容器による進出も著しいおかず類（ミートソース、シチュー、カレー）6 製品、食事の欧米化につれて需要が期待される調理食肉類 1 製品、無味無臭の D&R 缶が最適と思われるフレーバ（flavor）が大切なスープ類 3 製品の計 5 種類 16 製品である。

Table 1 Packed products and their sterilization processes.

Food products	Vacuum* (cmHg)	Sterilization process	Ion concentration	
			Hydrogen (pH)	Chlorine (ppm)
Sweet bean jelly	A	13	98°C × 15 min	3.85
	B	8	107°C × 20 min	6.20
	C	13	98°C × 15 min	4.20
	D	13	98°C × 20 min	3.90
Fruit	A	18	80°C × 30 min	3.35
	B	0	85°C × 25 min	3.30
Meat sauce	20	113°C × 55 min	4.60	12300
Stew	A	HF**	120°C × 20 min	5.34
	B	20	111°C × 65 min	5.25
Seasoned ground beef	HF	121°C × 25 min	5.31	8600
Curry	A	HF	121°C × 28 min	5.30
	B	HF	120°C × 15 min	5.43
	C	20	115°C × 65 min	5.35
Soup	A	HF	120°C × 7 min	6.22
	B	18	111°C × 40 min	5.90
	C	18	111°C × 40 min	5.30

* Vacuum-gauge value ** Hot filling

Table 2 Appearance of containers packed with test products for examination intervals in cutting examination.

Products	Exam. interval temp	1 month			3 months			6 months		
		RF*	RT	100°F	RF	RT	100°F	RF	RT	100°F
Sweet bean jelly	A	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	B	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	D	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Fruit	A	OK	OK	OK	OK	**tr-blister		tr-blister	tr-blister	OK
	B	OK	OK	OK	OK	OK		tr-blister	OK	**sl-blister
Meat sauce		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Stew	A	—	OK	OK	—	OK	OK	—	tr-blister	—
	B	OK	OK	OK	OK	OK	OK	tr-blister	tr-blister	sl-blister
Seasoned ground beef		—	OK	OK	—	OK	OK	—	OK	—
Curry	A	—	OK	OK	—	OK	OK	—	OK	—
	B	—	OK	OK	—	OK	OK	—	OK	—
	C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Soup	A	—	OK	OK	—	OK	sl-blister	—	tr-blister	—
	B	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

* Refrigeratin (3°C) ** tr — trace, sl — slight

2.3 実験方法^{3), 4), 5)}

実験は Table 1 に示した種々の内容物を実際の充填条件に近い状態で D&R 缶に充填し、蓋を下にした bottom-up 状態で一定期間、一定温度で保管した。これらの缶詰を Cutting 試験と Shelf life 試験とによって調べた。

Cutting 試験では缶内容物の変化 (color, flavor, pH, contents of metals) や缶内面状況 (vacuum, head space, appearance) の調査が主であり、Shelf Life 試験では缶内の変化 (たとえば缶内面の腐食や内容物の変質、変敗など) を反映した缶の変形程度を測定する外観状況調査が主である。両試験における実験缶の保管温度はいずれも室温と 100°F (37°C) であったが、内容物のわずかな変化が問題となると思われるものについては、比較の標準として 37°F (3°C) ……冷蔵庫) 保管もおこなった。前者の試験においては一定条件 (温度、期間……1,3,6か月) に保管された缶詰の評価として 3 缶の平均的測定結果が採用された。後者の試験は室温と 100°F とに保管されたそれぞれ 36 個ずつの缶詰を毎月測定することによっておこなわれた。種々の項目の実験は同一場所に数時間置いた後、同一温度条件でおこなわれた。しかし Cutting 試験における内容物の官能検査は 10 人のパネラーによって、普通食品として供される状態つまり水羊かん類、フルーツ類は冷やして、その他の食品はすべて加温しておこなわれた。結果は点数で表示したが、ほとんど異常の感じないものは 10 点、わずかに変化の感じられたものは 9 点、変化していると感じられたものは 8 点、変化がかなり顕著で食べられそうにないと感じられたものは 0 点とした。

缶詰内容物中の金属分析⁶⁾では、Mg は湿式、Al は乾式、その他の金属 (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr) は乾式と湿式の両

方法でサンプリング⁴⁾をおこない、Al 以外の金属は原子吸光法 (日立製 208 型原子吸光計) Al は吸光光度法 (日立製 124 型 スペクトロ オートメータ) によっておこなった。

3. 実験結果

3.1 D&R 缶および蓋の内面状況

Cutting 試験における缶・蓋の内面状況の観察結果を Table 2 に示した。水羊かん A, B, C, D, ミートソース, 加工食肉、カレー A, B, C, スープ B, C の 5 種類 11 製品の内容物を充した D&R 缶・蓋内面には、最も厳しい実験条件である 100°F (37°C) 6 か月間保管においても全く異常 (塗膜のふくれ、変色など) は生じなかつた。フルーツ A, B, スープ A は実験 3 か月目で、シチュー A, B は 6 か月目で室温、100°F 保管の缶・蓋にそれぞれ針先程度の塗膜のふくれが数個みられた。内容物がフルーツ A, B やスープ A の缶・蓋に生じたものでは、一部にふくれの形状が経時に大きくなつたものがあったが、必ずしも経的に形が著しく大きくなつたり個数が著しく増加したりするような傾向はなかつた。一般に保管温度の高い缶・蓋ほどその塗膜に生じたふくれは著しいようであった。塗膜のふくれが生じた部分は、缶のネックビード部内側と蓋のトリプルフォールド部内側とに限られていた。塗膜ふくれ部下のアルミニウム素地には塗膜のふくれが微小すぎたためか、腐食痕跡は顕微鏡観察でも認められなかつた。

ミートソースとカレーを充填した缶・蓋の内面塗膜は本来の白色に対し、それぞれ薄い橙色、黄色を呈していた。これは腐食ではなく食品内容物中の色素が塗膜に付着した

Table 3 Changes in color and flavor of packed products at periodic sensory evaluation and pH values of these products in cutting examination.

Products	Exam. interval temp.	1 month			3 months			6 months		
		RF	RT	100°F	RF	RT	100°F	RF	RT	100°F
Sweet bean C jelly	Color*	O K	O K	tr-fade	O K	tr-dk*	sl-dk	O K	tr-dk	sl-dk
	Flavor**	10	10	9	10	10	9	10	10	9
	pH(4.20)	4.25	4.15	4.10	4.20	4.22	4.25	4.20	4.20	4.22
Fruit A	Color	tr-fade	tr-fade	tr-fade	tr-fade	tr-fade	tr-fade	sl-dk	sl-dk	**mod-dk
	Flavor	10	10	9	10	9	9	10	9	9
	pH(3.35)	3.40	3.25	3.25	3.35	3.40	3.38	3.29	3.32	3.37
Meat sauce	Color	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K
	Flavor	10	10	10	10	9	9	10	9	9
	pH(4.60)	4.60	4.60	4.55	4.60	4.58	4.55	4.54	4.54	4.49
Stew B	Color	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K	O K
	Flavor	10	10	10	10	9	9	10	9	9
	pH(5.25)	5.40	5.30	5.30	5.18	5.32	5.00	5.30	5.23	5.13
Soup B	Color	tr-dk	tr-dk	tr-dk	tr-dk	tr-dk	tr-dk	tr-dk	tr-dk	sl-dk
	Flavor	10	10	10	10	10	9	10	9	9
	pH(5.90)	6.03	5.98	6.00	5.80	5.80	5.73	5.90	5.80	5.60

*tr trace, sl slight, mod moderate dk dark

**10 non or trace, 9 slight

ものであって、保管の温度や期間によって全く変化がなかった。

3.2 内容物の変化

D&R 缶に充填した内容物の経時的変質・変敗に対し、味覚の官能検査によってこれを判定し、その結果の一部を Table 3 に示した。また内容物の腐食性や変質・変敗状況の指標となると思われる pH の変化も経時的に示した。充填内容物の色の変化は経時的にも保管温度の違いによっても明らかに生じていた。16製品の内容物すべてに関する変色状況は、水羊かんB, ミートソース, シチューB, 加工食肉, カレーA,B,C, スープA, Cのごとくほとんど変化の感じられなかったもの、水羊かんA, C, D, フルーツB, シチューAのごとく経時に変色が生じ進行したもの、そして1か月目から6か月目まですべて変色や退色が生じていて進行のみられたフルーツA, スープBの3通りの傾向があった。ただしそうBの変色は過剰な加熱殺菌処理によるものと考えられた。同じ水羊かんでもBはA, C, Dに比べともと黒っぽい色を呈しているためか色の変化はほとんど感じられなかった。水羊かんA, C, D やフルーツA, B など果実類と関連ある内容物は時間の経過にしたがい、また保管温度の高くなるにしたがって、退色・変色が顕著であった。これは、退色変色現象が化学的反応であることからも妥当であると思われる。

官能検査のフレーバ (flavor) についてはすべてが8点以上であった。変化していると感ぜられる8点の内容物には3か月目で既に水羊かんD (100°F 保管) が該当し、6か月目で水羊かんA, D, フルーツA, B (いずれも100°F 保管) の4製品が該当したが、これら内容物はもともと熱

に弱い内容物であり熱によって変質したものと思われる。これら内容物におけるこの傾向は変色の程度とよく一致していた。他の内容物のフレーバ (flavor) についても保管期間が長くなるにしたがい、保管温度が高くなるにしたがい低下の傾向がみられ、内容物の色の変化程度と比較的よく一致している様に思われる。しかしながら、変色や退色の生じた内容物でもフレーバはほとんど変っていないと感ぜられた場合、あるいは逆に変色は生じていなかつたがフレーバ (flavor) の低下が感ぜられた場合もあり、はっきりとした関連があるとは言い難かった。

一方、経時的に測定された内容物のpH値も明らかな変化を示さなかった。また内容物の色やフレーバ (flavor) と比較しても強い関連性はないようである。このことから、一般に缶詰食品が変質・変敗するとpHの著しい低下が生ずるが、D&R 缶詰の6か月間実験においては内容物が明らかに変質・変敗の状態まで至っていないと思われる。

3.3 真空度の変化

缶詰内の真空度を経時に測定した。缶詰は一般に内容物品質の経時的低下を少なくするための方法の一つとして缶内を減圧状態にするが、時として缶内面の腐食や内容物の変質・変敗が生ずると減圧状態が悪化していく。したがって、真空度の測定は缶詰の保存良否を判定するよい指標になると思われる。水羊かんA (Fig. 2) は初期真空圧より高いもの低いものと共に測定され、経時的にはわずかに低下の傾向を示していた。水羊かんC, DもAと同じ傾向を示したが、これらは内容物の色やフレーバ (flavor) 変化の傾向ともよく似ていた。一方、水羊かんB (Fig. 3) は初期真空圧に比べいずれも測定値が高く、ほとんど経時的

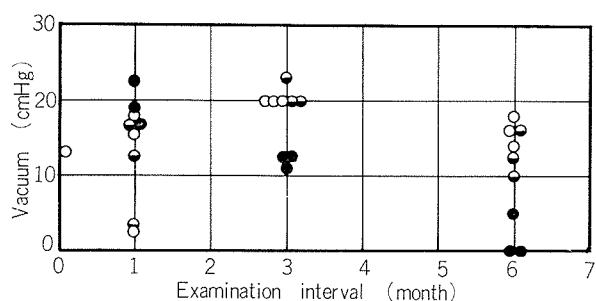


Fig. 2 Variation of vacuum in D&R cans with examination interval. (Sweet bean jelly A)

○ : RF ◑ : RT ● : 100°F

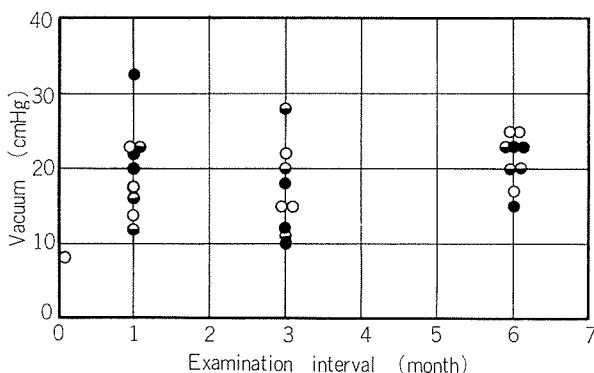


Fig. 3 Variation of vacuum in D&R cans with examination interval. (Sweet bean jelly B)

○ : RF ◑ : RT ● : 100°F

に変化はみられなかった。これと同じ傾向を示したものに加工食肉を充填した缶があったが、これも内容物の色、フレーバ変化の傾向と類似していた。水羊かんをはじめ hot fill と減圧シーミングを併用した缶詰は、缶詰内部で変化が生じない限り一般に初期真空圧よりも高くなることをはっきり示している。フルーツAはシーミングチャンバ圧を18cmHgに減圧してシーミングしたが測定値はいずれも10cmHg以下に低下していた。ミートソース(Fig. 4)と同傾向を示したシチューA,B, カレーC, スープAなどは初期の減圧状態を保持してはいるものの低下しつつある傾向を示していた。カレーAはhot fillしたけれども内容物がペースト状のため脱気が著しく困難で、測定したほとんどの缶が真空圧零であった。同じような傾向を示したものにフルーツBがあったが、これは減圧せずにシーミングをおこなったためである。スープBとCは水羊かんAなどと同じ傾向であり、チャンバ圧18cmHgの減圧シーミングとhot fillのために測定値がそれ以上の真空度をもつものが多かった。

以上のごとく真空度の変化傾向は多様であったが減圧せずにシーミングしたフルーツBと内容物の脱気不十分のフルーツA, カレーAを除けば著しく真空度が悪化したものはなかった。このことは言いかえればD&R缶・蓋の

腐食や内容物の変質・変敗が顕著に生じていなかつたことと缶・蓋の巻締めが問題のなかつことを裏づけているものと思われる。

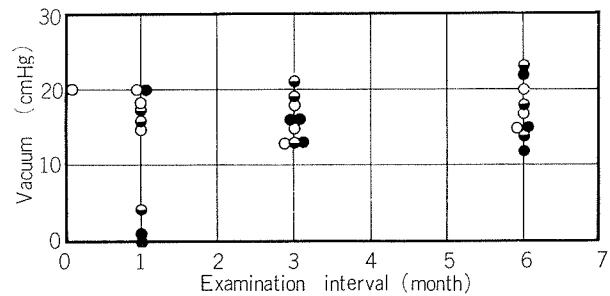


Fig. 4 Variation of vacuum in D&R cans with examination interval. (Meat sauce)

○ : RF ◑ : RT ● : 100°F

3.4 缶の変形状況

缶内の真空度が減少し逆に缶内の腐食や腐敗により缶内圧が外に作用しはじめるとき缶がふくれてくる。この変形状況を充填時の状態に対して経時に観察した。水羊かんA (Fig. 5) はC, Dと同じく100°F保管の缶が徐々に経時にふくれたが、室温保管の缶はほとんど変形がなくわずかに6か月頃からふくれが感じられる様な傾向を示していた。しかしながら、水羊かんB (Fig. 6) は官能検査や真空度において他の水羊かんA,C,Dと異なっていたごとく、缶の変形状況も経時的にはほとんど変化がなかった。一方フルーツA, Bの傾向は水羊かんAと同じく100°F保管の缶が経時に常にふくれる傾向にあり、室温保管のものは温度の影響をうけていたが、ふくれが顕著な段階には達していなかった。これら以外の内容物つまりミートソース、シチューA, B, 加工食肉、カレーA, B, C, スープA, B, Cはいずれも経時的変化が顕著でなかった。

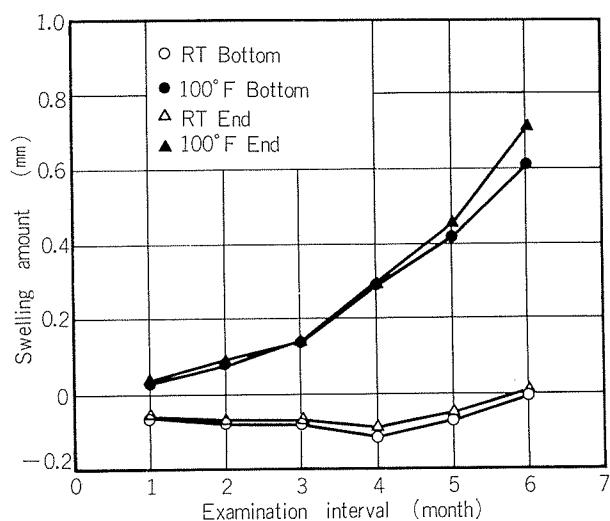


Fig. 5 Variation of swelling amount with examination interval. (Sweet bean jelly A)

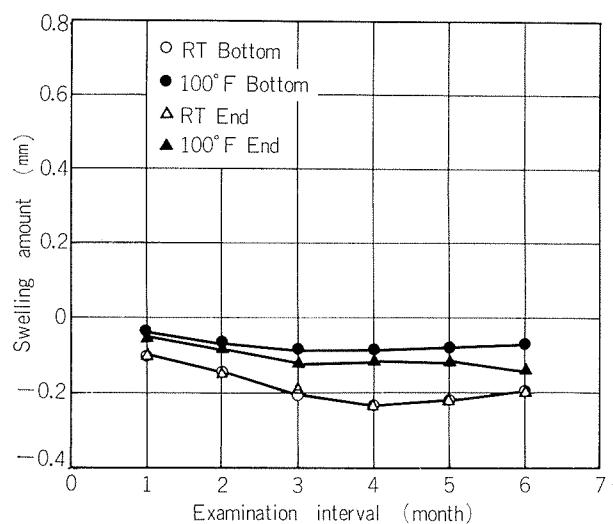


Fig. 6 Variation of swelling amount with examination interval. (Sweet bean jelly B)

缶のふくれ程度がどのくらいになれば缶内面の腐食や内容物の変質・変敗に対応するのか未だ明らかでないが、6か月目で充填時よりも平均値で 0.5mm（これは内圧で 0.2 kg/cm² に相当）以上ふくれたもの、それ未満のものを区別して Table 4 に示した。ふくれ変化量が 0.5mm 以上は水羊かんの A, C, フルーツ B にみられ、0.1mm 以上のものは水羊かん D, フルーツ A, シチュー A があげられる。これら内容物は 3.2 に示した官能検査によって変質・変色が感じられたと指摘されたものとよく一致していた。このように内容物の変質が缶外観状況によく反映されることが明らかとなったが、フルーツ B のごとく缶のふくれにはほと

Table 4 Swell appearances of containers.

- Swell amounts $\geq 0.5\text{mm}$
- Swell amounts $\geq 0.1\text{mm}$
- Swell amounts $< 0.1\text{mm}$

Products	Exam. interval Temp.	6 months			
		R T		100°F	
		End	Bottom	End	Bottom
Sweet bean jelly A	○	○	●	●	●
B	○	○	○	○	○
C	○	○	●	●	●
D	○	○	●	●	●
Fruit A	○	○	●	●	●
B	○	○	●	●	●
Meat sauce	○	○	○	○	○
Stew A	○	○	●	○	○
B	○	○	○	○	○
Seasoned ground meat	○	○	○	○	○
Curry A	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○
Soup A	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○

んど影響を与えない様な内容物の変質も起りうることが観察された。スープB の変質は充填時の過剰な殺菌処理による熱的な変質によるもので、缶のふくれに作用するものではなかった。

3.5 内容物中の金属分析

缶詰内容物が非常に腐食性の場合や缶・蓋が腐食しやすい状況に置かれた場合、缶・蓋の腐食によるアルミニウム素材の内容物中への溶出が考えられるので、内容物の金属含有量の経時的変化は缶詰容器としての性能を示す指標として重要である。したがって、すべての内容物に対して Al, Cu, Fe, Si, Mg, Mn, Zn, Cr, Ti 含有量の分析を経時的におこなった。

水羊かんA (Fig. 7) をはじめとしてほとんどの内容物において分析された含有金属量は経時的に顕著な変化を示さなかった。このことは缶や蓋に著しい腐食が生じていなかつことと対応すると思われる。一方、フルーツA (Fig. 8)

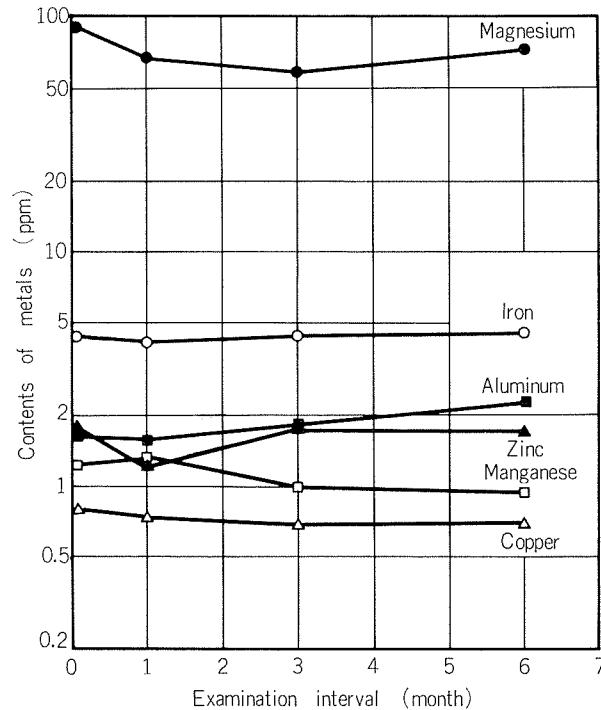


Fig. 7 Variation of contents of metals in Jelly A product with examination interval.

のごとく一部にバラツキの生じたものもあったが、これはホモジナイズする際の汚染を避けるため缶詰内容物をそのまま適当に分取したためと思われる。したがって、得られた金属分析値は種々の食品中に含まれている平均的な金属量に対応するものと思われる。この観点からみると充填された内容物中に含まれる金属は、分析した7種類の金属のうち Mg が他の金属含有量に比べて比較的多く検出 (30~386 ppm) され、Al は多いもので数 ppm (フルーツ A) 検出された。Fe は 0.65~62 ppm, Cu は 0.1~4.4 ppm, Mn は 0.1~18 ppm, Zn は 0.5~23 ppm 検出された。また Cr

はカレー類 (Fig. 9, カレー A) に多く検出されたが、その他の内容物中には 0.1ppm 以下あるいはほとんど検出されなかった。Cu, Zn, Mn の分析値は田中ら⁶⁾による個々の食品中のそれとオーダーが一致していた。

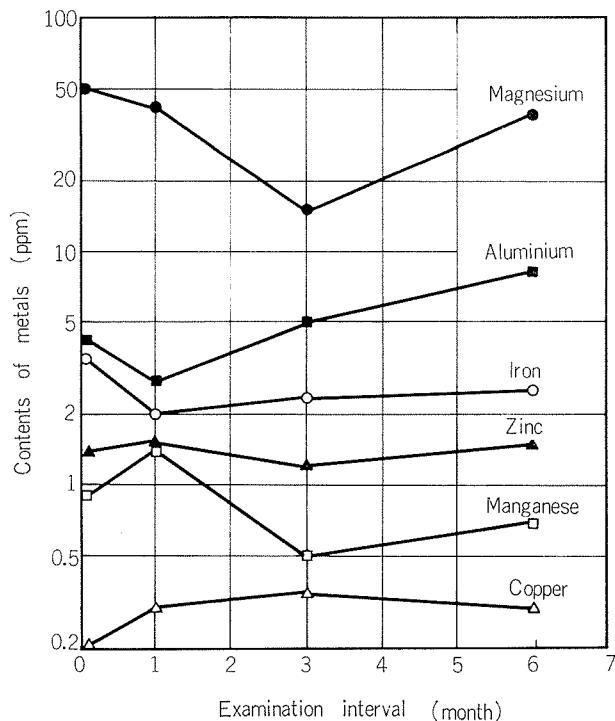


Fig. 8 Variation of contents of metals in Fruit A product with examination interval.

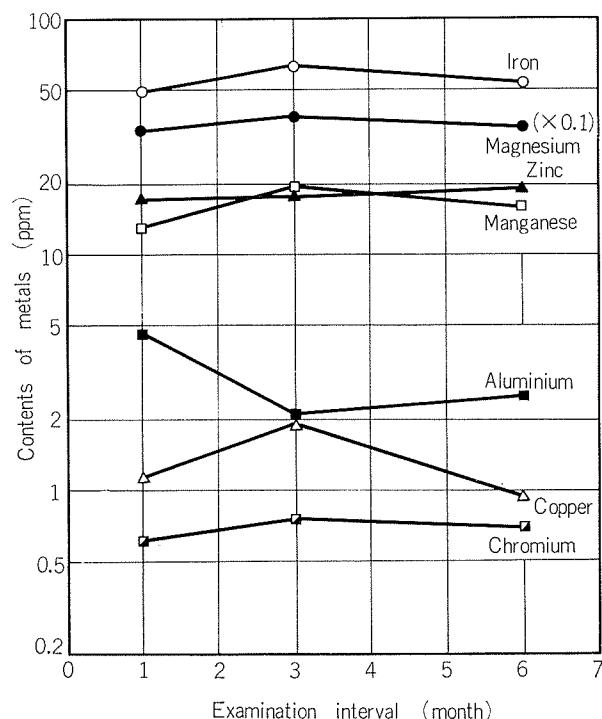


Fig. 9 Variation of contents of metals in Curry A product with examination interval.

4. 考察

缶詰は本来食品をより長期に渡って保存する一手段であるが故に、内容物ができるだけ元の状態から変化させなければならない。しかしながら、ヘッドスペースに残存する酸素や缶詰内の水分あるいは缶外環境からの熱などによって内容物自身の、またはそれと缶内面との化学反応によるある程度の変化は避けられないと考えられる。したがって以上の実験結果に示された種々の変化と D&R 缶との関連性を中心に考察する。

D & R 缶の実験に用いた缶内容物に対する耐食性は内容物中の塩素イオン量よりも pH (酸度で比較する方が妥当かもしれない) に依存されることが認められた。すなわち、塩素イオン量 16000ppm (約 2.6%NaCl) の内容物 (カレー A) を充填した缶・蓋の内面には全く腐食を生ぜず缶外観の異常も全く認められなかつたし、含有塩素イオンが非常に多いしょう油 (約 18%NaCl) の 6か月間テストパックにおいても異常は認められなかつた⁷⁾。しかしながら、フルーツをアルミニウム缶に充填する際は缶内塗装が必要であると Bramsnaes⁸⁾ も述べているが、フルーツ類に含まれるシロップのごとくある程度の粘性はあるが液体でしかも pH が約 3.3 とかなり酸性の場合は、わずかではあるが塗膜に微小なふくれを生ぜしめる程の腐食が生じたことによっている。これは一般食品缶詰には普通かなりの油分が含まれていて、この油分が塗膜欠陥部における塩素イオンのアルミニウム素地への攻撃を緩衝していること、さらに内容物が液体状でない場合内容物のアルミニウム素地への直接的な接触は起こりにくいくことなどにより考えられる。また、Bauer⁹⁾ も普通の食品に比べてゲル状の食品が缶詰内容物となる場合充填可能な食品の pH はより高いものに限られると述べている。製缶され充填されるまでの工程中で不慮に生じた傷や、塗膜の割れ部においては内容物と接触することによりアルミニウム素地が腐食し、水素ガスの発生により塗膜のふくれが生ずるが、水羊かん A, D のごとく pH 4 以下の内容物でも固体の場合は全く問題がないと思われる。

これらのことから D&R 缶充填できる内容物は、その pH や含有塩素イオン量というような単一な因子でもって決定するべきでないと考えられる。充填すべく内容物の性質を十分研究したうえで、実缶詰に模倣したシェルフライフ試験をおこなって決定されるべきであると思われる。

缶詰内容物は生きており経時的あるいは熱的変化はさけられないが、缶詰内容物で最も問題になるのはその変色や退色である。内容物の変色・退色の原因は大きくわけて 2 つあるが、一つは缶材が関与するものであり他の一つは内容物自身やそれの含有する種々の成分の化学的変化によるものである。Table 3 にみられた内容物の変色・退色は、D & R 缶に明らかな腐食の認められること、内容物中に含

まれる種々の金属量の分析値が顕著な変化を示さないこと、内容物が固体の場合ほど均一に変色・退色していること、変色・退色の生じていた内容物には果実や野菜が含まれていたことなどから、後者の原因に主によるものと考えられる。変色・退色は視覚的に果実類のごとく明るく鮮かな色を呈した内容物にはっきりと認められ易いが、これらは一般に言われる非酵素的にも酵素的にも生ずるいわゆる褐変現象が関与しているものと思われる。つまり、試験したD&R缶内容物については内容物中の天然含有色素や合成着色料が缶内残存酸素あるいは酸によって酸化され変色・退色を生じたと考えられ、ブリキ缶におけるスズイオンによる還元変色・退色の心配は全くない。

6か月間までの種々の充填試験によれば、分析によって金属溶出がほとんど検出されなかったこと、つまりD&R缶内部に缶詰性能に支障をきたすような腐食は生じていなかつたこと、真空度の低下が顕著にみられなかつたこと、したがつてD&R缶であるが故の内容物の変質、変敗も認められなかつた。これらのことから、アルミD&R缶の缶詰としての性能、つまり食品容器性は非常にすぐれておりこの点から十分に活用されうると考える。

5. 結 言

オールアルミニウムD&R缶の酸性食品に対する6か月間までのシェルフライフ試験によって明らかになったことを概括すると以下のとくである。

(1) D&R缶・蓋の内面における腐食はほとんど生じていなかつた。一部に生じた微小な塗膜のふくれは、缶性能を劣下させるほどのものではなかつた。

(2) 充填された内容物は試験温度など外的影響を著しく

うけて変質に至つたものもあったが、D&R缶に原因がある変化は全くなかつた。

(3) 缶詰内に保持された真空度は6か月間までに顕著な低下を示さなかつた。

(4) 缶内面ならびに内容物、真空度に顕著な異常が認められないことからも推定できるが、ふくれは最大でも0.85mm(水羊かんC, 100°F保管)で他のほとんどの缶は0.5mm以下であった。

(5) 内容物中の金属分析結果によると、D&R缶容器から内容物への金属の溶出は認められなかつた。

(6) 試験に用いたすべての食品内容物に対してD&R缶は適した容器であり、腐食はそれら内容物に対して問題でないことが明らかとなつた。

文 献

- 1) H. Langen, Singen : Schweizer Aluminium Rundschau, 24-9 (1974), 267.
- 2) 桜井芳一編 : コンビニエンス・フッズ, 柴田書店, 東京, (1970), 234.
- 3) National Canners Association Research Laboratories : *Laboratory Manual for Food Canners and Processors*, vol. 2, The AVI Publishing Company, Inc. (1968), 360.
- 4) 谷川英一ら : 缶詰製造学, 恒星社厚生閣, 東京, (1969), 314.
- 5) 日本分析化学会編 : 分析化学便覧, 改訂2版, 丸善, 東京, (1970), 234.
- 6) 田中之雄ら : 食品衛生学雑誌, 14-2 (1973), 196.
- 7) 西尾正浩 : 未公表
- 8) N. Bramsnaes : Rev. Ferment. Ind. Aliment., 3 (1948), 196.
- 9) J. Bauer : Chem. Ztg., 68 (1944), 109.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-281)

ダブルフルーテッド管の熱貫流率の測定*

野世溪 精** 佐藤 史郎***

Determination of Overall Heat Transfer Coefficient of Fluted Tubes

by Tadashi Nosetani and Shiro Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

ダブルフルーテッド管の熱貫流率の測定*

野世渓 精** 佐藤 史郎***

Determination of Overall Heat Transfer Coefficient of Fluted Tubes

by Tadashi Nisetani and Shiro Sato

In the falling film multiple effect long tube vertical evaporation plant (ME-LTV), higher heat transfer coefficient of fluted tubes allows a reduction of heat exchange area. Recently we established the manufacturing process of fluted tubes by drawing process which is estimated to be more economical than the conventional rolling process. The objective of this report is to determine the overall heat transfer performance of 44 and 50-Flute tubes manufactured by the drawing process.

- (1) The overall heat transfer coefficient of the fluted tubes tested was 2 to 2.5 times greater than that of the smooth tube in the same operation condition.
- (2) The overall heat transfer coefficient of 50-Flute tube was up to 8% greater than that of 44-Flute tube.
- (3) The brine feed rate showed a noticeable effect on the heat transfer performance of the fluted tubes. Under the test condition of supplying 3.5% NaCl solution, higher feed rate always resulted in better heat transfer performance. However, under the test condition of supplying fresh water, the overall heat transfer rate was liable to have a minimum point with respect to feed rate. On the other hand, the smooth tube did not show this specific feature. These results can be explained through the distribution of surface tension which is affected by temperature and concentration gradients along the fluted wall.
- (4) With decreasing the evaporating temperature, the overall heat transfer rate decreased.
- (5) ΔT of 5°C gave slightly better heat transfer performance than that of 10°C.

1. はじめに

垂直流下液膜式多重効用造水装置 (VTE-ME) におけるフルーテッド管の使用は、この管の有する非常に大きな伝熱性能の故に、造水コストの低減に大きく貢献している。云うまでもなく、多段フラッシュ造水装置 (MSF) が、多数の造水プロセスの内では、最大の実績を有している。VTEの実績は MSF に続くものであり、1972年現在 113 基、18.7万 t/d である。¹⁾

フルーテッド管の伝熱性能は材質、フルート数および山と谷の高さだけによって単純に決定されるものでなく、断面形状の僅かな違い、たとえば外面蒸気凝縮側につき山部頂上付近の曲率や谷部の容量など、および長さによってかなり大巾に変化する。^{2),3)} したがって、フルーテッド管の伝熱性能を正確に与える計算式として信頼できるものは見当らない。このため、フルーテッド管は、その伝熱性能に

つき出来るだけ正確な評価を受けていることが要求される。

フルーテッド管の製造法は 2 種に大別される。一つは所定の数のフルートを有するマンドレルに平滑管を押しつける方法であり、他の一つは所定の数の山と谷を有するプラグとダイスを用いて平滑管を抽伸する方法である。製造コストは後者の抽伸法の方が低いものと一般にみなされている。

このような現状に照合して、抽伸法によって製造した44 山および50山のフルーテッド管の伝熱性能の測定結果を報告する。

2. 実験

2.1 試験管

供試管は次の3本である。

- 1, 44山フルーテッド管
 - 2, 50山フルーテッド管
 - 3, 平滑管（比較材一肉厚 0.95mm）
- 供試管の長さは全長 3,000mm、外径 50.5mm（公称 2 インチ）である。両管端における平滑部の長さは各々 50mm

* 第7回東海流体熱工学研究会にて発表、Nov. 1975

** 技術研究所

*** 技術研究所 工学博士

である。供試フルーテッド管の拡大断面形状を Fig. 1 に示した。外面山部の頂上はピッチ（山から山までの距離）の $\frac{1}{4}$ 程度の巾を有する平面であった。供試管の材質は JIS H3632 BsTF2 である。

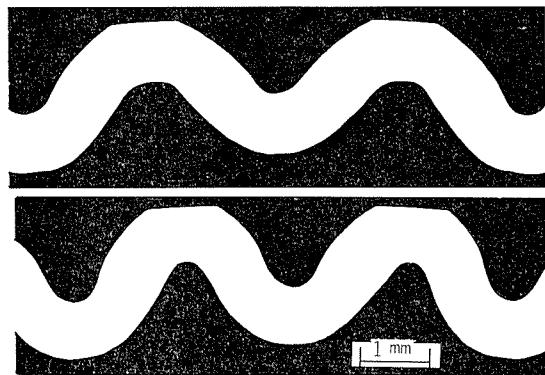


Fig. 1 Fluted tubes used in the test.
Upper : 44-Flute, Lower : 50-Flute.

