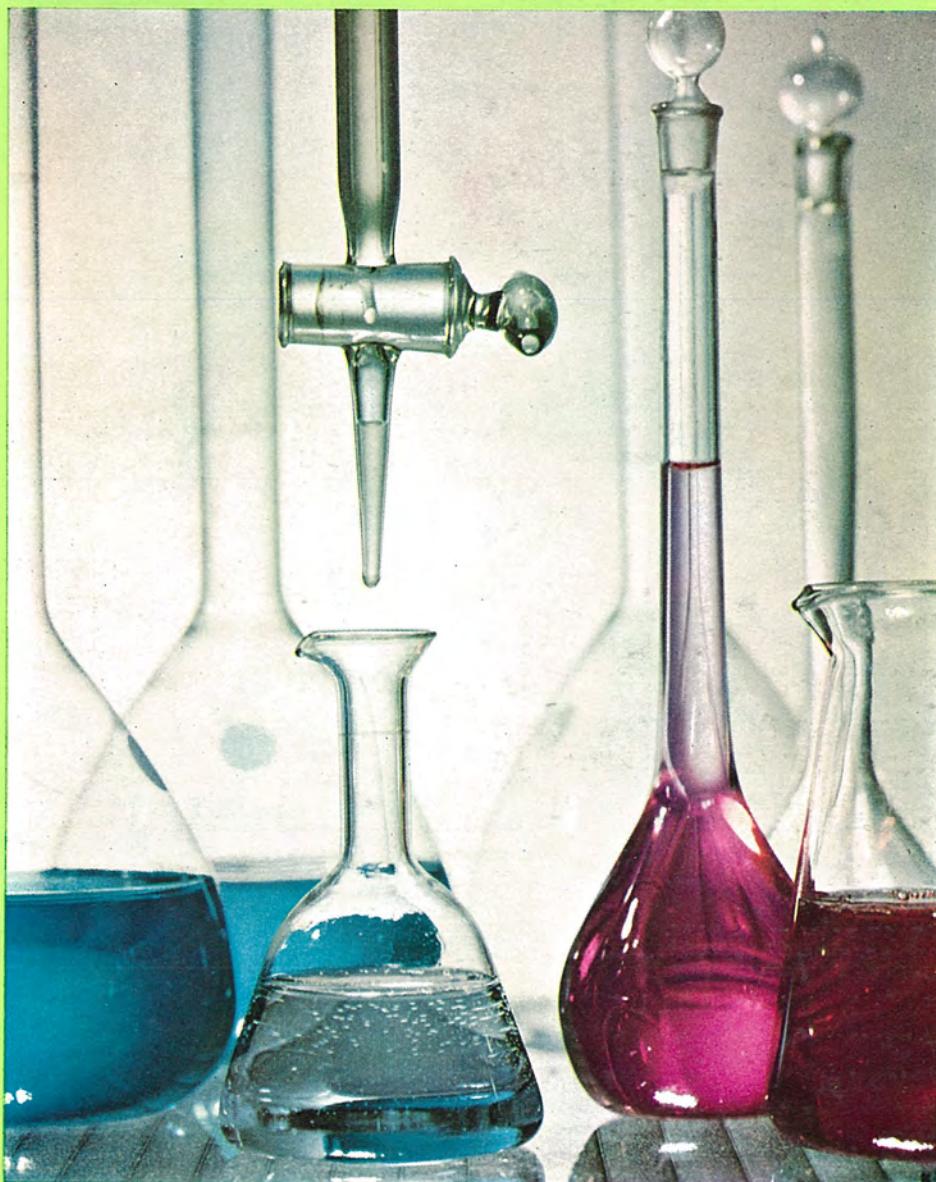


**MITSUBISHI DENKI**

# 三菱電機

材料特集



ベリリウム銅分析中に見られるアルミノンによるベリリウムの呈色溶液

6

VOL 32 1958



MITSUBISHI DENKI

# 三菱電機

## 表紙説明

最近各種合金元素(成分)の迅速定量法には一般的に比色法が採用されている。ベリリウム銅合金においても微量ベリリウムの定量には螢光法が適用され、0.1%以上のベリリウムには一般的に光電比色計を用いるいわゆる比色法が用いられる。

ベリリウムの発色試薬には隠蔽剤の発達とともに可視部においては、おもにアルミノンが用いられている。

表紙は本文に掲載した分析法の発色操作の一部で青色溶液はベリリウム銅の塩酸性溶液、赤紫色溶液はアルミニン呈色試薬の添加 20 分後に生じたベリリウムの美麗な膠質溶液(レーキ)であって、その分光特性は 540 m $\mu$ 付近に最大吸光度をもつていて、(詳細は 108 ページ比色法による Be-Cu 中の Be 快速分析法参照)

## 三菱電機株式會社

本社 東京都千代田区丸の内(東京ビル)  
(電) 和田倉(20) 代表 1631・2331  
研究所 兵庫県尼ヶ崎市南清水  
神戸製作所 神戸市兵庫区和田崎町  
名古屋製作所 名古屋市東区矢田町  
伊丹製作所 兵庫県尼ヶ崎市南清水  
長崎製作所 長崎市平戸小屋町  
無線機製作所 兵庫県尼ヶ崎市南清水  
大船工場 大船郡鎌倉市大船  
世田谷工場 東京都世田谷区池尻町  
郡山工場 福島県郡山市字境橋町  
姫路工場 兵庫県姫路市千代田町  
福山工場 福山市沖野上町  
中津川工場 岐阜県中津川市駒場  
和歌山工場 和歌山市岡町  
福岡工場 福岡市今宿青木  
静岡工場 静岡市小鹿 110  
家庭電器工場 名古屋市東区矢田町  
無線機製作所 東京都世田谷区池尻町  
札幌修理工場 札幌市北二条東 12  
大阪営業所 大阪市北区堂島北町 8番地 1  
(電) 大阪(34) 代表 5251  
名古屋営業所 名古屋市中区広小路通  
(電) 本局(23) 代表 6231  
福岡営業所 福岡市天神町  
(電) 福岡(5) 代表 2431  
札幌営業所 札幌市大通リ西1丁目(大通ビル)  
(電) 札幌(2) 代表 7236  
仙台営業所 仙台市東一丁目 63  
(電) 仙台(2) 代表 6101  
富山営業所 富山市安住町 23 の 2  
(電) 富山 4692・5273・2550  
広島営業所 広島市袋町 6(富国生命ビル)  
(電) 中(2) 2211  
高松営業所 高松市寿町 1 丁目(第一生命  
ビル)(電) 高松 3178・3250  
小倉出張所 小倉市京町 10 丁目(五十鈴  
ビル)(電) 小倉(5) 8234

昭和 33 年 第 32 卷 第 6 号

## (材料特集)

## 目次

材料雑感	世田谷工場長 尾島学二	3
絶縁油に及ぼす紫外線およびワニス溶解の影響	白井万次郎	4
電気絶縁塗料の品質管理	村山三郎・関口 滋	9
マイラとその Combination の特性	森田義男・坂田桂三	16
硫化カドミウムの結晶成長	伊吹順章	28
ゼレンの金相学的研究(2)	山森末男	38
スリップリング傷損とブライス摩耗		
(BC3 リングと金属黒鉛質ブライス)	森田義男・米沢康夫	49
ハイパーロイ-O(異方性 50 Ni-Fe 磁性合金)の特性		
野口英男・政木淑人・土屋英司・長谷川邦弘・小倉忠利	70	
コロンビウム含有 18-8 ステンレス鋼の溶接	前田祐雄・南日達郎	78
銅クロム合金の研究	政木淑人	85
国産クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作(1)		
尾島学二・加藤伸司	90	
イオン交換分析法の銅合金への応用	石橋勝・小巻仁	103
比色法による Be-Cu 中の Be 快速分析法	鈴木重宣・松井文夫	108
自記熱膨張計	福家章	115

### 技術解説

火力発電シリーズ: 発電機と励磁機(6) 励磁機	119
--------------------------	-----

### 原子力情報

加圧水型原子力発電所について(5) 木村久男・前沢芳一・川口修・迎久雄	123
-------------------------------------	-----

### W 社文献抄訳

原子力発電所の運転 10MW マグнетロンの開発	141
------------------------------	-----

### ニュースフラッシュ

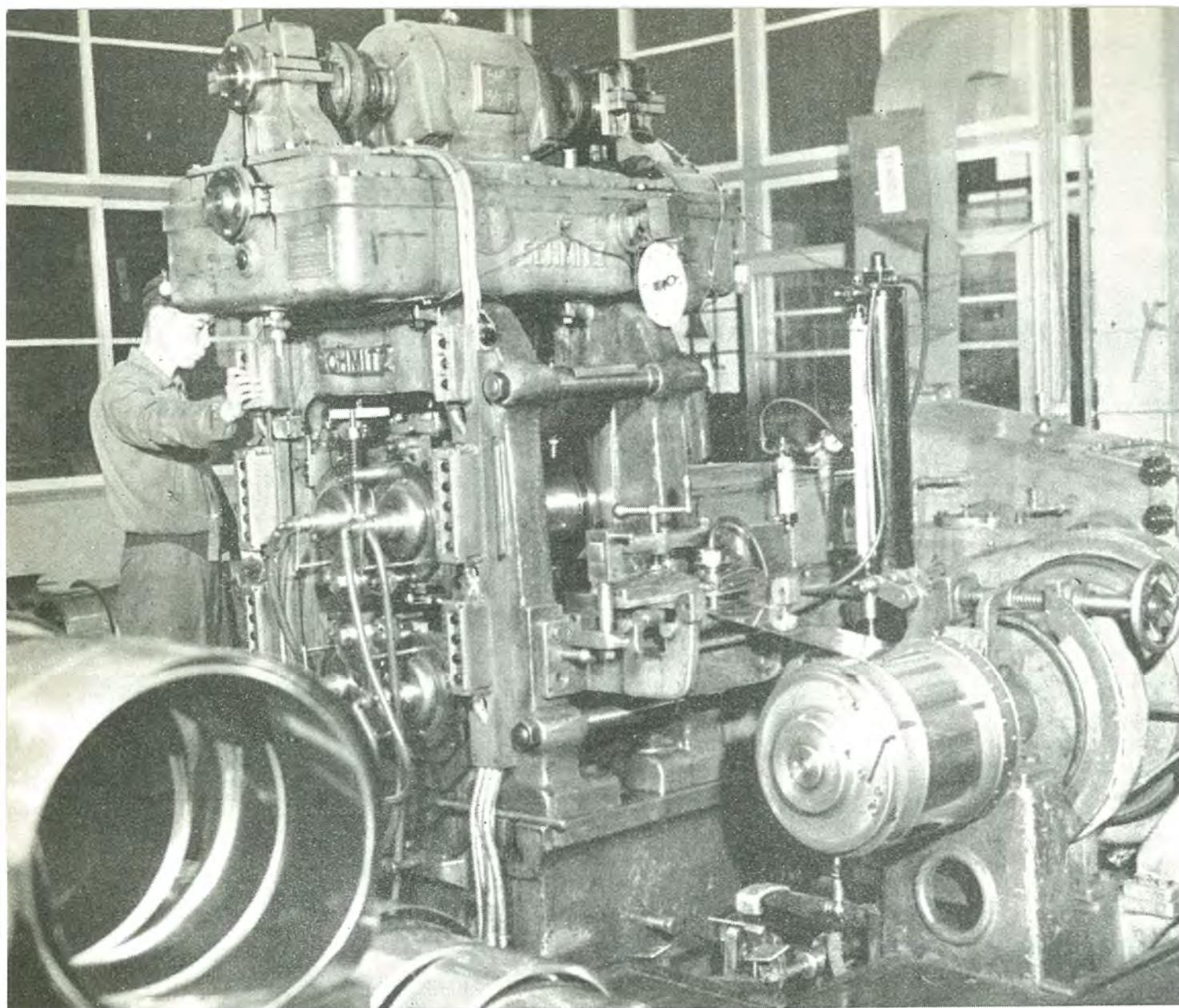
わが国最大の超高压 260 MVA 変圧器完成、日本最初のブリッジ結線方式のイグナイトロン整流器完成、関西電力新愛本変電所納 287.5 kV 節油タンク形遮断器完成、関西電力 20 kV ケーブル系統に使用される開閉サージ処理用避雷機 93 相を受注、バイルオシレータ、JRR-2 実験用原子炉製作進む	143
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

### 特許と新案

(特) 強輻射鉄の製造法、白金の電解研磨法	146
-----------------------	-----

最近における当社の社外寄稿一覧	15
-----------------	----

次号予定	77
------	----



### 可逆式精密六段圧延機

この圧延機は、当社世田谷工場の各種合金板の仕上圧延設備としての重要な精密仕上圧延機であり、設置稼働後すでに3年間その優秀性を発揮し、現在日産1,000kgの高導磁率合金板(ハイパーロイ)と陰極用ニッケル板・ばね用銅合金板(洋白、リン青銅)および時効性銅合金(主としてベリリウム銅)・銅ニッケル合金板その他のフープ材を圧延している。本機は六段クラスター・ミルと称し西独シュミツ社の製造になるもので、2本のワーキングロールと4本のバックアップロールの計6本のロールより構成されている。したがって上下各2本のバックアップロールがワーカロールを密着保持しているため、ワーカロールの振れが少なく、圧延される板の厚さは各部均一で、かつ従来の四段圧延機よりもさらに小形でありながら強圧延ができるのである。

この機械は可逆運転式で交流主電動機はボタン操作により数秒間にて逆転可能である。圧延速度は主電動機で二段、歯車で二段、計四段の変速が可能であり、ひじょうに能率的な作業ができる。なお本機には低圧式水柱500mm形ランスソレックス社製の空気マイクロメータがロール前後に取付けられており、測定部流出ノズルより板材上下に加圧吹付けを行い、その圧力変化を連続的に指示計に表示するようになっている。指示計には範囲が表示できるので、従来のようなマイクロメータによる測定法にくらべ能率的で高精度である。

#### 仕様

##### 圧延機本体

- ワーカ ロール 130mmφ 300mmL
- バックアップロール 250mmφ 270mmL
- 圧延速度 32.6, 39.9, 48.8, 59.8m/min
- 圧延範囲 板厚 2.0mm より 0.05mmまで
- 板厚と許容差

板厚 (mm)	許容差 (mm)
0.8~0.4	±0.02
0.4~0.2	±0.015
0.2~0.1	±0.01
0.1~0.05	±0.005

#### 電動機

- 主電動機

出力 44 kW	周波数 50 サイクル
電圧 200 V	相数 3
形式 外扇形	製造者 シヨルヒ
極数 6 & 4	力率 0.9 & 0.89
電流 161 & 167	回転数 960 & 1,450
○ロール調整用電動機	
出力 2.5 kW	周波数 50 サイクル
電圧 200 V	相数 3
形式 二重カゴ形	製造者 シヨルヒ
極数 8 & 4	力率 0.67 & 0.84
電流 14.2 & 11	回転数 710 & 1,460
○制動用電動機	
出力 424 kg-cm	周波数 50 サイクル
電圧 200 V	相数 3
電流 1.83	製造者 シヨルヒ

## 材 料 雜 感

世田谷工場長 尾 島 學 二



三菱電機の材料特集号が刊行されるにあたって、下記材料三題について私見をのべてみたいと思う。

### 材料のあゆみ

戦時に材料の不足から代用材料とよぶものが用いられ代用品が作られた。時を経るにしたがって代用品でないものが多くなった観を呈した。事実このときほど日本の技術者が真剣に材料の特性を勉強し、機器の要求性能を完全にだす努力をしたことはかつてなかったといえるであろう。

しかしこの立派な試練の成果も戦後の混乱時代には完全に光を失ってしまった。一応形ができればよい、そのときだけ役にたてばよい、寿命とか効率とかいうものは問題でないといふこの時代には、珪素鋼板 T 種 1 級品が屋根に使われ、珪素鋼板 B 種で変圧器が作られたのである。

その後国内事情もしだいにおちつきをとりもどし、外国の製品や文献が入手できるようになってくると、まったく大変である。優秀なる特性をもつ材料が高性能な機器を作り出している。低鉄損高透磁率の珪素鋼板の発達、合成樹脂、合成ゴムの飛躍的性能の向上、珪素樹脂の出現、耐熱耐食合金の完成など材料面の進歩は実にすばらしい。

天然資源にめぐまれず資本的に弱体である日本、これが世界市場においてその製品の販路を確保しなければならぬ宿命にある。果して可能であろうか、大きな障害は覺悟しなければならない。

このときにあたって戦時に真剣に材料を学び、機器とともに立派な試練を思いおこし、材料技術者の奮起をうながしたいと思う。

### 材料と原価低減

製品の品質を維持し、その納期を厳守し、その原価を低減することは機器製造者の日常業務である。しかし最近において販売競争がひじょうに激しくなってきたため、このうち原価低減ということがことのほか強く口にされるようになった。

この原価低減には二つの方法があると思う。第一の方法は各項目ごとに単独に引下げを企てるものである。すなわち材料・部品などの購入値段をおさえて材料費を低減する。できるだけ賃料工数を下げ・人工費を節約する。経費をきりつめる、というやりかたである。これはもっともな方法で通常おこなわれていることであって、販売競争というものが突然におこったものでなく、現在に至るまでのいくつかの段階をもっていることを考えれば、これによって格段の効果を望むことはむずかしいこ

とである。

つぎに第二の方法であるが、これはいま一度使用材料を真剣にみなおし、材料のもつている特性が完全に評価されて製品の中に生きているかどうか、この製品にたいしてこの材料が最適のものであるかどうかを再検討することからはじめられるのである。材料の特性の再検討から新しい他の材料が浮びあがるかも知れない。またその使用量も適正化されるであろう。ここに材料費の低減がありうる。材料の特性の再検討から新しい使用法、新しい加工法が生れてくるであろう。ここに人工費の節約がありうる。

国際市場で有利な地歩を占めなければならないすべての日本の製品の原価についてこのような真摯な低減方策がとられているであろうか、一考の余地がある問題と思う。

### 材料の妙味

筒は生きているという古いことばを思い出すが、これは筒ができるだけ早く料理しないと味がかわり硬くなってしまうくなるという意味である。このことばをそのまま引用して材料は生きていると申したい。

いかにすぐれた特性をもつ材料もその用い方をあやまれば、その機器の機能を害するだけでなくこれを無価値とするものである。また機器の製造者は新しい材料について消極的な場合が多い。これは材料技術者がその材料の特性について正確かつ十分なる資料を提示していないことによる場合もあるが、せっかく苦心して新しい材料を採用した後に不測の事故がおきて失敗におわるのではないかという心配が先に立っている場合がないとはいえない。たとえ多少の失敗があるとしても、勇敢に新しい材料に積極的にとりくんで行く製造者と、危険を極度におそれて古い材料を後生大切に使って行く製造者とのへだたりは、いまさら多言を要しない。

いずれにしてもこの場合、その新旧をとわず材料の特性について正確かつ十分なる資料をつかむことが、もっとも重要な問題であり、これが材料技術者の責務であると同時にこの材料技術者の資料を十分検討してその受入れに大乗的であることは機器製造者の責務である。この二つが両立するところに新鮮味あふれる優秀な機器が生れるのである。

おわりにいま一度、材料は生きている。生かして使わなければならぬ。これがためには材料技術者の適確な資料と機器製造者の素直な受入態勢が最大の要素であり、これによってのみ材料の妙味が味われるものであることを申しのべて筆をおく次第である。

# 絶縁油に及ぼす紫外線およびワニス溶解の影響

研究所 白井万次郎\*

## Influence of Ultraviolet Rays and Dissolved Varnish Film on Insulation Oil

Engineering Laboratory Manjiro SHIRAI

The influence of ultraviolet rays on oil can be avoided a little with glass to absorb the rays. It is a typical photo-oxidation reaction not deteriorating the oil in spite of irradiation if no oxygen presents on it. Dissolving varnish in it, oil changes its property a little but its deterioration does not seem to speed up. Marked change, by dissolving of varnish, however, is the lowering of the interfacial tension of oil against water. The interfacial tension of oil is most affected by the presence of oxidized linseed oil. The influence of dissolved varnish on the oil varies according to the kind or baking method of the varnish, and power of oil dissolving the baked varnish changes little depending on the refinement of the oil. Water soluble adhesive is found no effect on the oil.

### 1. まえがき

絶縁油に及ぼす紫外線およびワニス溶解の影響については、これまで多くの報告がなされているが、どの程度まで油の性質に影響するかを具体的に示している資料は案外少ない。最近この二つの問題につき実験する機会があったので、ここにとりまとめて報告する。

### 2. 紫外線の影響

紫外線による油の劣化を防止する観点から、紫外線の透過度を異にする各種のガラス容器に油を入れて、紫外線による油の劣化の実験を行った。

#### 2.1 試料油および容器のガラス

試料に用いた絶縁油は市販のJIS規格変圧器油である。ドラム缶より出したばかりの色のうすい油と、長く机上に放置されて着色した油の光の吸収をベックマンの分光

光度計で測定してみると、図2.1の曲線a, bのようになる。3,000~4,000 Åの波長の光は油によりほとんど吸収されている。可視部の吸収は着色油の方が色のうすい油より多い。試験の際の油の層は10 mmで、対照には水が用いられた。以下の試験に用いた油は色のうすい方の油であって、水に対する界面張力は44.6 dyne/cm、酸価は0.01以下である。

容器のガラスには紫外線をよく透過するガラスとして殺菌灯ガラス、中間のものとして硬質ガラス、透過しないものとしては紫外線吸収ガラスが用いられた。これらはいずれも当研究所ガラス工場で作られたものである。その紫外線透過試験の結果は図2.1の曲線A, B, Cに示してある。紫外線の透過に差があることを示す。試料の厚さは2.5 mmである。

これらのガラスを用いて径20 mm、長さ250 mm、管壁の厚さ2.5 mmの試験管を作り油の劣化試験の容器とした。試験管のあるものはコックをつけたすり合せのふたをもち、油上の空間を真空あるいは窒素を入れられるようにした。

#### 2.2 紫外線による劣化試験装置

油の劣化試験に用いた紫外線の光源は、三菱高圧水銀灯DHW 400で、100V, 400Wである。この周囲に図2.2に示すように、径380 mmのアルミの匂いを作り、その内側に試験容器を入れる。光源より試験容器までの距離は約160 mmである。アルミの匂いの上下は開放されており空気は自由に流通するが、試験中の温度は55~60°Cのほぼ一定の温度となった。

#### 2.3 試験結果

油の劣化の目安としては紫外線照射後の油の酸価、スラッジ、水に対する界面張力を測定した。酸価、スラッ

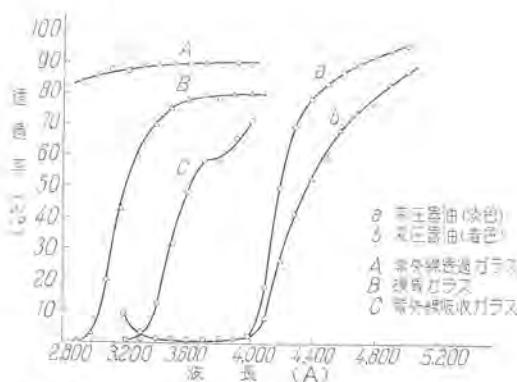


図2.1 変圧器油および各種ガラスの紫外線透過率

Fig. 2.1 Coefficient of transparency of transformer oils and various glasses.

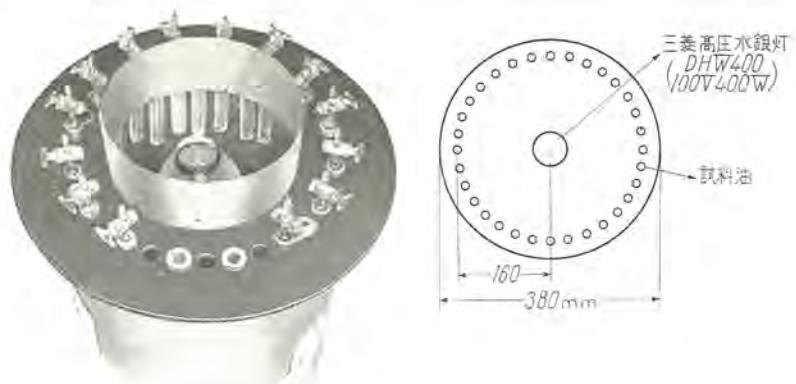


図 2.2 紫外線照射による油の試験装置

Fig. 2.2 Oil testing apparatus by ultraviolet rays radiation.

表 2.1 紫外線によるガラス容器中の絶縁油の劣化

光源	油上の 気体	試験 時間 (h)	酸 価			スラッジ			界面張力		
			A	B	C	A	B	C	A	B	C
水銀 灯	空気	10	0.071	0.048	0.040	0.060	0.052	0.022	26.00	26.00	27.00
		24	0.174	0.119	0.062	0.00	0.00	0.00	13.56	14.50	16.40
		48	0.52	0.476	0.387	0.082	0.052	0.037	2.65	2.39	4.14
		82	0.58	0.386	0.355	0.104	0.095	0.083	—	—	—
太陽	真空	720	—	0.015	0.007	—	—	—	37.47	39.79	—
		1440	—	—	—	—	—	—	33.00	36.36	37.50
		720	—	—	—	—	—	—	36.79	36.79	—
太陽	空気	360	0.108	—	0.022	0.062	—	0.00	21.33	—	34.09
		480	0.718	—	0.076	0.326	—	0.00	6.54	—	17.36

注: A. 紫外線透過ガラス, B. 硬質ガラス, C. 紫外線吸収ガラス  
油, JIS 規格変圧器油, 界面張力 44.6 dyne/cm, 試験温度 55~60°C.

ジは JIS C-2302 に準じて行い, 界面張力は ASTM, D 971-50 により測定した. ある場合は試料油が少なくて 3 項目全部を測定することができなかった.

試験の結果は表 2.1 に示す. 試験の結果をみると, 油上が大気に開放されている場合は紫外線は油をいちじるしく劣化させることができわかる. 光線をあてず, 銅触媒もいれなければ, 55~60°C では油はこの程度の試験時間では普通ほとんど劣化を示さない. 容器のガラスの質の差は劣化の初期において差があり, 紫外線を通さないガラスの容器に入れた油の劣化はおそいが, その差は試験時間が長くなるにしたがって小さくなる傾向にある.

脱気した油を用い, 油上の空間を真空または窒素で密封した場合は各ガラス容器中の油とも 1 カ月後でもほとんど劣化しない. 2 カ月後の界面張力はいく分ガラス間の差があり, やはり紫外線を通さない容器中の油がよい.

油上を大気に開放した場合, 油の劣化が予想以上にはげしかったことを考えると, 紫外線照射による油の劣化は酸素の存在を必要とし典型的な光酸化反応といえよう.<sup>(11)</sup>

油の劣化防止の立場からすると, 紫外線を吸収するガラスを用いるより油上の酸素をのぞいておいた方が防止の効果は大きい. これは実用上重要なことであって, 油上の空間が窒素封入されている場合はたとえ太陽光線にさらされても油はあまり劣化しないことになる.

## 2.4 太陽光線による劣化

以上の紫外線照射による劣化試験が太陽光線による劣化の何倍ぐらいに相当するかを見るため, 同じガラス容器に入れた油を晴天の日のみ 1 日約 8 時間, 屋上に放置して太陽光線に数十日間さらした後油の試験を行った. この試験を行ったのは夏期で温度は 30~40°C くらいになっていると思う.

油上は大気に開放したもののみ行った. 表 2.1 中の時間は曝露時間を総計したものである. これも温度が低いことを考慮すると劣化は案外早く進行している. この場合容器ガラスの差は紫外線を照射した場合より大きく, 紫外線吸収ガラスの効果は明らかである.

## 3. ワニス溶解の影響

近年の大形変圧器は絶縁油の劣化を防止するため, 窒素封入変圧器になっているのが普通である. この場合, 油は酸素と接触せず, したがって油の酸化による劣化はおこらないはずであるが, 実際には変圧器使用の初期において油の酸化の上昇や水に対する界面張力の低下を示すものがある. これは変圧器の外部よりも劣化作用は遮断されているのであるから, 変圧器内部の材料からうける油の劣化とみなされるべきである. これらの現象は外国でも認められており,<sup>(3)(4)(5)</sup> 変圧器内の有機材料, とくにワニスの油への溶解によるものと考えられている.

ワニスの溶解による絶縁油の性質の変化はおもに変圧器の使用初期におこり, 溶解されるものがすべて溶解して平衡に達すれば, 油はそれ以上変化しない. 油を構成する分子が化学的に変化したのではない. したがって変圧器の実用上はほとんど差支えない場合が多い. ワニス溶解による油の性質の変化は油の劣化 (deterioration) ではなく, 油の汚染 (contamination) によるものと考えるべきである. しかしながら新油の性質をやかましく吟味して使用することを考えれば, 変圧器内で油が使用初期に汚染してしまうことはもとより好ましいことではない. このため変圧器内のワニスの使用をできるだけ制限するとか, 使用する場合は油に溶解しがたいワニスの使用, あるいは焼付法などがしだいに採用されつつある.

### 3.1 油性ワニスの影響

窒素封入変圧器中の油の劣化はワニスの溶解によるものであることがこれまでの文献からも明らかであるが, ワニス溶解量と油の性質の変化との関係が明らかでないのでこれを実験してみた. 自然乾燥および加熱乾燥の白色油性ワニスの 3 種が試験された. 乾燥したワニス膜は

表 3.1 酸、アルコール等の絶縁油に及ぼす影響

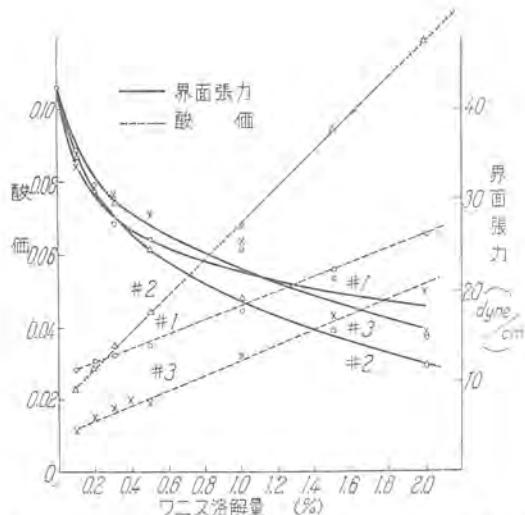


図 3.1 油の酸価および界面張力におよぼすワニス溶解の影響  
Fig. 3.1 Influence of dissolved varnish on the acid value and interfacial tension of insulating oil.

油に溶解しがたいので、ワニスの溶剤を除いてベースのみとして新油に溶解させ、酸価および界面張力を測定した。実験結果は図 3.1 に示す。結果をみると、いずれのワニスも小量の溶解により油の水に対する界面張力をいちじるしく低下する。ワニスの種類による差はない。酸価の変化は小さいが溶解量に比例した増加がみられる。

ワニスの溶解はたんに油を汚染するにとどまらず、その後の油の劣化を促進するかどうかを見るため、ワニスを溶解した油と溶解していない油との安定度試験を行った。試験方法は JIS C-2101-1955 に準じて行った。その結果は図 3.2 に示す。ワニス溶解油は安定度試験を行う前に性質が悪くなっているが、この実験ではワニスの溶解が油の劣化をとくに促進することは見られない。ワニス溶解による油の劣化分だけが安定度試験後の油の性質を悪くしているといえよう。新油も安定度試験の進行とともにしだいに界面張力を減じ、24 dyne/cm ぐらいからスラッジを生じている。

### 3.2 油の酸化生成物の影響

油の酸価と界面張力の間には一定の関係があることが知られているが<sup>14)</sup>、実際の使用油の測定値はかなりばらついており、界面張力の低下している割に酸価が増加していない場合がある。これは油の

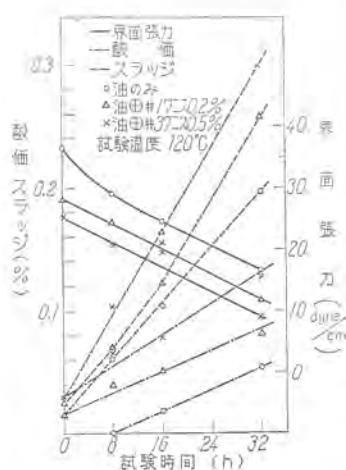


図 3.2 ワニスを溶解した油の安定度試験

Fig. 3.2 Stability test of oil dissolving varnish.

試 試	油への添加量 (モル/L)	油の酸価	油の界面張力
醋 酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ (192.0)	$5 \times 10^{-4}$	0.059	37.05
	$10 \times 10^{-4}$	0.112	36.68
	$50 \times 10^{-4}$	0.504	37.24
	$100 \times 10^{-4}$	1.015	34.84
バルミチン酸 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{COOH}$ (256.42)	$5 \times 10^{-4}$	0.043	38.75
	$10 \times 10^{-4}$	0.075	34.80
	$50 \times 10^{-4}$	0.311	29.00
	$100 \times 10^{-4}$	0.601	26.90
安息香酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (122.12)	$5 \times 10^{-4}$	0.043	37.80
	$10 \times 10^{-4}$	0.075	37.24
	$50 \times 10^{-4}$	0.338	34.53
	$100 \times 10^{-4}$	—	—
エチル アルコール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (46.07)	$5 \times 10^{-4}$	0.006	39.48
	$10 \times 10^{-4}$	0.006	39.48
	$50 \times 10^{-4}$	0.006	39.48
	$100 \times 10^{-4}$	0.006	38.92
ラウリル アルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ (186.2)	$5 \times 10^{-4}$	0.008	38.75
	$10 \times 10^{-4}$	0.008	39.10
	$50 \times 10^{-4}$	0.008	37.64
	$100 \times 10^{-4}$	0.008	36.53
ブチル アルデヒド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ (72.10)	$5 \times 10^{-4}$	0.035	38.75
	$10 \times 10^{-4}$	0.058	38.75
	$15 \times 10^{-4}$	0.244	40.10
	$100 \times 10^{-4}$	0.431	39.20
アセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (58.08)	$5 \times 10^{-4}$	0.006	38.02
	$10 \times 10^{-4}$	0.006	37.79
	$15 \times 10^{-4}$	0.006	37.79
	$100 \times 10^{-4}$	0.006	37.79

注：カッコ内は分子量

劣化物の中には界面張力を低下するが酸価にはあらわれない成分があるのではないかという推論にみちびく。そこで普通、油が酸化を受けた場合に生ずる極性物質は過酸化物、アルコール、アルデヒド、ケトン、脂肪酸などであるといわれているから、これらのものを単独に油に小量加え、酸価と界面張力を測定してみた。

実験結果は表 3.1 に示す。酸としては低分子量の酸として酢酸、高分子量の酸としてはバルミチン酸、芳香属の酸として安息香酸を加えた。酢酸は酸価を増加するが界面張力はほとんど低下しない。安息香酸もほとんど同様である。バルミチン酸は酸価の増加とともに界面張力をやや低下する。普通絶縁油の平均分子量は 250 前後であって、バルミチン酸の分子量は油の平均分子量に近いものである。

アルコール類は低分子量のアルコールとしてエチルアルコール、高分子量のアルコールとしてラウリルアルコールを加えてみたが、酸価、界面張力ともにほとんど変化しない。アルコールのように酸価を変じないもの中に界面張力を減じるものがあるのではないかと考えたがアルコール類も界面張力を落さないのである。

アルデヒドとしてはブチルアルデヒド、ケトンとしてはアセトンを加えたが、界面張力を変化しない。ブチル

表 3.2 油性ワニス成分の絶縁油に及ぼす影響

試 料	油への添加量 (モル/l)	油の 酸 値	油の 界面張力
桐 油 (746.1)	5×10 <sup>-4</sup>	0.011	38.10
	10×10 <sup>-4</sup>	0.011	35.43
	50×10 <sup>-4</sup>	0.028	34.33
	100×10 <sup>-4</sup>	0.049	31.95
ア マ ニ 油 (719.3)	5×10 <sup>-4</sup>	0.002	37.10
	10×10 <sup>-4</sup>	0.004	37.63
	50×10 <sup>-4</sup>	0.006	36.53
	100×10 <sup>-4</sup>	0.008	35.43
酸化アマニ油 (1081.3)	5×10 <sup>-4</sup>	0.009	26.48
	10×10 <sup>-4</sup>	0.009	23.95
	50×10 <sup>-4</sup>	0.017	18.20
	100×10 <sup>-4</sup>	0.026	16.30
エステルガム (757.0)	5×10 <sup>-4</sup>	0.009	35.38
	10×10 <sup>-4</sup>	0.013	34.33
	50×10 <sup>-4</sup>	0.022	28.75
	100×10 <sup>-4</sup>	0.036	23.31
ロ ジ ン (515.9)	5×10 <sup>-4</sup>	0.043	38.10
	10×10 <sup>-4</sup>	0.077	36.53
	50×10 <sup>-4</sup>	0.346	35.10
	100×10 <sup>-4</sup>	0.663	30.04
グ リ セ リ ン (92.08)	5×10 <sup>-4</sup>	0.002	38.15
	10×10 <sup>-4</sup>	0.002	38.15
	50×10 <sup>-4</sup>	0.002	38.15
	100×10 <sup>-4</sup>	0.007	38.15

注：グリセリン以外の分子量は融点降下法により測定した平均分子量である。

アルデヒドは酸化されているとみえて、酸価は増加している。けっきょく油の酸化生成物と考えられる極性物質と似たものを単独に油に加えても、パルミチン酸以外はほとんど界面張力を下げないのである。おそらく油分子の第一次酸化物である過酸化物が界面張力を下げるのではないかと思われたが、添加すべき適当な過酸化物が手もとになかった。

### 3.3 油性ワニス成分の影響

ワニスを添加すると油の水に対する界面張力が下がることは図3.1より明らかであるが、さらにワニス成分中の何が界面張力を下げるかを実験してみた。結果は表3.2に示す。桐油、アマニ油はほとんど界面張力を下げない。しかしに酸化アマニ油（ボイル油と称せられるもの）はいちじるしく界面張力を低下し、その割に酸価を増加しない。これよりも高分子量の過酸化物が界面張力を下げるのではないかという推論にみちびく。エステルガムはやや界面張力の低下を来すが、その成分であるロジン、グリセリンのおのものは界面張力をあまり下げない。おそらくエステルガムを作る際に高分子量の過酸化物が生ずるのではないかと思う。この実験でグリセリン以外はきまったく分子量をもたないので融点降下法で平均分子量をだし、これをもととして油への添加量をきめた。

以上の結果より油の酸化物やワニス成分の極性物質がすべて界面張力の低下をもたらすとするのはすこぶる疑わしいと思われる。

### 3.4 接着紙の影響

変圧器が窒素封入となり外気からする油の劣化を極力おさえるようになってから、変圧器の内部材料からくる油の汚染がきわめて明らかとなってきた。このため変圧器内に使用するワニスをできるだけ少なくするため、当社では数年前からコイルにワニスを含浸して固めること

表 3.3 接着紙の絶縁油に及ぼす影響

試 料	耐油試験後の油の性質			
	酸 値	界面張力	$\tan \delta \% (50^\circ)$	抵 抗 (50°) (Ωcm)
油のみ	0.084	45.33	0.34	$15.9 \times 10^{12}$
油+接着紙A	0.107	20.00	0.43	5.95
〃 B	0.009	41.68	0.38	12.4
〃 C	0.013	25.01	1.21	0.83
〃 D	0.059	30.22	0.45	6.01

接着紙 14×18 cm 両面塗 5 枚

耐油試験 密封容器中に油 500 cc を接接着紙を入れ 100°C, 45 時間加熱。

表 3.4 鎌止ワニスの絶縁油に及ぼす影響

試 料	耐油試験後の油の性質			
	酸 値	界面張力	$\tan \delta \% (50^\circ)$	抵 抗 (50°) (Ωcm)
油のみ	0.028	30.08	0.95	$2.25 \times 10^{12}$
油+鎌止ワニスA	0.095	22.86	0.94	1.70
〃 B	0.081	24.89	0.57	3.30
〃 C	0.084	23.87	0.75	2.55
〃 D	0.084	23.87	0.75	1.79
〃 E	0.038	31.26	0.50	3.74

鎌止ワニス 7.5×10 cm の端片に調面塗 5 枚

耐油試験 表3.3と同じ。

をやめ、接着紙でコイル絶縁紙をとめることが行われている。これにより変圧器内に使用するワニスはいちじるしく減ったが、その際接着紙に用いる接着ワニスも油に影響を与えないものが望まれ、各種の接着紙の耐油試験が行われた。その試験の一例を表3.3に示す。これは密閉容器中に油 500 cc を入れ、これに一定量の接着紙を入れ、100°C で 45 時間加熱した。油の劣化の目安としては酸価、界面張力、固有抵抗、 $\tan \delta$  が測定され、同様な条件で油のみ加熱した試料と比較した。油に及ぼす接着紙の影響はその種類によって異なり、これらの試験によって適当な接着紙をえらぶことができる。

### 3.5 鎌止ワニスの影響

同様な試験が変圧器タンクの内面の鎌止塗料についても行われた。その一例を表3.4に示す。試験すべき塗料を金属片に塗り上述の方法と同様に試験したものである。試料は油性ワニスをはじめ各種の合成樹脂塗料について行ったが、油に対する影響にはかなりの差がある。この場合は耐油性のほか、防錆能、作業性なども考慮に入れなければならない。鎌止ワニスは油量に対し使用量は少ないので、変圧器内に使用するワニスはすべて慎重に選択することが必要であろう。

### 3.6 コアワニス焼付条件の影響

コアにワニスを焼付けて絶縁膜を作ることはしだいに行われなくなる傾向にあるが、ワニスを使用する場合でもその焼付条件により油に及ぼす影響が異なることがわかった。その一例を表3.5に示す。試験方法は上述の方法と同様である。試験時間はいろいろかえて実験した。普通にワニスを焼付けたコア板を含む油は試験時間の増加とともに界面張力を低下していくが、高温でワニスを焼付けた板を含む油の界面張力は低下していない。もちろんあまり高温すぎてワニス膜が炭化してしまってはい

表 3.5 コアワニス焼付条件の影響

試 料	耐油試験時間(h)	耐油試験後の油の性質			
		酸 価	界面張力	$\tan \delta^{\circ\circ}$ (50°)	抵抗(50°)
油のみ	10	0.019	34.07	—	—
	30	0.010	34.48	0.38	$3.74 \times 10^{12}$
	45	0.017	36.68	0.53	2.94
油+普通焼付板	10	0.018	32.93	—	—
	30	0.035	27.03	0.38	$3.3 \times 10^{12}$
	45	0.028	25.96	0.45	2.74
油+過剰焼付板	10	0.014	36.28	—	—
	30	0.020	35.58	1.51	$1.74 \times 10^{12}$
	45	0.026	35.57	0.64	2.35

ワニス板 7% 10cm。両面塗り 5 枚、耐油試験 表 3.3 と同じ

表 3.6 試作過剰精製油の性質

試 料	過剰精製油 A	過剰精製油 B
比 重 (15°C)	0.885	0.876
酸 価	0.003	0.004
界 面 張 力 (dyne/cm)	52.8	51.1
抵 抗 (50°) (Ω cm)	$267 \times 10^{12}$	$310 \times 10^{12}$
$\tan \delta^{\circ\circ}$ (50°)	0.04	0.04
J I S 安定度 { 酸 価 スラッジ % }	0.726 0.091	0.611 0.027
ア ニ リ ン 点 (°C)	73	79
環 分 析 { 芳 香 炭 (%) ナフタゲン (%) ペラゴイジ (%) }	12.5 36.5 51.0	8.0 40.5 51.5

けない。

### 3.7 油の種類のワニス溶解に及ぼす影響

以上一定の油に対するワニス溶解の影響をみたのであるが、ワニス溶解は油の種類によって異なるかも知れない。一般に油の精製が進むと油中の芳香族成分は減少していくから、油のワニス溶解力が減少することが考えられる。そこで絶縁油製造会社に過剰に精製した油を試作させて市販の油と比較してみた。過剰精製油は精製度を異にする 2 種の油を得た。油の環分析、その他の性質は表 3.6 に示す。精製が進むにしたがって比重は下がり、アニリン点は上る。抵抗と  $\tan \delta$  はよくなっているが、これは油成分の変化によるものより試作油がとくに精製されているためであろう。安定度試験の結果はスラッジは少ないと酸価は高くなる。油の環分析の結果は芳香族炭素の数がしだいに減っていく。市販油の芳香族炭素の数は 17~19% ぐらいのものが多い。

これらの油を用いてワニスを焼付けたコア板の耐油試験を行った結果が表 3.7 である。この結果を見ると普通にワニスを焼付けた板の場合はいずれも油の界面張力が下がって差がみとめられない。過剰焼付板の場合はどの油も界面張力が下がっていない。焼付けたワニス膜に対する油の溶解力は油の精製度によって差はないようである。

### 3.8 プレスボード接着剤の影響

その他変圧器内にはプレスボードを接着する接着剤がある。これは普通水溶性の接着剤が使用されるが、これを油に入れて同様な試験を行ってみた。結果は表 3.8 に示す。この結果より水溶性の接着剤はまず油に影響を与えないといってよい。プレスボード自身も油に入れて試験してみたが影響はなかった。あい色に着色したプレス

表 3.7 油の種類のワニス溶解に及ぼす影響

油の種類	試 料	耐油試験後の油の性質			
		酸 価	界面張力	$\tan \delta^{\circ\circ}$ (50°)	抵抗(50°) (Ω cm)
市販 絶縁油	油のみ	0.010	34.48	0.38	$3.74 \times 10^{12}$
	油+普通焼付板	0.035	27.03	0.38	3.3
	油+過剰焼付板	0.020	35.58	1.51	1.74
過剰 精製油 A	油のみ	0.019	36.20	0.10	$52 \times 10^{12}$
	油+普通焼付板	0.020	28.95	0.11	34.6
	油+過剰焼付板	0.014	36.20	0.09	72.0
過剰 精製油 B	油のみ	0.020	34.76	0.09	$72.0 \times 10^{12}$
	油+普通焼付板	0.020	26.66	0.09	66.5
	油+過剰焼付板	0.016	34.76	0.08	97.0

耐油試験は表 3.5 と同じであるが時間は 30 時間である

表 3.8 水溶性接着剤の絶縁油に及ぼす影響

試 料	耐油試験後の油の性質			
	酸 価	界面張力	$\tan \delta^{\circ\circ}$ (50°)	抵抗(50°) (Ω cm)
油のみ	0.030	38.71	0.44	$2.26 \times 10^{12}$
油+水溶性接着剤 A	0.022	38.71	0.49	2.21
油+水溶性接着剤 B	0.022	38.71	0.53	2.40

耐油試験は表 3.3 と同じ

ボードを使用すると油がわずかに着色することがあるが油の性質には影響しない。

## 5. む す び

酸化以外に絶縁油の性質に影響を及ぼすものとして、紫外線とワニス溶解の油に及ぼす影響が実験された。

紫外線の影響は紫外線吸収ガラスを用いることによりいく分防げるが、紫外線の油に対する作用は典型的な光酸化反応であって、油上に酸素がない場合は紫外線に照射されても油は劣化しない。

ワニスが油に溶解すると油の性質が若干変化するが、油のその後の劣化をいちじるしく促進するようには見えない。小量のワニスの溶解により変化のいちじるしいのは油の水に対する界面張力である。油の酸化生成物と考えられるものやワニスの成分を油に添加してみたが、界面張力をもっとも低下したものは酸化アマニ油であった。ワニス溶解が油に及ぼす影響はワニスの種類あるいはその焼付方法によって差があるが、油の焼付ワニス溶解力は油の精製度によってあまり変わらない。また水溶性の接着剤は油に影響を与えないかった。

当社においても、変圧器内におけるワニスの使用はてきるだけ少なくしようとする傾向にあり、またワニスのみならず変圧器内に使用される材料はすべて油に影響を与えないものを使用することにつねに慎重な注意がはらわれている。

終りにこの研究にご協力を賜わった研究所および伊丹製作所工作部の関係者各位に深く感謝する次第である。

## 参 考 文 献

- A. Bondi: Lubricating Oil p. 190.
- T. H. Chisholm: CIGRE Report 104 (1954).
- E. D. Treanor, E. L. Raab: AIEE TP. 50-165.
- W. W. Satterlee: AIEE TP. 52-88.
- F. J. Vogel, C. C. Petersen, L. W. Matsch: AIEE TP. 51-4.

# 電気絶縁塗料の品質管理

研究所 村山三郎\*・関口 滋\*\*

## Quality Control of Electrical Insulating Varnishes

Engineering Laboratory Saburo MURAYAMA • Shigeru SEKIGUCHI

Of varied electrical insulating materials that govern the quality of electric machinery, insulating varnishes are the one to which importance is attached because of their characteristics and frequency of application. A painstaking effort has been, then, concentrated on the production of excellent varnishes, to assure the highest quality of the apparatus. In an actual process, rigid quality control based on statistical studies applied from the reception of raw materials to the delivery of finished products. Synthetic resin the essential element is relatively homogenous, and stable, which permits the adaptation of the quality control to the production of varnishes.

### 1. まえがき

電気機器の性能に対する要求が次第に高くなるにつれて、主要構成材料の一つの電気絶縁材料について、その性能がきわめて重要視されるようになった。電気的機械的強度、物理化学的耐久性、原価低減からくる設計上の要求などである。

絶縁材料として多くの無機質、有機質材料が用いられているが、電気用材料としての実用性を考えるとその種類は制限されてくる。たとえば熱特性をとりあげると、無機物は耐熱性にすぐれているが機械的にもろく、有機物は粘り強さに富むが耐熱性に乏しく、電気絶縁性は多くの場合に熱絶縁性を伴うから、これが電気機器の性能にマイナスとなることがある。絶縁材料は導電材料や構造材料に比して、多種多様の特性が要求されるから、設計上の要求にマッチする絶縁材料が得られないこともあって、電気機器の性能は絶縁材料によって左右されといわれるゆえんである。

各種の絶縁材料のうちで、絶縁塗料はその特性においても使用頻度においても重要性が大きく、優秀な絶縁塗料の生産に努力が集中されているが、合成樹脂に関する基礎研究のめざましい進歩につれて、その技術をとりいれて塗料の性能はいちじるしく進歩し、天然品のコバール樹脂やセラック樹脂を主要材料とした塗料に比して、新たな材料の持つ新たな特性によって、絶縁塗料の用途は拡大されている。生産用材料の持つ性能上の必要条件は、向上された性能が安定することであるから、絶縁塗料においてもこの条件がみたされる必要があり、したがってその生産作業は品質管理に重点を置かなければならぬ。

天然材料はその性質に不同が多いのに反し、合成樹脂塗料の原料の合成材料は、その品質が比較的に均一性に富み安定しているから、また品質管理に関する理論的研

究や応用手法の進歩に伴って、塗料にも統計的品質管理の適用が可能になった。

原材料から製品ができるまでの作業管理の状況と、絶縁塗料を使用するときの管理方法について、当社で昨年から今年にかけて実施したおもな作業をここにとりまとめた。

### 2. 絶縁塗料の品種

ワニス類（ワニスペースを溶剤にとかした通常のワニス）、ポリエステル（無溶剤ワニス）、絶縁エナメル（顔料または染料を加えた着色ワニス）、コンパウンド、その他の特殊ワニスで、ワニス類は鉛色と黒色に大別され、おのおに加熱乾燥と自然乾燥ワニスがある。樹脂系統としては合成樹脂系と加工樹脂系に分けられるが、合成樹脂ワニスが主要部分を占めている。加工樹脂とは天然樹脂に加工して、合成樹脂に近い良性質に改造した樹脂である。コンパウンドには褐色および黒色がある。総数で120余種類が実用に供されている。

前記の各品種のうちで使用量のもっと多いのは、B種絶縁用として耐熱耐久性の良いサーモセットワニスで、これは100%レジン（100%油溶性石炭酸樹脂）または同種のものと、多塩基性酸から作られたフェノリック・アルキッドレジンワニスである。なおこのワニスをシリコン樹脂やメラミン樹脂で変性して、耐熱性をさらに改良し、完全乾燥を速くさせたワニスもある。

ポリエステルはアルキッドレジンをスチレンに溶かした無溶剤ワニスで、塗ったワニスの全部が固化して気泡のない絶縁被覆となり、高温における破壊電圧や  $\tan \delta$  にすぐれ、耐久性に富み、機械的諸特性も良い。

コンパウンドは耐熱性は乏しいが、電気的機械的性質のすぐれた価格の安い材料である。

### 3. 仕様の標準化

原材料、半製品、製品などの特性値を求め、これらを統計的に処理して品質管理を行うには、作業仕様の標準化が必要である。つきの諸仕様書が基準とされている。

- (1) 原料の購買規格
- (2) 塗料原料管理票、同管理図
- (3) 材料試験仕様書(原料、半製品および製品の試験方法)、原料検査要領書
- (4) 工作仕様書、工作指導票、塗料管理票、製造データシート(製造作業の方法とその結果)、塗料技術ノート
- (5) 製品検査要領書、製品管理図
- (6) 材料規格(製品の出荷規格)

材料の材質や製造装置の進歩につれて、前記の諸仕様書は必要に応じて改訂される。

### 4. 原材料の受け入れ

#### 4.1 受入検査

購買規格によって原材料が購入されると、その名称、ロット番号、入着年月日、納入者名、その他層別に必要な事項が塗料原料管理票に記入され、適当な方法でとられた試料とともに試験室に提出される。この試料は一品目ごとに設定された原料検査要領書および材料試験仕様書によって検査され、データは管理票に記録されるとともに、指定された主要特性はバラツキを容易に知り得るように管理図に記入される。これらの情報によって材料

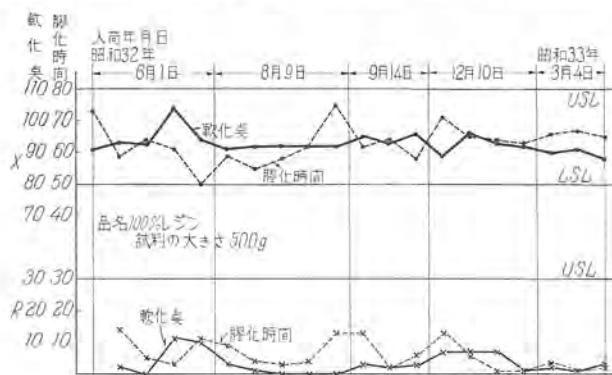


図 4.1 a. 100% レジンの管理図

Fig. 4.1 a. QC chart of 100% resin.

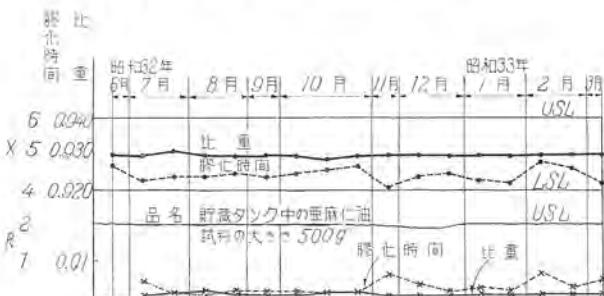


図 4.1 b. 亜麻仁油の管理図

Fig. 4.1 b. QC chart of linseed oil.

の良否が判定され、また材質の恒常性を保つための処置や、使用上の注意などが与えられる。

管理図の実例を図 4.1 a と 図 4.1 b に示した。図 4.1 a はサーモセットワニス用の 100% レジンの管理図で、図 4.1 b は地下タンクに貯蔵される亜麻仁油の経時変化を知る管理図である。

#### 4.2 全数検査

約 150 品目におよぶ原材料に対し、おのおのについて多項目の検査をすることは、検査費用が増大して製品原価が高くなる恐れがあるから、適当に定められた時期に購買規格の全項目が検査されるが、當時の原料管理の受入検査としては、製造作業や製品の性能に大きな影響を及ぼす少数の特性のみを選定し、これらの項目の検査による情報を管理の基準として、検査費用の節約をはかっている。

溶剤類をドラム缶入で購入するときに、納入者の不注意により数十のドラム缶中に 1 個または数個の異種の溶剤が混入されることがあるが、この誤りをつぎのような検査法で発見し、返品、取りかえなどの処置をとって、不良発生を未然に防ぎ得たことがある。

図 4.2 a と図 4.2 b に示す装置による比重の測定によるもので、迅速容易な方法で全数が検査されチェックされる。溶剤を吸上器でとり出し、比重計を入れてあるシリンドラに入れて比重と液温を求め、試験を終えた溶剤は下部のコックを開いてドラム缶内へ戻す。この方法によって短時間内に多数のドラム缶中の溶剤の比重を知ることができる。なおこれは比較試験であるから、溶剤の測定時の液温は記録されるが、測定前の基準温度への調整はする必要がない。



図 4.2 a. 溶剤の比重測定装置

Fig. 4.2 a. Measuring device of specific gravity of solvent.



図 4.2 b. 溶剤の比重測定

Fig. 4.2 b. Measuring of specific gravity of solvent.

## 5. 濃縮作業の管理

製造作業のうちで技術的にもっとも興味があるのは反応釜内の化学変化で、諸材料が加熱されることによって重縮合反応の進行する過程である。液状ワニスの重縮合度の位置は、原材料と最終の固化状態（機器、部品などの中で絶縁組織を形成した状態）の中間に位するから、反応釜の濃縮作業は重縮合反応の進行と、これを規定された位置で凍結させることである。（濃縮の終点といわれている）。

この終点の判定は短時間内にきめられなければならぬから、(1~2分程度) 従来は液状レジンの数滴を鉄板上に落して、引きのばして糸のひき方をみるとか、常温に冷えてからの硬さを調べてこの終点が定められていたが、このような感じにたよる方法では、製品の特性値にバラツキが大きく、使用者の要求を満足させることは困難であった。

重縮合度は粘度で評価することができるから、粘度をすみやかに測ることができれば、これによって終点を決定することができる。在來のレッドウッド粘度計、ガードナ気泡粘度計などは、反応速度に比較して測定時間が長いから、終点の決定用には使用し得ない。超音波粘度計は応答が速いが、現在は価格の点で実用に供するのは困難である。

図 5.1 と図 5.2 に示す簡易粘度盃を製作し (MH カップ)

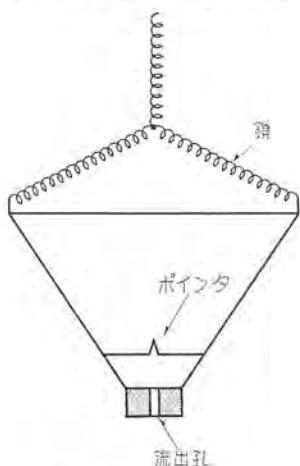


図 5.1 MH カップ

Fig. 5.1 MH cup.



図 5.2 レジンの粘度測定

Fig. 5.2 Measuring of resin viscosity.

（と称している）、これによって粘度を測定して、終点の決定を容易にしている。このカップをレジン中に上面までつけてから引き上げ、下底の穴からレジンが流れ出て、下底近くにある指針の頂点まで液面が下る時間を測定し、この時間（秒数）で粘度を表示する。

## 6. 製造工程の記録

### 6.1 塗料管理票

塗料の名称、製造年月日、製造装置の番号、1 ロットの大きさ、各材料の仕込量、でき高、担当者名、その他層別に必要な事項および検査結果が記入される。塗料原料管理票とともにカード式になっている。

### 6.2 製造データシート

反応温度と時間、粘度の上昇状況、その他の特性値が表示または図示される。

### 6.3 工作仕様書、工作指導票、技術ノート

工作仕様書および工作指導票に基づいて製造作業が行われる。工作指導票は試作データを参考にして作製された詳細な指示書である。材料の変更や品質改善などで工作法が変更されるときは、その経過、目的、変更内容、結果などが技術ノートとして記録に残される。

## 7. 製品の管理

製造直後のワニス、貯蔵タンク内にあるもの、容器につめられて出荷を待つものなどについて、製品、半製品などの名称を与えるとすると、それらの分類と定義が問題になるが、現場の作業では区分しなくとも混乱を生ずることはないから、ここでは便宜上すべてを含めて製品と称することにする。

製造されたワニスからとられた試料は、一品ごとに定められた製品検査要領書によって試験され、材料規格に定められた規定に合格しているか否かが調べられる。不合格品については、溶剤を追加するような簡単な手直し後に再試験で合格することがあるが、手直し不能のものは廃棄の処置がとられる。

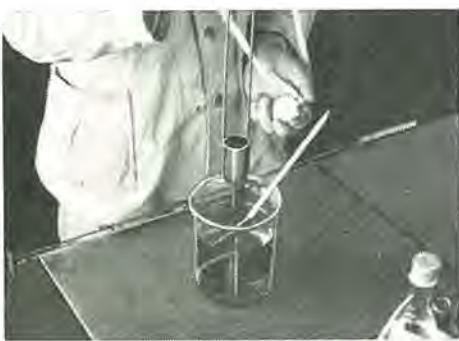
製品 120 余種類のうち、製造頻度が多く、技術的にも細心の注意を要する品種の数種類を選び出し、これらについて掲示用の一点管理図を作製し、作業場内に掲示して作業担当者の注意を喚起し、製品品質の安定化に努力している。

不良品に関しては、品質情報として製品の名称、不良品の数量、不良の種類、損失金額を記入し、毎月月末に製造量と廃却量、不良率などを集計して一覧表とし、色ずりの笑顔、泣顔のカードをそえて作業場内に掲示している。出荷後の取扱不良により変質することもあるから、これを確認するため控え見本を 6 ヶ月間保存している。

管理図の限界線については、製造の約 60 ロットごとにヒストグラムを作成し、3σ の範囲を算出して、材料規格とにらみあわせて上下限を決定し、必要を認めたときは改訂される。マイカテープ、マイカラッパなどの接着



a. デムラカップ



b. ザーンカップ



c. B 計粘度計

図 7.1 ワニスの粘度測定

Fig. 7.1 Measuring of viscosity of varnish.

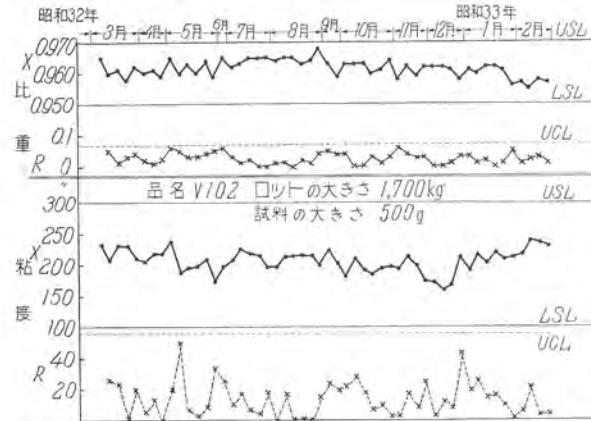


図 7.2 サーモセットワニス V102 の比重と粘度の管理図

Fig. 7.2 QC chart of specific gravity and viscosity of the thermoset varnish V 102.

品名 V102. ロットの大きさ 1,700kg. 試料の大きさ 500g.

用のマイカボンドは、マイカ製品の性能上より比重、粘度、不揮発分、膠化時間などが重視されるが、一例として合成樹脂系マイカボンドの膠化時間について、管理限

区画区分	区画代表値	Z	度数																										f	fx	fx'
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25				
+10	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	-250	+				
+9	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90	99	108	117	125	134	143	152	161	170	179	188	197	206	215	224	233	+				
+8	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104	112	120	128	136	144	152	160	168	176	184	192	200	208	+				
+7	7	14	21	29	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	+				
+6	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	66	72	78	83	89	96	102	108	114	120	125	132	139	144	150	157	+				
+5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	+				
45-49	4	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60	63	66	69	72	75	1+4=16				
40-44	3	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90	99	108	117	126	135	143	152	161	170	180	189	198	207	215	225	+				
35-39	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	+				
30-34	1	4	7	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	5+5=5				
25-29	27	0																									0	0	0		
20-24	-1																										0	0	0		
15-19	-2																										7-7=7				
10-14	-3																										3-6=12				
-4	-4	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90	99	108	117	126	135	144	153	162	171	180	189	198	207	216	225	234	-			
-5	-5	19	38	57	76	95	114	133	152	171	190	209	228	247	266	285	304	323	342	361	380	399	418	437	456	475	494	513	532	551	-
-6	-6	21	42	63	84	105	126	145	166	187	208	229	250	271	292	313	334	355	376	397	418	439	458	477	496	515	534	553	-		
-7	-7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91	98	105	112	119	126	133	140	147	154	161	168	175	182	190	197	-		
-8	-8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104	112	120	128	136	144	152	160	168	176	184	192	200	208	216	-			
-9	-9	18	27	36	45	54	63	72	81	90	99	108	117	126	135	144	153	162	171	180	189	198	207	216	225	234	-				
-10	-10	19	26	39	46	53	60	67	74	81	88	95	103	110	118	125	133	140	148	156	164	172	180	188	196	204	212	-			

図 7.3 マイカボンドの管理限界

Fig. 7.3 Control limit of mica bond.

品名マイカボンド、ロットの大きさ 35 kg. 試料の大きさ 500 g, 作成 33 年 3 月 1 日、昭和 32 年中に製造した本ボンドの膠化時間データにより control limit を算出する。

$$\bar{x}=25.7 \quad UCL=40.6=41 \\ 3S=15.9 \quad \bar{x}=25.7=26 \\ LCL=9.8=10$$

界線の算出の実例を図 7.3 に示した。

## 8. 製造設備

電気機器の製作がオートメーション化されるにつれて、ワニスは特性値のバラツキの少ないものが要求され、管理限界は次第に圧縮される傾向にある。原料面からみて天然品が均質性に富む合成品に変り、安定した製品の製造が比較的容易になるとの相まって、製造装置は煮沸釜が在来の直火加熱式から、媒体油による間接加熱方式に変ったため、レジンの温度調節が容易になり、局部加熱がなく、火災の危険もなく、したがってキシロールリフラックスによる反応の促進、溶剤注入によるカットや急冷ができるようになって、製品の品質は安定化してきた。沪過能率の良い円筒形加圧沪過器、ポリエステル用真空式ねり機などの新設備も設置され、良質のワニスを製造しうるようになった。

## 9. 缶詰と出荷

### 9.1 容器

普通ドラム缶 (200 l), ステンレス製ドラム缶 (200 l, ポリエステル用), 小形ドラム缶 (70 l) および石油缶を主とし、必要に応じて 1~4 l 丸缶、広口ガラス瓶 (600 cc) などが使用される。各工場から返却された普通ドラム缶および小形ドラム缶の空缶は、検査して良否を区分し、良品はアルカリ洗浄と溶剤洗浄後に再使用される。

ステンレス製ドラム缶はポリエステル専用で、アルカリ洗浄を必要とするような汚れを生じないように注意して保管され、洗浄はスチレンだけで洗われる。ポリエステル専用のステンレス製小缶もある。なお輸送は必要を認めたときは冷凍車によるなど、普通のワニスとは取扱

$$W=\bar{x}-0.32 \quad C-W^2=1.76 \quad \bar{x}=y_0-W, d=27-1.3 \\ W=0.11 \quad C=4-1.87 \quad S_z-C-W^2=1.37 \quad S-S_z, d=5.3$$

計 n T P  
31-10 58  
(試料平均値)  
(試料標準偏差)

いの異なるところがある。

## 9.2 いれ目

石油缶詰の製品は倉庫に集積され、そのいれ目重量は毎月1回抜取検査でチェックされ、標示数量との誤差が管理される。

図9.1はその検査の実施例である。在庫品中から40個の試料がランダムに抜きとられて検査される。標示との誤差は最低-2.5%，最高+5%で、誤差は正規分布をするものとして計算すると、 $3\sigma$ の範囲は-2.87～+5.65%となり、その中心値は+1.4%で、大部分は標示以上のいれ目である。

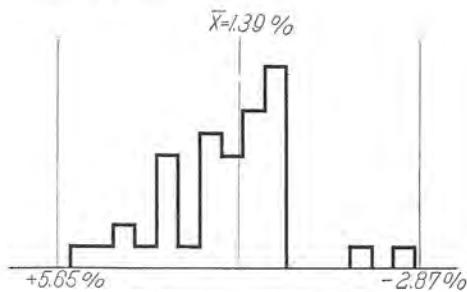


図9.1 石油缶詰の製品いれ目

Fig. 9.1 Weight in 5 gallon can.

風袋となる石油缶についても毎月1回検査し、ヒストグラムを作成して風袋重量を管理している。

図9.2はその検査の実施例である。入着品300個から48個をランダムに抜きとり、その重量を求めて $3\sigma$ の範囲を計算すると、バラツキは最低1.192 kg、最高1.237 kgである。風袋を一律に1.2 kgとしてワニスを入れると、標示数量より多いのは問題外として、足りない場合は最高37 gのことがあり得るが、これは16 kg入の場合には-0.2%できわめて少量であり、また前述の総重量検査からも問題にならないと考えられる。

計量用の台秤の検査は、3ヵ月ごとに標準重りを用いてその精度が調べられ調整される。

## 9.3 塗装とマーク入れ

ドラム缶の天板は白エナメルを塗装した後、ワニスの

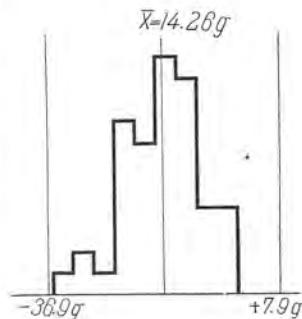


図9.2 石油缶の重量  
Fig. 9.2 Weight of 5 gallon can.

品名	V-101	V-102	V-103	V-201	V-301	V-401
色別	青	黒	赤	青	赤	黄
	□	□	□	□	□	□
	□	□	□	□	□	□
	□	□	□	□	□	□

図9.3 ドラム缶の側面のマーク

Fig. 9.3 Mark of drum.



図9.4 ドラム缶のマーク入れ  
Fig. 9.4 Marking of drum.



図9.5 製品容器の外観  
Fig. 9.5 Appearance of vessels.

名称、入目、製造年月日と製造者名が記入される。側面と底面は規定色に素地を塗装した後、側面中央部にたてのすじが記入され、素地の色と、すじの色と数とはワニスの品種によってきめられている。天板の文字は近づいて見なければ読みないが、側面のマークは遠くから一目してわかるから、ワニスの品種が容易に判別されて便利である。

石油缶は印刷缶で、側面に材料規格に指定された諸事項が記入される。

## 10. 使用中のワニスの調整

使用者の含浸タンクまたは貯蔵タンク内にあるワニスは、塗付、含浸作業に繰り返し使用される間に、ワニスの品質は少しずつ変ってゆくから、ついに標準の状態にあるように調整しなければならない。なおここにいうワニスとは溶剤を含むワニスで、ポリエステル（無溶剤ワニス）の管理方法は少し複雑である。

### 10.1 ワニスの物理化学的変化

ワニスを塗って乾かすと固化して絶縁組織を作るが、化学的に説明すると分子の重合度の小さい液状のワニスが、重合度の高い安定な高分子化合物になることである。この化学変化はタンク内にある間にも徐々にではあるが進行し、ワニスは少しずつ粘くなってゆく。予備乾燥直後の熱いコイルをつけたときに液温が上り、この温度上昇が粘度の上昇（重合度があがる）を促進することもある。またタンクのふたを開放したときに溶剤が蒸発し去り、濃度は次第に濃くなっていく傾向もある。

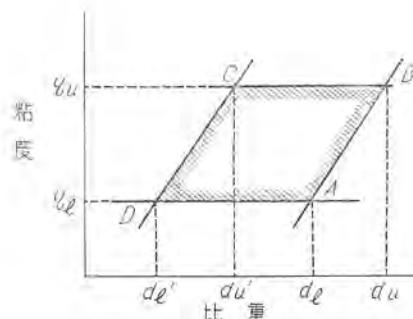


図 10.1 粘度と比重の使用範囲

Fig. 10.1 Viscosity-specific gravity chart.

粘度 度	新ワニス		
	比重	粘度	不揮発分
0.875	47.2	41.6	
0.885	70.8	43.4	

月	日	1-15	1-17	1-18	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	2-1	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
調定	温度	14	20	22	22.5	17	20	23	21	21	24.5	25	21.5	24.5	23	25	23	25.5	24	30	28
修正	比重	.920	.920	.918	.920	.921	.919	.917	.923	.920	.920	.919	.920	.915	.921	.915	.922	.914	.920	.910	.918
前	粘度	112	97	93	107	120	88	94	110	89	85	77	95	62	98	67	103	59	80	44	71
校正	比重	.912	.917	.916	.918	.915	.916	.916	.920	.917	.920	.919	.918	.915	.919	.915	.921	.914	.919	.914	.920
後	粘度	71	78	82	96	86	70	86	92	74	84	77	80	61	90	67	95	60	77	55	81
調定	温度	19.5	21	21	16.5	—	21.5	19.5	19.5	23	24	21	21.5	21	23	21.5	21	23	26.5	—	—
修正	比重	.918	.914	.912	.912	.913	—	.912	.911	.915	.914	.915	.913	—	.913	.914	.912	.912	.914	.912	.912
前	粘度	100	83	74	73	82	—	67	64	80	67	64	62	64	62	64	63	54	54	52	—
校正	比重	.910	.910	.909	.909	.907	—	.910	.908	.911	.913	.914	.910	—	.910	.911	.911	.911	.911	.913	—
後	粘度	63	65	62	60	58	—	57	50	62	62	52	55	55	53	53	50	50	55	56.2	—
不揮発分	56.8	—	—	—	54.5	—	55.2	—	56.2	—	57.4	—	57.4	—	57.4	—	57.4	—	56.2	—	—
ワニス量 (l)	10.3	10.3	10.4	—	10.5	10.2	10.3	—	10.1	10.3	10.0	—	10.1	10.3	10.0	—	10.1	10.4	10.1	—	—
添加シナ (g)	165	170	290	380	380	0	360	570	190	320	200	410	460	0	510	0	430	0	350	—	—

## 10.2 管理の方法

ワニスの被塗物への付着量は主としてその粘度と不揮発分によってきまるから、これらを規定の範囲内に調整しておけば、コイルなどのワニス付着量を一定にすることができる。粘度の低いワニスはしみこみやすく、塗りやすいが、低すぎるとたらしのときに流れ落ち、また不揮発分は多いほど処理回数が少なくてすむが、多すぎると粘度が高く、塗りにくいから、濃度にもある限界がある。

調整をするにはまず特性値を求めなければならない。粘度の測定は比較的容易にできるから、現場でチェックする方法として採用されるが、不揮発分の測定は数時間が必要とするから、常時の現場の試験法としては不適当

新ワニス	比重	粘度	不揮発分
	0.908	49.5	55.
	0.916	73.5	55.5

月	日	1-15	1-17	1-18	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	2-1	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
調定	温度	13.5	24	28	24.5	17.5	21	23	22	21.5	24	25	21	25	23	26	22.5	25	23	30	28
修正	比重	.884	.882	.885	.870	.867	.865	.875	.867	.862	.863	.862	.859	.863	.858	.860	.852	.856	.850	.861	—
前	粘度	.99	104	193	287	134	121	121	310	207	127	141	143	106	173	127	159	73	113	62	204
校正	比重	.876	.881	.884	.865	.865	.864	.873	.865	.861	.863	.859	.859	.862	.859	.858	.852	.855	.854	.863	—
後	粘度	60	100	226	256	98	100	110	—	122	141	123	106	—	132	143	73	105	78	232	—
調定	温度	—	21	25	20	17	20	21	18	18	22	23.5	20	23	21	24	20	24.5	21.5	29	25.5
修正	比重	—	.876	.870	.861	.863	.862	.859	.858	.857	.859	.855	.854	.851	.855	.852	.849	.849	.851	.849	.850
前	粘度	—	82	65	66	84	81	75	81	83	69	68	77	60	82	67	66	54	74	54	65
校正	比重	—	.874	.870	.857	.857	.858	.856	.855	.853	.854	.851	.850	.852	.851	.846	.849	.849	.852	.851	—
後	粘度	—	68	65	52	60	65	63	61	62	61	64	62	55	63	65	53	53	64	65	66
不揮発分	43.3	—	—	—	40	—	44.6	—	—	59.1	—	—	39.3	—	—	—	38.5	—	—	—	—
ワニス量 (l)	9.8	10	10.3	—	10.8	10.7	10.8	—	11.1	11.2	10.9	—	11.3	11.0	11.1	—	11.4	11.3	11.1	—	—
添加シナ (g)	330	740	1330	400	390	530	1220	900	600	700	600	580	660	670	890	330	410	200	1020	—	—

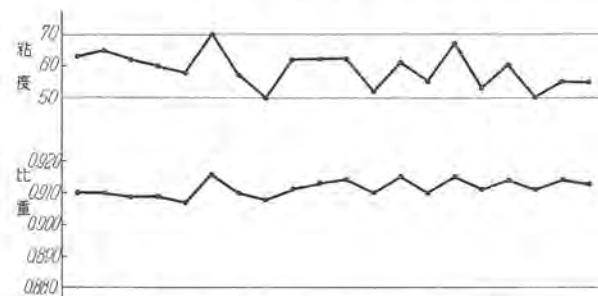


図 10.2 a. サーモセットワニスの管理図

Fig. 10.2 a. QC chart of thermoset varnish.

タック No. B 1. 品名: サーモセッタリニス

管理特性 比重, 粘度. 測定器 D.C. #1-21.

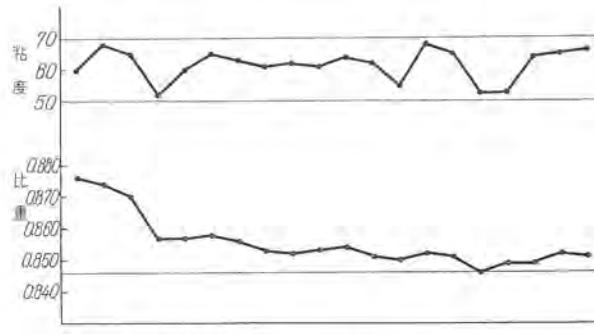


図 10.2 b. 加工樹脂ワニスの管理図

Fig. 10.2 b. QC chart of oleoresinous varnish.

タック No. A 1. 品名: 加工樹脂ワニス

管理特性 比重, 粘度. 測定器 D.C. #1-21.

である。比重は短時間内に測定ができる、その数値は不揮発分に比例するから、感度の少し鈍いのが欠点であるが、不揮発分の代用の特性値となしうる。

比重も粘度も測定時の液温によって変るから、基準の温度を指定しておかなければならない。液温をその温度に調整してから測定するか、あるいは多くのワニスが 25°C 付近では、液温 1°C ごとに 0.0007 ずつ上下することが認められているから、任意の温度で測定してから、この係数で基準温度の数値に換算してもよい。粘度の換算については、ワニスの種類や稀釀剤の添加量によって係数が異なるから、換算をするにはあらかじめ実験的に両者の関係を明らかにしなければならない。

あるワニスの使用基準の粘度範囲（標準温度）が最高  $\eta_u$  から最低  $\eta_l$  までとし、 $\eta_u$  の比重は最高  $d_u$  から最低  $d_l'$  まで、 $\eta_l$  はそれぞれ  $d_l$  から  $d_l'$  までとすると、図 10.1 に示す ABCD の限界がきめられる。四辺形 ABCD 内にあるワニスは使用して良い状態にある。この外にあるものは、粘度が基準より高すぎたり、低すぎたり、あるいは粘度は規定内にあっても、比重が高すぎたり、低すぎる場合である。いずれの場合も使用に適しない。

いから、ABCD 内にはいるように原液を追加するか、稀釀剤でうすめなければならない。

ゲル化（重合が進んで溶剤に溶けなくなり、分離凝固する）に近づいたものは、稀釀剤を追加して粘度を規定まで下げる、不揮発分は規定以下に下り調整ができないから、このような状態のワニスは廃棄しなければならない。ただしコイルなどを出し入れするときに混入したごみのために、粘度の測定値が高くなることがあるから、このようなときは済過精製してから再測定し、調整するか廃棄するかをきめなければならない。

図 10.2 a と b は実験室的的小規模の実施例である。合成樹脂系サーモセッタワニスに比し、加工樹脂系ワニスは粘度を調整後の比重の変化が少し大きく、サーモセッタワニスの方が安定性に富むことが認められる。使用現場ではこのような管理図を作製して、基準の状態にあるワニスを使用すべきである。

## 11. む す び

以上に述べたような管理方法で製品の一定品質を保持している。

(1) ワニスの品種は 120 余種類で多種多様であるが、基礎となるワニスは数十種類で、その他はこれから分れでたものである。

(2) 標準化された作業仕様書によって品質が管理される。

(3) 試験に関連してつきのことが考えられる。

a. 材料の受入試験、製造工程中の試験および製品の出荷試験の間には、相互に密接な有機的つながりがあるから、この関連性を考えて試験項目を選定しなければならない。

b. 化学反応の過程の試験でその進行状況を知り、これをコントロールすることによって良品を作り得ることがあるが、このような場合は出荷試験は簡単で良い。

c. 使用者にとって必要な特性値で、製造最終工程の前段階でなければ求められないものもある。

d. 全数検査の試験方法は簡便でなければならない。

(4) レジン濃縮の終点の決定は、MH カップによる粘度の測定によっておこない、好結果が得られている。

その他、製造工程の記録、製品について管理図の作成と利用法、製造設備の概要、缶詰と出荷について述べ、なおワニスが使用者の手に渡ってからの品質保持について、その必要性と実験例により管理方法を説明した。

当社の電気機器は自製の絶縁ワニスによって処理されているが、サーモセッタワニスの普遍化により電気機器の耐熱性は全般的に向上し、コイルのポリエスチル樹脂処理により大型発電機の高温特性は改善され、なお小形の計器用変流器、変圧器にも適用されて、その耐久性を向上させることができた。

絶縁塗料の技術水準の向上について、電気製品の需要者各位の深いご理解とご支援を感謝し、なお今後とも一層のご指導をお願いする次第である。

## ===== 最近における当社の社外寄稿一覧 =====

原稿送付月日	掲載誌名	題名	執筆者	所属
2月 10 日	広島通商局公益時報	主変圧器	田村良平	伊丹
2月 11 日	"	起動用変圧器	萩野脩	"
2月 11 日	"	所内用変圧器	南角英男	"
2月 11 日	"	乾式変圧器	島裕史	"
2月 11 日	"	H 形断路器	小橋利雄	"
2月 11 日	"	油入遮断器	龜山三平	"
2月 11 日	"	離相母線	岡田昌治	"
2月 11 日	"	爆発防止装置付避雷器	平田康夫	"
2月 11 日	溶接学会誌 2月号	18.8 ステンレス鋼の溶接におよぼすバウタカットの影響	石原克己・岩佐実	研究所
2月 11 日	放送技術	三菱電機製 FM/AM 放送受信機	藤田恒雄	無線機
2月 11 日	電気商品	パラメトロンの将来	磯崎真	"
2月 20 日	オートメーション	水分計と自動制御	大鳥羽幸太郎	"
2月 22 日	「オートメーション計測要覧」電気学会誌	水銀電極における微少放電の発生および陰極輝点への発展	岡田武夫	研究所
2月 26 日	日本機械学会誌	エレベータ・エスカレーターの展望	木村武夫	本名古屋
2月 28 日	電気工学年報	直流機	杉山昌司	大名古屋
3月 1 日	照明学会誌	偏光板の光学と応用	依田巧	船屋
3月 3 日	電気工学年報	エレベータ	宮城晃	大名古屋
3月 6 日	電気四学会連合大会シンボジウム	加圧水型原子炉	横須賀正寿	研究所
3月 10 日	講談社学童図鑑	モーター	関野博	名古屋
3月 10 日	電気公論	電力用変圧器の保護装置	村上由・鷗裕史	伊丹
3月 11 日	電気工学年報	電動力応用部門のうち工作機械関係	奥島欽伍	古屋
3月 13 日	原動車、電気グレープ資料	燃料要素の電気的バーンアウトテストにおける問題点	迎久雄	丹屋社

# マイラとその Combination の特性

研究所 森田義男・坂田桂三\*

## Characteristics of Mylar and Its Combination

Engineering Laboratory Yoshio MORITA • Keizo SAKATA

There are various kinds of film materials of synthetic resin available now-a-days. Their excellent quality has won the acclaim of parties concerned are extensively used for designing electric apparatus small sized and heat resisting. The writers have made exhaustive experiments on Mylar and its combination in comparison with other film materials. The Mylar has excellent characteristics in general, but endurance breaking voltages are to be considered equal to those of varnish cloth. Deterioration by heat does not lower the breaking voltages. In comparison with Class O materials the mechanical property of Mylar, terylene was found to have the heat-resistance 35°C above them. Studies on its combination, however, have not yet brought results worthy of mention.

### 1. まえがき

最近各種の合成樹脂フィルム材料が出現し、その優秀性が喧伝されており欧米においては電気機械の小型化および耐熱性向上のためにマイラ、トリアホールがすでに実用されている。またマイラフィルムについてはすでに多くの実用結果が報告されてその特性は知悉されている感がある。<sup>(2,3)</sup> 当社でも一部種々の応用に供されており、この特性について2,3の検討を続けてきた。

この報告はこれらのフィルム材料(マイラ polyethylene terephthalate, トリアホール triacetate, Do-202 Polycarbonate)を中心としてマイラについてはその Combination とともに一般的な特性、電気的、物理化学的な2,3の劣化特性、その耐熱性、などについて調査した結果を報告する。

### 2. 初期の主要特性

#### 2.1 一般特性

試験に用いたマイラ type A の各種厚さと、それらを用いた Combination の一般特性を示すと表2.1のようである。

##### (1) 引張強さと伸び

マイラのみについて述べれば、

引張強さは厚さに比してかなり大であるが、1 mil 以下のものはやや劣っている。表2.1に示した( )値 kg/mm<sup>2</sup> の比較はこれを示している。伸びについては相当大きな変化が認められ、後述のように同一厚さでも lot 別によって異なることが確かめられている。1 mil 以下の厚さ

表2.1 マイラと Combination の一般特性

No.	厚さ		測定 厚さ mm	引張強さ kg/10mm幅		伸び %		絶縁破壊 電圧 kV/sheet	破裂 強度 lb/in <sup>2</sup>	引裂 強度 16枚 重ね	備考
	マイラ (mil)	貼合材質とその厚さ		タテ	ヨコ	タテ	ヨコ				
1	0.25	—	0.0073	(10.2) (1.12)		36	0.52(7.1)	—	—	—	
2	0.5	—	0.0137	(12.5) (2.6)		62	2.26(16.5)	29	8		
3	1	—	0.0256	(13.1) (5.0)		65	2.89(11.3)	63	20		
4	2	—	0.054	(18.0) (4.6)		134	11.2(20.7)	—	—	—	
5	3	—	0.079	(14.6) (17.3)		173	14.9(18.9)	—	104		
6	5	—	0.131	(15.1)		145	16.1(12.3)	—	—	—	
7	7.5	—	0.194	(18.0)		120	—	—	—	—	
8	0.5	アスベスト	3mil	0.081	3.0 2.6	13.2	19.8	3.5	#9, #11 は Johns manville の製品		
9	1	"	3mil	0.095	4.3 4.2	8.4	12.8	7.9			
10	1	"	4mil	0.120	4.2 3.7	12.2	19.8	7.9			
11	1	"	2×4mil	0.201	4.7 4.3	8.8	14.4	9.1	#8, #10, #12, #14, #25~#32 は Irvington の 製品他は国内製品		
12	1	"	2×4mil	0.219	6.5 5.9	11.8	17.6	9.9			
13	1	特殊フィラジ	0.25mil	0.330	32.6 20.1	11 15	15	10.9			
14	1	タフタ	4mil	0.122	6.4 4.1	5.2	15.6	7.2			
15	2	タフタ	0.13mm	0.202	18.5 9.3	6 16	9.5		( ) kg/15mm 幅である		
16	3	"	"	0.228	20.2 12.0	6 17	11.2				
17	2	プレスガード	0.25mm	0.357	24.1 20.3	5 10	9.5		( ) kg/mm <sup>2</sup> kV/0.1mm を示す		
18	3	"	"	0.262	25.6 21.1	7 13	11.8				
19	2	アクリルシート	"	0.33	34. 21.5	3.8 14	9.6				
20	3	"	"	0.371	32.5 24.8	3.4 19	11.3				
21	2	ワニスベーリー	0.20mm	0.281	20.7 10.8	7 15	14.4				
22	3	"	"	0.304	21.4 13.1	6 15	16.1				
23	2	ワニスガラスクロス	0.25mm	0.367	28.5 24.9	7 6	18.1				
24	3	"	"	0.366	27.4 23.7	6 8	19.4				
25	1	"	7mil	0.222	21.8 20.5	11.3 10.3	13.6				
26	2	"	"	0.256	35.7 29.9	10 10.8	12.8				
27	1	ラグ	紙 5mil	0.169	16.0 8.5	8.6 21.6	7.4				
28	2	"	"	0.186	19.5 10.4	10 19.0	13.4				
29	2×1 mil	"	"	0.199	21.7 11.7	10.2 24.8	12.7				
30	2	"	7mil	0.231	23.8 12.3	10 20.4	13.6				
31	2×1 mil	"	10mil	0.327	40.5 19.0	12 19	15.8				
32	2	"	2×7mil	0.457	48.9 21.0	10 20	15.5				

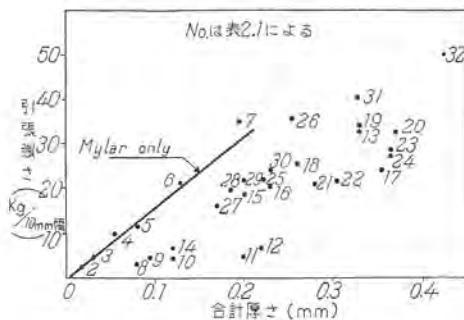


図 2.1 厚さと引張強さの関係  
Fig. 2.1 Relation between thickness and tensile strength.

については前述の引張強さとともに伸びも小さくなっている。

つぎに Combination の場合では基材に用いた紙、ガラス類がまず切断しそれによる力の不均衡のためにつづいてマイラも切断する。したがってその基材である紙、ガラス類の引張強さとなる。試みに合計厚さと切断荷重の関係を示したのが図 2.1 である。これから合計厚さと切断荷重は大体比例関係にあるが、マイラ厚さの影響は基材の強さにカバーされて明確ではない。比例関係からはずれるものに #11, #12 等のアスペスト紙の Combination がありベースマイラの強度に近くなっている。

## (2) 絶縁破壊電圧

マイラのみについて述べれば、破壊電圧はかなり高く、単位厚さ当たりでは 2 mil のものが最高である。薄手のものなかんずく 0.25 mil では、ばらつきの巾が大きく信頼できない。

Combination について合計厚さと破壊電圧の関係を示したのが図 2.2 である。比例関係にあるものとはずれるものとがあり、後者に属するもののうち意外に低いものに無処理のフィッシュ (#13 #19 #20), プレスボード (#17) 等があり、逆に高いものにラグ紙 (#28 #29 #30) がある。しかし同じラグ紙でもマイラをまん中にさん

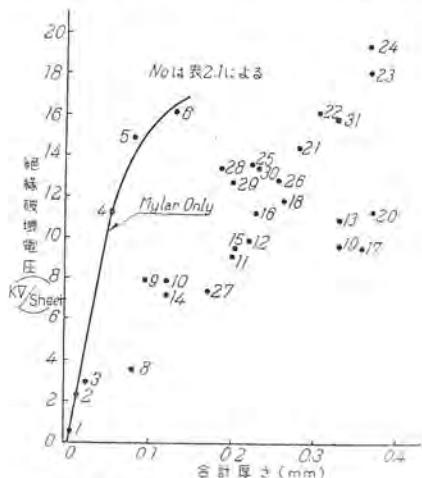


図 2.2 厚さと破壊電圧の関係  
Fig. 2.2 Relation between thickness and dielectric breakdown strength.

マイラとその Combination の特性・森田・坂田

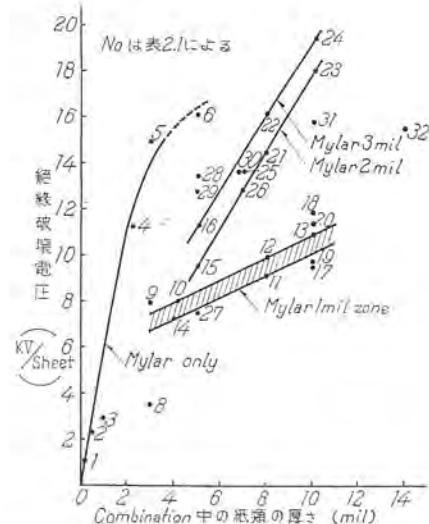


図 2.3 Combination 中の紙類の公称厚さと破壊電圧の関係  
Fig. 2.3 Relation between nominal thickness of paper and dielectric breakdown strength in combination.

だラグ紙サンドイッチ #32 のように厚手のものは低い位置にある。ワニス処理を施したワニスペーパー (#21 #22) ワニスガラスクロス (#23 #24 #25 #26) 等はこの直線関係にあるかもしくはそれ以上でありワニスの影響が考えられる。

この図 2.2 の比例関係にあるものが各種の Combination を含んでいることから、合計厚さの内基材のみの公称厚さと破壊電圧の関係を求めたのが図 2.3 である。

これから同じ基材でもマイラの厚さによりその値は左右されることがわかる。2 mil, 3 mil のマイラでは平行関係にあるが 1 mil ではその傾斜が異なっている。ここでも前述の結果と当然同様ではあるが #25 の 1 mil マイ

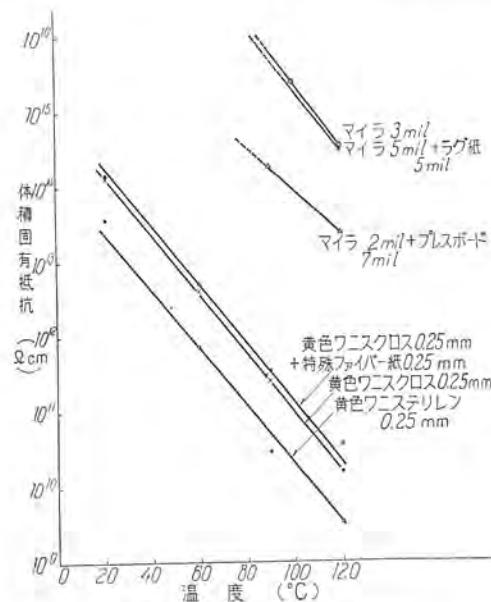


図 2.4 体積固有抵抗の温度特性  
Fig. 2.4 Temperature characteristics of volume resistivity.

ラ+7 mil ワニスガラスクロスがずばぬけて高く、#26と比べて厚さが薄いがガラスクロスの繊方が異なり（引張強さも大）ワニス量、塗布状態その他が影響をもつてることが考えられる。

### (3) 破壊強度、引裂強度

破裂強度は Ashcroft paper tester で測定したもので、マイラは相当な伸びがありクラフト紙に比べると数倍の強さをもっている。

引裂強度は Elmendorf tear tester を用いたもので8枚重ねて行い 16枚の値に換算した。クラフト紙の2倍程度、マイラ紙よりやや強く、文献などから見るとポリエチレンには遠く及ばないが、セロファンおよびアセテートフィルムの3~数倍の強度である。

## 2.2 温度特性

### (1) 体積固有抵抗の温度特性

各種の試料について体積固有抵抗の温度特性を示したのが図2.4である。銀粉を塗布した導電塗料電極を用いて測定したもので図中に示した試料の外に Do-202:<sup>(5)</sup> 0.04 mm, メリネックス: 1.5 mil, および無処理テリレンクロス 0.18 mm なども測定したがいずれも 120°Cにおいてマイラと同等かあるいはそれ以上の値であった。このようにマイラおよびその Combination は体積固有抵抗が相当高く紙類と貼合してもマイラの値にカバーされる結果となる。従来から用いられてきたワニスクロスが低い値にあり、ワニステリレンとともにワニスの影響と考えられる。

### (2) 絶縁破壊電圧の温度特性

マイラ 3 mil と比較用いた Do-202, 0.13 mm およびトリアホール TN 0.04 mm (トリアセテートフィルム) の結果を図2.5に示す。電極は 25φ, 2.5R を用いシリコン油中で行つたものでマイラ、トリアホールは温度とともに破壊電圧は若干上昇する傾向にある。Do-202 では逆に低下する。単位厚さ当たりに換算すればトリアホール、マイラ、Do-202 の順に低くなっているが

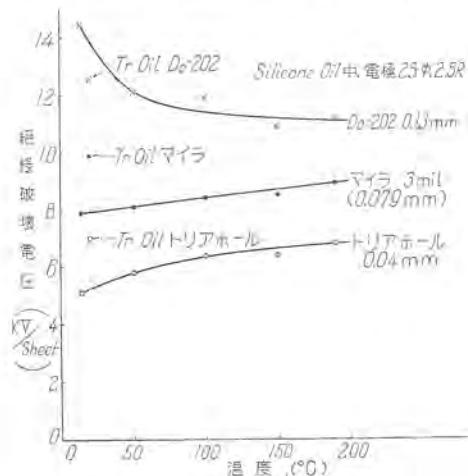


図 2.5 絶縁破壊電圧の温度特性

Fig. 2.5 Temperature characteristics of dielectric breakdown strength.

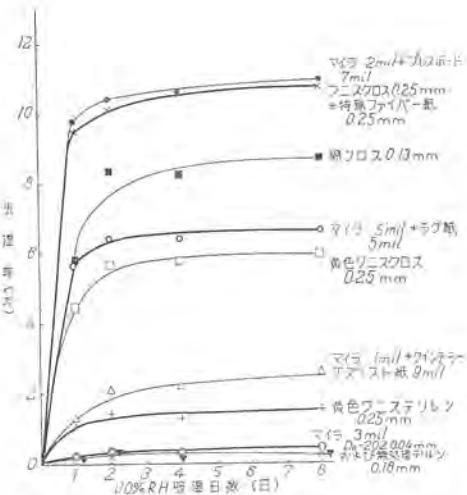


図 2.6 吸湿率の変化  
Fig. 2.6 Moisture absorption curve.

トリアホールが他の二者に比べ厚さが薄く換算値の比較には有利である。マイラ自体も比較的低い破壊値になっているがこれはシリコン油を用いた媒質効果であると考えられ、常温のみについて粘度のことなる変圧器油との比較を図中に併記した。気中においては表2.1にも示したようにさらに高い値をとっている。なお油中の測定では気泡を極力除去したことと付記しておく。

### 2.3 吸湿率および吸湿による体積固有抵抗

マイラ、Combination および 2, 3 の単体材料を用い常温、90% RH のときの吸湿率と吸湿による体積固有抵抗を測定したのが図2.6 図2.7である。

図2.6で単体であるマイラ、Do-202 およびテリレンクロスはもっとも吸湿しにくくその他の Combination,

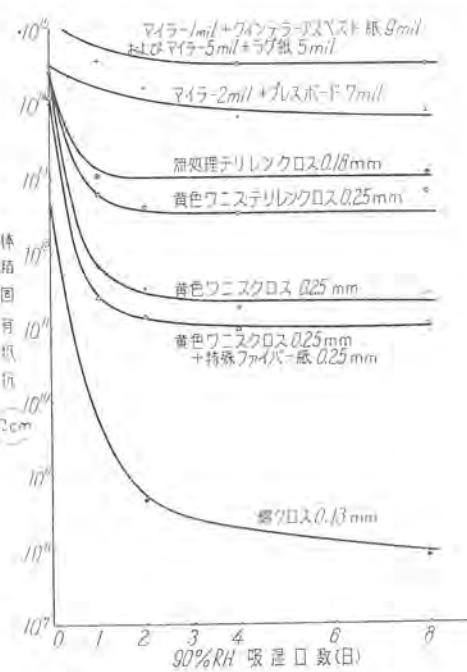


図 2.7 吸湿による体積固有抵抗  
Fig. 2.7 Change of volume resistivity by moisture absorption.

ワニスクロスなどは1~2日で飽和吸湿量に達する。Combination は紙の吸湿によって吸湿量は高くなる。テリレンはワニス処理したものの方が吸湿量が多く未硬化ワニスの吸湿が考えられる。またクインテラーアスベスト紙が意外に低いことは処理樹脂の耐湿性によるものであろう。

これら吸湿したものの体積固有抵抗はマイラ、Do-202 は  $10^{15} \Omega \text{ cm}$  以上であって低下を検出し得ず、紙類の Combination は紙が吸湿してもマイラが吸湿しないので体積固有抵抗は非常に高く  $10^{11} \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$  程度にある。無処理テリレンは  $10^{13} \Omega \text{ cm}$  で飽和をきたすがワニステリレンは吸湿量と同じくワニスの影響でいくらか低く  $10^{12} \Omega \text{ cm}$  程度である。

以上のことからマイラを用いた Combination はマイラの特性が顕著にあらわれ紙類が吸湿はするが全体としての体積固有抵抗の低下は少ない。

### 3. 2, 3 の劣化特性

#### 3.1 耐久破壊電圧特性

絶縁材料にある一定電圧を印加しておくと時間の長短

表 3.1 各種材料の耐久破壊電圧時間

試 料	印加電圧 (kV)	時間							
		1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	7.0	8.0
マイラ	1 mil	kV/mil sec	—	—	2.5 230	3.0 79	—	—	—
	2 mil	kV/mil sec	0.75 50180	1.0 12290	— 922	—	—	—	—
メリネックス	1.5 mil	kV/mil sec	1.0 15270	1.33 4420	1.67 780	2.0 706	2.67 450	3.33 90	—
	Do-202 0.04 mm	kV/mil sec	1.0 66370	1.33 35490	1.67 13500	2.0 1730	2.67 920	3.33 140	—
黄色ワニスクロス 0.25 mm	kV/mil sec	—	—	—	0.3 43530	—	0.5 4460	0.7 1020	—
	黄色ワニスクロス 0.25 mm +特殊 ファイバ紙 0.25 mm	kV/mil sec	—	—	—	—	—	>8520	590 63
マイラ 2 mil+プレ スボード 7 mil	kV/mil sec	—	—	—	0.33 1370	0.45 1160	0.56 390	—	—
	マイラ 1 mil+クイ ンテラ アスベスト 9 mil	kV/mil sec	—	—	—	0.3 650	0.4 1360	0.5 15	—

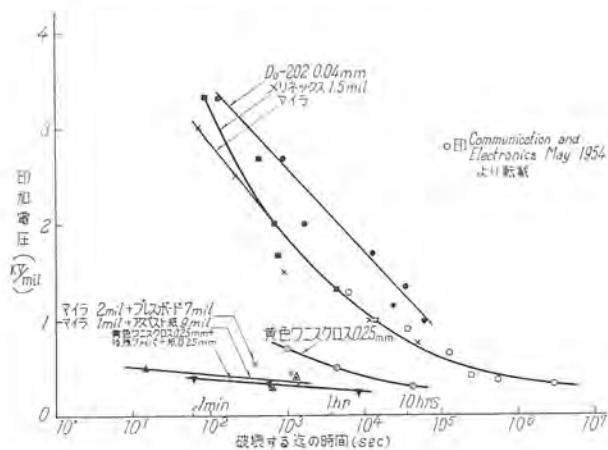


図 3.1 耐久破壊電圧特性

Fig. 3.1 Endurance breakdown voltage.

マイラとその Combination の特性・森田・坂田

はあるが破壊に至る。しかしある限度以下では無限時間持つことは容易に推察されうる。この事実は今まで用いられてきた材料ではそう問題になることも少なかったが、プラスチック材料の出現によりこの特性に弱いことがうんぬんされ、またわれわれとしても使用に先立ちこの特性の把握が必要である。ここに表 3.1 に示すように從来から用いられているワニスクロスと新しい材料数種を対象として実験を行った。

測定方法は上部電極  $25\phi 2.5 \text{ R}$  と大きな平板黄銅下部電極の間に試料をはさみ AC  $60 \text{ c/s}$  一定電圧を印加して破壊にいたるまでの時間を 5 点測定し平均を求めた。その結果を単位厚さ ( $\text{kV}/\text{mil}$ ) 当りに換算して示したのが図 3.1 である。マイラは文献の値とほとんど同様でありメリネックスも同一曲線上にある。しかし図中に示すように短時間破壊電圧は非常に高いが曲線のそぞ引くいわゆる永久破壊電圧はワニスクロスと同様な値である。この点が高圧機器に用いるには注意を要する事項である。他の Combination は異常に低いが単位厚さ当たりに換算したためその元の値を示したのが表 3.1 である。

マイラとプレスボードの Combination の一例は紙の厚さを無視してもマイラ単体より若干高いだけであり、紙類と Combination にして耐久電圧の改善をはかることは不可能であり、それは機械的強度の改善をはかることがある。

また文献によるとコロナ開始電圧は  $130 \text{ V}/\text{mil}$  であり<sup>(6)</sup>、常用電圧は含浸紙と同じ値であるので他の絶縁物と組合して、補強材として用いて有効であるともされている<sup>(7)</sup>。われわれとよく合致するところである。

#### 3.2 加水分解の影響

##### (1) $90^\circ\text{C}$ 蒸気中加熱による引張強さと伸び

マイラが加水分解により化学的、物理的に早期劣化を示すといわれている<sup>(8)</sup>。われわれはマイラ 3 mil とマイラ 2 mil+プレスボード 7 mil の二者を用い、 $90^\circ\text{C}$  100% RH の密閉蒸気中に試料をつるし引張強さと伸びの変化を調べてみた。試片は巾 10 mm 長さ 100 mm のものを用い所要時間ごとに 5 枚あて取出し  $100^\circ\text{C} 1$  時間乾燥後標点距離 50 mm で測定を行った。その結果を変化率で示したのが図 3.2 である。単に  $90^\circ\text{C}$  の加熱のみを受けているとすれば 1,000 時間程度では引張強さ

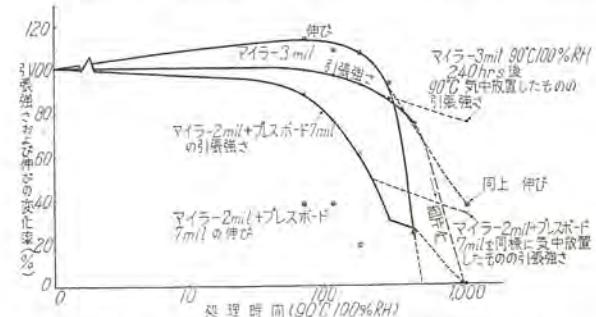


図 3.2 引張強さと伸びにおよぼす高湿度の影響

Fig. 3.2 Effect high humidity on mechanical strength.

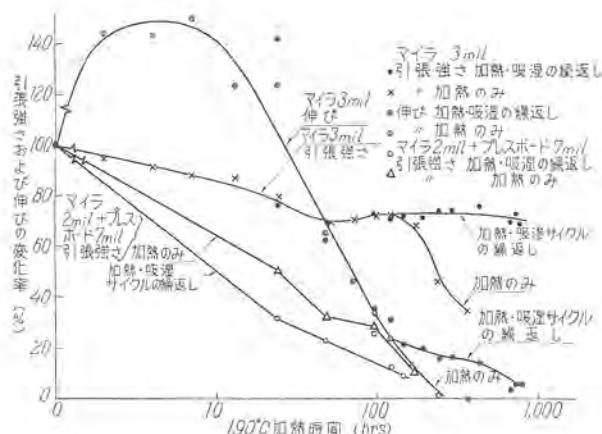


図 3.3 加熱・吸湿の繰り返しによる引張強さと伸び

Fig. 3.3 Change of tensile strength and elongation by repetition of heating and humidification.

伸びとともに低下を示さないと予想される。このことは後述の温度を変えて引張強さ、伸びの変化を調べた際  $130^{\circ}\text{C}$  の加熱でも 330 時間までではあるがほとんど劣化を示さずかえって上昇する過程にあり、また  $145^{\circ}\text{C}$  でもなお低下を示さない範囲にある。蒸気中ではこれらの気中加熱のみに比べて早期劣化が進行していることがうなづける。恐らく加水分解の影響であろう。 $90^{\circ}\text{C}$  蒸気中加熱 1,130 時間経過後では手でもむとこなどに碎けて細片化を生じており、もはや機械的にもぜんぜん使用に耐えない状態になっている。

Combination (たとえばここにマイラ 2 mil+プレスボード 7 mil) を用いた場合にもマイラと同様の劣化を生じた。

上記の蒸気加熱実験中 240 時間経過後一部の試片を取り出し  $90^{\circ}\text{C}$  の気中加熱を行ったものは前者に比し劣化があまり進行しなかった。

このような苛酷な条件に遭遇する機会があるとすれば、早期劣化することがうかがわれる。

## (2) 加熱・吸湿の繰り返しによる引張強さと伸び

前項で述べたように加水分解の影響は顕著であるが、より実際的にするために、加速劣化の意味を含めて  $190^{\circ}\text{C}$  24 時間加熱、 $35^{\circ}\text{C}$  100% RH 24 時間吸湿のサイクルを繰り返し、引張強さと伸びを測定した。

試料は同様にマイラ 3 mil, マイラ 2 mil+プレスボード 7 mil の二者を用い巾 10 mm 長さ 100 mm とし適当なサイクルごとに 5 枚あて測定した。測定時は加熱後に行った。その結果を図 3.3 に示す。図中には  $190^{\circ}\text{C}$  の加熱時間合計のみを示し吸湿時間は含んでいない。それは後述の図 4.1 図 4.5(e) に示した  $190^{\circ}\text{C}$  の加熱のみの結果と比較するためのものである。加熱・吸湿サイクルの繰り返しを行ったものは明らかに寿命が伸びている。マイラは 120 時間あたりまでは加熱のみの場合と、加熱吸湿の繰り返しの場合とで伸び、引張強さともにほとんど同一でそれ以後に加熱・吸湿サイクル繰り返しのものは劣化時間の延長が認められる。前項 3.2 (1) の加水分

解の影響ほど吸湿処理は苛酷ではないが、加熱処理のみの場合に比べ抗張力低下の開始点がどのくらい伸びるかという限界はつかみ得なかったが伸びの低下が 700 時間前後からいちじるしいので引張強さもこの時間あたりで急低下を示すのではないかと推察される。

マイラ 2 mil+プレスボード 7 mil の Combination は加熱のみの場合より、加熱吸湿繰り返しの方が低下が急で前記のようなケースは起らなかった。この方が常識的に妥当であろう。

このような加熱・吸湿繰り返しによって劣化寿命がのびる理由を考えるとすれば、吸湿時の冷却に説明を求めるほかはなく、後述する加熱のみの場合よりも実用機に用いた場合には長期の寿命が期待できることを示唆している。

表 3.2 マイラの収縮率 (%)

加熱 温度	項目	加熱時間 (h)		24	70	190	500	1220	2160
		加熱 前の寸法 mm	加熱 後の寸法 mm	24	70	190	500	1220	2160
160°C	厚 度 mm	0.193	+5.7	+5.2	+5.2	+5.2	+7.2	+7.2	+3.6
	長 度 mm	89.96	-1.8	-1.8	-1.8	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7
	幅 mm	69.86	-2.3	-2.3	-2.3	-2.2	-2.2	-2.2	-2.2
加熱 温度	項目	加熱時間 (h)		24	280	443	610		
		加熱 法の前寸 mm	加熱 法の後寸 mm	24	280	443	610		
180°C	厚 度 mm	0.195	+6.2	+3.6	+3.6	+5.6			
	長 度 mm	90.04	-2.8	-2.5	-2.5	-2.5			
	幅 mm	70.15	-3.3	-3.1	-3.0	-3.0			

## 3.3 加熱収縮

マイラの 7.5 mil のみを取上げ実用域の収縮を調べた。長さ約 90×巾約 70 mm のものを用い、定めた場所の厚さ、巾、長さを  $160^{\circ}\text{C}$ ,  $180^{\circ}\text{C}$  で長期加熱したその結果を表 3.2 に示す。これから厚さは明らかに増したものと見てよく、測定誤差も大きいが大体 3~5% の範囲にある。長さおよび巾は 2~3% 収縮しておりいずれも加熱初期においても変化をおこし以後加熱しても変わらない。 $160^{\circ}\text{C}$  と  $180^{\circ}\text{C}$  では後者の方がやや収縮が大きいが実用域での体積変化、収縮はほとんど問題にならないと考えてよい。

## 4. 耐熱性

電気機器中の絶縁物の寿命を左右する因子には熱、振動、湿気、電気的ストレスなどがあり、これらの因子の中でもっとも大きな影響を与えるものは熱であるといわれている。耐熱性評価についてはいわゆる機能試験の方法の必要性が強調されており、AIEE Standard No. 1 C のモートレット法などはその好例であろう。しかしこのために材料単独の試験がともすれば軽視されるきらいがある。

しかし筆者らは実用機中または機能的な試験片（たとえばモートレットの絶縁組織）中でうける劣化の状態と材料個々の熱劣化状態、熱特性とをあわせ考えてその耐熱性を評価することが妥当で、このような方法によって材料自身の熱区分の問題を普遍化できると考えている。したがってこの実験では材料単独の実験を中心にとりあ

げ、モートレットによる方法で材料の劣化状態を判定しようとしている。材料および絶縁組織の劣化の判定には破壊電圧、 $\tan \delta$ 、引張強さおよび伸び、引裂力、耐接着性、耐曲げ性などの種々の方法が発表されている。

ここではマイラ、Combination、および2,3の比較フィルム状絶縁物を用いて種々の温度における劣化を行い、検出には引張強さ、伸びおよび破壊電圧を用いている。

#### 4.1 引張強さおよび伸びによる方法

##### (1) マイラのみの場合

Type A 3 mil のマイラを当方の試験機の関係で巾10 mm 標点距離50 mm で行い、一点の平均値は7枚を用いた。加熱温度として130°C、145°C、170°C、190°C それぞれ連続加熱し、適当な時間ごとに7枚ずつ取り出し試験した。その結果を図4.1に示す。用いた3 mil は同一 lot から取出したものであり相互比較が可能である。これについては後述する。ここにプロットした全部の値について伸びと引張強さの関係を示したのが図4.2である。この図から伸びと引張強さはある一定の関係にあることがわかる。このことは各種の温度を用いて劣化を行っても差支えないことを意味づけている。またこの特性より10 kg 前後で伸びが急変する点があることを見ることができる。この急変する付近では機械的に不安定ではあるが、まだ強度をもっており、伸び20% 近くで折り

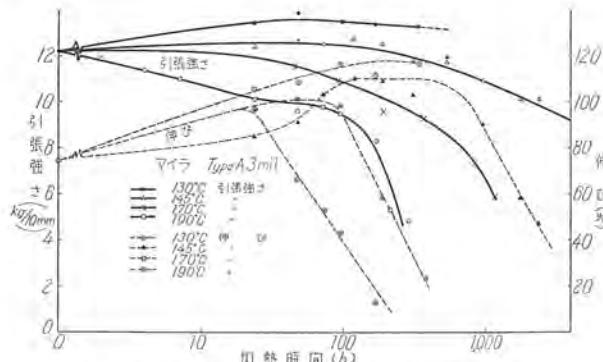


図4.1 マイラ 3 mil の加熱後の引張強さと伸び

Fig. 4.1 Tensile strength and elongation of Mylar 3 mil after heat aging.