2.2 実験条件

実験条件は次のようである。

- (a) ブライン蒸発温度 T_{EV} : 100, 90, 80 および 70°C
- (b) 蒸気凝縮温度とブライン蒸発温度との温度差 ΔT : 10°C および 5°C
- (c) ブライン供給量 : 15, 10, および 5 l/min (管 1 本当り)
- (d) ブライン : 3.5% NaCl 溶液、および水道水
使用した塩化ナトリウムは工業用食塩(通称並塩)である。

2.3 実験装置

実験装置の模式図を Fig. 2 に示した。この実験装置の特徴は、2本の管を全く同一の運転条件で併行して試験することができ、従って2本の管の性能を容易に比較し得ることである。蒸気缶(S)の外径は 250mm、伝熱有効長さは 2,900mm である。

大型ボイラーから抽出した蒸気をミストセバレータ (MS) および圧力コントローラー (PC) を通じて蒸発缶 (S) に供給した。試験管の外面凝縮水は下方の管板に取付けたコレクター (C) に集められ、凝縮水量測定シリンダー (MC1 および MC2) を経由して、ナッシュポンプ (P1) によって、ペントおよび缶壁凝縮水と共に系外に排出された。管壁凝縮水と缶壁凝縮水はコレクターによって完全に分離された。上部水室 (W1) 内のブラインは特殊なノズル (N) よってスプレーされ、管内壁面に沿って蒸発しつつ下部水室 (W2) に流下した。ブラインの蒸発温度の調節は下部水室の圧力測定用水銀マノメーター (MM1) と真空ポンプ (P2) を連動させることによった。生成した蒸気は表面復水器 (CD) で凝縮させた。この凝縮水は測定シリンダー (MC3) を経由して、ダイヤフラムポンプ (P3) によって下部水室に送り返された。下部水室のブラインはフローメータ (F1) を経由して、ブラインポンプ (P4) によって上部水室にポンプアップされた。

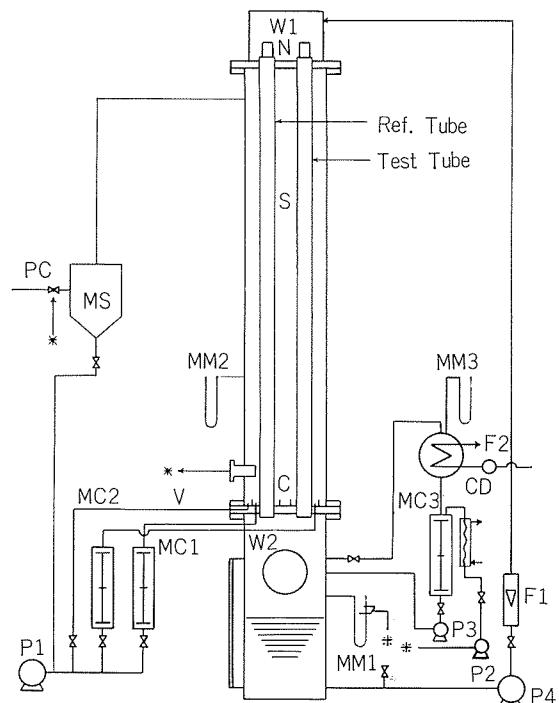


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus.

C : Collector	N : Nozzle
CD : Condenser	S : Steam chest
F : Flowmeter	P : Pump
MC : Measuring cylinder	PC : Pressure controller
MM : Manometer	V : Vent
MS : Mist separator	W : Water box

2.4 測定

Table 1 に測定項目を示した。これらの測定項目のうち、復水器冷却水温上昇 (Δt) のみを連続記録し、このデータを系が定常状態に達したか否かを判定する指標とした。

Table 1 Test measurement.

No.	Measurements		Reference
1	Steam temp. in steam chest	T_v	T_{v1} High position T_{v2} Mid position T_{v3} Low position
2			
3			
4	Condensate temp. of test tube	T_{CT}	
5	Condensate temp. of ref. tube	T_{CR}	
6	Brine temp. in upper water box	T_B	
7	Brine temp. in lower water box	T_{EB}	T_{EB1} High position T_{EB2} Low position
8			
9	Test tube brine outlet temp.	T_{EV}	
10	Temp. increase of condenser cooling water	Δt	
11	Drain temp. of condenser	T_D	
12	Brine feed rate	W_F	
13	Condenser cooling water feed rate	W_C	
14	Condensate flow of test tube	W_T	
15	Condensate flow of ref. tube	W_R	
16	Drain flow of condenser	W_D	
17	Time of measurement		

定常状態における蒸気およびブラインの温度分布、およびエンタルピーバランスは次のようであった。蒸気缶蒸気温度は下流に向ってわずかに低下したが、その変化は全測定を通じて 0.3°C 以内であった。上部水室内ブライン温度、下部水室内流下ブライン温度および下部水室内ブライン温度の3者はよく一致しており、これら3者間の差は大部分の測定事例につき $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。このことは、ブラインが管全長にわたって均一に蒸発していたことを示唆するものである。エンタルピーバランスを2本の試験管の蒸気凝縮水量および復水器における排出熱量によって評価した。ほとんどすべての測定事例につきエンタルピーバランスの食違いは 5% 以内であった。

試験管の伝熱性能を評価し得るに足る十分信頼できるデータを得るために、すなわち表面を安定な状態にするために、40~50時間の予備通水テストが必要であった。予備通水テスト条件はブライン蒸発温度 90°C 、 $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ とした。

下部水室に所定量のブライン（水もしくは 3.5% NaCl 溶液）を満たした。次いでブラインポンプを作動させ、蒸気缶に蒸気を導入し、ブラインを逐々に加熱した。ブライン温度が所定の値に達した時、表面復水器に冷却水を供給した。そして、ブライン量、ブライン蒸発温度および蒸気温度をわずかずつ変化させて、これらを測定条件に調整した。定常状態に達するまでに通常 2~3 時間を要した。所定のブライン量（管1本当り $15 \text{ l}/\text{min}$ ）について、3組の測定値を15分間隔に得た。その後、他の測定条件は変えずにブライン量を次の値に（管1本当り $10 \text{ l}/\text{min}$ ）に変化させ

た。この新しい測定条件において定常状態を得るのに約1時間要した。そして、3組の測定値を得た。このようにして、さらにブライン量 $5 \text{ l}/\text{min}$ （管1本当り）における3組の測定値を得た。なお、ブラインは毎日新しいものと交換した。

熱貫流率を次式により定義した。

$$\text{比較管} : U_R = \frac{W_R \gamma \lambda}{A \Delta T}$$

$$\text{試験管} : U_T = \frac{W_T \gamma \lambda}{A \Delta T}$$

ここで $A = \text{外表面積} = \pi DL \quad (\text{m}^2)$

$D = \text{管外径} \quad (\text{m})$

$L = \text{管有効長} \quad (\text{m})$

$\Delta T = \text{温度差} = T_v - T_{EB} \quad (^{\circ}\text{C})$

$T_v = \text{蒸気缶蒸気温度} \quad (^{\circ}\text{C})$

$T_{EB} = \text{下部水室内ブライン温度} \quad (^{\circ}\text{C})$

$U_R, U_T = \text{熱貫流率} \quad (\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C})$

$W_R, W_T = \text{凝縮液量} \quad (\text{m}^3/\text{h})$

$\lambda = \text{潜熱} \quad (\text{kcal/kg})$

$\gamma = \text{比重} \quad (\text{kg}/\text{m}^3)$

3. 実験結果

3.1 3.5% NaCl 溶液を供給した場合

3.1.1 平滑管および44山フルーテッド管の伝熱性能の比較

平滑管および44山フルーテッド管の伝熱性能比較測定結果を Fig. 3 に示した。

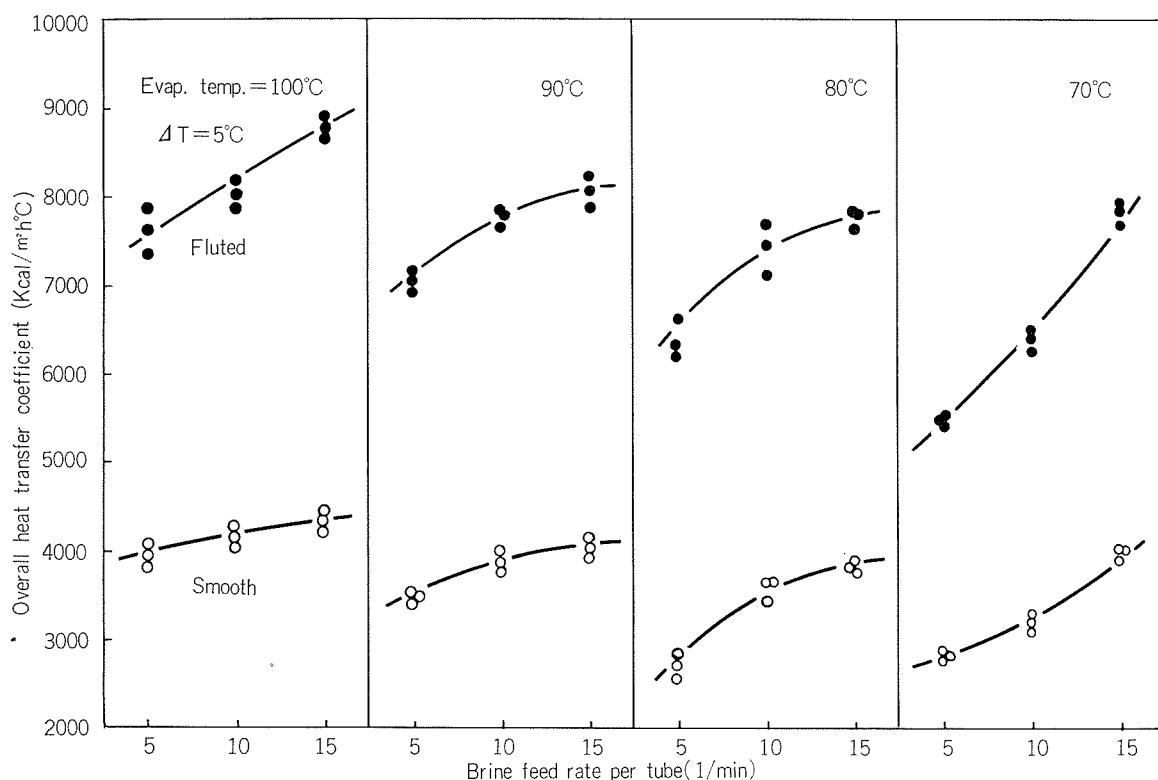


Fig. 3 Heat transfer performance of smooth and 44-fluted tubes.

(1) 44山フルーテッド管の熱貫流率は平滑管のそれの2倍以上であった。

(2) 両管の熱貫流率はブライン供給量の増加につれて増加した。

(3) 両管の熱貫流率はブライン蒸発温度の減少につれて、単調に減少した。

3.1.2 44山および55山フルーテッド管の伝熱性能の比較

44山および55山フルーテッド管の伝熱性能比較測定結果をFig. 4に示した。Fig. 4において、 $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ のデータは、図を明解にするために、ブライン量に関してわずかに右にずらせて図示されている。

(1) 50山フルーテッド管の熱貫流率は44山フルーテッド管のそれに比較して、0~8%大きい値を示した。

(2) 50山フルーテッド管の熱貫流率の増分(44山フルーテッド管を基準とする)はブライン供給量の増加につれてわずかに増大した。また、この増分は ΔT に依存しており、 $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ の増分は $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ の増分よりわずかに大きかった。

熱貫流率がブライン蒸発温度に依存することはすでに述べたが、さらに明確にするため熱貫流率のブライン蒸発温度依存性をFig. 5に図示した。Fig. 5はFig. 3およびFig. 4からブライン供給量10 l/min(管1本当たり)のデータを抽出し、それを収集したものである。平滑管およびフルーテッド管の熱貫流率はブライン蒸発温度にほとんど直線的に比例することが明らかである。

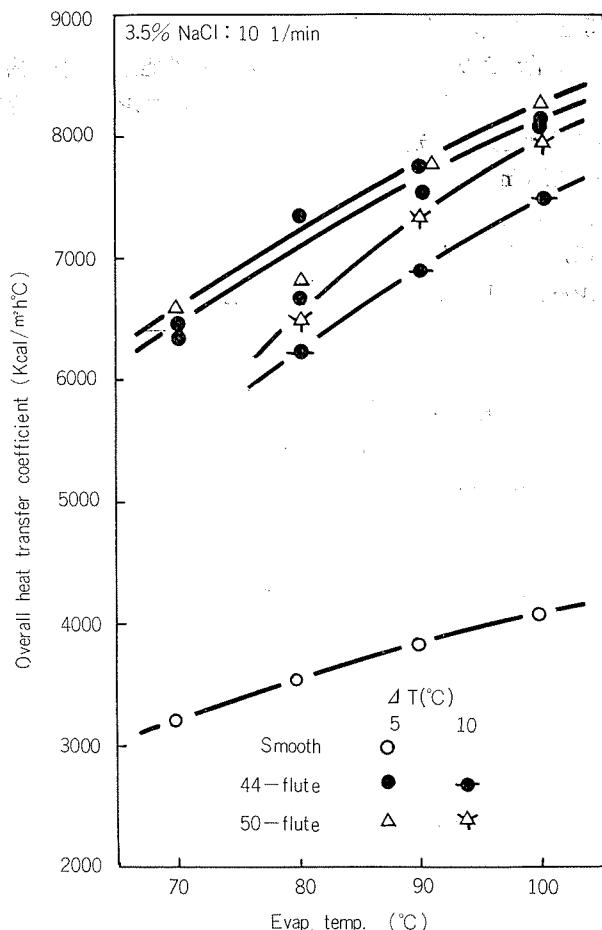


Fig. 5 Relation between heat transfer performance and evaporating temperature.
(3.5%NaCl, Feed rate=10 l/min)

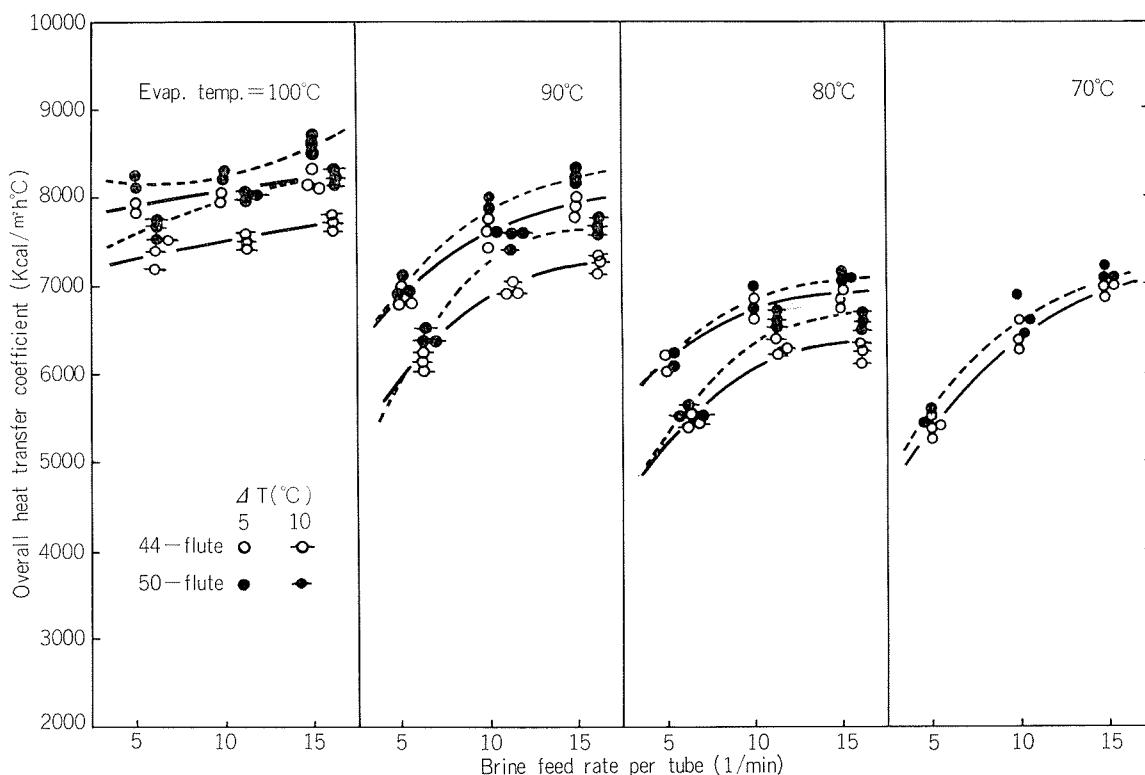


Fig. 4 Heat transfer performance of 44 and 50-fluted tubes.

3.2. 水を供給した場合

平滑管および44フルーテッド管の伝熱性能比較測定結果を Fig. 6 に示した。また44山および50山フルーテッド管の伝熱性能比較測定結果を Fig. 7 に示した。さらに水供給量 10 l/min における熱貫流率の蒸発温度依存性を Fig. 8 に示した。

(1) 平滑管の熱貫流率は水供給量に単調に比例したが、フルーテッド管の熱貫流率は水供給量に必ずしも比例せず

極小値を示す傾向がみられた。

(2) 热貫流率は ΔT に依存し、 $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ における値の方が $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ における値より大きかった。

(3) 50山フルーテッド管の熱貫流率は、44山フルーテッド管のそれより 0~4% 程度大きかった。

(4) 供試管の熱貫流率は蒸発温度に大略比例して増大した。

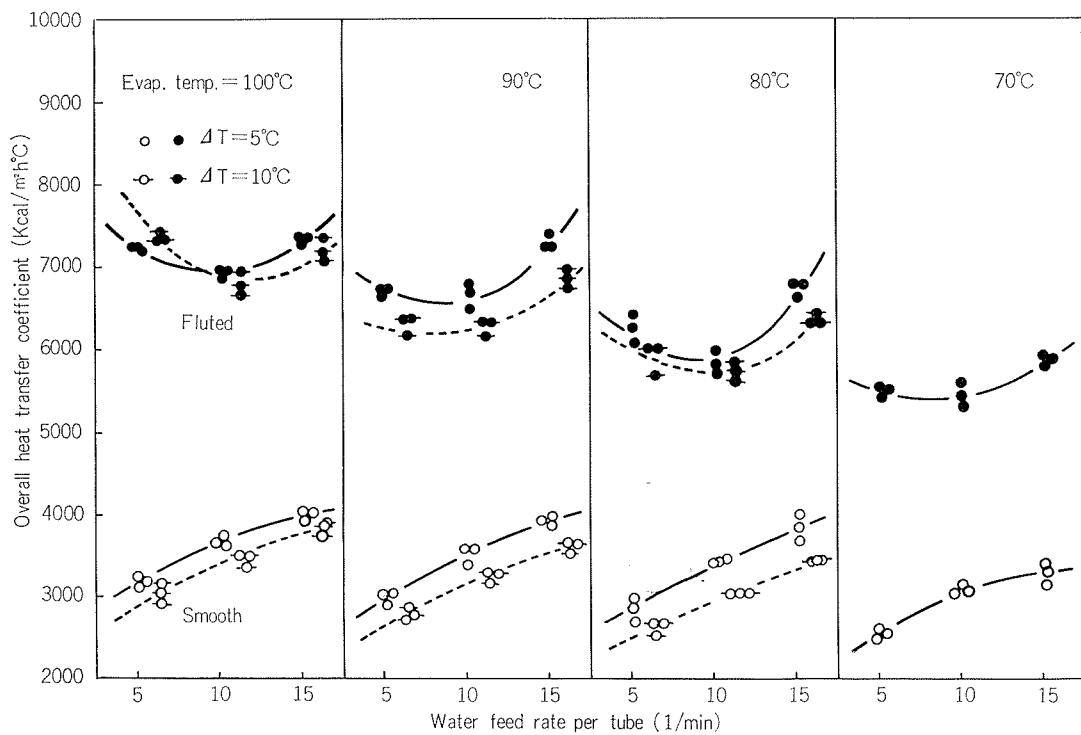


Fig. 6 Heat transfer performance of smooth and 44-fluted tubes.

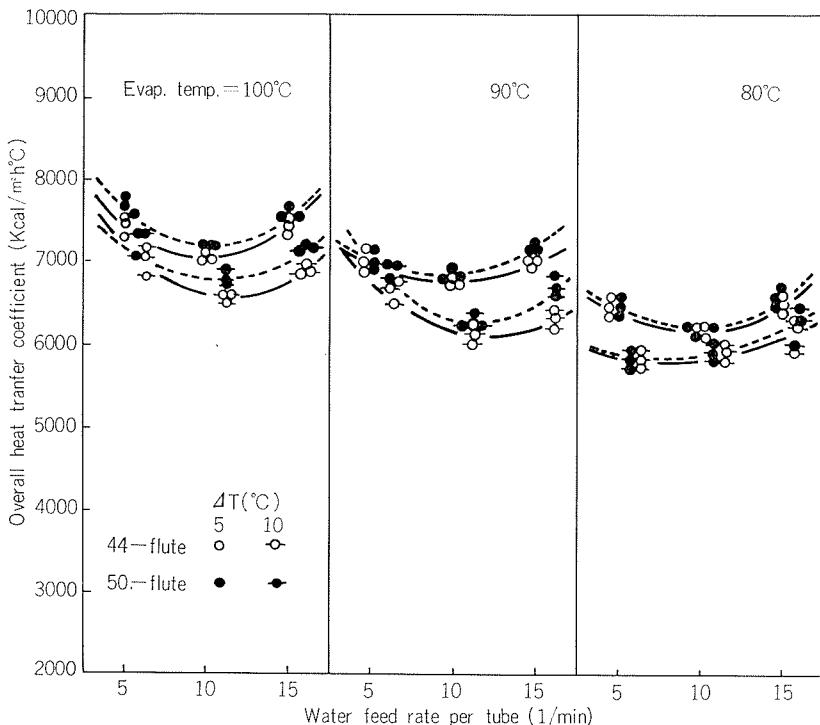


Fig. 7 Heat transfer performance of 44 and 50-fluted tubes.

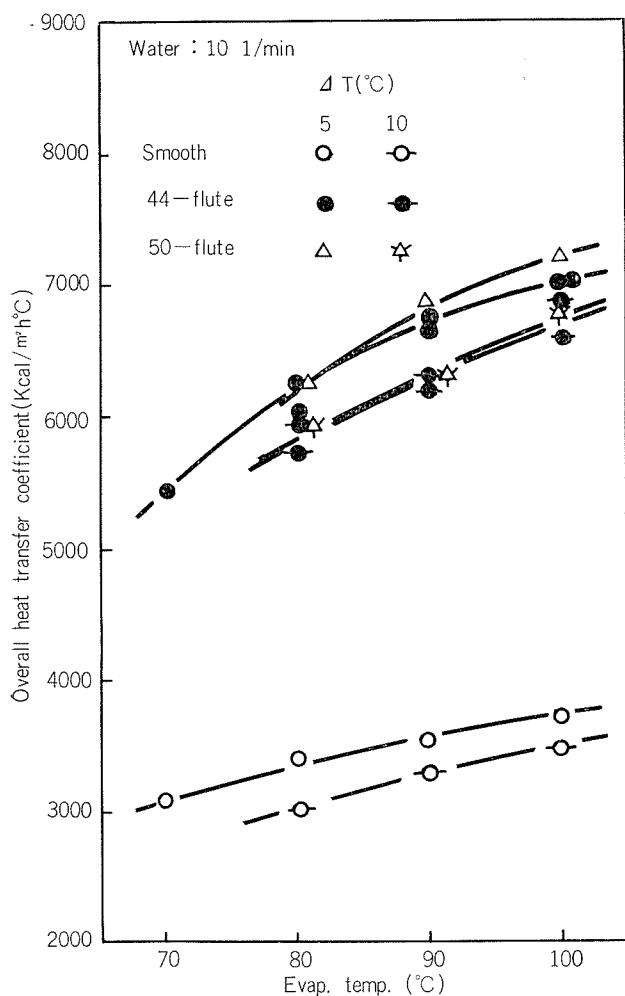


Fig. 8 Relation between heat transfer performance and evaporating temperature.
(Water, Feed rate=10 l/min)

3.3 管外表面および内表面の変化

フルーテッド管山部頂上および平滑管表面の凝縮形態は当初約5~8時間（予備通水テスト第1日目）にわたって明瞭な滴状凝縮であったが、予備通水テスト第2日目にはほぼ全面にわたって膜状凝縮に変化した。予備通水テスト第1日の終了時において、管表面はやや茶色に変化していた。この変色は酸化鉄の付着によるものであって、鉄分は蒸気からもたされたものであろうと思われた。予備テスト終了時において、外表面は粉末状の酸化鉄皮膜に均一にうすくおおわれていた。その後大きな変化はみられなかつた。また、実験終了時において管内表面にも均一なうすい粉末状酸化鉄皮膜が観察された。この鉄分は上部および下部水室から溶出したものである。

4. 考 察

Hawes⁴⁾等のフルーテッド管の外面形状に関する考察によれば、山部頂上の曲率半径がやや小さく、山部から谷部

にかけての断面形状が反転スパイラル状であり、さらに谷部の容量が十分大きいフルーテッド管がより大きい伝熱性能を発揮するとされている。この考察によれば、供試フルーテッド管の山部頂上が、曲面ではなく、かなりの巾を有する平面であったことは伝熱性能をより低く評価させる要因となっていると思われる。供試管の製造法である抽伸法においては山部の頂上を完全な曲面にすることは困難であるが、平面状の巾を現状よりかなり小さくすることは十分可能である。平面頂上を有するフルーテッド管の伝熱性能はするどい曲面頂上を有するフルーテッド管のそれよりやや優っていた⁵⁾と報告されているので、巾がある程度小さければ平面頂上の管と曲面頂上の管の伝熱性能につき差はないものと考えられた。

水を供給した場合に限り、フルーテッド管の熱貫流率は水供給量約10 l/min(1本当り)で極小値を示した。この現象は平滑管にはみられなかった。特定の水供給量を境にして、フルーテッド管の熱貫流率が水供給量の減少につれて増大することは未だ知られていないようである。本報告においてこの現象を実験的に十分解明することは出来なかつたが、以下にこの現象の定性的な説明を試みた。

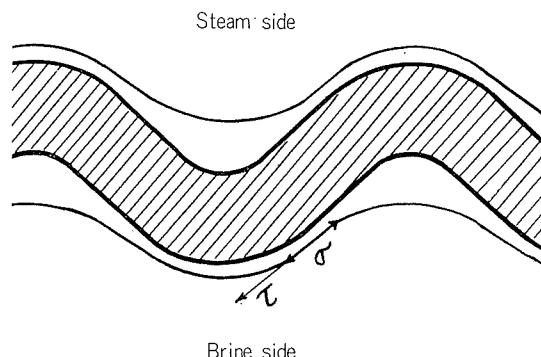


Fig. 9 Schematic illustration of cross section.

この現象が管内側すなわち蒸発側の問題であることは明白である。ブライン供給量が十分少ない時、フルーテッド管内壁を流下する液膜は、Fig. 9に示す如く、山部で薄く谷部で厚くなっていると思われる。温度は、フルーテッド管特有の伝熱機構上、山部で低く谷部で高い。また蒸発は山部で少なく谷部で多く、したがって塩水であればその塩分濃度は山部で薄く谷部で濃くなっているであろう。気液界面における接線方向(τ 方向)の温度および濃度変化を考慮すれば表面張力 σ は谷部から山部にかけて、その距離に応じて変化している。

$$\text{水の場合 } \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (1)$$

$$\text{塩水の場合 } \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_C \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (2)$$

ここで T : 温度, c : 塩分濃度
塩分の表面張力 σ は Fleming & Revelle (1939) によれ

ば次式で与えられる。

$$\sigma = 75.64 - 0.144T + 0.0399c \quad (3)$$

$$\text{したがって } \frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0 \quad (5)$$

上述したように、温度および塩分濃度は次のようである。

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} < 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} < 0 \quad (7)$$

水の場合、式(1)は式(4)および(6)より正となる。このことは水が谷部から山部へと駆動され、谷部の水膜が薄くなり、したがって蒸発が促進されるであろうことを意味する。一方、塩水の場合、式(2)の第一項は正であり、蒸発促進の方向に作用するが、第二項は式(5)および(7)より負となり、この項は蒸発を抑制する方向に作用する。すなわち、塩水の場合、蒸発は促進されない。

5. 結 論

以上の実験により次の結論を得た。

- (1) 供試フルーテッド管の熱貫流率は平滑管のそれより2~2.2倍大きかった。

(2) 50山フルーテッド管の熱貫流率は44山フルーテッド管のそれより0~8%大きかった。

(3) ブライン供給量はフルーテッド管の熱貫流率に対して特に顕著な影響を与えた。すなわち、3.5% NaCl水溶液の場合、その供給量の増加と共に熱貫流率は増大した。一方、水の場合、その供給量の増加に対して熱貫流率は必ずしも増加せず、熱貫流率は極小値を示す傾向がみられた。平滑管はこの特性を示さなかった。この現象はフルーテッド管に特有な表面張力の温度および塩分濃度の分布を考慮することによって定性的に説明された。

(4) ブライン蒸発温度の低下と共に、熱貫流率は低下した。

(5) ΔT (蒸気凝縮温度とブライン蒸発温度との温度差) = 5°Cにおける熱貫流率は $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ における熱量流率より幾分大きかった。

文 献

- 1) 佐藤根弘之：火力原子力発電，26 (1975), 136.
- 2) R. Gregoric : Zeit. Math. Physik, 5 (1954), 36.
- 3) L.A. Bromley, R.F. Humhreys and W. Murray : Tr. ASME, J. H. T., (1966), 80.
- 4) R. I. Hawes : 3rd International Symposium on Fresh Water from the Sea, vol. 1, (1970), 275.
- 5) O. S. W. R&D Progress Report, No. 733.