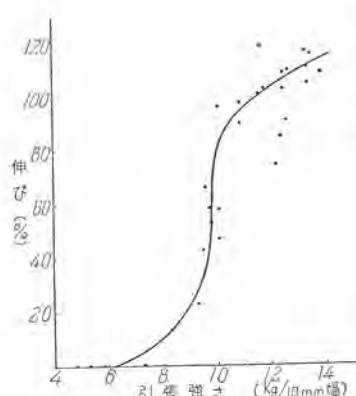


図4.2 マイラ 3 mil の引張強さと伸びの関係

Fig. 4.2 Relation between tensile strength and elongation of Mylar 3 mil.

マイラとその Combination の特性・森田・坂田

存在を認めてよい。これを臨界点と名づけておく。引張強さの臨界点では伸びがちょうど20%前後になり細片化を生じつつあることから、この点以後にはもはや実用的にも信頼がおけない状態にあると考えられる。したがってこの値に寿命限界値を設定すれば、その時間は表4.1のようになる。この寿命限界時間値を通常用いられる絶対温度の逆数目盛でプロットしてみると図4.3のようになる。この寿命曲線から寿命時間を20,000時間と仮定すれば、われわれの結果では125°Cとなる。また伸びが臨界点に達する時間は非常に早く引張強さの臨界点と並行の関係にある。

つきにマイラ Type A の比較的厚いもの、すなわち

- a. 3 mil | lot が異なるもの
- b. 3 mil
- c. 5 mil
- d. 7.5 mil 外観の色が透明なもの
- e. 7.5 mil 外観の色が不透明なもの

を用いて、厚さの相違による引張強さおよび伸びの劣化の仕方を調べた。ここでは時間短縮の意味で190°Cを用いたが、190°Cを用いてさしつかえないと前述までの結果で示されている。これらの結果について初期値を100%として変化率で示したものが図4.4である。まず引張強さについては

- a. 厚さが厚くなるほど、初期の変化率が大きい。
- b. 同じ3 mil の厚さでも lot の相違によって異なつ

表4.1 寿命限界時間 (h)

項目	加熱温度	190°C	170°C	145°C
		引張強さの臨界点に達する時間 (h)	130	550
伸びの" " " "	" " " "	20	80	600
伸びが20%になる時間	"	160	400	*4000

\*推定値である。

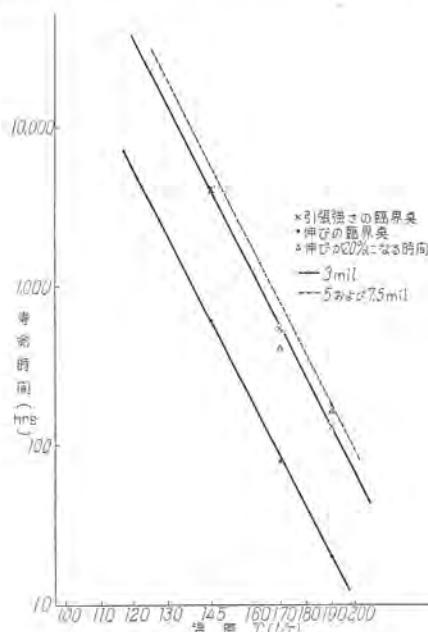


図4.3 マイラの耐熱寿命

Fig. 4.3 Thermal life of Mylar.

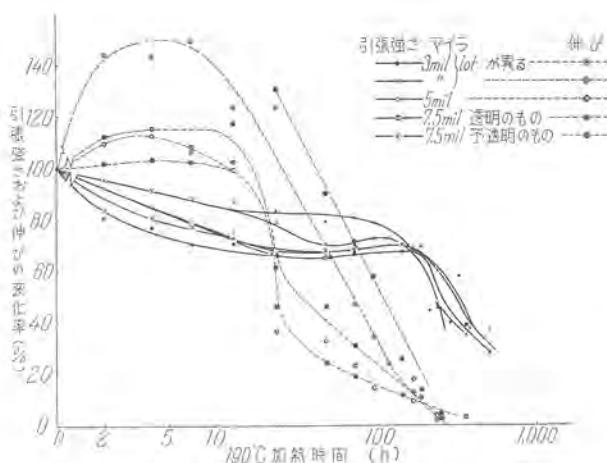


図 4.4 マイラの厚さの異なるものの 190°C 加熱後の引張強さおよび伸び

Fig. 4.4 Tensile strength and elongation of Mylar after heat aging.

た変化をする。

- c. 7.5 mil の透明なものと不透明なものでは、大きな差異は認められないが、後者の方がいくらか強い。
- d. 臨界点に達する時間では、3 mil は約 130 時間 5 mil, 7.5 mil は約 180 時間で、厚くなるほど長くなる。

つぎに伸びについては

- a. 3 mil の初期変化率は非常に大きい。
- b. 5, 7.5 mil の変化の仕方は 3 mil のものとまったく異なる。
- c. 5 mil は 7.5 mil の不透明のものとほとんど同様の変化をする。
- d. 7.5 mil の透明、不透明の相違は伸び変化率が前者が大きく、引張強さと伸びとは逆の関係にある。
- e. 伸びの臨界点に達する時間は 5, 7.5 mil はほとんど同時に 3 mil のみは前者より早い。これは引張強さの場合と同傾向にある。
- f. 2 枚に折りたたむと亀裂がはいり割れてしまう時間を比較すると 3 mil では 120 時間, 160 時間 5 mil および 7.5 mil の透明のものは 72 時間, 7.5 mil の不透明のものは例外で透明よりも若干時間が長くなる。7.5 mil の不透明のものを除けば、折損する点の伸びの変化率は 20~30% の範囲にある。

以上の結果は lot や厚さや透明度が異なるといふらか熱劣化の特性が変ることを示しており、図 4.3 の耐熱寿命は上述した引張臨界時間約 180 時間に近い線まで平行移動することが考えられる。図 4.3 にはこれを追加して示している。

## (2) Combinationについて

マイラを電動機に使用する際には一般には種々の紙類と貼合して使用される。この試験に用いた Combination の一覧を表 4.2 に示している。これらの縦方向のみについて、巾 10 mm 標点距離 50 mm で試験し、一点あて

表 4.2 試料一覧

試料記号	構成
C	綿クロス 0.13 mm
V.C	黄色ワニスクロス 0.25 mm (10 mil)
C.P	黄色ワニスクロス 0.25 mm (10 mil)+特殊ファイバ紙 0.25 mm (10 mil)
T	テリレンテープ 0.08 mm×19 mm
V.T	テリレンワニスクロス 0.25 mm
P.B	マイラ 2 mil+プレスボード 7 mil
R	マイラ 5 mil+タグ紙 5 mil
Q	マイラ 1 mil+クイシテラアスペクト紙 9 mil

7 枚の平均値を用いた。加熱温度はマイラ単体の場合と同じく 130°C, 145°C, 170°C, 190°C である。これらの試験結果を図 4.5 (a)~(g) に示しておく。

つぎに各試料の初期値を 100% とし、それぞれ 25%, 50%, 70% の値にまで低下した時間と絶対温度の逆数との関係を示したのが図 4.6 (a)~(g) である。これは絶縁物の劣化速度が一次反応式によるとする Arrhenius の式にならったものである。

まず用いた試料のうち、単体であるものすなわち綿、テリレン、黄色ワニスクロスの三者について考察すると、前二者は傾斜が同一であるが、後者は不規則である。これはワニスの影響と考えられる。ここで寿命基準を幾らにとるかは疑問であるが、さきに述べたマイラの引張強さの臨界点が 70% 付近にあるので 70% を用いることは、これと比較の意味がある。したがって 70% の直線を外挿し 20,000 時間の寿命期待値との交点の温度は綿では約 90°C、テリレンはマイラと同様に約 125°C となる。ワニスクロスは 70% の寿命曲線は他に比していちじるしく傾斜が低い。図 4.5 (b) を見ると各温度とも引張強さの低下が急激に進み、またバラツキが多い。したがって残留引張強さの 70% の値での寿命曲線が判定できるだけであるが、この傾斜が異常に低いのはワニス硬化または劣化によるものであろう。以上の寿命曲線でワニスクロスを判定するといちじるしく低い値になってむじゅんを生ずる。

同様にワニステリレンは無処理のテリレンより低下が急でこれもワニス硬化の影響と考えられる。

つぎに Combination について述べると、試料 C.P は黄色ワニスクロスと特殊ファイバの貼合せである。両者の性質が組合されて現われると考えられる。両者の厚さは同一ではあるが後者の方が初期の引張強さが強いのでその性質には等しくなる。綿と同様に 70% の直線を外挿して 20,000 時間との交点を求めるところが 110°C となる。

P.B, R, Q は全部マイラコンビネーションである。これらの耐熱性の考え方としては紙類、マイラのいずれに耐熱強度をもたらすかによって異なるであろう。

図 4.5 (e)(f) に示したように R, P.B では 145~190°C の曲線で時間軸と平行になっているところがある。加熱初期の劣化は図 4.1 を参照してマイラの劣化特性ではない。したがってこれは加熱初期において紙類の強度が強く、その劣化傾向をたどるが、ある時間後は

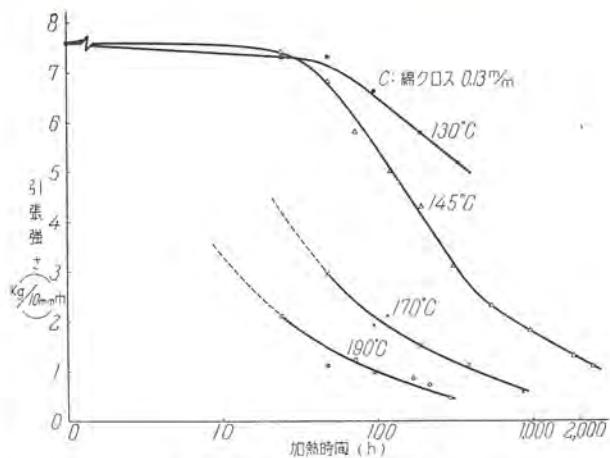


図 4.5 (a) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (a) Tensile strength after heat aging.

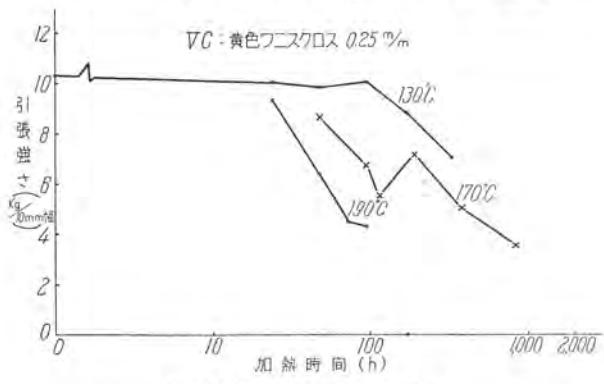


図 4.5 (b) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (b) Tensile strength after heat aging.

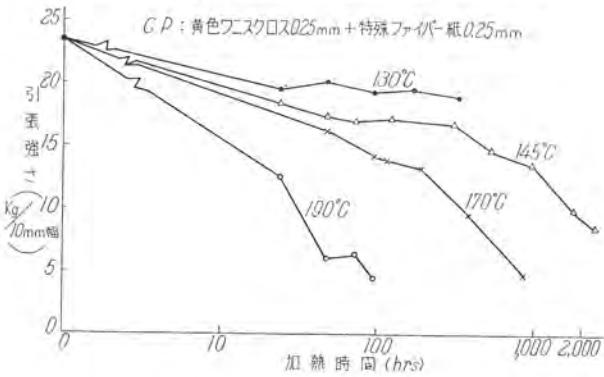


図 4.5 (c) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (c) Tensile strength after heat aging.

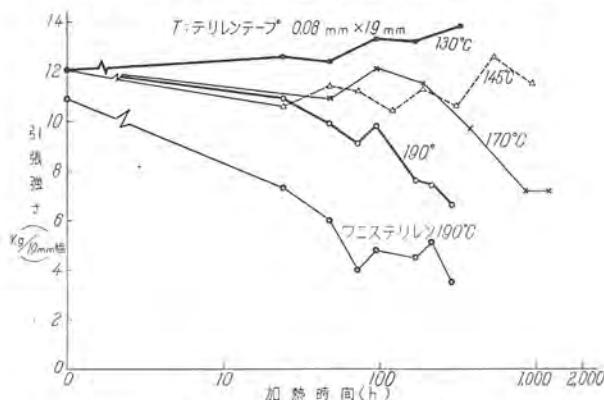


図 4.5 (d) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (d) Tensile strength after heat aging.

マイラとその Combination の特性・森田・坂田

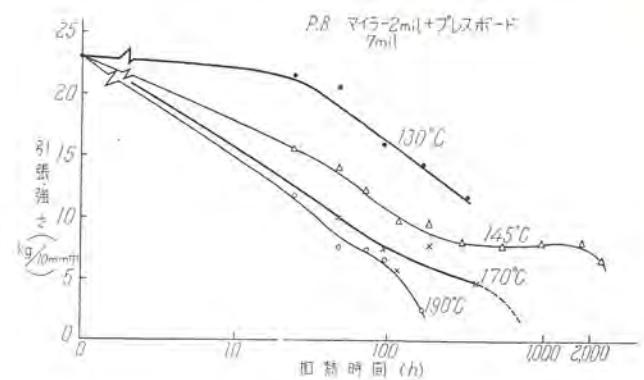


図 4.5 (e) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (e) Tensile strength after heat aging.

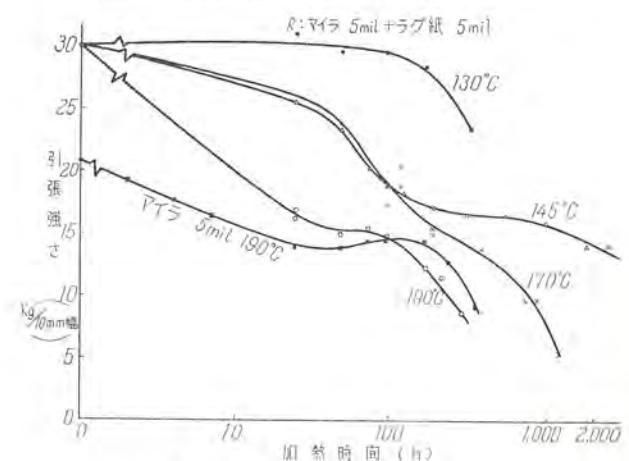


図 4.5 (f) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (f) Tensile strength after heat aging.

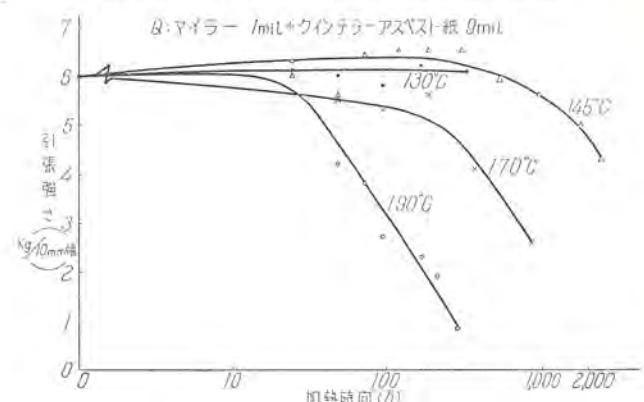


図 4.5 (g) 加熱後の引張強さ  
Fig. 4.5 (g) Tensile strength after heat aging.

マイラの劣化傾向になる。それが時間軸と平行なところと判断される。このような Combination については初期強度から単純に何%劣化ということはできなくなる。それは貼合せる紙類およびマイラの厚さの相違により、両者のうちどちらが多く熱劣化後の強度に影響するかということによってきまるであろう。たとえばラグ紙+マイラでは、ラグ紙が厚くてマイラ 1 mil の場合を想定すれば、ほとんどはラグ紙の劣化となりラグ紙が薄くてマイラ 5 mil の場合ではマイラの劣化となることが想像される。

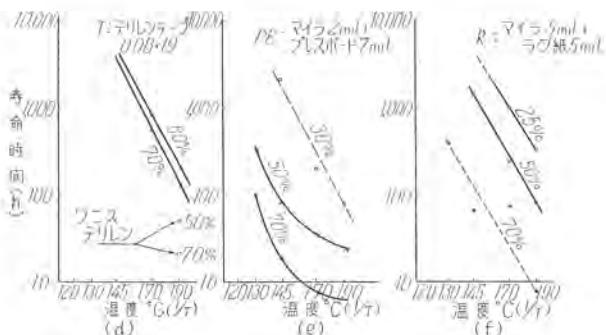
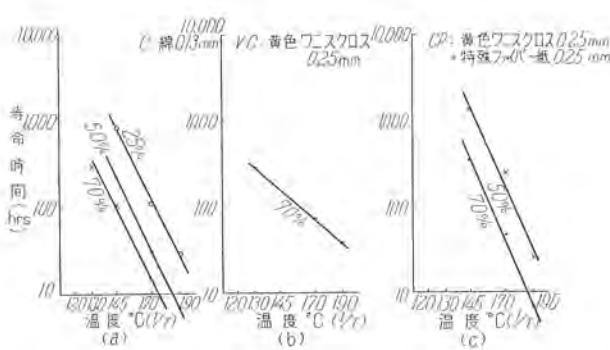
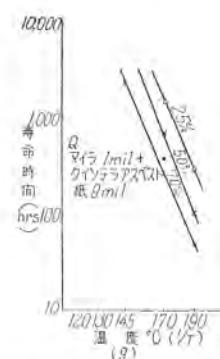


図 4.6 耐熱寿命

Fig. 4.6 Thermal life of sheet insulating Material.



このような観点にたって R, P. B, Q の耐熱性を考察すれば、R, P. B, Q の順にマイラが薄くなっている。紙厚さでは Q, P. B, R の順に薄くなっている。ゆえに R については図 4.5(f) 図 4.6(f) を参照すれば、70% という値ではラグ紙の劣化であり、むしろこの場合は 50% の値を用いればマイラの臨界点近くにあり、この方が妥当であると考える。25% の値ではすでにマイラ自身も機械的に信頼を置きがたい値になっている。この 50% の直線で 20,000 時間の寿命温度は約 110°C である。これはベースであるマイラの 20,000 時間寿命温度 125°C より低い。このことは図 4.5(f) で、単体マイラ 5 mil の臨界点より Combination の臨界点が早く起っている事実からもうなづくことができる。Q については前記の理由により、また耐熱性の高いアスベスト紙であり、1 mil マイラの引張強さを 4 kg と想定するとアスベスト紙の劣化を示すよりもむしろマイラの劣化と考えられ、マイラの 70% すなわち図 4.6(g) の 50% が妥当であると考えられる。これの 20,000 時間寿命は約 135°C になる。

P. B については図 4.5(e) 図 4.6(e) に示すようにプレスボードの劣化を示すと考える。したがってこの P. B については 70% 前後の値を用いるとプレスボードの寿命を示すことになる。この Combination 中のマイラは 2 mil で 10 kg を想定すると(表 2.1 参照) マイラの 70% の値すなわち図 4.6(e) の 30% で寿命を推定する

方が妥当であろう。この 20,000 時間寿命の温度は約 115°C になる。

以上マイラコンビネーションについては劣化現象によって種々の仮説を設けて考察を行ってきたが、この結果を要約すると綿の耐熱性に比べて、テリレン、マイラが約 35°C 高く、組基材マイラとワニスクロス+特殊ファイバが 20~25°C 高く、綿とマイラの中間にあり、ワニスクロス+特殊ファイバが同等の寿命になったのは特殊ファイバの耐熱性良好と考える。アスベスト基材マイラは約 45°C 高い値になっている。またこのような機械的な特性を用いて耐熱性を判定する仕方はワニスクロス類にはむじゅんがあり、異常に低い値になる。他の電気的な方法を考慮する必要があろう。

つぎに単体であるマイラ、テリレン、綿などは劣化寿命を判定する基準のとり方は比較的簡単であるが、Combination の場合は劣化特性が複雑なため基準値のとり方が問題となる。

以上は熱劣化後の強度をいざがうけもつかによって一つの考え方を示したものであるが Combination の場合は組合せの仕方によって寿命値の基準のとり方が異なり、寿命値も左右される。非常に薄いマイラと厚い紙基材を用いれば当然紙基材の寿命となるであろう。なお寿命の基準値のとり方が妥当であるか否かについては、つぎのモートレットによる Combination の劣化状況を見ることによってある程度判明するものと思われる。

### (3) マイラ, Do-202, およびトリアホール

フィルム状絶縁物であるマイラ 3 mil, Do-202, 0.13 mm およびトリアホール TN 0.04 mm の三者について引張強さおよび伸びの耐熱性の比較を行った。加熱温度として 130°C, 190°C の 2 点を用い、測定には 7 枚平均をとり、試片の大きさは巾 10 mm 標点距離 50 mm である。それらの結果を表 4.3 に示す。ここで注意すべきはマイラにおいて 130°C に用いたのは透明であり、190°C は半透明であるので初期値に差があり(1)項に述べた 7.5 mil の傾向と同様である。また Do-202 の伸びは大きくばらついており参考値程度である。

結果を見ると Do-202 は伸びが不満足ではあるが、耐熱性は一番良好である。マイラ、トリアホールとともに

表 4.3 引張強さと伸びの耐熱性

試料	項目	130°C 加熱時間							
		0	50	100	216	404	500	600	700
マイラ 3 mil	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	14.3	13.1	—	11.9	12.9	13.2	13.4	13.0
	伸び %	148	135	—	118	83	98	107	113
Do-202 0.13mm	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	7.8	6.7	6.7	6.7	7.0	6.9	6.9	7.1
	伸び %	140	52	55	25	40	42	61	52
トリアホール 0.04 mm	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	9.3	9.5	9.3	9.8	10.0	9.5	10.0	9.1
	伸び %	9	7	8	6	4	4	5	4
試料	項目	190°C 加熱時間							
		0	24	48	72	96	120	168	240
マイラ 3 mil	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	15.8	12.4	11.0	11.1	11.4	11.4	10.6	7.7
	伸び %	97	119	63	45	33	23	12	2
Do-202 0.13 mm	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	7.8	7.1	6.7	6.7	6.5	6.7	6.7	6.4
	伸び %	140	29	6	10	6	9	10	13
トリアホール 0.04 mm	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	9.3	9.3	8.1	4.2	2.6	1.6	—	—
	伸び %	9	4.4	3.4	0	0	0	—	—

190°C では細片化を生じるが、Do-202 はそのようなことがなく耐熱性の序列をつけるとすれば Do-202, マイラ, トリアホールであろう。190°C の加熱時には Do-202, トリアホールともに色素が飛んで透明になりつつあり、前者は溶融点近くにあるためか若干粘着を生ずる。収縮はトリアホールが約 10%, Do-202 は約 5~10% で方向性があり、マイラはもっとも少なく約 2, 3% である。なお Do-202 には場所による伸びの大きなバラツキのために熱収縮が異なり、190°C でははなはだしいしわを生ずる。この点はいまのところ貼合せ絶縁物として難点のあるところであろう。

#### 4.2 絶縁破壊電圧による方法

前節に述べてきた機械的な劣化のほかに電気的な耐熱性を調べる目的で、マイラ 3 mil 7.5 mil, Do-202, 0.13 mm およびトリアホール 0.04 mm を用いて 130°C, 190°C における絶縁破壊電圧を試験した。それぞれ連続加熱後 100 mm 角のもの 1 枚を取り出し、常温の変圧器油中で 25φ, 2.5 R の円筒電極を用い 5 点平均をとった。その結果を表 4.4 に示す。どの試料も明確な劣化を示していないといつてよい。マイラが 190°C においては機械的に非常にろくなっているのに破壊電圧ではむしろいくらか上昇を示しており、このような破壊電圧では劣化を検出しえないので耐熱性は機械的に左右されることを知ることができる。これは全部油中の測定であったのでマイラ 3 mil の 190°C, 1,440 時間加熱後の別試片について気中で破壊を行って見たがやはり劣化を示していなかった。

単位厚さ当たりの破壊強度はトリアホールが最高であるが、それは厚さの薄いもので行っているので有利な立場にあるので比較しがたい。事実マイラについては厚さの影響が如実に示されている。

#### 4.3 モートレットによる材料劣化の状況

前節までに材料そのものについて種々の特性を論じてきたが、これらの材料が実用機に用いられた場合に遭遇

表 4.4 加熱後の絶縁破壊電圧

130°C 加熱時間		0	50	100	216	404	500	600	700	863
試料 単位										
マイラ 3 mil	kV	9.9	8.5	8.8	7.8	8.8	8.5	8.3	8.5	8.9
	kV/0.1 mm	12.5	10.8	11.2	9.9	11.1	10.8	10.5	10.8	11.3
Do-202 0.13 mm	kV	12.6	11.0	12.3	12.0	12.1	11.4	12.1	11.0	11.6
	kV/0.1 mm	9.7	8.5	9.5	9.3	9.3	8.8	9.3	8.5	8.9
トリアホール 0.04 mm	kV	7.0	5.7	6.7	6.5	6.7	6.3	5.9	5.7	6.4
	kV/0.1 mm	16.3	13.2	15.6	15.1	15.6	14.7	13.7	13.2	14.9
190°C 加熱時間		0	48	96	168	240	360	1440	—	—
試料 単位										
マイラ 3 mil	kV	8.4	8.7	8.7	8.7	8.4	8.7	8.9	—	—
	kV/0.1 mm	10.6	11.0	11.0	11.0	10.6	11.0	11.3	—	—
Do-202 0.13 mm	kV	12.6	12.6	13.7	12.6	13.3	—	—	—	—
	kV/0.1 mm	9.7	9.7	10.5	9.7	10.2	—	—	—	—
トリアホール 0.04 mm	kV	7.0	7.0	6.7	6.7	—	—	—	—	—
	kV/0.1 mm	16.3	16.3	15.6	15.6	測定不能	—	—	—	—
190°C 加熱時間 (hrs)		0	24	72	144	240	360	504	1250	
試料										
マイラ 7.5 mil	透明 kV	13.3	13.4	12.9	13.5	13.6	13.5	16.8	14.4	
	kV/0.1 mm	6.9	6.9	6.7	7.0	7.0	7.0	8.7	7.4	
	不透明 kV	13.2	13.3	13.6	14.0	13.3	14.5	15.2	14.5	
	kV/0.1 mm	6.8	6.9	7.0	7.4	6.9	7.5	7.8	7.5	

マイラとその Combination の特性・森田・坂田

表 4.5 モートレットの絶縁方式

試料記号	使用エナメル線	スロット絶縁物	ワニス処理
A	0.1 mm PVF 線	マイラ 2mil+ブレスボード 7mil	ナシ
B	"	"	アルキッドフニールワニス
C	"	黄色ワニスクロス 10mil+特殊ファイバ紙 10mil	ナシ
D	"	"	アルキッドフニールワニス

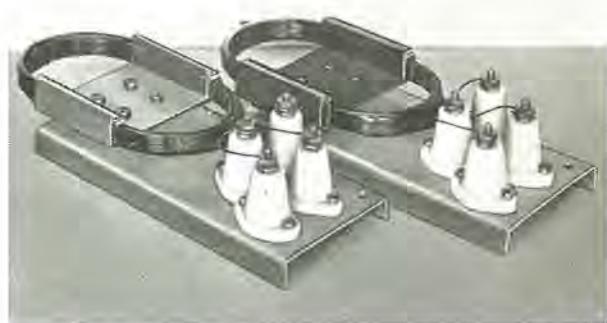


図 4.7 モートレットの外観

Fig. 4.7 Outside view of Motorette.  
左側ワニス処理なし 右側ワニス処理

する実用条件を加味した試験方法、いわゆる機能試験の必要性が強調されていることはすでに述べたところである。この機能試験の一つであるモートレットを用いて、前述した 2, 3 の Combination がどのような劣化をうけるかを観察する目的でつぎの実験を行った。

表 4.5 はその絶縁方式を示し図 4.7 は外観を示している。試験方法は AIEE No. 1 C<sup>(1)</sup> を準用してつぎのように定めた。

常態から 35°C 100% RH に入れて吸湿絶縁抵抗を測定→190°C 連続 11 日間加熱後振動試験 1 時間→35°C 100% RH に入れて吸湿メグ測定→吸湿 3 日後チェック電圧印加一分解して内部点検。

これらのうち、大地間吸湿絶縁抵抗の結果を図 4.8 に示している。この結果はいずれにおいても A 方式がもっとも悪く工作上の欠陥があったのかも知れない。無処理、ワニス処理の影響は常態では A, B において認められるが、C, D 間ではあまり認められない。劣化後においても絶対値はかなり下るが、ワニス処理の影響は常態と同様のことがいえる。ただしこの劣化後吸湿さしたときにワニス処理しないものは PVF 線のクレージングが認められた。それは PVF 線の各所に心線まで達する大きなクラックが見られ、ワニス処理ではこれがみられなかつた。この現象が熱劣化のためか、振動のためかはその後の吸湿時に見られたので明らかではないが、PVF 皮膜の耐水性が良好でないことを示している。なおまたこのクラックが恒湿槽から出したときに発音して起り槽内に入れるとまた消えるというように皮膜が乾湿によって心線をはなれて膨潤収縮を繰り返すようである。以上はとくに付言したものである。

つぎに大地間電圧印加の結果を示すと表 4.6 のごとく

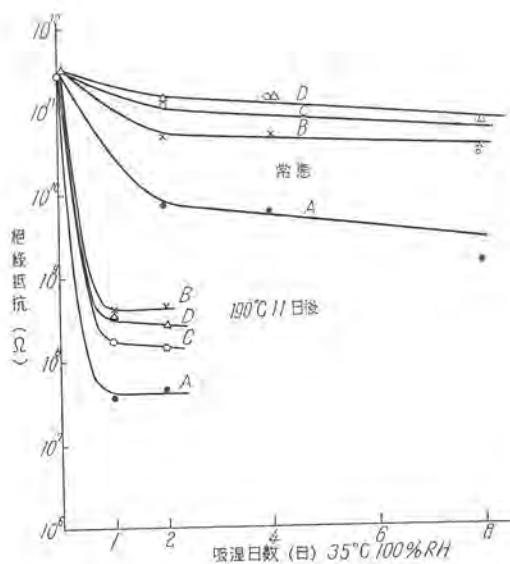


図 4.8 モートレットの吸湿による絶縁抵抗の変化

Fig. 4.8 Change of insulating resistance of Motorette by moisture absorption.

である。このような PVF のクレージングが起っても、電圧印加の結果としては差を見出せなかった。

劣化後のスロット内部状況を調べるために分解して観察した状況を簡単に列記するとつぎのようである。

A 方式、プレスボードが収縮してクラックがはいつていて、曲げると折れる。

B 方式、プレスボードの収縮はないが、ソニス硬化により曲げると折れる。

C 方式、紙は原状を維持しているが、曲げると折れる。  
D 方式、C 方式と同じ

このように無処理 (A, C) のものは PVF 線、スロット絶縁物とともに相当劣化を示しており、絶縁組織の移動がみとめられたがソニス処理のものは劣化も少なく組織はなお強固である。

このように 190°C 260 時間の劣化を行ったものでも若干の振動に耐え、耐電圧の劣化もまた検出できない。前節図 4.5(c)および(e)に示したように、この時間では機械的にはもはや測定にも困難を感じるくらいに劣化をしているはずである。したがって実用機の中では材料単独に行った試験よりも、さらに寿命が延びる。すなわち 4.1 の寿命基準値は安全範囲内にあると考えられる。ただし振動条件は AIEE No. 1 C では加熱をサイクルに分け、10 サイクルくらいで破壊を生ずるように温度および加熱時間が選定されており、各サイクルごとに振巾 0.1 mm,

60 c/s 1.5 g の振動を 1 時間行うことになっているが、この実験では連続加熱とし最後に振巾 0.2 mm, 50 c/s, 2g の振動を 1 時間加えただけで、振動を加えた合計時間数がこの実験では少なく、明確な判定はできない。

このようなことから材料単独による機械的、電気的な劣化判定の取扱い方、実用機やモートレットによる機能試験結果との関連などは今後に残された困難な問題点の一つである。

## 5. 結果の要約

以上種々と述べてきたことを要約するとつぎのようになる。

### (1) まず一般特性では

a. マイラの単位厚さ当たりの引張強さはかなり強くほぼ厚さに比例する。1 mil 以下ではあまり信頼できない。Combination ではもちいた紙基材の強度に左右される。

b. マイラの絶縁破壊電圧は厚さにほぼ比例するが、2 mil のものが単位厚さ当たりでは最高であり、Combination では紙基材の破壊強度よりもマイラに左右される。

c. マイラの破裂強度、引裂強度は従来からもちられてきて紙類よりもかなり高い。

d. マイラ、Do-202、メリネックス、テリレンとともに体積固有抵抗が高く、紙基材と Combination にした場合もマイラの値にカバーされて高い。ソニス処理した繊維、テリレンは未硬化ソニスの影響によりかなり低くなる。

e. マイラ、トリアホールのシリコン油中における絶縁破壊電圧の温度特性は温度とともにいくらか上昇する。Do-202 は逆に低下する。

f. マイラの Combination は紙基材が吸温するが全体としての体積固有抵抗の低下は少ない。

マイラ、Do-202 およびテリレンはもっとも吸温少なく、体積固有抵抗値の低下も少ない。吸湿量と絶縁抵抗は逆比例関係にある。

### (2) 2, 3 の劣化特性では

a. マイラの耐久破壊電圧は高くなく、ソニスクロスとほぼ同程度である。Combination にしても破壊値の改善はない。

Do-202 の耐久破壊時間は印加電圧の高いところでの比較ではマイラより長く、メリネックスはマイラと同等と考えてよい。

b. マイラを 90°C 蒸気中連続加熱した場合の引張強さは早期劣化を来し、加水分解の影響が見られた。

c. マイラを 190°C 24 時間加熱、35°C, RH 100%, 24 時間吸湿のサイクルを繰り返すと 190°C 加熱のみの場合の引張強度より前者はいちじるしく劣化寿命が延びる。

d. マイラの加熱収縮は実用域ではほとんど認め得ない。

表 4.6 モートレットに電圧印加した結果

絶縁方式	製作直後 600 V 1 分	190°C 11 日 加熱後 300 V 1 分	振動試験後 300 V 1 分	35°C 100% RH 3 日後 300 V 15 分	
				35°C 100% RH 3 日後 300 V 15 分	35°C 100% RH 3 日後 300 V 15 分
A	OK	OK	OK	OK	OK
B	"	"	"	"	"
C	"	"	"	"	"
D	"	"	"	"	"

い。

### (3) 耐熱性について

- a. マイラの引張強さおよび伸びは急変する点（臨界点）があり、この臨界点を寿命限界値と仮定すれば寿命曲線において 20,000 時間寿命温度は 125°C となる。

伸びの臨界点はそれよりもずっと早く引張強さの寿命曲線と平行関係にある。伸びが 20% 前後で割れを生じそれ以後は細片化を生ずる。

(2) c に示したように加熱冷却をくりかえされる場合にはさらに寿命が延びると考えるが十分検討していない。

- b. マイラは lot の相違によって引張強さ伸びがいくらか違い、また厚さの相違による引張強さの臨界点は厚さが厚くなると時間が延びる。

- c. 透明、不透明の特性値の差はいくらかあるが大勢には影響ない。

- d. マイラ、トリアホールは細片化の現象が見られたが Do-202 はこれがない。190°C の加熱では両者とも色素がとんで透明になりつつあり、Do-202 は若干粘着し、またははなはだしくしづわが生ずる。引張強さによる耐熱劣化では Do-202 が一番すぐれている。

- e. マイラ、トリアホール、Do-202 の破壊電圧による耐熱性では劣化を検出し得ない。これは Stewart<sup>(10)</sup> が行った 50% 破壊電圧による耐熱劣化の結果と相反することになる。

- f. 単体の引張強さの耐熱劣化は単純に初期値から何% 劣化したかで、他との比較が可能である。

ただしワニスクロスはワニスの影響により単純ではない。テリレンのかかる 20,000 時間寿命温度はマイラと同等になる。これと同等の比較で綿の 20,000 時間寿命温度は約 35°C 低い。テリレンワニスはワニスの影響で劣化速度が大である。

- g. 紙とマイラの Combination、特殊ファイバ+ワニスクロスの Combination の 2, 3 について同様の検討を行ったが、基準値のとり方に問題があり、

一応の考え方を示した。これには熱劣化後の強度をいずれが受け持つかによって基準値をえた。これによる結果は綿とマイラの中間的な値となっている。

## 6. む す び

マイラとその Combination および他の 2, 3 のフィルム材料について、一般的な特性および 2, 3 の劣化特性の検討を行った。電気機械にもちいられている絶縁物の熱劣化は機械的な性質の劣化が先行して破壊に至ると考えられている。熱劣化の検討では材料単独の機械的な性質をとらえてその状態を調べ、相互比較をした。劣化の基準値をどこにとるかについては材料の残留強度をつねに検討して使用に耐えるか否かを考慮に置いた。なおモートレットによる劣化状態でこの基準値の良否を検討したが、十分でなかった。

材料単独での試験の考え方、特性のとらえ方、劣化判定の取扱い方、実用機やモートレットによる機能試験結果との関連性等、今後に残された問題が多い。

稿を終えるに当り終始ご指導をいただいた山森室長に厚く感謝の辞を呈する。

## 参 考 文 献

- (1) 高柳他 結晶性ポリエステルの誘電的性質 工化 59 卷
- (2) マイラ リポート 第1集、第2集、丸正産業
- (3) 鹿島 Mylar film lhm, 30-6.
- (4) M. C. Wooley 他 Polyethylene Terephthalate as a Capacitor Dielectric E. E. 1952, Aug.
- (5) Bayer カタログ Insulating Foil Do 202.
- (6) Communication and Electronics 1954, May.
- (7) Reuben Lee: High Frequency Insulation W. E. 1955, p. 66
- (8) W. McMahon 他 Degradation Studies of Mylar Insulation 1957, Dec.
- (9) L. C. Whitman 他 Calculation of Life Characteristics of Insulation, AIEE, TP 54-72.
- (10) H. C. Stewart 他 Aging of Dry-Type Transformer Insulating Systems. E. E., 1953, June.
- (11) AIEE Standard No. 1C Test Code Evaluation of System of Insulating Materials for Random wound Electric Machinery 1954, Jan.

# 硫化カドミウムの結晶成長

研究所 伊吹順一\*

## Crystal Growth of Cadmium Sulfide

Engineering Laboratory Sumiaki IBUKI

Cadmium sulfide has been drawing attention of physicists with its physical properties as a photo-conductor, luminescent and photovoltaic substance. Growing process of single crystals that has made a marked progress of late has helped to earn renewed recognition on this material. The technique has advanced so much that a huge crystal having an area of a few cm square and a thickness of a few mm is brought into being. The writer realizing the necessity of clarifying the growing process of crystal, has given a priority to search into this unknown area to find a number of novel features occurred from the experiments.

### 1. まえがき

硫化カドミウム（以下本文では CdS と略称する）が興味ある物理的性質を有することは古くから知られているが、近年螢光体、光電導体、および光起電力物質としてすぐれた性能をもつことが認識され、ふたたび注目されるようになった。これは単結晶を製作する技術が進歩してその物理的諸性質の研究が容易になってきたことが大きい原因をなしている。たとえば面積数 cm<sup>2</sup> 平方、厚さ数 mm の巨大結晶さえできるようになり、従来困難であった諸性質が計測されるようになるとともに、この性質を利用した新しい応用もつきつぎにふえてきた。

筆者は CdS の諸性質の探究およびその技術的応用の研究をつづけてきたが、これが基礎的な解明には CdS 単結晶の製作方法、とくにその結晶成長の過程を基本的に明確にすることの必要性に気づき、研究の重点をここにおいて、種々の方法を試み、結晶成長の過程およびその結果を観測した。

単結晶製作法としては Frerichs の方法を採用し、<sup>(1)</sup>ついで不活性ガス流通下に CdS 粉末を昇華させる方法を試み<sup>(2)</sup>、さらに石英容器中に粉末を封入し昇華再結晶させる方法を研究した<sup>(3)</sup>。

第一の方法は制御が複雑である。第二の方法は結晶の成長を比較的簡単に制御することができる。最後の方法は厚さの大きい結晶を得ることができる。

筆者はこれらの諸方法を実施して CdS の結晶成長について若干の興味ある事実を見出すことができた。この報告は主として第二の方法による CdS 単結晶成長の過程に関する観測結果とこれに対して考察を加えるものである。

### 2. 流通窒素気流中の昇華法

CdS は高温高圧の下でしか溶融せず<sup>(4)</sup>、固体の温度を上げてゆくと昇華してしまう。したがって Frerichs の方法と異なって CdS 粉末から出発する単結晶の製作では一度昇華させて気相とし、その蒸気をふたたび凝縮させ、その際に単結晶として成長するように工夫しなければならない。その一つとして筆者の行った方法は、流通窒素気流中で CdS 粉末を昇華させ、その蒸気を窒素の流れにのせて低温部に導いて凝縮結晶化させるという方法である<sup>(2)</sup>。

その装置の概要是図 2.1 に示すとおりで、結晶成長は石英燃焼管中で行われる。まず石英管中に窒素を通しながら電気炉の温度を上げ、燃焼管の中央の温度が約 1,050 ~ 1,150°C に達したとき、燃焼管の中央に CdS 粉末をつめた石英ポートを挿入し、ついで窒素を流した冷却管を出口から挿入する。ポートの加熱について CdS は次第に昇華し、その蒸気が流通窒素に運ばれて冷却管上に凝縮し、その温度が 800 ~ 1,000°C の部分から結晶成長が始まり、数時間後には長さ 10 ~ 20 mm、巾 2 ~ 10 mm にも達する。またそのころには管壁からも結晶が成長するのが見られる。ポートの中の粉末がなくなれば加熱は

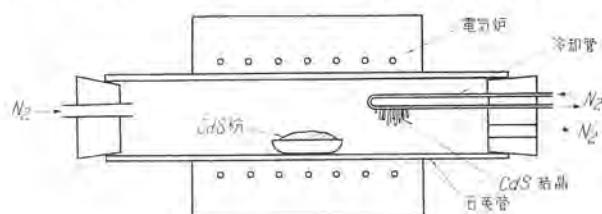


図 2.1 結晶製作装置

Fig. 2.1. Crystal growing device.



図 2.2 冷却管上に成長した結晶  
Fig. 2.2. Crystal grown on the cooler.

やめるが、炉の温度が 400°C になるまで窒素は流しておく。常温まで冷却した後冷却管をとり出せば、図 2.2 に示すように多数の単結晶がえられる。

この際に使用する CdS の粉末の精製、窒素、燃焼管の洗浄などは十分に留意して行った。

### 3. 結晶生長の条件

以上のように方法で単結晶を成長させるとき、結晶の生長はつきの諸条件に左右される。すなわち CdS 粉末の昇華温度、流通ガスの流量、結晶の生長場所の温度および CdS の蒸気圧などである。これらの諸要素について検討し、つきの各項に記すような考察を行った。

#### 3.1 CdS 粉末の昇華温度

昇華させる際のふんいきは窒素でほぼ大気圧に近いのであるから、結晶が生長を持続するのに必要な蒸気圧を供給するための昇華部の最低温度は 1,050°C でこの場合は針状ないし帶状結晶が多い。それより高温に上げると CdS 蒸気の圧力が増し、板状結晶や柱状結晶が成長しやすくなる。しかし不純物が蒸発する可能性が増し、熱分解の程度も進んでくる。

#### 3.2 CdS の昇華速度

CdS 粉末は底面積約 7 cm<sup>2</sup> のポートに入れて昇華させた。その際窒素の流量をきわめて少なくしたときの昇華速度は表 3.1 に示すとくであるが、粉末の粒度、重量、表面積、流通ガスの流量などによって昇華速度は変ってくる。したがって表 3.1 の値はこの結晶成長法をとる場合には重要であるが、眞の昇華速度とはいがたい。

それで CdS の昇華速度を正確に測定することを試みた。図 3.1 に示すように上部に約 0.06 mm 直径の小穴のあいた石英容器中に CdS を入れ、これを石英管中に挿入して排気し、その石英管を加熱電気炉中に入れて容

表 3.1 流通窒素ガス中の昇華速度  
ならびに飽和蒸気圧表

温度 °C	昇華速度 g/hr	飽和蒸気圧 mmHg
900		4
950		9
1000		20
1050	0.4 ~ 0.6	40
1075	0.8 ~ 1.1	
1100	1.3 ~ 1.6	
1125	1.8 ~ 2.2	
1150	2.7 ~ 3.3	

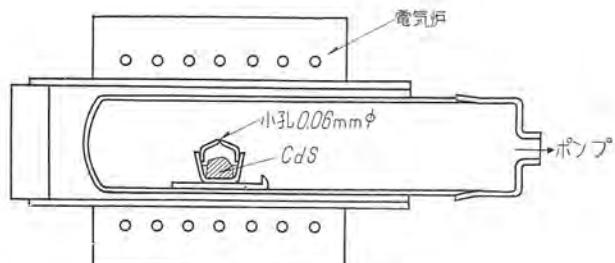


図 3.1 昇華実験装置  
Fig. 3.1. Sublimation experiment apparatus.

表 3.2 真空中での昇華速度ならびに飽和蒸気圧表

温度 °C	昇華量 mg	測定時間 hr	昇華速度 g/hr	飽和蒸気圧 mmHg
650	1.2	48	2.50 × 10 <sup>-5</sup>	0.0122
700	0.9	8	1.13 × 10 <sup>-4</sup>	0.0571
750	2.3	8	2.88 × 10 <sup>-4</sup>	0.150
800	3.0	3	1.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.526
900	10.4	2	5.2 × 10 <sup>-3</sup>	2.90

器中の CdS を真空中で昇華させ、長時間一定温度に保持した後冷却し、CdS の減量を測定した。この際試料の CdS としては石英容器中に昇華再結晶させて得られた純粋な結晶を用い、真空は 10<sup>-5</sup> mmHg 以上に保ち、その温度に保持する時間を長くして、加熱、冷却の時間は無視できる程度にした。その結果を表 3.2 に示す。

#### 3.3 CdS の飽和蒸気圧

表 3.2 の結果を用いて CdS の飽和蒸気圧を算出した。Knudsen によればその際の飽和蒸気圧  $P$  は

$$P = \frac{W \cdot G}{\sqrt{\rho \cdot \tau}} \quad (1)$$

で表わされる。ここで  $W$  は小穴の抵抗、 $\rho$  は蒸気の比重、 $G$  は  $\tau$  なる時間に小穴を流出する量で、いま

$$W = \sqrt{2\pi/A} \quad (2)$$

とおき、蒸気を理想気体として

$$\rho = M/RT \quad (3)$$

とするならば

$$P = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{G}{\tau} \quad (4)$$

となり、これより飽和蒸気圧  $P$  が算出される。ここで  $A$  は小穴の面積、 $M$  は CdS の分子量、 $T$  は CdS の温度、 $R$  はガス定数である。この結果を表 3.2 および図 3.2 に示す。図 3.2 には現在までに報告されている、A. D. Pogorelyi<sup>(5)</sup> (Curve P) C. M. Hsiao & A. W. Schlechten<sup>(6)</sup> (Curve H), B. K. Veselovskii<sup>(7)</sup> (Curve V) の測定結果を並記する。これらと比べると筆者の実験結果はやや大きい飽和蒸気圧値を示し、実験式は

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = 9.36 - 10.39 \times 10^3/T \quad (5)$$

と表わされる。

なお実際の昇華部の蒸気圧は CdS の昇華量と流通ガスの容積より決定できる。

#### 3.4 CdS の熱分解

CdS の昇華の際、注意すべきこととして加熱された CdS 上の蒸気の成分の問題がある。昇華後の残りの CdS の成分を調べた結果は Cd:S の比は昇華前と変化ない。

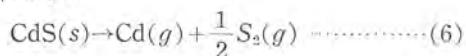


図 3.2 飽和蒸気圧曲線

Fig. 3.2. Saturated vaporpressure curves of CdS.

したがって CdS の分子のままで昇華するといえるが、熱分解の可能性がある<sup>(5)</sup>、結晶製作時冷却管に少量の Cd が付着するのが観察されるから、熱分解の程度を計算してみた。

まず熱分解の式は



と考えられ、この際の分解平衡圧は反応の平衡恒数を  $K_p$  とすれば

$$K_p = P_{\text{cd}(g)} P_{\text{s}_2(g)}^{1/2} \quad \dots \dots \dots (7)$$

より求められる。この  $K_p$  は変化の際の自由エネルギーの差を  $\Delta F_r$  として

$$\Delta F_r = -RT \log K_p \quad \dots \dots \dots (8)$$

より求められ、 $\Delta F_r$  は反応熱の差  $\Delta H_r$  より

$$\Delta H_r = -T \int_0^T \frac{\Delta H_r}{T^2} dT + iT \quad \dots \dots \dots (9)$$

にて計算でき、 $\Delta H_r$  は恒圧比熱の差  $\Delta C_p$  より

$$\Delta H_r = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad \dots \dots \dots (10)$$

にて求められる。したがって式(8)(9)(10)に

$$\begin{cases} C_p(\text{CdS}) = 12.9 + 0.90 \times 10^{-3} T & (\text{Cal/mol}) \\ C_p(\text{Cd}) = 5.0 & (\text{Cal/g-atom}) \\ C_p(\text{S}_2) = 6.5 + 0.001 T & (\text{Cal/mol}) \\ \Delta H_{298}(\text{CdS}) = -34,500 & (\text{Cal/mol}) \\ \Delta H_{298}(\text{Cd}) = 26,970 & (\text{Cal/g-atom}) \\ \Delta H_{298}(\text{S}_2) = 29,690 & (\text{Cal/mol}) \\ \Delta F_{298}(\text{CdS}) = -33,600 & (\text{Cal/mol}) \\ \Delta F_{298}(\text{Cd}) = 18,690 & (\text{Cal/g-atom}) \\ \Delta F_{298}(\text{S}_2) = 18,280 & (\text{Cal/mol}) \end{cases}$$

なる数値<sup>(8)</sup>を入れると、 $K_p$  が温度の関数として求められ、 $P_{\text{cd}(g)}$  は  $P_{\text{s}_2(g)}$  の 2 倍であるから、 $\text{S}_2$  の分解平衡蒸気圧が温度の関数として計算できる。この結果を表 3.3 に示す。

この結果を塩谷氏が計算された ZnS の熱分解平衡蒸

表 3.3 分解平衡蒸気圧

温度 (°C)	$P_{\text{s}_2(g)}$ mmHg	$P_{\text{cd}(g)}$ mmHg
600	$8.49 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-3}$
700	$1.53 \times 10^{-3}$	$3.06 \times 10^{-3}$
800	$1.59 \times 10^{-1}$	$3.17 \times 10^{-1}$
900	1.09	2.18
1,000	5.47	$1.09 \times 10^{-1}$
1,100	$2.14 \times 10^1$	$4.28 \times 10^{-1}$
1,200	$6.93 \times 10^1$	$1.39 \times 10^2$
1,300	$1.91 \times 10^2$	$3.82 \times 10^2$

気圧と比較すれば<sup>(9)</sup>、1,000°C で CdS よりの  $\text{S}_2$  の蒸気圧は ZnS よりの  $\text{S}_2$  の蒸気圧の約 20 倍でほぼ妥当な値であると思われる。しかし絶対値としては相当大きな値であるから、水蒸気や酸素の混じぬ純粋な窒素を使って、極力熱分解が進行するのを防ぐようにしなければならない。

#### 4. 結晶生長の状況

##### 4.1 結晶生長の概観

結晶成長の概略はつきのようである。CdS 粉末のはいったポートを電気炉の中央に入れ、出口から冷却管をさしこむと CdS はただちに昇華を開始し、窒素に導かれた CdS の蒸気はまず冷却管上に凝結する。最初高温部では大きい粒子、低温部では細かい粉末を作るが、昇華が進んで蒸気圧が大きくなってくると凝結粒も大きく成長し、その上にできた核より図 4.1 のように針状結晶が成長してくる。その際蒸気圧が高ければ図 4.2 のような帯状結晶が成長することもある。しかしこの実験では蒸気圧はさらに増加してくるので、これらの針状および帯状結晶はきれいに成長しない。そしてより高温部でそのときの過飽和度に適した板状結晶が成長し、この状態をうまく保つてやると図 4.3 のように大きい板状結晶となり大きさが 25 × 25 × 1 mm 程度になる。さらに温度

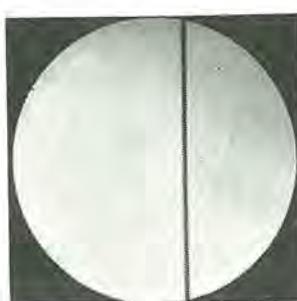


図 4.1 針状結晶  
Fig. 4.1. Needlelike crystal.