アルミニウム電解浴の構成種と電極反応について

伊藤勝久
中村英次

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム電解浴の構成種と電極反応について

伊藤 勝久* 中村 英次*

On the Structural Entities of Electrolytes
and the Electrode Reactions in Aluminium
Electrolysis

by Katsuhisa Itoh and Eiji Nakamura

1. 緒 言

アルミニウム電解は、Hall, Héroult の端緒以来、つねに科学よりは技術が先行して現在に到っていることはよく知られている。しかし、ロシアの Fedot'ev ら¹⁾の先駆的な研究を始めとして、数多くの基礎研究の結果も公表されており、とくに近年には長らく議論のあった諸問題の一部について、いわゆる定説がうちたてられつつある。筆者らがここで紹介しようとする電解浴の構成種や電極反応についても、すでに単行本^{2)~11)}や総説^{12)~29)}のなかで軽重の差はあるが取り扱われている。とくに、Pearson⁴⁾、北川ら⁷⁾、Grjotheim ら^{9) 18) 20) 22)~24)}、Vajna¹⁶⁾、松島¹⁹⁾、緑川²⁶⁾によつては総括的に論じられており、本稿もこれらによるところが大きかった。しかしながら、これらのなかで論じられた諸問題の一部については、最近になって多くの報告がみいだされるようになったため、これらを考慮にいれた再検討が望まれるところである。この意味では、筆者がごく最近入手することのできたアルミニウムについての日本語のモノグラフは、必ずしも十分なものとは言えない。またその知名度と普及度を考えると、アルミニウム電解について無用の誤解を招く因となる恐れがある。日本においてこれらの諸問題を論じるのに適当と思われる人々の興味は、最近ではより実用的方面に向っているように思われる³⁰⁾。筆者はここで述べる問題についての十分な経験を有するものではないが、じゃっかんの最新文献に目を通す機会に恵まれ、先にあげた諸文献のなかでもあまり深くは追求されていないカソードにおける電極反応などについて新たな知識を得ることができた。そこで、これを含めて、今まで論じられてきた問題を再度取り上げてみることにした。

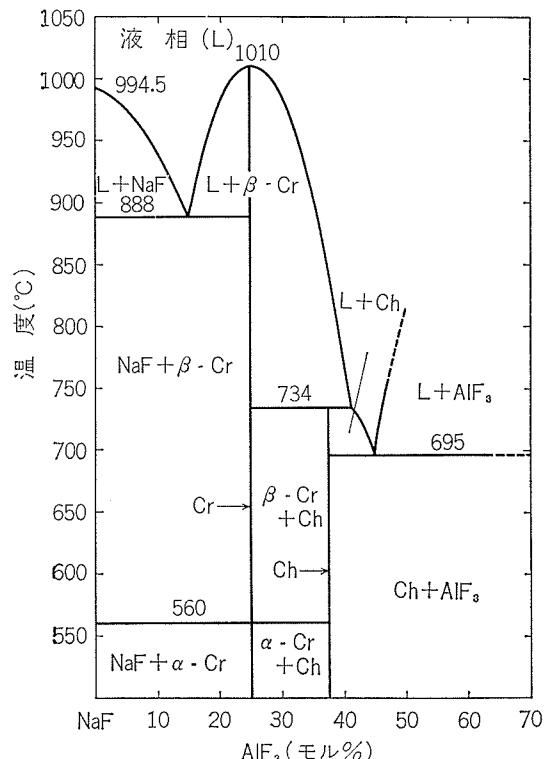
2. 電解浴の構造

2.1 水晶石浴の解離

2.1.1 NaF-AlF₃ 系状態図

アルミニウム電解浴の基本となるNaF-AlF₃系の状態図は数多くの人々によって研究されている。Na₅Al₃F₁₄(チオ

ライト)と高温まで安定なNa₃AlF₆(水晶石)の中間化合物の存在が知られており、純NaFから約40モル% AlF₃までの液相線はほぼ一致した結果が得られている。しかしながら、NaF : AlF₃ = 1 : 1 (モル比)組成付近においては、Grjotheim³¹⁾、Ginsberg ら³²⁾がかつて示したように固相にNaAlF₄の存在を認めるものと、Boner³³⁾、Foster³⁴⁾、Grjotheim ら⁹⁾、Holm³⁵⁾のようにその存在を認めないものとが報告されている。固相と平衡する蒸気中にNaAlF₄が存在することは、Grjotheim ら³⁶⁾のマススペクトル分析で確認されており、またAlF₄⁻イオンが融体中に存在することは後述するように定説となっているが、低温で安定な固相としてNaAlF₄が存在するという確証は得られていないようである。ここでは、Grjotheim ら⁹⁾、Holm³⁵⁾の状態図を図1に示す。

図1 NaF-AlF₃ 系状態図^{9) 35)} (Cr=Na₃AlF₆, Ch=Na₅Al₃F₁₄)

* 技術研究所

一般に、溶融塩はその構造を考えると気体よりも固体に近いことが知られており³⁷⁾、この意味で固体の結晶構造を知ることは興味深い。氷晶石やチオライトなどの固体の結晶構造は Pazukhin¹³⁾、Vajna ら¹⁵⁾の総説や Landon ら³⁸⁾の論文中に詳細に述べられている。氷晶石では 560°C で单斜晶系 (α -氷晶石) から等軸晶系 (β -氷晶石) への変態があり、図 2 には高温形の β -氷晶石の構造を示した。アルミニウムを中心とした八面体の頂点にフッ素が位置し (AlF_6)、これが図のような配置をとり、その間にナトリウムが存在する形の結晶構造をとる。

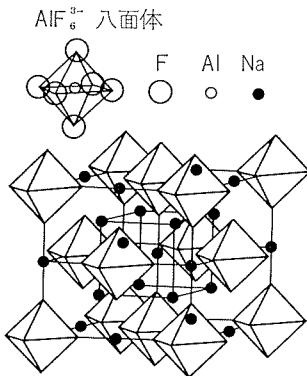


図2 β -氷晶石の結晶構造¹⁵⁾

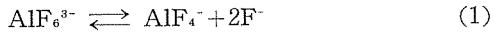
ニウムを中心とした八面体の頂点にフッ素が位置し (AlF_6)、これが図のような配置をとり、その間にナトリウムが存在する形の結晶構造をとる。

2.1.2 氷晶石浴の解離モデル

図 1 に示したように、状態図にみられる氷晶石組成のピークが比較的なだらかであることや、氷晶石が溶融時に大きな体積増加を示すことから、氷晶石の溶融時になんらかの解離のおきることが想像される。古くからこの解離機構に対して多くの議論がなされているが、アルミニウムを含む解離生成種として、Fedot'ev ら³⁹⁾、Cuthbertson ら⁴⁰⁾の AlF_6^{3-} 、Terebesi⁴¹⁾の AlF_3 、Pearson ら⁴²⁾の AlF_6^{3-} 、 AlF_3 (一部)、Abramov ら⁴³⁾の AlF_6^{3-} 、 AlF_3 (一部)、 Al^{3+} (一部)、Belyaev⁴³⁾の AlF_6^{3-} 、 Al^{3+} (一部)、Førland ら³¹⁾の AlF_6^{3-} 、 $\text{Al}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (一部)、Bonner³³⁾の AlF_4^- 、Belyaev⁴⁴⁾、Grjotheim³¹⁾、Frank ら⁴⁴⁾、Matiašovský ら⁴⁵⁾、Rolin ら⁴⁶⁾⁴⁷⁾の AlF_6^{3-} 、 AlF_4^- (一部)、Cochran⁴⁸⁾の AlF_6^{3-} 、 AlF_4^- (一部)、 $\text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-}$ (一部)、Holm^{49)~51)}の (AlF_3) 3F^- 、 (AlF_3) F^- の「ゆがんだイオン」、などが提案されており、さらに、一度はその存在を検討されたものに、 $\text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-}$ 、 $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$ 、 AlF_5^{2-} 、 Al_2F_7^- などのイオン種をあげることができる³¹⁾⁵²⁾⁵³⁾。

以上に述べた構成種のうち、浴がイオン性融体であることを考えれば、今日分子状 AlF_3 の存在は考え難く、またアルミニウムが高い分極能を有することを考えれば、かなりの量の Al^{3+} が浴中に存在するとは思えない¹³⁾⁵⁴⁾。従って、 $\text{Al}_x\text{F}_y^{(y-3x)-}$ なる形のイオンを考えるべきであろう。図 2 に示したように、固体ではアルミニウムは AlF_6 の形で存在していること、および融体中のアルミニウムの配位数が 6 か 4 であることから、まず AlF_6^{3-} に解離することは容易に推定され、また配位数 4 の場合の AlF_4^- の四面体構造も可能性のあるものと考えられる。Solomons ら⁵⁵⁾ はラーマンスペクトルによるものと Mashovets らのものを除くと、 α は 0.2~0.35 ($K=0.03 \sim 0.09$) の範囲にある。その

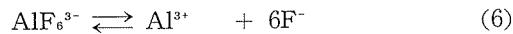
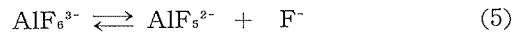
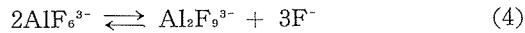
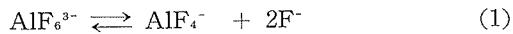
スペクトル解析* によって浴中のイオン種を直接的に同定した結果、 AlF_6^{3-} および AlF_4^- の存在を確認し、 AlF_4^- への解離度を 0.6~0.8 とした。解離度の値は後に示すように他の間接的な諸測定による値と大きく離れているが、



なる解離がおこっていると考えることにはほぼ誤まりはないものと思われる。また、以下に述べる他の研究方法の結論からも、(1) 式による解離が定説となっている。

ある融点を有する化合物にその成分の一つを加えると融点降下を示すことを利用した冰点降下による方法や、イオンの理想混合を仮定してモル体積の加成性から解離を検討していく密度測定による方法が、 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系浴の解離平衡の研究に広く使用されている。

Grjotheim³¹⁾ と Brynestad ら⁵²⁾ は次に示すような解離式



を仮定し、冰点降下法を用いて、氷晶石組成付近の液相線を適当な解離度 α を仮定して計算し、実測値と比較した。これによると、(1) 式による AlF_4^- への解離で解離度 $\alpha = 0.30$ (解離定数 $K=0.0627$) の時に、実測値と最もよい一致が見られる。さらに、この場合の構成種のモル組成を求めているが、 Na_3AlF_6 組成では、 NaF 38モル%、 Na_3AlF_6 42モル%、 NaAlF_4 20モル%を得た。一方、Frank ら⁴⁴⁾ は $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系の密度の研究において、 Na_3AlF_6 から AlF_3 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ および NaAlF_4 への解離を考え、その解離度 α を仮定して密度を計算し、実測値と比較した**。これによると、 NaAlF_4 への解離で 1000°C では、 $\alpha=0.35$ ($K=0.09$) の場合が最もよく一致し、 K の温度依存性から解離熱 ΔH_D として 22kcal/mole を得た。また Na_3AlF_6 組成における構成種のモル組成を求めているが、Grjotheim の値とほぼよい一致を得ている。(1) 式の型の解離平衡を考えて、冰点降下法あるいは密度法などを用いて解離定数を求めた例はこの他にも数多く見い出されるが、これらを一括して表 1 に示す。これによると前述の Solomons らのラーマンスペクトルによるものと Mashovets らのものを除くと、 α は 0.2~0.35 ($K=0.03 \sim 0.09$) の範囲にある。その

* 本稿執筆後、低温で固体氷晶石のラーマンスペクトル解析を行なっている河村の報告（第 9 回溶融塩化学討論会講演要旨集（1975）、63）に接した。Solomons らより信頼性の高い Gilbert らの報告がごく最近発表されているとのことである。

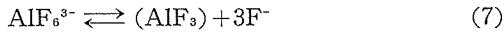
** Pearson ら⁴²⁾もこれ以前に $\text{Na}_3\text{AlF}_6=3\text{NaF}+\text{AlF}_3$ の解離を仮定して同様の計算を行ない、解離度 $\alpha=0.15$ (1000°C) を得たことがあった。

表1 $\text{AlF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{AlF}_4^- + 2\text{F}^-$ の解離の平衡定数 (K) と解離度 (α)

温 度 (°C)	K	α	測 定 方 法	研 究 者	年 度	文 献
融 点	0.06	0.3	冰 点 降 下	Grjotheim	1956	31)
融 点	0.0297	0.23	冰 点 降 下	Brynestad ら	1960	28)
融 点	0.177	0.44	冰 点 降 下	Rolin	1960	46)
1000	0.09	0.35	密 度	Frank ら	1960	44)
融 点	0.02	0.204	冰 点 降 下	Rolin ら	1962	28)
1027	7.64×10^{-4}	0.061	水蒸気との反応	Mashovets ら	1962	28)
融 点	0.0194	0.197	冰 点 降 下	Cochran	1967	48)
1030	$0.45 \sim 1.51$	$0.6 \sim 0.8$	ラーマンスペクトル	Solomons ら	1968	55)
1000	$0.06 \sim 0.08$	$0.30 \sim 0.32$	密 度	Paučírová ら	1970	56)
1000	0.07	0.32	密 度	Matiašovský ら	1972	45)

他にも、 AlF_4^- の存在については多くの研究がなされており、Howard⁵⁷⁾ や Ginsberg ら⁵⁸⁾ は $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系浴の蒸気を急冷凝固した試料を、分析的、X 線的に研究し NaAlF_4 の存在を確認している。以上のことから、 Na_3AlF_6 は、まず AlF_6^{3-} に解離し、さらに一部 AlF_4^- に解離するとしてよさそうである。

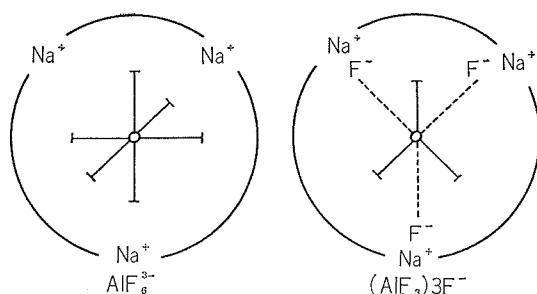
これらのいわば定説とされているもののほかに、最近、二、三の異った見解が報告されている。たとえば Holm^{49) ~ 51)} は、従来の Grjotheim などの研究では理想混合を仮定しているが実際にはイオン間の相互作用を考えなければならないとして、 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 系、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 系の混合熱の研究を行なった。これによると、 NaF rich 浴では、



なる平衡が支配的になるとしている。ここで、 (AlF_3) は「ゆがんだイオン」 AlF_6^{3-} の内部で、最も安定な AlF_3 の部分である。これが Na_3AlF_6 組成では



のようにあらわされ、「ゆがんだ」八面体構造をとる。すなわち、模式的に書けば図3 のようになる。また Na_3AlF_6 よ

図3 氷晶石の解離モデル⁴⁹⁾

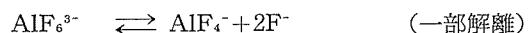
り AlF_3 rich 側では、(7) 式による解離がさらに進み、 NaAlF_4 組成では、



のようになる。ここで $(\text{AlF}_3)\text{F}^-$ は「ゆがんだ」四面体構造である。(7) 式の解離で考えると、解離度は 0.31 であり、解離熱は 22 kcal/mole である。これらの数値は普通

に AlF_4^- に解離するとして計算した Frank らを始めとする多くの研究者の値とほぼ一致していることは注目すべきことである。また Holm は、混合による熱容量の変化が 35 モル% AlF_3 ($\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系) で最大となることは、この付近で Al の配位数が変化していることを示唆するとしている。一方、Dewing⁵³⁾ は $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系の活量係数の測定から、 NaF が 50 モル% 近くなると、 AlF_4^- が F^- と Al_2F_7^- に解離し、 NaF 50 モル% 組成の場合、1020~1080°C で、70% AlF_4^- 、15% F^- 、15% Al_2F_7^- になるとしている。また、 AlF_6^{3-} はほとんど完全に解離しており、Solomons らのラーマンスペクトル測定で得られた解離度 ($\alpha = 0.8$) も、実験技術上低めにみつかりすぎる可能性のあることを示しており、Grjotheim などの取り扱いでは、イオンの理想的な混合を仮定しているが、実際にはイオンの相互作用をより重視しなければならないと述べている。

Holm, Dewing らの異論はあるが、現在のところ、 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系浴の氷晶石組成付近では



という解離を考える従来の定説に従うのが妥当であろう。また AlF_6^{3-} は約 30% が解離して AlF_4^- と F^- となっていると考えるのが妥当であり、従って、氷晶石浴中に存在するイオンは、 Na^+ 、 AlF_6^{3-} 、 AlF_4^- 、 F^- の 4 種であろう。

2.2 氷晶石浴へのアルミナの溶解

2.2.1 溶解モデル

氷晶石浴に、アルミナを添加していくと、浴の物性値が変化する。たとえば、密度、電気伝導度、表面張力、炭素との接触角は減少し、また粘度は増加する^{7) 18)}。これらの物性の変化は浴構造そのものに関連していると考えられる。古くは、Arndt ら⁵⁹⁾ の得た、電導度は氷晶石浴にアルミナを添加すると直線的に減少しアルミナ 100% に外挿すると零になるという知見から、アルミナは氷晶石の希釈にのみ関係しておりイオンには解離しないという見解がとられたことであった。しかしながら、密度が $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ の氷晶石単味浴に、それより高密度 ($3.9\text{g}/\text{cm}^3$) のアルミナを添加すると浴の密度が減少することは、浴成分との錯イオンの

形成の有無にかかわらず、なんらかの解離が予想されることを示している⁴⁾。また粘度が大きくなることからより蒿ばった錯イオンなどの存在の可能性があると考えられる⁵⁾。この興味あるアルミナの溶解の問題に対して、今まで多くの研究者によって溶解モデルが提出されているが、氷晶石浴自体の解離を当然考慮しなければならず複雑であり、今のところ定説といえるものはないと思われる。しかし現在、アルミナ溶解モデルはその生成イオン種の形で、アルミニ酸イオンを考えるものと、オキシフッ化物錯イオンを考えるもの二つに分けることが出来ると思われる²⁹⁾。

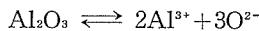
なお、これら考察の基本となる氷晶石-アルミナ系状態図のアルミナの飽和溶解度については、従来より多くの研究者によって測定されているにもかかわらず、その値にバラツキが大きかった⁶⁰⁾。しかし、最近の Phillips ら⁶¹⁾、Foster⁶²⁾、Brynestad ら⁶³⁾、Yaguchi ら⁶⁴⁾によると、10.5% Al₂O₃ (以下、特記しないものはすべて重量%を示す)、962°C付近に一致した共晶点が得られている。

アルミニ酸イオンを形成すると考える溶解モデルは古いものが多く、Fedot'ev³⁹⁾、Cuthbertson ら⁴⁰⁾、Pearson ら⁴²⁾は

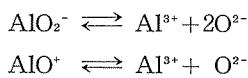


の解離を考えた。しかしながら現在では、浴中の多量の Al³⁺ の存在、 AlO₃³⁻ イオンの存在については考えにくいとされている。これに対して Belyaev⁶⁾、 Foster ら⁶⁵⁾、 Rolin⁶⁶⁾ はそれぞれ異った考察に基づき AlO₂⁻、 AlO⁺ イオンへのアルミナの解離を提案している。

Belyaev⁶⁾ はアルミナ結晶格子の格子点には Al³⁺ および O²⁻ があり、溶解時には次のように解離するとした。



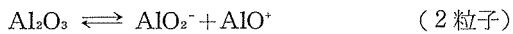
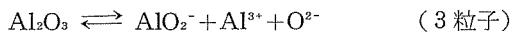
これらのイオンは部分的に相互作用を持ち、合成イオン



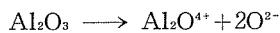
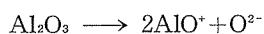
を生成し、アルミナの濃度が大きくなればなるほど合成イオンは多くなると考えている。

また Foster ら⁶⁵⁾ は溶解機構として、 i) Al₂O₃ そのまま、 ii) AlO₂F₂³⁻、 iii) AlOF₂⁻、 iv) Al₂O₂F₄²⁻、 v) AlO⁺+AlO₂⁻、 vi) AlO₂⁻、 vii) Al₂O₄²⁻への解離を想定し、氷点降下法を用いて AlF₆³⁻ の活量の温度変化を計算し、想定した各解離の場合の溶融熱 ΔH_f を求めた。カロリメトリーで求めた溶融熱から、解離度と解離熱の積をひいて求めた非解離氷晶石の溶融熱 19.9 kcal/mole との比較から、 vi) の場合に $\Delta H_f = 19.7$ kcal/mole となり、最もよい一致を示した。また、 Al₂O₃ 量が増すと、 AlO₂⁻ の会合が生じるため、 vi) のモデルからずれてくるとしているが、これらの考えは現在一般には受け入れられていないようである。一方、 Rolin⁶⁶⁾ は、氷点降下法では、 ($\Delta t/m$)_{m→0} = nK (Δt : 氷点降下温度、 m: 溶質の重量モル濃度、 K: 定数、 n: 粒子数) となることを利用してイオン粒子数の検討を行なっている。こ

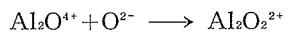
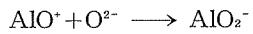
れによると、アルミナ希薄溶液では、アルミナ 1 粒子はイオン 3 粒子として作用し、 0.025 重量モル濃度以上ではイオン 2 粒子として作用することから、次の解離を提案した。



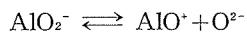
しかし後に、 Rolin らはアルミナ濃度 5 % では 1.5 か 1.2 粒子的に作用することを提案しているようである⁶⁷⁾。さらに Gross ら⁶⁸⁾ は、アルミナ濃度希薄な組成での 3 粒子的作用は



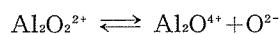
であらわされ、アルミナ濃度が増してくると



なる反応がおこり、 3 ~ 6 % アルミナで



または

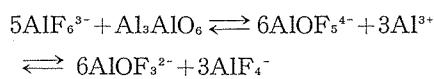


なる解離がおきるとして、アルミナ添加量の増加による粒子数の減少を説明している。なお、この Al₂O₂²⁺ の存在は Petit ら⁶⁹⁾ も支持しているものである。以上に述べた AlO₂⁻ は、 NaF rich 浴の急冷試料の X 線回折により固体状態ではその分子形 NaAlO₂ の存在が確認されている⁶⁰⁾⁷⁰⁾。しかしながら、 Rolin らの氷点降下法のデータに合う溶解モデルは、後述するような Stokes のモデルや Grjotheim のモデルも可能とされている。

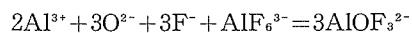
一方、オキシフッ化物錯イオンの形で溶解するという説には、まず、 Treadwell⁷¹⁾ が始めて提案し Stokes¹⁴⁾ によって支持された Al₂O₂F₄²⁻ がある。Treadwell は Al₂O₃ の格子エネルギーが大きいことから、単純な物理的混合溶液とは考えられず、 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系状態図でアルミナ 19.6% に共晶があることを根拠に Al₂O₂F₄²⁻ の存在を考えた。しかし、この錯イオンの存在の確証も今のところ得られていない。Førland ら¹⁴⁾³¹⁾ は AlO₂F₂³⁻ を考えた。彼らは、 CO₂ と NaF、 Na₃AlF₆、 Al₂O₃ の平衡を調べ、 1 個のアルミニウムに対して酸素が 2 個結びついた形のイオンが実測結果によくあうとした。後に Frank ら⁷⁰⁾ と Grjotheim¹⁶⁾ もこの錯イオンの可能性を論じている。また AlOF₂⁻ 錯イオンの存在を、 Boner³³⁾ は Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系状態図の考察に基づき提案した。この錯イオンは後に、 Stokes¹⁴⁾、 Frank ら⁷⁰⁾ によって支持されたものである。Frank ら⁷⁰⁾ は、放射性元素 (Na, F, Al) を使用して、アルミナを添加した浴の輸率を測定し、 Na⁺ の輸率 $t_{\text{Na}^+} = 0.99$ を得、残りの 0.01 をカソードからアノードへ Al/F = 0.5 の錯イオンが運ぶと考えられたことから、 AlOF₂⁻、 AlO₂F₂³⁻ の存在が可能であり、 Al³⁺、 Al²⁺、 Al⁺、 O²⁻、 F⁻ は本質的に存

在しないと考察した。また浴の急冷試料のX線による研究で NaAlO_2 が存在することから、先のオキシフッ化物錯イオンと AlO_2^- との平衡は除外できないとしている。そして後に、Frankら⁷²⁾は $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系浴では輸率は $t_{\text{Na}^+}=0.91$, $t_{\text{F}^-}=0.09$ であり、これにアルミナを加えることによって F^- が消費されるため、 $t_{\text{Na}^+}=0.99$ にまでなることを指摘している。

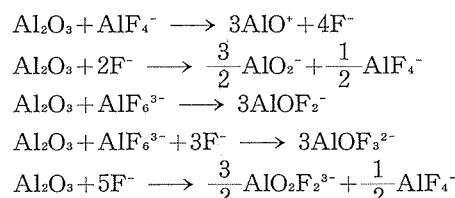
一方、Grünert⁷³⁾は Na_3AlF_6 と Al_2O_3 の固体の結晶構造を考察し、 Al_2O_3 は Al_3AlO_6 とあらわされ、これが Na_3AlF_6 とよく類似しているためによく溶解すると考え、次の式に従って AlOF_5^{4-} , AlOF_3^{2-} の存在を提案した。



また、Grjotheimら^{20), 22)}は Na_3AlF_6 に Al_2O_3 および NaAlO_2 を添加した浴の氷点降下の研究で、 NaAlO_2 は2粒子的に作用し、 Al_2O_3 が2モル%以下では3粒子的に、3モル%以上で3以下の粒子数的に作用することから、希薄な濃度では



が起こっているものとし、Alの配位数から考えて AlOF_5^{4-} も可能性があり、これらの存在はアルミナ濃度によって異なってくると述べている。そして、氷晶石-アルミナ系では次の反応が重要であると考えている¹⁶⁾。



ここで、希薄な場合には、 AlO^+ が考えられ、濃度が高いときには AlOF_2^- , AlOF_3^{2-} , $\text{AlO}_2\text{F}_2^{3-}$ がまとってきて、このうち AlOF_3^{2-} の存在が特に考えられる結論している。さらにRey⁷⁴⁾は Al_2O_3 はまず AlO^+ , $\text{Al}_2\text{O}_4^{4+}$ に解離し、これが F^- と反応して希薄溶液では AlOF_5^{4-} 、濃くなると AlOF_3^{2-} が生じると考えた。Brynestadら⁶³⁾は、 F^- と O^{2-} はイオン半径がほぼ同程度であることから $\text{Al}_x\text{F}_y\text{O}_{z-(y+2z-3x)}$ が形成されることが期待された。そして、i) x/z が1またはそれ以上である、ii) y は大きい方が錯イオンの安定性がよい、iii) アルミナが多くなると錯イオンはなんらかの会合を示す、iv) アルミニウムの配位数は4か6がよい、v) 酸素の配位数はアルミニウムに対しては2がよい、vi) 1個の酸素を含むものがよい、などから希薄な濃度では、i) AlOF_3^{2-} , ii) AlOF_5^{4-} , iii) $\text{F}_{y_1}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{F}_{y_2}(y_1+y_2-4)^-$ (y_1 , y_2 は4か6)の錯イオンの存在の可能性が大きいと考えた。

Richardsら⁷⁵⁾は、アノード反応に関与する酸素を含むアニオンとして、ほかにも AlOF_4^{3-} を考えている。

一方、Ginsberg²¹⁾は、氷晶石浴にアルミナを添加したとき、 AlF_4^- は酸素によって安定化されるが、これは從来

いわれている化学量論的なオキシフッ化物の化合物が形成されるのではないことを述べている。また氷点降下法の結果に基づき、Holm²⁴⁾, Malinovský²⁹⁾のように、アルミナが完全に解離しておらず、分子状でもかなり存在することを主張するものもある。

以上いくつかのアルミナ溶解モデルについて述べたが、イオン種についてはラーマンスペクトルなどによって直接的に確証されたものはないようである。氷晶石-アルミナ浴の構造は電極反応そのものに直接的に関係するので、今後多くの研究が望まれ、特にラーマンスペクトル解析、高温X線回折などによる構造研究が期待される¹⁷⁾。

2.2.2 アルミナの溶解熱

前項で述べた電解浴の物性値以外にも、電解浴へのアルミナの溶解熱についての考察などは浴構造の解明について重要な役割をはたしうると考えられる。氷晶石浴へのアルミナの溶解熱(溶解の部分モルエンタルピー)は、Grossら⁶⁸⁾, Nicollinら⁷⁶⁾, Holm²⁴⁾, Phan Xuanら⁶⁷⁾によって、最近報告されている。どの測定結果も大きなバラツキを示しているが、図4は、これらを一本の線にして括して示

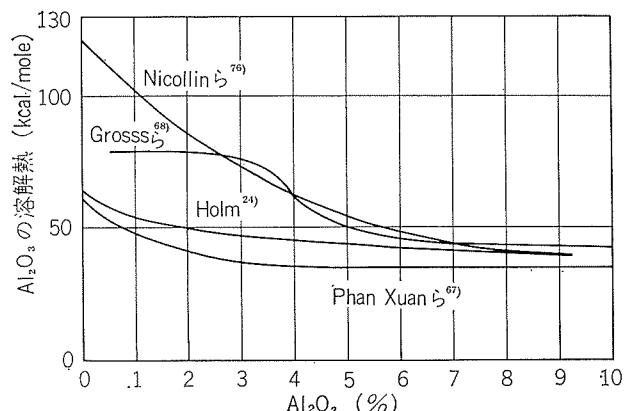
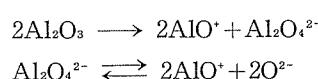


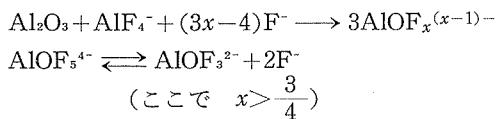
図4 溶中アルミナ濃度によるアルミナ溶解熱の変化

したものである。研究者間の相違は大きいが、少くとも、浴中アルミナ濃度の増加とともに溶解熱が減少することと、高アルミナ濃度側で溶解熱の変化が小さいことの二点に関しては傾向の一貫性がみとめられる。浴中アルミナ濃度5~6%以上で水平部を得たGrossら、Nicollinらは、前項で述べたと同様のRolinの氷点降下法の結論を援用して、Rolinに以たアルミナ溶解機構のモデルを提案している。すなわち、Nicollinらの場合には、アルミナの解離は次の二反応の重畠であり、



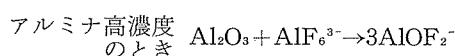
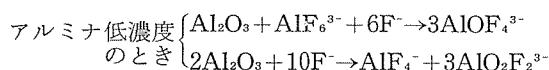
低アルミナ濃度側では2段目の平衡は右に、高濃度側では左に移り、氷点降下より想定される粒子数3および1.5に一致する。Phan Xuanらは、アルミナ濃度の増加とともに粘度が上昇する従来の研究者の結果に基づき、Nicollin

らとは異なって、より蒿ばったオキシフッ化物錯イオンを考えることによって、5~12%のアルミナ濃度域における溶解熱の一定性を考察している。すなわち、反応は Piontelli の提唱にしたがって、



となり、これらの反応のエンタルピーが大きいため、先のアルミナ濃度域では希釈エンタルピーの効果が隠蔽される。また、アルミナ濃度5%を AlOF_5^{4-} と AlOF_3^{2-} の存在境界に相当するとしている。浴への添加時に F^- を与えうる LiF , NaF などの添加は、この境界濃度を高濃度側に移すことが考えられるが、実測の結果はこの想定と一致している⁷⁶⁾。

電解浴へのアルミナの溶解時間、溶解速度を調べている二、三の研究者は、上述のアルミナ濃度による溶解熱の変化に言及している。たとえば、最近、Gerlachら⁷⁷⁾は、浴中アルミナ濃度5%でアルミナ溶解の速度則が変化する結果を得ているが、これは、この濃度において AlOF_5^{4-} から AlOF_3^{2-} への再配列、あるいは新たな AlOF_3^{2-} の生成を考慮することによって説明されるとしている。彼ら自身はやや他の研究者との一致のよくない Grossら⁶⁸⁾の結果を引用しているが、考え方方は先に述べたより新しい Phan Xuan らと同じである。また、イオン種は異なるが、Gerlach らの主旨は、以前浴中アルミナ濃度によるアルミナ溶解の活性化エネルギーの変化を次の溶解反応によって解釈した Kachanovskaya ら⁷⁸⁾の考え方と同等といえる。



浴中アルミナ濃度5~6%から高濃度側ではアルミナの溶解時間が急激に増加することは、すでに Latreille⁷⁹⁾によても報告されているし、筆者の一人⁸⁰⁾も同様の結果を得ている。しかし、Latreille も示唆しているように、浴の粘度もまたアルミナ溶解時間に影響を与えることを考えれば、ただちに浴の構造変化に結びつけることはできないかもしれない。今のところ浴粘度の変化と浴構造の変化的関係を論じるには、Belyaev⁷⁹⁾, Thonstad ら⁸¹⁾、あるいは最近の Matiašovský ら⁸²⁾の報告している粘度変化のデータの一貫性は十分ではない。

アルミナ溶解熱の変化からの浴構造の推定に関しても、さらに詳細な研究による溶解モデルの確立が望まれる。

2.3 電解浴の構成種

前節までに述べた電解浴の構成種のまとめとして、浴中に金属アルミニウムが存在しない場合、現在までに提案されているイオン種をアニオンとカチオンに分けて表2, 3に示す。なおこれらのうち、大部分はすでに従来の総説^{14) 18) 19) 27) 29)}のなかでも示されていたが、筆者らの再調査結果とは一致しないものもあった。

金属アルミニウムが電解浴中に共存する場合には現在その形態に議論の多いわゆる金属霧の問題があつて、浴の構成種はさらに複雑になるが、今までに表2, 3に示した以外に提案されているイオン種を表4に示す。

表2 氷晶石浴および氷晶石-アルミナ浴の構成種として提案されているアニオン

アニオン種	生成因	提案者	提案年	文献
AlO_3^{3-}	Al_2O_3 の溶解	Fedo'tev ら	1913	1)
O^{2-}	Al_2O_3 の溶解	Fedo'tev ら	1913	1)
AlF_6^{3-}	Na_3AlF_6 の解離	Fedo'tev	1932	39)
AlO_2^{-}	Al_2O_3 の溶解	Fedo'tev	1932	13)
F^-	Na_3AF_6 の解離	Droßbach	1934	14)
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	Al_2O_3 の溶解	Treadwell	1940	71)
AlOF_3^{2-}	Al_2O_3 の溶解	Grünert	1942	73)
AlOF_5^{4-}	Al_2O_3 の溶解	Grünert	1942	73)
AlF_4^-	Na_3AlF_6 の解離	Grünert	1942	73)
$\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$	AlO_2^- の会合	Fréjacques	1949	14)
$\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$	状態図	Fréjacques	1949	14)
AlOF_2^-	Al_2O_3 の溶解	Boner	1950	33)
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_2^{3-}$	Al_2O_3 の溶解	Piontelli	1953	29)
$\text{Al}_3\text{O}_2\text{F}_{14}^{10-}$	Al_2O_3 の溶解	Førland ら	1953	14)
$\text{Al}_3\text{O}_6^{3-}$	—	Lancker	1954	29)
AlF_5^{2-}	Na_3AlF_6 の解離	Førland ら	1955	14)
$\text{Al}_2\text{F}_{11}^{5-}$	Na_3AlF_6 の解離	Førland ら	1955	14)
$\text{Al}_2\text{O}^{4-**}$	Al_2O_3 の溶解	Rolin ら	1962	18)
$\text{Al}_3\text{O}_2\text{F}_{10}^{5-}$	Al_2O_3 の溶解	Brynestad ら	1962	63)
$\text{Al}_3\text{O}_2\text{F}_{12}^{7-}$	Al_2O_3 の溶解	Brynestad ら	1962	63)
AlOF_4^{3-}	Al_2O_3 の溶解	Vetyukov	1964	29)
$\text{Al}_2\text{OF}_x^{(x-4)-}$	Al_2O_3 の溶解	Førland	1964	83)
$\text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-}$	Na_3AlF_6 の解離	Cochran	1967	48)
AlO_4^{5-***}	Al_2O_3 の溶解	—	—	84)
NaF_2^-	Na_3AlF_6 の解離	—	—	84)
Al_2F_7^-	Na_3AlF_6 の解離	Dewing	1972	53)
$(\text{AlF}_3)^{-}$	Na_3AlF_6 の解離	Holm	1973	50)
$(\text{AlF}_3)^{3F^-}$	Na_3AlF_6 の解離	Holm	1973	50)

* Al_2O^{4-} のミスプリントの可能性がある。

** AlO_5^{4-} はミスプリントと考えられるので改めた。

表3 氷晶石浴および氷晶石-アルミナ浴の構成種として提案されているカチオン

カチオン種	生成因	提案者	提案年	文献
Al^{3+}	Al_2O_3 の溶解	Allmand	1924	29)
Na^+	Na_3AlF_6 の解離	Fedot'ev	1932	39)
AlO^+	Al_2O_3 の溶解	Rolin	1950	14)
AlF_2^{+}	Na_3AlF_6 浴中に存在	Antipin	1953	85)
Na_2F^+	Na_3AlF_6 浴中に存在	Antipin	1953	85)
AlONa^{2+}	—	Pazukhin	1958	29)
Al_2O^{4+}	Al_2O_3 の溶解	Gross ら	1966	68)
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_2^{3+}$	Al_2O_3 の溶解	Gross ら	1966	68)
AlF_2^{2+}	fluoroaluminateの解離	Welch	1967	86)

表4 氷晶石-アルミナ浴中にアルミニウムが存在するとき、表2, 3に示した以外にさらに存在の提案されているイオン

イオン種	提案者	提案年	文献
Na_2^{+}	Vuigner	1937	13)
Al^+	Pazukhin	1952	13)
Al^{2+}	Kubík ら	1964	87)
AlF_2^-	松永 ら	1973	88)

実操業電解浴の場合には、さらに添加剤として AlF_3 , CaF_2 などが加わるので、構成種はさらに複雑になると思われ、物性値の測定結果は数多くみられるが、構造にまで言及しているものはみいだせないようである。しかし、最近、Vrbenská ら⁸⁹⁾はリチウム氷晶石への CaF_2 添加に関する冰点降下法による研究において、 CaF_2 は2粒子的に作用することから、従来普通に考えられてきた Ca^{2+} と 2F^- への解離ではなく、 CaF^+ 、と F^- への解離を提案している。これは系と温度が異なるので、同一には論じられないが、添加剤の作用機構が十分には解明されていないことを考えれば興味のあることである。

添加剤を含む浴の構造に関しても、今後のさらに精密な研究と新しい有力な研究方法の開発が望まれる。

3. 電極反応

3.1 Overall の電極主反応

アルミニウム電解の主反応が、overall では次の(10)式であらわされることは Pearson ら⁴²⁾によって始めて決定され、定説とされている。



かなり以前には、(10)式と次の(11)式の反応の間で主反応に関する論争のあったことも明らか⁴⁰⁾⁹⁰⁾であり、古い文献や教科書には反応(11)を主反応とみなしているものがみいだされる。



反応(10)が主反応であって、反応(11)はアノード電流密度の極めて小さな場合の特殊な反応であることが、今日では Mashovets ら⁹¹⁾, Thonstad⁹²⁾, Ginsberg ら⁹³⁾の実験的研究によって解明されている。なかでも、Ginsberg らの研究は、酸素イオン伝導性固体電解質を用いることによって、アノード部とカソード部の分離をはかり、生成物間の再反応* を完全に防いでいるため、従来の定説の決定的な証明となっている。