図 4.2 带状結晶  
Fig. 4.2. Laminar crystal.



図 4.3 板状結晶  
Fig. 4.3. Plate-like crystal.



図 4.4 柱状結晶の生長  
Fig. 4.4. Growth of rod crystal.

の高いところでは図4.4のような柱状結晶がゆっくり成長してくる。実験終了後冷却管を引出したときの模様を図2.2に示す。このように950~1,050°Cの高温部では柱状結晶が、880~980°Cくらいの温度範囲では板状結晶と形のよい針状結晶が成長し、800~850°Cの部分では形の悪い針状、帯状、および樹枝状結晶が、さらに650~780°Cの低温部にも細い針状結晶が付着することがある。なお冷却管には880~750°Cの範囲に橙色の結晶粒が、750~500°Cの部分には黄色の粉末が、さらに低温部には金属Cdが少量付着している。

#### 4.2 針状結晶の成長

以上の事実について考察を進めるに、まず針状結晶が成長する核であるが、一つにはSear<sup>(10)</sup>のいう螺旋転位が考えられ、事実諸所に散見される。しかし図4.5のように成長方向が蒸気の濃度勾配の方向を向いている結晶の尖端でちょうど断面積がそのときの過飽和度に適当な状況になった時に針状に成長することが観察される。これらの場合成長速度はきわめて速く直径数μ程度の



図4.5 針状結晶の成長  
Fig. 4.5. Growth of needle-like crystal.



図4.6 板状結晶の成長  
Fig. 4.6. Growth of plate-like crystal.

結晶で1cm/minにも達することがある。

この際蒸気圧が大きくなれば図4.6のように二次元の成長が始まって針状結晶が成長しなくなる。また非常に過飽和度が大きくなると図4.7のように突起が出たり樹枝状の構造になる場合もある。

#### 4.3 帯状結晶の成長

つぎに最初にできる板状結晶ないし帶状結晶の発生源としては図4.8のように針状結晶の側面が考えられる。はじめにできる形は図4.9のようにきれいなものであるが、成長位置が800~850°Cの低温部であるから蒸気圧が増すにつれて図4.10, 4.11および図4.12に示すように平面に不規則部が増し、突起ができ、双晶状になり、さらに過飽和になれば図4.13に示すように鐘乳状、粒状になって曲ってくる。また状況によっては図4.14, 4.15のようにその上の薄板状結晶が無方位に付着成長することもあり、この温度位置にできたものはきれいな形のままで成長しない。けれどもこの温度範囲でも成長端の蒸気圧さえ一定にすれば発達した帶状結晶を作ることができ、Frerichsの方法で結晶を成長させたときに100×5×0.2mmにもおよぶ長い帶状結晶を作ることができた。このような帶状結晶の平面は六方結晶の(1120)面に相当し、成長方向は多くの場合C軸にほぼ垂直である。しかし成長方向がC軸と斜交す



図4.7 樹状結晶  
Fig. 4.7. Dendritic crystals.



図4.8 帯状結晶の成長  
Fig. 4.8. Growth of laminar crystal.



図4.9 きれいな結晶  
Fig. 4.9. Fine crystal.



図4.10 帯状結晶上の不規則部  
Fig. 4.10. Irregularity on the laminar crystal.



図4.11 帯状結晶からの突出  
Fig. 4.11. Branch from laminar crystal.

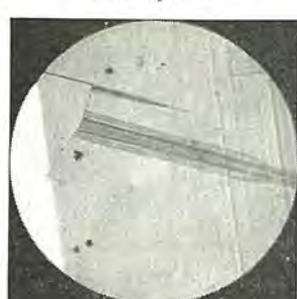


図4.12 帯状結晶からの突出  
Fig. 4.12. Branch from laminar crystal.



図4.13 鐘乳状結晶  
Fig. 4.13. Stalactic crystal.



図4.14 薄板状結晶  
Fig. 4.14. Thin plate crystals.



図4.15 薄板状結晶  
Fig. 4.15. Thin plate crystals.

るものもあり、その中には図 4.16 のようにうずまき状に伸びて行くものが観察された。

#### 4.4 板状結晶の成長

他方 880~980°C の範囲の高温部に板状結晶ができると、その状況をうまく保ってやると結晶はどんどん成長する。このとき結晶はまず  $(1\bar{1}20)$  面内で C 軸と直角の方向に成長するが、蒸気圧の増加とともにその方向の成長がとまり、C 軸方向に平行に成長するようになって結晶の巾がふえてくる。その途中蒸気圧の変動があったり、不純物が混ったりすると図 4.17 のような転位ができることがある。図 4.18 のような表面のしまも蒸気圧の揺動によると思われる。つぎに  $[\bar{1}100]$  軸方向の蒸気圧に相違があるときは図 4.19 のように結晶成長端が C 軸とある角度を保ちながら成長したり、図 4.20,



図 4.16 螺旋状結晶  
Fig. 4.16. Screw-like grown crystal.



図 4.17 板状結晶中の転位  
Fig. 4.17. Dislocation in the plate-like crystal.

4.21 のように生長端での不規則性や転位による成長速度の相違が目だつたりしてくる。図 4.22, 4.23 では一度成長のとまった板状結晶から針状結晶が成長し、それよりまた二次元の結晶が成長するのが見られる。また成長期間を長くして数時間も続けると図 4.24 のように結晶は次第に厚みを増していく。そして図 4.25, 4.26 のように平面から分枝を出すときもある。

#### 4.5 柱状結晶の成長

つぎに 950~1,050°C の高温部にゆっくりできる図 4.4 のような柱状結晶について考察すると、低温部でできる針状結晶は図 4.27 のように断面積が一様で、C 軸方向に伸び、尖端は角錐状が多いのに対して、この部分にできる柱状結晶には途中から C 軸の方向が少し異なったものが派生してともに成長したり、また最初から C 軸の



図 4.18 板状結晶中のしま  
Fig. 4.18. Stripes on the plate-like crystal.

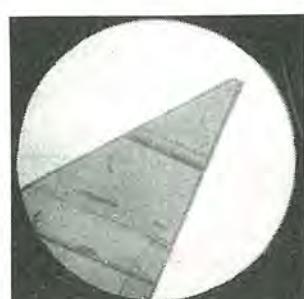


図 4.19 板状結晶の生長端  
Fig. 4.19. Growth end of the plate-like crystal.



図 4.20 板状結晶の生長端  
Fig. 4.20. Growth end of plate-like crystal.



図 4.21 板状結晶の生長端  
Fig. 4.21. Growth end of plate-like crystal.



図 4.22 針状結晶の生長  
Fig. 4.22. Growth of needle-like crystal.

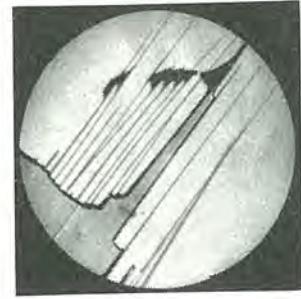


図 4.23 針状結晶の生長  
Fig. 4.23. Growth of needle-like crystal.

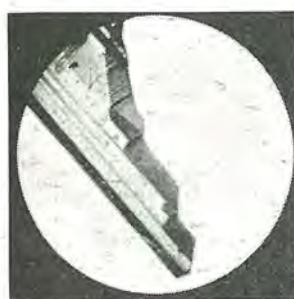


図 4.24 厚い板状結晶  
Fig. 4.24. Thick plate-like crystal.



図 4.25 厚い結晶  
Fig. 4.25. Thick crystal.

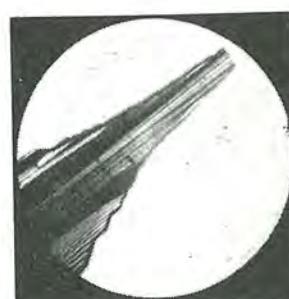


図 4.26 厚い結晶  
Fig. 4.26. Thick crystal.



図 4.27 針状結晶の尖端  
Fig. 4.27. Top of needle-like crystal.

方向が少し異なったものがくっついてできたと思われるものなどがある、図 4.28 のように断面積はさきに成長するほど大きくなり、図 4.29, 4.30 のように先端の平らなものや、凹みのあるもの、中空の円輪状をなしているものなどがある。したがってある種の双晶またはモザイク構造をなしていると考えられる。

#### 4.6 網状結晶の成長

またしばしば 650 ~ 780°C の低温部に網状や細い纖維状の結晶が見られることがある。とくに窒素の流量の多いときにできやすく、蒸気が急冷される結果、形が小さくて複雑なものが多く、なかには図 4.31, 4.32 のように変った形のものもある。



図 4.28 柱状結晶  
Fig. 4.28 Rod crystal.



図 4.29 柱状結晶の尖端  
Fig. 4.29 Top of rod crystal.



図 4.30 柱状結晶の尖端  
Fig. 4.30 Top of rod crystal.

ある。しかし往往直径数μ程度の細長くきれいな針状結晶が観察される。

#### 4.7 双晶の成長

その他窒素の流量が多くかつ冷却が早いときには図 4.33 のような双晶ができることがある。双晶の中には双晶面が平板状結晶の表面に垂直なものがしばしば見られ、その中には図 4.34 のように C 軸が双晶面と 28.5 度をなすもの、図 4.35 のように 58 度をなすものの 2 種類がある。その他双晶をなす二結晶の表面の交角が 120 度をなすものもあり、その中には図 4.36 のように二つの表面の交線が C 軸と 73 度をなすものと 69.5 度をなすものがある。そしてまれには図 4.37 のように 120 度の間隔に三つの羽根をもった双晶も観察される。これらの双晶ができる原因の一つとしては図 4.7 のように針状結晶がちょうど双晶の発達に都合のよい角度に分枝し、蒸気圧も板状結晶の成長に適当になったときその分枝を起点として成長すること、また図 4.38 のように板状結



図 4.31 低温部にできる結晶  
Fig. 4.31 Crystal grown at low temperature place.



図 4.32 低温部にできる結晶  
Fig. 4.32 Crystal grown at low temperature place.

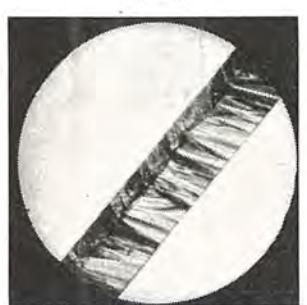


図 4.33 双晶  
Fig. 4.33 Twin.



図 4.34 28 度双晶  
Fig. 4.34 28° twin.



図 4.35 58 度双晶  
Fig. 4.35 58° twin.



図 4.36 73 度双晶  
Fig. 4.36 73° twin.



図 4.37 三つ羽根双晶  
Fig. 4.37 Twin with three wings.

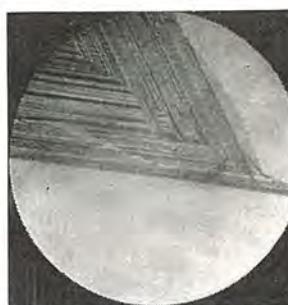


図 4.38 双晶の発生  
Fig. 4.38 Growth of twin.



図 4.39 双晶の発生  
Fig. 4.39 Growth of twin.



図 4.40 塊状結晶  
Fig. 4.40 Block crystals.

晶の成長時の分枝、図 4.39 のように板状結晶の表面にできた不規則部をもとにする成長などが考えられる。

#### 4.8 塊状結晶の成長

さらに 1,100°C 以上の高温部でしばしば図 4.40 のような塊状結晶ができる。このものは C 軸方向の成長速度がおそく、他の方向への成長速度と同じ程度である結果塊状に成長し、C 軸方向はふぞろいである。またこれは別の機会に述べるように石英容器中に封入して高温度で生成する際に多く見られ、窒素流通法による塊状結晶の生成には不純物の影響がよくきいてくる。

#### 4.9 ガスの流量と種類の影響

かかる方法で CdS の結晶を生長させる場合、流通ガスの流量を多くすれば針状、板状結晶ができやすく、少なくすれば柱状ないし塊状が増えることはいうまでもない。他方冷却ガスの流量も多くするとやはり針状結晶が

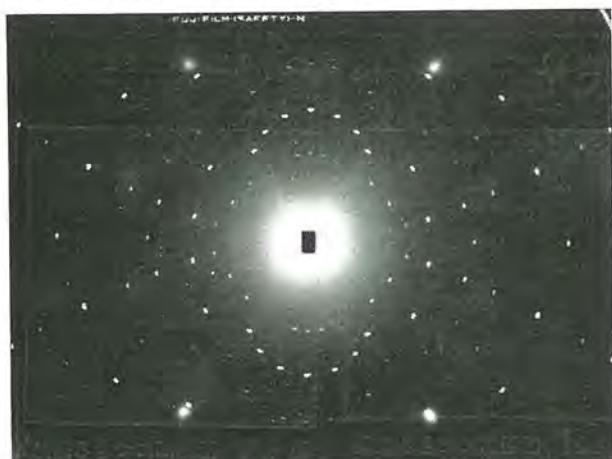


図 5.1 X 線ラウエ写真

Fig. 5.1 X-ray laue photograph.

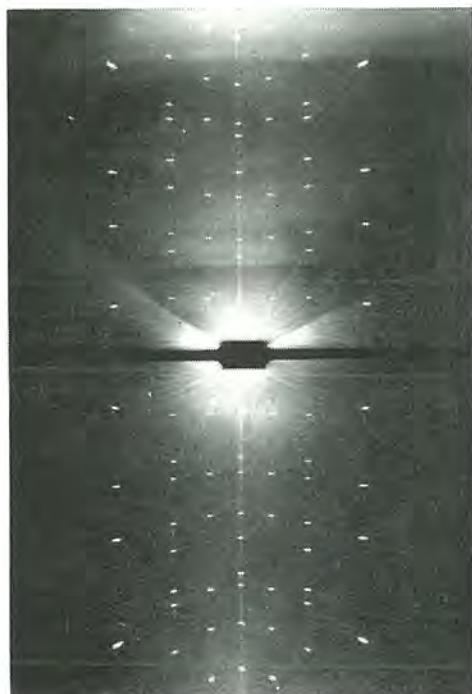


図 5.2 X 線回転写真

Fig. 5.2 X-ray rotation photograph.

増える傾向にあるが結晶が相当に成長すれば、流量はあまりきかない。また窒素をヘリウムに変えたときは針状結晶ができやすい。

### 5. 成長した単結晶の観察

#### 5.1 X 線による観察

X 線で観察した結果図 4.18 のような代表的板状結晶は  $a=4.136\text{\AA}$ ,  $c=6.714\text{\AA}$  の六方晶系の単結晶であり、板状面は  $(11\bar{2}0)$  面で表面の筋は C 軸と平行であり、成長の際の蒸気圧の濃度変化による厚みの変化と思われる。また針状結晶は C 軸の方向に成長したものである。このような板状結晶のラウエ写真および針状結晶の軸を回転させたときの回転写真を図 5.1 および図 5.2 に示す。これらの写真には格子振動にもとづくと思われる散漫散乱以外にはひずみその他の異常はぜんぜんみとめられない。柱状結晶、塊状結晶についても、粉末写真を見れば板状結晶のものと同じ六方晶になっている。

#### 5.2 電子線による観察

非常に薄い板状結晶の電子線透過写真を図 5.3 に示す。この写真にとった結晶の厚さは約  $300\text{\AA}$  でこの写真には美しい等厚の干渉しまが見られ、薄いところまできれいな結晶であることがわかる。

図 5.3 の部分の電子回折像を図 5.4 に示すが、この



図 5.3 電子顕微鏡透過写真

Fig. 5.3 Transmission photograph by the electron microscope.



図 5.4 電子線回折写真

Fig. 5.4 Electron diffraction photograph.

表 5.1 CdS 中の不純物含有量のスペクトル分析結果

	粉末 %	結晶 %
Si	0.01~0.001	0.01~0.001
Fe	0.001~0.0001	0.001~0.0001
Al	0.0001	0.0001
Mg	0.001	0.001~0.0001
Ca	0.001	0.001~0.0001
Ag	0.001~0.0001	0.001~0.0001
Cu	0.001~0.0001	0.001~0.0001

写真からも薄膜の面は(1,1,20)面であることがわかり、 $a=4.136\text{Å}$ ,  $c=6.714\text{Å}$ とすればこの図形が説明できる。

### 5.3 試料の分光分析値

使用した原料の粉および成長した結晶中に含まれる不純物の分光分析表は表 5.1 のようである。低温部および高温部にできるものの中にはやや不純物が多い。

### 5.4 光学的観察

単結晶を観察するとまず第一に気のつくことは表面に走る横しまである。もちろん図 4.3 のようにほとんど観察できないものもあるが前述のように[1000]軸方向への成長速度にむらができるためにしまができると解釈される。また図 4.17, 図 4.10 のごとく成長の途中からしまのできるもの，“孤島”的なるものなどが見られる。かかるものででき始めの点を連らねれば一本の直線となるので、この直線は転位線と結びつくものと考えたい。さらに図 4.21 の写真では中央に見られる転位のために成長速度に変化を生じたものと思われ、図 4.23 のように板状結晶から針状結晶が成長する際には、板状結晶の側面に突出する転位が重要な役割をもつと解釈できる。

つぎに気づくことは図 4.19 のように結晶生長端がC軸とある決った角度をなすことで、現在までに観察された角度は10度, 23.5度, 28.5度, 35度, 38.5度, 41度, 47度, 53度, 55度, 58度, 65度, 69.5度, 73度, 77度, 79.5度, 81.5度, 85度, 89度, 90度で、このうち47度, 58度, 69.5度, 73度, 79.5度, 90度はよく現われる。これは生長面内でC軸と垂直な方向に蒸気密度の濃度勾配があるときに、[1100]方向とC軸方向への成長速度が不同であることから起るが、单

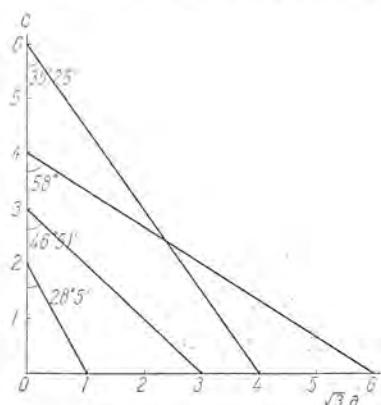


図 5.5 C 軸と生長端とのなす角の計算法

Fig. 5.5 Calculating method of the angle between growing edge and C-axis.

表 5.2 C 軸の成長端との交角

	10°5'	19°35'	28°5'	35°25'	41°39'	46°51'	計算値
6C	10°	—	28°~29°	35°	41°~41.5°	47°	実測値
5C	12°3'	23°7'	32°38'	40°29'	46°51'	52°1'	計算値
4C	—	23.5°	—	41°~41.5°	47°	52.5°	実測値
3C	19°35'	35°25'	46°51'	54°54'	60°39'	64°53'	計算値
2C	28°5'	46°51'	58°	64°53'	69°27'	72°39'	計算値
1C	28°~29°	47°	58°	65°~66°	69°~70°	72°~73°	実測値
	46°51'	64°53'	72°39'	76°49'	79°23'	81°7'	計算値
	47°	65°~66°	72°~73°	76°~77°	79°~80°	81.5°	実測値
	$\sqrt{3}a$	$2\sqrt{3}a$	$3\sqrt{3}a$	$4\sqrt{3}a$	$5\sqrt{3}a$	$6\sqrt{3}a$	

位相を単位として成長すると考えるとこの角度は格子定数  $a, c$  を使って図 5.5 のように計算したものと比較でき

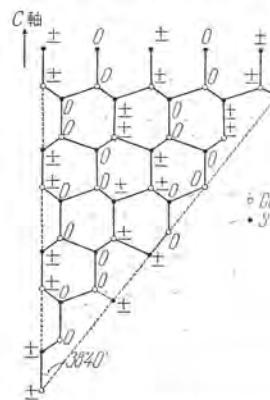


図 5.6 原子配列の一例

Fig. 5.6 An example of atomic arrangements.

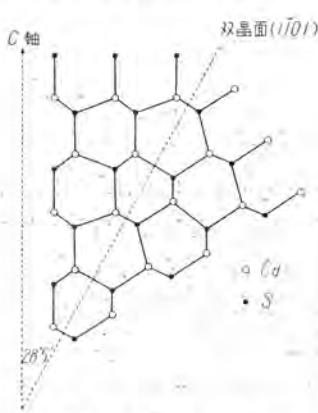


図 5.7 28 度双晶の原子配列

Fig. 5.7 Atomic arrangements of 28° twin, projection to (1120) plane.

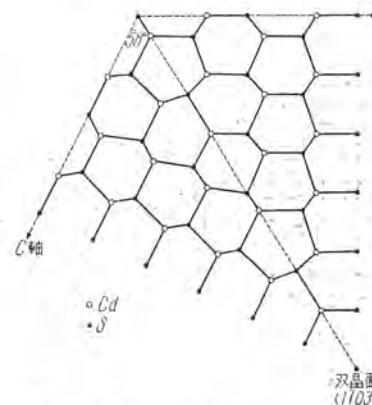


図 5.8 58 度双晶の原子配列

Fig. 5.8 Atomic arrangements of 58° twin, projection to (1120) plane.

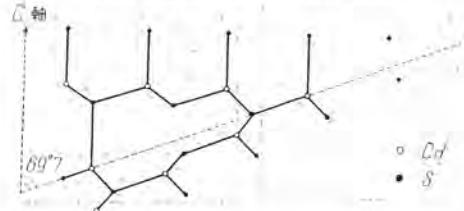


図 5.9 69 度双晶の表面原子配列

Fig. 5.9 Surface atomic arrangements of 69.5° twin.

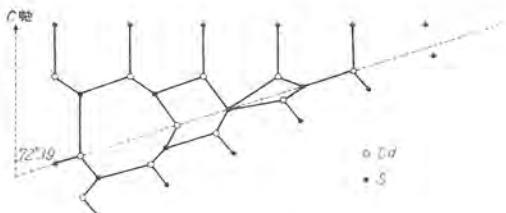


図 5.10 73 度双晶の表面原子配列

Fig. 5.10 Surface atomic arrangement of 73° twin.

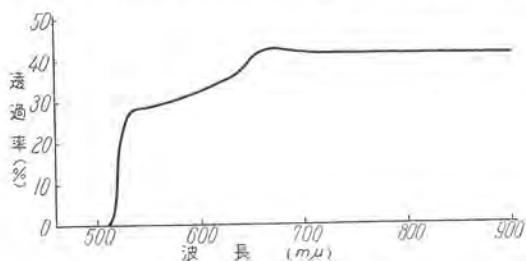


図 5.11 可視部透過率曲率

Fig. 5.11 Transmission curve in the visible region.

る。それをまとめて表5.2に示す。そして実験の原子の配列は一例として図5.6に示すときものと見なされる。したがって図4.34, 4.35のような同一平面内での双晶は図5.7, 5.8に示すような原子配列をとることとなる。図5.9, 5.10から考えられるように双晶の二表面の交線がC軸と69.5度, 73度をなす場合には、表面の交線上で考えた場合でも原子が安定に配列するためには、相当に移動が行われなければならず、そのために二面がある角をなして交わり、また不純物がはいりうる可能性のある間隙ができると考えられる。

偏光で観察したところ図 4.18 のような結晶は均一である。偏光で変化のある部分は結晶の不規則部、厚みの差のある部分、双晶境界で、偏光面が C 軸と平行であるときもつとも透過率がよい。

また図 4.18 のような板状結晶の分光透過率曲線の代表例を図 5.11 に示しておく。

## 5.5 完全結晶

低温部にできる針状結晶の中にはいわゆる‘Whisker’と称するものが多く見られる。そのなかには完全結晶に近く弾性的に曲りやすいものがかなり見られた。そのうちの一例を図 5.12, 5.13 に示すが、針の半径を  $r$ , 最

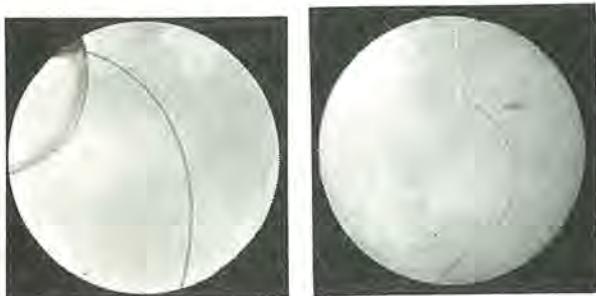


図 5.12 曲げられた針状結晶

Fig. 5.12 Elastically bended whisker.

図 5.13 曲げられた針状結晶

Fig. 5.13 Elastically bended whisker.

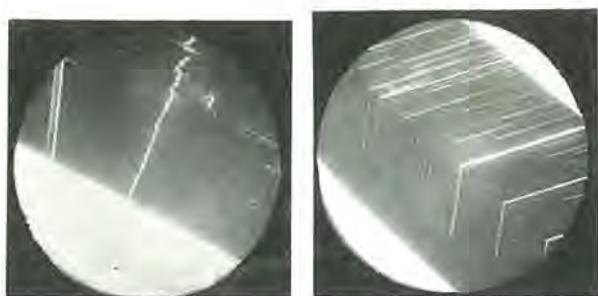


図 5.14 螢 光 図 5.15 螢 光

Fig. 5.14 Luminescence. Fig. 5.15 Luminescence.

小曲率半径を  $R$  で表わすとき、針のうけているひずみ  $e$  は

となるから、いま図 5.13 の場合  $r=15.5\mu$ ,  $R=1.4\text{ mm}$  をを代入すると約 1.1% のひずみに弾性的にたえていることになる。

この 1.1% という値は Cu, Zn などの 1.5%<sup>(11)</sup>, 1.1%<sup>(12)</sup> と比べればきず合理的な値と思われる。

## 5.6 螢光

極微量の Ag, Cu などの不純物がはいった結晶に 3,650 Å の紫外線を照射すると赤色螢光を発する。しかしこの場合結晶全体から一様に螢光を発するとは限らず一般に図 5.14, 5.15 に示すように、結晶の境界や不規則部分で強く発光するのが見られる。しかしながら板状結晶全体で発光しているけれども結晶の屈折率が大きいので周縁部から結晶外へ出る螢光の強度が異常に強く感じられるという可能性があり、事実 Ag, Cu などの量がさらに多くなると結晶全体が発光するがこの場合でも不規則個所で発光が強く、また一般に結晶内の不規則部が全部発光するとは限らないし、周縁でも場所によって強さが異なることもあるから、特殊な不規則部や、境界そのものが発光していると見るべきである。したがってこの現象の転位などの特殊な不規則部分を審査する一つの手掛りとなろう。そして熱処理とともにこの様子が変化するといふこととともに興味ある事実である。

双晶について観察するに交軸が C 軸と 28.5 度, 58 度をなす双晶では交軸上での螢光は認められないが, 69.5 度, 73 度の双晶では交軸上で発光するという現象は 4 節で述べた原子配列の際できる空隙に捕りやすいことを立証するものと思われる.

## 6. 考察

以上流通窒素気流中における昇華再結晶法によるCdS 单結晶の成長について、その成長過程を詳細に観察し、できた結晶の状態を検討した。この結果より考察するにいかなる形状の結晶を発達させるかという目的に応じてそれに適合する一定の蒸気圧に保ってやることがもっとも肝要であると結論される。

本文由飽和蒸気圧の算出に際しては分子流出法によつ

て式(4)より求めた。しかしこの結果は測定温度領域での CdS の飽和蒸気圧が 0.01~4 mmHg にも達し、CdS 蒸気が分子流として小穴から噴出するか否か検討の余地がある。しかし小穴の径が 0.06 mm であるから Hg の場合を参考するに蒸気圧 0.5 mmHg 程度までは分子流と見なしうるようである。いま全測定温度領域では変態点がないから 0.5 mmHg 以下の測定値を高温まで延長してよいが、その結果は実際の減量測定値より式(4)を使って算出した値と大差ない。また昇華に要するエネルギーは Hsiao<sup>(6)</sup>, Veselovskii<sup>(7)</sup>などの値とほとんど変わらない。他方 CdS の結晶を生長させるときの実験で流通窒素ガス中における CdS の昇華量、流した窒素の量、結晶ができている部分の最高温度の測定より飽和蒸気圧が計算でき、その結果を表 3.1 および図 3.2 に付け加える。この気体流導法による計算も式(4)よりの計算値よりやや大きい程度で温度傾斜も変わらない。またこれらの値は別に計算した CdS の熱分解平衡蒸気圧と同じ程度である。

したがって以上の考察から Pogorelyi<sup>(5)</sup>, Veselovskii<sup>(7)</sup>の数値よりはやや大きいが筆者の測定値はまず合理的で、Hsiao<sup>(6)</sup>の数値は小さすぎると判断される。

したがって各種の結晶が成長するのに適当な場所の飽和蒸気圧およびそのときの蒸気の過飽和度<sup>(10)</sup>を算出すれば、柱状結晶の成長には飽和蒸気圧が 8~35 mmHg、過飽和度は 0.01~0.8、板状結晶の成長には飽和蒸気圧が 2~13 mmHg、過飽和度は 1~20、数分の 1 mm 径くらいの太い針状結晶の成長には飽和蒸気圧 0.4~3 mmHg、過飽和度 10~200、10~数 μ 径程度の細い針状結晶の成長には飽和蒸気圧 0.005~0.05 mmHg、過飽和度 200~100,000 が適当と思われる。

結晶成長に際しては一般に蒸気相からの結晶成長とはほぼ同様な状況で成長するのが観察された。とくに筆者は結晶成長の発端を見きわめること、および CdS は透明な薄い結晶であるから結晶成長に密接な関係をもつといわれる転位を見つけ出して、転位が結晶成長におよぼす効果を観察することができるのでなかろうか、との 2 点に注目した。

針状結晶については Sear の称するように<sup>(10)</sup>、Screw Dislocation からの生成も見出されたし、冷却管上蒸気の凝結する最高温部では冷却管である石英の不規則部から Whisker が伸びているのも認められた。つぎに図 4.8 のように帶状結晶が針状結晶の側面からできる事実は針状結晶が Screw 状に成長し、先端の成長面がちょうど

濃度勾配の大きい方向を向いたときにその方向に帶状に成長するのではないかと予想される。しかし高温部でできる断面積の一様でない柱状結晶についてはその原因が判然としない。モザイク構造を考えるには角度が大きすぎ、双晶とするには無理があるが、多数の結晶が無方位に集合しているわけでもない。最後に不純物によって晶癖が異なる結晶が成長するのを経験したが、これについては別の機会に述べたい。

転位に関しても針状結晶の発生、板状結晶からの針状結晶の生長、板状結晶内のしまの発生、生長速度の変化、双晶の成長開始、不純物の集合源、螢光などに寄与していることが実際に観察できたのは貴重なる成果であろう。

CdS は黄色透明の薄い結晶である。このことは光学的手段で結晶成長の模様、内部の不規則性などを調べるには絶好の物質である。筆者は上述の方法できれいな大きい単結晶を作ることに成功したので、今後もこの方面的研究、とくに転位の可視化、螢光との関係、不純物の導入状況、完全結晶の問題などを中心に探究を続け、これが半導体としてのふるまいにいかに影響するかを眺めて行きたい。

終りにこの研究に対し種々ご指導を賜わった京都大学理学部内田洋一教授、田中憲三教授、大阪大学理学部桐山良一教授、当研究所山下研究員をはじめ、有益なるご助言ご協力をいただいた京都大学瀬戸恒夫氏、大阪女子大学丸山宰佑氏、横浜国立大学塙谷繁雄氏、当研究所の諸氏に厚く謝意を表する。

#### 参考文献

- (1) 伊吹順章: 三菱電機 30 136 (昭 31)
- (2) S. Ibuki & K. Awazu: J. of Phys. Soc. Jap. 11 1297 (1956)
- (3) H. Yamashita & Ibuki: J. of Phys. Soc. Jap. 13 226 (1958)
- (4) E. Tiede & A. Schleede: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 53 1717 (1920)
- (5) A. D. Pogorelyi: J. of Phys. Chem. (Russian) 22 731 (1948)
- (6) C. M. Hsiao & A. W. Schlechten: J. of Metal 4 65 (1952)
- (7) B. K. Veselovskii: J. of Applied Chem. (Russian) 15 422 (1942)
- (8) Selected Values of Chem. Thermodynamic Prop.: N. B. S. (1952)
- Inter. Critical Table: National Research Council (1928)
- (9) 塙谷繁雄、菊池一成: 日化誌 77 291 (昭 31)
- (10) S. S. Brenner & G. W. Sear: Acta. Met. 4 268 (1956)
- (11) S. S. Brenner: Acta. Met. 4 62 (1956)
- (12) P. V. Coleman & G. W. Sear: Acta. Met. 5 131 (1957)

# ゼレンの金相学的研究(2)

研究所 山森末男\*

## Metallurgical Research on Selenium (2)

Engineering Laboratory Sueo YAMAMORI

Following the article on the caption in the last month issue, the writer continues the description on his discoveries that systematic studies on conductivity-curves of polycrystal selenium has revealed that appearance of versatility in their shapes has close relation with crystal structure and grain size, making possible the classification of curves to bring various matters to the light. In the metallographical investigation, there are many significant discoveries. Of them remarkable is the seeming coexistence of monoclinic selenium with hexagonal selenium. It is, however, a little premature to conclude that this is the same with the monoclinic selenium known as allotropy.

### 3.4 電気伝導度-温度曲線(つづき)

#### (3) 電導度曲線に対する結晶化処理以後の熱処理の影響

前報 3.4 (2)において言及したように、図 3.28 (c) 形曲線を示した試料は加熱曲線の最高温度が 180°C であり、この温度に長く維持することなくただちに冷却すると、冷却曲線(図 3.31 参照)もこれとほぼ同一とみられる形状のものとなった。しかしこの最高温度 180°C に長時間保持(図 3.40 (a) および (b) 参照)するか、最高温度をさらにこの温度よりも高い 200°C 以上とすれば維持しなくとも(図 3.41 (a) および (b) 参照)冷却曲線は加熱曲線とは異なった形状を示すものである。

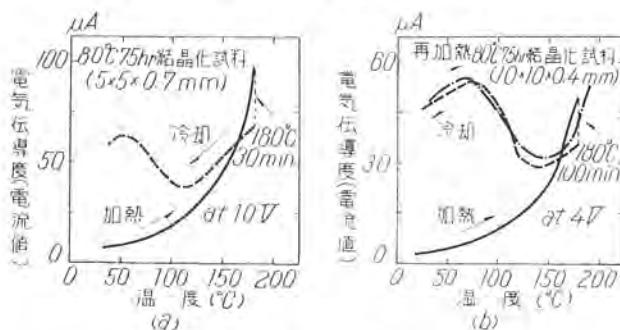


図 3.40 加熱処理による冷却曲線の異常性

Fig. 3.40 The change in the conductivity-temperature curve in the case of cooling after the prolonged heat treatment at 155°C for 5 hr.

図 3.31 と図 3.40 (a) とはともに 80°C 75 hr. 結晶化試料であり、その加熱最高温度は 180°C であるが、図 3.31 は 180°C に保持せずにただちに冷却したもので可逆的であり、再加熱曲線も帆を一にしている。しかるに、図 3.40 (a) は 180°C に 30 min 維持したもので維持中に電導度の低下が起っているのみならず、冷却曲線が異常を示し加熱曲線とは可逆的でない。

図 3.40 (a)と同じ結晶化処理したものを最高加熱温度が 206°C あるいは 216°C、すなわち 180°C 以上になれば

ば(図 3.41 (a) および (b) 参照)、その温度に保持せず、すぐ冷却してもやはり加熱とは可逆的でなく、曲線は負の係数の部分を有する異常性を現わしている。

このように結晶化処理以後の熱処理の仕方によつては、加熱曲線と冷却曲線とが可逆的ならずかつ冷却曲線に負の係数部分を有する異常性を示すことは、155°C のような比較的の低温度においても 5 hr. の如き比較的短時間保持にて出現する例がある。図 3.42 はこれを示す(この試料の電導度曲線はすでに図 3.28 (a) に示した)。温度が低いから異常性も顕著ではない。さきに、図 3.35 では 150°C 14 hr. 結晶化でも異常とならず 30 hr. で初めて異常となったことを報告したので両者の関係は奇異に感ぜられる。しかしながら、図 3.42 の場合は結晶化処理が 80°C 10 hr. であり、結晶化ひずみが図 3.28 (a) に見るよう大きくなる。これに反して、図 3.34 に示した 150°C 短時間試料は結晶化ひずみが小であり、したがって、150°C 付近の温度に加熱されると放射状組織の崩壊微細

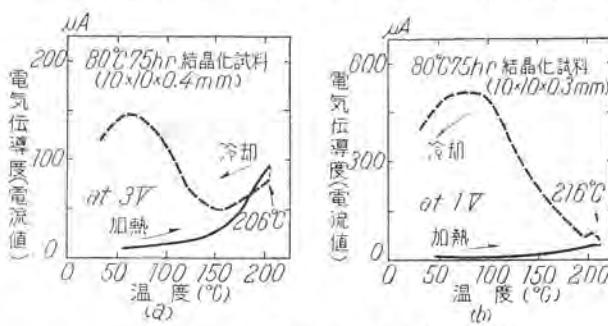


図 3.41 加熱処理による冷却曲線の異常性

Fig. 3.41 The change in the conductivity-temperature curve in the case of cooling after heating to 200°C and more over.

(The specimens used in fig. 3.42 and 3.43 are the same, crystallized at 80°C for 75 hr.)

\*3.41 図 (a) および (b) において (b) 図の加熱曲線が (a) 図と同じ形を示すことが予想されるにも拘らず、タイプは同じであるが 150°C 付近の上昇が著しくない点が奇異に感ぜられるがこのようなことはしばしば遭遇する現象である。

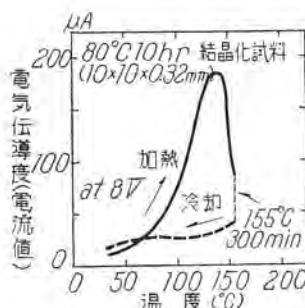


図 3.42 加熱処理による冷却曲線の異常性

Fig. 3.42 The change in the conductivity-temperature curve in the case of cooling after the prolonged heat-treatment at 155°C for 5 hr.

(The specimen used in fig. 3.42, is crystallized at 80°C for 10 hr.)

#### 見た結晶ゼレンの性状上の分類

以上によってガラス状ゼレンの結晶化条件およびその後の処理条件によって電導度曲線がいかに変貌するか、この変貌を起す条件がいかなるものであるかが明らかとなり、曲線を分類することが可能となったように考えられる。

##### a. 加熱、冷却曲線が可逆的の場合

###### i. 単結晶

この場合はすでに図1.2に示したように典型的な半導体形を示すものである。これと類似の形状を示すものがガラスから結晶化させたゼレンにもつぎの ii. の場合に見出される。

###### ii. 単純形（正の係数）の場合

80°C, 120°C および 150°C の結晶化ならばいずれもかなりの時間加熱した試料（図3.28(c), 図3.34(a) および(b) 参照）において単純形であることを示した。80°C のごとき低温で短時間に結晶化せしめたものは、恐らくひずみのためと思われて単純な曲線を示さないが、より長時間（図3.28(c) 参照）あるいはより高温短時間加熱（図3.30(a) 参照）により単純形となった。

この ii. に属する試料も前述(3)のようにより長時間またはより高温まで加熱されると、冷却曲線が加熱と同様な単純形を示さずかつ負の係数部分を生ずる。

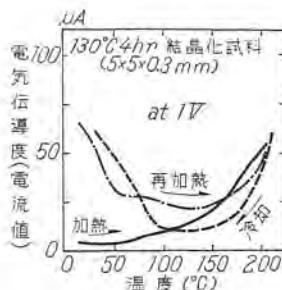


図 3.43 冷却と再加熱がほぼ可逆的である例

Fig. 3.43 The cases illustrating the relatively reversible relation between the cooling curve and its reheating curve.

化を伴う再結晶の進行は 80°C 10 hr. 試料に顕著である。このような再結晶の進行の相違が、図 3.42 と図 3.34 (b)との差を示したものかとも思われる。

以上、図 3.40, 図 3.41 および図 3.42 の諸例は、結晶化処理直後は加熱曲線上に異常が現われないが、加熱最高温度および保持時間の延長によって異常が現われ冷却曲線が加熱曲線と非可逆的である場合について述べた。

#### (4) 電導度曲線から

見た結晶ゼレンの性状上の分類

以上によってガラス状ゼレンの結晶化条件およびその後の処理条件によって電導度曲線がいかに変貌するか、この変貌を起す条件がいかなるものであるかが明らかとなり、曲線を分類することが可能となったように考えられる。

##### a. 加熱、冷却曲線が可逆的の場合

###### i. 単結晶

この場合はすでに図1.2に示したように典型的な半導体形を示すものである。これと類似の形状を示すものがガラスから結晶化させたゼレンにもつぎの ii. の場合に見出される。

###### ii. 単純形（正の係数）の場合

80°C, 120°C および 150°C の結晶化ならばいずれもかなりの時間加熱した試料（図3.28(c), 図3.34(a) および(b) 参照）において単純形であることを示した。80°C のごとき低温で短時間に結晶化せしめたものは、恐らくひずみのためと思われて単純な曲線を示さないが、より長時間（図3.28(c) 参照）あるいはより高温短時間加熱（図3.30(a) 参照）により単純形となった。

この ii. に属する試料も前述(3)のようにより長時間またはより高温まで加熱されると、冷却曲線が加熱と同様な単純形を示さずかつ負の係数部分を生ずる。

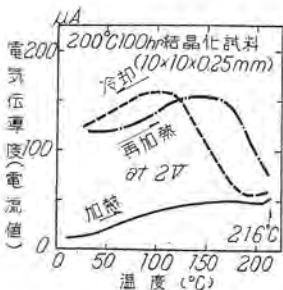


図 3.44 粗大晶試料の電導度曲線

Fig. 3.44 The conductivity-temperature curve due to the specimen having the grown grains.

#### iii. 異常を示す試料の可逆的の場合

この場合、加熱、冷却曲線が可逆的であるためには条件がついている。冷却後常温にあまり長く放置しないことが条件である。放置すれば、その間に電導度は低下し、したがって再加熱曲線は冷却曲線と可逆的形状を示さない。多くの実験において、高温におけるある処理をした後に冷却曲線をとり、常温に持來したとえば翌日再加熱するがとき場合に、上述のような非可逆性現象に遭遇するのであるが、冷却後ただちに加熱曲線をとればほぼ可逆的な加熱曲線が得られる場合がある。

この例として図3.40 (b) および図3.43 (130°C 4 hr. 処理試料を約 200°C 以上に加熱後の冷却と再加熱曲線) が該当する。(両者の例はいずれも異常を示す試料として 80°C あるいは 130°C の結晶化による単純形のものを高温加熱して採用した)。

#### iv. 粗大結晶の場合

すべての粗大結晶試料は可逆的であるというわけではない。たとえば高温結晶化によるもの例として 200°C 100 hr. 処理の試料は顕微鏡組織は図3.24 に見るように粗大晶を示すが、電導度曲線は図3.44 の加熱曲線が示すようにすでに異常性があり、しかも 216°C に加熱後の冷却曲線はさらに異常性を大にし、再加熱曲線ともまた非可逆的である。

また、微粒より粗大化処理をした、すなわち、低温結晶化試料を融点に近い高温に比較的長時間（約10 min）加熱して結晶成長せしめたものは、図3.33 のように冷却曲線はとくに異常性が顕著であり、再加熱曲線ともまた非可逆的である。

しかしながら、単純形を示す比較的短時間の高温結晶化試料（放射状組織を持つ）を用いて、これを融点に近い高温に加熱して粗大化を図ると、加熱維持後の冷却曲線は異常性が高温にされたものになり、最初の単純形

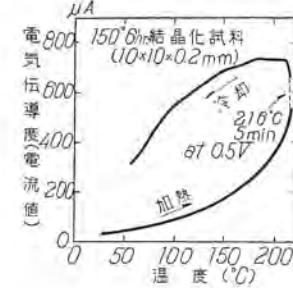


図 3.45

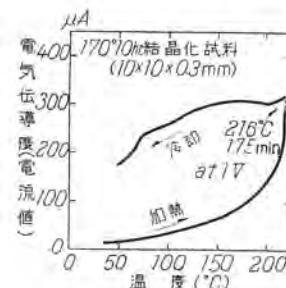


図 3.46

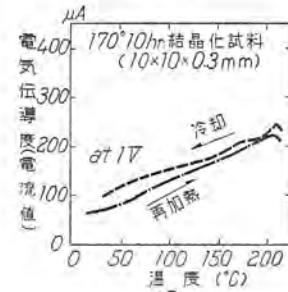


図 3.47 (a)

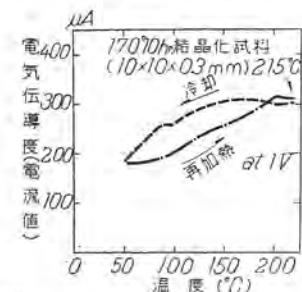


図 3.47 (b)

#### 3.45~3.47 粗大粒化処理後の電導度曲線

Fig. 3.45~3.47 The conductivity-temperature curves in the case of cooling and reheating immediately after the heat-treatment in higher temperature for the grain growth.

を示した加熱曲線とはもちろん可逆的ではなくなる。(図 3.45 および図 3.46 参照)

しかし、再加熱曲線とは比較的に可逆的である場合があり、図 3.47(a)にその例(170°C 10 hr. 处理試料を用いこれを 215°C に比較的長時間加熱維持後の冷却および再加熱曲線)を示した。かかる試料もさらに長時間高温(215°C)において加熱されると、図 3.47(b)に見るよう冷卻後ただちに再加熱曲線をとっても再加熱の頭初の電導度の低下が認められ非可逆的となり図 3.44 のような粗大品の例に似てくる。

#### b. 加熱、冷却曲線が非可逆の場合

この場合は今まで述べてきたうちにも触れてあるからここでは簡潔に再録することとする。

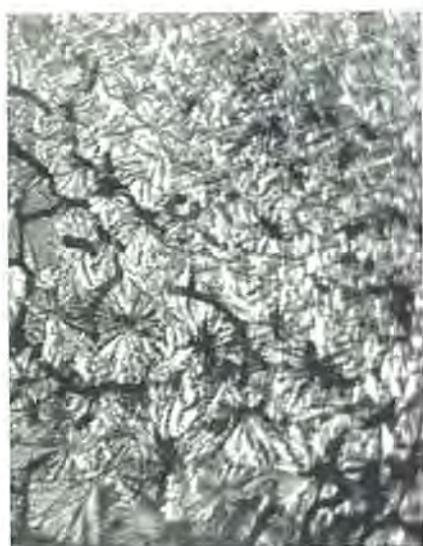
#### i. 単純形が最高温度が高いあるいは高温保持により異常となった場合

##### (a) 最高温度が高い場合

図 3.41、図 3.45 および図 3.46 がこれに該当する。

##### (b) 高温保持の場合

図 3.40 および図 3.48 がこれに該当する。図 3.49 の組織は図 3.48 試料の変化に対応し、すなわち、150°C 2 hr. 試料(組織は図 3.15 参照)を 180°C に 1 hr. 加熱後の組織を示した。崩壊微細化している。



150°C 2 hr 結晶化試料を 180°C 1.5 hr  
追加加熱 × 400

図 3.49 150°C 2 hr. 結晶化試料を 180°C に加熱維持した後の顕微鏡組織変化

Fig. 3.49 The change of the micro-structure occurred in the prolongation of heating at 180°C in the specimen crystallized at 150°C for 2 hr.

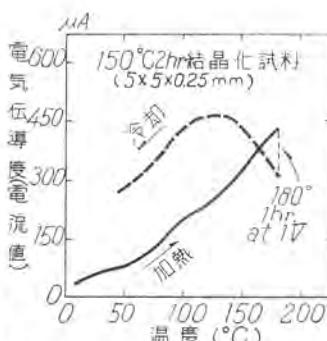


図 3.48 150°C 2 hr. 結晶化試料を 180°C に加熱維持した後の冷却曲線の変化

Fig. 3.48 The change in the conductivity-temperature curve in the case of cooling immediately after the prolongation of heating at 180°C in the specimen crystallized at 150°C for 2 hr.

#### ii. 异常性がその後の処理によって変化する場合

(a) 図 3.50、図 3.51 および図 3.52 がこれに該当する。

##### (b) 高温保持の場合

図 3.53 はこの例を示す。すなわち、180°C 110 min. 維持により 150°C 30 hr. 試料の加熱曲線(図 3.51 参照)の形が変化したことを示す。

#### iii. 常温保持によりその後の加熱曲線が前回の冷却曲線と非可逆的の場合

図 3.33、図 3.53 および図 3.54 がこの例に該当する。すなわち、図 3.33 および図 3.53 の場合は、融点に近い高温に加熱維持して冷却後 16 hr. ないし 17 hr. 放置後、再加熱して前回の冷却曲線と比較したものである。

図 3.53 は試料の加熱維持が 180°C の場合の例で、冷却後 1 日間放置されたものでいざれも常温保持により電気伝導度は低下し非可逆的である。

#### (5) 電導度曲線の分類と組織および粒度との関係

ガラス状から種々の条件で結晶化せしめたり、さらにこのものを種々の条件のもとに熱処理すれば、電導度曲線は既述のように種々の形状を示すのであるが、かかる処理により組織および粒度が漸変し、微細粒は成長するも一度粗粒となったものは熱処理のみでは微細化していくので、これらの変化の順序を逐つて曲線の形状を分類

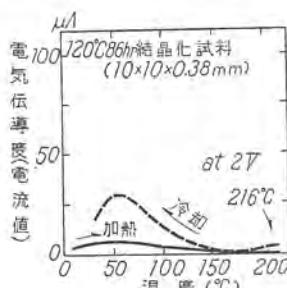


図 3.50

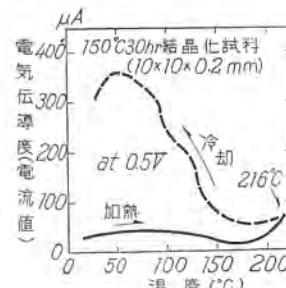


図 3.51

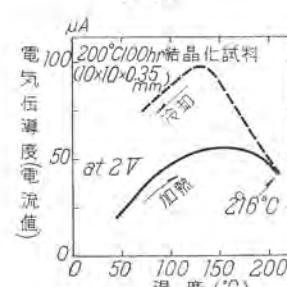


図 3.52

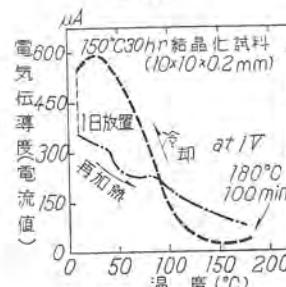


図 3.53

図 3.50~3.53 異状性を示す試料の冷却時の電導度曲線  
Fig. 3.50~3.53 The Conductivity-temperature curve in the case of cooling, obtained by the specimen shown the deviation from the normal heating curve.

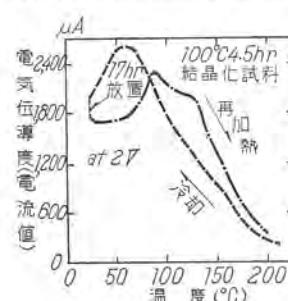


図 3.54 異状性を示した試料の再加熱曲線

Fig. 3.54 The reheating curve, obtained by the specimen shown the abnormal cooling curve.

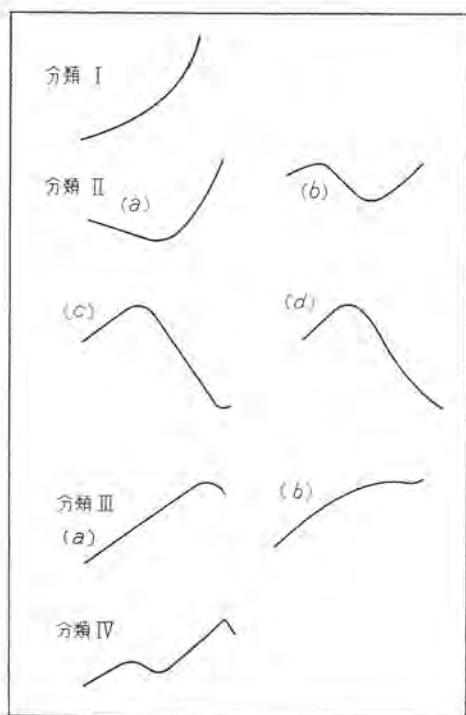


図 3.55 電導度曲線の分類  
Fig. 3.55 The classification of type of the conductivity-temperature curve.

することができる。この分類によれば、処理不明の曲線もその形状がこの分類中のどれに該当するかを求ることによって処理条件を推定し得るとともに、その試料について欲する形状の曲線を得るためにさらにいかなる熱処理をすれば良いか、およびこのような変化を起きし得ない場合（粗粒を微細粒に変えることができないから）なども明らかとなる。

図 3.55 にかかる分類を示す。分類は主として冷却曲線を採用した。これは曲線の形状が試料がうけた最高温度および維持時間によってきまるからで、冷却曲線の方がかかる処理履歴を知るに好都合だからである。

図の分類 I は、六方晶の単結晶の傾向と同様に温度係数が正の符号を示す場合である。ガラス状から結晶化の初期に現われる放射状組織を有するものに特有のしかも最高再加熱温度（加熱維持せず）が  $180^{\circ}\text{C}$  以下の場合に得られる、可逆的である。（例 図 3.31 参照）。

分類 II は、分類 I の場合よりもさらに高温に再加熱および  $150^{\circ}\text{C}$  以上に再加熱維持したものに見られる形で、いわゆる、異常形の代表例である。

II (a) は曲線に極小点があり、常温からその極小点までは負の温度係数を示す場合である。例を示せば図 3.43 のように  $180^{\circ}\text{C}$  以上の高温に短時間加熱されると、冷却の頭初は正符号の温度係数を示すが冷却の途中負符号に変化する場合である。再加熱曲線も冷却直後ならば比較的可逆的であり、顕微鏡組織は崩壊微細組織である。

II (b) は曲線の極小点がやや高温側にずれ、常温とその極小点との間に極大点を生ずる場合である。図 3.40 あるいは図 3.41 (a) の例のように、II (a) の場合よりも

やや長時間高温に加熱されたものに多く見られ、冷却の頭初に正符号の温度係数を示し II (a) と同様に冷却の途中に負符号になるが、さらに低温においてふたたび正符号に変る場合である。顕微鏡的には II (a) と同様に崩壊微細組織で、再加熱曲線も冷却直後ならば可逆的である。（例 図 3.40 (b) 参照）。なお、上記 II (a) および II (b) は、いずれも冷却頭初の電導度は異常を示した最大の電導度と大差がないのが普通である。

II (c) は曲線の極小点が融点に近づく場合である。すなわち、図 3.44 および図 3.51 の例のように融点に近い温度に加熱されると、冷却頭初、きわめて短時間範囲に正の符号を持ち以後、負の符号に変化し、しかも電導度が冷却頭初よりもはるかに上昇する場合が多い。しかし、いったん極大値を通過後は正符号をとることは II (b) の場合と同様である。結晶成長組織に該当する。再加熱曲線は図 3.44 に見るよう、また、つぎの II (d) の例に示すと同様に非可逆的である。

II (d) は極小点がなくなり極大点のみ残る場合である。図 3.33、図 3.52 および図 3.54 の例のように融点に近い高温に加熱維持されると、冷却頭初より負の符号を示すことが II (c) と異なる。すなわち、II (c) よりもより結晶成長した組織に該当し再加熱曲線は非可逆的である。なお、II (c) および II (d) においては、高温結晶化により粗大粒となったものの方が、低温結晶化試料を粗大せしめたものよりも伝導度の極大点を高温側に持つ傾向が多い。

分類 III (a) は、II 形よりも曲線の形状において極大点が高温側にずれる場合で粗大組織試料である。図 3.47 (a) の例のようにその再加熱曲線は比較的可逆的な場合がある。II (c) あるいは II (d) のような比較的微粒より粗大粒にまで結晶成長した試料の曲線の傾向（異常が低温域に大きく出現する）と異なるが、これは粗大な放射状組織を持つ高温結晶化試料が融点に近い高温に加熱されて、結晶化ひずみが少ないと崩壊の度が小なるままに結晶成長したような粗大化の様式が相違すると思われる試料に現われる。

III (b) は III (a) の極大点のさらに高温側に極小点が現われる場合で図 3.47 (b) の例に示すように図 3.47 (a) をさらに融点に近い高温に長時間加熱したときに得られる、粗大粒組織である。その再加熱曲線は頭初に電導度の低下があり非可逆的であるが、極小点が高温にあ

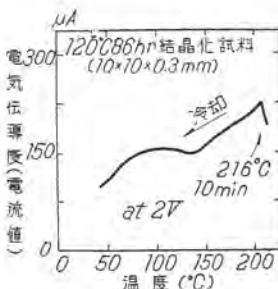


図 3.56 分類 IV 形の例

Fig. 3.56 An example of the type-IV in the classification. (The specimen, crystallized at  $120^{\circ}\text{C}$  for 80 hr, was re-heated-treated at  $216^{\circ}\text{C}$  for 10 min).

ることは一致する。しかし、傾向としては粗大粒試料としての分類 II (d) に示した、たとえば図 3.44 と類似している。

分類 IV は高温に山のある III(a) と、それよりやや低温に山のある II との混合により 2 個の山のある場合である(図 3.56 参照)。これは分類 II 形になりやすい試料(たとえば、120°C 86 hr. 處理試料は図 3.3.3 のように II (d) 形になりやすい)をさらに融点に近い温度に加熱維持(216°C 10 min)して結晶を成長せしめ、高温に極大点を作らしめた例であり、II 形と III 形との不連続な関係を結びつける混合形といふべきである。

以上、種々の形状の分類を示したが、それぞれの分類の曲線は結晶組織と関連するものであり、主として放射状組織が崩壊して微細粒より結晶成長する場合は

I → II (a) → II (b) → II (c) → II (d)

の順序に、高温結晶化の放射状組織試料が融点に近い高温で加熱されて結晶成長する場合には

I → III(a) → III(b)

の順序に移行し、すなわち、結晶粒の成長過程と一致する。結晶の成長は一方的であり、粗は微には熱処理によってなしにくいから、この移行過程はまた一方的にのみ進み、逆の方向には進み得ないのは当然である。

なお、以上述べた分類は大要的なもので、さらに種々の曲線の例を示し分類上いずれに属するかを掲げておく。

分類 I 図 3.28(c) … 80°C 75 hr. 試料の加熱曲線  
図 3.30(a) … 80°C 10 hr. 試料を約 160°C に

加熱し、冷却後の再加熱曲線

図 3.34(a) … 150°C 10 min. 試料の加熱曲線

分類 II (a) 図 3.32 … 120°C 86 hr. 試料の加熱曲線  
図 3.43 … 130°C 4 hr. 試料の 200°C 以上の加熱後の冷却曲線と再加熱曲線

図 3.57 … 120°C 2 hr. 試料の 180°C 2 hr 加熱維持後の冷却曲線

II (b) 図 3.34(c) … 150°C 30 hr. 試料の加熱曲線

図 3.35(a) … 180°C 10 min. 試料の加熱曲線

図 3.35(b) … 180°C 3 hr. 試料の加熱曲線

図 3.40(b) … 80°C 75 hr. 試料を 180°C に

加熱後の冷却曲線

図 3.41(a) … 80°C 75 hr. 試料を 206°C に

加熱後の冷却曲線

図 3.50 … 120°C 86 hr. 試料を 216°C に

加熱後の冷却曲線

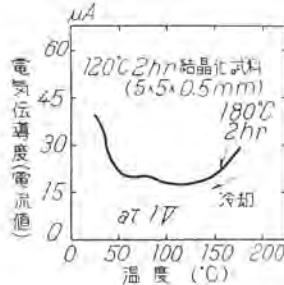


図 3.57 分類 II (a) 形の例  
Fig. 3.57 The example of the type-II (a)

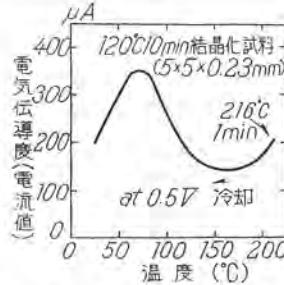


図 3.58 分類 II (b) 形の例  
Fig. 3.58 The example of the type-II-(b)

図 3.53 … 150°C 30 hr. 試料を 180°C 110 min 加熱後の冷却曲線

図 3.58 … 120°C 10 min. 試料を 216°C 加熱後の冷却曲線

II (c) 図 3.36(a) … 200°C 2 min. 試料の加熱曲線  
図 3.41(b) … 80°C 75 hr. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.44 … 200°C 100 hr. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.51 … 150°C 30 hr. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.59 … 150°C 70 hr. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.60 … 200°C 2 min. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

II (d) 図 3.33 … 120°C 86 hr. 試料の 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.52 … 200°C 100 hr. 試料の加熱曲線と冷却曲線

図 3.54 … 100°C 4.5 hr. 試料の 213°C 加熱後の冷却曲線と再加熱曲線

図 3.61 … 120°C 86 hr. 試料の 210°C 23 min. 加熱後の冷却曲線

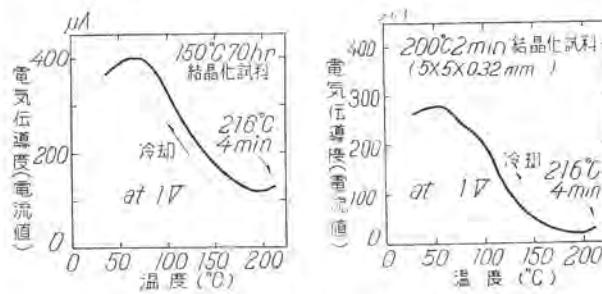


図 3.59～3.60 分類 II (c) 形の例

Fig. 3.59～3.60 The example of the type II (c)

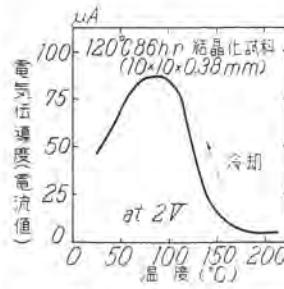


図 3.61 分類 II (d) 形の例  
Fig. 3.61 The example of type II (d).

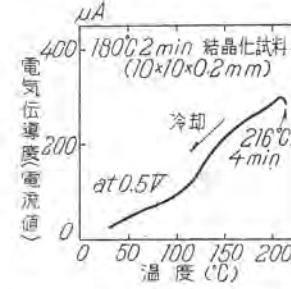


図 3.62 分類 III (a) 形の例  
Fig. 3.62 The example of the type III (a)

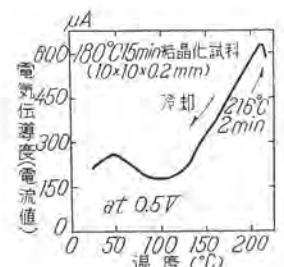


図 3.63 分類 IV 形の例  
Fig. 3.63 The example of the type IV.

分類 III (a) 図 3.45 ……150°C 6 hr. 試料を 216°C 加熱後の冷却曲線

図 3.47 (a) ……170°C 10 hr. 試料を 216°C 加熱後の冷却および再加熱曲線

図 3.62 ……180°C 2 min. 試料を 216°C 加熱後の冷却曲線

(b) 図 3.47 (b) ……170°C 10 hr. 試料を 216°C に長時間加熱後の冷却および再加熱曲線

分類 IV 図 3.56 ……120°C 86 hr. 試料の 216°C 10 min 加熱後の冷却曲線

図 3.63 ……180°C 15 min. 試料の 216°C 2 min. 加熱後の冷却曲線

### 3.5 熱膨脹変化

#### (1) 試料および測定法

ガラス状より結晶化したゼレンについて熱膨脹変化を検討した。装置は本多式熱膨脹計を用い、大気中にて測定した。加熱速度は 10°C/3~4 min. である。

試料としてはガラス状ゼレンを金形に鋳造して 5 mmφ, 100 mm 長のものを作りこれを採用した。

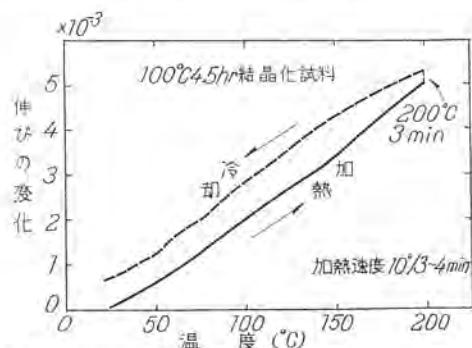


図 3.64 100°C 4.5 hr. 結晶化 Se の示差膨縮曲線

Fig. 3.64 The differential dilatation curve of Selenium, crystallized at 100°C for 4.5 hr.

しかしながらガラス状ゼレンの結晶化は既述のように放射状組織に初めり後に崩壊して組織変化するので、まづかかる変化の熱膨脹特性への影響を検討する必要がある。図 3.64 は放射状組織を持つ試料の例として 100°C 4.5 hr. の結晶化試料を選び、これを測定した結果である。すなわち、加熱曲線においては約 130°C 以上においてやや膨脹し、冷却曲線においては膨脹したままの状態が室温にまでもたらされる。このように試料の頭初の状態が 200°C までの加熱により冷却後は膨大した状態にまで変化するのは組織変化の影響である。

したがって、熱膨脹測定において再現性のある結果を得るために、試料は一応は融点に近い温度に加熱して再結晶せしめ、すなわち、組織変化したものを使用すべきである。以下の実験はすべてかかる予備処理を施して実施した。

#### (2) 結晶化した試料の熱膨脹特性

##### a. 低温結晶化試料

図 3.65 は 100°C 4.5 hr. 結晶化試料をいったん 200°C まで加熱して再結晶せしめた後、測定した結果である。215°C までの膨脹曲線を 4 回反覆した場合について示したが、いずれの加熱曲線もほとんど一致して約 150°C より

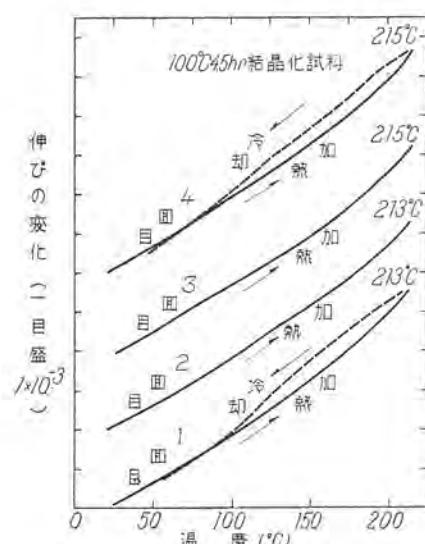


図 3.65 示差膨縮曲線

Fig. 3.65 The differential dilatation curves of Selenium, due to the specimen heat-treated at 200°C after the crystallization-treatment of 100°C and 4.5 hr.

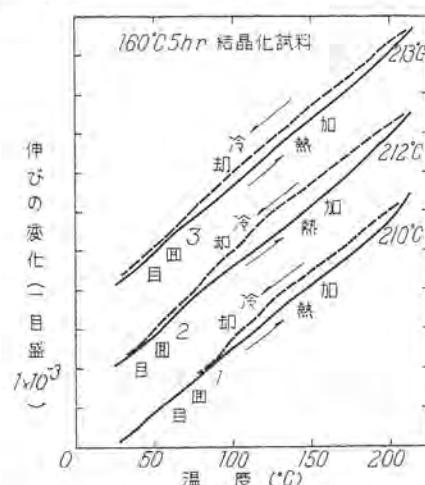


図 3.66 示差膨縮曲線

Fig. 3.66 The differential dilatation curves of Selenium, due to the specimen heat-treated at 200°C after the crystallization-treatment of 165°C and 5 hr.

り膨脹し、また、冷却時（冷却速度 10°C/6~8 min.）には約 80~90°C にて旧に復した。

##### b. 高温結晶化試料

図 3.66 は 160°C 5 hr. 結晶化試料をいったん 200°C にまで加熱して再結晶せしめた後、約 215°C までの測定を 3 回反覆した結果である。加熱曲線はいずれも一致し、約 180°C より膨脹するが冷却後はまた旧に復する。（この場合の冷却速度は 10°C/3~4 min.、図 3.65 の場合よりも早い）。

さて、低温および高温結晶化試料の測定結果を比較すると、

i. まず、膨脹係数が同一でない。M. Straumanis<sup>(29)</sup> は六方晶ゼレンの単結晶について調査し、膨脹係数の不等方向性、すなわち

$$\alpha_{\parallel} \text{ (c 軸に平行)} = -17.89 \times 10^{-6} \text{ at } 15 \sim 55^\circ\text{C}$$

$$\alpha_{\perp} \text{ (c 軸に直角)} = 73.3 \times 10^{-6} \text{ at } 20.1 \sim 40^\circ\text{C}$$

$$= 74.6 \times 10^{-6} \text{ at } 40 \sim 60.1^\circ\text{C}$$

を報告している。したがって、種々の方向に向いた結晶粒の集合体である結晶化ゼレンが一定の膨脹係数を示しにくいことは当然であり、結晶化条件に依存する数値を示すためと解される。

ii. 加熱時には融点に近い高温においていずれも異常膨脹する特長があり、低温結晶化試料にその度が大である。また、異常膨脹開始の温度にも差があり、低温結晶化試料の方がより低温域に認められる。

iii. 冷却時にはいったん高温で異常膨脹した状態は、いずれも常温では収縮して旧に復する（ただし、図3.65と図3.66においてはそれぞれ冷却速度を相違するため冷却時の挙動の比較はなし得ない）。

とにかく、膨脹特性に異常膨脅があるが、これを電導度曲線と関連させることは困難のようであり、さらに将来の研究がまたれる。

※ G. Borelius, Arkiv För Matematik 33A (1946) の報告がある。G. Borelius は試料としてガラス状ゼレンをいったん 80°C で結晶化し、その後融点に近い温度で再結晶したものを使用している。図3.67 は筆者の結果と比較するため Borelius の測定値を伸びの変化に換算して示したものであるが、筆者による低温結晶化試料との一致が明了である。かかる異常膨脅を Borelius はつきのように説明する。すなわち、六方晶ゼレンの膨脹係数が結晶の方向により異なるために多結晶ゼレンにおいては加熱あるいは冷却時に結晶間隙とか割目が生成されることに起因するであろうと。しかし、筆者によればいったん 200°C で再結晶した試料の結果は再現性があり、冷却後は旧に復した。

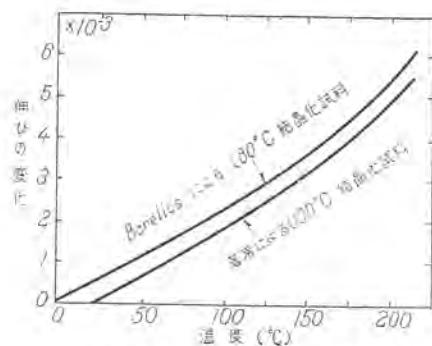


図 3.67 ゼレンの膨脹曲線

Fig. 3.67 The expansion curve of Selenium.

### 3.6 热分析結果

ガラス状より結晶化したゼレンについて示差熱分析を行った。図3.68 にその結果を示す。(A) および (B) はガラス状ゼレンを 100°C 15 hr. 加熱して作った、いわゆる低温結晶化試料の、(C) および (D) は 160°C 15 hr. の加熱処理による高温結晶化試料の測定結果（加熱速度 2°C/min）である。とくに低温結晶化試料の場合には(A) のように融点 222°C に近い 213°C より吸熱が起る場合もあったが明確ではない。

さて、G. Borelius<sup>(30)</sup> は結晶化ゼレンの比熱を測定し、融点より少し低い温度からわずかに増加し始めるという比熱変化を見出している。これに対して彼は、極微量の不純物が介在し、これが局部的に低い温度で溶融するのが原因であると説明している。しかしこのような見解は純度がよほど悪くないかぎり妥当性に乏しいようと思う。むしろ筆者による (A) 試料の結果と類似するよ

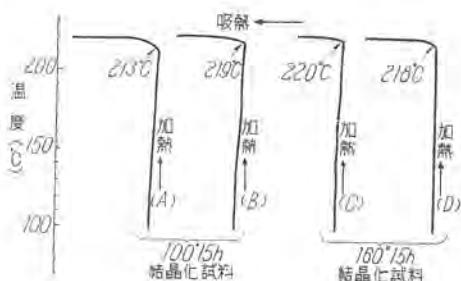


図 3.68 ゼレンの示差分析曲線

Fig. 3.68 (A) & (B) The differential thermal curves of Selenium, due to the specimen crystallized at 100°C for 15 hr.

(C) & (D) The differential thermal curves of Selenium, due to the specimen crystallized at 160°C for 15 hr.

うである。

また、かつて R. Marc<sup>(31)</sup> は融点に近い温度に逆に発熱が起ることを報告したが、筆者および Borelius の結果よりしてもこれは誤りであることが指摘される。Marc はガラス状ゼレンをそのまま試料として使用したため、短時間の加熱にてはガラス状がごく少量ながら残存し、この結晶化に伴う発熱が融点付近に影響したものであり、ガラス状試料の示差熱分析には融点の低下としてたまたま見出される事実である。

要するに、示差熱分析によっても電導度曲線の種々変化、あるいは熱膨脹曲線に示された異常膨脅と関連した手がかりを得ることはできなかった。

## 4. 実験結果の II

### 析出单斜晶ゼレンについて

#### 4.1 まえがき

ゼレンには、従来、单斜晶ゼレン<sup>\*</sup> 同素体があることが知られてきたが、これはガラス状ゼレンを CS<sub>2</sub> (ほかにも適当な有機溶剤が報告されている) に溶解し、その過飽和溶液から析出させてのみ得られるものとされてきた。しかしながら、筆者によればガラス状より結晶化したゼレンにも X 線により六方晶ゼレンのほかに单斜晶形のゼレンが共存する場合が見出された。したがって、析出单斜晶ゼレンについて改めて検討すること、とくに六方晶ゼレンとの相互関係を吟味することが必要である。

\* 析出单斜晶ゼレンには  $\alpha$  および  $\beta$  の 2 種が知られ、CS<sub>2</sub> による過飽和溶液から常温で析出するものは主として  $\alpha$ 、約 75°C 以上の温度で析出するものは  $\beta$  であることが報告<sup>(32)</sup> されている。両者ともにきわめて類似した单斜晶形の構造を持つ。格子常数<sup>(33)</sup> は以下のようである。

	a	b	c	$\beta$
a-单斜晶ゼレン	9.05 ± 0.11	9.07 ± 0.01	11.61 ± 0.01	90°46' ± 5'
b-单斜晶ゼレン	12.85 ± 0.01	8.07 ± 0.01	9.31 ± 0.01	93°8' ± 5'

これら析出单斜晶ゼレンの性質については比較的調査されていない。従来、いずれも不安定な同素体であり、六方晶へ転移して安定化すべき性質のものと考えられており、Monotropic change の<sup>(11)</sup>一例と見なされている。たとえば、Muthmann<sup>(2)</sup>によれば、 $\alpha$  は 110~120°C で、 $\beta$  は 125~130°C で六方晶へ発熱して転移することが報告されている。また S. R. Das<sup>(12)</sup>によれば、X 線調査の結果として  $\alpha$  は長時日加熱維持すればいかなる温度にても六方晶にまで安定化すると述べている。(主と

して  $120^{\circ}\text{C}$  以下の温度範囲に言及しているが)。

なお、比重値はいずれも  $4.46\sim 4.509^{(1)}$  で、六方晶ゼレンよりも単位容積は大であり、電気的にはほとんど絶縁体と見なされている。 $\alpha$  と  $\beta$  との関係は不明である。また、析出单斜晶ゼレンは不安定な融点として  $170\sim 180^{\circ}\text{C}$  が報告されている。

#### 4.2 析出 $\alpha$ 单斜晶ゼレンに関する実験<sup>(3)</sup>

##### (1) 試料の製作

$\text{CS}_2$  によるゼレンの過飽和溶液をソックスレー抽出器を用いて作り、この溶液を常温放置して析出せしめて、いわゆる、 $\alpha$  单斜晶を得た。

##### (2) 実験方法

ガラス状から結晶化したゼレンとの関連を見ることを主眼とした。そのために種々温度における加熱が析出  $\alpha$  单斜晶の状態変化に及ぼす影響を主として X線および電気伝導度の調査より吟味した。

電気伝導度の測定には、析出单斜晶は微細粒であるため、これを集めて約  $3 \text{ mm} \phi \times 0.15 \text{ mm}$  の円盤状に圧縮し、結晶ゼレンの場合と同様に Ni 電極にはさんでマイクロ・アンメータにより測定し、電導度の温度による変化を調査することを旨とした。

##### (3) 実験結果

###### a. 加熱による電気伝導度の変化

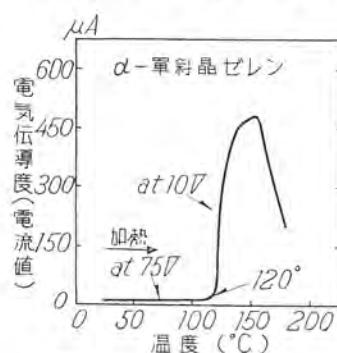


図 4.1  $\alpha$ -单斜晶ゼレンの電導度曲線

Fig. 4.1 The conductivity-temperature curve of  $\alpha$ -monoclinic Se.

では  $120^{\circ}\text{C}$  までは  $75\text{V}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$  以上は  $10\text{V}$  にて測定)。

###### b. X 線による結果

すでに析出  $\alpha$  单斜晶ゼレンの回折像は図 3.8 および図 3.9 に示した。表 4.1 は回折角度の実測値を Robinson<sup>(5)</sup> による格子常数よりの計算値と比較したものであるが、両者の一致はきわめて良好である。(ただし、 $\alpha$  と  $\beta$  との区別は明了でない)。

さて、図 4.2 は析出  $\alpha$  单斜晶ゼレンを加熱時に、とくに  $120^{\circ}\text{C}$  の電気伝導度異常増加の初期段階より急冷した試料の X線回折像である。单斜晶に属する斑点はそのまま残っているものが多く六方晶に属する線はきわめて微弱である。

また、図 4.3 は  $\alpha$  单斜晶ゼレンを  $135^{\circ}\text{C}$  まで加熱して徐冷した試料の、図 4.4 は  $160^{\circ}\text{C}$  まで加熱して徐冷した試料の X線回折像であるが、前者には依然单斜晶に属

表 4.1

回折線番号	実測値	計算値 (Robinson D. Burbank による)	
		$\alpha$ -单斜晶 Se	$\beta$ -单斜晶 Se
1			
2	$9^{\circ} 0'$	(102) $9^{\circ} 2'$ (102) $9^{\circ} 7'$ (012) $9^{\circ} 0'$	(210) $8^{\circ} 48'$
3	$9^{\circ} 33'$	(020) $9^{\circ} 46'$ (200) $9^{\circ} 48'$	(002) $9^{\circ} 32'$
4	$9^{\circ} 54'$		(211) $9^{\circ} 56'$ (102) $10^{\circ} 3'$
5	$10^{\circ} 14'$	(112) $10^{\circ} 16'$ (112) $10^{\circ} 21'$	(211) $10^{\circ} 7'$ (102) $10^{\circ} 14'$ (300) $10^{\circ} 22'$
6	$10^{\circ} 33'$	(201) $10^{\circ} 28'$ (021) $10^{\circ} 30'$ (201) $10^{\circ} 34'$	
7			
8	$11^{\circ} 1'$	(120) $10^{\circ} 56'$ (210) $10^{\circ} 57'$	(020) $11^{\circ} 0'$ (012) $11^{\circ} 1'$
9	$11^{\circ} 20'$	(003) $11^{\circ} 28'$	(301) $11^{\circ} 18'$ (112) $11^{\circ} 28'$
10	$11^{\circ} 38'$	(121) $11^{\circ} 33'$ (211) $11^{\circ} 34'$ (121) $11^{\circ} 37'$ (211) $11^{\circ} 39'$	(301) $11^{\circ} 30'$ (120) $11^{\circ} 32'$ (202) $11^{\circ} 38'$ (112) $11^{\circ} 38'$ (310) $11^{\circ} 45'$
11			
12	$11^{\circ} 56'$		(202) $11^{\circ} 56'$ (021) $12^{\circ} 4'$
13	$12^{\circ} 14'$	(202) $12^{\circ} 22'$	
14	$12^{\circ} 30'$	(022) $12^{\circ} 26'$ (103) $12^{\circ} 26'$ (013) $12^{\circ} 30'$ (202) $12^{\circ} 32'$ (103) $12^{\circ} 33'$	(121) $12^{\circ} 27'$ (121) $12^{\circ} 32'$ (311) $12^{\circ} 35'$
15	$12^{\circ} 48'$		(311) $12^{\circ} 48'$ (212) $12^{\circ} 54'$
16	$13^{\circ} 9'$		(202) $13^{\circ} 1'$ (212) $13^{\circ} 11'$
17	$13^{\circ} 32'$	(212) $13^{\circ} 20'$ (122) $13^{\circ} 21'$ (133) $13^{\circ} 23'$ (122) $13^{\circ} 24'$ (212) $13^{\circ} 29'$ (113) $13^{\circ} 30'$	
18	$13^{\circ} 55'$	(220) $13^{\circ} 55'$	(221) $13^{\circ} 49'$ (400) $13^{\circ} 53'$ (221) $13^{\circ} 57'$ (302) $13^{\circ} 58'$
19	$14^{\circ} 13'$		
20	$14^{\circ} 28'$	(221) $14^{\circ} 23'$ (221) $14^{\circ} 28'$	(302) $14^{\circ} 20'$ (003) $14^{\circ} 22'$
21			
22	$15^{\circ} 39'$	(130) $15^{\circ} 34'$ (310) $15^{\circ} 36'$	
23	$16^{\circ} 13'$	(311) $16^{\circ} 7'$	



図 4.2  $120^{\circ}\text{C}$  より急冷された析出  $\alpha$ -单斜晶 Se の X 線像

Fig. 4.2 The X-ray pattern of  $\alpha$ -monoclinic Se, quenched from  $120^{\circ}\text{C}$ .



図 4.3 析出の一单斜晶 Se を  $135^{\circ}\text{C}$  まで加熱し徐冷したものの X 線像

Fig. 4.3 The X-ray pattern of  $\alpha$ -monoclinic Se, slowly cooled after heating up to  $135^{\circ}\text{C}$ .



図 4.4 析出の一单斜晶 Se を  $160^{\circ}\text{C}$  まで加熱したものの X 線像

Fig. 4.4 The X-ray pattern of  $\alpha$ -monoclinic Se, slowly cooled after heating up to  $160^{\circ}\text{C}$ .

する回折線が残存し後者はほとんど六方晶であることが認められた。

したがって、析出  $\alpha$ -単斜晶は加熱されると六方晶に変化して安定化するものであることは一応証明されたが、図4.1に示した 120°C 以上に起る伝導度の急激な増加はただちには  $\alpha$ -単斜晶が完全に六方晶に変化するためとはいがたく、むしろ六方晶への変化は伝導度の異常増加後の低下の段階にその完了を見ることができる。それゆえにこの異常増加はX線的には見出しきい単斜晶ゼレンの何らかの状態変化に関連するに非ずやと思われる。K. Das, Gupta<sup>(12)</sup> は析出単斜晶ゼレンの六方晶への変化をX線的に調査し、120°Cにおいて 12 hr, 80°Cにおいて 15 日間の加熱維持を要したと報告した。

なお、図4.5は筆者による析出  $\alpha$ -単斜晶の加熱時の示差熱分析の結果を示すが、約 120°C に発熱が認められた。これは Muthmann<sup>(2)</sup> の報告と一致する。また、析出単斜晶は 170~180°C の不安定融点を持つといわれているが、六方晶に転移するからガラス状より結晶化したゼレンの場合と同一であることは当然であろう。この実験の結果においてもガラス状から結晶化したゼレンと同一であった。比重値は筆者の実験によれば 120°C 1 hr. 加熱することにより析出のままの場合の 4.427 が 4.684 にまで変化した。Mitcherlich<sup>(1)</sup> は 150°C に加熱すると灰色になり比重値は 4.7 になったと報告している。

### c. 析出 $\alpha$ -単斜晶と吸蔵ガス

析出  $\alpha$ -単斜晶は不安定であると従来報告されているが、加熱時には約 120°C までは不变であり、また、単結晶として数 mm<sup>(33)</sup> 大きなものも得られる等、比較的安定度は大である。この関係を吟味するために以下の実験を行った。

本実験、単斜晶ゼレンは CS<sub>2</sub> 溶液による析出によるから CS<sub>2</sub> を結晶に包含することが一応考慮されるので、試料 1~2gr をとり、これをビラニー・ゲージを備えた排気装置中に置き加熱時に放出するガス量を排気時の真密度の変化より測定してみた。結果を図4.6に示す。縦軸はビラニー・ゲージの電気抵抗の変化量をもって表わした放出ガス量(任意目盛)である。

まず室温において約 3 hr. の排気処理をした後に測定を始めたのであるが、試料は加熱(加熱速度 2°C/min)とともに多量のガスを放出する。しかも 120°C 付近においてはいったんガスの放出が少くなり一時的に真密度の良好な状態が得られ、以後温度が上昇するとふたたびガスを放出して真密度がやや悪化する傾向がある。すなわち、 $\alpha$ -単斜晶はガスを吸蔵することが多く約 120°C に

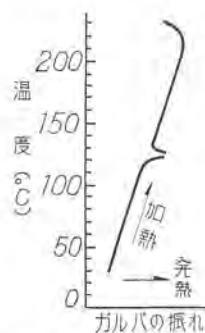


図 4.5  $\alpha$ -単斜晶ゼレンの示差熱分析曲線  
Fig. 4.5 The differential thermal curve of  $\alpha$ -monoclinic Se.

まで加熱されないとその大半を除去しにくく、したがって約 120°C に至るまでの温度範囲において  $\alpha$ -単斜晶がほとんど絶縁体のようであることもこの吸蔵ガスと関連するかとも思われた。

それゆえに、析出  $\alpha$ -単斜晶を 60°C 1 hr. 加熱排気した試料について 50°C 以下の温度範囲において伝導度を調査すると、析出のままの試料には認め得なかった伝導性が現われたがきわめて微弱でありしかも不安定であった。また、かかる試料の X 線回折像は六方晶に属する線は認めにくかった。したがって吸蔵ガスを除去されると  $\alpha$ -単斜晶は伝導性を示すものではないかと思われ、図4.1 の電気伝導度の 120°C における急増もまたこれとの関連が想像された。

d. 析出  $\alpha$ -単斜晶ゼレンより変化した六方晶ゼレンについて

析出  $\alpha$ -単斜晶ゼレンは約 160°C に加熱されると、六方晶ゼレンにほとんど変化完了することは既述のとおりで

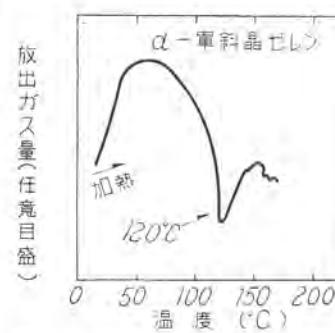


図 4.6 放出ガス量と温度との関係  
Fig. 4.6 The relation between the quantity of excluded gas and heating temperature in  $\alpha$ -monoclinic Se.

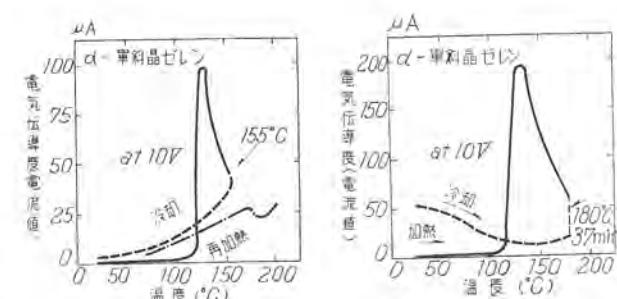


図 4.7~4.8  $\alpha$ -単斜晶ゼレンの電導度曲線  
Fig. 4.7 The conductivity-temperature curve of  $\alpha$ -monoclinic Se. Cooled after heating up to 155°C and reheated.  
Fig. 4.8 The conductivity-monoclinic Se. Cooled and reheated after heating at 180°C for 37 min.

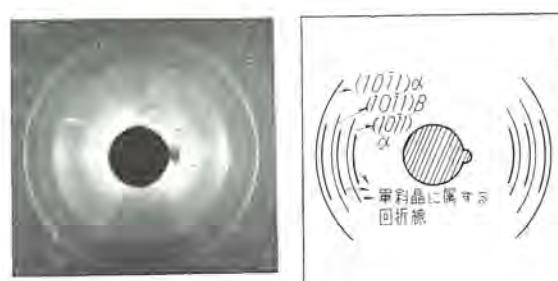


図 4.9 200°C 3 hr. 加熱後の  $\alpha$ -単斜晶ゼレンの X 線像  
Fig. 4.9 The X-ray pattern of  $\alpha$ -monoclinic Se, subjected to heat treatment at 200°C for 3 hr.

あるが、いま、加熱時の  $155^{\circ}\text{C}$  より冷却し、その際の電導度冷却曲線をとると図 4.7 に見るように正の温度係数を示し、しかも再加熱曲線も同様に約  $170^{\circ}\text{C}$  までは正の係数を保持し、すなわち、六方晶ゼレンによる単純形の場合に類似した。

図 4.8 には図 4.7 の場合よりもさらに高い温度、すなわち  $180^{\circ}\text{C}$  に 37 min. 加熱維持した際の冷却曲線を示すが、この際には伝導度冷却曲線がいわゆる、異常形となつた。これら図 4.7 および図 4.8 の関係は、ガラス状より結晶化した六方晶ゼレンにおける関係と同一であつた。要するに、六方晶ゼレンはその起源がガラス状あるいは析晶单斜晶のいずれなるを問わず同一の挙動を示すことは当然であろう。

また、図 4.9 の X 線回折像は析出  $\alpha$  单斜晶を  $200^{\circ}\text{C}$  3 hr. 加熱した試料による結果である。单斜晶形に属すると思われる回折線の混在が明了である。かかる回折線はガラス状から結晶化したゼレンの場合に六方晶と混在して認められるものと同一であり、このものの本体は将来の研究課題であろう。

#### 4.3 析出 $\beta$ 单斜晶ゼレンに関する実験

##### (1) 試料の製作および実験の方法

$\text{CS}_2$  によるゼレンの過飽和溶液を  $60\sim70^{\circ}\text{C}$  および  $95^{\circ}\text{C}$  の 2 種温度にそれぞれ加熱維持して析出せしめ、いわゆる、 $\beta$  单斜晶<sup>(3)</sup>を作つた。

実験の方法は析出  $\alpha$  单斜晶の場合と同様である。

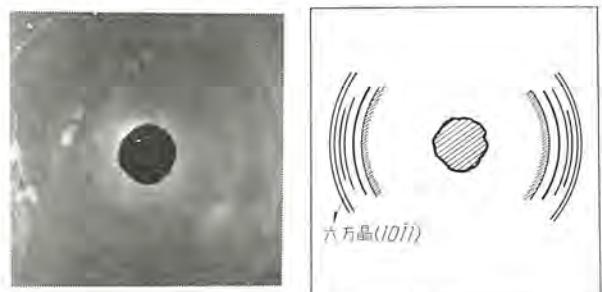


図 4.10 析出  $\beta$ -单斜晶 ( $95^{\circ}\text{C}$ ) の X 線像

Fig. 4.10 The X-ray pattern of  $\beta$ -monoclinic Se, deposited at  $95^{\circ}\text{C}$

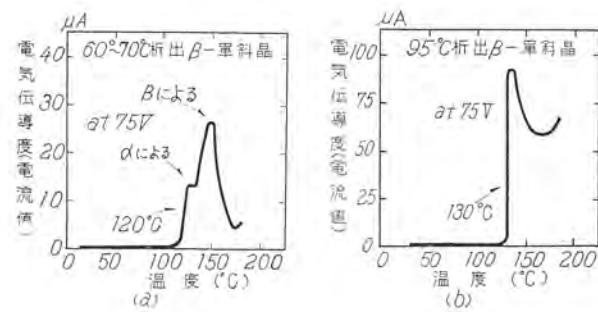


図 4.11  $\beta$ -单斜晶ゼレンの電導度曲線

Fig. 4.11 (a) The conductivity-temperature curve of  $\beta$ -monoclinic Se, deposited at  $60\sim70^{\circ}\text{C}$ .  
(b) The conductivity-temperature of  $\beta$ -monoclinic Se, due to  $\beta$ -monoclinic Se, clinic Se, deposited at  $95^{\circ}\text{C}$ .

#### (2) 実験結果

##### a. 加熱による変化

まず、試料の X 線回折像を示す。 $60\sim70^{\circ}\text{C}$  おいて析出した試料についてはすでに図 3.10 に示した。図 4.10 は  $95^{\circ}\text{C}$  析出試料によるものである。いずれも常温で析出した  $\alpha$  单斜晶との相違をこのようないいわゆるデバイ像からは認めることができず、したがつて  $\beta$  としての確認は与えられない。ただし、 $95^{\circ}\text{C}$  析出試料には図 4.10 の写図に書いたように、六方晶をも混在することが見出された。(H. P. Klug<sup>(3)</sup> も六方晶の混在を認めている)。

図 4.11 は上記高温析出の  $\beta$  单斜晶の加熱時の電気伝導度の変化を示す。(a) は  $60\sim70^{\circ}\text{C}$  析出試料の、(b) は  $95^{\circ}\text{C}$  析出試料の結果である。(a)においては  $\alpha$  单斜晶に認められた約  $120^{\circ}\text{C}$  の変化と、さらに  $130\sim140^{\circ}\text{C}$  の第二段目の変化があるが、(b) には約  $130^{\circ}\text{C}$  の変化が認められるのみである。従来、 $\beta$  单斜晶は加熱されると  $120\sim130^{\circ}\text{C}$  において発熱すると報告されているから、図 4.11 に認められた約  $130^{\circ}\text{C}$  の変化がこれに対応するものと思う。すなわち、(a) は微量の  $\alpha$  の混在により  $\alpha$  と  $\beta$  との二つの変化が現われたのに対し、(b) は  $\beta$  のみの変化を示したものであろう。

図 4.12 は、 $95^{\circ}\text{C}$  析出試料の加熱時のガス放出を示す。 $130\sim140^{\circ}\text{C}$  まで加熱されないと吸蔵ガスが除去されにくいことがわかる。(析出  $\alpha$  单斜晶の場合と同様に析出  $\beta$  单斜晶においても安定度が大であることは、吸蔵ガスに負うことの証明と見なしえよう)。

つぎに、図 4.13 は  $95^{\circ}\text{C}$  析出  $\beta$  試料の加熱時に  $135^{\circ}\text{C}$  より、図 4.14 は  $155^{\circ}\text{C}$  より冷却されたものの X 線回折像である。いずれも不鮮明であるが前者には单斜晶に属する回折像の残存が比較的多いことが認めうるが、後者はほとんど六方晶に変化していることがわかる。

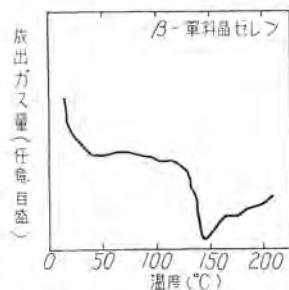


図 4.12  $\beta$ -单斜晶ゼレンの放出ガス量と温度との関係

Fig. 4.12 The relation between the quantity of excluded gas and heating temperature in  $\beta$ -monoclinic Se.

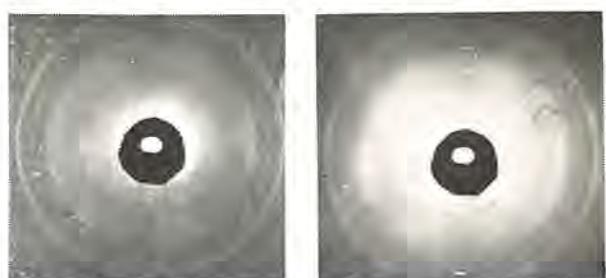


図 4.13~4.14  $\beta$ -单斜晶ゼレンの加熱による X 線像の変化

Fig. 4.13 The X-ray pattern of  $\beta$ -monoclinic Se, due to the specimen slowly cooled after heating until  $135^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 4.14 The X-ray pattern of  $\beta$ -monoclinic Se, due to the specimen slowly cooled after heating until  $155^{\circ}\text{C}$ .

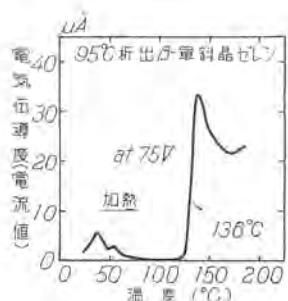


図 4.15  $\beta$ -单斜晶ゼレンを  $80^{\circ}\text{C}$  3 hr 真空中に加熱後の電導度曲線の変化

Fig. 4.15 The change of the conductivity-temperature curve of  $\beta$ -monoclinic Se after heat-treatment in the vacuum at  $80^{\circ}\text{C}$  for 3 hr.

る。このX線結果を図4.11に示した析出 $\beta$ 单斜晶の加熱時の電気伝導度の変化に対応せしめると、約 $130^{\circ}\text{C}$ における増加は $\alpha$ 单斜晶の場合と同様に单斜晶の完全な六方晶への転移によるものではないこと、むしろ電導度が増加した後の低下段階に六方晶への変化が完結することを示している。ただし、図4.1と図4.11との比較は、 $\alpha$ および $\beta$ の加熱時 $120^{\circ}\text{C}$ および $130^{\circ}\text{C}$ における電導度の増加度が前者は後者に比していちじるしく大であることが相違する。 $(\alpha$ 单斜晶は $120^{\circ}\text{C}$ 以上高伝導性となるため頭初の測定電圧 $75\text{V}$ を変更して $10\text{V}$ で測定した。これに反して $\beta$ は $75\text{V}$ 一定にて測定していることに注意。MurphyとLockenvitz<sup>(33)</sup>は析出 $\alpha$ 单斜晶の加熱の際のcapacitanceの変化を測定し、 $\alpha$ は約 $90^{\circ}\text{C}$ 以上において中間状態おそらくは $\beta$ 单斜晶の状態を経て六方晶になるのではないかと推定している)。

図4.15は、 $95^{\circ}\text{C}$ 析出試料を $80^{\circ}\text{C}$ 3 hr 加熱排気した後の電導度の温度による変化を示す。約 $50^{\circ}\text{C}$ 以下に伝導性が新たに認められるが、これは先述の $\alpha$ 单斜晶の場合と同様にガスを放出したことと関連するものであろう。

図4.16は、 $\beta$ 单斜晶ゼレンを $149^{\circ}\text{C}$ より冷却し、さらに再加熱した電導度曲線である。前述の $\alpha$ 单斜晶ゼレンの場合(図4.7)と同様に $\beta$ 单斜晶より変化した六方晶ゼレンの挙動として正の温度係数の単純形を示した。

## 5. む す び

ガラス状より結晶化した多結晶のゼレンの電導度曲線を種々の処理条件のものについて系統的に調査した。その結果、処理条件が相違すれば、また、その形状も相違するものであり、その多様性(とくに負の係数を示す異常性の種々形状)の出現は結晶組織および粒度と密接に関連することを知った。

したがって、種々の処理条件のもとに得られた電導度

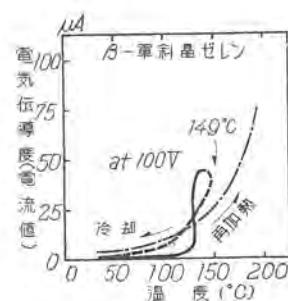


図 4.16  $\beta$ -单斜晶ゼレンを  $149^{\circ}\text{C}$  にまで加熱後の電導度曲線

Fig. 4.16 The conductivity-temperature curve of  $\beta$ -monoclinic Se in course of cooling and reheating after heating up to  $149^{\circ}\text{C}$ .

曲線を整理し、すなわち、組織および粒度の変化の順序にしたがって分類することができた。この分類によれば、曲線の相互の関係が明らかになることはもちろん、変化し得ない関係の場合(組織の変化の方向は一方的にのみ進行し、粗粒が微粒になるような逆方向の進行はない)も明白になり、その履歴を判断することを可能にした。したがって、多結晶ゼレンの電導度曲線はいかなるものか全体として把握し得たと思う。

金相学的な検討において、まず、顕微鏡組織的にはガラス状より結晶する場合、最初は放射状模様の組織を示し、ついで崩壊し、再結晶することを認めたが、これが電導度曲線に密接に関連するのである。X線回折像には六方晶のほかに单斜晶形に属するものがあることを見出したが、これは同素体として知られている单斜晶ゼレンと同一物であるとはいがたく、その量も僅小であり、したがって六方晶と单斜晶ゼレンとが共存することは断定することができない。また、この出現を電導度曲線あるいは組織の変化と結びつけることはできなかった。さらに比重値、熱膨脹特性および熱分析をしたが、これらと電導度曲線との関連を見出すこともできなかった。

单斜晶形に属する結晶形のものが見出されたことにからんがみ、同素体として知られている $\alpha$ および $\beta$ の单斜晶ゼレンを $\text{CS}_2$ の溶液より析出せしめて作り、これらについて加熱による性状変化を調査した。 $\alpha$ も $\beta$ もガスを吸収しており電気伝導性を示さないが、ガス抜きするか常圧加熱するとガスを放出して伝導性を示すようになると思われる。この状態ではX線で調べると依然单斜晶のままであり六方晶の回折線はきわめて微弱にしか認められない。さらに加熱すると、六方晶への変化が完結するが、これはガラス状より結晶化した六方晶ゼレンとなんら差別はない。また、かかる六方晶ゼレンも熱処理すると单斜晶形に属するX線回折像の存在を認められた。

終りにのぞみ、終始ご懇意なご指導とご鞭撻をいただいた京都大学岩瀬慶三先生に、また、X線回折像の撮影にご助力を賜わった大阪大学産業科学研究所西山教授、早稲田大学上田助教授に、さらにたえず協力していただいた当所材料研究室山本徳太郎技師と青木政勝氏に厚く感謝の意を表する。

## 参 考 文 献

- (28) 山森: 日本国金属学会 1952年10月発表
- (29) M. Straumanis Riga, Z. fur Kristallographie 102 (1940) 432
- (30) G. Borelius, Arkiv För Matematik 33 A (1946)
- (31) 山森: 日本国金属学会 1953年10月一部を発表
- (32) Briegleb, Z. Phys., Chem., A-144 (1929) 321
- (33) John Murphy and Arthur E. Lockenvitz. Phys. Rev., 85 (1952) 745

# スリップリング傷損とブラシ摩耗 (BC3 リングと金属黒鉛質ブラシ)

研究所 森田 義男\*・米沢 康夫\*

## Slip Ring Damage and Brush Wear (BC3 Rings and Metallic Graphite Brushes)

Engineering Laboratory Yoshio MORITA・Yasuo YONEZAWA

Sliding experiments were conducted on BC3 slip rings of bronze with 10 amp/cm<sup>2</sup> current and without it by using eight kinds of metallic graphite brushes and one kind of natural graphite brush. Results disclosed that wear on the positive pole was invariably larger than that of the negative pole in the case of the metallic graphite brushes, whereas it was just the contrary with the natural graphite brushes. Wear of the rings were always found heavy on the negative side. Metallic graphite brushes with 60% copper showed the same result as the natural graphite ones. When there was much wear on positive side brushes of metallic graphite, this kind gave little damage on the positive side of the rings. Likewise a kind of brushes having excessive wear on the negative side did almost no damage on the negative ring. On the other hand a certain kind of brushes with little wear on the positive side was found aggravating the positive ring. All the causes of wear are to be attributed to mechanical effects as well as electrical ones.

### 1. まえがき

たとえば三線式直流発電機、交流発電機、誘導電動機などの電気回転機には、その機器の条件によって集電用のスリップリング材質、ブラシの種々の組合せが用いられているが、リング材質の荒れ、凹摩耗、ブラシ摩耗、接触電圧の変動、箱形傷痕の発生などの事故が跡を絶たない。また油侵入、高湿度、水蒸気や化学ガス・液、塵埃、振動などの悪条件にさらされる場合も少なくなく、さらにこの事故を助長するので、古くからリングの傷損、ブラシ摩耗への対策に苦心がはらわれている。

このように長い間、種々の実験と経験とが錯綜した問題の研究にあたっては宇宙のようであるが、系統的な実験を織入れ、リングとブラシ間の傷損や摩耗現象を基本的に把握しておくことが先決と考えざるを得ない。

したがってこの実験ではスリップリング材質とブラシ材質のどのような組合せが集電時にどのような摩耗を双方に与えるか、その主因がどこにあるかを知り、ブラシとリングの組合せに対する考え方の緒口を得ようとするにある。

しかしこの問題の解明のためには広汎な実験と長期の忍耐を要するので、応用範囲の広い基本条件に集約して実験範囲を設定し、BC3 青銅鋳物リングと数種のブラシについて一部の実験結果を得ている。

なおこの報告は現象の複雑性にかんがみ今後の実験にそなえて事実を述べるにとどめ、早急の結論をもたないことを了とされたい。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験要因の選定

\* 材料研究室

一般的に考えてリング傷損やブラシ摩耗に影響を与える因子を列挙すると表2.1のごとくである。

しかしかかるすべての要因の影響を求めるることは事実上困難であるので、リング材質とブラシの組合せを中心とし、他の要因は機器に広く用いられる類似の条件に固定して考えることとした。すなわちリング材質は実用に供されている数種とし、ブラシはもともと一般に用いられる銅%付近をおもな対象とし、これに天然黒鉛質ブラシを加えた。なおこの報告に関係のある JIS H5111 青銅鋳物 BC3 リングについてはリング硬度・組織の影響を加味するため、鋳造法によって3種の異なる組織のものを用いている。これについては後述するが、BC3 の現象の範囲を抑えるためとみていただけばよい。

この実験の第一段階として調査を進める条件についての考え方は表2.1のとおりである。

#### 2.2 実験装置と実験方法

図2.1のごとき3組のリングをもつ装置を作成した。リング装置についてはブラシ保持器、ベアリング支持、

表2.1 要因と実験条件の選択

要因	一次要因	※ <sup>1</sup>	二次要因	試験条件の考え方
				※ <sup>2</sup>
リング材質●※1	○		○	BC3(銀鍍3種)その他6種。 一定にする。0.02 mm以下。
偏心				製造その他の判明するブラシ数種。
ブラシ材質●	○		○	10 A/cm <sup>2</sup> とし、その後変更。
電流密度●	○			150 g/cm <sup>2</sup> 付近一定。
ブラシ圧●	○			一定にする。
ブラシ面積度			○	影響を見るため直流にする。
極性●	○			基本的に溝なしで行う。
リング溝の有無●	○		○	低い所で行う。(50°C以下)
リング温度			○	まず 20 m/sec, 一定にする(35, 50 m/sec)
周速●	○			
本、油、化学ガス・液、 湿気、塵埃、振動	○		○	第二次実験を考慮する。

注: ※1 ● この実験で影響を見る予定のもの。

※2 二次要因といえない場合もあり一次二次の区別は明確にできない。

その他に振動がないように十分強度をもつものとした。実験条件は表2.2に示したとおりである。本表中とくに無電流によるすり合わせを行ったのは両リングを一定に近い条件で実験を開始するためである。またこのすり合わせによるリング摩耗は認められない。なおリングの偏心は一実験終了後面を切削するため、とうてい一定になし得なかったので、後に追加説明する予定である。

この実験に用いた測定因子およびその方法を要約して示すと表2.3に示したとおりである。

### 2.3 リング材質

リング材質は銅粉を含んだ金属黒鉛質ブラシと組合わされるわけであるから、リングの組織・硬度などによってリングやブラシの傷損になんらかの影響を与えることが考えられる。

この実験ではBC3リングについての実験を進めるについて三つの組織を準備してその影響の範囲を知ることとした。

図2.2はこの実験に用いているリングの端部を切断し

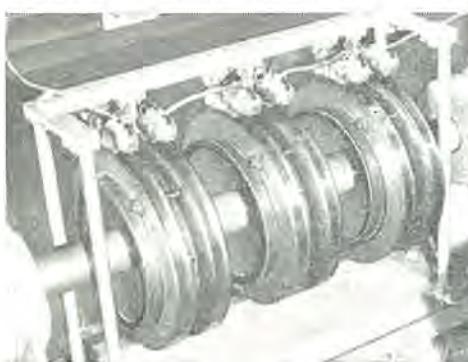


図2.1 実験装置

Fig. 2.1 Experimental arrangement.

表2.2 この実験の条件

要因		この実験に用いた条件
リング材質	BC3 リング、粗粒名称 100, 80, 70.	
ブラシ寸法・種類	8.1×12.5×40, N社系4種、内3社5種。	
ブラシ圧	150±20 gr/cm <sup>2</sup> 、なるべく一定にする。	
電流	(+), (-)側リングは別々 10 A/cm <sup>2</sup> 。	
周速	直流、(+)、(-)側リングは別々 21 m/sec (リング直径 270 mm、回転数 1,500 rpm)	
ブラシ耐久度	約 0.05~0.1 mm (ブラシ寸法で調整)。	
リング偏心	0.02 mm 以下に抑える	
最初のリング面あらさ	中心線平均あらさ 0.3~0.4 μ 以下、グライシャー後耐水ペーパ #06 で仕上げる。	
措合せ	無電流で 90% 以上程度まで措合せ後実験を開始する。	

表2.3 測定項目と方法略記

No.	測定項目	測定方法要約	備考
1	接触電圧降下	ボルトメーターによる測定(0.01~1V)他のリング利用。	
2	リング ブラシ 温度上昇	銅コンスタンタン熱電対による。 リング温度は所要時間に停止直後測定。 ブラシは回転中、ただし測定位置はブラシの接觸部より約 1~2 mm 上部。	(1) 仕上検査器で面の凹凸を見る場合はタテ↑×1,000 又は E00 倍、ヨコ→×50 倍リング摩耗を見る場合はヨコ→×2 倍とした。 (2) 金属転写合金は下記 P 20% Sn 9% Bi 51% Sb 20% MP 222°C 参考...金属表面技術誌 Vol. 7, No. 3, 1950 原田、西川
3	重量 ブラシ摩耗寸法	天秤による方法 斜研式コンパレータで 4.5ミの位置で測定平均する。(精度 1/1000 mm)	
4	ブラシ表面状態	直接仕上検査器でしらべる。(5と同じ)	
5	リング表面状態	金属転写による日本光学器械針式仕上面検査器で凹凸をしらべる。	
6	リング摩耗	日本光学表面検査器により基準面と平均的な摩耗面の位置のずれから測定する。	
7	写真	ブラシその他のリング面等適宜にとる。	
8	ブラシ材質の調査 リング材質の調査	一般的な物理特性。 粗粒写真	

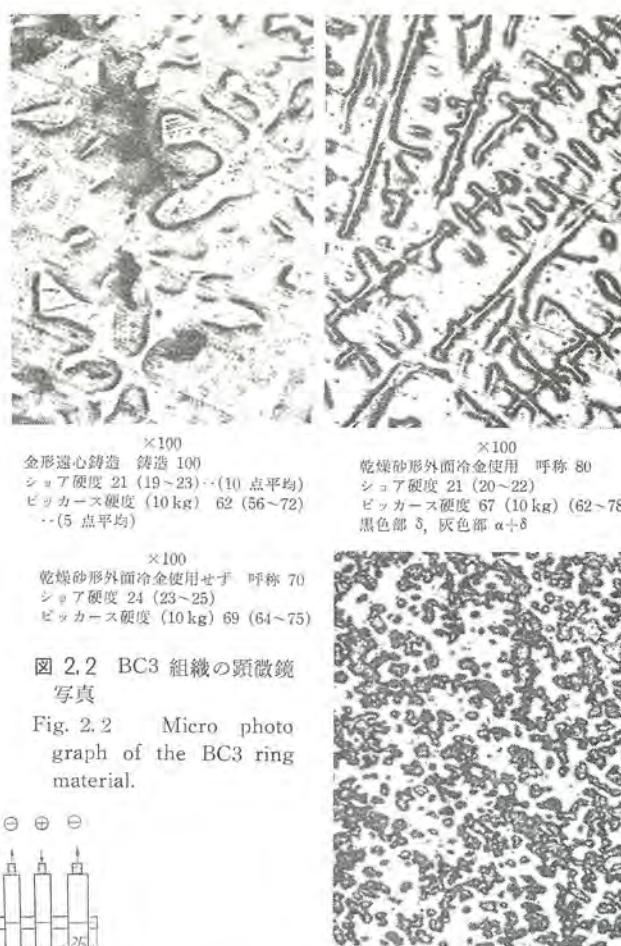


図2.2 BC3 組織の顕微鏡写真

Fig. 2.2 Micro photo graph of the BC3 ring material.