3.2 アルミナの分解電圧

反応(10)について熱力学的データから計算したアルミナの理論分解電圧 E° と、種々の方法で実測した分解電圧 E_d に差のあることから、両極(アノード、カソード)における過電圧の存在が古くから推察されている。

E° の値については、古い Terebesi⁴¹⁾, Cuthbertson ら⁴⁰⁾の値を始め、NBS のデータに基づく Grjotheim³¹⁾, Kubaschewski の本のデータに基づく Thonstad ら⁹⁴⁾の値があり、そのほかにも高橋ら⁹⁵⁾, JANAF のデータに基づく Thonstad⁹⁶⁾, 渡辺ら⁹⁷⁾, Thonstad ら⁹⁸⁾, Zuca ら⁹⁹⁾, Dewing ら¹⁰⁰⁾の最新の値まで多くがみいだせるが、950~1000°C では、例外を除くと 1.15~1.19V の範囲内にあり、大体一致している。

E_d の定義、測定方法については議論のあるところであるが³⁰⁾⁹⁸⁾¹⁰¹⁾、ここでは詳細にはたちいらず、文献のなかで散見された分解電圧と呼称されているものの測定例と一部の逆起電力の測定例を表5に示すことにとどめる。白金アノードによって求められた多くの測定値は表にはかかげなかっ

* CO の生成は、Al と CO_2 の再反応(二次反応)によるとするのが近年の定説である。

表5 アルミナの実測分解電圧(E_d)

温度(°C)	浴	アノード	E_d (V)	測定方法	研究者	年度	文献
炉温	工業浴	実アノード	1.7	I-E曲線法	Edwards ら	1930	102)
962	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}13\%\text{Al}_2\text{O}_3$	黒鉛	1.386	I-E曲線法(二極)法	Thompson ら	1933	103)
1025	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}16\%\text{Al}_2\text{O}_3$	黒鉛	1.51	I-E曲線法(二極)法	Cuthbertson ら	1936	40)
—	—	(炭素)	1.27	電流切断法	Cadariu	1947	31)
—	—	(炭素)	1.3~1.75	—	Ferrand	1947	31)
—	—	(炭素)	1.3	—	Zeerleider	1947	31)
炉温	工業浴	実アノード	1.72*	実操炉-電流切断法	野崎 ら	1948	104)
炉温	工業浴	実アノード	1.8*	実操炉-電流切断法	Boner	1950	105)
炉温	工業浴	実アノード	~1.7*	—	Rempel' ら	1950	106)
1000	工業浴	実アノード(ゼ式)	1.6	33kA 炉-短絡法	Wleugel ら	1954	107)
980	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$	黒鉛	1.46~1.57	I-E曲線(二極)法	Grjotheim	1956	31)
945~965	工業浴	実アノード	1.6	30kA 炉-短絡法	(VAW社)	—	31)
—	—	黒鉛	1.47	—	Nordheim	—	31)
—	—	焼成ピッチャクス	1.29~1.40	—	Nordheim	—	31)
炉温	工業浴	実アノード	1.38~1.51*	実操炉-逆起電力法	Stern ら	1958	108)
炉温	工業浴	実アノード	1.6~1.85*	—	Mashovets ら	1958	109)
960~985	工業浴	実アノード(ゼ式)	1.50~1.85	75kA, I-E曲線(照合電極)法	Thonstad ら	1971	98)
1027	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(c.r.**=2.7)}$ $\text{-}4\%\text{CaF}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	黒鉛	1.43~1.80	I-E曲線(二極)法	Zuca ら	1975	99)

* 逆起電力

** 氷晶石比(モル比)

たが (Thonstad¹¹⁰) によって、1968年までの測定値が多数まとめられている), これらの値が次の反応(12)の理論分解電圧にほぼ等しく, したがって反応(10)と共にカソードにおけるアルミニウム析出反応の過電圧が存在しないと速断されやすかったことを注意しておきたい。



表5より, 実操業炉での測定結果と最新の測定結果に限定すると, 従来の言い方に従えば, 全体で過電圧の寄与は0.3~0.7Vの範囲にある。

3.3 カソード反応

3.3.1 旧来のカソード反応モデル

前章で述べたアルミナ溶解モデルに対応して, カソード反応のモデルも古くより数多く提案されているが, 一次分解される物質によって分類できる。通常電解条件下では, Al_2O_3 , AlF_3 , NaF の一次分解説に分けるのが適当であり²⁶⁾, カソード反応は, 前二者の場合がアルミニウムの一次析出, 最後の場合がナトリウムの一次析出に対応する。

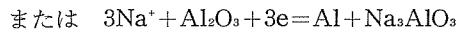
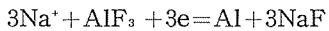
一番単純な Al^{3+} の放電は, Fedot'ev³⁹⁾ 以降, Belyaev^{21,16)}, Pearson ら⁴²⁾, 野崎¹¹¹⁾などが提案している。Rolin⁶⁶⁾は, 浴中アルミナ濃度が低い場合は Al^{3+} の放電とし, 高濃度(実操業条件に相当)では AlO^+ の放電としている。最近では, Rey⁷⁴⁾もまたこの考え方をとっている。

小野²⁾によると, 古く Gusskov は AlF_3 の一次分解説をとっているようであり, Terebesi⁴¹⁾も AlF_3 からの Al^{3+} について, 放電を考えている。

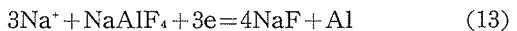
ナトリウムの一次析出説では, Drobach¹¹²⁾の NaF 一次分解説が有名であり, のちの Cuthbertson ら⁴⁰⁾, 高柳ら¹¹³⁾の説もこれに含めることができるが, アルミニウムを析出させる二次反応についてはやや相違点もある。最近においても, 直接的な Na^+ の放電説をとる人に Ginsberg ら¹¹⁴⁾がある。

このほか, Stokes¹⁴⁾は AlF_4^- のアニオンの放電をカソード反応としている。さらに沖ら¹¹⁵⁾は AlF_6^{3-} の解離によ

って生じた Al^{3+} の放電を考えている。また, Welch⁸⁶⁾はフッ化アルミニウム型イオン(fluoroaluminate ion)の解離によって生じた Al^{3+} または AlF_2^+ , AlF_2^+ の放電説をとっている。Kortüm¹¹⁶⁾は Piontelli の古い研究にしたがって, 次の反応をカソード反応と考えているが, これらの反応によるアルミニウムの析出に際しては, ナトリウムの一次析出を考えているわけではない。



一方, Boner³³⁾, Ginsberg²¹⁾は次の反応をカソード反応として提案している。



Boner の場合, Na_3AlF_6 に比べると NaAlF_4 が不安定であり, Al の配位数が不飽和なために十分近づきうるカソード表面で, 電位勾配(電場)によって原子の転位がおき, (13)の反応がおきるとしている。

以上の諸説は, 一部のものを除くと, いずれも古典的な研究あるいはそれらに立脚した考察によるものと思われるものであり, 各々その説の根拠となる経験的事実は存在するし, 従来の総説のなかでも, すでに論じ尽されている。しかし, 現時点では, これらをそのまま受け入れることは, 後に述べる最近の速度論的研究の結果を考慮にいれると極めてむずかしい。

3.3.2 アルミニウムとナトリウムの電位差

カソード反応についての関心は, 何よりもそれがアルミニウム電解の目的であるアルミニウムの採取に直接関係する反応であることによるが, カソードにおける一次放電種について, 古くより種々の議論がある。

この点に関しては, かって, ナトリウムの方がアルミニウムより電位は本質的に貴であるが, 過電圧が大きいため, 析出が阻害され, その結果アルミニウムが一次析出するという Grünert の説⁷³⁾が提案されたことがあるが, 表6にまとめたように, Grünert 以降の研究者はこれを支持して

表6 アルミニウム電解浴中におけるアルミニウムとナトリウムの電位

温度(°C)	浴	Alの共存	Naに対するAlの電位(V)	析出電位または平衡電位	測定方法	年度	文献
1050	Na_3AlF_6 (c.r.*=2.7)-2% Al_2O_3	無	~0.3	析出	I-E曲線の折れ目	1954	117)
1050	Na_3AlF_6 (c.r.*=2.7)-2% Al_2O_3	有	~1.8	析出	I-E曲線の折れ目	1955	85)
940~1010	Na_3AlF_6 (c.r.*=2.82~3.78)-飽和 Al_2O_3	有	0.079~0.205(0.1~0.2の $\frac{\pm}{\text{pH}}$)	平衡	Pb中のNa含量	1956	118)
—	—	有	0.25~0.35	平衡	Al中のNa含量	1956	31)
950	Na_3AlF_6 -8% AlF_3 NaF	無	~0.4(1120~1150°Cで0)	平衡	両浴中の逆起電力の差	1962	119)
950	工業浴	有	~0.5	析出	I-E曲線のとび	1962	119)
1100	Na_3AlF_6 -6.25% Al_2O_3	**	0.23	平衡	電位減衰曲線	1964	87)
1020	Na_3AlF_6 (c.r.*=2~3.5)-18.5~32.5m/o Al_2O_3	有	c.r.* < 2.8で > 0	析出	I-E曲線の折れ目	1968	120)
1000	Na_3AlF_6 (c.r.*=2~3)-0~20% NaCl -0~15% Al_2O_3	**	0.22	平衡	電位減衰曲線	1968	121)
—	Na_3AlF_6 -5% Al_2O_3	—	0.255	析出	I-E曲線	1970	122)
—	Na_3AlF_6 -5% LiF -5% Al_2O_3	—	0.200	析出	I-E曲線	1970	122)
950~1010	Na_3AlF_6 -0~15% Al_2O_3	有	>0	析出	I-E曲線の折れ目	1971	123)
1000	Na_3AlF_6 -15% Al_2O_3	有	0.27	平衡	Al,Pb中のNa含量	1971	124)
1000	Na_3AlF_6 (c.r.*=2.7)-1~10% Al_2O_3	有	0.24~0.26	析出	I-E曲線の折れ目	1972	125)
970	Na_3AlF_6 -5% Al_2O_3	有	0.08~0.10	平衡	—	1974	126)

* NaF/AlF_3 (モル比)

** Al は浴とは接触しているが平衡には達していないと推定される

表 7 カソード反応の過電圧 (η_c)

温度(°C)	浴	カソード	η_c (V) の電流密度 I (A/cm ²) 依存性	η_c (V)	律速段階	文献
1000	Na_3AlF_6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-4\% \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6-5\% \text{AlF}_3-4\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Al	$I = 1 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_t^* = 0.07 \sim 0.15, \eta_c = 0.18 \sim 0.45$			130)
1050	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-2\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Mo	$\eta_c \propto \ln(I_d - I)/I$			117)
実験室条件				$\eta^{**} \text{conc} = 0.05 \sim 0.2$		128)
1020	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{c.r.}^{***} = 2 \sim 3.5)$ -18.5~32.5m/o Al_2O_3	Al	$\eta_c \propto \ln I$		$\text{Al}^{2+} + e \rightarrow \text{Al}^+$	120)
950~1010	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-0 \sim 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Al	$\eta_c \propto \ln(I_d - I)/I_d$ $n^{****} = 2.81 \sim 2.86$	$0 \sim 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3, I = 0.5 \sim 1 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_c = 0.02 \sim 0.10^{****}$	$I < I_d$ で AlOF_2^- の拡散	123)
1000	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-10\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Al		$I = 0.2 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_c = 0.01, \eta_t \approx 0$	拡散	129) 131)
980	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{c.r.}^{***} = 2.7)$ -3% Al_2O_3	黒鉛		$I = 0.65 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_c = 0.17$		132)
980	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$	Al		$I = 0.5 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_{\text{conc}} = 0.18$ $I = 0.8 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_{\text{conc}} = 0.43$		133)
140kA 実操炉 実験室条件		Al		$\eta_c \approx 0.1$ $I = 0.5 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_c = 0.09 \sim 0.13$ $\eta_t \approx \text{数 mV}$	拡散	134)
970	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-5\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Al	$\eta_c \propto \ln(I_d - I)/I_d$	$I = 0.5 \sim 1 \text{ A/cm}^2$ で $\eta_c = 0.02 \sim 0.08$	$I < I_d$ で拡散	126)

* 電荷移動過電圧

** 濃度過電圧

*** NaF/AlF_3 (モル比)

**** 放電イオンの価数

***** 原著のミスプリント (Fig. 4) は訂正した

いない。すなわち、実験条件、測定方法の違いもあって、各研究者によって報告されている値の一一致はよくないが、平衡電位（可逆電位）、実際の析出電位ともに通常の電解条件では、すべての研究者がアルミニウムを貴としている。しかも、やや古いがよく引用される Feinleib ら¹¹⁸⁾の値と、最近の報文にみられる値は割合よく一致している。これらによる電位の差は高々 0.3V であり、大きな値とは言えない。このことからも、カソード過電圧の値は重要な意義をもつ。

3.3.3 カソード過電圧と速度論的反応機構

従来、Piontelli ら^{127)~130)}の報じた、カソードにおける電荷移動過電圧 η_t^* が小さい** ということを、過電圧全体が小さいかのように誤解されているきらいがあった。このためか、カソード過電圧 η_c の測定例は多くないが、表 7 には、ソ連の研究を中心に、比較的新しいものを一括して示した。Piontelli 自身がのちに大きすぎるとしている古いデータの例外を除くと、 η_t が極めて小さいことに関しては、最新の交流インピーダンス、double pulse 測定による結果^{134) 135)}を含めてよい一致が認められる。一例をあげ

* 以下においては、出来る限り、現在広く用いられている Vetter の過電圧の定義に従った。古い報告のものも、誤解を生じない限り、新しい定義に従って言いかえた。

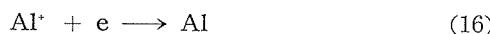
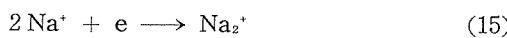
** たとえば、古いデータでも、0.1V のオーダー^{127) 130)}、新しいデータでは数 mV¹²⁷⁾、10mV のオーダー¹²⁸⁾、数十 mV 以下¹²⁹⁾などをあげることができる。

*** $\alpha = 0.66$ を報告している。

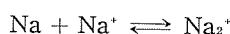
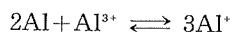
ると、Vetyukov ら¹³⁵⁾は $\text{NaCl}-\text{KCl}$ に 1~3% Na_3AlF_6 を添加した浴において、Al-Cu 合金を電極として、716~784°C で交流インピーダンスを求めた。これにより、この温度域での速度論的パラメータの移動係数*** および交換電流密度 I_0 とその活性化エネルギー E_{I_0} を得、また電気化学反応速度定数 K_s の値を算出した。この K_s と E_{I_0} から、965°C における交換電流密度 $I_0 = 20.04 \text{ A/cm}^2$ を求め、1 A/cm² の電流密度では、 η_c として η_t しか存在しないと仮定すれば、 $\eta_t \approx 2 \text{ mV}$ になるとしている。電解浴中での電位決定イオンとして、彼らは AlF_6^{3-} または AlF_4^- を考えており、また先の η_t を氷晶石-アルミナ浴中のアルミニウムカソードでの η_t にそのまま適用できるとしている。

速度論的研究の先駆的なものとしては、ソ連の Antipin^{85) 117)}の研究がある。彼は、1954年当時までカソードにおける反応の多様性を完全に説明できなかったのは、カソード反応への低原子価イオンの関与を軽視したためであるとして、これを考慮に入れた新しいカソード反応の機構を提案した。電解浴中にアルミニウムが共存しない条件で求めたカソード分極曲線上に 4 個の折れ目やプラトーの存在すること、またそれらの電位に対応して、カソード電流切断後の電位減衰曲線上に停滞の認められることから、アルミニウムとナトリウムは、それぞれ低原子価イオン Al^+ 、 Na_2^+ を経て 2 段階的に析出するとした。これによると、電位の貴な順に、





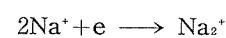
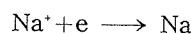
の反応がカソード上でおきる。反応(14), (15)については、過電圧 η_c がそれ $\ln(I_d-I)/I$, $\ln I$ に比例し、この勾配より計算した放電種のイオン価 n が 2 と 0.5 に等しかったことを根拠にしている。また、3番目と4番目の電位については、それぞれこの電位より卑になると、アルミニウムの析出、およびナトリウムの発生が原因と考えられる黄色の炎が直接観察されることから、先の反応(16), (17)を決定している。先の η_c と I の関係式を、彼はともに濃度分極から導出している。アルミニウムが電解浴中に存在する場合は、今まで述べてきた場合と異なり、



なる平衡が成立し、したがってカソード分極曲線にも、アルミニウムとナトリウムの析出に対応する二つの電位たちあがりしか観察されない¹¹⁷⁾。いちがいには否定できない見解であるが、 η_c の値は必ずしも最近の測定結果と一致していないようであるし、表6に示したように、実操業電解条件に近い、アルミニウムが浴中に共存する場合、彼らの分極曲線より得られるアルミニウムとナトリウムの析出電位の差は最近の値に比べると過大である。

Kubík ら⁸⁷⁾もまた、定電圧パルスでカソード分極したあとの電位減衰曲線上に、Antipin と同様、多くの停滞を認め、白金カソードの場合、電位の卑な順にそれぞれ、i) $\text{Na}_2^+ \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{e}$, ii) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$, iii) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$, iv) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{2+} + 2\text{e}$, v) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + \text{e}$, vi) $\text{Al}(\text{Pt}) \rightarrow \text{Al}^{2+} + \text{ze}$ の6反応であるとした。しかし、iv)の反応に示された Al^{2+} の存在については、これを支持する他の直接的な確証がないし、また、彼ら自身も、あとではアルミニウムの低原子価イオンの放電については、この順とは考えていないようである¹²¹⁾。Kubík らより早く、Proft¹¹⁹⁾も逆起電力や $I-E$ 曲線の測定、浴とアルミニウムの平衡実験などから、970°Cでは電位の貴な順に、 Al/Al^{3+} , Al/Al^+ , Na/Na^+ であり、1120°Cでは Na/Na^+ , Al/Al^{3+} , $\text{Al}^+/\text{Al}^{3+}$, Al/Al^+ とアルミニウムとナトリウムの析出電位が逆転する説を提案していたが、これをそのまま支持しうる確証は存在しないように思われる。

近年においても、カソードの電荷移動過電圧 η_t が小さくないとした研究者に Lozhkin ら¹²⁰⁾がいる。氷晶石比を種々変えた氷晶石-アルミナ浴、およびリチウム氷晶石-アルミナ浴中でとられたカソード分極曲線上には四つの折れ目が認められ、最初の約 -0.25V (アルミニウム照合電極基準) の折れ目は、氷晶石のアルカリカチオン種と氷晶石比に依存しないことから、アルミニウムの放電に關係しているとした。また、あとの卑な三つの折れ目の電位を、それぞれ



の反応に対応するとして、氷晶石比と各カチオンの放電電位 (析出電位) 依存性を示す図5の関係を得た。これが正

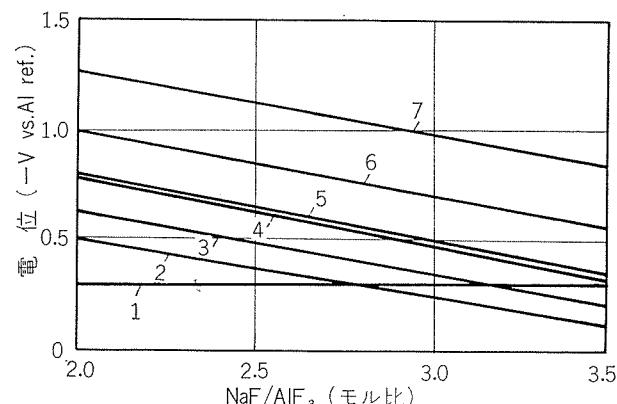
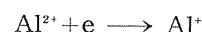


図5 各種イオンの析出電位の氷晶石比依存性¹²⁰⁾

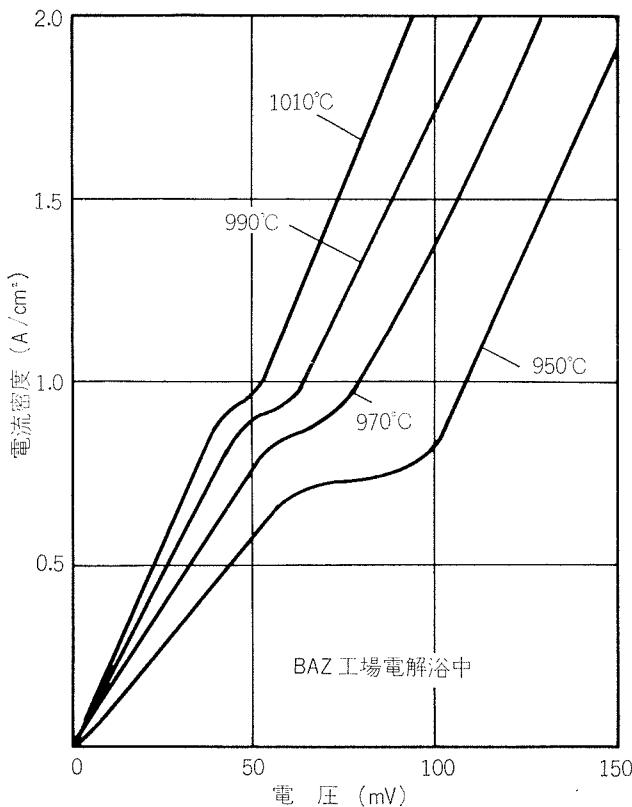
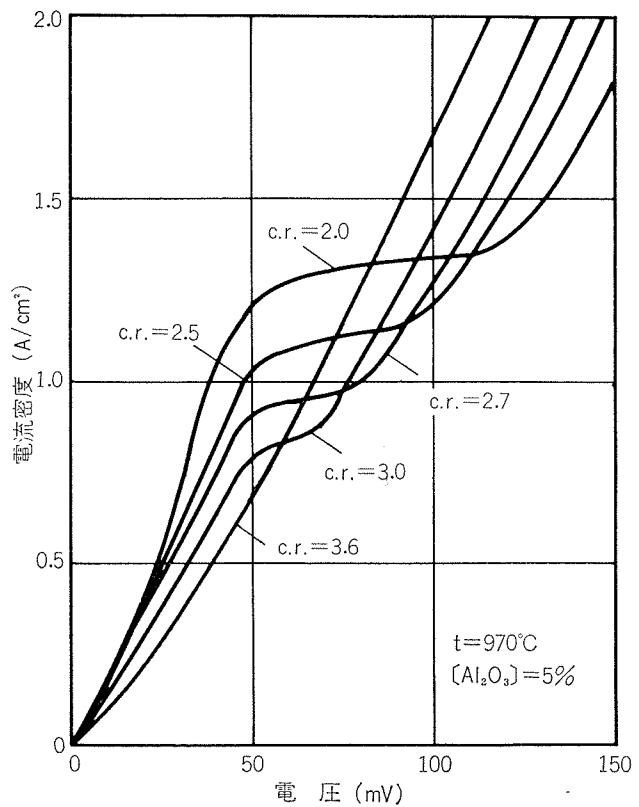
- 1, $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$; 2, $\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$; 3, $2\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}_2^+$,
- 4, $\text{Na}_2^+ + \text{e} \rightarrow 2\text{Na}$; 5, $\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$; 6, $2\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}_2^+$,
- 7, $\text{Li}_2^+ + \text{e} \rightarrow 2\text{Li}$

しければ、実操業条件でも、アルミニウムとナトリウムが共析する可能性は極めて大きいことになる。Lozhkin らはまた、アルミニウムの析出機構について、実測した η_c に Bockris¹³⁶⁾ の逐次電気化学反応の速度論を適用し、Tafel 式の b 係数についての考察から、律速段階は、



の反応であり、先の約 -0.25V の電位は、この電位より貴な場合にはカソード表面への Al^{2+} の吸着が無視でき、これより卑な場合にはカソード表面の大部分が Al^{2+} に吸着される境界の電位に相当するとした。この見地では、電解浴中にあらゆる酸化状態のアルミニウムイオンが任意の電位において存在し、また先述のアルミニウムが浴中に共存しない場合に測定された Antipin の b 係数とも当然一致すると言う。次項で述べるように、Bockris の理論はアノード反応についても適用例がみられるし、また最近、塩化アルミニウム系浴におけるカソード反応 (固体アルミニウムの析出) に対しても適用した例がある¹³⁷⁾が、たとえば、後者の場合、得られた過電圧の大きさについては、古くより過電圧の研究で知られた Piontelli の批判¹²⁹⁾もみられ、Lozhkin の場合も、Tafel の b 係数の一貫のみから、ただちにカソード反応全体の解釈が正しいとするのは早計であろう。濃度過電圧 η_{conc} 以外の過電圧の寄与が大きいとする研究者も、最近ではほかにはみられないし、また、氷晶石比によらず、-0.4V 付近まで分極曲線が一致するという結果も、最近の測定例^{126), 134)}とは一致していない。

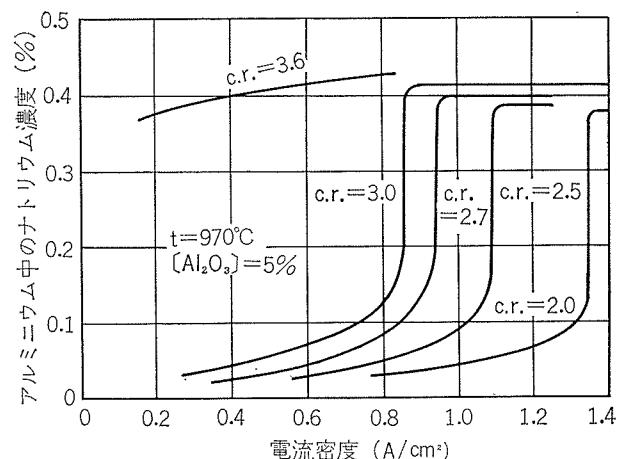
最近、Borisoglebskii らは η_c におよぼす電流密度、温度、浴中アルミニナ濃度の影響¹²³⁾、および電流密度、氷晶石比の影響¹²⁶⁾について、Antipin, Lozhkin らの定常 $I-E$

図6 カソード過電圧の温度依存性¹²³⁾図7 カソード過電圧の氷晶石比(c.r., モル比)依存性¹²⁶⁾

法と異なる galvanostatic transient 法による研究を行なっている。測定結果の要点は、i) 通常の電解条件下では、カソード分極曲線上に一つの限界電流域があらわれ、それに続いて電流の急上昇する折れ目が一つある、ii) 氷晶石比の減少、温度の上昇とともに限界電流は高電流密度側に移るが、氷晶石比の減少時には、限界電流域の巾が広くなるのに対して、温度上昇時には巾が狭くなる、iii) 折れ目までの分極曲線は Tafel 則にはしたがわず、

$$\eta_c = (RT/nF) \ln (I_d - I)/I_d$$

が成立する、などである。図6,7には、彼らの得た分極曲線を示す。過電圧式の勾配より求めた放電イオンの価数 n が 2.81~2.86 であったことから、限界電流密度 I_d 以下では、アルミニウムイオンが拡散支配で放電している。彼らによれば、アルミニウムイオンは蒿ばった AlOF_2^- 錫イオンとして存在し、カソード近傍の浴中では、 Na^+ が主として電流の輸送に関与しているため、アルミニウムイオンが不足し、 Na^+ が濃縮され、電流密度 I が限界に近づくと、 Na^+ の大量の放電の可能性が生じることになる。実験室的にこの点を確認した結果を図8に示す。図7,8から明らかなように、限界電流のあらわれる氷晶石比の浴では、 I_d 以下の電流密度での電解においては、アルミニウム中のナトリウム濃度は 0.03~0.08% と少ないのに対し、 I_d 以上の電流密度での電解、あるいは限界電流のあらわれなくなる高氷晶石比（モル比で 3.6 以上）の浴の場合の電解で

図8 アルミニウム中のナトリウム濃度の氷晶石比(c.r., モル比)依存性¹²⁶⁾

は、ナトリウムのアルミニウム中での溶解限 (0.45%) に近い 0.4% にまで急上昇している。先の Lozhkin らの得た共析の始まる氷晶石比よりはかなり大きな数値を得ており、Borisoglebskii らの結論は実操業経験により近いものと考えられる。なお、彼らはアルゴンガスをカソード部に吹き込んだ場合は、拡散層厚さが減少するため過電圧が低下し、ナトリウムの共析の始まる折れ目も高電流密度側に移行すること、したがって共析の可能性が減少すること、また、実操業条件下では、アノードガスの発生や電磁力に

より浴の攪拌などによって過電圧が低下し、アルミニウム中のナトリウム量も平衡濃度以下であることなどを確認している。

Borisoglebskii らの述べたように、 η_c が濃度過電圧的性格のものであることは、早くから Piontelli らによっても述べられていたことはよく知られている。Piontelli の考えでは、カソードにおけるアルミニウムの析出は、Droßbach などの考え方と異なり、通常条件下では直接的(一次的)であり、ただ、 Na^+ の輸率が大きいことから、アルミニウムの供与体(ドナー)がカソード近傍層で欠乏した場合にのみ、ナトリウムの析出がおきる¹²⁷⁾。Piontelli は極めて慎重であって、アルミニウムの供与体の形については終始結論を保留しているし、近年の報告¹²⁸⁾においても、濃度過電圧におよぼす浴組成、温度、電解炉の構造、電流密度、電流分布などの影響については定性的には理解されていても、なお完全な理解にはほど遠いと述べている。この点、先の Borisoglebskii ら¹²³⁾のカソード反応への AlOF_2^- の関与については疑問がもたれる。オキシフッ化アルミニウムイオンは、次項で示すように、現在多くはアノード反応への関与が考えられているイオン種の一つである。Mozhaev ら¹²⁵⁾は、浴中アルミナ濃度 1~10% のカソード分極曲線への影響が、Borisoglebskii ら¹²³⁾と異なって、小さかったこと、またアルミナ濃度への I_d の依存性が小さかったことから、 AlOF_2^- としてだけではなく、純フッ化物型の AlF_6^{3-} として存在するアルミニウムイオンの放電も考慮に入れる必要があるとしている。Vetyukov ら¹³⁵⁾が、別に AlF_6^{3-} または AlF_4^- の放電を考えていることについてはすでに述べた。

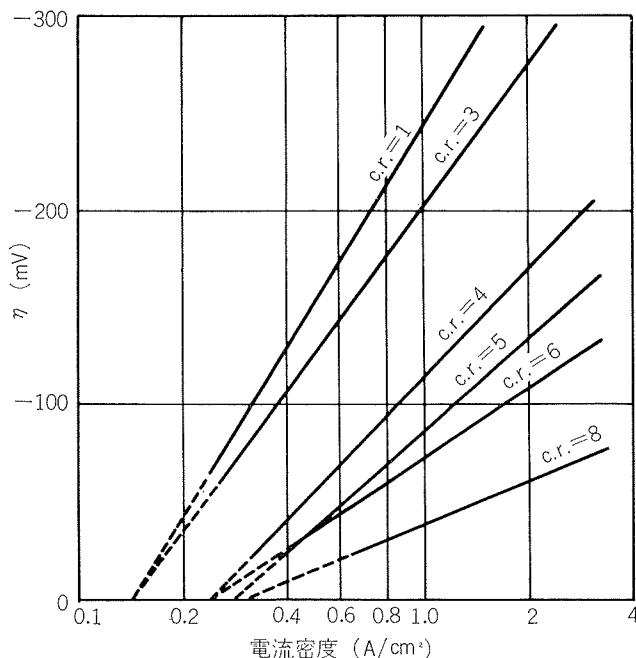
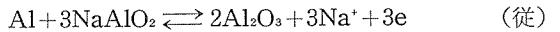
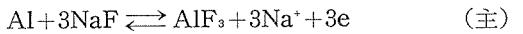


図9 種々の水晶石比(c.r., モル比)において実験的に得られた平均 Tafel 式¹³⁴⁾

カソード反応における濃度過電圧 η_{conc} あるいは拡散過電圧 η_d の存在を確認し、その値の定量的な把握を試みたものには、最近、Revazyan ら¹³³⁾、Thonstad ら¹³⁴⁾の報告がみられる。Revazyan らは、 NaF の濃淡電池を組んで起電力を測定した結果、アルミニウム電極の電位が浴組成に依存することを確認し、次の電極反応によって、アルミニウムの電位は Na^+ に関して可逆であるとした。



この考察に基づき、実験的にカソード分極時にカソード近傍層で浴組成の変化のおきやすい構造の電解炉とそうでない電解炉で $I-E$ 法によって逆起電力を測定し、その差から表6に示した大きな濃度過電圧の値を得た。

一方、Thonstad ら¹³⁴⁾は、表6に示したように、実操業炉と実験室で、ほぼ同程度(0.1V)の η_c の値を得た。Piontelli ら¹²⁹⁾¹³¹⁾、Mozhaev ら¹²⁵⁾が認めていたのと同様に、彼らも、カソード分極電流の印加ないしは切断後、電位が一定となるのに遅れがあるのを認めたことから、カソード反応に関与する物質移動の遅れを知った。カソード表面に濃度勾配のできていることの明瞭な証拠として、彼らは、ある電流密度以上で水晶石の融点以下の AlF_3 rich 浴に電流を流すと、 NaF の濃縮によって、カソード表面が水晶石の硬いクラストに覆われる現象が観察されたことをあげている。さらに、定常法によって測定される η_c が、攪拌によって減少することも物質移動の重要性を示しているとしている。水晶石比の異なる電解浴中で測定された η_c は Tafel 式にのったが、これを図9に示す。浴中アルミナ濃度の影響は、彼らの場合も小さく、誤差の範囲内であ

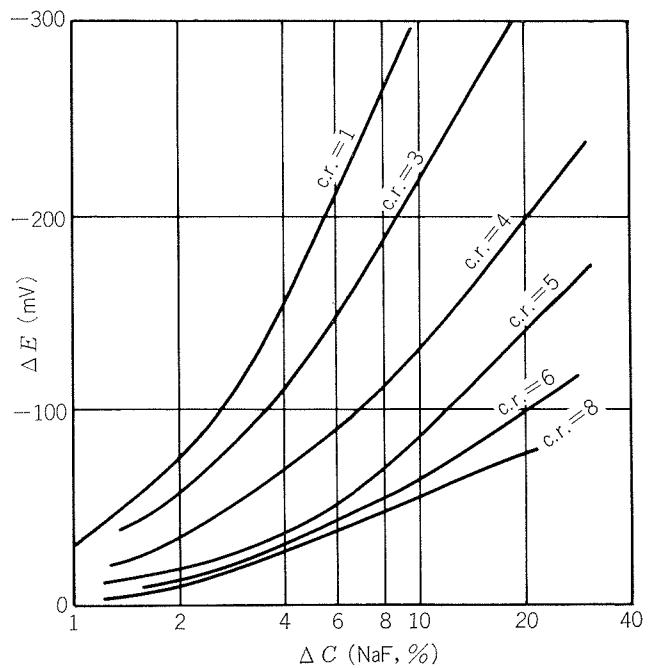


図10 NaF の表面濃度の変化に対する濃淡電池の起電力の片対数プロット(本文参照)¹³⁴⁾

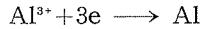
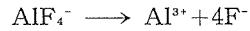
った。水晶石比の増加による η_c の大きな減少を説明するため、彼らも次の濃淡電池の起電力を測定した。



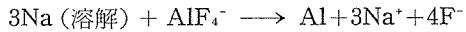
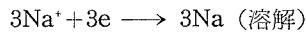
電流印加の結果、カソード表面の水晶石比が増加することによる起電力のすれば、Fick の第 2 法則

$$I/nF = D (C_{\text{飽和}} - C_{\text{沖合}})/\delta = D\Delta C/\delta$$

より導びきだされる。上式で拡散係数 D と拡散層の厚さ δ が一定とすれば、電流 I は濃度勾配 ΔC に比例するので、 E vs. $\log I$ の Tafel 形のプロットと E vs. $\log \Delta C$ のプロットは同一の形をとるはずである。先の濃度電池の起電力測定の結果を ΔC に比例する NaF 濃度(%)の関数として再プロットしたものを見図 10 に示すが、酸性浴以外では図 9 の勾配とよい一致を示している¹³⁴⁾。Thonstad らは、しかし、これらの濃度の影響だけでは説明できない現象も認められたとして、 Na^+ 放電による中間溶解種の生成などがカソード反応に一定の寄与をすることも否定していない。結論的には、彼らの提案するカソード反応の機構は、通常電解条件では、

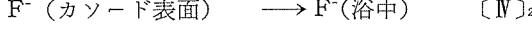
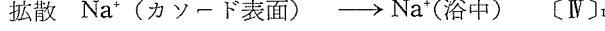
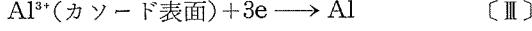
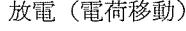
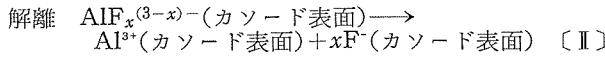
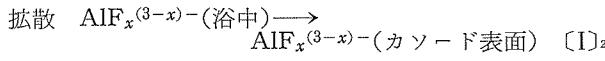
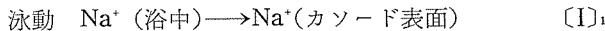


であり、高電流密度では、次の反応も同時に起きる可能性が高まる。



Ginsberg ら⁹³⁾は、最近においても、カソード近傍における NaF の濃縮を Na^+ の一次放電によって説明しようとしているが、以上みてきたように必ずしもその必要はない。また、かって、鉛カソードを用いて電解を行なうと多量のナトリウムの得られること¹³⁸⁾が、ナトリウム一次析出説の根拠とされたことであったが、すでに論じられているように⁹⁾、これは直ちにナトリウムの一次析出の証明にはならない。

カソード反応のまとめとして、Thonstad らを参考に、試みに反応を次のような段階にわけてみることにする。



Frank ら⁷⁰⁾の輸率の測定結果を考慮に入れて、一応放電には直接関与しないと考えた Na^+ の泳動段階 $[\text{I}]_1$ と、物質収支をとるための拡散段階 $[\text{IV}]_1$, $[\text{IV}]_2$ を加えておいた。アルミニウムのカソード反応に関しては、段階 $[\text{III}]$ に関する電荷移動過電圧 η_t は小さく、また析出電位もナトリウムよりアルミニウムが貴であるためアルミニウム

の一次析出が通常電解条件下では優勢であるけれども*, 段階 $[\text{I}]_2$, $[\text{IV}]_1$, $[\text{IV}]_2$ に關係する拡散過電圧 η_d 、あるいはそれらにさらに $[\text{II}]$ のような化学反応段階を含む濃度過電圧 η_{conc} の値が必ずしも小さくないため、時としてナトリウムの共析を生じるとする見解が、現在、主流を占めている。 Al^{3+} の供与体の $\text{AlF}_x^{(3-x)-}$ の拡散以外に、段階 $[\text{IV}]$ のような NaF の拡散をも考えねばならないとするところが、Revazyan ら¹³³⁾, Thonstad ら¹³⁴⁾の見解が従来の見解と異なるところである。

各過電圧の確実な値の測定や反応に関与する真のイオン種の決定、あるいはこれらのカソード表面での解離、通常電解条件における金属霧や低原子価イオンのカソード反応への関与**などについては、研究方法の検討を含めて、なお今後の研究課題として残されているように思われる。

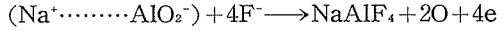
3.4 アノード反応

3.4.1 旧来のアノード反応モデル

アノード反応についても、古くから多くの提案があり、一次析出に関与するイオンがフッ素イオンであるか酸素イオンであるかによって大別できる。今日の立場では、後者にアルミン酸イオンやオキシフッ化アルミニウムイオンも含めて考えねばならない。

フッ素の一次析出説は、実操業の経験にまったく反するため、今日では支持されないが、古くこれを説いた研究者には、 NaF 一次分解説の Droßbach¹¹²⁾, 高柳ら¹¹³⁾, AlF_3 一次分解説の Gusskov²⁾, Terebesi⁴¹⁾ らがある。これらの説では一次発生したフッ素とアルミナの二次反応により酸素の発生を考え、さらに炭素が反応に関与して二酸化炭素を生じる。沖 ら¹¹⁵⁾は、比較的最近においても、フッ素の一次生成説に基づいてアノード反応を考察している。

アルミン酸イオンのうち、 AlO_3^{3-} の放電は Pearson ら⁴²⁾によって提案されたが、野崎¹¹¹⁾もこの説をとる。Rolin⁶⁶⁾は、浴中アルミナ濃度の高低に応じて、それぞれ AlO_2^- , O^{2-} の放電を提案した。Ginsberg²¹⁾も AlO_2^- の関与する次の反応を考えた。



ここで、 AlO_2^- は強い共有結合性を有する一部イオン化したイオン化合物であって、結合力が本質的には働いている固体に似た配列状態にあり、アノード部での強い電場の影響下に分解するとしている。

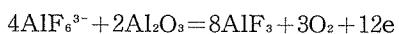
Boner³³⁾は、次のオキシフッ化物のアノード反応を始めた提案した。

* アルミニウムカソードへのナトリウム析出の η_c については、暗黙のうちに無視できるかのように論を進めたが、単味のハロゲン化物浴では小さい値であることが、Nobell によって証明されているようである⁹⁾。

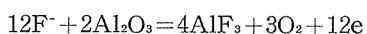
** カソードで $\text{Al}^{3+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Al}^+$, アノードで $\text{Al}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{e}$ の副反応が繰り返されることによって電流効率低下を説明する「新」説が最近提案されているが、主反応のみを扱う本稿の対象外であるので割愛した。



(イオン形では $2\text{AlOF}_2^- + 4\text{F}^- + \text{C} = 2\text{AlF}_4^- + \text{CO}_2 + 4\text{e}$) Stokes¹⁴⁾ も Boner¹⁵⁾ とほぼ同じ考え方であり、さらにこれら以外のモデルとして、次の Fedot'ev³⁹⁾, Cuthbertsonら⁴⁰⁾ の提案がある。



Kortüm¹¹⁶⁾ も、古い Piontelli の文献に基づき、これに似た次式を考えているが、彼の場合もフッ素イオンの関与は考えるものの、これの一次放電はおきず、アルミナが一次分解するとしている。



以上の反応モデルでは、酸素発生反応として記述されているものがあるが、提案者が多くは暗黙のうちに O_2 の一次発生とそれに続く CO_2 の生成を考えているからであり、 O_2 の一次発生は次に述べる最近の速度論的なアノード反応機構と一致しない。

3.4.2 アノード過電圧と速度論的反応機構

すでに述べたように、電極反応に付随する過電圧はその大部分がアノード反応に関係していると古くから考えられていたことから、多くの速度論的研究が行なわれており、近年とくに多くの報告^{94)~96) 100) 105) 109) 128) 132) 139) ~156)} がみられる。これらのすべてについて論じたものは見あたらないようであるが、Thonstad^{94) 96) 148) 149)} は最近の一連の報告^{94) 96) 148) 149)} のなかで、従来の諸研究について、測定方法を含め、反応機構の差異を詳しく論じている。

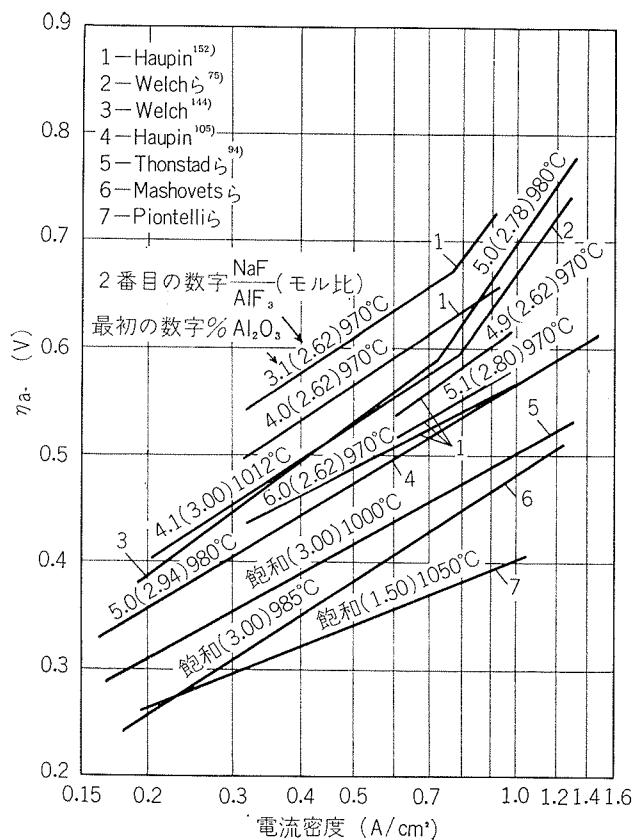
表8には、アノード過電圧 η_a (V) の電流密度 I (A/cm^2) 依存性、 η_a の値、アノード反応の律速段階について、最近の研究をまとめて示す。Thonstad^{96) 149)} は、すでに、従来の報告にみられる Tafel 式の b 係数が 0.09~0.36 の間にあり、測定方法の不適正による両極端を除くと、多くは 0.14~0.29 の間にあると述べている。また、Haupin¹⁶²⁾ も実操業炉中で測定した η_a とともに、いくつかの従来の測定結果をまとめ図11を得ている。これによると、 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$

表8 アノード反応の過電圧 (η_a)

温度(°C)	浴	アノード	η_a (V) = $a + b \log I(\text{A}/\text{cm}^2)$	η_a (V)	律速段階*	年度	文献
980	Na_3AlF_6 -10% Al_2O_3	黒鉛		0.35V		1956	31)
980~990	Na_3AlF_6 - Al_2O_3	黒鉛	緩慢な過電圧* φ について 0.50 0.37	$I=0.8\text{A}/\text{cm}^2$ で $\varphi=0.47$	中間酸化物の吸着と分解	1958	109)
950	Na_3AlF_6 -15% Al_2O_3	黒鉛 炭素電極	0.16			1962	141)
960-1030	{ 2 Na_3AlF_6 -17.1m/o Al_2O_3 Na_3AlF_6 - CaF_2 -17.1m/o Al_2O_3 Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 -17.1m/o Al_2O_3	黒鉛	0.32~0.34 (平均 0.327)	1010°C, $I=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.44~0.45	二電子放電	1963	142)
1000	Na_3AlF_6 -飽和 Al_2O_3	ブリベーク 焼成電極	0.40~0.52	0.26~0.27	電気二重層を介して の移動または化学反応	1964	94)
1010	Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3	炭素、黒鉛	平均 0.323		二電子放電	1965	75)
1050	Na_3AlF_6 -5% Al_2O_3	黒鉛	0.63	0.18	$I=0.1\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.3~0.5	1965	128)
1050	Na_3AlF_6 -5% Al_2O_3	黒鉛	$I=0.005$ ~ $0.07\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.755	0.290	$I=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で残留過電圧* $\varepsilon_r \approx 0.5$	1965	143)
980	Na_3AlF_6 -3% AlF_3 -6% CaF_2 -2.5~10% Al_2O_3	黒鉛			Al_2O_3 2.5~7.5%, $I=0.8\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.605~0.655	1965	144)
1010	Na_3AlF_6 -6.9% CaF_2 -2% Al_2O_3	黒鉛	$I < 0.08$ ~ $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 0.290	$I > 0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 0.140	低電流域 二電子放電 高電流域 電気化学的脱着	1968	147)
1010	Na_3AlF_6 -飽和 Al_2O_3	{熱分解黒鉛 黒鉛 焼成炭素	0.215~0.22 0.225~0.28 0.225~0.27		化学反応 (化学吸着と脱着)	1970	96)
970	Na_3AlF_6 (c.r.**=2.6)- Al_2O_3	焼成電極 黒鉛	0.36 0.46	0.16 0.17	$I=0.9\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.4~0.5	1970	149)
970	AlF_6 (c.r.**=2.6~2.8) -5~6% Al_2O_3	実アノード			$I=0.64$ ~ $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.51~0.57	1971	152)
980	Na_3AlF_6 (c.r.**=2.7) -3% Al_2O_3	実アノード			$I=0.65\text{A}/\text{cm}^2$ で 0.58	1972	132)
1000	Na_3AlF_6 (c.r.**=2.28) -10% Al_2O_3	{黒鉛 ピッチャーコークス 混合コークス 石油コークス	0.183 0.185 0.219 0.279			1972	153)
1000	Na_3AlF_6 (c.r.**=2.7)- Al_2O_3	黒鉛 実アノード			Al_2O_3 3%~飽和で 0.22~0.35	1973	156)
960-980	Na_3AlF_6 -飽和 Al_2O_3	黒鉛、ゼラ	平均 0.295			1975	100)

* 本文参照

** 水晶石比 (モル比)

図11 Haupin によるアノード過電圧 η_a の Tafel プロット¹⁵²⁾

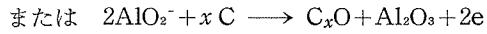
程度の電流密度では、 η_a は 0.35~0.7 V の範囲にある。

η_a については、研究者によって、その定義や測定条件・測定方法に違いがあり、また、過電圧の主因、電極反応の律速段階についても、以下に述べるように今のところ一致した見解は得られていない。

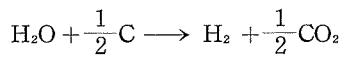
近年、アノード反応の研究者の大部分は、律速段階の違いはともかく、炭素と酸素の中間化合物 C*O を経る過程を考えている。C*O は、研究者によって、反応中間体である表面酸化物⁹²⁾¹⁴⁸⁾¹⁵¹⁾、炭素上に化学吸着した酸素⁹⁴⁾、中間化学吸着酸化物¹⁰⁹⁾、または中間化合吸着錯体⁷⁵⁾¹⁴²⁾などと様々に呼ばれ、表記の方法もいくぶん異なるが、いずれも最近の空気中における炭素燃焼理論において中間体として考えられている物質をさしている。Mashovets ら¹⁰⁹⁾によれば、これは Frumkin 一派によって、水溶液中の炭素電極電位の電位決定種として始めて提案され、氷晶石-アルミナ浴の電解時のアノード過電圧の成因としては Rempel' らによって始めてとりあげられたものであるといふ。

Mashovets ら¹⁰⁹⁾は η_a を、電流変化に対してただちに応答する inertialless な過電圧 f と、緩慢な変化を示す inertial な過電圧 φ に分けて求め、それぞれを、アノード表面での電気二重層形成の過程、中間酸化炭素 C_xO の吸着と分解の過程に帰することができた。急性過電

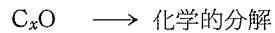
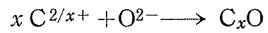
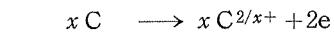
圧 f の値は表 8 に示した緩慢過電圧 φ の 2 倍以上(たとえば、 $I=0.8 \text{ A}/\text{cm}^2$ のとき $\varphi=1.09 \text{ V}$)におよんでおり、今日の立場では、 f のすべてを真の過電圧とみなすのは困難であるが、 φ の値はオーダー的には妥当なところである。彼らによると、炭素アノードのもっとも活性な部分に最初 CO₂ が生成され*、この部分を遮蔽する。CO₂ の脱着は遅れるため、高電流密度では、より不活性で、より結晶化の進んだ炭素部でも放電が起き、この部分では C_xO が一次生成物となる。すなわち、



彼らは、この C_xO が CO と CO₂、または CO と CO₂、C にゆっくりと分解すると述べている。 φ はアノード部に水素を吹きこむことにより、次の反応のため、活性な C を生成しつつ C_xO が CO₂ に分解するので消失するという。

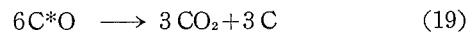
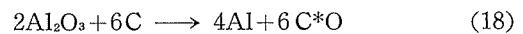


また、高温においては、黒鉛の結晶格子内に電気化学的に活性なイオンも生成されるとして、これの関与した、より一般化したアノード反応機構も提案している。



反応中間体 C*O の遅い分解がアノード過電圧の主因であるとする説は、Mashovets らと同年に Stern ら¹⁰⁸⁾によって提案され、ソ連でもその後少くとも二、三の研究者がこの説を支持しているようである¹⁴⁸⁾¹⁵⁵⁾。また、最近、宮崎¹⁵¹⁾、Koinov¹⁵⁵⁾ もこの見解に従っている。

Stern ら¹⁰⁸⁾は、実操業炉において逆起電力を測定し、アノードにおける実際の電気化学反応は次の (18) の C*O 生成反応であって、(10) の overall の反応は (18) とそれにひきつづく C*O の分解反応(化学反応) (19) によって説明できるとした。

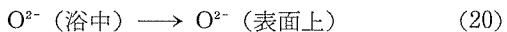


彼らは得られた逆起電力の平均値 1.45V を (18) の反応の可逆電圧とし、これらに基づいて C*O の生成自由エネルギーを計算して、C*O が熱力学的には CO₂、CO より不安定な物質であるとしている。また、(19) の反応次数として、ほぼ 2 に近い値が得られたことから、反応を、1 個の炭素原子に直接結合した 2 個の吸着酸素原子が CO₂ を生成し、さらに酸素を吸着しうる露出炭素原子を残しつつアノード表面から離れる、2 分子反応機構によって説明している。

* 最近の主電極反応についての定説と異なり、彼らの場合、低電流密度では CO₂ のみが生成され、このとき η_a は零に近いとしている。

宮崎¹⁵¹⁾は、 η_a の測定と、電解によって生成されるアノード表面酸化物の真空熱分解分析による定量を行ない、その結果、アノード反応を次の5段階の素過程に分けて考察した。

酸素を含むアニオンの電気二重層を介しての移動



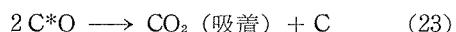
酸素を含むアニオンの放電



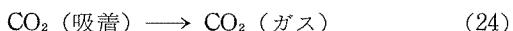
表面酸化物の生成



表面酸化物の分解



CO_2 の脱離



熱分解によって放出されるガス種の大部分が CO であること、また、電気量一定の条件下で比較すると、アノード表面酸化物量は電流密度 I の対数に比例して増加することなどから、彼らは、i) アノード表面上で酸化物は(22)式のように C^*O として存在するとしてよい、ii) CO_2 の脱離過程(24)が比較的早い、iii) C^*O の生成過程(22)より分解過程(23)が遅い、などを結論している。さらに、 η_a と I の関係は、次式

$\eta_a = \{2\nu RT / n(p+1)F\} \ln(I_r/p^{1/2}) + \{2\nu RT / n(p+1)F\} \ln I$

によって表わされ、実測 Tafel 式の b 係数より、反応に関与する電子数 $n=2$ 、化学量論数 $\nu=1$ を仮定すると、反応の次数 $p=1/2$ が得られるとしている。

宮崎の素過程は、すでに Thonstad ら⁹²⁾⁹⁴⁾が提案していたものに等しく、Thonstad らもまた、 η_a が反応(23)に帰因すると仮定すれば、 p はほぼ $1/2$ に等しいとの結論を得ていた⁹⁴⁾。しかし、彼らは、反応(20)もまた律速段階になりうるとこの研究のなかでは考えた。Thonstad⁹²⁾は、アノードで一次生成されるガスが CO_2 であることを確認した別の研究のなかでも、 C^*O を含む反応を考えており、(23)式を律速段階としているが、高電流密度の場合については結論を保留している。

Thonstad⁹⁶⁾¹⁴⁸⁾¹⁴⁹⁾は、この後さらに定常・非定常の両法により、アノード反応について総合的な研究を行なった。5種類の異なる炭素質アノードについて、定常 $I-E$ 曲線より測定した結果は、次のように化学反応律速として Vetter 流にとりあつかわれている⁹⁶⁾¹⁴⁹⁾。まず、 η_a は次の Nernst の式より導かれる。

$$\eta_a = \varepsilon_i - \varepsilon_{i=0} = \{RT / (n/\nu)F\} \ln C_i / C_{i=0}$$

ここで、 ε_i は電流 i が流れるときの電極電位、 $\varepsilon_{i=0}$ は電流零のときの可逆平衡電位、また C_i 、 $C_{i=0}$ はそれぞれ電流 i が流れる時あるいは平衡時の反応種の濃度、 ν は遅い反応の化学量論数、他は通常の意味である。これは、さらに簡略化した条件下では、次の Tafel 型の式であらわせる。

$$\eta_a = -\{RT / (n/\nu)p\} \log i^0 + \{RT / (n/\nu)p\} \log i \quad (25)$$

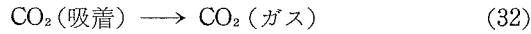
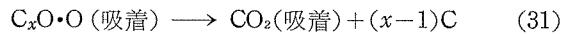
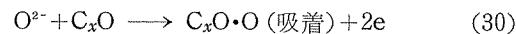
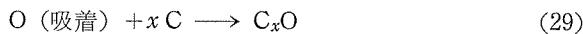
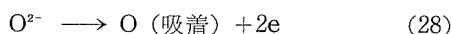
ここで、 p は遅い段階の反応次数、 i^0 は交換電流であるが、この場合には反応限界電流、他は通常の意味である。低電流密度では、(25)式は

$$d\eta_a / di = \{RT / (n/\nu)p\} / i^0 \quad (26)$$

でおきかえられる。また、濃度依存性は次式であらわされる。

$$d \log i^0 / d \log C = p \quad (27)$$

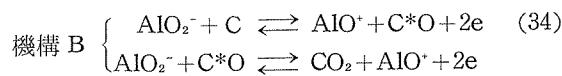
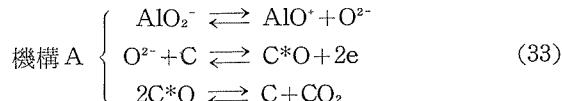
ここで、 C は反応種すなわち浴中アルミナの濃度である。Thonstad⁹⁶⁾の得た Tafel の b 係数の詳細はすでに表8に示したが、熱分解黒鉛について $b=0.22$ 、また通常の黒鉛、焼成炭素についても低い値のグループはやはり 0.22 であることから、(25)式の $(n/\nu)p$ の項は 1.15 と計算されている。反応に一つの酸素原子が含まれているとすれば、 (n/ν) は 2 より小さくはありえないことから、反応次数 p は 0.57 となる⁹⁶⁾。別に $\log i^0$ と $\log (\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ のプロットから、(27)式によても $p=0.56$ が得られ、反応次数については、ほぼ等しい値が確認されている。しかし、この結果だけでは、一段階の遅い化学反応、すなわち脱着によって反応が律速されるのか電荷移動過程を含む数段階の遅い反応が含まれるのか決定的でないとして、Thonstad¹⁴⁸⁾¹⁴⁹⁾は交流インピーダンス測定、シングル・パルス法などの非定常測定を行なった。これらの結果、i) 热分解黒鉛、ガラス状炭素のような無孔性材料のアノードでは、アノード反応は化学反応支配である、ii) ガラス状炭素ではさらに抵抗分極が認められる、iii) 通常の黒鉛や焼成炭素のような有孔性でかつ不均質な材料のアノードでは、二つの拡散過程が明らかに含まれ、その一つは有限の拡散層内の拡散、すなわち孔部での拡散の特徴を示す、などがわかった。通常のアノードの場合には、酸素放電の限界電流密度（臨界電流密度 CCD）は数十 A/cm² と非常に大きい¹⁵⁷⁾にもかかわらず、1 A/cm² 以下の通常の電解電流密度でも、すでに拡散を考慮に入れねばならないことになる。また、彼は、もっとも可能性の高い拡散段階は、酸素イオンを含むイオンの、アノードの孔に向う内側への拡散と、 CO_2 の外側に向う拡散、あるいは炭素格子中の原子状酸素の拡散としている。Thonstad¹⁴⁸⁾¹⁴⁹⁾はまた、交流インピーダンス測定から、電荷移動過電圧 η_t が η_a に大きく寄与することはないとしているし、先の拡散過電圧 η_d も、高電流密度においては η_a に占める割合は減少するとして、結論的には仮に次の機構を考えた。



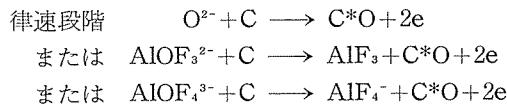
ここで、(29)と(32)¹⁴⁸⁾、あるいは(29)と(31)、(32)¹⁴⁹⁾に遅い反応があり、これらの前後にさらに遅い拡散が含まれる。反応支配と考えて得られた先の反応次数 p が 0.56

と整数でなかったことも、一つ以上の段階に過電圧が帰因すると考えるこの仮定の正しいことを支持すると Thonstad¹⁴⁹⁾ は述べている。

以上と同じように、C*O の存在は考えるが、アノード反応は電荷移動支配であるとする研究者に Welch ら⁷⁵⁾¹⁴²⁾ がいる。彼らは定常法によって η_a を測定し、結果を Tafel 式で表わした。この b 係数より、Bockris の逐次電気化学反応の速度論¹³⁶⁾を適用して、以下の反応機構 A,B を考え、それぞれ (33), (34) の段階が律速とすれば実測結果にあうとした¹⁴²⁾。

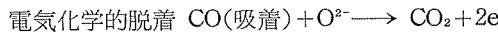
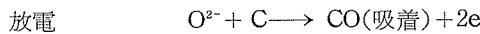


これらの表記では、 AlO_2^- は AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, AlOF_2^- , AlOF_3^{2-} 錯イオン（一般形 $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(2y+z-3x)-}$ ）の総称であり、A, B いずれの機構においても、酸素を含むアニオンが 2 電子放電し、C*O を生成する反応が律速となっている。彼らのより新しい報文⁷⁵⁾ では、Tafel 式の b 係数だけではなく、電流の pre-exponential 項のアルミナ濃度依存性をも考慮にいれており、この結果、アノードでの放電アニオンを O^{2-} , AlOF_3^{2-} , AlOF_4^{3-} とすれば、それぞれ次の反応が律速段階であることを示し、さきの機構 A は pre-exponential 項が実測に一致しないため受け入れられないことを明らかにした（機構 B についてはまったく言及していない）。



以上のように、Welch らの場合、各段階への関与種と反応順序には一部明瞭でないところがあるが、律速段階は、すべて C*O を生成して 2 電子を放出する、酸素を含むアニオンの放電となる。しかし、表 8 に示したように、Welch らの得た Tafel の b 係数は必ずしも他の研究者の結果とよい一致を示していないし、また、Welch らと同様の定常法（直接法）による測定のほかに、IR 降下を完全に除いた間接法による測定も行なった高橋ら⁹⁵⁾によれば、Welch らは、すでにアノード表面近くの浴抵抗による IR 降下分によって過大な b 係数を得ており、彼らの η_a は真の意味の過電圧とは言えないものを含むという。これらのことから、Welch らの説を全面的に承認することは極めてむずかしい。

Welch らと同じように、Paunovic¹⁴⁷⁾ も次の 2 段階の反応に対して、Tafel 型の式を考えた。



彼によると、前・後段をそれぞれ律速段階とすると、理論

式から、Tafel の b 係数 ($\partial\eta_a/\partial\ln I$) として RT/F , $RT/3F$ が得られ ($n=2$, $\alpha=0.5$ とする), $I=0.08 \sim 0.1 \text{ A/cm}^2$ の前後の実測値 0.290, 0.140 にそれほぼ一致する。また、高電流密度域では、別に Hurlen の連鎖機構を考えても実測結果と一致するとしている。Paunovic の場合も、先の Welch らと同様、b 係数の一致のみで反応機構を考えており、これらが正しいとするには実験事実が不足していると思われる。

Petrov¹⁵⁰⁾ も、 η_a を Tafel 式に整理し、認められた直線の折り目を電気化学領域から拡散領域への移行に対応するとしているが、これについても確証はないようである。

Droßbach ら¹⁴⁶⁾ も、Paunovic と同様に CO (吸着) の吸着種を考えて、Thonstad より先に、Thonstad らと同様の結論を得ていた。しかし、彼らの場合は、CO の一次発生も考慮にいれているため、(24) 式以外に CO (ガス) の脱着段階もまた律速段階となっている点が、他の研究者とは異なっている。交流インピーダンス測定の結果や、 η_a がほぼ無視できるという結論も Thonstad とほぼ同じである。

Haupin¹⁰⁵⁾¹⁵²⁾, Piontelli ら¹²⁸⁾¹⁴⁵⁾ は η_a をやや特殊な定義に従って分けて測定している。Haupin¹⁰⁵⁾ は、早くも 1956 年に、電解炉の等価回路を仮定し、交流ブリッジを用いる電流反転法によって η_a を測定した。このとき得られた η_a は、i) 時定数が小さく、アノード上のガス膜あるいは吸着二重層が原因と考えられる膜抵抗分極 η_f と、ii) 時定数が大きく、化学反応のうちのある段階の遅いことが原因と考えられる、あるいは拡散二重層・濃度勾配が原因と考えられる化学分極 (過電圧のこと——筆者) η_r に分けられている。 η_f は浴中の IR 降下に相当すると思われる所以、実操業上は重要であろうが、電極反応の考察には、除去して考える必要がある。0.62 A/cm² 以上の電流密度では η_r はほぼ Tafel 式にのっている。彼は、最近、実操業炉でも η_a を測定しており¹⁵²⁾、このとき η_a はアルミニウム照合電極に対して求めたアノード分極電位から、アルミナの濃度項も考慮した平衡電位 E° と膜抵抗分極 η_f をさしひいて計算されている。図 11 のように、実験室的に求めた自身の測定結果¹⁰⁵⁾ とよい一致を示すことから、実操業炉へ実験室的な η_a を適用してよいことを述べているが、カソード過電圧 η_c の無視については、前項で述べたように問題が残る。彼はまた、浴中アルミニウム濃度の減少とともに、Tafel 式の b 係数が増加することから、アノード反応機構もアルミニウム濃度とともに変化することを示唆している¹⁵²⁾。

Piontelli¹²⁸⁾¹⁴⁵⁾ は、galvanic transient 法により得られたみかけの過電圧 η_{apparent} を、急激に減少する過電圧 ϵ_Ω と残留過電圧 ϵ_r に分けて考察している。電流密度 I に対して、直線的な変化をすることから、 ϵ_Ω は IR 降下と推定されるが、 $I=0.5 \text{ A/cm}^2$ では、5% アルミニウム浴の場合、0.4V 程度となっており、相当大きな値である。 ϵ_r につい

ては、表 8 に示したように、小電流密度の場合にのみ Tafel 式で表わされている。 ϵ_r は電流切断後の電圧をゆっくりと記録することにより、二つの部分にわけられており¹⁵⁾、一つは 0.230V オーダー ($I=0.4 \text{ A/cm}^2$ のとき) のものであって数分の 1 秒で消失し、電極過程の過電圧の一部と考えられるもの（電荷移動過電圧 η_t に相当する¹⁵⁴⁾）、他の一つは時間によってなかなか変化しないものであって、浴中およびアノード表面での化学的配列のより遅い relaxation に対応するもの（濃度過電圧 η_{conc} に相当する¹⁵⁴⁾）である。詳細は明らかでないが、測定結果は次のようにまとめられている。すなわち、i) η_a は浴中アルミナ濃度、浴粘度、アノードの材質と寸法およびその履歴などによって変化する、ii) 発生ガスの抜けを悪くした形状のアノードでは η_a は定常状態に達せず、電圧の振動がみられる、iii) アノードを機械的に振動すると η_{apparent} は低下し、電圧振動もなくなる、iv) IR 降下も濃度分極も、ともに電流密度だけでなく電解の全電気量にも依存する、v) 浴アノード界面に吸着またはその近くに停留するガス層の影響が大きい、vi) 濃度分極の寄与は比較的小さく、下限値は 0.06~0.08V である、vii) ガス生成物中の CO/CO₂ 比の平衡値からのズレの寄与は 0.1~0.15V 以下である、viii) η_a は、電位を決定する吸着イオン、吸着原子、表面酸化物、あるいは吸着化合物などとしての酸素の、熱力学的レベルからのズレに帰すことができる、などである。Piontelli¹³¹⁾ は従来の研究に批判的であり、アノード反応の問題点として、i) 反応が極度に複雑なため、唯一の律速段階のような簡単化した仮説は不適当である、ii) 過程には擬似的な影響を含むため、 η_a に直接 Tafel 則を適用することは原理的に正しくない、iii) linear で、一定で、対称的な挙動を実際の系が示さないため、系に対する等価回路の適用も信頼性がない、としている。

アノード炭素の材質による η_a の違いについては、すでに Grjotheim³¹⁾ が示唆していたところであるが、高橋ら^{95) 140) 141)}、Thonstad ら^{94) 96)}、Tsepyrski ら¹⁵³、Dewing ら¹⁰⁰⁾の測定がある（表 8 参照）。これらによると、黒鉛のような結晶性の良いものは η_a が大きい。Grjotheim³¹⁾ は、Pazhukin¹³⁾ の考察に基づき、黒鉛アノードの場合の二つの酸素イオンの放電による CO₂ の発生においては、反応は二段階的におき、後段の酸素が反応して炭素間の結合を切るときに大きな活性化エネルギーを要すると推定したが、すでにみてきたように、段階的な反応モデルは、多くの研究者によってとりいれられている。

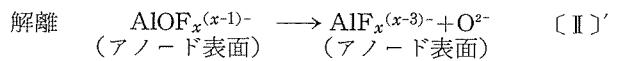
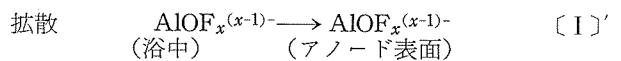
最近、アノード反応についての新説として、C*O の生成は考えられないとする Revazyan¹⁵⁸⁾ の説が提案されている。彼の批判の論拠は、アノード炭素のように正電荷を帯び価電子を欠く炭素を、燃焼理論の適用される炭素と同様に扱う点にある。アノードの炭素原子は、彼によれば、通常の原子より活性が大きく、アノード分極されることによってさらに活性になり、結合の切断に要するエネルギー

が小さくなることから、CO₂ や CO は化学吸着酸化物 (Revazyan の表記では C_xO_y) を経ることなく、直接生成されるという。これらを示すとする二、三の起電力測定の結果が明らかにされているが、Kulakov¹⁵⁹⁾ の批評にみられるように、Revazyan の実験結果は決定的なものとは言えない。しかし、現在 C*O の存在の直接的な証明がなされていないことに対する批判としては一考に値すると思われる。なお、Kulakov は η_a の成因としては、濃度分極あるいは C*O の遅い分解のどちらかを考えている。