て採取した試片による顕微鏡写真で、組織はその铸造法と関連深いことを示している。

以上のような3種のリングで行われた後述の表5.1および表6.1の実験結果はリング摩耗について今のところとくに有意とは考えられないでの、BC3で3回の実験を行ったのと同様の取扱いを行うこととした。

### 2.4 ブラシ材質

この実験には、製造方法を異にした銅粉 75% の金属黒鉛質ブラシ 3種を中心として、銅粉 % を異にした 2, 3 および天然黒鉛質ブラシ 1種、合計 9種のブラシを使用した。一応の代表ブラシと考えられる。

これらのブラシの特性、銅粉 % の分析結果その他を表2.4に掲げて参考とした。

これらのブラシの相互の関係を明らかにするため見掛比重と 1, 2 の関係を示すと図2.3のごとくである。ブラシ名称は N 系は N 社 M-3, M-5 は A 社、M-1, M-2 は B 社、G-6 は C 社より入手し実験区別上の勝手な名前をついた。製法、内部構造の相違については、図2.4の顕微鏡観察と文献<sup>(1)</sup>によるほかないが、明確と思われるものを表2.4に付記した。

これらの結果からつぎのことを述べることが

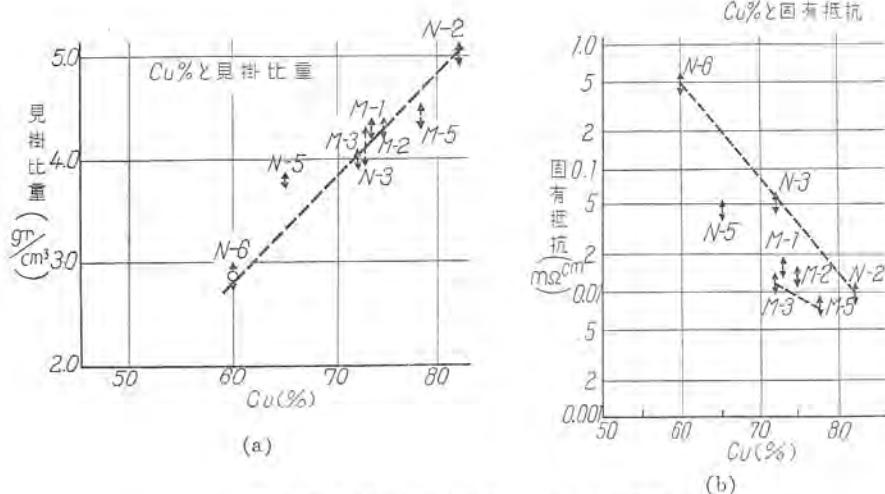


図 2.3 各種の金属黒鉛質ブラシの相互関係

Fig. 2.3 Relation correlation of the metallic graphite brushes.

できる。

(1) おもな実験対象とした金属黒鉛質ブラシの銅 % は 75 の予定であったが、72~75 % となった。

(2) N 社系ブラシのうち N-5 を除けば見掛け比重、固有抵抗は銅 % とほぼ比例している。

銅 % と見掛け比重は製法、鉛柄のちがいにかかわらず、ほぼ比例関係（銅 60~80 %）にある。

(3) 抗析力は製法、鉛柄によって相違し銅 % と直接の関係はない。

(4) スタッブ銅粉と電解銅粉を用いたものとでは前者が硬度、抗析力とも大である。

(5) N 社系ブラシと M 系ブラシとは製法・内部組織などが異なっていることが考えられる。N 系には N-6 の場合のように顕微鏡によって明らかに鍛銅黒鉛粉によるものを含んでいる。M 系はいずれも銅粉混合による熱圧または冷圧法である。

## 2.5 ブラシおよびリングの呼び方

表 2.4 実験に用いたブラシの種類と特性

ブラシ名	見掛け比重 (g/cm³)	固有抵抗 (Ω cm ×10⁻⁹)	抗析力 (kg/cm²)	硬度 (側面)		分析結果 Cu %	製法推定
				ショア	マイクロビック カース (20 g)		
N-2	5.02	0.0089	400	16	27.4 Cu, C 区別不能	81.9	
N-3	3.98	0.0525	237	12	Cu 18.8 C 0.7	72.2	
N-5	3.79	0.0445	279	12	Cu 23.4 C 0.9	65.0	
N-6	2.48	0.464	284	18	37.8 Cu, C 区別不能	59.9	鍛銅黒鉛冷 圧法
M-3	4.13	0.0095	407	13	Cu 35.4 C 13.4	72.2	電解銅粉冷 圧
M-5	4.45	0.0077	478	11	57.4 C, Cu 区別不能	77.9	
M-1	4.29	0.0156	598	14	47.5 C, Cu 区別不能	72.9	スタッブ銅 粉熱圧
M-2	4.29	0.0129	338	11	41.2 C, Cu 区別不能	74.6	電解銅粉熱 圧
G-6	1.63	1.28	123	15~18		0	

注：一般特性は同時に入手した  $10 \times 10 \times 60$  試片 5 本の測定値の平均を示した。N 系は N 社より、M 系は A, B 2 社より入手、実験都合上勝手な名称とした。マイクロビックカース硬度は Cu と C と区別できぬため Cu がうすいため不明確になりやすい。N-3 で 19~28 (側面), 16~23 (底面) の範囲のものがある。

製法については図 2.4 および文献 (1) により推定、明確と思われるのみを示した。たゞ M-1, M-2 は指定した。

リングおよびブラシの極性と呼称のしかたを下表のごとく定めておく。たとえばリング 100 (+) 側 (リング組織呼称 100 電流極性負) のごとくである。

### 呼称のしかたと極性

呼称のしかた		※1 極性	備考
リング 材質	組織 呼称		
BC3	70	(+) ブラシ	(+) 極 電流のはいる側を (+) 極、出る側を (-) 極とする。
その他	80	(-) ブラシ	(-) 極
	100	(+) 聞り	※2: (+) ブラシ、 (+) リングが一体
		(-) 側	(-) ブラシ、 (-) リングが一体

## 3. リングおよびブラシの温度上昇、接触電圧

この実験はいざれもリング摩耗を明確にするため  $10 \text{ A}/\text{cm}^2$  で  $300 \sim 400$  時間 ( $7.5 \times 10^3 \text{ km}/100 \text{ h}$ ) 運転した。ブラシ火花は皆無であった。その間ブラシ・リングの温度上昇、接触電圧を測定した。温度上昇値は図 3.1 の例のように運転開始直後よりほとんど一定と考えてさしつかえないので、これらの測定値を平均して示した。表 3.1 はこれを示したものである。

また図 3.2 は温度上昇とブラシ系統との関連を見たものである。以上のデータから明らかなように、

(1) 温度上昇はブラシの (+) 極、その相手であるリングの (+) 側がいざれの場合も高い。

(2) N 社系でみると、(+ ) 極ブラシの温度上昇は銅 % が大きい方が低く、(-) 極ブラシはほぼ一定に近いが、N-6 は (-) 極グラファイトに近い。

(3) M 系ブラシのうち銅 % の大きい M-5 は (+) (-) の差がほとんどない。

なお、一般的にリング温度とブラシ温度には直接の関連性は少ないので、温度上昇については別の機会に検討したい。

つぎに接触電圧は非常に複雑に変化するため図 3.3 にその大略の変化状況を示した。この測定は各瞬間に変動する電圧の平均値を読んだものである。

これらを参考として接触電圧についてつぎのように考えられる。

(1) 接触電圧はいざれの場合も (+) 値が大で変動も大きく (-) 値に比し安定しにくく、N-3, M-5, G-6 等はとくに激しい。また走行後 M-3, M-1 のように増大する傾向のものもある。

(2) (-) 値はいざれも走行時間によって低下し安定すると考えられるが、M 系は初期変動がやや大きくまた M-5, G-6 などのように (+) 値と同様の変動を示すものもある。

これらの傾向中接触電圧のほぼ安定する範囲を推定して示したものが表 3.2 で、この値とブラシ系統との関係を見やすくしたものが図 3.4 である。図 3.

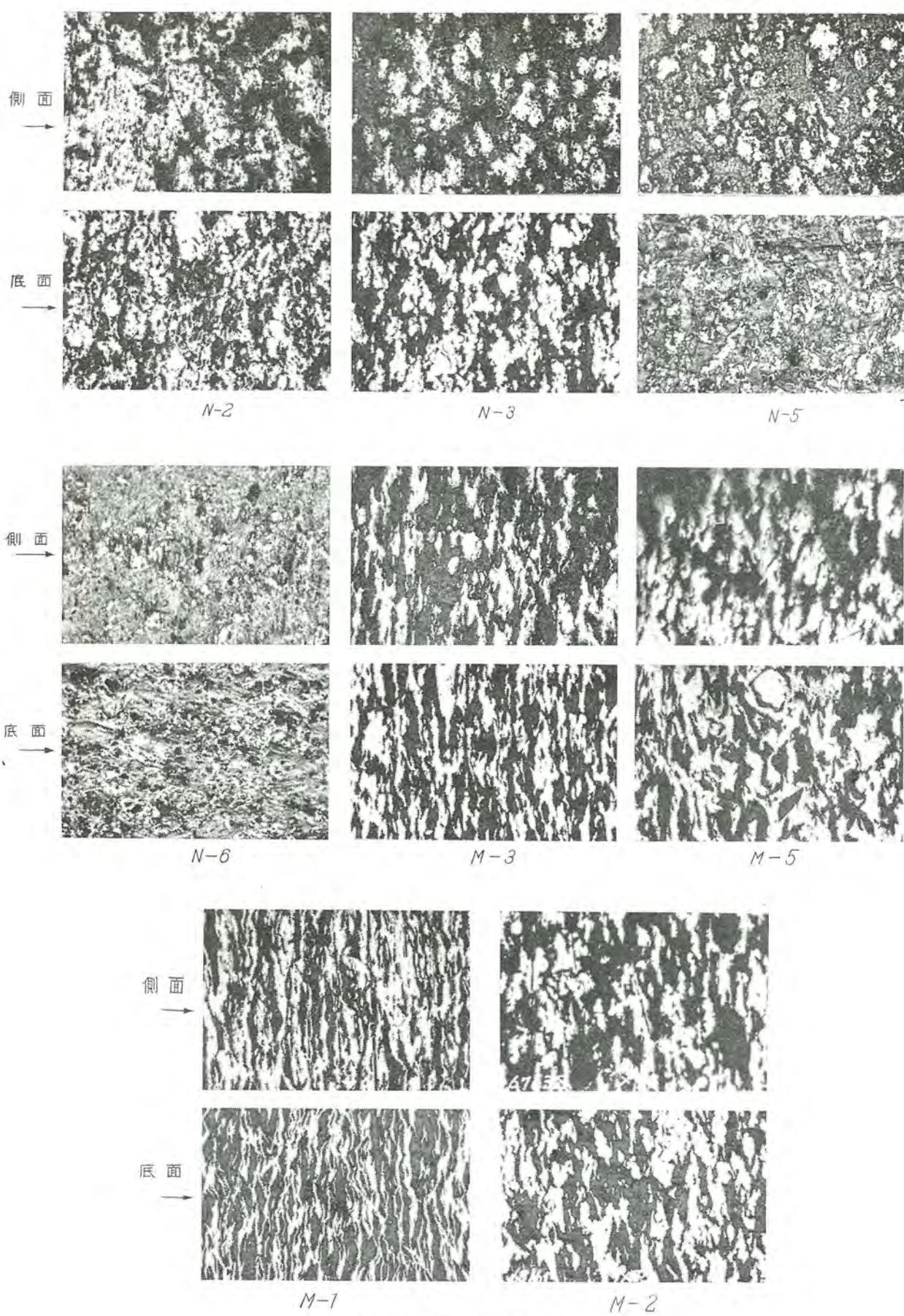


図 2.4 金属黒鉛質ブラシの顕微鏡写真  $\times 75$

Fig. 2.4 Micro photograph of metallic graphite brushes.

表 3.1 ブラシおよびリングの温度上昇 °C

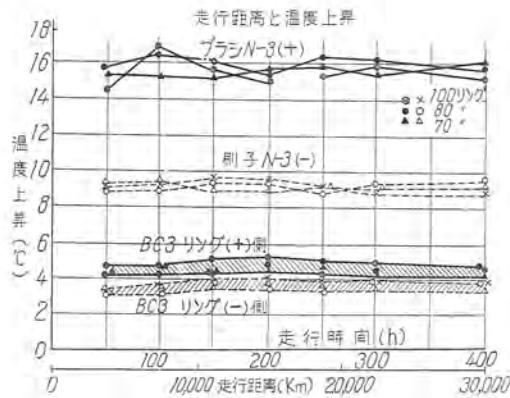


図 3.1 ブラシおよびリングの温度上昇  
Fig. 3.1 Temperature rise of the slip ring and the brush.

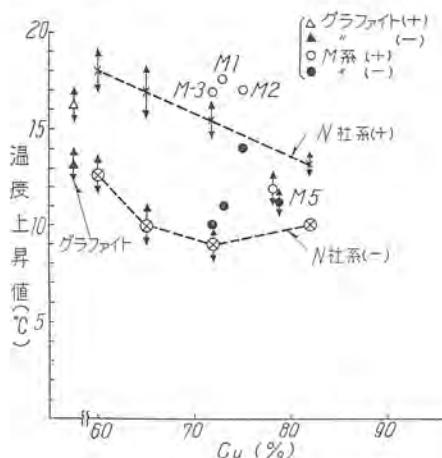


図 3.2 各種ブラシの温度上昇比較  
Fig. 3.2 Temperature rise of the brushes.

2, 3, 4 を参照して、

(3) N 社系の接触電圧はほぼ一定に近いが温度上昇の場合と同様 N-6 は他より (+) (-) いずれも大である。

(4) M 系の銅 % 約 80 のものは接触電圧も温度上昇値も (+) (-) の差がない。また銅 % 65-75 のものは N, M 系にかかわらず (+) (-) 値が同等であるが、M 系の (-) 値がやや低い。

(5) グラファイトブラシの接触電圧は他の金属黒鉛質に比してやや高く N-6 に似ているが (+) (-) の差は小さい。

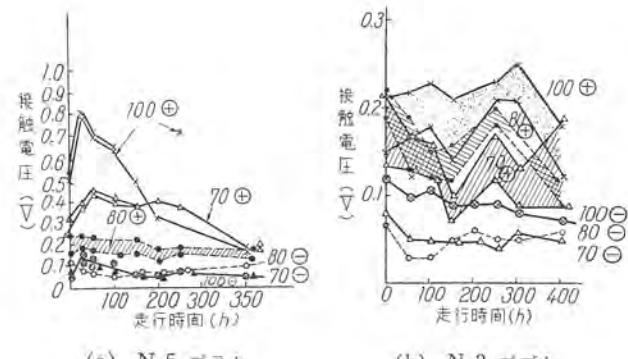
以上のように実験に用いられたブラシの示す性状はその製造方法あるいは組成などと密接な関係を示していることをほぼ推察することができる。

なお以上に示した接触電圧の状況中、とくに (-) 値が変動少なく安定した値に至る点、(+) 値が変動がはなはだしく突然に急昇値を示す場合を含んでいるなどの諸点はブラシとリングの接触機構の一端を間接に示すものとして興味がある。つぎに無電流摩耗を調査した場合のリングおよびブラシの温度上昇は表 3.3, 3.4 に示したとおりであるが、機械的な摺動による温度上昇は通電時

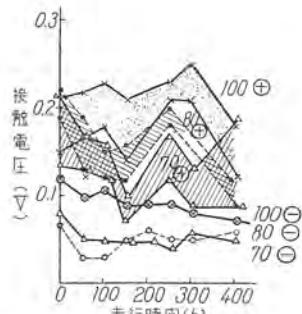
ブラシ名	ブラシ		リング		外気条件	
	Φ	Θ	Φ	Θ	RT (°C)	RH (%)
N-5	17 (15.0~18.2)	10 (9.3~11.2)	5.2 (5.1~5.6)	6.0 (5.6~6.3)	14~21	52~68
N-3	15.4 (14.2~16.2)	9.0 (8.4~9.4)	4.5 (3.9~5.0)	3.5 (3.1~4.2)	25~31	52~62
N-2	13.1 (13.0~13.1)	10 (9.8~10.2)	5.5 (5.3~5.7)	4.9 (4.8~4.9)	12~17	54~60
N-6	18 (16.9~19.0)	12.7 (12.3~13.2)	6.7 (5.3~7.2)	5.5 (4.8~6.0)	13~17	58~63
M-3	17.1 (16.8~17.8)	9.8 (9.0~10.3)	6.6 (6.2~6.9)	5.6 (5.2~6.0)	23~27	57~63
M-5	12 (11.2~12.6)	11.3 (11.0~11.8)	6.1 (5.9~6.2)	6.0 (5.8~6.4)	25~30	78~86
M-1	17.8 (16.9~18.2)	10.9 (10.4~11.3)	6.6 (6.4~6.8)	6.0 (5.8~6.3)	17~20	76~88
M-2	16.7 (16.2~17.0)	14.0 (13.7~14.8)	6.3 (6.0~6.7)	5.3 (5.0~5.7)	20~23	67~74
G-6	16.1 (15.2~16.9)	13.1 (12.3~13.8)	6.2 (6.0~6.3)	5.9 (5.2~6.0)	16~19	58~68

表 3.2 走行後安定する大略の接触電圧

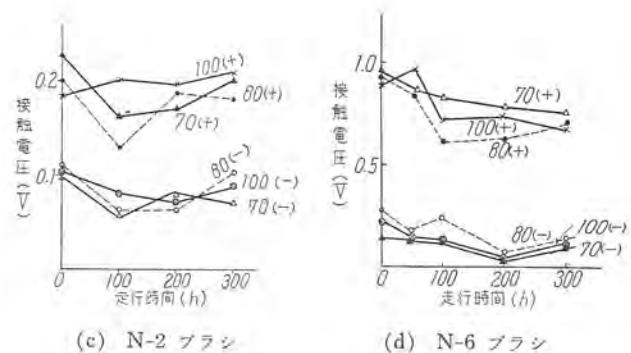
ブラシ名	接触電圧の範囲 (V)		備考
	(+)	(-)	
N-5	0.12~0.18	0.05~	各リングについて 50~100 時間おきに接触電圧をよみ 300 時間~400 時間後の電圧の大略の値を記載した。
N-3	0.11~0.19	0.05~0.07	
N-2	0.18~0.21	0.07~0.1	
N-6	0.7~0.8	0.1~0.15	
M-3	0.2~	0.03~0.04	
M-5	0.08~0.1	0.08~0.1	
M-1	0.13~0.25	0.04~0.06	
M-2	0.16~0.18	0.03~0.04	
G-6	0.6~0.8	0.3~0.5	



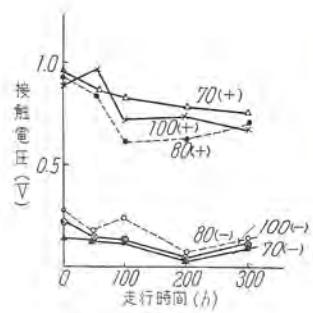
(a) N-5 ブラシ



(b) N-3 ブラシ



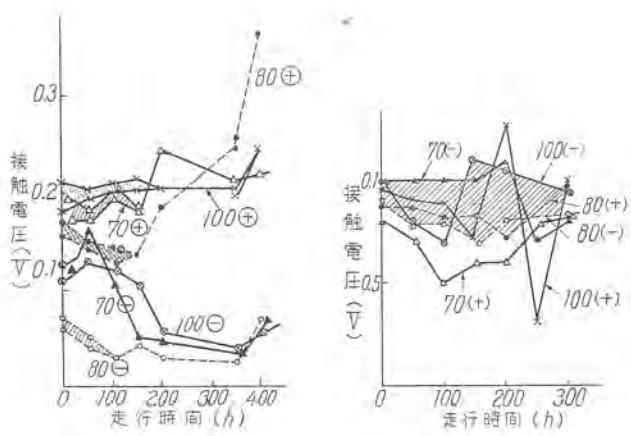
(c) N-2 ブラシ



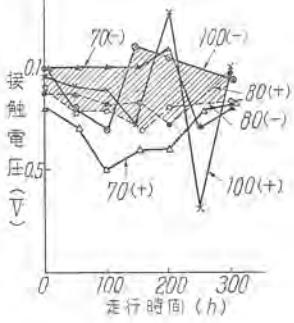
(d) N-6 ブラシ

図 3.3 各種ブラシの接触電圧 (BC3 リング)

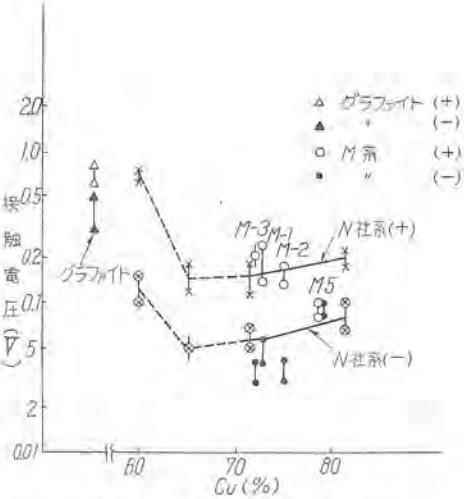
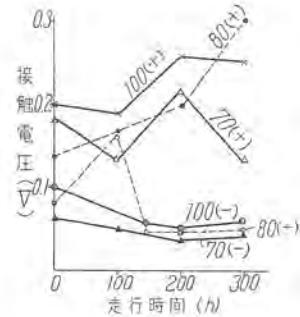
Fig. 3.3 Contact drop between the brush &amp; the BC3 slip ring.



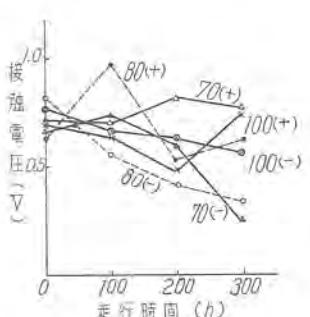
(e) M-3 ブラシ



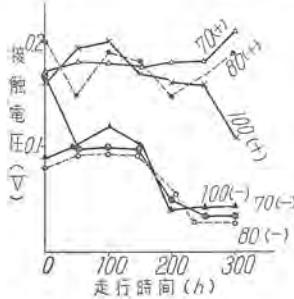
(f) M-5 ブラシ

図 3.4 各種ブラシの接触電圧比較  
Fig. 3.4 Contact drop of the brushes.

(g) M-1 ブラシ



(h) M-2 ブラシ



(i) G-6 ブラシ

の値に比し、リングで約 10~20、ブラシで約 15~40 % を占めることを見ることができ、機械的な摩擦摺動がかなりの影響力をもっていることが考えられる。

以下述べるブラシ摩耗、リング摩耗は上述のごとき温度条件その他のものと行われたもので、なお表 3.1, 3.4 には実験中の外気条件の大略を付記して参考とした。

#### 4. ブラシ摩耗

##### 4.1 通電摩耗

この報告中の実験はいずれも前述のようにリング温度 18~36°C で 300~400 時間の運転を行っており、50 時間おき、もしくは 100 時間おきに寸法および重量の双方を用いてブラシ摩耗を測定している。これらの結果のうち 2, 3 の代表例を図 4.1 に示した。

また測定時間ごとの寸法摩耗量を算出して 100 時間あたりの摩耗速度で示したものが表 4.1 および表 4.2 である。摩耗寸法で示したものは他との比較を便にするため

ブラシ名	リング名称	無電流・走行時間と温度上昇 °C				10 A/cm² のときのリングの平均温度上昇			
		0	100	200	300	田	日	(+)	(-)
N-3	100-No.1	—	0.4	0.6	0.6	4.5	3.5	(14)	(18 %)
	" "	—	0.4	0.5	0.4				
	70- "	—	0.4	0.4	0.6				
N-2	100-No.2	—	0.3	0.4	0.3	5.5	4.9	(8)	(9)
M-3	80-No.2	—	0.3	0.4	0.5	6.6	5.6	(8)	(11)
N-6	70-No.2	—	0.4	0.5	0.5	6.7	5.5	(8)	(9)
G-6	100-No.1	—	0.2	0.3	0.6	6.2	5.9	(10)	(10)
	80-No.2	—	0.3	0.4	0.5	6.2	5.9	(10)	(10)

表 3.3 無電流リッジ温度上昇。

ブラシ名	リング名称	無電流・走行時間と温度上昇 °C				10 A/cm² のときの平均温度上昇			
		0	100	200	300	田	日	(+)	(-)
N-3	100-No.1	—	3.0	3.1	3.2	15	9	(20)	(36)
	" "	—	2.9	3.0	3.1				
	70- "	—	3.0	2.9	3.0				
N-2	100-No.2	—	2.9	3.0	3.2	13	10	(24)	(32)
M-3	80-No.2	—	2.9	2.3	2.8	17	9.8	(17)	(29)
N-6	70-No.2	—	3.4	3.2	3.1	18	13	(19)	(24)
G-6	100-No.1	—	3.2	3.0	3.1	16	13	(22)	(25)
	80-No.2	—	3.1	3.0	3.4	16	13	(22)	(25)
実験 外気条件	RT °C	32.0	32.3	32.0	31.9	※注 比率 % =無電流温度上界量 × 100 10 A 通電時の値			
	RH %	52	52	51	52				

である。

これらの表から N-5, N-3, M-3 の摩耗速度 mm/100 h のヒストグラムを描き、分布曲線の検定を行ったが、図 4.2 のとおりほぼ正規分布と見なしてさしつかえない、したがって表 4.1~4.3 のように 300~400 時間までの平均摩耗速度をもって比較しうると考えられる。このうちでとくに N-6 の摩耗は 3 回中 2 回はグラファイト系の同じ傾向の摩耗を示し、1 回は金属黒鉛質の摩耗を示した。したがって二つに分けて考えることとした。またこれから図 4.1 はほぼ直線的な摩耗の進行を示すものと考えられる。

リング偏心値は前述のように 0.02 以下を標準としたが、加工調整時にはなはだしく狂ったものもある。表 4.4 は参考としてこれらの値を示したが、結果の相互の比較にとくに影響をおよぼしているとは考えられない。たとえば M-1 の場合の 100, 70 リングは 100 の方が 2

倍の偏心であるにかかわらず摩耗量は小さく、またM-2の100と70リングの場合も偏心が2~3倍異なるのにかかわらず摩耗量には大差がない。その他摩耗を左右する条件となる外気も表3.1のごとく湿度の高い場合も1,2含まれているが、90%RH以下の湿度であればとくに問題はない。したがって表4.3は一応個々のブラシの比較としても成立すると考えられるが、ここでは摩耗性状を示す一つの表示として同じブラシの(+)(-)の摩耗比をとりあげて系統別に比較してみることを試みた。

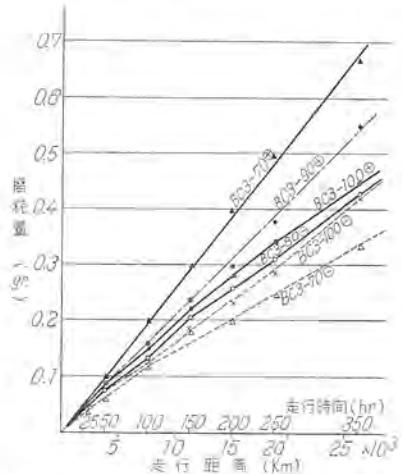


図4.1 (b) N-5 ブラシの摩耗 (重量)

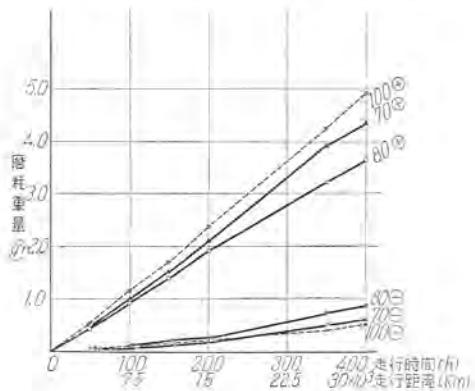


図4.1 (d) M-3 ブラシの摩耗 (重量)

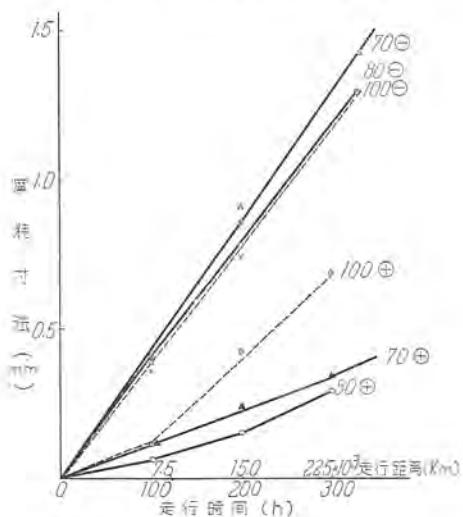


図4.1 (e) G-6 ブラシ摩耗 (寸法)

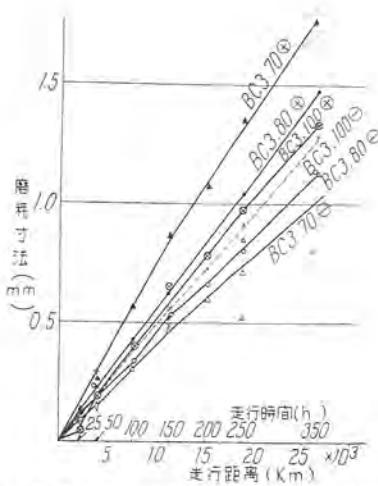


図4.1 (a) N-5 ブラシの摩耗 ( $10^4/cm^2$ : 他も同じ) (寸法)  
図4.1 ブラシの摩耗特性

Fig. 4.1 Characteristics of the brush wear on BC3 slip ring.

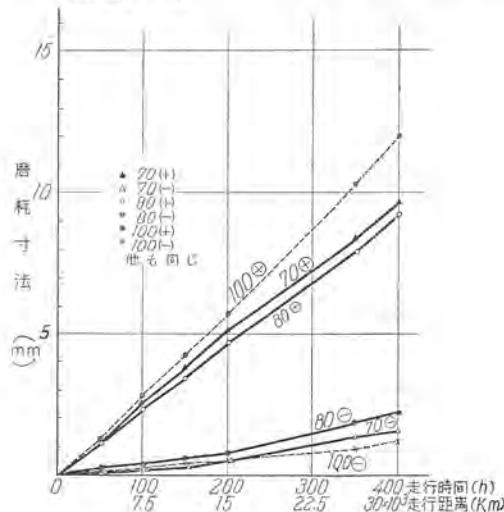


図4.1 (c) M-3 ブラシの摩耗 (寸法)

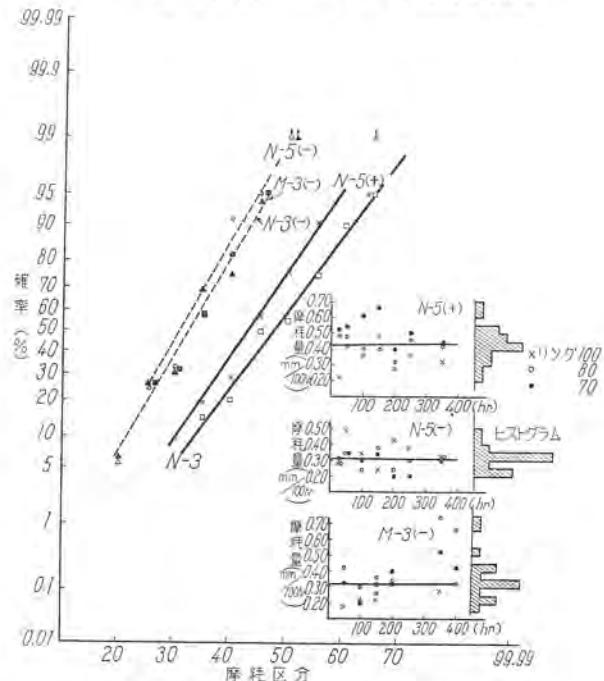


図4.2 ブラシ摩耗の確率分布検定図  
Fig. 4.2 Estimated of brush wear rate probability.

表 4.1 ブラシの平均摩耗速度 mm/100h

サンプル名	時間 経過 時間	100										80										70										特性	備考					
		初期					後期					初期					後期					初期					後期											
		25	50	100	150	200	250	300	350	400	mm/mm <sup>2</sup>	25	50	100	150	200	250	300	350	400	mm/mm <sup>2</sup>	25	50	100	150	200	250	300	350	400	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>	mm/mm <sup>2</sup>
N-5	平均	0.22	0.42	0.65	0.48	0.28	0.36	—	0.32	—	0.18	0.43	0.40	0.40	0.32	0.46	—	0.42	—	0.52	0.53	0.61	0.61	0.40	0.50	—	0.41	—	0.44	ほぼ直線	*とてに平均から離れた。 (+)は特別値を示す。							
		—	0.28	0.48	0.44	0.24	0.42	0.38	—	0.32	—	0.28	0.31	0.24	0.28	0.24	0.30	—	0.32	—	0.31	0.34	0.36	0.38	0.20	0.20	—	0.39	—	0.31	ほぼ直線	ほぼ直線を示す。						
N-3	平均	0.16	0.50	0.30	0.58	0.50	0.54	—	0.36	—	0.50	0.44	0.50	0.40	0.30	0.42	—	0.15*	—	0.40	0.72	0.59	0.58	0.61	0.41	—	0.40	—	0.46	80 (+) の初期を示す。								
		—	0.22	0.20	0.20	0.45	0.20	0.30	—	0.34	—	0.40	0.08*	0.30	0.24	0.41	0.26	—	0.30	—	0.38	0.36	0.48*	0.70	0.24	0.36	—	0.35	—	0.33	100 (-) の初期を示す。							
M-3	平均	2.6	3.2	2.8	3.7	—	—	3.0	3.4	—	2.2	2.4	2.4	2.4	—	—	2.2	2.4	—	2.6	2.6	2.4	2.6	—	—	2.2	2.5	—	2.4	直線								
		—	0.18	0.22	0.20	0.22	—	—	0.28	0.32	—	0.42	0.30	0.36	0.34	—	—	0.74*	0.65*	—	0.32	0.20	0.32	0.40	—	—	0.52	0.42	—	0.36	80 (-) が初期にやや増大							

表 4.2 ブラシの平均摩耗速度 mm/100h

サンプル名	時間 経過 時間	100			80			70			平均摩耗速度 mm/100h (7500mm/kg)			特性	備考		
		初期		後期	初期		後期	初期		後期	初期		後期				
		100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200		
N-2	(+) 平均	1.1	0.93	1.0	1.3	0.96	0.96	1.2	1.0	1.1	1.1	—	—	1.1	—	ほぼ直線	
		—	1.0	—	1.1	—	1.1	0.73	1.1	1.1	0.98	—	—	0.91	—	(1) 摩耗量の各数値は下記のごとき 4 点寸法の平均値差を示した。	
N-6	(-) 平均	0.32	0.33	0.44	1.0	2.4	1.9	0.21	0.43	0.51	70.100	80	リッジ リッジ	70 (+) 100 (+) はほぼ直線	—	(2) 測定はミクロメータ(顕微鏡式) 精度 1/1,000 mm.	
		—	0.36	—	1.8	—	—	0.38	—	—	0.37	0.98	—	80 (+) は後期増大	—		
M-5	(-) 平均	0.61	1.1	1.5	0.71	0.72	1.5	0.80	1.5	1.7	1.3	1.8	—	—	初回にやや小	—	
		—	1.1	—	0.98	—	0.98	—	—	—	—	—	—	—	初期に (-) (-) とともにやや小	—	
M-1	(-) 平均	2.4	2.4	2.2	3.1	3.0	2.3	3.0	2.8	2.4	2.7	—	—	2.6	—	ほぼ直線	—
		—	1.5	0.71	0.61	0.59	0.69	0.96	1.0	0.75	0.68	0.81	—	0.83	—	—	—
M-2	(-) 平均	3.7	2.7	2.8	4.0	3.1	2.8	3.8	3.0	2.6	3.1	—	—	3.2	—	ほぼ直線	—
		—	1.5	0.81	0.52	1.6	0.63	0.62	1.2	0.47	0.58	0.74	0.53	—	0.88 (0.61)	初期にやや小	—
G-6	(-) 平均	0.11	0.30	0.26	0.05	0.10	0.14	0.12	0.12	0.10	0.11	—	—	0.14 (0.11)	—	ほぼ直線	—
		—	0.36	0.42	0.52	0.40	0.45	0.44	0.39	0.52	0.51	0.47	—	—	0.45	—	後期やや増大のものあり

表 4.3 各種ブラシの摩耗比

サンプル名	平均摩耗速度 (mm/100h)		比重	Cu %	参考値	
	(+)	(-)			(+) / (-)	
N-5	0.43	0.31	1.4	—	3.8	65
N-3	0.47	0.32	1.5	—	4.0	72
N-2	1.1	0.91	1.2	—	5.0	82
N-6	1.8	0.98	1.8	—	2.8	60
M-5	0.37	1.2	0.31	—	—	—
M-3	6.8	4.7	1.4	—	4.5	78
M-1	2.4	0.32	7.5	—	4.1	72
M-2	2.6	0.82	3.1	—	4.3	73
G-6	3.2	0.88	3.6	—	4.3	75
	0.14	0.45	0.32	—	1.53	グラフ ファイト

図 4.3 はこれを示したもので、M 系のブラシと N 系のブラシの摩耗比が別の群をなしていることを見ることができる。前述のグラファイト性状を示した N-6 の場合は G-6 グラファイト系ブラシと同様の数値を与えてるので、この実験に用いたブラシを図のように三つの群に分けて考えることができるように思われる。なお M-5 の銅粉 % が非常に多い場合が N 系の群に近いことは図 2.4 のブラシ顕微鏡組織で同程度の銅 % をもつ N-2 と類似構造とならざるを得ず、N-2 に近い性状を示したものと見ることができる。

前節に示したブラシ温度差が他に比し必ずしも少ない

表 4.4 参考—各ブラシ実験時のリング偏心値 単位 mm

サンプル名	時間 経過 時間	100		80		70		特性	備考
		(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)		
		100	200	100	200	100	200		
N-5	—	0.020	~0.040	—	—	—	—	—	—
N-3	0.037	0.032	0.040	0.034	0.027	0.021	—	—	—
N-2	0.06	0.07	0.08	0.09	0.11	0.10	—	—	—
N-6	—	0.018	~0.20	0.016	~0.17	—	—	—	—
M-3	0.02	0.01	0.03	0.025	0.03	0.03	—	—	—
M-5	0.12	0.13	0.09	0.08	0.06	0.05	—	—	—
M-1	0.06	0.04	0.1	0.08	0.13	0.12	—	—	—
M-2	0.10	0.10	0.08	0.09	0.06	0.07	—	—	—
G-6	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	—	—	—
機械摩耗	—	—	—	—	—	—	—	—	—

点なども銅 % 大になった場合の傾向としてあげることができるが、接触電圧では M-5 はまったく (+) (-) の差を見ることができないにもかかわらず、N-2 は明確に (+) (-) の差をもっており、また M-5 の摩耗ははなはだしく大きい。これらの点にばく然とながら両者の相違を推察することができる。

N-6 がグラファイト性状を示す点は図 2.4 の組織写真でもわかるとおり銅粉が体積として少なくなるため孤立と同じことになる点が考えられる。これについては後述のブラシ面の状況をも参照されたい。以上までのところ、

(1) 接触電圧の (+) および (-) の変化すなわち

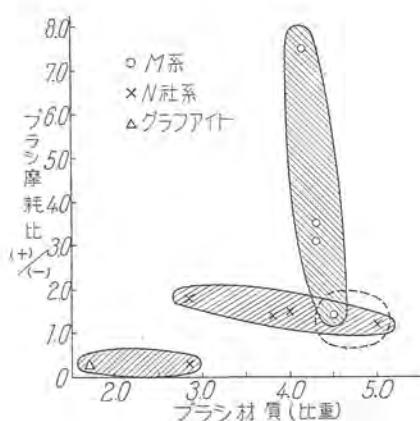


図 4.3 ブラシ材質と (+), (-) ブラシの平均摩耗比  
Fig. 4.3 (+)/(-) Wear ratio of the brush materials.

多少の接触状態の変動にかかわらず、この実験の範囲ではブラシ摩耗はほぼ走行時間に比例して進行する。

(2) ブラシ摩耗は BC3 リングでは、

(イ) 金属黒鉛質は (+) 極が (-) 極に比し同等もしくは大で、その比率は 1~8 (この実験の範囲) 程度である。

(ロ) グラファイトは逆に (-) 極の方が大であるが、その比率は 1/3 程度である。

金属黒鉛質中銅粉 9% が 60% にも少なくなればグラファイトと同様の性状を示す場合もありうる。

(3) 摩耗量は金属黒鉛質の製法・組織と関係があり、N 社系は (+), (-) の摩耗が少なく、また両者の差も小さい。M 系ブラシでは一般に (+) 極ブラシの摩耗量が前者に比して多く、ときに (+), (-) とも大となるものもある。摩耗比は一般に大きい。

(4) 銅粉 80% 程度以上のものの摩耗比は小さく製法にかかわらず共通した点が見られる。

#### 4.2 無電流摩耗

つぎに無電流摩耗について 2, 3 のブラシをしらべた結果を表 4.5 に示す。図 4.4 はブラシ摩耗と走行時間との関係を示したものである。

通電摩耗と明らかに異なるのは M-3 でいちじるしい飽和傾向をおびているが、N-3, N-2 等は摩耗速度の変動は大きいがほぼ直線的と考えてよい。

また N-3 の例では 3 ブラシ中の 1 ブラシの面が光沢をもち、他に比してかなり摩耗が小となった例がある。このように無通電摩耗では接触面のわずかな条件によって広く左右されやすいことが考えられる。わずかな実験にすぎないが、表 4.5 の摩耗速度は通電 10 A/cm<sup>2</sup> に比べて、金属黒鉛質では (-) 極摩耗の約 1/13 程度を占め、グラファイトブラシでは (+) 極摩耗の約 1/2 程度を占めている。

のことから機械摩耗が通電摩耗に比し、かなりの比重を占めることが考えられる。

表 4.5 無電流の場合のブラシ摩耗

ブラシ名	摩耗	走行時間 (h)			平均摩耗速度 (mm/100 h)	摩耗特性
		100	200	300		
リング	0.084	0.17	0.13	0.29 (0.3~0.35)	100 リングでブラシ面光沢をもち摩耗小、ほぼ直線。 ( ) は 100 リングを除いた。	
	N-3 100	0.53	0.46			
	N-3 80	0.35	0.34			
N-2	100	0.27	0.56	0.17	0.33	ほぼ直線
N-6	70	0.53	0.39	0.23	0.38	"
M-3	80	1.2	0.22	0.12	初期 1.2 後期 0.2	初期と後期でかなり異なる。
G-6	100	0.060	0.029	0.065	0.08	ほぼ直線
	80	0.149	0.097	0.063		

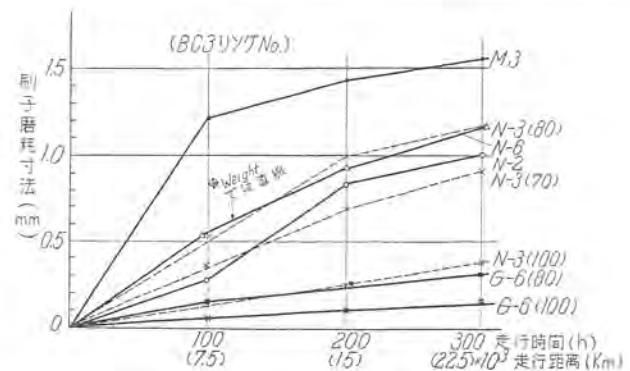


図 4.4 摩耗の比較 (無電流)  
Fig. 4.4 Brush wear on the BC3 slip ring without current.

## 5. リング摩耗

### 5.1 通電摩耗

リング上のブラシ摺動面はブラシ幅だけリングを傷損し摩耗を与える。リング摩耗の測定は直接には不可能な大きさであるため、前述のように転写合金による摩耗プロフィルを測定して平均深さ値を算出する方法を採用した。

図 5.1 はこのプロフィルの代表例で、そのリングについて一箇所にすぎないが、2, 3 の例で場所を異にして測定した表 5.1 の値もほとんど同一に近い値を与えている。しかしこのような測定による誤差よりも摩耗現象の複雑性のために得られた数値がどの位置にあるかの方があもつと心配かも知れない。なお摩耗量が少ない 100 時間程度ではプロフィルの採取が十分うまくいかず、基準面が不明確になったり、プロフィルがわずかに曲面となったりして摩耗量を算出しがたいものが多い。したがって全体として十分測定値をそろえることができず、おおよその傾向を把握したいたにすぎない。

表 5.1 は結果の一覧表で図 5.2 に大略の傾向を示した。

もっとも測定値の多い N-3, M-3 のうち M-3 はかなり明確な値を得ており摩耗の進行状態を示している。だいたいの傾向はこの両者よりほぼ走行時間に比例して進行すると見て大差ない。

のことから表 5.2 に 300 時間後の (+), (-) 側の摩耗大略値を示した。

以上の結果からリング摩耗はいずれも (-) 側すなわ

図 5.1 BC3 リングの摺動面摩耗プロフィル  
Fig. 5.1 Profil of BC3 slip ring surface worn out.

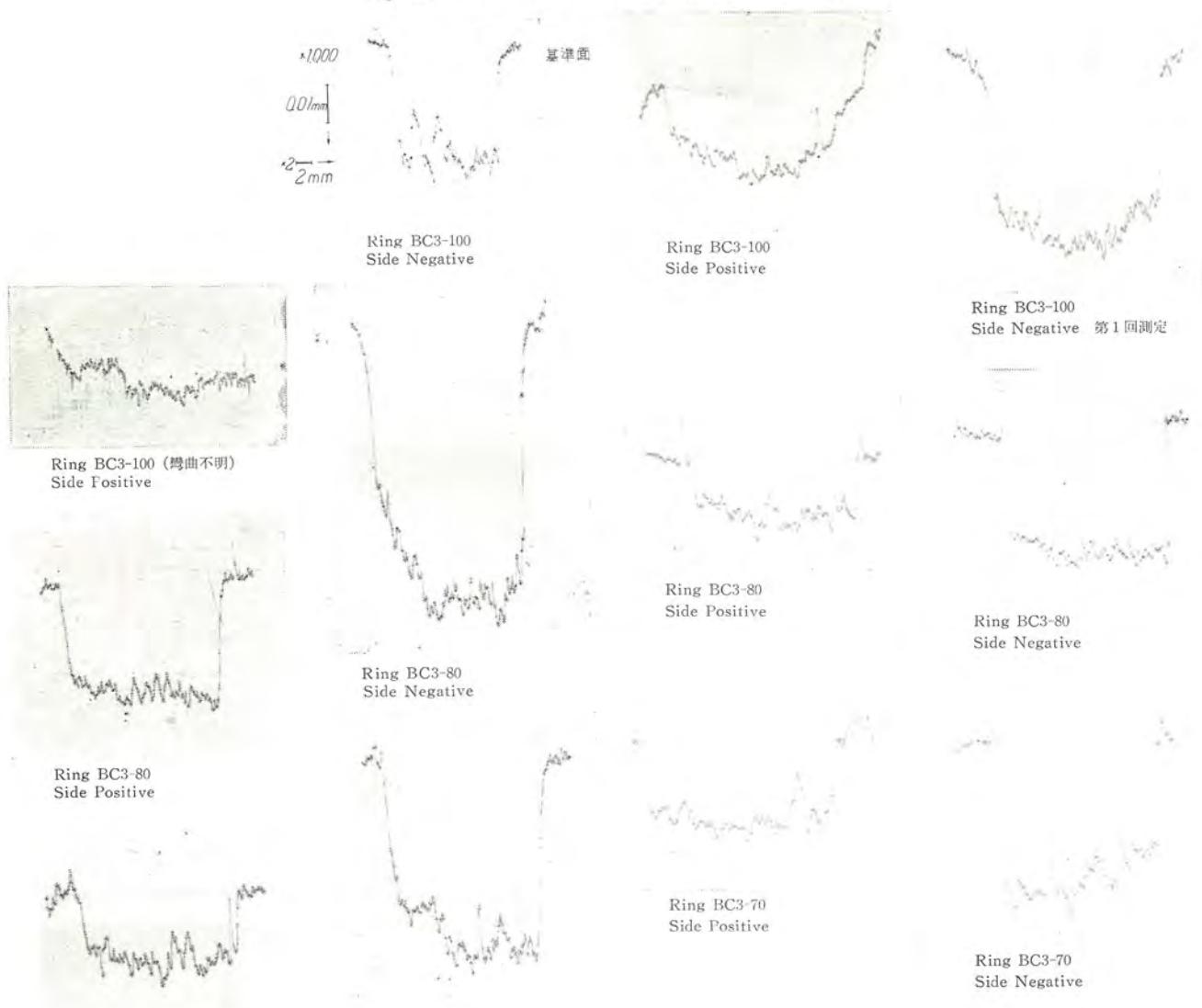


図 5.1 (a) N-5 ブラシによる摩耗面プロフィル  
(約 400 時間後)

Ring BC3-70  
Side Negative

Ring BC3-70  
Side Positive

Ring BC3-70  
Side Negative

Ring BC3-70  
Side Positive

200 h  
Ring BC3-100  
Side Negative

300 h  
Ring BC3-100  
Side Negative

Ring BC3-100  
Side Negative 第2回測定  
(ペーパでならしたのち)

Ring BC3-70  
Side Negative 第2回測定

図 5.1 (b) N-2 ブラシによる  
摩耗面プロフィル  
(約 300 時間後)

200 h  
Ring BC3-80  
Side Negative

300 h  
Ring BC3-80  
Side Positive

Ring BC3-80  
Side Negative 第2回測定

図 5.1 (c) 次ページへつづく  
58 (650)



ち (+) 極が大である。このことは金属黒鉛質で (+) 極ブラシの摩耗が大であった点と考えあわせて電気的な傷損の原因が考えられる。この場合とくに注目されるのは M 系ブラシがいずれも (+) 側リング摩耗をほとんど進展させないことである。N 系ではいずれも (+) 側リン

グの摩耗が示されており、このリング摩耗でも明らかに M 系と N 系との相違を見ることができる。

グラファイトブラシは金属黒鉛質に比べブラシ摩耗の極性差が逆の結果となったが、リング摩耗では金属黒鉛質と同様に (-) 側すなわち (+) 極を摩耗している。N-6 の場合も同様である。

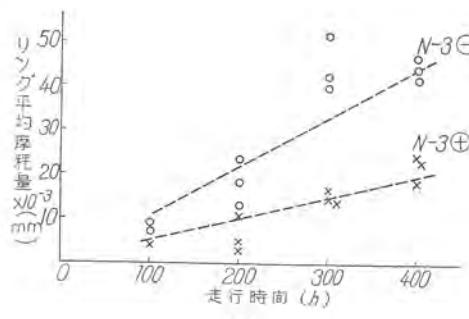
表 5.2 には前述した摩耗速度を付加しているが、 (+) 側リングの摩耗を進めない M 系ブラシの (+) 極ブラシはもっとも大きい摩耗を示すグループであり、 (-) 極ブラシの摩耗では M-5 が大であった。この相手であるリング (-) 側はまったくリング摩耗を進展しない。N 社系は逆に (+) 極のブラシ摩耗が小さかったが (+) 側リングを摩耗しており、 (-) 側リングの摩耗はかなり大きい。

以上のことからブラシ摩耗とリング摩耗の電気的な関連性だけでなく、 (+) (-) 側とも機械的な関連性が存在することを想像しなければならない。

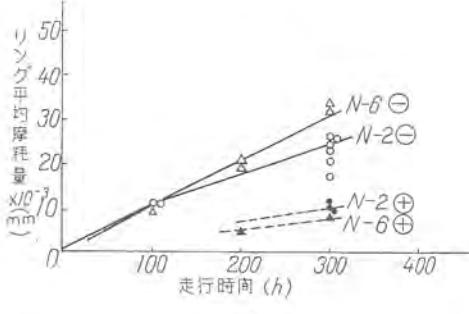
図 5.3 はリング摩耗とブラシ摩耗の相互の関係を示したものである。摩耗現象は以上のように非常に複雑であり、ブラシ摩耗がとくに大きいブラシ、またはとくに大きい場合はリング傷損は軽度になると考えられるが、大方のブラシはかならず (-) 側を摩耗する。ブラシ摩耗の小さいことは決して安心できないことを注意する要がある。

表 5.1 各種ブラシによるリング摩耗量 (平均)  $\times 10^{-3} \text{mm}$ 

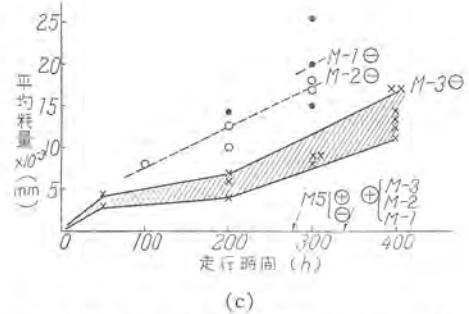
走行時間 条件 ブラシ名	(+)	通電 ( $10 \text{ A/cm}^2$ )												無電流			注	
		100				80				70				100				
		50	100	200	300	350	400	50	100	200	300	350	400	50	100	200	300	
N-3	(+)	不明	5~4	16		24		4	3	15		18			11	14	23	※1 基準線不正確。 ※2 他と比較してプロファイルに疑問がある。 ※3 プロファイル図のための推定しかできない。 ※4 N-3 の値は測定に手違いあり、1.5倍位の値になつた。図式により更正値を求めて更正した。 ※5 (-) 値は別の箇所を再測定した
	(-)	7	28	40		42		18	52		44			8	12	42	46	
N-2	(+)			10						9.5					11			24
	(-)		11		25 (25)			11		23 (21)					24 (17)			
N-6	(+)							0	不明					4	8			15
	(-)		※1 4	※1 20	33				※1 8	※1 20				10	19	32		
M-3	(+)					※3 0		0		0	0			0	0		0	※2 7
	(-)	4.5		7		9 (17)	3	6		8 (12.5)	※1 4			4		9 (13)		
M-5	(+)				※3 0			0	0	※3 0				※3 0				
	(-)				※3 0			0	0	※3 0				※3 0				
M-1	(+)		0	0	※3 0								0		0			
	(-)		※1 12	※1 17~18	20			14	15					26				
M-2	(+)			0	※3 0			0	0					※3 0	0			
	(-)			7.5	10			8	※1 17					13	18			
G-6	(+)				※3 0					3				1~2				
	(-)				7			8	21					※1 4	※1 25	※2 3 5	※2 7	
														※1 0	8~9	8		