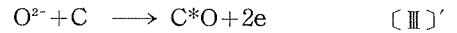
η_a については、以上に述べた以外にも、古くより O₂、CO₂、CO 間の平衡に対応するよりも高い酸素分圧によって解釈しようとする形式論的なアプローチ^{139) 160) 161)}もあるが、Thonstad¹⁴⁸⁾ の批判しているように、炭素との相互作用を考えない立場は真実味が非常にとぼしい。

浴組成、なかでもアルミナ濃度が η_a におよぼす影響に関する知見は、実操業上重要である。すでに Thonstad⁹⁶⁾ がまとめたように、 η_a がアルミナ低濃度域で急激に大きな値となり、高濃度になるほど、しだいに減少する傾向が正しそうであり、Welch¹⁴⁴⁾ および最近の Polyakov ら¹⁵⁶⁾ の結果もこれに一致している。Thonstad のデータに基づいて計算された一例⁹⁸⁾ では、d η_a / d log (% Al₂O₃) = -0.14 V/decade である。

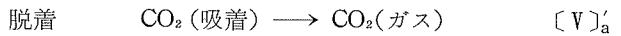
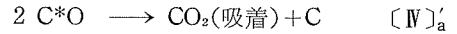
アノード反応のまとめとして、カソード反応の場合と同じように、従来の研究を参考にして、試みに次のようにアノード反応を段階的に分けてみるとよい。CO₂ 一次生成の定説に従い、Droßbach らの CO (ガス) の脱着は考慮しない。



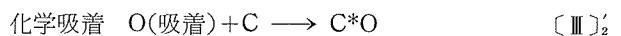
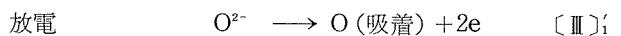
放電 (電荷移動) と化学吸着



転換 (CO₂ の生成)



[III]’をさらにこまかく分けると

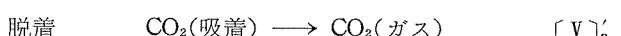
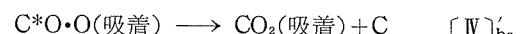


[IV]’以下 の段階の別ルートとして

C*O 上への放電



転換 (CO₂ の生成)



この反応モデルでは、電荷移動過電圧 η_t は [III]’ (より正しくは [III]’₁)、[IV]’_{b1} の段階に、拡散過電圧 η_d は [I]’、

$[V]_a'$ の段階に*, 反応過電圧 η_r は、もし存在するとすれば、 $[II]', [III]_2', [IV]_a', [IV]_{b2}'$ の段階にそれぞれ関係することになる。白金アノードの場合にも、 $[I]', [II]'$ は共通すると考えれば、白金アノード上の η_a が、 $I=1A/cm^2$ のとき $\eta_a = 0.15V$ と小さい¹¹⁰⁾¹⁴⁹⁾ ことから、解離反応 $[II]'$ は十分早く進行すると考えられる⁹⁾¹⁴⁹⁾。現在のところ、簡単な 1 段階のみの律速を考える研究者は、多くが $[III]'$, $[IV]_a'$ または $[IV]_{b2}'$ に過電圧の主因を考えていくことになる。各過電圧の値の定量的な一致や、反応中間体の存在の確認、あるいは反応経路の明確化、律速段階の決定などが、アノード主反応に関して、なお研究課題として現在も残されているようであるし、本稿では詳しくはふれなかつたが、電解諸条件と η_a の関係の把握も実操業の上からは極めて大切であろう。後者に関しては、アルカリ土類金属フッ化物の添加は η_a に影響しないとしている Haupin¹⁰⁵⁾ の結果より、アルカリ金属、アルカリ土類金属、三価金属の塩あるいは酸化物を浴に添加したときの η_a への影響の差を C*O 生成説によるアノード反応機構で説明している最近の Koinov ら¹⁵⁵⁾ の試みが興味深い。

4. 結 言

現在のところ、氷晶石浴の解離に関しては、定説とされる有力な提案があり、また、氷晶石浴へのアルミナ溶解種に関しても、その形態は確定していないが、オキシフッ化アルミニウム錯イオンという有力な仮説のあることを述べた。アルミニウム電解の overall の電極反応についても定説がある。しかしながら、実操業に用いられる種々の添加剤を含む電解浴の構造やこれへのアルミナの溶解、電極反応に関与するイオン種や電極素反応の機構などについては、今後解明されなければならない問題が残されているようである。

筆者は、対象とする溶融塩系は異なるが、その一人がアルミニウム電解のカソード反応について調べたことがあり¹⁶²⁾、また他の一人が電解浴の物性を測定したことがあるため¹⁶³⁾、浅学をもかえりみず掲題の問題をとりあげてみた。望む資料がすべて入手できたわけではなく、必ずしも意を尽せなかつたし、また、いわゆる金属霧や電極の二次反応に言及せずにまとめるとはかなり無理があった。これらについては、別の総説を期待することにしたい。解釈の不適当な部分や誤りも本稿には少くないことを恐れるが、読者に何らか益するところがあれば、筆者の幸いこれに過ぎることはない。

本稿執筆にあたり、多数の文献をいただき、また利用させていただいたノルウェー工科大学の Grjotheim, Thonstad の両先生に心から感謝の意を表します。

* Thonstad⁹⁸⁾ の考えたように、 $[III]_2'$ もこれに含めてもよいし、同様に $[IV]_{b2}'$ の一部もこれに含められるかもしれない。

文 献

- 1) P.P. Fedotieff and Wl. Iljinsky : Z. anorg. Chem., **80** (1913), 113.
- 2) 小野建二： 軽金属、山海堂、東京、(1942).
- 3) 亀山直人： 電気化学の理論及応用、下巻 I, 丸善、東京、(1955).
- 4) T.G. Pearson : *The Chemical Background of the Aluminium Industry*, Roy. Inst. Chem., London, (1955).
- 5) 舟木好右衛門： 鉱山読本、6-33、技術書院、東京、(1961).
- 6) エ.イ.ベリヤエフ： ソ連における軽金属冶金学、軽金属協会、東京、(1962).
- 7) 北川二郎： アルミニウム工業、誠文堂新光社、東京、(1963).
- 8) 日本金属学会編： 非鉄金属製鍊、新制金属講座新版製鍊篇、日本金属学会、仙台、(1964).
- 9) K. Grjotheim, J.L. Holm, C. Krohn and J. Thonstad : *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, ed. by T. Førland, K. Grjotheim, K. Motzfeld and S. Urnes, Universitetsforlaget, Oslo, (1966).
- 10) 森永卓一： アルミニウム製鍊、日刊工業新聞社、東京、(1968).
- 11) 西成基、沖猛雄： 田中元治編、無機化学全書 X-1-1、アルミニウム、第 4 章、丸善、東京、(1975), 65.
- 12) F.V. Andreeae : J. Electrochem. Soc., **99** (1952), 300C.
- 13) V.A. Pazukhin : Uspekhi Khim. (in Russ.), **21** (1952), 313.
- 14) J.J. Stokes, Jr. : Trans. AIME, **212** (1958), 75.
- 15) A. Vajna and R. Bacchigia : Met. Ital., **52** (1960), 481.
- 16) A. Vajna : Chim. et Ind., **91** (1964), 511.
- 17) 松島知夫： 軽金属、**15** (1965), 250.
- 18) K. Grjotheim, J.L. Holm, C. Krohn and K. Matiasovsky : Svensk Kemisk Tidskrift, **78** (1966), 547.
- 19) 松島知夫： 電気化学、**35** (1967), 165.
- 20) K. Grjotheim and C. Krohn : Chem. Zvesti, **21** (1967), 762.
- 21) H. Ginsberg : Aluminium, **43** (1967), 349.
- 22) K. Grjotheim, C. Krohn and J. Thonstad : Rev. Pure Appl. Chem., **18** (1968), 219.
- 23) K. Grjotheim, C. Krohn and J. Thonstad : Aluminium, **44** (1968), 52.
- 24) K. Grjotheim, C. Krohn and J. Thonstad : Proceedings of the 5th International Light Metal Conference, Leoben, 1968, Aluminium Verlag, Düsseldorf, (1969), 343.
- 25) 井内俊明： 溶融塩、**12** (1969), 415.
- 26) 緑川林造： 日本金属学会会報、**8** (1969), 621.
- 27) K. Grjotheim : Met. Ital., **63** (1971), 511.
- 28) K. Matiašovský, M. Paučírová and M. Malinovský : Rev. Roum. Chim., **17** (1972), 801.
- 29) M. Malinovský : Extended Abstracts of the 2nd Czech. Aluminium Symposium, Banská Bystrica-Žiar nad Hronom, ČSSR, Sept. 25-28, (1972), 172.
- 30) 井内俊明、新井一正： 軽金属、**25** (1975), 267.
- 31) K. Grjotheim : Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis, Det Kgl. Norske Vidensk. Skrift., nr 5, F. Bruns Bokhandel, Trondheim, (1956).
- 32) H. Ginsberg and K. Wefers : Erzmetall, **20** (1967), 156.

- 33) J.E. Boner : *Helv. Chim. Acta*, **33** (1950), 1137.
- 34) P.A. Foster, Jr. : *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (1970), 598.
- 35) J.L. Holm : *Acta Chem. Scand.*, **27** (1973), 1410.
- 36) K. Grjotheim, K. Motzfeldt and D.B. Rao : TMS Paper, No. A71-22, TMS-AIME, (1971), 223.
- 37) たとえば, H. Bloom and J. O'M. Bockris : *Fused Salts*, ed. by B.R. Sundheim, Chap. 1, McGraw-Hill, New York, (1964), 1.
- 38) G.J. Landon and A.R. Ubbelohde : *Proc. Roy. Soc., A* **240** (1957), 160.
- 39) P.P. Fedotieff : *Z. anorg. allg. Chem.*, **206** (1932), 267.
- 40) J.W. Cuthbertson and J. Waddington : *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936), 745.
- 41) L. Terebesi : *Helv. Chim. Acta*, **18** (1935), 166.
- 42) T.G. Pearson and J. Waddington : *Discuss. Faraday Soc.*, **1** (1947), 307.
- 43) M. Malinovský and J. Vrbenská : *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **36** (1971), 567.
- 44) W.B. Frank and L.M. Foster : *J. Phys. Chem.*, **64** (1960), 95.
- 45) K. Matiasovský, M. Paučírová and M. Malinovský : *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **37** (1972), 1963.
- 46) M. Rolin : *Bull. Soc. Chim. France*, (1960), 671, 677, 681.
- 47) M. Rolin, M. Latreille and H. Pham : *Bull. Soc. Chim. France*, (1969), 2271.
- 48) C.N. Cochran : *Trans. AIME*, **239** (1967), 1056.
- 49) J.L. Holm : *Inorg. Chem.*, **12** (1973), 2062.
- 50) J.L. Holm : *Acta Chem. Scand.*, **27** (1973), 371.
- 51) J.L. Holm : *High Temp. Sci.*, **6** (1974), 16.
- 52) J. Brynestad, K. Grjotheim and S. Urnes : *Z. Elektrochem.*, **63** (1959), 707.
- 53) E.W. Dewing : *Met. Trans.*, **3** (1972), 495.
- 54) A.M. Arther : *Met. Trans.*, **5** (1974), 1225.
- 55) C. Solomons, J.H.R. Clarke and J.O'M. Bockris : *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 445.
- 56) M. Pančírová, M. Malinovský and K. Matiašovský : *Rev. Roum. Chim.*, **17** (1972), 809.
- 57) E.H. Howard : *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** (1954), 2041.
- 58) H. Ginsberg and A. Böhm : *Z. Elektrochem.*, **61** (1957), 315.
- 59) K. Arndt and W. Kalař : *Z. Elektrochem.*, **30** (1924), 12.
- 60) H. Ginsberg and K. Resch : *Erzmetall*, **13** (1960), 523.
- 61) N.W.F. Phillips, R.H. Singleton and E.A. Hollingshead : *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 648.
- 62) P.A. Foster, Jr. : *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43** (1960), 66.
- 63) J. Brynestad, K. Grjotheim, F. Grönrold, J.L. Holm and S. Urnes : *Discuss. Faraday Soc.*, **32** (1962), 90.
- 64) H. Yaguchi, H. Pham and M. Rolin : *Bull. Soc. Chim. France*, (1970), 39.
- 65) P.A. Foster, Jr. and W.B. Frank : *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960), 997.
- 66) M. Rolin : *Rev. Mét.*, **48** (1951), 182.
- 67) D. Phan Xuan, R. Castanet and M. Laffitte : *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **11** (1974), 125.
- 68) G. Gross and M. Rolin : *Bull. Soc. Chim. France*, (1966), 568.
- 69) G. Petit and C. Bourlange : *Compt. Rend.*, **C270** (1970), 937.
- 70) W.B. Frank and L.M. Foster : *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), 1531.
- 71) W.D. Treadwell : *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.*, **6** (1940), 69.
- 72) W.B. Frank and L.M. Foster : *J. Phys. Chem.*, **64** (1960), 310.
- 73) E. Grünert : *Z. Elektrochem.*, **48** (1942), 393.
- 74) M. Rey : *Electrochim. Acta*, **14** (1969), 991.
- 75) N.E. Richards and B.J. Welch : *Electrochemistry*, Proc. of the 1st Aust. Conf., ed. by J.A. Friend and F. Gutmann, Pergamon Press, Oxford, (1965), 901.
- 76) C. Nicolin, J. Lenoir and C. Eyraud : *Bull. Soc. Chim. France*, (1967), 4184.
- 77) J. Gerlach, U. Henning and K. Kern : *Light Metals 1974*, **1**, TMS-AIME, (1974), 49 ; *Met. Trans.*, **6** (1975), 83.
- 78) I.S. Kachanovskaya, V.I. Osovik and T.N. Kukhotkina : *Tsvet. Met.* (in Russ.), **44-10** (1971), 40.
- 79) H. Latreille : *Electrochim. Metal.*, **3** (1968), 359.
- 80) 伊藤勝久 : 未公表.
- 81) J. Thonstad, F. Nordmo and J.B. Paulsen : TMS Paper, No. A71-21, TMS-AIME, (1971), 213. ; *Met. Trans.*, **3** (1972), 403.
- 82) K. Matiašovský and I. Potava : *Hutnické Listy*, **27** (1972), 647.
- 83) T. Førland : *Fused Salts*, ed. by B.R. Sundheim, Chap 2, McGraw-Hill, New York, (1964), 63.
- 84) M.M. Vetyukov and F. Akgua Sov. J. Non-Ferrous Met., **11-12** (1970), 30.
- 85) L.N. Antipin : *Zhur. Fiz. Khim. (in Russ.)*, **29** (1955), 1668.
- 86) B.J. Welch : *Proc. Symp. Recent Progr. Res. Chem. Extract. Met.*, Sydney, Feb. (1967), 145.
- 87) C. Kubík, K. Matiašovský, M. Malinovský and J. Zeman : *Electrochim. Acta*, **9** (1964), 1521.
- 88) 松永俊樹, 池内晴彦 : *溶融塩*, **16-1** (1973), 69.
- 89) J. Vrbenská and M. Malinovský : Extended Abstracts of the 2nd Czech. Aluminium Symposium, Banská Bystrica-Žiar nad Hronom, ČSSR, Sept. 25-28, (1972), 232.
- 90) たとえば, R. Seligman : *J. Inst. Metals*, **17** (1917), 141.
- 91) V.M. Mashovets, M. F. Dogramdzhi and E.M. Flerinskaya : *J. Appl. Chem. USSR*, **25** (1952), 1023.
- 92) J. Thonstad : *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 959.
- 93) H. Ginsberg and H.Ch. Wrigge : *Metall*, **26** (1972), 997.
- 94) J. Thonstad and E. Hove : *Can. J. Chem.*, **42** (1964), 1542.
- 95) 高橋正雄, 天田祐治 : *電気化学*, **32** (1964), 133.
- 96) J. Thonstad : *Electrochim. Acta*, **15** (1970), 1569.
- 97) 渡辺信淳, 麻植輝昭 : *電気化学*, **39** (1971), 107.
- 98) J. Thonstad, A. Solbu and A. Larsen : *J. Appl. Electrochem.*, **1** (1971), 261.
- 99) S. Zuca, C. Herdlicka, M. Terzi and V. Vasilescu : *Metallurgia*, **27** (1975), 317.

- 100) E.W. Dewing and E.Th. van der Kouwe : J. Electrochem. Soc., **122** (1975), 358.
- 101) A.G. Arkad'ev : Sov. J. Non-Ferrous Met., **3-6** (1962), 51.
- 102) J.D. Edwards, F.C. Frary and Z. Jeffries : *The Aluminum Industry, 1, Aluminum and its Production*, McGraw-Hill, New York, (1930), 316.
- 103) M. de Kay Thompson and R.G. Seyl : Trans. Electrochem. Soc., **64** (1933), 321.
- 104) 野崎 弘 : 工業化学雑誌, **51** (1948), 5.
- 105) W.E. Haupin : J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 174.
- 106) Iu. K. Delimarskii and B.F. Markov : *Electrochemistry of Fused Salts*, Medical & Technical Summaries, Washington, D.C., (1961), 290.
- 107) J. Wleugel and O.C. Böckman : J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 145C.
- 108) H. Stern and G.T. Holmes : J. Electrochem. Soc., **105** (1958), 478.
- 109) V.P. Mashovets and A.A. Revazyan : Zhur. Prikl. Khim. (in Russ.), **31** (1958), 571.
- 110) J. Thonstad : Electrochim. Acta, **13** (1968), 449.
- 111) 野崎 弘 : 電気化学, **16** (1948), 145.
- 112) P. Droßbach : Z. Electrochem., **40** (1934), 605.
- 113) 高柳素夫, 坂井 渡, 奥野俊郎 : 電気化学, **12** (1944), 310.
- 114) H. Ginsberg and S. Wilkening : Metall., **27** (1973), 787.
- 115) 沖 猛雄, 井上 博 : 電気化学, **34** (1966), 700.
- 116) G. Kortüm : *Lehrbuch der Elektrochemie*, 4 Neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, (1966), 507.
- 117) L.N. Antipin : Dokl. Akad. Nauk SSSR (in Russ.), **99** (1954), 1019.
- 118) M. Feinleib and B. Porter : J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 231.
- 119) R. Proft : Freiberger Forschungshefte, **B67** (1962), 131.
- 120) L.N. Lozhkin and A.P. Popov : Zhur. Prikl. Khim. (in Russ.), **41** (1968), 2405.
- 121) C. Kubík and M. Malinovský : Chem. Zvesti, **22** (1968), 851.
- 122) K. Grjotheim, K. Matiasovsky and M. Malinovsky : Electrochim. Acta, **15** (1970), 259.
- 123) Yu. V. Borisoglebskii, M.M. Vetyukov and V.B. Vinokurov : Tsvet. Met. (in Russ.), **44-10** (1971), 37.
- 124) M.M. Vetyukov and V.B. Vinokurov : Sov. J. Non-Ferrous Met., **12-6** (1971), 35.
- 125) V.M. Mozhaev, P.V. Polyakov and L.M. Afanac'eva : Tsvet. Met. (in Russ.), **45-9** (1972), 34.
- 126) M.M. Vetyukov and Yu. V. Borisoglebskii : Tsvet. Met. (in Russ.), **47-3** (1974), 30.
- 127) R. Piontelli, G. Montanelli and G. Sternheim : Rev. Mét., **53** (1956), 248.
- 128) R. Piontelli : *Electrochemistry*, Proc. of the 1st Aust. Conf., ed. by F.A. Friend and F. Gutmann, Pergamon Press, Oxford, (1965), 932.
- 129) R. Piontelli, U. Ducati and G. Locis Coccia : Extended Abstracts of the 2nd Czech. Aluminium Symposium, Banská Bystrica-Žiar nad Hronom, ČSSR, Sept. 25-28,
- (1972), 190.
- 130) R. Piontelli and G. Montanelli : Alluminio, **22** (1953), 672.
- 131) U. Ducati : Metall. Ital., **28** (1973), 329.
- 132) V.A. Kryukovskii, P.V. Polyakov, G.V. Forsblom, A.M. Tsiplikov and V.V. Burnakin : Tsvet. Met. (in Russ.), **45-12** (1972), 62.
- 133) A.A. Revazyan, B.S. Grigoryan and R.G. Shakhnazaryan : Arm. Khim, Zhur. (in Russ.), **26** (1973), 65.
- 134) J. Thonstad and S. Rolseth : Extrait, I.C.S.O.B.A. 3^e Congrès International, Nice, (1973), 657.
- 135) M.M. Vetyukov, B.S. Diblin and Yu. V. Borisoglebskii : Elektrokhimiya (in Russ.), **8** (1972), 343.
- 136) J. O'M. Bockris : J. Chem. Phys., **24** (1956), 817.
- 137) たとえば, B.S. Del Duca : J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 405.
- 138) たとえば, J. Fischer : Angew. Chem., **B20** (1948), 17.
- 139) L.N. Antipin and A.N. Khbyakov : Zhur. Prikl. Khim. (in Russ.), **29** (1956), 908.
- 140) 高橋正雄, 天田祐治, 織戸 茂 : 溶融塩, **4** (1961), 421.
- 141) 高橋正雄, 天田祐治, 木崎明彦 : 溶融塩, **5** (1962), 763.
- 142) B.J. Welch and N.E. Richards : *Extractive Metallurgy of Aluminum*, 2, ed. by G. Gerard, Interscience Publishers, New York, (1963), 14.
- 143) R. Piontelli, B. Mazza and P. Pedefterri : Alluminio, **34** (1965), 623.
- 144) B.J. Welch : Proc. Aust. Inst. Min. Met., No.214 (1965), 1.
- 145) R. Piontelli, B. Mazza and P. Pedefterri : Electrochim. Acta, **10** (1965), 1117.
- 146) P. Drossbach and T. Hashino : J. Electrochem. Soc. Japan, **33** (1965), 229.
- 147) M. Paunovic : Electrochim. Metal., **3** (1968), 373.
- 148) J. Thonstad : Electrochim. Acta, **15** (1970), 1581.
- 149) J. Thonstad : *On the Anode Reaction in the Aluminium Electrolysis*, Det Kgl. Norke Vidensk. Skrift., No. 2, Universitetsforlaget, Trondheim, (1970).
- 150) E.V. Petrov : Izv. VUZ Tsvet. Met. (in Russ.), **13** (1970), 151.
- 151) 宮崎国弘 : 電気化学, **39** (1971), 98.
- 152) W.E. Haupin : J. Metals, **23-10** (1971), 46.
- 153) A. Tsepurski and Z. Orman : Extended Abstracts of the 2nd Czech. Aluminium Symposium (in Russ.), Banská Bystrica-Žiar nad Hronom, ČSSR, Sept. 25-28 (1972), 37.
- 154) U. Ducati : Extended Abstracts of the 2nd Czech. Aluminium Symposium, Banská Bystrica-Žiar nad Hronom, ČSSR, Sept. 25-28, (1972), 190.
- 155) P.A. Koinov, V.A. Sherbakov, S.I. Kyznetsov : Izv. VUZ Tsvet. Met. (in Russ.), **16** (1973), 65.
- 156) P.V. Polyakov, V.V. Mozhaev and L.M. Afanac'eva : Tsvet. Met. (in Russ.), **46-3** (1973), 32.
- 157) たとえば, J. Thonstad : Electrochim. Acta, **12** (1967), 1219.
- 158) A.A. Revazyan : Sov. J. Non-Ferrous Met., **11-5** (1973), 51.

- 159) A.I. Kulakov : Sov. J. Non-Ferrous Met., **11**-5 (1973), 56.
160) P. Drosbach : Z. Elektrochem., **42** (1936), 65.
161) H. Ginsberg and S. Wilkening : Metall., **18** (1964), 429.
162) K. Itoh, T. Ishikawa and R. Midorikawa : This Journal, **15** (1974), 230.
163) 江島辰彦, 中村英次 : 日本金属学会誌, **39** (1975), 680.

復水器管用黄銅管の低圧系内に占める水蒸気分圧の測定方法、
およびオールアルミニウム製エバボレータ・コンデンサ管内
残留水分量の定量方法について

加藤 要也
今井 正正
飯島 泰正

復水器管用黄銅管の低圧系内に占める水蒸気分圧の測定方法、 およびオールアルミニウム製エバボレータ・コンデンサ管内 残留水分量の定量方法について

加藤 榮* 今井 正也* 飯島 泰正*

Methods for the Measurement of Partial Pressure of Water Vapor in Reduced Atmosphere System of Condenser Tube and for the Determination of Remained Water in Aluminium Evaporator-Condenser

by Sakae Kato, Masaya Imai and Yasumasa Iijima

1. はじめに

銅合金およびアルミニウム合金の熱交換器材料としての利用は、各種工業をはじめとして日常生活の製品分野を含めた極めて広い範囲にわたっている。

それゆえ、これら熱交換器材料の製品検査はもとより、使用環境を調査することが材料の品質を保証しそして適切な使用を保持するために重要となる。

ここでは、その一環として行なった成果のうちから、工業的使用条件下にある復水器用黄銅継目無管の低圧系を占める気体成分の測定方法のうち水蒸気分圧の簡易な測定方法について、およびオールアルミニウム製エバボレータ・コンデンサの品質保全を目的とした試験方法のうち管内残留水分量の簡易な定量方法について以下に報告する。

2. 定量方法の限界条件

適用対象が作動状態にある低圧系および製品としてのエバボレータ・コンデンサであることによる制約から、全くそれらの作動や品質に影響をおよぼさなく、そして簡便な手法として寒剤トラップの凝縮性蒸気に対する凝縮効果による排気作用を利用した。

ここで、水蒸気の捕集限界条件を分子流について考える。排気系 P_1 とトラップ系 P_2 の管内の任意の断面を流れる気体の体積を V^* としそしてその断面における圧力を P^* とすると流れる気体の量 $Q = P^* V^*$ は、その単位流量に対する圧力の降下としてその管の部分のインピーダンス Z を定義することによって与えられる¹⁾。

$$Z = \frac{P_1 - P_2}{Q} \quad (1)$$

コンダクタンス C を用いて式(1)は次のように表わされる。

$$C = \frac{1}{Z} = \frac{Q}{P_1 - P_2} \quad (2)$$

気体分子の運動論から

$$Q = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} (P_1 - P_2) A \quad (\text{cgs 単位}) \quad (3a)$$

$$= 11.6 (P_1 - P_2) A (\mu\text{Hg} \cdot l \cdot \text{sec}^{-1}, 20^\circ\text{C 空気}) \quad (3b)$$

ここに、 K は Boltzmann 定数、 T は絶対温度 ($^\circ\text{K}$)、 m は分子 1 個の質量、 A は面積 (cm^2)、および P_1 、 P_2 は排気系の凝縮性気体の分圧およびトラップ温度におけるその圧力 (μHg)、である。

いま、寒剤トラップの有効排気速度を Se とすると、式(2)より次のようにになる。

$$Se = \frac{Q}{P_1} = C (1 - \frac{P_2}{P_1}) \quad (l \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (4a)$$

$$= 11.6 A (1 - \frac{P_2}{P_1}) \quad (l \cdot \text{sec}^{-1}, 20^\circ\text{C 空気}) \quad (4b)$$

式(4b)を次のように書き改める。

$$Se = 11.6 \sqrt{\frac{29}{M}} (1 - \frac{P_2}{P_1}) A \quad (l \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (5)$$

式(5)より、凝縮性蒸気に対する寒剤トラップの排気速度が求められる。

-78°C における水蒸気圧は 5.4×10^{-4} Torr であるので、固体炭酸ガストラップの排気速度は水蒸気分圧がこの値に達したときゼロになる。

式(5)より求まる固体炭酸ガストラップの排気速度と式(6)：

$$W = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} = 5.833 \times 10^{-2} P \sqrt{\frac{M}{T}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (6)$$

* 技術研究所

により求めた水の蒸発速度の関係を図1に比較して示した。ここに、 W は蒸発速度、 P は温度 T における物質の飽和蒸気圧 Torr, M は分子量, R は気体定数, および T は蒸発面の絶対温度である。

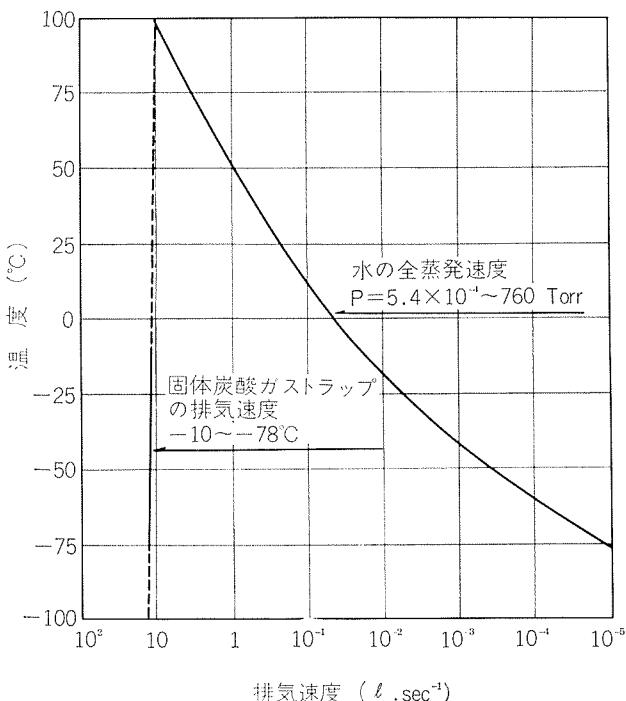


図1 固体炭酸ガストラップの排気速度と水の蒸発速度

また、主な乾燥剤との乾燥能力を比較して表1に示した。固体炭酸ガストラップの水蒸気凝縮効果は過塩素酸マグネシウムの乾燥能力に相当し、かつその排気速度は図1から明らかなようにほぼ100°Cまでの供試体について有効である。

実際には、この分子流域に達するまでに初期条件において Hagen-Poiseulle の粘性流域からこれと分子流との間の流れの段階を経過するので、トラップ時間とトラップの凝縮面積をじゅうぶんに大きくとる必要がある。

表1 主な乾燥剤の乾燥能力¹⁾

乾燥剤	分子式	残留水蒸気量 (mg/l)	残留水蒸気圧 (Torr)
五酸化リン	P ₂ O ₅	2.0 × 10 ⁻⁵	1.9 × 10 ⁻⁵
過塩素酸マグネシウム	Mg(ClO ₄) ₂	5.0 × 10 ⁻⁴	4.7 × 10 ⁻⁴
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	3.0 × 10 ⁻³	2.8 × 10 ⁻³
炭酸ガス(固体)	CO ₂	5.7 × 10 ⁻⁴	5.4 × 10 ⁻⁴

表2 水銀およびガラス管の膨張係数²⁾

物質	温度(°C)	膨張	膨張係数
水銀*	10～100	0.00018(l/l·°C)	0.18186 × 10 ⁻³
	0～-30	-0.00018(l/l·°C)	0.18169 × 10 ⁻³
ガラス**	~471	3.6 × 10 ⁻⁶ (mm/mm·°C)	3.6 × 10 ⁻⁶

$$* \text{ 体膨張係数 } \alpha = \left(\frac{1}{V_0} \right) \left(\frac{dv}{dt} \right)$$

$$** \text{ 線膨張係数 } \beta = \left(\frac{1}{l_0} \right) \left(\frac{dl}{dt} \right)$$

なお、水蒸気分圧測定はこの効果をトリチエリー管に応用した。凝縮効果を利用した水蒸気分圧の測定には、表2に示した体膨張・収縮効果を無視出来る温度を選定した。

3. 定量方法

3.1 復水器管系の低圧系に占める水蒸気分圧の測定方法

試作測定装置の概要を図2に示した。

測定装置を接続 G₄により測定する低圧系に接続したのち、コック C₁, C₃, C₄, C₅ および C₆ を開いて真空ポンプ H により排気する。水銀柱がトリチエリー管 A の上端の標線に達したとき (760 Torr), コック C₅を閉じしばらく放置してリークのないことを確認したのち、コック C₁, C₃ を閉じ、真空ポンプ H を止める。

水準びん J を下げて大気圧を測定し、この圧力を水準びん J を調節してトリチエリー管 A に設定する。

つぎに真空ポンプ H を動作し、コック C₅, C₃, C₂ の順序で開いて約10分間排気したのち、コック C₆, C₅, を閉め、そして真空ポンプ H を止める。

コック C₁を開いて低圧気体試料を導入し、水銀面が静止したときその絶対圧(全圧) P₀ Torr, および温度 t₀ °C を読みとる。

つぎに、コック C₁, C₄, C₃, C₂ の順序で閉めたのち、寒剤容器 E を低圧気体部に移動し、この中に固体炭酸ガス

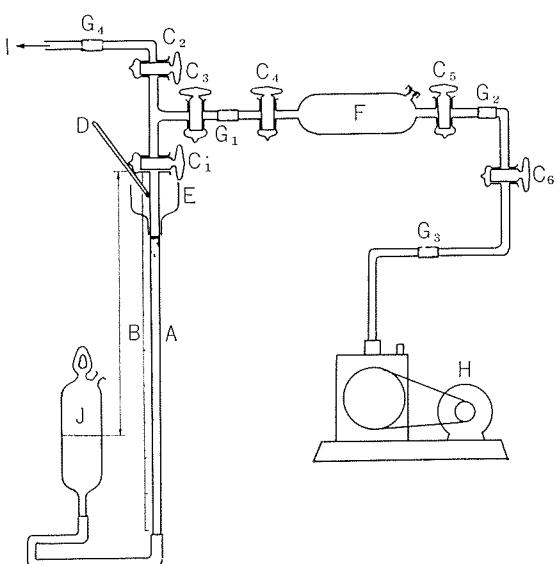


図2 低圧系に占める水蒸気分圧測定装置

- A トリチエリー形圧力計、内径 8 mmφ
- B 標準目盛、0～1000mm
- C₁～C₆ 真空用コック
- D 温度計 +30～-100°C
- E カーソル式寒剤容器
- F 低圧気体採取管
- G₁～G₄ 真空ゴム管接手による接続
- H 真空ポンプ
- I 低圧系
- J 水準びん

粒を入れる。温度計 D が -50°C を指示したとき、寒剤容器 E を下げてしばらく空気分圧 P_1 Torr および温度 $t_1^{\circ}\text{C}$ を読みとる。

固体炭酸ガス粒をとり去り。冷却部が室温に復帰して、最初に読みとった絶対圧値と温度を示すことを確認する。絶対圧値と温度補正を行なった空気分圧値との差を水蒸気分圧値 P_2 Torr とし次式によって求める。

$$P_2 = P_0 - P_1 \left(\frac{273 + t_0}{273 + t_1} \right) \text{ (Torr)}$$

3.2 エバボレータ・コンデンサ管内残留水分の定量方法

測定装置の概要を図 3 に示した。

室温で U 字管トラップ B を一定圧力 (P) まで減圧したのち、U 字管トラップ B を 0.1 mg まで正しくひょう量する (ag)。

供試料 A および U 字管トラップ B を図 3 に示したようにそれぞれ真空用ゴム接手により測定系に接続する。U 字管トラップ B を固体炭酸ガス浴中に入れる。