(a)



(b)



(c)

図 5.2 各ブラシにより BC3 リングの擦耗  
Fig. 5.2 Wear of BC3 slip ring by the brushes.  
(a) N-3 ブラシ (b) N-2, N-6 ブラシ (c) M-1, M-5 ブラシ

表 5.2 BC3 リングでのブラシ摩耗とリング摩耗

ブラシ名	300 時間後のリング摩耗量 ( $\times 10^{-3} \text{ mm}$ )				ブラシ摩耗速度 (mm/100 h)			注
	(+)		(-)		(+) 側	(-) 側	(-) 横	
	(+)	(-)	(+)	(-)				
N-5	11		23 以上		0.43	0.31		(1) N-5 は約 400 時間の値より推定。
N-3	15		33 以上		0.47	0.32		(2) 300 時間後のリング摩耗の大略の値を図 5.1, 図 5.2 より平均または推定した。
N-6	7		30		1.8	0.98		
M-2	10		25		1.1	0.91		
M-3	0		14		2.4	0.32		
M-5	0		0		6.8	4.7		
M-1	0		14		2.6	0.82		
M-2	0		17		3.2	0.88		
G-6	2		21		0.14	0.45		

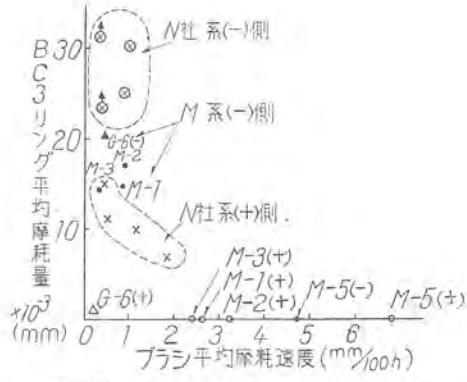
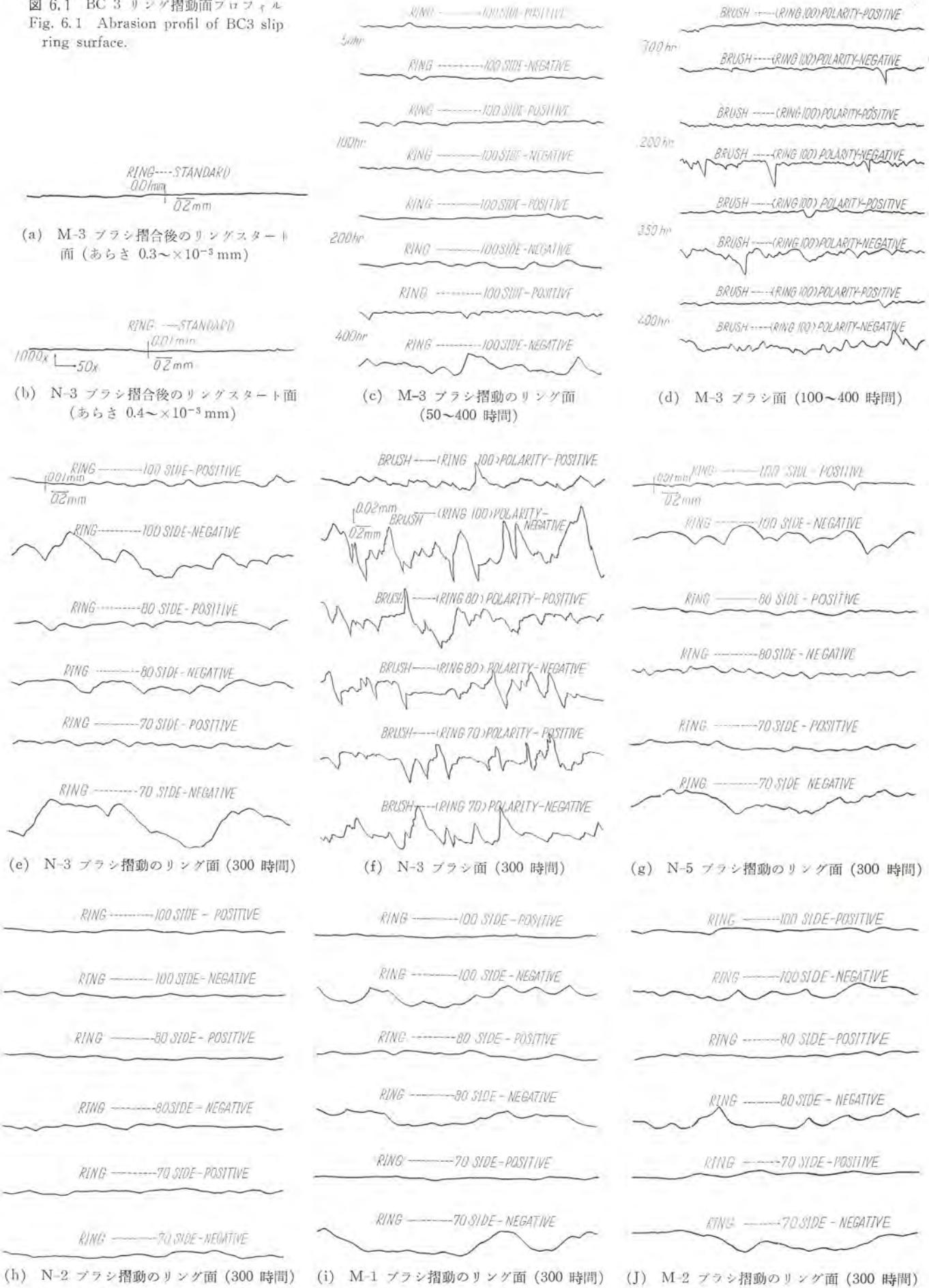
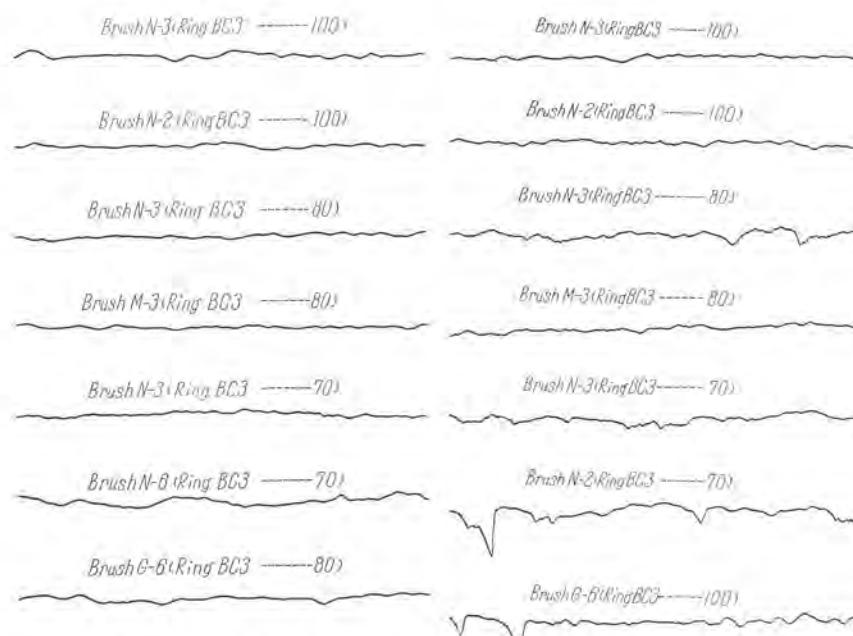
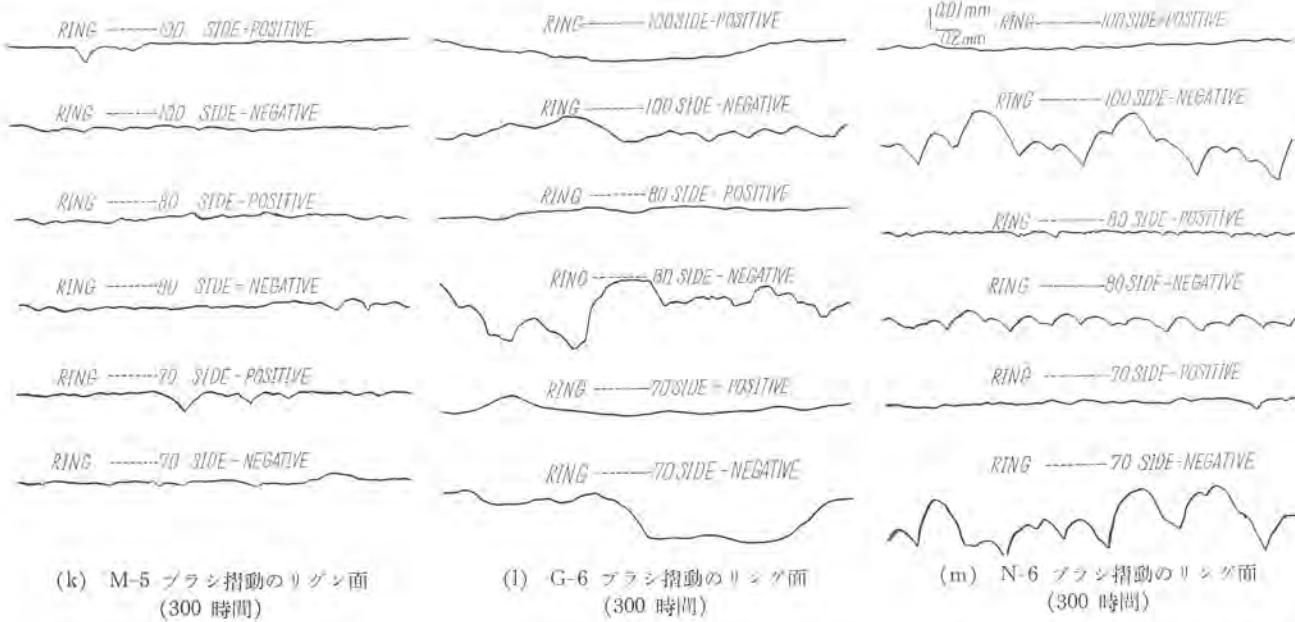
図 5.3 リング擦耗とブラシ摩耗の関係  
Fig. 5.3 Relation between BC3 slip ring wear and brush wear.

表 5.1 は無通電の場合のリング摩耗についても簡単な実験結果を記載しているが、これによると N-3 の場合ブラシ摩耗がリング、ブラシとも光沢をもって進行しなかつたリング 100 の場合を除いて  $10 \times 10^{-3} \text{ mm}$  以上もあり、約 (-) 側リング摩耗の 1/2 程度で、(+) 側リングと同等に近い。

N-2 の場合はほぼ (-) 側と同等となり、M-3 で約 1/2, G-6 で 1/3 程度を占めている。また (+) 側リング摩耗より大きい。したがってブラシ摩耗の場合と同様

図 6.1 BC 3 リング摺動面プロファイル  
Fig. 6.1 Abrasion profil of BC3 slip ring surface.





無電流摩耗はかなりの値に達するとともにいずれも(+)側に近いとみられ、これらの点も摩耗機構を考察する経口を与えていると考えられる。

## 6. リング荒れとブラシ荒れ

### 6.1 通電リングの荒れ

リング上を走行するブラシによって上述したリング摩耗を生ずるが、摩耗面にははなはだしい面あれを生ずる。

この面あれプロファイルの代表例の2, 3を示すと図6.1のようである。同図にはブラシすり合わせ後の実験開始時のリングプロファイルの例を含んでいる。この図は表2, 3に示したとおり横軸50倍、縦軸1,000倍のものである。

このプロフィルから中心線平均あらさ（単に平均あらさと呼ぶ）を計算して各ブラシ、各リングについて示したものが表6.1である。この平均あらさの計算はプロフィルの中心線を求めて、それより5mm（実際には0.1mm）間隔でプロフィルまでの垂線高さ（y）を求め  $h=1/n \cdot \sum y$  で計算した。この場合nは35で、リングの摺動面巾で約3.5mm巾のあらさの平均をしたことになる。これはブラシ摺動面の巾の約1/3である。この中心線は上下垂線高さの合計がほぼ一致する要があるので透明尺を自製して中心線の設定や垂線高さの読みを簡単にした。

このリング荒さ平均はリング摺動面プロフィルの一部を表わすにすぎないので、走行方向には同一形状の

荒れを生じているが、直角方向にはいくらか異なっている。

したがってリングの摩耗底面の荒れの大略の傾向を知りうるにすぎない。また表6.1にはプロフィル中に現われた縦刻の深さを示す数字として特異な極大点をぞいた平均的な最大深さ（深さとした）を示した。図6.2はリング面あらさの走行時間との関係を示した。表6.2はブラシ面直接にプロフィルを描いて求めた平均あらさ、深さを示している。

これからつぎのことが観察される。

(1) いずれの場合も(+)側リングの荒れは走行時間によってわずか進展するか、一定値近くを変動する程度である。その値は $1 \times 10^{-3}$  mm以下がほとんどである。N-3等中途の時間でたかくなったり、M-3, M-5

表 6.1 リング滑動面あらさ (BC3 とブラシ  $\times 10^{-3}$  mm)

スリップ 時間 呼称	平均歩合 %	N-5				N-3				M-3				N-6				N-2				M-1				M-5				M-2				G-6			
		350	100	200	300	400	50	100	200	350	400	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300		
100	(+)	0.74	0.61	0.93	0.85	1.0	0.44	0.70	0.68	1.2	0.87	0.5	0.7	0.9	0.3	0.5	0.43	0.62	0.62	0.64	0.68	0.6	0.8	0.7	1.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	(-)	3~(6)	2~3	3~(5)	3~4	4~(6.5)	2~2.5	2~(3)	2~2.5	2~(3)	2~3	2~(5)	1~	1~	1	1	1	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3			
80	(+)	3.2	1.7	2.3	3.1	5.4	0.79	0.54	1.6	1.5	2.5	0.9	4.2	6.0	1.2	1.4	0.73	1.1	0.73	0.63	1.9	2.6	4.0	1.1	1.0	2.2	1.2	2.6	—	—	—	—	—	—			
	(-)	10~13	5~5.5	7~8.5	10~12	20~	3~(3.5)	2~2.5	4~5	4~5	5~6	3~4	10~12	11~15	3	5	2	3~4	2	2	3~5	5~6	6~10	3~4	6~7	2~3	4~5	—	—	—	—	—	—				
70	(+)	0.83	1.4	1.7	1.8	1.2	0.92	0.95	1.2	0.4	0.81	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.77	0.32	1.1	0.69	0.29	0.72	1.1	1.1	1.0	0.8	1.3	0.9	—	—	—	—	—	—		
	(-)	3~	3~5	6~6.5	7~7.5	10~15	3~4	2.5~3	2.5~3.5	2~2.5	2~(3)	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2			

注: リングスタート面あらさ 0.3~0.4  $\mu$ , もとよりは小心眼平均あらさを示す。深さは特異点を除いた。( ) は最大深さ。

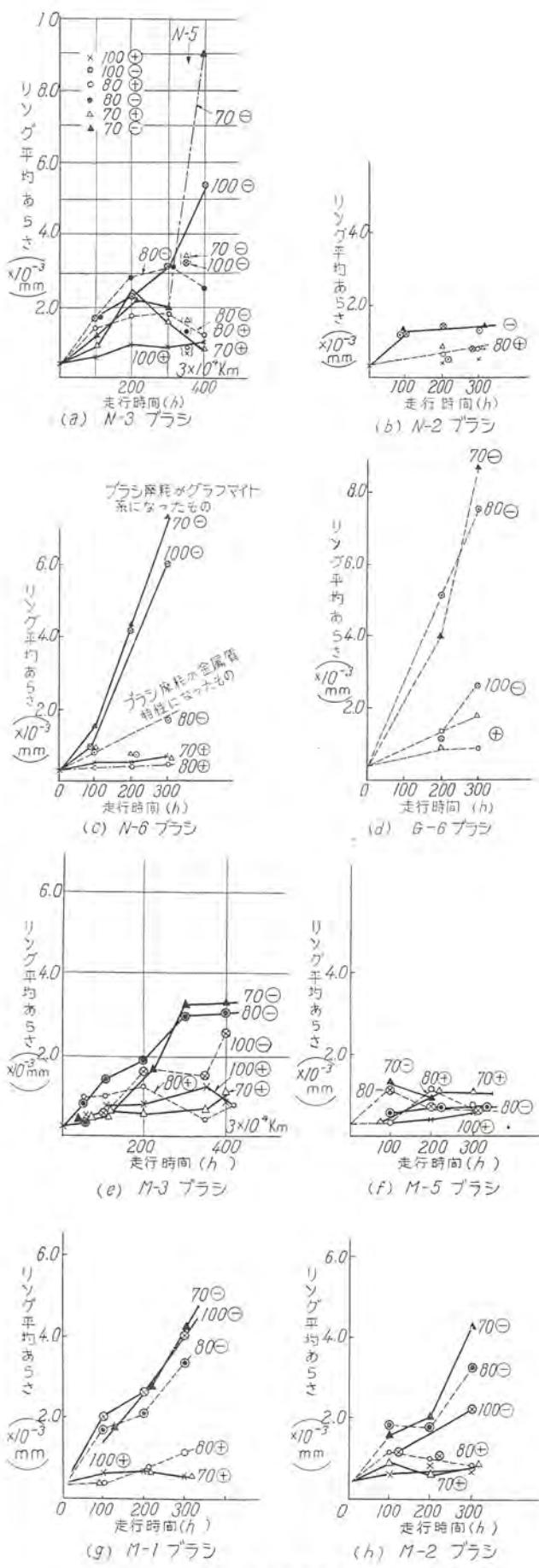


図 6.2 リング面あらさ

Fig. 6.2 Roughness of the BC3 slip ring surface.

表 6.2 ブラシ摺動面あらき  $\times 10^{-3}$  mm)

リング 呼称	サイド	ブラシ	平均あらき					N-6							
			350	100	200	300	400	50	100	200	350	400	100	200	300
100	(+)	あらさ 深さ	0.41 2			1.6 8~9		0.70 2~(4)	0.63 2~(3)	0.63 2~(3~4)	0.70 2~3 (5.5)	0.47 2~2.5 (6)	— 1 (10)		
	(-)	あらさ 深さ	3.0 9~13			9.4 34~36		0.49 2~3	0.73 3~4 (11)	1.8 4~(5)	2.4 7~(10)	2.1 8~9 (13)	荒れ大 10~20		
80	(+)	あらさ 深さ	0.87 3~4			2.6 5~6		0.46 2~	0.83 2~2.5	0.76 4 (5)	0.43 2~3	0.65 2~	0.6 2~3 (4)		
	(-)	あらさ 深さ	1.80 16			4.2 18~25		0.88 3~4 (5~6)	1.86 (12)	2.56 9~10 (14~15)	2.87 10~13 (20~23)	4.97 10~13 (20~23)	4.7~5.1 10~20 (30~35)		
70	(+)	あらさ 深さ	1.5 4~5			4.1 19		0.75 2~3	—	0.86 4~(5)	0.47 2~3	0.69 2~3	0.7 2~2.5 (3.5)		
	(-)	あらさ 深さ	2.7 9~11			4.4 28~32		0.70 2~(9)	0.68 (5)	1.73 8~9 (13~18)	3.05 8~10 (28)	3.83 14~12 (16~18)	荒れ大		

注： リングスタート面あらさ 0.3~0.4、あらさは中心線あらさを示す。深さは特異点を除いた。

で高低になっているのは事実上この程度の変化が行われるものであろう。その他に測定上の位置の差なども含まれている。

(2) (-) 側リングの荒れは進展いちじるしく走行時間に比例すると考えても大差はなく、つねに (-) 側リングの荒れが大である。この点はリング摩耗の極性差と同一である。

(3) (+)(-) 側リングの荒れが差がないのは N-2, M-5 で銅粉 % の 80% 前後の場合である。とくに M-5 はこの傾向がはなはだしい。このことは温度上昇、接触電圧、リング摩耗でも見られたところである。

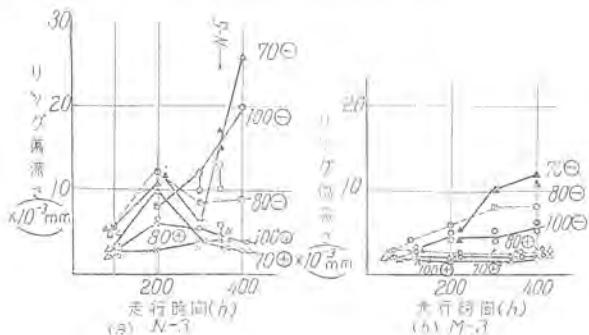


図 6.3 リング傷深さの例

Fig. 6.3 Example of scratch depth on the BC3 slip ring.

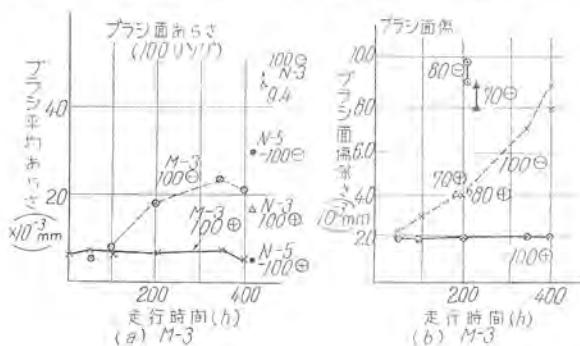


図 6.4 ブラシのあらさ

Fig. 6.4 Roughness of the brush surface.

(4) G-6 と N-6 の傾向が似ている点をブラシ摩耗の摩耗比で示したが、図 6.2(c) (d) でも明らかである。

N-6 の 80 リングはブラシ摩耗が金属質と同傾向になった例であるが他の 100, 70 リングより (-) 側荒れが低く他の N 社系と似ている。

(5) M-1 と M-2 はスタンプ銅粉と電解銅粉であるが前者の (-) 側荒れが平均的にはやや大きい。リング摩耗でも同様の傾向であった。(+/-) 側リングあらさでは差がみられない。

(6) (-) 側あらさの比較では G-6, N-6 が大でまた N-3 も M 系に比して大であるが、N-2, M-5 はとくに低い。などが考えられる。

図 6.3 はリング傷深さについて同様のデータを示したもので図 6.4 はブラシ面あらさ、傷深さの時間特性を示したものである。図 6.5 は 2, 3 のブラシについてリン

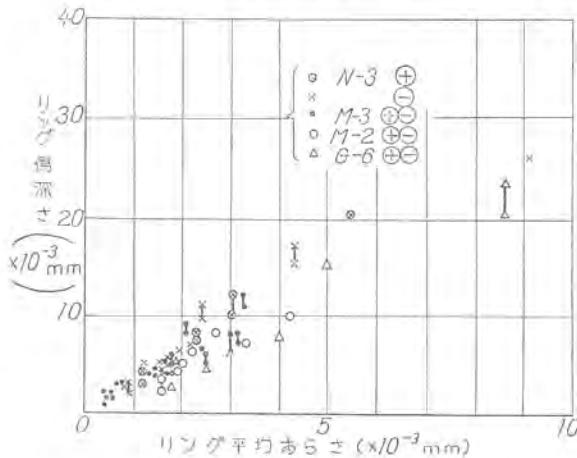


図 6.5 リング傷深さとリングあらさ  
Fig. 6.5 Relation between scratch depth and roughness on the BC3 slip ring.

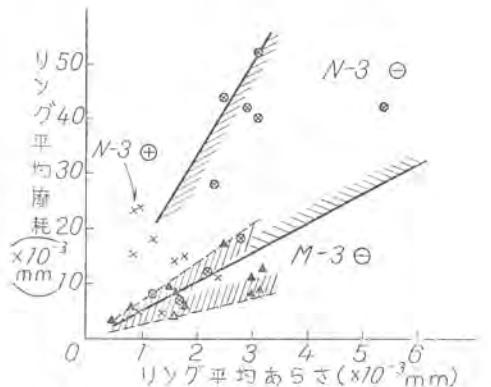


図 6.6 リング面あらさとリング摩耗の関係（例）  
Fig. 6.6 Relation between the slip ring surface roughness and its worn out dimension.

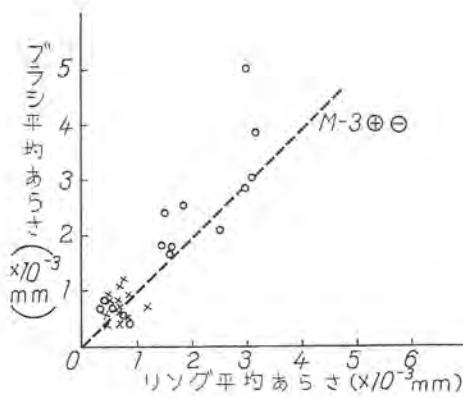


図 6.7 ブラシ面あらさ、リング面あらさ  
Fig. 6.7 Relation between M-3 brush roughness and slip ring roughness.

面の傷深さと平均あらさの関係を示したものでほぼ比例していることが伺われる。この関係はプロファイルの形状によって平均的な最大深さのとり方が異なる場合もあり各ブラシによって多少異なった関係になっている。

図 6.6 はリング面あらさとリング面摩耗の関係がどのようになるかを示したもので (+) 側では相関性はないが (-) 側では明らかに相関を示している。これから N-3 と M-3 の (-) 側リングの摩耗は同じ面あらさの場合にも N-3 の場合が大であることが伺われる。

図 6.7 はブラシ面を直接測定したプロファイルからのあらさと、リング面を転写したプロファイルからのあらさとの関係を示したもので、M-3 のような整齊な面を呈するものでは同一に近いはずである。この図からほぼそのことが伺われるがブラシ面がややあらく出ている。これにはリングプロファイル転写の場合、細いリング凹部を十分表わし得ないための誤差も含まれる。

図 6.1 のリング面とブラシ面プロファイルの比較からも伺われるところである。

表 6.3 ブラシおよびリング摺動面あらさ ( $\times 10^{-3}$  mm) - 無電流

ブラシ名	リング名称	区別 平均あらさ	リング面と走行時間 (hr)			300 hr 通電 (10 A/cm²) ブラシ	
			100	200	300		
N-3	100 No. 1	平均あらさ	0.3 以下	0.93	0.72	0.47 ブラシ面が光沢をおびた (8~9)	2.1 (1.6) 34~36
		深さ	1	2~	4~5	2~	5.4 (2.6) 4.2 (5~6)
	80 No. 1	平均あらさ	1.53 (弯曲?)	0.7	0.55	1.4~	18~25
		深さ	5 以上	2~3	2~	4~5	4.5 (4.1) 4.4 17~19 28~32
N-2	70 No. 1	平均あらさ	0.78	0.35	0.9	1.2~1.4	註: 400 および (450 h) データ
		深さ	2~3	2~	2~3	4~5	
M-3	100 No. 2	平均あらさ	0.33	※ 1.3 (一部に) (凹あり)	0.68	0.64~0.68	0.5~0.8 1~2 3~4 (リングより)
		深さ	2	2~3	2~3	2~3	
N-6	80 No. 2	平均あらさ	0.43	0.50	0.49	0.58~0.54	0.4~0.8 2~3 7~10 350 hr データ
		深さ	2~3	2~	2~3	3~	
G-6	70 No. 2	平均あらさ	0.8	1.2	1.2	2.2	0.6~0.7 2~3 4.7~5.1 10~20
		深さ	2~3	3~4	4~5	5~6	
G-6	100 No. 1	平均あらさ	0.77	0.3	1.1	—	平均あらさ 1~2 7~9
		深さ	2~3	2~3	3~4		
	80 No. 2	平均あらさ	0.98	0.57	0.68	0.78	深さ 2~3 10~20 リング面より推定
		深さ	3~5	2~3	2~3	3~5	

## 6.2 無電流の場合のリング荒れ、ブラシ面荒れ

表 6.3 は無電流 300 時間までのリング摩耗を示している。なお同表には通電ブラシ面とのあらさの比較を示している。無通電時のリングあらさは通電時の (+) 側で示されるリングあらさの最低値に近くまた荒れは進展しない。リングあらさの程度は各種ブラシでほぼ同様で N-6, G-6 がやや大きい、ブラシ面のあらさも通電面の (-) 極に比べるとはなはだしく小さく極端な荒れは見られない。

各ブラシのうち N-6 が大で N-3 もやや大である。

N-3 の 3 リング中ブラシ面リング面が輝面をもちブラシ摩耗の少なかったブラシは面荒れが他の場合に比してかなり小さい。以上の結果から無通電リングのあらさは通電リング摩耗と無通電リング摩耗の比率ほどには進展しないということができる。

## 7. 摺動面の現象

リング摩耗やブラシ摩耗、接触電圧の変動などはリングとブラシの摺動面の状態にいちじるしく左右されるし、また摺動面の状態はリング摩耗やブラシ摩耗によつて作られていく。したがってブラシ面やリング面の状態がどのようになっているかは前述までの結果と密接な関係があるはずである。

### 7.1 ブラシ摺動面の状況

表 7.1 は実験終了後のブラシ摺動面の状態を全部集録したものである。なお写真でははっきりしないところもあるので顕微鏡、肉眼観察によって要点を書き加えておいたが他との比較表現には不十分であるので同一ランク内の比較を示すにすぎない。

これらからつぎの事実を述べることができる。

(1) 全ブラシを通じて (+) ブラシと (-) ブラシの面の状態には明らかな相違がある。 (+) ブラシは微細で均一な摺動面を呈するものが多く (-) ブラシは縦刻度の大きい摺動面に虫食状が加わった不均一な面を呈するものもある。

(2) 金属黒鉛質系では (+) (-) 極ブラシ面の銅色を示す度合は (-) 面が大で、いずれの場合も黒鉛色を呈することはほとんどない。

(3) 銅粉 % の大なる N-2, M-5 は (+) (-) の差が色相を除いて他ほど明確でなく (-) ブラシの凹凸度がかなり小さい。ただし両者の相違は M-5 は (+) (-) いずれも光沢面で N-2 は光沢がない。 (-) 面のならされた状態、 (+) (-) の摩耗差の少ない点では類似している。

(4) 黒鉛 % の大なる N-6, グラファイトブラシ G-6 の状況は (-) ブラシの縦刻度、虫食状がはなはだしい。

表 7.1 ブラシ摺動面の状況

注 無電流摩耗( )値は300時間後の摩耗量 mm を示した。

ブラシ名	項目	(+) 極			(-) 極			無電流(機械)摩耗		
		70(No.5)	80(No.3)	100(No.1)	70(No.6)	80(No.4)	100(No.2)	70	80	100
N-5	面状況 (磨耗度) mm / 100hr									
N-3	面状況 (磨耗度)									
N-2	面状況 (磨耗度)									
N-6	面状況 (磨耗度)									あかみ少しあり、虫食状あれ 0.38(1.2)
M-3	面状況 (磨耗度)									
M-5	面状況 (磨耗度)									
M-1	面状況 (磨耗度)									
M-2	面状況 (磨耗度)									
G-6	面状況 (磨耗度)									

また Copper pick らしき銅粉を虫食凹部にもついている。

(5) N-5, N-3 の両者は虫食状が他に比してはなはだしく、同じ銅%の M-3, M-1, M-2 とかなり異なり製法、組織の差を示しているようである。この虫食状は(+)極ブラシにも存在する。

(6) 機械摩耗面の状況は金属黒鉛質系では(+)極ブラシにほぼ似ており摩耗度は少ない。グラファイト系 G-6、および N-6 はむしろ(-)極ブラシに似ている。

(7) M-3, M-1, M-5 等の金属黒鉛質には(+)極に黒鉛色と暗銅色の縞状模様が認められる。これは機械摩耗のブラシ面には見られない。

(8) 黒味を帯びたもの、暗銅色を呈するものなど同じ(+)ブラシ中にやや色状を異にするものが認められる。黒味を帯びたものが摩耗度が大きいと見られる N-6,

M-3 の例があるが、逆のものも認められる。したがって摩耗のバラツキから見れば大差のないものであり同極ブラシ中の面状況と摩耗度の大小には全般的な関連はないと考えられる。なお表 7.1 の代表ブラシの面状況を拡大して表 7.2 に示した。N-3 と M-3 の相違、M-5 の(+)(-)の類似、N-6 と G-6 のブラシ摺動面類似性を見ることができる。

## 7.2 リング摺動面の状況

表 7.3 にリング摺動面の大略の状況を示した。

(1) まず大別して N 社系と M 系とでは(+)側リングの状況がはなはだしく異なる。

N 社系は(+)側リングに黒鉛粉を認めることができるが N-6 のような黒鉛量の多いブラシでもリング面を指頭でなでてその存在を認める程度である。M 系では写真で明らかなように、全面リングを黒化する傾向がある。

表 7.3 リング摺動面の状況

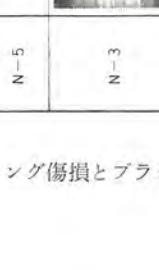
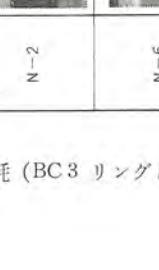
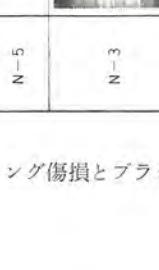
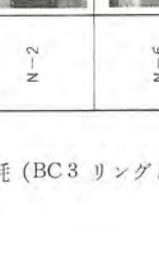
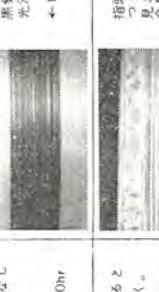
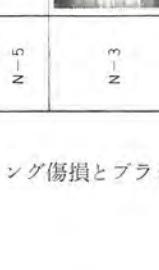
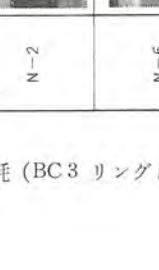
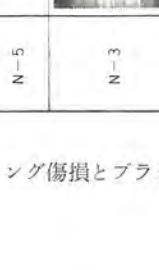
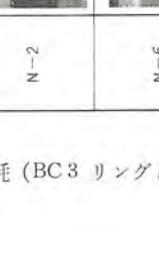
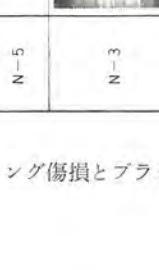
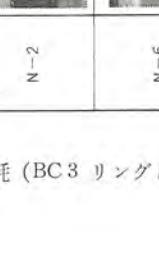
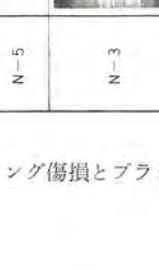
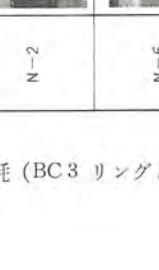
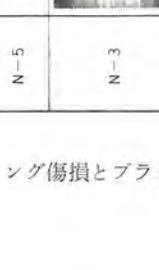
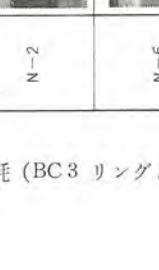
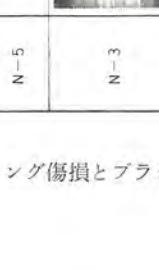
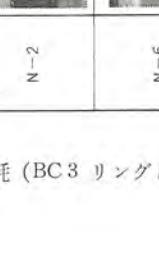
摺動ランク名	(+) 側リングの面状況		(-) 側リングの面状況		ブラシNo	(+) 電極 $\times 10A/cm^2$		(-) 電極 $\times 10A/cm^2$		無電流
	リンド面に黒鉛 粉あり	リンド面に銅粉 あり	リンド面に黒鉛 粉なし	リンド面に銅粉 なし		電流密度	電流密度	電流密度	電流密度	
N-5	黒鉛粉付着				N-3					
N-3	黒鉛粉付着あり (-)側ノックし 光沢なし $\leftarrow 70 \text{V}, 400\text{hr}$									
N-2	黒鉛粉付着なし 光沢面 $\leftarrow 100 \text{V}, 300\text{hr}$									
N-6	指跡になども 黒鉛粉がつく。 $\leftarrow 100 \text{V}, 300\text{hr}$ (他:-10V, 300hr ↓)									
M-3	全面黒鉛粉付着 他より著しい。 黒鉛粉のつき万 70が最もすい。 $\leftarrow 70 \text{V}, 300\text{hr}$									
M-5	黒鉛粉付着甚 い。(100) 全面に黒化 (80) $\leftarrow 100 \text{V}, 300\text{hr}$									
M-1	全面に所々に黒化 あり。(100) 黒化部分を広げ (100hr)									
M-2	黒化9割程度鋼条僅 かにみえる。初期凹 凸(100)80リング は黒化 5-6割, 70Vノックは 6-7割。 $\leftarrow 70 \text{V}, 300\text{hr}$									
G-6	摺動面端部に黒化あ り。(100) 凹部に黒鉛条あり (80) 同上多し (70) $\leftarrow 100 \text{V}, 300\text{hr}$									

表 7.2 ブラシ摺動面の状態

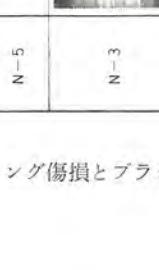
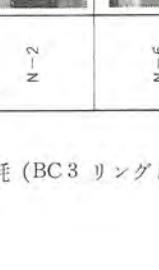
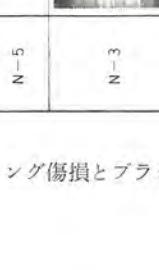
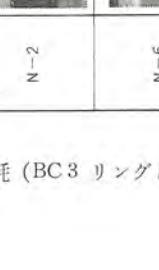
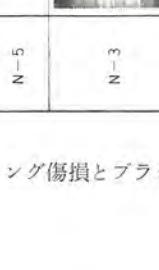
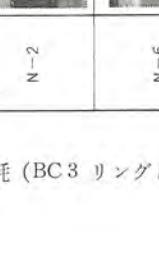
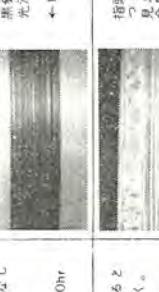
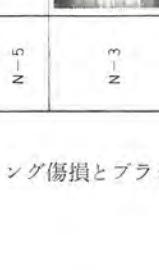
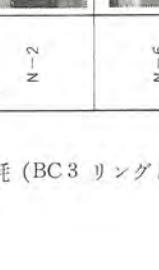
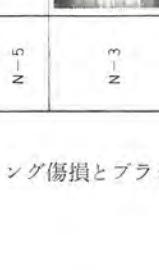
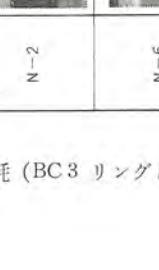
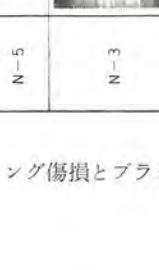
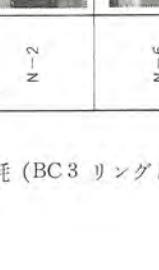
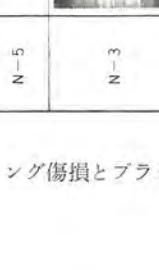
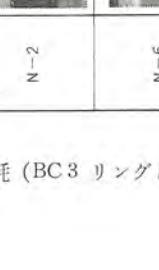
ブラシNo	(+) 側リングの面状況		(-) 側リングの面状況		電流密度	(+) 電極 $\times 10A/cm^2$		(-) 電極 $\times 10A/cm^2$		無電流
	リンド面に銅粉 あり	リンド面に黒鉛 粉あり	リンド面に銅粉 なし	リンド面に黒鉛 粉なし		電流密度	電流密度	電流密度	電流密度	
N-5										
N-3										
N-2										
N-1										
M-5										
M-2										
G-6										

表 8.1 摺動現象要約

区別	ブラシ名	摺動現象要約
N社系	N-2 N-3 N-5 N-6	(1) リングをほとんど黒化せず、(-) リングは金属光沢色を呈する。 (2) ブラシ摺動面は N-3, N-5 に (+)(-) とも虫食状のあれがあり (-) が特に多い。 (3) (+)(-) ブラシの摩耗差がなく、その比 (+)/(-) は 1 に近い。また (+) ブラシの摩耗は他の系に比して少ない。 (4) リング摩耗では N-3, N-5 が特に (-) 摩耗が大であるが、いずれのブラシも (+) リングをかなり摩耗する。 (5) (-) リングあれも同様であるが (+) リングのあれは他に比して特に高くはない。 (6) 接触電圧では (-) 側は安定で、しかも走行後やや低くなるが、(+) 側では N-3, N-5 は変動が大である。
M系	M-1 M-2 M-3 M-5	(1) 特に (+) リングの黒化が甚しく (-) リングは N 系と同様かまたは多少の黒化がある。 (2) ブラシ面は (+) いずれも摺動面整齊で (-) がややあれるが異常を呈しない。 (3) (+)(-) の歯形差が大で、その比 (+)/(-) は N 系より大である。(-) 摩耗は特に大きくなりが (+) 摩耗が大である。 (4) リング摩耗では (+) リングの摩耗は認めがたい。また (-) の摩耗も少なく特に (-) ブラシの摩耗が大であった M-5 は (-) リングも摩耗が認められなかった。 (5) リングあれは N 系と同様であるが (+)(-) ともやや小さい。 (6) 接触電圧は (+) の変動大で (-) は N 系に比して更に小さく安定である。
銅% 約 80 のもの	N-2 M-5	(1) ブラシ摺動面が (+)(-) とも整齊で N-2 は N 系中の異質である。 (2) リング面 (-) 側のあれがいずれも進行しない。 (3) M-5 は温度上昇、接触電圧の差がないが、N-2 は N 系中もっとも温が少ない。 (4) ブラシ摩耗の (+)(-) 比が同等である。 (5) リング摩耗では N-2 は (+)(-) ともかなりあるが、M-5 では (+)(-) とも 0、M-5 はリングの黒化が大である等は夫々 N 系、M 系に属している。
グラファイト系	G-6 (N-6)	(1) ブラシ摺動面の状況が類似している。(-) 極が虫食状に被損する。 (2) N-6 はブラシ摩耗の極性差が金属鉛質に似ている場合よりも、グラファイト系に似て (-) 極が大の場合が多い。 (3) リングあれの進行が両者類似で (-) リングのあれを増大する。いずれも他のブラシに比して大きい。しかし G-6 の (+) リング摩耗は小さく、N-6 はかなり大きい。 (4) 接触電圧は (+) 側で大体同等、(-) 側では G-6 が大である、温度上昇も似ている。

この黒化の状況はブラシによって多少異なっているが、M-1 がやや少ないと程度である。時間とともに多少の消長があり 300 時間後には摩耗面の凹部に固着している。

(2) (-) 側リングの状況は (+) 側程の差異はみられないが、N 社系では指頭に多少の黒鉛粉と金属銅粉をみとめることができ、また一様な光沢金属色を示している。M 系でもほぼ同様であるが M-5, M-1 等には黒化部を見ることができる。これらは (+) 側リングに比べればかなり少ないものである。

(3) グラファイト系 G-6 では (+)(-) とも金属色でとくに (-) 側は光沢にとんでおり黒鉛付着をその凹部に見ることができる。

以上のように (+) 極ブラシの摩耗が大であった M 系ブラシの (+) 側リング面が黒化はなはだしく、リング摩耗をほとんど進めなかった点、N 社系ブラシの (+) 側リングが摩耗しブラシ摩耗が小であった点、また (-) 側リングが全般的に金属光沢面をもつ摩耗をしリング摩耗が大であった点などリング面の状況とブラシ摩耗、リソグ摩耗などが相互に関連性の深いものであることを知ることができる。

## 8. 結果の要約

以上は 9 種のブラシと BC3 リングを用いて実験を行った結果を個々にとらえて述べてきたが、ここには全般的な関連を求めながら結果を要約しておこう。

(1) 実験に用いた 9 種のブラシはその摺動現象から四つのグループに分けて考えることができる。その理由は表 8.1 のごとくである。すなわち N 社系はブラシ摩

耗は小さいがリング (+)(-) 側のいずれをも摩耗し、M 系は (+) 極ブラシ摩耗が大で (+) 側リングを摩耗しないが、(-) ブラシの摩耗は N 社系と同等でリソグ摩耗はかなり小さい。M 系のうち、とくに (-) 極ブラシ摩耗の大なる M-5 はリングを摩耗しない。

銅% の大きい N-2, M-5 は (+)(-) ブラシ摩耗比が同等で、ブラシ面、リング面あれが類似しているが、N 社系と M 系との本質的な相違はまぬがれない。

また N 社系中、グラファイト% の大なる N-6 はブラシ摩耗の大小からみて G-6 と同様金属黒鉛質と通となることが多い、ブラシ摺動面、リング面のあれの増大も両者同様の傾向にある。しかし (+) 側リング摩耗の相違などから N-6 は本質的には G-6 とは異なっている。

以上のように金属黒鉛質はその組成、製造方法、内部組織などによって摺動現象に大きな相違があるものと見られる。

(2) ブラシ摩耗は金属黒鉛質の場合、いずれも (+) 極が大で (-) 極が小さい。また黒鉛質では逆の (-) 極が大であるが、とくに N 社系のグラファイト% の大きい N-6 は両者の性質を示した。ブラシ面の荒れ その他の性状からこれもグラファイト性状を示すことが多いと考えられる。これらのブラシを通じてリング面の摩耗はいずれも (-) 側すなわち (+) 極が大である。前述したグラファイト系による (-) リング摩耗はかなり大きい。

このようにブラシ材質のいかんにかかわらず多少の差はあるが、(-) 側リングすなわち (+) 極リングの摩耗が (+) 側すなわち (-) 極に比して 2 倍以上に大となっ

ていることは、金属黒鉛質ブラシの(+)極摩耗が(-)極に比してつねに大であったこととともに電気的な原因を想像させる。

またM系ブラシでは(+)ブラシの摩耗は他のN社系に比し大であり、(+)側リングの摩耗はほとんど認め得ない。そのうち(-)極ブラシ摩耗がもっとも大であったM-5では、(-)側リングすなわち(+)極をまったく摩耗しなかった。このような点からみて、リングの摩耗は電気的原因のみでなく、機械的原因も考慮おく必要があろう。

(3) ブラシ摩耗が大であったM系ブラシの(+)極でみると(+)側リングはいずれも黒化はなはだしく、この黒化がブラシ摩耗の原因と関係があるように思われる。いずれが先行するかは不明であるが、(-)極ブラシの摩耗が大であったM-5でも黒化がかなり見られた点からブラシ摩耗の先行を想像することもできる。

N社系は(+)側リングの黒化はほとんど見られず、(+)極ブラシ摩耗も小さいが(-)極ブラシ面と同様にブラシ面の虫食状荒れがある。(+)(-)極ブラシ摩耗のいずれにも前述同様に機械的原因を付加して考えざるを得ない。

しかし前述したとおり、(+)極ブラシの摩耗は金属黒鉛質ではつねに大であった点、金属質の場合(+)極ブラシ面が(-)ブラシ面より全般を通じて黒味をおびた点など、電気的な原因を優勢に見られる点もあり、その原因のうけもつ割合に問題があるであろう。

(4) 無電流による実験では温度上昇がブラシの通電時温度上昇の約20%以上をも占めている。また無電流リング摩耗は通電時の(+)側リングの摩耗より一般に大きく、(-)側リング摩耗と同等の場合さえもある。しかしリング荒れは進展しない。このことは(+)側リングの現象を電気的と思わせる有力な原因である。すなわちブラシ摺動面がみずから崩壊するような現象が働くことになる。また機械的なリング摺動面の荒れが進展しないことと、(-)リング面の荒れがはなはだしく進展すること等は(-)側リング面すなわち(+)極リングに電気的な原因を想定させる一つの要因である。

(5) ブラシ摩耗はリング面の凹凸が激しくなっても走行時間に比例する。これは面の荒れがブラシの荒れと相似となって影響していないことを示し、また荒れによる面積増大のための多少のブラシ圧の変化もここでは影響していないことになる。

(6) リング面のあらさはリング摩耗の大きい(-)

側が(+)側に比して数倍に達する。(+)側荒れはN社系ブラシが小さくブラシ摩耗の大であったM系はやや小さいが、グラファイト系G-6はとくに大きい。また(-)側リングあらさでとくに大きいのはN-6、G-6である。グラファイト系の性状を考えることができる。

(7) 銅%の多いM-5、N-2は(-)側リング面の荒れを進展させない。これは機械摩耗の面と似ている。他の場合の(-)リングの荒れに比べてこの原因は金属%の多いことにあると考えられる。

(8) 接触電圧は総じて(+)側が大で変動大きく、また突然大となる場合もある。N社系でも(+)側リングに黒鉛粉の存在が認められるのでおそらくこのためと考えられる。黒鉛質ブラシでは一般に高い。また全面黒化するM-5でも黒鉛質ほど高くないが安定しにくい。銅%が影響している例も見られる。(-)側ではいずれも安定して低いが黒鉛質G-6よりN-6が高い。N-6がグラファイト性状を示すことをうかがうことができる。

(9) スタング銅粉、電解銅粉の同じ%のものの熱圧ブラシでは、ほぼ同等であるがやや前者がリング摩耗が大きく、ブラシ摩耗は小さい。また同じ電解銅粉で熱圧と冷圧の相違をみると後者が(-)側リング摩耗は小さい。N社系とM系の区別のよう、製法その他内部構造の相違をあげなければならないので銅粉硬度の影響は見ることはできない。

(10) その他リング面とブラシ面がほぼ相似形のあらさを示していること、あらさとリング摩耗が(-)側リングではほぼ比例していることなどを付言することができる。

## 9. む す び

金属黒鉛質に天然黒鉛質1種を加えた9種のブラシとBC3リング摩耗傷損を調査した初期の結果を述べたものである。摺動現象は結果中に見られるとおり、はなはだしく複雑な現象で、単に結果を類別把握して報告するにとどめ、とくに文献との照応や考察をほとんど行っていない。

以上の実験は10A/cm<sup>2</sup>と無電流の場合のみにすぎず、今後の実験とのむじゅんを恐れるからである。

この実験に終始ご指導ご鞭撻を賜った当室長山森参考事、長崎製作所万谷、大西兩課長に感謝を呈する。

## 参 考 文 献

- (1) 松川・庄司氏：水曜会誌12巻12号p.496.

# ハイパーオイ-O (異方性 50 Ni-Fe 磁性合金)の特性

研究所 野口英男<sup>\*</sup>・政木淑人<sup>\*</sup>・上屋英司<sup>\*</sup>・長谷川邦弘<sup>\*</sup>  
世田谷工場 小倉忠利<sup>\*\*</sup>

## Characteristics of Hiperlloy-O (Anisotropic 50 Ni-Fe Magnetic Alloy)

Engineering Laboratory

Hideo NOGUCHI • Yoshito MASAKI •

Setagaya Factory

Hideshi TSUCHIYA • Kunihiro HASEGAWA

Tadatoshi OGURA

Anisotropic 50 Ni-Fe magnetic alloy tapes used for the core of magnetic amplifiers and contact converters have been studied by the company since 1954. Researches for a year and half on the purity of materials, rolling and annealing methods have born fruits to almost satisfy the requirements in the company. After that further experiments have been conducted on raw materials and melting process so as to make success in the manufacture of products close to the highest grade among those fused in the atmosphere at the high rate of yield.

### 1. まえがき

磁気増幅器・接触変流機用リアクタなどの鉄心に用いられる異方性 50 % Ni-Fe 磁性合金テープ(ハイパーオイ-O)についての当社における研究は、昭和 29 年から開始された。

約 1 年半にわたって、材料の純度・圧延方法・焼純方法などについて研究した結果、ほぼ要求を満たし得るもののができ、昭和 30 年後半から社内向けに供給をはじめた。その後も引き続き原材料・溶解方法などについて詳細な実験研究を行い、空気中溶解品としては最高水準に近い  $B_{r15}/B_m \geq 95\%$ ,  $\mu_m \geq 70,000$ ,  $H_{c15} \leq 0.15 O_e$  のものを高い歩止りで製造できるようになった。

本文では、最近のハイパーオイ-O(巻鉄心)の特性と、使用上問題になる諸特性について述べる。なお本文中に使用した記号は表 1.1 のとおりである。

表 1.1 文中に使用した記号の説明

$B_m$	最大磁束密度	$H_{c10}$	10 kG からおろしたときの保磁力
$B_{o,2}$	0.2 Oe での最大磁束密度	$H_{c15}$	15 kG からおろしたときの保磁力
$B_{o,3}$	0.3 Oe	$H_{c1}$	$H_m=1 Oe$ からおろしたときの保磁力
$B_1$	1 Oe	$H_{c2}$	$H_m=2 Oe$ からおろしたときの保磁力
$B_2$	2 Oe	$H_{c10}$	$H_m=10 Oe$ からおろしたときの保磁力
$B_{10}$	10 Oe	$H_{c15}$	15 kG からおろしたときの残留磁束密度
$B_r$	残留磁束密度	$H_{c10}$	外から加えた磁界
$B_{r15}$	15 kG からおろしたときの残留磁束密度	$H$	芯戻円筒内中心の磁界
$B_{r1}$	$H_m=1 Oe$ からおろしたときの残留磁束密度	$\mu_m$	最大透磁率
$B_{r2}$	$H_m=2 Oe$	$\mu_{ak}$	微分透磁率
$B_{r10}$	$H_m=10 Oe$	$p$	固有抵抗
$H_m$	最大磁化力	$I_r$	動作電流
$H_{10}$	$B=10 kG$ にするための磁化力	$N_a$	制御電流
$H_{15}$	$B=15 kG$	$N_o$	交流巻線
$H_c$	保磁力	$f$	周波数

### 2. 最近のハイパーオイ-O の特性

#### 2.1 試料の磁気特性

最近約半年間に溶解圧延したものから、試料をとって焼純したものの直流磁気特性は表 2.1 のとおりである。これらの試料はそれぞれ 1 本のインゴットを代表するもので、また添加剤に関する実験中のものなので固有抵抗は大きく変っているが、磁気特性はいずれも良好でかつ比較的にむらが少ない。

しかしこれら試料の外・内径比は 1.25 で、磁気的には有利な形状(3.6 参照)なので、これが大きい製品の場合には、磁気特性は表 2.1 に示したものより多少悪くなることが考えられる。

表 2.1 試料の直流磁気特性

試料番号	$\mu_m \times 10^4$	$H_{10} (Oe)$	$H_{15} (Oe)$	$B_{o,2} (kG)$	$B_{o,3} (kG)$	$B_{r15} (kG)$	$H_{r15} (Oe)$	$B_{r15}/B_m (\%)$	$\rho (\mu\Omega \cdot cm)$
1	7.57	0.16 <sub>2</sub>	0.30	13.4 <sub>7</sub>	15.0	14.8 <sub>1</sub>	0.15 <sub>2</sub>	98.9	37.4
2	8.40	0.15 <sub>2</sub>	0.34 <sub>1</sub>	14.5 <sub>8</sub>	14.9	14.7 <sub>7</sub>	0.14 <sub>8</sub>	98.4	36.4
3	8.06	0.15 <sub>5</sub>	0.28 <sub>1</sub>	14.6 <sub>5</sub>	15.0 <sub>6</sub>	14.8 <sub>0</sub>	0.14 <sub>3</sub>	99.1	37.5
4	8.94	0.14 <sub>2</sub>	0.25	14.7 <sub>0</sub>	15.0 <sub>7</sub>	14.8 <sub>8</sub>	0.14 <sub>2</sub>	99.2	37.5
5	6.62	0.16 <sub>2</sub>	0.78 <sub>2</sub>	13.1 <sub>4</sub>	14.5 <sub>1</sub>	14.7 <sub>2</sub>	0.14 <sub>6</sub>	98.2	44.4
6	8.76	0.12 <sub>2</sub>	0.30 <sub>2</sub>	14.7 <sub>2</sub>	15.0	14.8 <sub>1</sub>	0.12 <sub>0</sub>	98.9	35.7
7	7.94	0.14 <sub>7</sub>	0.30	14.5 <sub>1</sub>	15.0	14.8 <sub>1</sub>	0.14 <sub>1</sub>	98.9	41.1
8	7.86	0.16	0.79	14.4 <sub>8</sub>	14.7 <sub>1</sub>	14.7 <sub>2</sub>	0.14 <sub>0</sub>	98.1	41.2
9	7.64	0.16	1.00	14.3 <sub>7</sub>	14.7 <sub>2</sub>	14.6 <sub>8</sub>	0.14 <sub>0</sub>	97.9	40.8
10	7.28	0.17	0.35 <sub>0</sub>	14.5 <sub>5</sub>	14.9 <sub>0</sub>	14.8 <sub>0</sub>	0.16 <sub>1</sub>	99.1	40.3
11	7.57	0.15 <sub>3</sub>	0.64	14.0 <sub>1</sub>	14.5 <sub>8</sub>	14.5 <sub>3</sub>	0.14 <sub>1</sub>	97.0	34.8
12	7.33	0.15 <sub>8</sub>	1.00	13.8 <sub>3</sub>	14.3 <sub>7</sub>	14.3 <sub>6</sub>	0.14 <sub>0</sub>	95.7	39.0
13	6.73	0.17 <sub>3</sub>	0.84 <sub>6</sub>	13.4 <sub>7</sub>	14.3 <sub>8</sub>	14.5 <sub>2</sub>	0.16 <sub>6</sub>	97.0	35.3
14	7.91	0.15	0.34 <sub>1</sub>	14.5 <sub>1</sub>	14.9 <sub>4</sub>	14.7 <sub>8</sub>	0.14	98.5	38.5
15	7.87	0.15	0.50	14.5	14.8 <sub>6</sub>	14.8	0.14 <sub>0</sub>	98.7	43.3
16	7.42	0.16 <sub>2</sub>	0.99 <sub>5</sub>	14.1 <sub>7</sub>	14.6 <sub>3</sub>	14.6 <sub>6</sub>	0.15 <sub>6</sub>	97.7	43.3

注 1. 試料テープの厚さは 0.1 mm.