真空ポンプ E を作動し、コック C_3 を開き、マノメータ D が圧力 (P) になったらコック C_3 を閉じる。つぎにコック C_2 を開き圧力 (P) が変わらないことを確めたのちコック C_2 を閉じる。

コック C_1 を開き約20分間水蒸気を捕集したのち、コック C_2 , C_3 を開き、圧力 (P) を指示するまで排気する。コック C_2 を閉じ、約10分間捕集を続ける。コック C_1 を閉じる。

U 字管トラップ B をとりはずし、室温になってから 0.1 mg まで正しくひょう量する (bg)。

供試料が保存された霧囲気の相対湿度から、管内霧囲気

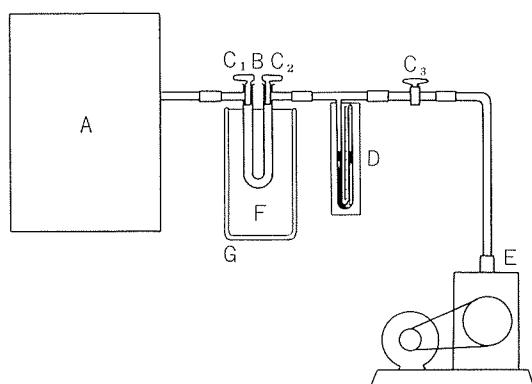


図 3 長管内残留水分量・定量装置

- A 供試料
- B U字管トラップ
- $C_1 \sim C_3$ コック
- D マノメータ
- E 真空ポンプ
- F 固体炭酸ガス浴
- G ジュワーピン

ガスまたは空気量中の水分量を求める(または実測する注*) (cg)。

次式によって残留水分量を求める。

$$\text{残留水分量} = b - (a + c) \text{ (g)}$$

4. 測 定 結 果

4.1 復水器管の低圧系に占める水蒸気分圧の測定結果

復水器管の低圧系に占める水蒸気分圧の測定結果の一例を表 3 に示した。

圧力測定は流れに対して、直角な位置に設置された測定孔に接続して行なった。それゆえにこの場合は測定圧は動的なものではなく、むしろ静的なものと考えられる。表 2 から明らかなように水蒸気分圧測定操作にかかる水銀の体積縮小は小さい。測定操作条件では、その影響を無視してよいことが実験的に確認された。また、水の飽和水蒸気圧は、 -20°C において 0.776 Torr と小さく、したがってこの条件で与えられる気体分圧は、空気分圧とみなしえるので温度補正を行うのみでよい。

表 3 復水器管の低圧系に占める水蒸気分圧の測定結果

場所	室温 ($^{\circ}\text{C}$)	大気圧 (Torr)	全圧 (Torr)	空気分圧 (Torr)	水蒸気分圧*	水蒸気分圧** (Torr)
A 所	24	762	25	18	7	7.1
			26	17	9	8.9
	26	766	21	14	7	6.8
			19	10	9	
			21	11	10	
			20	11	9	
			25	16	9	
			28	18	10	
			26	16	10	
			26	15	11	
B 所	29	763	18	14	4	3.7
			17	12	5	4.9
			20	13	7	7.0
	32	761	27	15	12	
			28	17	11	
			28	15	13	

* 測定法による測定結果。

** 吸引捕集重量法による測定結果。

表 3 に一例として示したように、確認のために圧力測定法によって求めた水蒸気分圧と、吸引捕集法によって測定した水分量から求めた水蒸気分圧は良好な一致をえた。また、気体分圧はガスクロマトグラフ法により空気によるものであることを同定確認した。

4.2 エバボレータ・コンデンサ管内残留水分量の測定結果

オールアルミニウム製エバボレータ・コンデンサ管内の残留水分量の測定結果の一例を表 4 に示した。また、各温

注) 例えば JIS Z8808

度におけるエバボレータ・コンデンサ管内空気中の水蒸気補正量を大気中飽和水蒸気圧より求めて、表5に示した。

供試料のエバボレータ・コンデンサの管内容積は430cm³であり、表5より測定時の気温が20°Cの時の管内空気中の水蒸気量は、7.4mgである。供試料A、Bについての水分量定量結果は、A=10.5mg、B=12.1mgであった。ここに、供試料が密閉保管されていた場合のエバボレータ・コンデンサ管内の残留水分量は次のように求められる。

$$A\text{の残留水分量} = 10.5 - 7.4 = 3.1\text{mg}$$

$$B\text{の残留水分量} = 12.1 - 7.4 = 4.7\text{mg}$$

捕集効率確認のために、密閉したエバボレータ・コンデンサ中にマイクロシリジンを用いて、10mg、50mg、100mgの純水を注入し、水分回収量を測定したところ表4に併記したように満足できる結果が得られた。また、繰返し再現性精度は偏差率で約10%であった。

表4 エバボレータ・コンデンサ管内残留水分量の定量結果

供 試 料	水分添加量 (mg)	測 定 値 (mg)	水分回収量 (mg)	残 留 水 分 量 (mg)
製 品 ^{*1} A		10.5		3.1 ^{*3}
製 品 ^{*1} B		12.1		4.7 ^{*3}
製 品 ^{*1} C	0 ^{*2}	7.2 ^{*3*4}		
	10	17.5	10.3	
	50	57.8	50.6	
	100	106.9	99.7	

*1 内径7.8mmφ、長さ9m。

*2 あらかじめ乾燥したあと空気を導入。

*3 測定時の絶対湿度17.2g H₂O/m³を補正。

*4 測定時の絶対湿度16.7g H₂O/m³。

表5 管内容量と大気中飽和水蒸気の補正表

絶対湿度 (mg/l)	温 度 (°C)						
	-10	0	10	20	30	40	50
2.36	4.85	9.40	17.2	30.3	51.0	82.8	
1.18	2.43	4.70	8.60	15.2	25.5	41.4	

5. 考察

数10 Torrの低圧系に占める水蒸気分圧の測定では、水分量の測定に一般的に用いられる吸引捕集法の適用は、測定操作がやゝ繁雑であることに加えて所用時間が長くなることから適切性に欠ける。

ここに確立した測定法では、低圧系内に含まれている水蒸気以外の各種気体の凝縮または溶解による圧力降下も考慮しなければならないが、実測した復水器管の低圧系内における水蒸気以外の気体は空気組成に近似しており、図4に示したように通常大気中に含まれる水蒸気以外の各種気体の水への平衡溶解度が小さくして凝縮水量が微量なためにその影響は無視してよい。なお、比較的溶解度の大きいアンモニアガスが含まれているとしても、2% (V/V)

以下であれば低圧系内の全圧が50 Torr以下の範囲では補正の必要はない。

図1に示したように、固体炭酸ガストラップの排気(凝縮・捕集)速度はトラップ温度が-10°C以下の条件において、ほぼ100°Cまでの温度における水の蒸発速度よりも大きい。それゆえ、定量はこの相関関係を満たす範囲に選ぶことによっていっそう適切となる。すなわち、凝縮面積をより大きくとるようにすると同時に捕集時間をじゅうぶんにとることが重要となる。

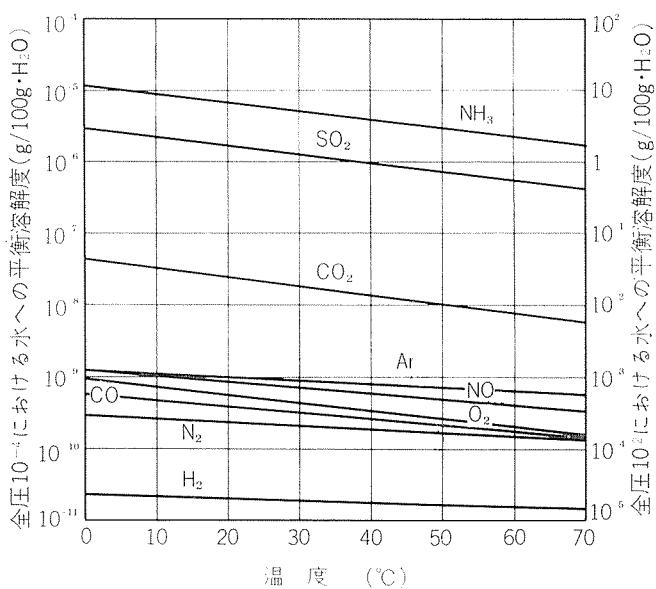


図4 各種気体の低圧系における水への平衡溶解度²⁾

エバボレータ・コンデンサ管内の残留水分量の定量について、いまもし金属表面に活性な酸化アルミニウム膜が生成しその酸化膜の厚さが10Åであると仮定すると、内径が7.8mmφ、長さ9mの供試エバボレータ・コンデンサ管の場合その管内表面積は約2200cm²となり、酸化アルミニウム膜の体積は0.00022cm³となる。一方活性アルミナの水分吸着量は、2.1molH₂O/g·Al₂O₃³⁾といわれている。そこで、酸化アルミニウムの比重を3.5とすると、エバボレータ・コンデンサ管内の内表面に生成している酸化アルミニウムに吸着される水分量は0.029gとなる。しかし、このような活性アルミナの生成および酸化アルミニウムの活性化は通常条件ではむずかしい。類似供試料について加熱し不活性ガスキャリヤ法により確認分析した結果この生成は無視してよいことが確認された。

なお、この場合も大気中に含まれている水蒸気以外の気体の水への平衡溶解度は、さきに図4に示したように、大気の主成分である窒素および酸素についてもその影響は、100mgの水分量に対して0.1mg以下である。比較的溶解度の大きい炭酸ガスについても大気中の分圧が小さくその影響は無視してよい。

6. あとがき

文 献

復水器用黄銅管の低圧系に占める水蒸気分圧を測定するためにトリチエリ真空計に寒剤トラップの凝縮効果を利用した簡易な測定方法を確立した。

また、オールアルミニウム製エバボレータ・コンデンサ管内の残留水分量を定量するために寒剤トラップの凝縮性蒸気に対する排気凝縮効果を利用した簡易な定量方法を確立した。

確立した方法により低圧系に占める水蒸気分圧および管内残留水分量をそれぞれ正確かつ迅速に測定および定量をおこなうことができた。

- 1) A. Guthrie and R.K. Warkerling : *Vacuum Equipment And Techniques*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1949).
- 2) 日本化学会編： 化学便覧（基礎編），丸善，東京，(1958).

ルームクーラーのアルミフィン材の腐食について

鈴木敏夫

住友軽金属工業株式会社

ルームクーラーのアルミフィン材の腐食について

鈴木 敏夫*

Corrosion Problems of the Aluminum Fins of the Air Conditioning Units

by Toshio Suzuki

1. はじめに

昨年（昭和50年）2月に日本冷凍空調工業会から軽金属協会にルームクーラーのアルミニウムフィン材の腐食・防食にかかる資料整備に関して協力要請があり、軽金属協会から軽金属圧延工業会にこの問題が委託されてきた。同工業会では技術委員会においてフィン材分科会を設置して対処することになった。分科会は河内技術開発部長の主宰のもとにアルミニウム圧延メーカー5社から委員が参加して数次にわたる技術的検討がなされ、5月末にはその成果がとりまとめられて日本冷凍空調工業会に報告がなされた。

他方、空調メーカーからは圧延メーカーに同一の問題について企業間の対策技術打合せの要請が相前後して多くなってきた。これらの経過で問題として取りあげられてきたことは、腐食発生の原因、その防食対策、ならびに腐食生成物の特性、人体に対する衛生問題などであった。特にルームクーラーの運転状況を考慮して、低温でのアルミニウムと水の反応は皮膜を形成するほどに進行するかどうかについてたえず論議がなされた。この問題はフィン材分科会では神戸製鋼所の委員が幹事となってとりまとめられたが、その後、興味ある文献も見つかったので、以下にこれらで得られた調査結果をまとめ、今後の参考資料にしたいと思う。

2. 腐食事故の発生状況

日本冷凍空調工業会がルームクーラー製造メーカー13社に対して行なった白粉発生事例アンケートをみると、その発生状況は主な調査項目について以下の様に要約される。

i) 機種との関係

冷暖兼用型に発生頻度が明らかに多い。しかし冷房専用型にも発生例はある。

ii) 使用期間と発生時期の関係

夏期に冷房用運転をしたもののが、冬期に暖房用に運転されると、その当初に白粉を発生するケースが多い。

iii) 使用雰囲気との関係

新規に建築された家屋、および病院や美容院などに比率的に多い傾向がある。

iv) 地域との関係

都市部に明らかに多い傾向がみられるが、郊外地区、海浜地区、工業地帯にもみられる。

v) 製造プロセスとの関係

はっきりとした結果はみられない。

ところで、各項目について付記された注釈を詳細に検討してみると更に興味ある現象が観察される。その1つは水和酸化物の生成状況についてであるが、機種の如何にかかわらず冷房用運転をしたものには明らかに水和酸化物が生成しているものが多いと思われることである。従って白粉となって吹き出すかどうかについてのみ機種の差があるようみえる。この点について空調機の運転状況との関係から考えてみると、冷房運転時にはユニットはエバポレーターとして作動するが運転が開始されるとおよそ10秒後にはフィン表面に大気中の湿気が凝縮して、水和酸化物はただちに湿潤状態になり剥落することがない。他方暖房運動がなされるとユニットはコンデンサーとして作動しフィン表面は60~70°Cになり、水和酸化物は脱水乾燥されてマッド・クラック状になり、さらに素地アルミニウムとの熱膨張の差で界面より剥落し、吹き出されるものと考えられる。その2は、使用環境または使用地区との関係である。要約の項ではなんらかの特殊条件があるようにまとめたが、具体的な比率を示す数字はなく、むしろこれらとの相関関係は見当らないとする注釈を取りあげるべきかもしれないということである。その3は冷暖兼用型においても問題を生じていないという注釈があることである。これはフィン材が表面処理されているためとしているが、その方法は化成皮膜処理と推察される。この化成皮膜はクロメート型で塗装下地処理などにも使用されている極めて薄いものであるが、それでもアルミニウムの水和酸化物の生成を抑制しているのみならず、化成皮膜自体も暖房運動時に剥落しないことを示唆しているものである。最後に発生の頻度であるが、明確な数字の提示はないが百分の数パーセントと推測される。これは冷暖兼用型でも無処理のフィン材が使用されて事故なく使用されていることを意味し、前述の冷房運転をしたものは水和酸化物の生成はありうるということと両立しないように見えることである。

以上の様に発生状況についてのアンケートを観察すると、

* 技術研究所

いくつかの基本的問題点が提示されていることがわかる。それらを整理すると次のようになる。

i) ユニットはエバボレーターとして作動されている時は凝縮水で十分に潤滑された状態になっているが、そのフィン材表面は低温(10°C以下)に保たれている。しかし運転が中止されると、ユニットは室温(20~40°C)まで温度が上昇し、あたかも水に浸漬されたような状態になる。このような状態で水とアルミニウムが反応する。

ii) ルームクーラーの運転は断続的であることが一般的である。従って断続的にアルミニウムが水に浸漬されても水和酸化物は厚膜化すると考えられる。

iii) 凝縮水はルームクーラーが取り付けられている環境の大気雰囲気によって、そのpH、電導度が変動するものと思われるが、その影響は明らかでない。

これらの基本的問題点を水とアルミニウムの低温度での反応機構から解明しなければならない。特に生成した水和酸化物が厚膜化し、乾燥されると剥落しやすいことは注目すべき現象だからである。

3. 白粉の性状

水とアルミニウムの低い温度での反応機構を考える前に実際に生成した白粉状態の水和酸化物の性状をみてみる。

表1 空調機の腐食生成物とダストの化学的組成¹⁾

組成物	採取条件	I*	II**	III***
水		27.30%	34.50%	14.58%
水和アルミナ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		61.55	54.40	75.90
塩酸アルミナ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$)		4.20	4.40	7.42
炭酸アルミナ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$)		4.71	4.50	—
有機物質		1.62	1.30	1.40
未確認無機物質		0.68	0.90	0.70

* 3つの空調冷凍室(3~6°C)から採取した灰色のダスト

** 約20年前に設置した3°Cの冷凍室の空調機のアルミグリルの腐食層

*** 約2年前に設置した病院の空調システムのアルミグリルの腐食層

最近この種の問題について D. Buchnea ら¹⁾は空調機から発生した“ダスト”およびユニットの腐食生成物について分析した結果を報告し、前者は後者が飛散したものであるとしている。両者の分析結果をまとめて表1に示す。

表1における水和アルミナ、塩酸アルミナ、炭酸アルミナの各々のパーセントはアルミニウム、結晶水、塩素、炭酸ガスをそれぞれ定量分析し、設定した分子式に対応させて計算したものである。従って塩素や炭酸ガスが検出されたことは認められるが、それが塩酸アルミナあるいは炭酸アルミナとして存在しているかどうかについては疑問のあるところである。また水和アルミナについては結晶水の定量からダイアスポア($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)とジブサイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の混合物として存在しているとしているが、その比率あるいは結晶形の電子線回折などによる確認はなされていない。

ところで、今年になって国内の空調機メーカーから実際に白粉を発生させた冷暖兼用型のユニットの1部と、同事故機のドレンパンで採取された白粉を受領することが出来たので、これらについて次のような各種項目の調査を行った。この同型機は同一建物で数台が白粉を発生させたが、いずれも昨年の夏場を冷房用に1シーズン使用され、夜間は休止されていた(事務所関係の建物)。そして冬季になって暖房用に運転されたところ白粉が発生したのである。

3.1 白粉の剥落状況

白粉を発生させた受領材のフィン部材表面拡大写真を図1, 2に示す。これら通常の照明で白さが異なるように見えるが、目視ではあまり差がないように見えるものであった。いずれの写真でも水和酸化物はマッド・クラック状態を呈しており、軽い衝撃で容易に剥落することがよくわかる。また既に剥落した後のアルミニウム表面はほとんど腐食していないことがわかる(図1参照)。しかしアルミニウム表面に密着して容易には剥落しない極く薄い層のあることもある(図2参照)。これらの水和酸化物を注意深

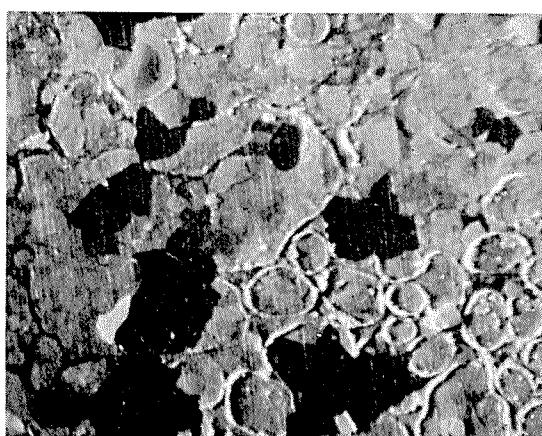


図1 腐食したフィン材の表面外観拡大写真。
皮膜が剥落した個所の素地に腐食はみられない。

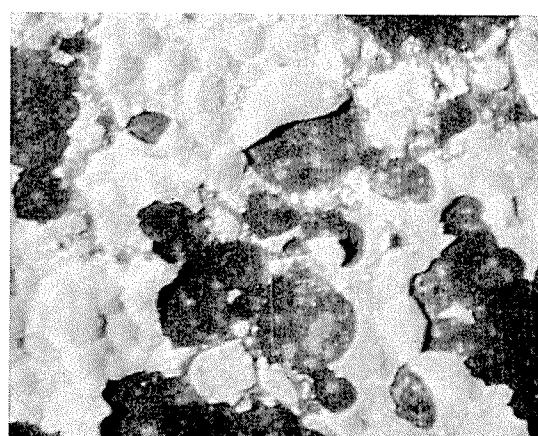


図2 腐食したフィン材の表面外観拡大写真。
表面層皮膜が剥落した下部になお薄い皮膜層みられる。

く取り除いてその表面を観察したり、水和酸化物の多いところを樹脂に埋めて断面を研磨して観察したが、ほとんどの場合腐食孔のピットと対応していなかった。換言すればアルミニウムにはほとんど腐食孔はみられなかった。(一部に小さなピットがあることもあった)。

3.2 白粉の成分分析

白粉の成分分析については次の要領で行なった。

白粉を王水で溶解し、主な金属元素について原子吸光法を適用した。さらに主な酸根などについて、例えば硫酸根を硫酸バリウムによる沈殿重量法、硝酸根を α -ナフチルアミン吸光法、アンモニウムイオンをネスター吸光法でそれぞれ定量分析を行なった。これらで得られた分析結果を表2に示す。

表2 白粉を発生させた冷暖兼用機のドレン・パンで採取した白粉の分析値

成 分	Al	Zn	Cu	$\text{SO}_4^{=}$	NH_4^+	HNO_3	強熱減量
重量 %	25.0	15.4	0.11	0.66	0.23	0.04	31.8

備考；強熱条件は $900^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$

表3 白粉を発生させた冷暖兼用機のドレン・パンで採取されたサンプルの回折X線ピーク波長対照表

非磁性物質		$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		ZnO	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
6.80	30				100		
6.10	10			6.11			
4.77	100	4.72	100				
4.33	80	4.36	70				
3.18	50	3.19	25				
3.16	5	3.08	2	3.164	65		
2.88	8						
2.81	10					2.816	71
2.71	30	2.69	4			2.602	56
2.60	20					2.476	100
2.47	30	2.45	4				
2.35	25	2.34	6	2.346	53		
2.32	10	2.28	4				
2.22	100	2.21	65				
		2.14	4				
2.07	5	2.06	2				
1.97	5	1.97	4	1.980	6		
1.91	10	1.91	2			1.911	29
1.86	10	1.83	2	1.860	32		
		1.76	2	1.850	29		
1.72	60	1.71	25	1.770	6		
		1.65	2	1.662	13		
1.62	5	1.64	2			1.626	40
1.60	10	1.59	4				
1.55	20	1.56	2				
		1.55	4				
1.48	10	1.52	2	1.527	6		
		1.48	2			1.477	35
1.45	15	1.47	2				
		1.45	8	1.453	16		
1.43	5						
1.41	5					1.407	6
1.39	5					1.379	28
1.38	5					1.359	14
1.35	3					1.301	3
1.33	20					1.238	3
備 考		ASTM C. No. 12-457		ASTM C. No. 5-190		ASTM C. No. 5-664	

3.3 白粉の結晶形

白粉の結晶形についてはX線回折で調査を行なった。受領した白粉中には磁石で分離できる強磁性物質と磁性を示さないものが含まれていたので、これらを磁石を用いて分離し、それについてその結晶形を調査した。X線回折条件は次の通りである。

i) 非磁性物質分析条件

Cu K α -Ni Filtered, 33Kv×15mA
Slit 1-1-0.4, Scan speed 1°/min
Chart speed 10 mm/min, Full scale 250 cps
Time const. 4 sec.

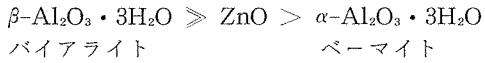
ii) 磁性物質分析条件

Fe K α , 33Kv×6mA
Slit 1-1-0.4, Scan speed 1°/min
Chart speed 10 mm/min, Full scale 250 cps
Time const. 4 sec.

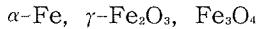
検出された回折X線ピークはASTM cardによる対応を行ない、その物質の同定を行なった。回折X線ピーク波長対照表を非磁性物質について表3に示す(磁性物質に対する対照表は省略する)。

このX線回折で検出された物質は次の通りである。

非磁性物質



磁性物質



このX線回折から、亜鉛の酸化物、鉄の酸化物なども検出されているが、これらはユニットをとり囲んでいるケースの亜鉛引き鉄板やユニットのエンドプレートなどが腐食して生じたものからきていると考えられる。

白粉の主体はバイアライトであることが明らかとなったが、僅かではあるが明らかにベーマイトも存在していた。水とアルミニウムとの低い温度での反応生成物にこれらの2種類の結晶形が存在していたことは興味ある現象であるように思える。

3.4 ルームクーラーの凝縮水

エバポレーターとして作動している時に得られる凝縮水を夏期の1カ月間（昭和50年7月～同8月）にわたってほぼ連続的に採取し、pH、電導度、塩素イオンについて測定した。ルームクーラーの設置場所は名古屋製造所内の健康管理センター（以下所内病院）、技術研究所分析室（以下技研分析室）、技術研究所事務室（以下技研事務室）の3か所である。ここで得られた実測値を表4に示す。

表4 冷房運転時の凝縮水の水質調査結果

項目	塩素イオン濃度 ppm			電導度 $\mu\text{S}/\text{cm}$			pH		
	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高
調査場所									
所内病院	2.6	1.5	4.5	102	50	210	6.4	5.6	7.0
技研分析室	2.2	1.5	4.7	30	20	80	6.8	6.5	7.0
技研事務室	1.9	1.5	2.5	38	18	114	7.0	6.8	7.3
名古屋市水	5.0	—	—	59	—	—	6.6	—	—

この結果から所内病院における凝縮水の電導度は明らかに高く、また塩素イオン濃度も高いといえる。しかし特に異常であるとは認めがたいが、一般に病院、美容院などで白粉事故が起きやすいということと関係があるかもしれない。これは1日単位で観察した場合に午前よりも午後にいつも高い数値を示すことから何らかの雰囲気との関係があるかもしれない。（技研事務室や技研分析室では午前・午後の差はほとんどない。）

なお夏期の終りにこれらのクーラーのユニットフィン材の外観を目視観察したところ、いずれも水和酸化物の薄い層が認められた。

4. 低温での水とアルミニウムの反応

アルミニウムは水と容易に反応し、水和酸化物の皮膜を形成する。この皮膜は反応条件次第であるが、多かれ少なかれその後の腐食に対しては防食的効果を有している。し

かし低温で生成する皮膜についてはその性状もあまり知られておらず、ルームクーラーが冷房運転をされている場合のように10°C以下あるいは夏期の運転休止期間に室温まで上昇しても、せいぜい40°C程度であれば、その時生成する皮膜が防食的効果があるかどうかは問題である。そこで低い温度範囲における水とアルミニウムの反応に関するいくらかの報文からこれらの性状を調査してみる。

まず、水とアルミニウムの反応に関する基本的モデルについてVedderら²⁾の見解を参考とする。彼等のモデルによれば水とアルミニウムの反応は基本的に次の3段階でおこる。すなわち、(1) 非晶質酸化物の生成、(2) 非晶質酸化物の溶解、(3) 溶出したアルミニウムイオン種の水和酸化物としての沈殿の3段階である。このような段階を経て生成する皮膜は非常に小さな粒径の多孔性の水和酸化物からなり、わずかに結晶化していてアルミニウム水和酸化物としてベーマイト(AIOOH)に類似はしているが、過剰の水を含んでいることから、この初期の生成物を擬ベーマイトとした。この擬ベーマイトからなる皮膜を電子顕微鏡で観察すると、板状のランダムな結晶粒の積み重ね状態であり、外側表面（溶液側界面）は大いに多孔性であり、他方金属側界面には多孔性はみられず滑めらかな薄い非晶質のバリアー型酸化物層が存在していた。水に浸漬されている反応中は、当然上層部の多孔層は溶液で満たされている。

彼等は上述のような反応モデルから、皮膜成長の律速段階は皮膜のすき間に存在する液相中を溶出してきたアルミニウムイオン種が沈殿を生ずべきところへ拡散してゆくこと、あるいはその前段階のイオン種を生ずる酸化物の加水分解の過程にあるとしている。そして試料の自然電極電位、pH 3～10の範囲の溶液の液性、1モル/l程度の濃度での多くの塩の溶液中における存在は反応速度には無関係である。他方、温度の上昇とか、特別な抑制作用のある塩の存在によっては反応速度は低下するし、また低温であっても非常に小さな粒径の多孔性の水和酸化物の沈殿は皮膜が厚くなるにつれて反応速度を低下させるとしている。

ところでHart³⁾は20°Cから80°Cの範囲での温度で水に浸漬したアルミニウムに生成する皮膜について次のように報告している。

高純度アルミニウムをこれらの条件下に浸漬すると、非晶質あるいは結晶性の水和酸化物のいずれかが生成するが、60°Cないし70°Cの範囲内に存在する臨界温度以下では、非晶質皮膜の厚膜化、ベーマイトの生成、バイアライトの生成という3段階で進行する。なおこの臨界温度以上ではベーマイト皮膜のみが最初に存在していた非晶質皮膜の上に生成されるとしている。

具体的な実験例として、例えば20°Cにおける浸漬では、この3段階に関して、浸漬して3日間はあらかじめ存在していた自然の非晶質皮膜の厚膜化の段階、つづいて7日目までは結晶性ベーマイトの生成する段階、そしてそれ以後は結晶性バイアライトの生成する段階であるという時間的

経過との関係を示している。図3に20°Cにおける浸漬時間と重量増加との関係を示す。

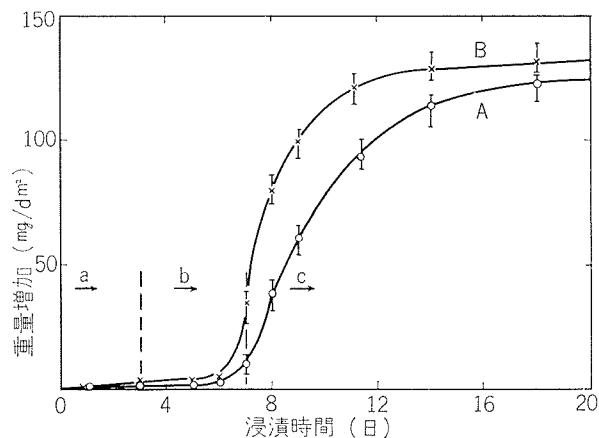


図3 20°Cにおける浸漬時間と重量増加の関係³⁾

Aは脱気水に浸漬した場合であり、Bは溶存酸素のある場合。破線区分は a: 非晶質, b: ベーマイト, c: バイアライト, の生成領域。

同じく40°Cにおける浸漬については基本的段階は20°Cにおける3段階プロセスと同じであるが、時間的経過との関係は第1段階の非晶質皮膜の厚膜化は30分程度までであり、第2段階のベーマイトの生成が30分後には開始され、16時間後には第3段階のバイアライトが生成するというよう短時間で結晶性水和酸化物が生成することを示している。この40°Cにおける浸漬時間と重量増加の関係を図4に示す。

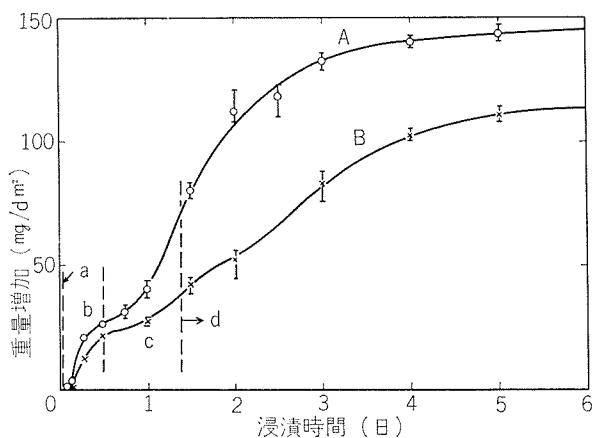


図4 40°Cにおける浸漬時間と重量増加の関係³⁾

Aは脱気水に浸漬、Bは溶存酸素のある場合。破線区分は a: 非晶質, b: ベーマイト, c: バイアライトとベーマイト, d: バイアライトの生成領域。

Hartはこうして生成される皮膜の特徴は、重量増加に反応温度依存性がないことを示しており、むしろ60°C以上に比較して40°C以下ではより多くの重量増加がみられること、また40°C以下でもベーマイトとバイアライトの

両方の結晶が検出されたことを示している。この結晶性の確認は電子線回折で行なっている。

これらの結晶の特徴については、ベーマイトは20°Cでは結晶粒が比較的小さく20Åから成長が停止するときでも数百Å程度に成長するだけであり、特定の方向性は示していないとしている。しかし40°Cでは若干の方向性を示すものもあり、全般的に多結晶形であったとしている。

他方、バイアライトは20°Cではおよそ1000Å径の結晶からできており、顕微鏡で観察すると結晶が垂直的に成長しており、このような結晶形の性状は40°Cでもほぼ類似しているとしている。

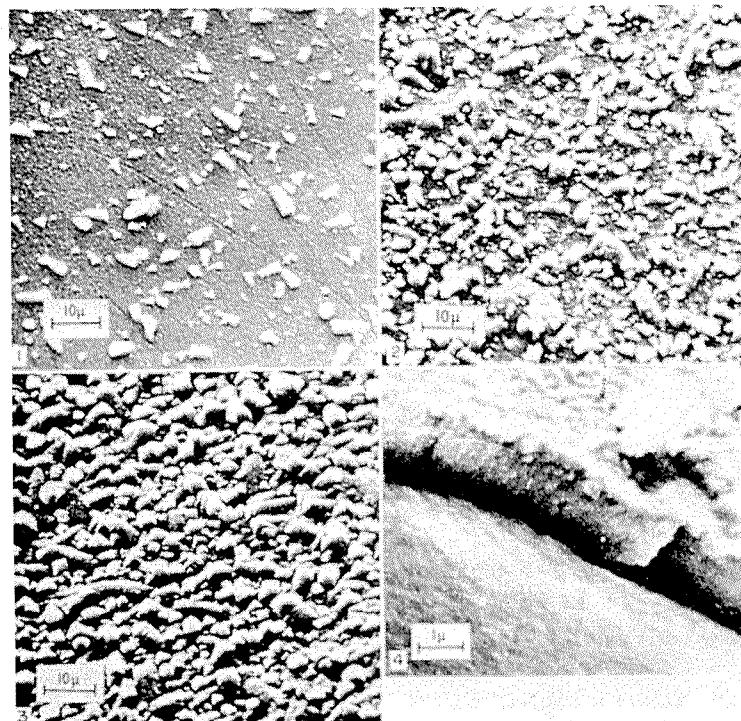
皮膜の重量増加について、60°C以下ではバイアライトの成長によるものとし、皮膜の水和酸化物格子を通るイオン的拡散が皮膜自身によって抑制されるまで続くとしている。20°Cと40°Cとの差については、十分な浸漬時間後では両者に差がないことが図3、4からもわかるが、ただ酸素を溶存している場合には40°Cの方が早く増加速度が低くなり、その絶対値もやや低いとしている。

Hartと同様な見解はAlwitt^{4,5)}からも報告されている。彼は40°Cにおける成長のメカニズムは実質的により高い温度での成長と異なっているが、そのもっとも明白な差として第2酸化物相の生成することをあげている。彼は電解研磨した99.99%アルミニウムを40°Cの蒸留水中に浸漬して4時間後に二重構造の皮膜生成を観察している。この皮膜の上部層は比較的大きな結晶でおおわれており、下部層は微細な組織からなる均一層であった。この均一層は彼が予測した如く擬ベーマイトの板状構造を持っており、沸騰水中で生成されるベーマイト皮膜の外観を有していたが、その結晶性はより少なかった。図5に40°Cの浸漬で生成した皮膜の外観顕微写真を示す。

このような皮膜は電顕写真をとる操作中などに容易にその一部が剥落してその時素地金属面を露出するが、その金属面にはピットが存在することもあるが、多くの場合に、12000倍で観察しても金属面に変化はない。すなわち、腐食の徵候はみられないとしている。

剥落した個所の断面から皮膜厚さを測定すると、8,16時間の浸漬で1.2μと1.8μの厚さがあるが、24,98時間後ではいずれも2.5±0.4μの範囲の厚さにあり、皮膜厚さは24時間の浸漬で限界厚さに達しておりそれ以上の浸漬では上部層に結晶のバイアライトだけが成長するとしている。この上部層に存在する結晶は回折パターンでバイアライトであることが確認されているが、その結晶の数は浸漬時間と共に増加することから、24時間こえた長時間の浸漬で全体の重量増加があるのはこのバイアライトの成長によるものであるとしている。なお擬ベーマイト皮膜はかなりの多孔性を有しているが、その多孔度について彼は厚さと重量の測定からおよそ50%と推定している。

Alwittが観察した40°Cで生成した二重皮膜の特徴は、2つの層がいつまでも全く分離したままであり、両者が混

図 5 40°Cの浸漬で生成した皮膜の電顕写真⁵⁾

1. 蒸留水中40°Cで1日浸漬
2. 同じく2日浸漬
3. 同じく4日浸漬
4. 40°C, 1日浸漬で生成した擬ペーマイト皮膜の断面状況

在することはないことがある。上述の8,16時間の浸漬でバイアライトの結晶の数は4倍に増加するが、その間に下部の擬ペーマイト層は1.2μから1.8μに0.6μ厚さが増加しても、バイアライト結晶がこの擬ペーマイト層に埋没したり、取り囲まれたりすることなく、いつも表面層に分離して簡単に置かれたようになっている。これらの説明は図5から理解しやすい。

この二重構造を持つ皮膜は下部の擬ペーマイトの成長が止んだあとでさえ、バイアライトが析出しつづけるという実験結果から Alwitt が推測していることは、低温で生成する擬ペーマイト層は高温で生成する皮膜に一般にその存在が認められている不透性領域を持っておらず、前述の Vedder らのモデルの如く、加水分解で生じたアルミニウムイオン種の外部への拡散に開放されているということである。このことはこの皮膜が結晶の低いことと関連しているかもしれない。しかし Vedder らのモデルのごとく、擬ペーマイトは最終的には全部溶解し、バイアライトとして再沈殿するという証明もない。Alwitt 自身溶出したアルミニウムイオン種が直接バイアライトとして析出するのかあるいは擬ペーマイトとして析出するのかという問題に関しては図6に示しているように、バイアライトが擬ペーマ

イトと同時に生成はじめることを示しているにすぎない。なお図6では16時間後には擬ペーマイトは完全に成長を停止するが、バイアライトはそのまま成長をつづけ、皮膜厚さは変化しなくとも密度は増加しつづけることを意味し、多孔質の皮膜のすき間で沈殿が進行することを示している。

従ってバイアライト成長の終局的な低下はバイアライト結晶で表面が封鎖されることにより、溶出した金属イオン種の外部への拡散、同時に起るべき水の内部への拡散が妨げられることによるとしている。

水とアルミニウムの反応の初期において、Hart は非晶質皮膜の厚膜化という仮説をしていたが、Vedder らや Alwitt はここに誘導期間という概念をとり入れている。これは水とアルミニウムの反応のほんらかの結果、例えば重量増加や外観上の変化などが生じない初期段階のことであるが、この誘導期間が存在するのは金属に接する溶液側の問題なのかあるいは固体表面上の問題であるのかについて Alwitt は興味ある実験をしている。

70°C の浸漬の場合、誘導期間は2分である。この場合に誘導期間の2分よりも短かい1分間浸漬を7回繰り返す場合と（その時各浸漬の間には試料は室温の水で洗われた

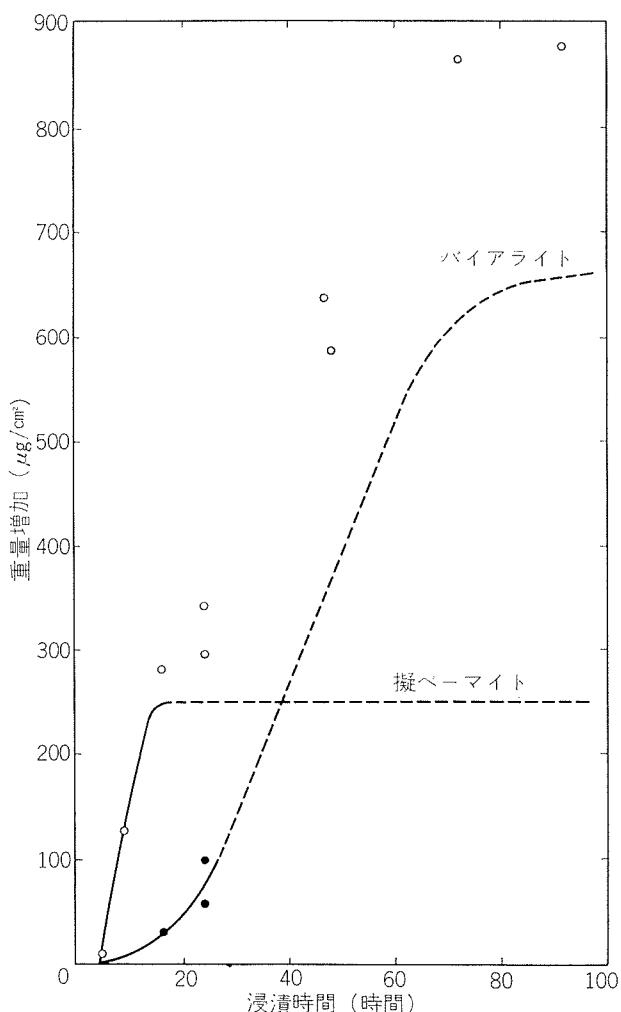


図 6 40°Cの浸漬で増加する全皮膜重量における2種の結晶形の成長する割合⁴⁾

全皮膜重量(○)の増加は16時間後擬ペーマイトは一定になります、バイアライト(●)は最初から生成する。

が),一連の7分浸漬をした場合に両者で重量増加に差があるかどうかを調査した。もしも誘導期間が表面に接した溶液中である条件に達していることによるならば、前者の試料には重量増加は期待されないことになる。しかしながら両者の重量増加は、断続浸漬を行なった試料については20と22 μg/cm²の重量増加であるのに対して、連続浸漬を行なった試料については19 μg/cm²の重量増加をえている。この差は再現性の範囲内にあり重要ではないとして、誘導期間は固体表面上におこるプロセスの特性に相違ないと推測している。

なおこの誘導期間は0.01N硝酸ソーダ溶液を苛性ソーダあるいは硝酸でpH4~10に調整しても、78°Cの浸漬では60秒ないし120秒の間にあることがわかったとして、pHには関係していないとみている。Alwittによるこの誘導期間が図6にみられる様にバイアライトと擬ペーマイトについて実質的に同じであったことは、前述のHartがバイアライトはペーマイト皮膜が十分に生成するまでは現わ

れないとした報文と異なっているが、検出の方法により表面上に少い場合にはバイアライトを同定するには十分な感度がなかった、または検出するに十分な量でなかったとすれば両者に決定的な差があるとは思えない。

この誘導期間の概念またはAlwittの実験結果はルームクーラーの断続運転にかかる水和酸化物の生成に明確な示唆を与えるものである。

5. 考察

腐食事故発生の調査から、ルームクーラー・ユニットのアルミニウムフィン材は少くとも夏期の1シーズンを経過しただけで白粉を発生しうるに十分な厚膜皮膜が生成する事例があることがわかった。しかもこのような場合にも空調機は昼間は冷房用に運転され、夜間は休止するという断続的な使用状況にあることがある。フィン材と接触する水の温度も夏期の室温(40°C)までの比較的低温であることが一般的である。また凝縮水の水質は、調査の範囲内ではその腐食性に若干の変動はあってもpH、電導度、溶存塩素イオンで評価する限り、特別な異常性は見あたらない。

しかしながら、このような条件下で生成する水和酸化物はバイアライトとペーマイトの結晶形を示すものである。以上のような調査結果に対して、前節で述べたように、水とアルミニウムの低温における反応で多孔性皮膜の生成過程は報文からも肯定的に評価しうることがわかった。これらの報文では若干の定義の差はみられるが、その本質においては大きな差異は見られない。そこで各報文の成果と実際の腐食現象との対応を主な項目についてまとめてみる。

(i) 水とアルミニウムの断続的な接触

たとえ薄くとも水和酸化物の皮膜がひとたび生成したならば、その皮膜の多孔性は水分の保持に十分な場所を提供するであろう。また初期の不十分な結晶形もまた、その水分が結晶水なのかあるいは付着水なのかその作用も判然とせず実質的な湿潤状態の継続に寄与し、見掛け上の水とアルミニウムの断続的な接触は実際には水分量の絶対値の差だけであると考えるべきであろう。

一方、このような水和酸化物皮膜が生成されるまでは、水とアルミニウムの接触は実質上断続的になるが、その場合にもアルミニウム表面上の変化は生じているという、Alwittの実験結果にかかる誘導期間の概念の導入が有効な説明であり、たとえ断続的であっても繰り返し時間が十分であれば初期皮膜の生成はありうると考えることができる。

(ii) 温度の影響

冷房専用型で夏期の1シーズンを冷房運転し、翌年の使用再開にあたり、冷房前の通風で白粉を発生させた事例について、ユニットの置かれた状態を詳細に検討すると、湿潤状態にある段階は40°C以下とみられ特別な高温雰囲気ではないが結晶性のバイアライトやペーマイトが生成して

いた。そしてこのような40°C以下の低温に維持されるところが多孔性のバイアライトを主体とする二重構造皮膜の生成にむしろ必要条件であると思われる。

なお、このような場合冬期における室内的暖房は夏期に生成した水和酸化物の皮膜層を乾燥させマッド・クラックを生じさせる効果をもっているものと考える。

(iii) 凝縮水の水質の影響

バイレックスビーカー（硬質ガラス）に蒸留水を入れ、高純度アルミニウムを煮沸処理してペーマイト皮膜を生成させる場合、ガラスから溶出した微量成分がペーマイト皮膜の成長（厚膜化）を抑制することがある²⁾。しかし凝縮水の実測データや白粉の成分分析値からは大気汚染から混入すると思われる可溶性成分の存在が認められるが、これらに水和酸化物の厚膜化を抑制する作用があるとは考えられない。むしろ非晶質系あるいは結晶形の水和酸化物の溶解を促進し、反応速度の上昇あるいはその結果としての厚膜化を促進するかもしれない。皮膜の多孔性はこのような成分の存在とも関係しているように思われる。参考のために MacDonal ら⁶⁾の25°Cにおけるアルミニウム-水系の電位-pHダイアグラムをコロージョンダイアグラムに書き換えて図7に示しておく。pH 3~10の範囲ではもっとも安定な生成物はバイアライトであることがわかる。なおコロージョンダイアグラムの作成については本誌⁷⁾の解説も参考にした。

(iv) 水和酸化物の結晶形

前節において調査した報文において、報告者の定義に若干の差異はあるが、バイアライトとペーマイト（または擬ペーマイト）の生成は一致しており、これは実機から得られた白粉の分析結果とも一致する。生成皮膜の形態もまた同じであり、皮膜の二重構造性も理解しうる。

以上の成果から、水とアルミニウムの低温での見掛け上の乾湿の繰り返しにより水和酸化物の皮膜層が生成しうることがわかったが、これを次のような実験で再現できることを確認した。

R.H. 80~90%，温度40°Cの恒温恒湿槽にユニットを入れ、昼間はパイプに冷却水として水道水（約20~27°C）を通水し、夜間は通水を止めた。但し1週で2日間は通水されない状態であった。

この結果約1ヵ月後には明らかに目視でも認められる水和酸化物の生成がみられた。なおこの実験で恒温状態の保持温度を50°Cにした場合には水和酸化物の生成が2週間後には明らかに認められたが、これは温度の影響とみるべきか、あるいはユニットの前処理の差（トリクロールエチレンによる脱脂処理のみ）でフィン材に残留したプレス時のプレス油の差なのか実験回数が少ないので判断しがたい。いずれにしろ、このような簡単な実験からも水とアルミニウムは低い温度で水和酸化物の皮膜を生成しうることが再現性を持って確認することができた。

6. おわりに

ルームクーラーの白粉発生は水とアルミニウムが低温で接触することが繰り返されて、バイアライトとペーマイトからなる水和酸化物層が生成され、この皮膜層が乾燥されてマッド・クラックを生じて剥落したものと思う。このような腐食メカニズムがわかれば防食法は十分に可能性がある。しかしこの防食法については処理コスト、処理法の無公害化など問題も多いので現在極めて流動的である。別の機会にまたまとめてみたいと思っている。本資料が何んらかの参考資料になれば幸せである。

7. 謝辞

軽金属圧延工業会技術委員会フィン材分科会の主宰者ならびに各社委員の各位には、白粉発生にかかる情報交換ならびに白粉発生メカニズムの討議において、いろいろな有益なるご意見を発表していただいたことが、本報作成の動機になっており、ここに深く感謝の意を表します。

また、成分分析については当社技術研究所加藤主任研究員、X線回折について同所土田氏、凝縮水調査について、同所重永氏にご協力いただきました。あわせて感謝の意を表します。

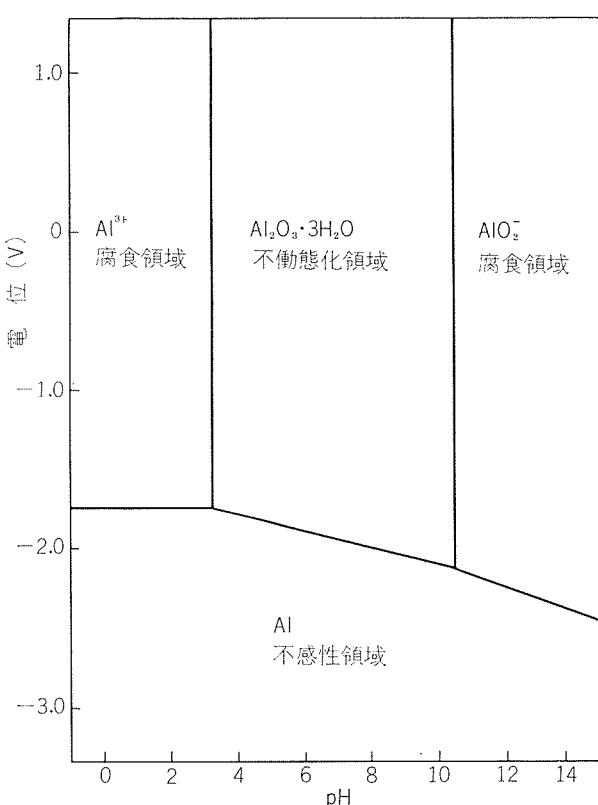


図7 25°CにおけるAl-H₂O系のコロージョン・ダイアグラム⁶⁾

文 献

- 1) D. Buchnea and A. Buchnea : Environmental Sci. Technol., 8 (1974), 752.
- 2) W. Vedder and D.A. Vermilyea : Trans. Faraday Soc., 65 (1969), 561.
- 3) R.K. Hart : ibid., 53 (1957), 1020.
- 4) R.S. Alwitt : J. Electrochem. Soc., 121 (1974), 1322.
- 5) R.S. Alwitt and L.C. Archibald : Corrosion Sci., 13 (1973), 687.
- 6) D.D. MacDonald and P. Butler : ibid., 13 (1973), 259.
- 7) 寺井士郎, 田部善一, 萩原理樹 ; 本誌, 7 (1966), 159.

アルミニウム合金溶接継手の疲れ限度線図（データ・シート）

伊 藤 正 夫
竹 島 義 雄

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 17. No. 1, No. 2

(97)

アルミニウム合金溶接継手の疲れ限度線図

1) ZK60 突合せ溶接継手

表1 母材の化学成分と引張性質

試 材	質 別	化 学 成 分 (%)							引 張 性 質*		
		Zn	Mg	Mn	Zr	Si	Fe	Al	耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
10mm厚延板	T4	5.6	0.7	0.17	0.18	0.08	0.20	残	26.0	33.7	16

* 壓延方向。

表2 溶接条件と継手の引張強さ

溶接法	溶加材	開先形状	層 数	電流*** (A)	電压 (V)	速度 (mm/min)	アルゴン流量 (l/min)	継手の引張強さ (kg/mm ²)
全自動ミグ	GZ40*	X形**	両面各1層	280~300 310~330	23	550	25	33.5

* 1.6mmφ。

** 開先深さ 3mm, 開先角度 90°。

*** 上段は1層目の値, 下段は2層目の値。

表3 疲れ強さ*

(単位, kg/mm²)

応力の種類	母材**				突合せ継手***			
	N=10 ⁵	N=5×10 ⁵	N=10 ⁶	N=3×10 ⁶	N=10 ⁵	N=5×10 ⁵	N=10 ⁶	N=3×10 ⁶
両振り, R=-1	16.3	12.2	11.6	11.2	9.9	6.1	5.3	4.7
部分両振り, R=-0.5	14.3	11.4	10.8	10.3	8.2	5.2	4.2	3.5
片振り引張, R=0	12.2	10.4	9.8	9.4	8.3	4.9	3.9	3.1
平均応力, σ _m =14kg/mm ²	11.1	9.2	8.7	8.2	5.6	3.1	2.3	1.7

* 油圧形ローランハウゼン式疲れ試験機(500cpm)による軸方向疲れの応力振幅。

** 壓延方向。

*** 余盛のまま。

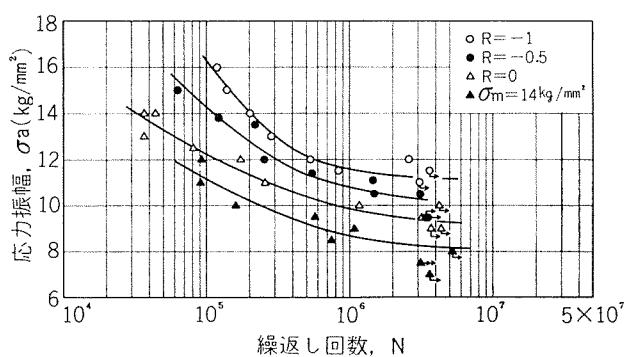


図1 ZK60-T4 母材のS-N曲線

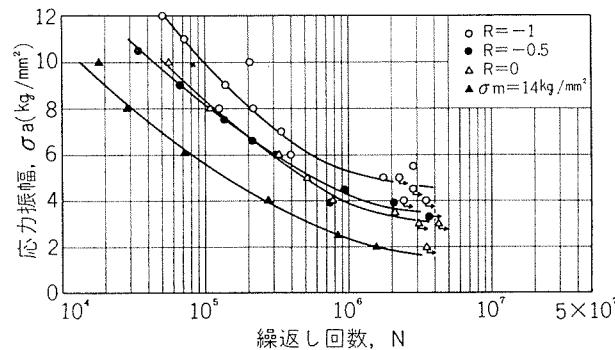


図2 ZK60-T4 突合せ溶接継手のS-N曲線

(昭和51年1月)

住友軽金属工業株式会社

開発部 伊藤正夫
技術研究所 竹島義雄

アルミニウム合金溶接継手の疲れ限度線図

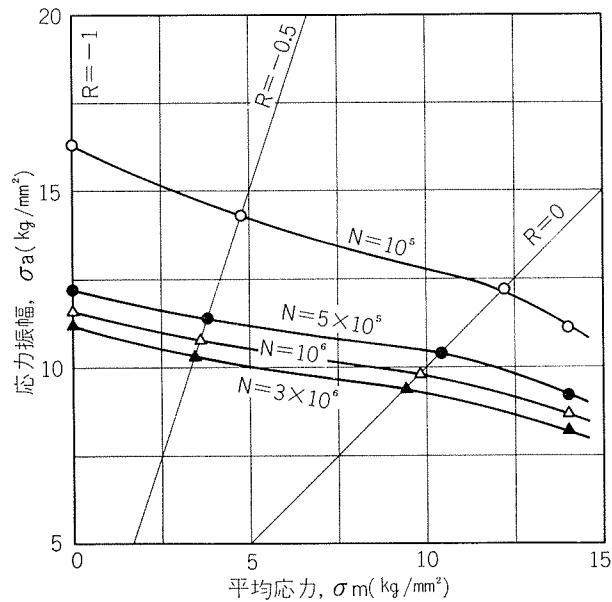


図 3 ZK60-T4 母材の疲れ限度線図（1）

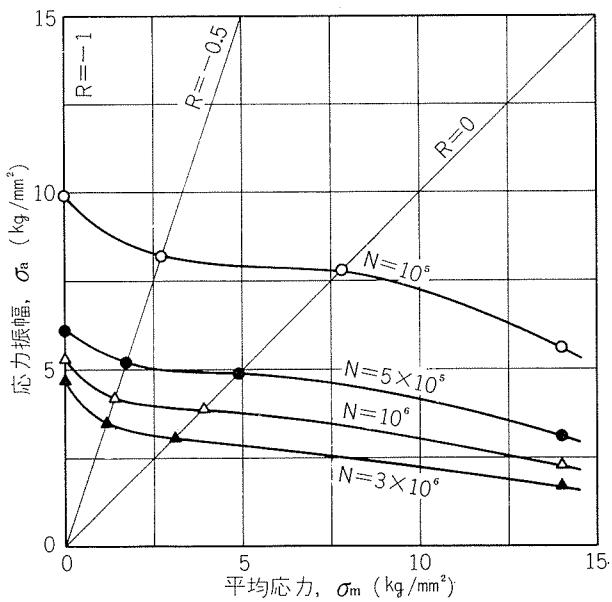


図 5 ZK60-T4 突合せ溶接継手の疲れ限度線図（1）

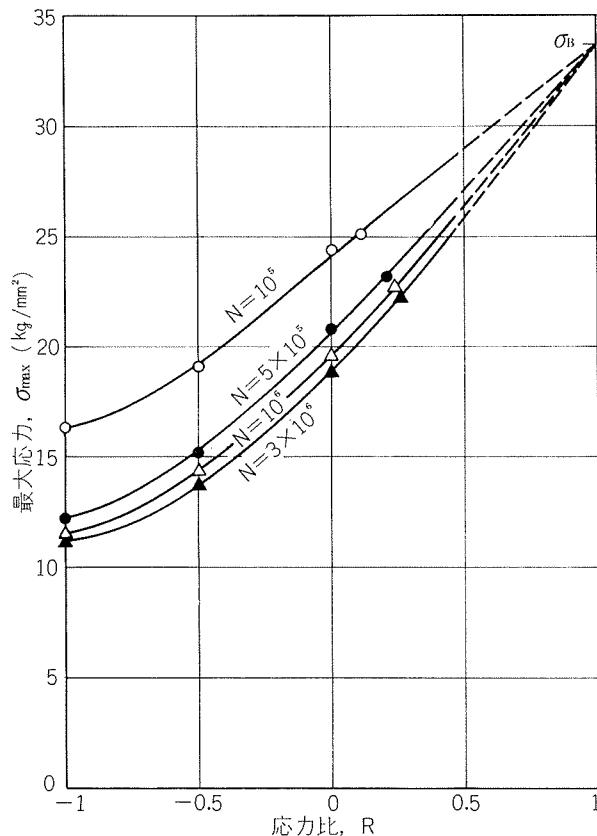


図 4 ZK60-T4 母材の疲れ限度線図（2）

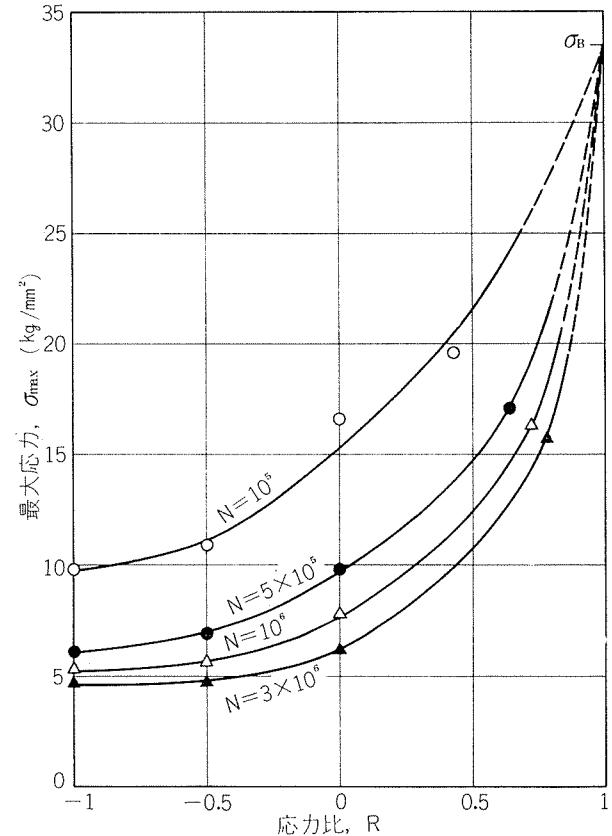


図 6 ZK60-T4 突合せ溶接継手の疲れ限度線図（2）

アルミニウム合金溶接継手の疲れ限度線図

2) ZK41 十字形溶接継手

表 4 母材の化学成分と引張性質

試 材	質 別	化 学 成 分 (%)							引 張 性 質*		
		Zn	Mg	Mn	Zr	Si	Fe	Al	耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
12mm 压延板	T4	4.0	2.0	0.34	0.17	0.07	0.01	残	23.4	33.7	19
12mm 押出材	T5	4.0	2.0	0.31	0.17	0.06	<0.01	残	29.7	38.6	19

* 壓延あるいは押出方向。

表 5 溶接条件と継手の引張強さ

溶接法	溶加材	開先形状	溶接順序	層 数	電流**** (A)	電圧**** (V)	速 度 (mm/min)	アルゴン流量 (l/min)	T4 継手の引張強さ (kg/mm ²)	T5 継手の引張強さ (kg/mm ²)
全自動ミグ	5356*	V形**	1 → 2 *** 3 ← 4	1~4各1層	300 330	30 31	240	—	32.4	34.2

* 1.6mm ϕ 。

** 開先深さ 7mm, 開先角度 50°。

*** 3, 4 の開先は 1, 2 を溶接後に加工。

**** 上段は1層目, 2層目の値, 下段は3層目, 4層目の値。

表 6 継手部の諸寸法

測定項目	T4 継手		T5 継手	
	平均値	最大値	平均値	最大値
脚長* (mm)	10.7	11.4	9.8	11.3
サイズ* (mm)	9.8	10.7	9.0	10.0
実際ハド厚*(mm)	11.7	12.5	11.6	12.0
目違い率(%)	2.3	6.2	0.6	1.4
角変形(deg)	0.21	0.33	0.11	0.21

* JIS Z 3001 による。

表 7 疲れ強さ* (単位, kg/mm²)

応力の種類	T4 継手			T5 継手		
	N=10 ⁵	N=10 ⁶	N=10 ⁷	N=10 ⁵	N=10 ⁶	N=10 ⁷
両振り R=-1	8.0	4.4	3.2	9.2	5.4	4.7
片振り引張 R=0	5.4	3.2	2.6	6.4	3.9	3.7
平均応力 $\sigma_m=10\text{kg/mm}^2$	—	—	—	6.0	2.7	2.1

* 油圧形ローゼンハウゼン式疲れ試験機 (500cpm) による軸方向疲れの応力振幅。なお、応力は JIS Z 3103 (溶接部の引張疲れ試験方法)に準じ、母材原断面積より算定した。

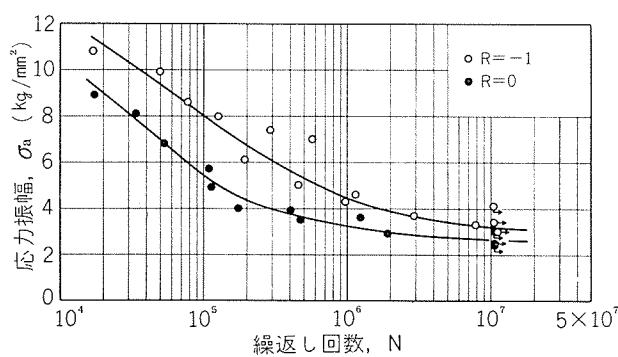


図 7 ZK41-T4 十字形溶接継手の S-N 曲線

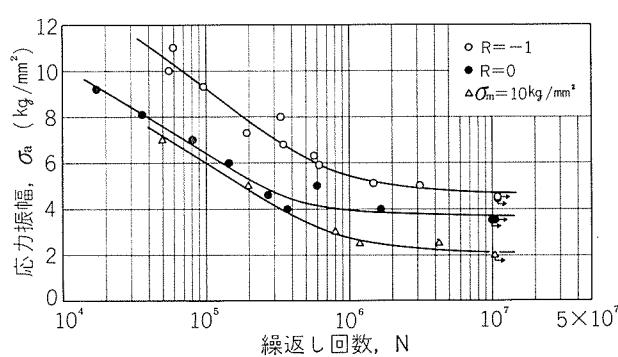


図 8 ZK41-T5 十字形溶接継手の S-N 曲線

アルミニウム合金溶接継手の疲れ限度線図

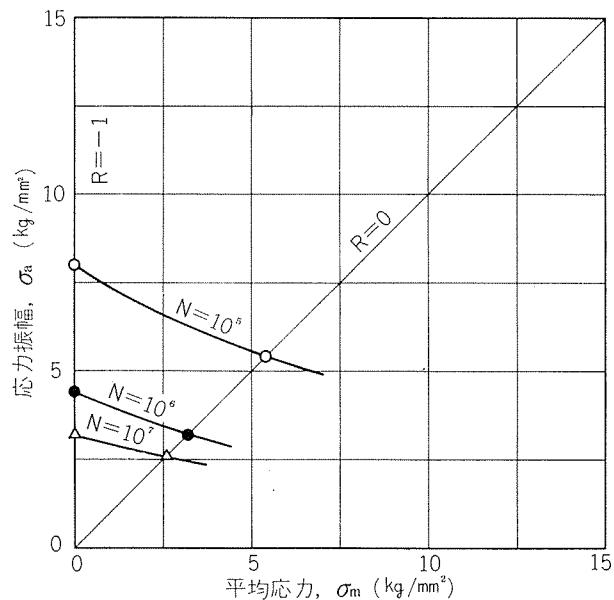


図9 ZK41-T4 十字形溶接継手の疲れ限度線図(1)

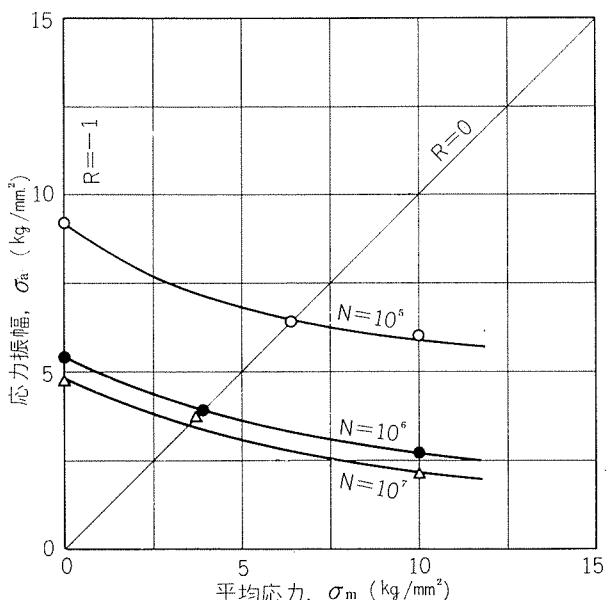


図11 ZK41-T5 十字形溶接継手の疲れ限度線図(1)

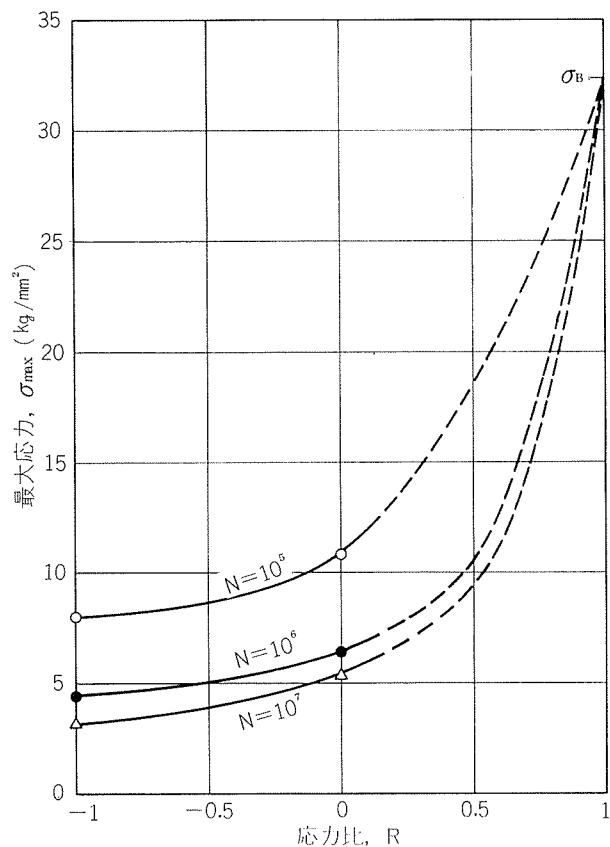


図10 ZK41-T4 十字形溶接継手の疲れ限度線図(2)

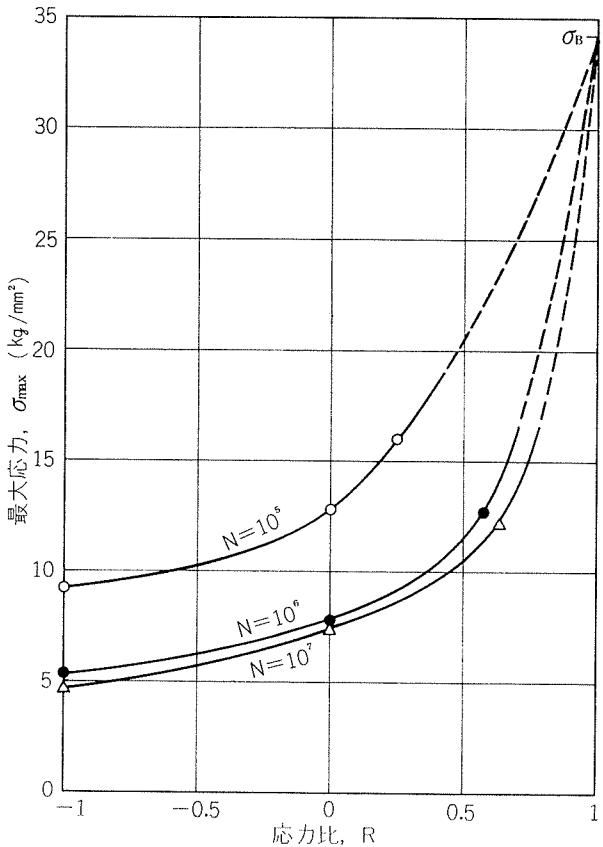


図12 ZK41-T5 十字形溶接継手の疲れ限度線図(2)