2. 試料の寸法は 高さ 10 × 内径 60 × 外径 75 mm.

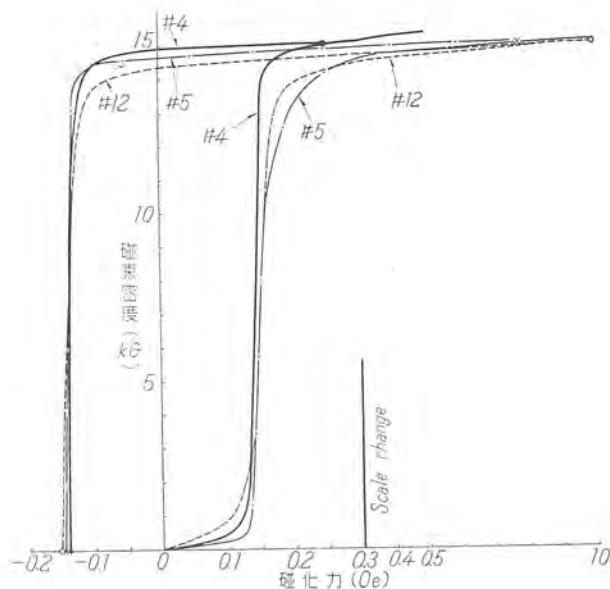


図 2.1 試料の直流磁化曲線

Fig. 2.1 D-C Hysteresis curve of samples.

図 2.1 には表 2.2 の試料のうち代表的なものの直流磁化曲線を、図 2.2 にその交流 (60 c/s) でのヒステレシスループを示した。

ここに示したものはいずれも大気中溶解品で、また添加剤に関する実験中のものなので、固有抵抗は約 20 % 程度の範囲に変化しているにもかかわらず、磁気特性の変動は比較的せまい範囲におさまり、特性も大気中溶解品としては最高水準に近いものと考える。

今後は最終的にきめられた工作仕様に従って、溶解・鋳造・圧延・熱処理を行うので、その特性の変動はさらに小さくなるものと確信する。

## 2.2 角形性と再結晶組織との関係

この異方性 50 % Ni-Fe 磁性合金板が磁気増巾器などに用いられるのは、そのヒステレシスループが角形で、きわめてわずかの磁化力の変化によって、ほぼ  $-B_m$  (あるいは  $+B_m$ ) から  $+B_m$  (あるいは  $-B_m$ ) に変化する特長をもっているからである。

この角形性の表現方法としては種々あるが、この材料の場合には最大磁束密度  $B_m$  と、そこから減磁したときの残留磁束密度  $B_r$  との比  $B_r/B_m$  を一般に用いている。

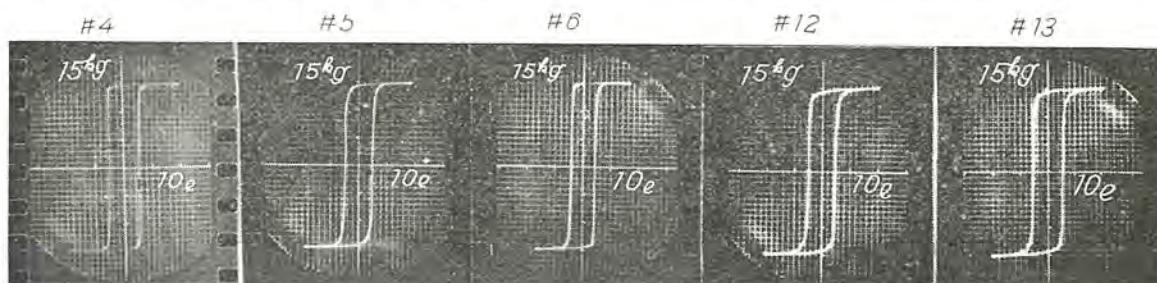


図 2.2 試料の 60/cycle でのヒステレシスループ

(磁束正弦波  $H_m=10e$ )

(1 目盛の値  $B$  軸は 1 kG,  $H$  軸は 0.1 Oe)

Fig. 2.2 Hysteresis loop of samples at 60 cycle.

一方この角形性は板内の結晶のそろい方に左右される。すなわち板の全面が立方体組織一圧延面に (100) 面があり圧延方面に [100] 軸が向いたもの一になっていればもっとも良い角形性を示すが、不規則な方向を向いた二次再結晶が生じたり、一次再結晶のみであってもその面や方向が傾いていれば角形性は悪くなる。

50 % Ni-Fe の場合板内の結晶を最良の方向にそろえるためには、周知のごとく 98 % 以上の強冷圧延した板を、その臨界温度・時間で再結晶処理すればよい。そしてこの処理が過ぎれば二次再結晶を生じ、また不足ならば一次再結晶のそろい方が不十分で、いずれも角形性を悪くする。

表 2.2 は種々な  $B_r/B_m$  の値を示した試料の直流磁化特性と、その試料全長に占める二次再結晶 (マクロ組織になっている) 部分の百分率を示したもので、図 2.3 はそれら試料の一部分で、全長とほぼ同じ比率の二次再結晶を含む部分の写真である。

表 2.2 試料の  $B_{r15}/B_m$  と二次再結晶含有率

試料番号	$\mu_m \times 10^4$	$B_{0.2}$ (kG)	$B_{0.3}$ (kG)	$H_{c15}$ (Oe)	$B_{r15}/B_m$ (%)	二次再結晶 (%)
21	8.94	14.8	15.1	0.14	99.2	2.9
22	7.83	14.4	14.9	0.15	98.3	3.7
23	5.81	11.2	13.9	0.17	94.9	11.3
24	9.14	14.1	14.4	0.11	94.7	17.5
25	7.41	13.5	14.3	0.13	94.9	20.8
26	6.04	11.6	13.0	0.14	88.1	41.6
27	6.75	11.8	12.6	0.11	83.7	56.3

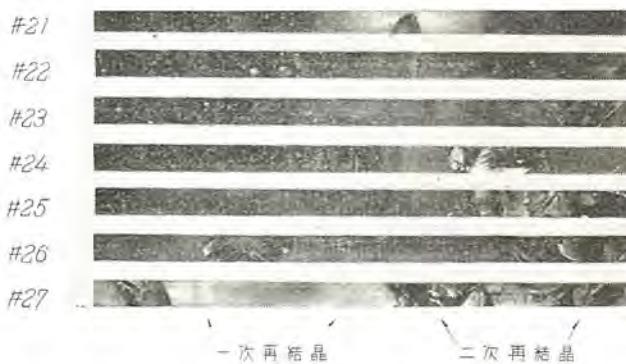


図 2.3  $B_r/B_m$  の異なる試料の再結晶組織の比較  
(試片巾 10 mm)

Fig. 2.3 Comparison of recrystallization structure of samples having different values of  $B_r/B_m$ .

これらの試料はいずれも二次再結晶が生じており、上記臨界温度時間とこえたものであるが、この場合には  $B_r/B_m$  と二次再結晶含有率との間にはほぼ直線関係が成立し、また磁気特性としては、臨界点をわずかにこえ二次再結晶含有率が 2~10% ぐらいのものが最良であった。

しかし、個々の圧延板についてのこの臨界温度・時間を焼鉈前に正確に求めるることは現段階では困難である。しかし、同一の条件で溶解・鋳造・圧延された板ではほとんど変りないので、実際には多くの実験データを基にして、最適温度・時間を決めて仕上焼鉈を実施している。

### 2.3 製品の特性

表 2.3 は最近半年間に製造したハイパーロイ-O 卷鐵心のうち、インゴット別、鉄心寸法別で比較的数のまとまったものについて集計した結果である。

寸法別にみて、 $30 \times 60^{\text{th}} \times 100^{\text{th}}$  のものの  $B_{0.2}$  が小さく、かつ  $B_r/B_m$  の変動がやや大きいのは 3.6 に述べる外・内径比の影響で、また特性値別にみて  $B_{0.2}$  の変動がやや大きいものがあるのは  $B-H$  曲線が急峻な部分なので、磁化力に関するわずかな測定誤差が大きくきくためと考える。

表 2.3 製品の直流磁気特性

製品寸法 高さ×内径×外径 (mm)	*試料番号	$B_{0.2}$ (kG)		$B_{0.3}$ (kG)		$H_{c15}$ (Oe)		$B_{r15}/B_m$ (%)	
		$\bar{X}$	s	$\bar{X}$	s	$\bar{X}$	s	$\bar{X}$	s
10×60×75	5	13.5	0.25	14.3	0.35	0.147	0.007	96.1	0.78
"	7	14.3	0.37	14.7	0.48	0.132	0.009	97.3	0.12
10×55×75	5	13.9	0.13	14.3	0.10	0.133	0.002	95.5	0.37
12.5×51×76	5	13.6	0.57	14.5	0.14	0.162	0.001	97.8	0.69
"	8	14.1	0.70	14.9	0.12	0.151	0.002	98.6	0.80
30×60×100	2	12.5	0.85	14.5	0.37	0.151	0.001	96.9	1.78

注 \* 印は表 2.1 の試料番号を示す。

### 3. 使用上問題となる特性

実際にハイパーロイ-O を使用される場合には、2 章で述べた直流および交流 (60 c/s) での磁化特性以外に、種々な特性が問題になるものと考えられる。ここでは、これらについて、実験結果を主にして述べる。

#### 3.1 磁化電流波形による特性の変化

鉄心の交流磁化特性は、合金材料のごとく固有抵抗の低いものでは、同一周波数でも印加される磁化電流の波形によって渦電流の状態が変るために、相当大きく左右される。(図 3.1 参照)

従来ケイ素鋼板などでは、交流磁化試験の標準を磁束(二次誘起電圧) 正弦波—この場合磁化電流波形には相当大きな奇数調波が含まれる—としていた。

しかしハイパーロイ-O の場合には使用条件によつては、電流波形が先頭波 (この場合磁束は正弦波) から正弦波 (この場合磁束は矩形波で二次電圧は先頭波) までにわたる場合がある。

このためハイパーロイ-O の試験は電流正弦波と、磁束正弦波の両条件で行う必要があるが、いつも両条件で試験することはたいへんな手数なので、米国では試験コイルの巻数が少なくてすみ、かつ  $H_c$  が大きい値を示す電流正弦波の方を主用している。しかし、電流正弦波の場合には、コイルを巻く手数は少ないが、測定装置自体ならびにその精度になお問題があり、日本では現在のところおもに磁束正弦波によっている。

磁束正弦波から電流正弦波まで条件が変わった場合に、どの程度磁化特性とくに  $H_c$  が変るかについては、材料板の厚さ・固有抵抗、鉄心の層間抵抗ならびに使用周波

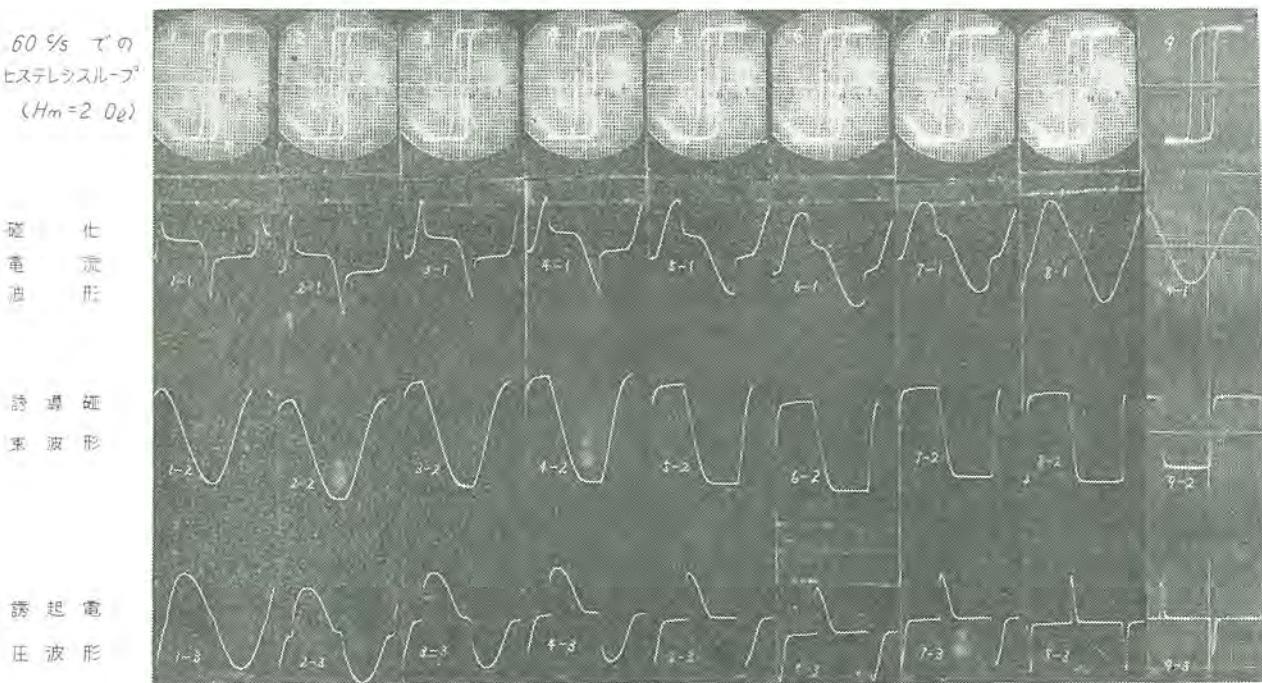


図 3.1 電流(電圧)波形によるヒステリシスループの変化(試料寸法  $0.1 \times 10 \times 60^{\text{th}} \times 80^{\text{th}}$ )

Fig. 3.1 Change of hysteresis loop depending on current (voltage) wave-forms.

表 3.1 電流(電圧)波形による特性値の変化

測定番号	直視装置での値				ベクトルメータでの値				波高率		波形率		$N_1 \Phi_0 f / RI_0 \times 10^{-8}$ の値
	$B_r$ (kG)	$B_{r1}$ (kG)	$B_{r2}$ (kG)	$H_{c1}$ (Oe)	$B_r$ (kG)	$B_{r1}$ (kG)	$B_{r2}$ (kG)	$H_{c2}$ (Oe)	磁化電流	二次電圧	磁化電流	二次電圧	
1	15.0	14.7	9.8	0.43	15.0	14.48	96.3	0.38	2.86	1.42	1.13	1.11	1.94
2	15.1	14.8	9.8	0.43	15.0	14.44	96.3	0.39	2.70	1.48	1.09	1.14	
3	15.1	14.8	9.8	0.44	15.0	14.48	96.7	0.40	2.50	1.53	1.14	1.17	0.32
4	15.0	14.8	98.7	0.45	15.0	14.4	96.1	0.41	2.27	1.58	1.16	1.25	
5	15.1	14.8	9.8	0.49	14.9	14.44	96.6	0.47	(1.81 <sub>a</sub> )	(2.22 <sub>a</sub> )	(1.24 <sub>a</sub> )	(1.63 <sub>a</sub> )	0.075
6	15.1	14.8	9.8	0.53	14.9	14.3	96	0.47	1.59	2.40	1.17	1.69	
7	15.1	14.7	97.3	0.54	14.9	14.3	96	0.53	1.53	3.01	1.16	1.84	
8	15.2	15.0	98.7	0.61	—	—	—	0.58	1.52	3.83	1.11	2.41	
9	15.2	14.9	9.8	0.62	—	—	—	—	1.42	4.58	1.11	2.51	0.0042

- 注 1. ①印は波高値、実効値および平均値を指示する各メータの読みから計算したもので、( )は波形分析を行った結果である。
2. 当該波形のひずみが大きい場合、両者間に差のあるのは、#3 と #5 の波形分析を第 7 調波まで打切ったためもあるが、尖頭波形に近づくとメータ(とくに波高値指示)が不正確になったためと考えられる。
3. 試料寸法は 板厚 0.1 × 高さ 10 × 内径 60 × 外径 80 mm.
4. ②印については文献(1)を参照されたい。

数などによって一定しないが、一例として図 3.1 に直視装置<sup>(1)</sup>を用い、回路条件<sup>(1)</sup>を変化させてこの範囲におけるヒステレスループの変化と、おのおのの電流、磁束、電圧波形を求めたものを示した。また表 3.1 にはこの図から求めた特性値と、同時にベクトルメータ<sup>(2)</sup>を用いて測定した値とを示した。

この実験結果では、なお使用計器の波形誤差などについて検討する余地があり、また一試料についてのみの結果なのでこの材料全般についての特性の変化割合を決定することはできない。しかし傾向は知ることができ、磁化電流波形が先頭波形から正弦波形まで変化した場合、(1) 最大磁束密度と残留磁束密度は多少変るがほとんど変化なくしたがって  $B_r/B_m$  はほとんど変わらない。(2) 一方電流波形が正弦波に近づくにつれて、正(または負)の最大値から負(または正)の最大値までの磁束の変化速度が大きくなり、これに比例して渦電流も大きくなるために、保磁力は明らかに大きくなり、この実験では約 1.5 倍

になった。

またこの増大する保磁力  $H_c$  と二次誘起電圧の波形率  $K_f$  あるいは波高率  $K_e$  との間には

$$K_f = a \cdot b^{n_e} \quad \text{or} \quad K_e = c \cdot d^{m_e}$$

ここで  $a, b, c, d$  は材料の厚さ、固有抵抗、直流での保磁力、鉄心の層間抵抗、使用周波数などによって定まる常数なる関係がほぼ成立する。

### 3.2 周波数特性

ハイバーロイ-O を商用周波数より高い周波数回路に用いる場合にも、その特性は当然変化する。

使用周波数が上昇した場合にも当然最大磁束密度、残留磁束密度も多少変化する(図 3.2 参照)が、やはり磁束の変化速度の上昇によって保磁力がもっとも顕著に増大し、この点が使用上一番問題になる。

表 3.2 は 6 種類の試料について、50 c/s から 1,000 c/s まで周波数をあげてそのときの保磁力を求めた結果である。試料の板厚・固有抵抗・層間抵抗などによって左右されるために保磁力の増加割合は一定でないが、この場合には直流保磁力に対し、50 c/s では 1.6~2.1 倍に、400 c/s では 2.6~3.5 倍にまた 1,000 c/s では 3.6~4.7 倍に増大している。

また上述のごとく交流保磁力は層間抵抗という不確定な要素の影響を受けるために、板の厚さあるいは固有抵抗と、周波数增加による交流保磁力の増加割合との間にはっきりした相関を見出すことはできなかったが、この場合にも保磁力  $H_c$  と周波数  $f$  の間には

$$H_c = af^b$$

ここで  $a, b$  は材料の厚さ・固有抵抗・直流保磁力・鉄心の層間抵抗などによって定まる常数なる関係がほぼ成立する。

### 3.3 温度特性

図 3.2 は固有抵抗あるいは板厚さの異なる 3 種類の試料を用い、温度を変えて求めた 60 c/s と 400 c/s でのヒステレスループを示し、図 3.3 はこれらの交流特性と、同時に測定した直流特性の温度による変化、ならびに固有抵抗の温度による変化とを示したものである。

この結果によれば、直流の場合には温度が上昇すればいずれの場合も最大磁束密度と  $B_r/B_m$  はともに低下し、保磁力は大きくなり、110°C では 17°C の場合に対し、 $B_r$  の低下は約 0.8%， $B_{r1}/B_r$  の低下は最大のもので約 3.5% また  $H_{c1}$  の増加は最大のもので約 2% 程度である。

また交流の場合には、温度上昇による最大磁束密度と  $B_r/B_m$  の低下は直流の場合と同程度であるが、保磁力は逆に約 1.5% 低下している。

表 3.2 周波数による保磁力の変化

試料番号	31	32	33	34	35	36	
試料の板厚 (mm)	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	
試料の寸法 (mm)	10×56×72	10×56×72	10×60×75	10×60×75	10×33×45	10×33×45	
外内径比	1.28	1.28	1.25	1.25	1.36	1.36	
固有抵抗 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	37.8	37.4	37.4	36.4	34.9	34.9	
保 磁 力 (Oe)	直 流	0.13 <sub>a</sub>	0.14 <sub>a</sub>	0.15 <sub>a</sub>	0.14 <sub>a</sub>	0.09 <sub>a</sub>	
	50 c/s	0.25	0.26	0.27	0.27	0.19	0.19
	60 "	0.26	0.26	0.28	0.27	0.19	0.19
	400 "	0.41	0.39	0.45	0.43	0.32	0.33
	500 "	0.43	0.41	0.49	0.49	0.36	0.35
	600 "	0.43	0.41	0.49	0.50	0.40	0.36
	700 "	0.50	0.44	0.58	0.59	0.39	0.41
	800 "	0.54	0.47	0.60	0.59	0.40	0.41
900 "	0.60	0.53	0.67	0.65	0.42	0.43	
1,000 "	0.61	0.53	0.67	0.65	0.43	0.43	
交流保磁 力と直 流 保 磁 力 の 比	50 c/s	1.87	1.75	1.78	2.07	1.60	
400 "	3.06	2.62	2.96	2.94	3.48	2.77	
700 "	3.73	2.95	3.82	4.04	4.24	3.45	
1,000 "	4.55	3.56	4.41	4.45	4.67	3.61	

注：磁束正弦波で直視装置<sup>(1)</sup>によって求めた。

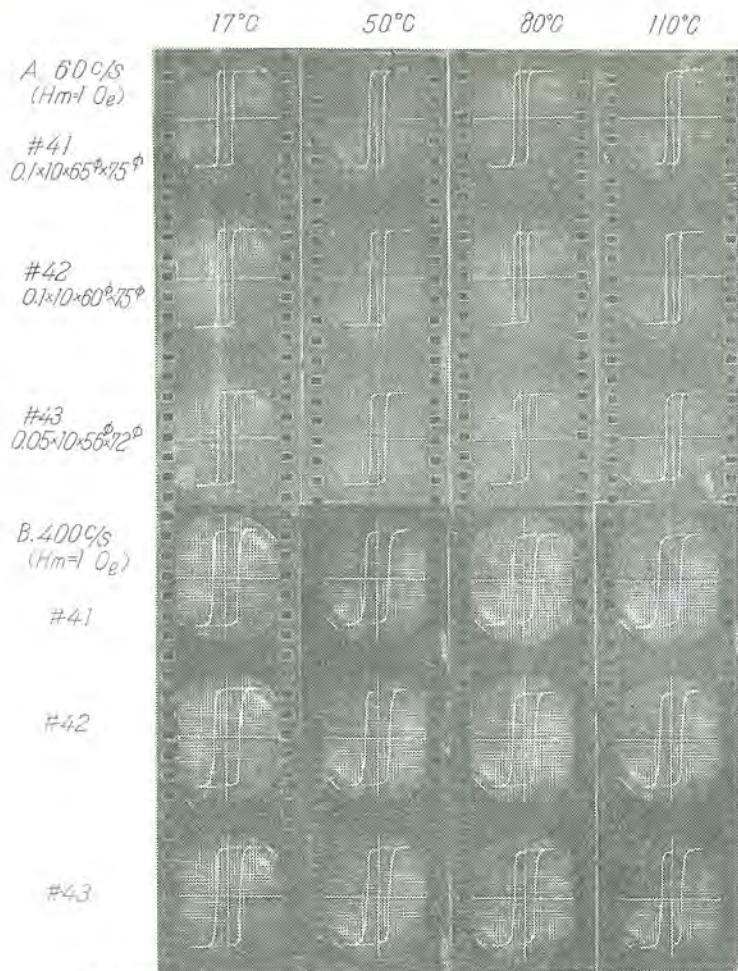


図 3.2 溫度によるヒステリシスループの変化 (磁束正弦波)  
Fig. 3.2 Change of hysteresis loops depending on temperatures.

A. 直流特性 B. 交流(60 c/s)特性 C. 交流(400 c/s)特性

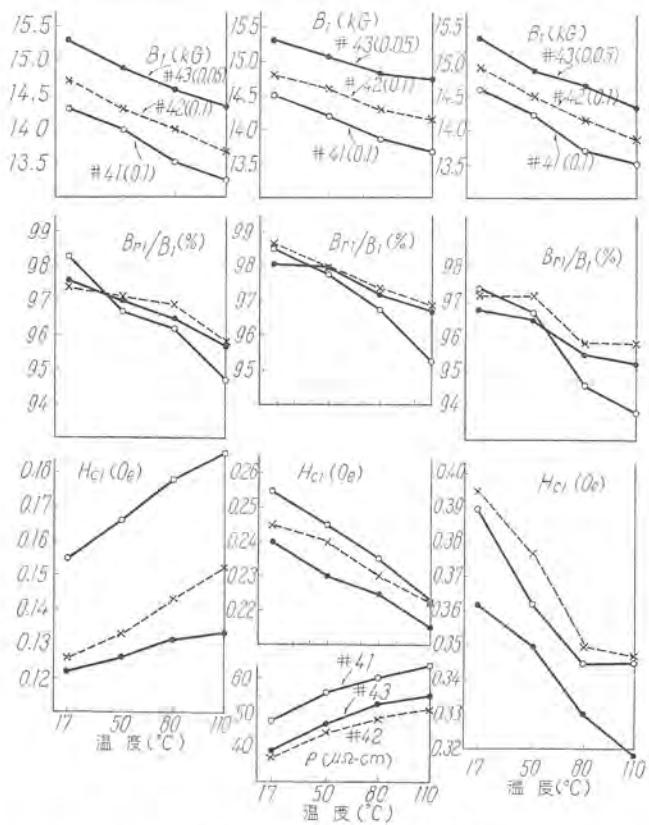


図 3.3 溫度による磁性の変化  
Fig. 3.3 Change of magnetism depending on temperatures.

これは図 3.3 の中央下部に示されるように、温度上昇によって固有抵抗が大きく (110°C では 17°C より約 4% 増加) なるためと考えられる。

いずれにしても約 100°C の温度差でこの程度の特性変化を生ずる程度なので、とくに厳密な回路あるいは使用温度範囲のとくに広いところに用いられる場合のほかは、まずこの温度特性は考慮しなくてよいものと考えられる。

### 3.4 経年変化

鉄心の特性が使用中に変化してゆくようでは、これを用いた装置の特性が変り、つねに調整を要することになり、たいへんなことになる。しかしいままで実験された結果ではほとんど経年変化は認められない。

すなわち、棚の中に約 3 カ年間静止放置したもの<sup>(3)</sup>、50 c/s 20 Oe の磁界を印加して約 1 カ年間放置したもの<sup>(3)</sup>また 100°C の恒温槽中に約 50 日置いたもの<sup>(4)</sup>などについて報告されているが、いずれも前後の差異は測定誤差範囲内である。また当社で、3 年前につくった数個の試料について測定した結果も、製作当時の値に対し、 $B_{0.3}$ ,  $B_{r15}$ ,  $H_{c15}$  のいずれも  $\pm 0.5\%$  の範囲内にあり、この程度の期間での経年変化は無視しうるものと考える。

### 3.5 ひずみによる特性劣化

異方性 50% Ni-Fe 合金板の磁気特性は、

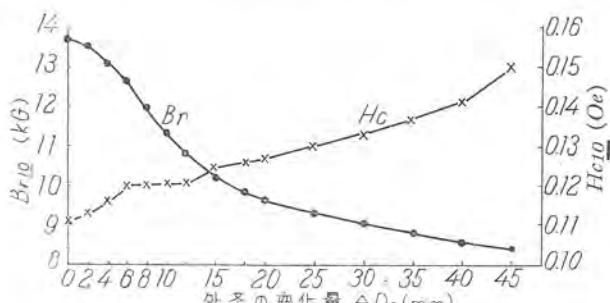


図 3.4 ひずみによる直流特性の変化 (1)  
(試料寸法  $30 \times 50^{\phi} \times 65^{\phi}$ )  
Fig. 3.4 Change of d-c characteristic depending on strain (1).

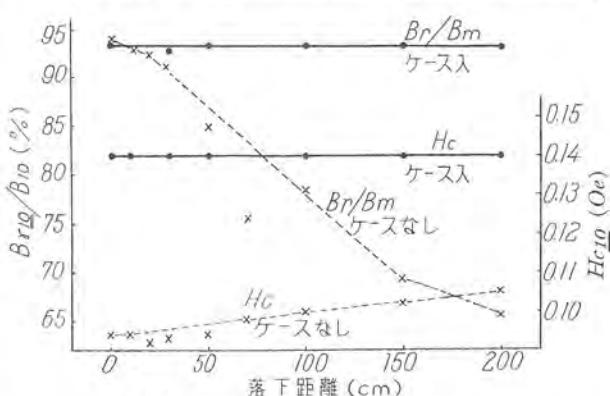


図 3.5 ひずみによる直流特性の変化 (2)  
(試料寸法  $10 \times 45^{\phi} \times 60^{\phi}$ )  
Fig. 3.5 Change of d-c characteristic depending on strain (2).

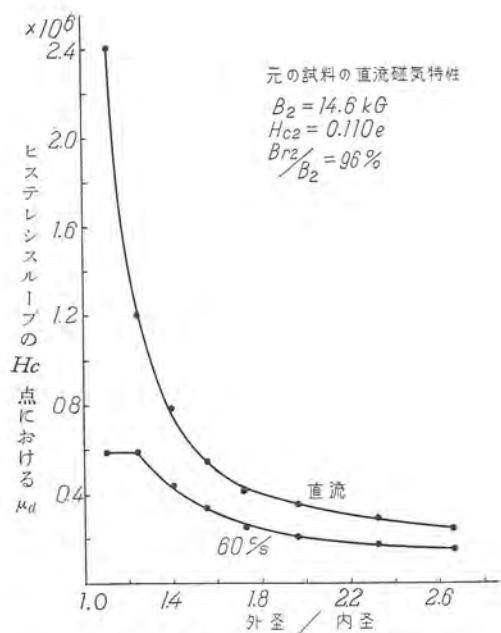


図 3.6 外内径比による特性の変化  
(試料寸法 板厚 0.05 × 高さ 6.35 × 外径 55 mm)  
(内径側から次第に切取つて比を変えた)

Fig. 3.6 Change of characteristic depending on the ratio of outside and inside diameters.

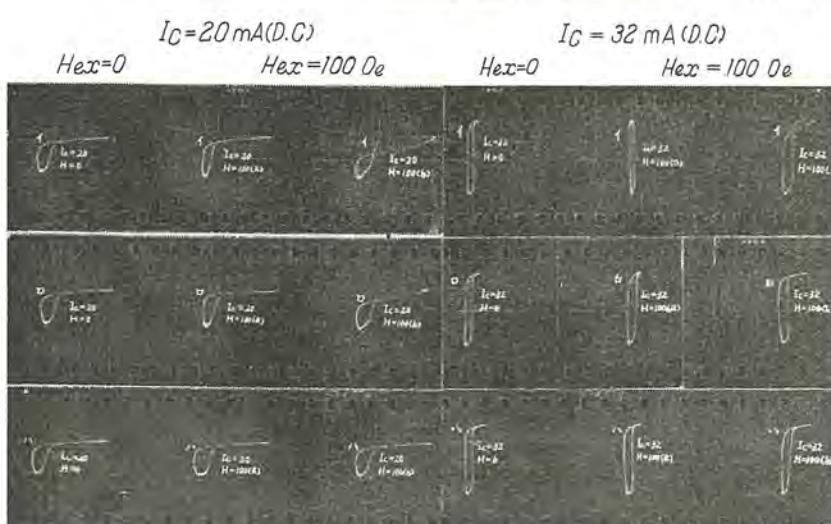
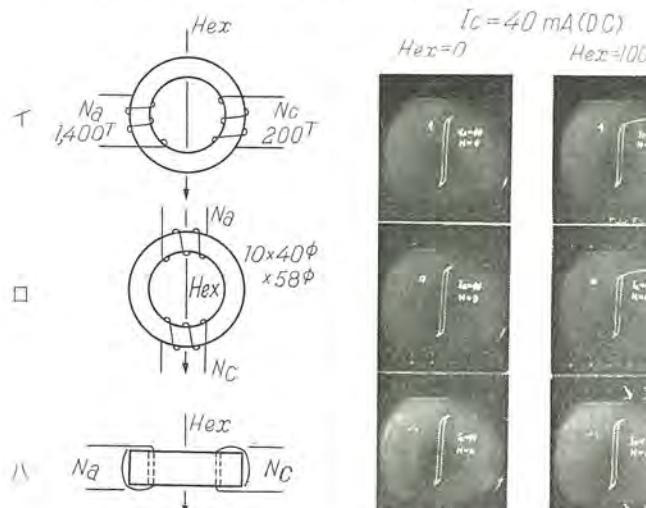


図 3.7 外部磁界の影響 (I 分割巻線の場合).  
外部磁界と巻線の関係位置. A. 外部磁界直流. B. 外部磁界交流 60 c/s.  
Fig. 3.7 Effect of external magnetic field. (I case of divided winding)

ケイ素鋼板の場合よりもはるかにひずみに対して敏感であることは良く知られているところである。このためハイパーオイ-O は原則として緩衝材で包んでケースに入れて供給され、巻線その他はケースの上に施している。

この異方性 50% Ni-Fe 磁性合金巻鉄心の磁気特性とひずみとの関係についても種々報告<sup>(5), (6), (7)</sup>されており、図 3.4 は巻鉄心の直径方向に圧縮したときの特性変化<sup>(5)</sup>を、図 3.5 はそれぞれ 1 個の試料を 1 回落すごとに高さを増して、木台上に落したときの特性変化<sup>(7)</sup>を示す。

すなわち、ケースなしで、鉄心に直接応力あるいは衝撃が加えられればその特性は大きく劣化するが、外から加えられる応力がこの程度であれば緩衝材で包んでケース中に入れることによって、鉄心の特性劣化はほとんど完全に防止できる。

### 3.6 巷鉄心の外・内径比の影響

同じ形の鉄心であっても、磁束の通路はある巾をもっており、磁路長は磁路の内側から外側に移るに従って長くなるために、同じ磁界が加えられても、材料内の磁界は磁路の内側では外側より大きくなり、磁束分布は一様にならないために、内側と外側における磁路長の差の大きいものでは当然見かけの磁気特性は悪くなる。

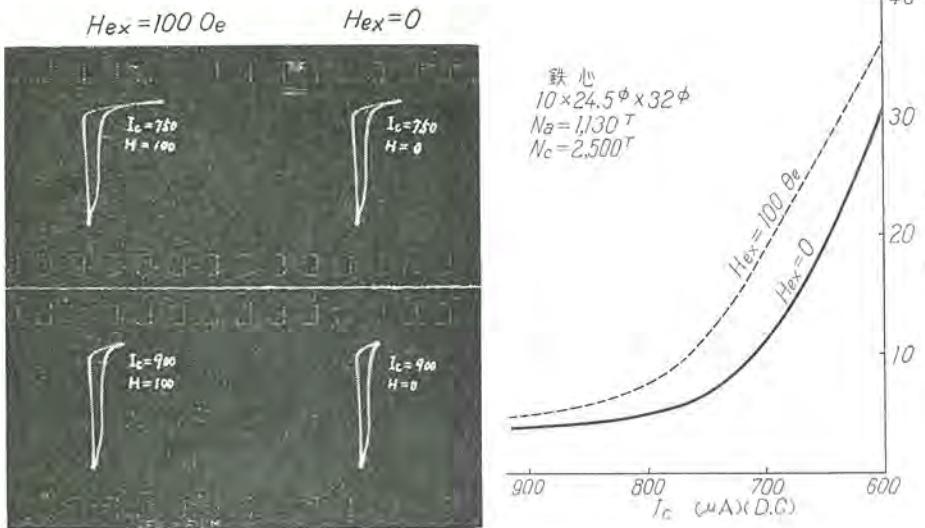
磁路長の差が大となるためにもっとも影響を受けるのは磁化曲線の屈曲点以下の部分である<sup>(8), (9)</sup>。このためこの部分の傾斜  $\mu_d$  が大きいことを特長としているハイパーオイ-O では、外・内径比が大きくなることによって受ける悪影響の割合は大きく、図 3.6 はその一例である<sup>(8)</sup>。

したがって  $\mu_d$  の大きさが問題となるような用途、たとえば高感度磁気増巾器などの場合には、外・内径比をあまり大きくしないよう留意する必要がある。ハイパーオイ-O の製品としての標準寸法は特殊なものを除きこの比を 1.4 以下に選んである。

### 3.7 外部磁界の影響

ハイパーオイ-O の巷鉄心を用いた磁気増巾器などの装置が使用される場所には、一応外部磁界が存在するものと考えられる。このため、精密かつ高感度磁気増巾器などの場合には、外部磁界のためにその動作特性が乱され、正規に働かないのではないかという心配が生ずる。

図 3.7、図 3.8 は磁気増巾器に対する外部磁界の影響について実験したものである<sup>(10)</sup>。図 3.7 は鉄心に分割巻線を施し、巻線と外部磁界との関係位置を変えて鉄心磁束の動作状態を直視装置<sup>(11)</sup>で求めたもので、分割巻線の場合には、外部磁界の方向が鉄心の軸方向と同じであるとき以外は、外部磁界に



A. 磁束の動作状態  
 図 3.8 外部磁界の影響 (II 分布巻線の場合) 外部磁界の交流  $60 c/s$   
 Fig. 3.8 Effect of external magnetic field. (II case of distributed winding).

よって磁束の動作状態は相当大きな影響を受ける。また図 3.7 B で外部磁界を加えた場合、 $N_a$ 巻線に加えた交流と外部磁界の位相に差があったために動作状態が変わったので影響の比較的小さい場合(a)と、最大の場合(b)とを併示した。

図 3.8 は巻線を環状鉄心の周間に一様に分布巻きし、外部磁界の方向を鉄心の直徑方向に加えたときの、磁束の動作状態と磁気増幅器としての動作特性とを示したものである。分布巻線にすれば、分割巻線の場合に比べて外部磁界による乱され方は小さくなるが、外部磁界の存在によって、その動作特性はかなり影響を受ける。

しかし、この実験に使用した外部磁界は  $100 Oe$  という大きなものであり、実際に装置が置かれる場所に存在

する外部磁界は、おそらくこの  $1/10 \sim 1/100$  程度の小さなものと考えられるので、巻線を分布巻きにしてあれば、まず外部磁界の影響は考慮しなくて良いものと考える。

しかし、とくに精密かつ高感度にした場合、あるいはかなり大きな外部磁界の存在が予測される場合には、外部磁界の方向が一定ならば、これと鉄心の軸方向とを平行にしてその影響を避け、また初透磁率の高い磁気材料を用いて磁気遮蔽を行うなどの注意が必要である。

この磁気遮蔽の効果についてはすでに多く発表されているが、図 3.9 にその簡単な実験結果<sup>(1)</sup>を示した。

### 3.8 打抜、積層鉄心の特性

従来ハイパーコーイ-O は、その圧延方向の特性が良いという特長を生かすために、主として環状の巻鉄心として用いられている。しかし巻鉄心では鉄心をつくるのは比較的容易であるが、巻線がたいへんめんどうで、巻線数の多い場合には、たとえ特殊な巻線機械を用いても比較的小さいもので平均 2,000 回当たり約 1 時間（準備時間を含む）を要する。

この巻線の手数を軽減するためには、巻鉄心状に仕上げたものを切断していわゆる C 形鉄心にするか、E, U, L 形などに打抜いたものの積層鉄心にする必要がある。

図 3.10 は、U 字形に打抜いた積層鉄心の特性の一例

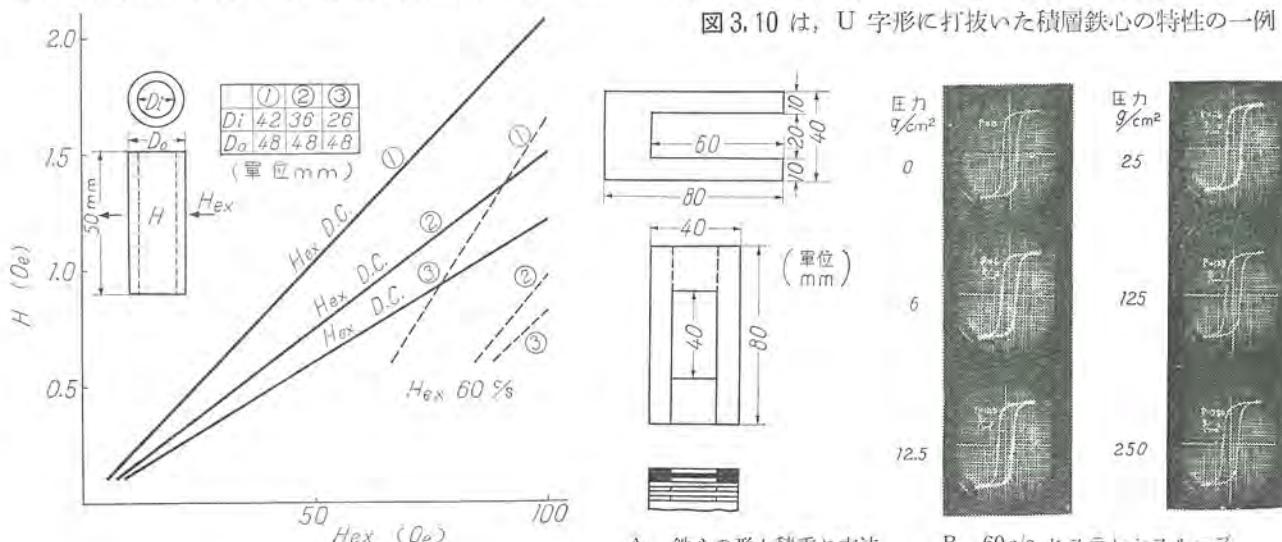


図 3.9 磁気遮蔽効果  
 遮蔽に用いた材料の特性  $\mu_0 = 900$   $\mu_m = 70,000$   
 $H_{10} = 0.24 Oe$   $B_{0.2} = 9,600 G$   
 $B_2 = 13,500 G$   $H_{c/o} = 0.053 Oe$   $\rho = 38 \mu\Omega \cdot cm$   
 Fig. 3.9 Effect of magnetic shield.

A. 鉄心の形と積重ね方法  
 B.  $60 c/s$  ヒステリシスループ  
 $(H_m = 1 Oe)$  (磁束正弦波)

図 3.10 打抜、積層鉄心の特性

Fig. 3.10 Characteristic of laminated punching core.

である。一般に立方体組織をもつ異方性 50% Ni-Fe 磁性合金の打抜鉄心では、圧延方向とこれに直角方向の特性がほぼ同等なので、磁束がこの両方向以外に進む部分を少なくするため図 3.10 A のように底辺が脚部の 2 倍の巾をもった U 形が多く用いられる。

図 3.10 B の圧力 0 の場合を図 2.2, 図 3.2 A と比較すれば、打抜鉄心の形状のうちで磁気的にもっとも有利な U 形の場合でも巻鉄心の場合より、ループの角形  $B_r/B_m$  も  $\mu_a$  も多少小さくなっている。この磁性の悪化程度は、その処理工程上に工夫をすれば、軽減しうるものと考えられ、また多少磁性が落ちても、巻線の手数を軽減しうる度合いが大きければ、実用できるものと考える。

しかし、U 形鉄心の場合には、これを「がさがさ」の状態で使用することはできないので、いずれかの方法でかためる必要があるが、3.5 に述べたように、この材料の磁気特性は歪力に対しきわめて敏感であり、図 3.10 B にも示すように、積重ね方向にきわめて小さな圧力を加えただけでも、鉄心の  $B_r/B_m$  および  $\mu_a$  は低下するので、打抜鉄心の組立、固定には細心の注意と工夫が必要である。

#### 4. む す び

以上最近約半年間に製造したハイバーロイ-O の特性とハイバーロイ-O を使用する場合に問題となる点について、実験データを主として説明したが、これらを要約すればつきのとおりである。

- (1) 磁気特性の温度変化、経年変化は無視でき、外部磁界の影響も分布巻線にすれば一般的のものでは無視できる。
- (2) 歪力の磁気特性におよぼす悪影響は顕著で、注意を要する。

(3) 磁化電流波形および使用周波数が変われば交流ヒステリシスループの巾 ( $H_c$ ) が変化し、前者（二次電圧波形率）に対しては指數関数関係が、後者に対してはベキ関数関係がほぼ成立する。

(4) 巷鉄心の外・内径比は磁気特性の面からみるとなるべく小さくした方が良い。

#### 参 考 文 献

- (1) 野口、須藤： 交流磁気特性直視装置； 三菱電機, 30 (1956), 11, p. 733.
- (2) 三菱： 角形ヒステリシス鉄心の交流磁気試験法の検討； 電気学会, 角専資 No. 107 (1957-6)
- (3) 東金： センデルタコアの経年変化； 電気学会, 角専資 No. 88 (1957-3)
- (4) 日立： ニッケル鉄合金の時効； 電気学会, 角専資 No. 120 (1957-10)
- (5) 富士： Fe-Ni 50% 鉄心の歪による磁気特性の変化； 電気学会, 角専資 No. 18 (1955-10)
- (6) 富士： Fe-Ni 50% 鉄心の落下衝撃による特性の変化； 電気学会, 角専資 No. 19 (1955-10) および No. 25 (1955-12)
- (7) 東金： センデルタコアの落下衝撃試験； 電気学会, 角専資 No. 24 (1955-12)
- (8) R. W. Roberts, R. I. Van Nice: Influence of ID-OD ratio on static and dynamic magnetic properties of toroidal cores; T. A. I. E. E. 74, Pt 1, 599 (1955)
- (9) F. Kummel: Problem magnetischer Vorverstärker; E. T. Z. A. 76, H3, 113 (1955)
- (10) 三菱： 磁気増巾器に対する外部磁界の影響； 電気学会, 角専資 No. 28 (1956-2).
- (11) 三菱： 磁気遮蔽効果； 電気学会, 角専資 No. 26 (1955-12).

#### 次 号 予 定

三菱電機 Vol. 32 No. 7

##### エレクトロニクス特集

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| ○最近の電子機器                | ○パラメトロンを用いたモールス5単位符号変換機 |
| ○レーダ電波を捕捉するに要する時間の問題    | ○トランジスタ直流増幅器            |
| ○狭帯域 VHF/FM 無線機         | ○金属検出装置                 |
| ○航空機用テールキャップアンテナ        | ○レール探傷機 CM-1 形クラックメータ   |
| ○航空電子機器用回転機             | ○試聴室の音響特性               |
| ○広帯域無指向性誘電体アンテナ         | ○FM ラジオ                 |
| ○レーダ用エコーボックス            | ○三菱オートラジオ               |
| ○TZ-2 形電子管式自動誤字訂正 (ARQ) | ○水銀中における抵抗形点弧子の特性       |
| 時分割多重電信端局装置             | ○密封形イグナイトロンの構造、定格、応用    |

# コロンビウム含有 18-8 ステンレス鋼の溶接

研究所 前田祐雄<sup>\*</sup>  
伊丹製作所 南日達郎<sup>\*\*</sup>

## Welding of Columbium-Bearing Austenitic Stainless Steel

Engineering Laboratory Sachio MAEDA  
Itami Works Tatsuo NANNICHI

AISI type 347 stainless steel is a austenitic 18-8 stainless steel stabilized with columbium 10 times the carbon in content. In welding heavy plates, this steel is more susceptible to cracking than the conventional 18-8 metal, presenting a problem of overcoming it. Of various crackings, occurrence at high temperature—hot crack—is most frequent. Upon extensive experiments using coated metal-arc welding rods, successful welding of type 347 stainless steel of 25 mm thick has been found practicable with three kinds of selected welding rods, which makes possible the trial manufacture of a small experimental canned motor pump by using this stainless steel as a drum sheet material.

### 1. まえがき

オーステナイト系 18-8 ステンレス鋼はすぐれた耐食性をもっているが、溶接すると温度領域 500~800°C の熱影響部の粒界にクロム炭化物が析出し、その部分のクロム量が低下して、耐食性がいちじるしく減少する。溶接後 1,050~1,100°C に加熱、急冷するとクロム炭化物が溶解し耐食性が回復するが、溶接後の熱処理が不可能のときは粒間腐食の原因となる。18-8 ステンレス鋼のこの欠点はコロンビウムを炭素量の 10 倍以上含有させることにより解決されている。これが AISI タイプ 347 ステンレス鋼である。コロンビウムの炭素に対する結合力は、クロムの炭素に対する結合力より大きく、含有炭素はコロンビウムと結合してコロンビウム炭化物となる。コロンビウム炭化物は融点高く、オーステナイト中に点状に分散し、粒間腐食を起きない。

しかるに、コロンビウム含有タイプ 347 ステンレス鋼は、厚板を溶接するとき、通常の 18-8 ステンレス鋼(タイプ 304 ステンレス鋼、JIS SUS7)に比較して溶接割れができやすく、溶接における割れ防止が問題となる。

水循環冷却動力用原子炉に用いられる密閉電動ポンプ(Canned motor pump)の小形試作品の胴部の板厚 25 mm のタイプ 347 ステンレス鋼を溶接するため、主として国内メーカのタイプ 347 ステンレス鋼被覆溶接棒について、溶接割れ試験、機械的試験、顕微鏡試験、耐食試験などをおこなって、各種溶接棒の優劣を比較検討し、溶接棒を選定し、胴部の溶接をおこなった。その結果について報告する。

試作密閉電動ポンプは動力用原子炉の一次冷却水循環用として設計されているので、内部は純水に接触するのであるが、二次冷却水に接触する部分もあるので、溶接

の熱影響の粒間腐食をさけるため、胴部その他はタイプ 347 ステンレス鋼を使用した。

### 2. 使用鋼材

使用鋼材は 15 kW 密閉電動ポンプ主胴用タイプ 347 ステンレス鋼、板厚 25 mm 板で、その成分および機械的性質を表 2.1, 2.2 に示す。使用鋼板は超音波探傷をおこない、また ASTM, A393-55T による粒間腐食試験をおこなったが良好であった。

表 2.1 使用鋼材の化学成分 (%)

メーカー	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cb Ta
N社	18.28	10.74	0.07	0.30	1.56	0.016	0.020	—	0.87
S社	17.98	11.10	0.06	0.59	1.58	0.018	0.006	0.15	0.69
ASTM, A167-54T	以上 9.00~ 18.00	以下 12.00	以下 0.10	以下 1.00	以下 1.50	以下 0.035	以下 0.030	— 10% C	以上 —

表 2.2 使用鋼材の機械的性質

メーカー	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	降伏強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
N社	64.8	29.1	48
S社	63.9	37.7	46
ASTM, A167-54T	>52.9	21.1	>40.0

### 3. 溶接棒の試験

溶接棒の試験として、溶接割れ試験、機械的試験、顕微鏡試験、耐食試験などをおこなった。タイプ 347 ステンレス鋼の厚板の溶接においては、割れがまず問題になるので、まず、溶接割れ試験を円形溝試験(Circular-groove test)によりおこない、良好な結果を得たものについて、溶着金属の試験を、JIS 規格にもとづく引張試験、AWS 規格にもとづく側曲げ試験、ASTM 規格にもとづく 65% 硝酸沸騰試験と硫酸-硫酸銅沸騰試験によりおこなった。

### 3.1 溶接棒

試験した溶接棒はタイプ347ステンレス鋼被覆金属アーク溶接棒、国内メーカー3社9種類とArcos Cromend-Cの計10種類である。表3.1は供試溶接棒の種類および心線成分を示す。

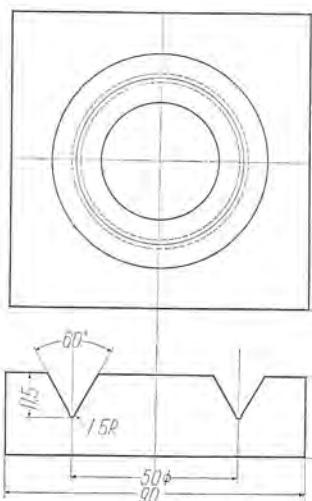
### 3.2 溶接割れ試験

溶接割れ試験は円形溝試験によりおこなった。この試験方法は残留ひずみが非常に大きい条件で割れが発生す

表3.1 供試溶接棒の種類、および心線成分

名 称	被 覆 型 (mm)	メー カ	心 線 成 分 (%)									
			Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Mo		
N-1	セミチタニヤ	4.0	N社	20.75	10.08	0.05	0.42	1.48	0.023	0.014	—	0.70
N-2	セミチタニヤ	4.0	N社	20.75	10.08	0.05	0.42	1.48	0.023	0.014	—	0.70
K-1	ライム	4.0	K社	20.44	10.23	0.05	0.51	1.52	0.066	0.006	1.05	0.80
K-2	チタニヤ	4.0	K社	20.44	10.23	0.05	0.51	1.52	0.066	0.006	—	0.80
K-3	チタニヤ	3.2	K社	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U-1	チタニヤ	4.0	A社	17.24	8.90	0.07	0.47	0.84	0.020	0.012	—	0.71
U-2	ライム	4.0	A社	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U-3	チタニヤ	3.2	A社	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U-4	ライム	3.2	A社	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cromend-C	不明	4.0	Arcos社	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ER347, ASTM A371-56T による心線の成分規格	(1)	—	—	18.5~ 21.0	8.5~ 10.5	以下 0.08	以下 0.60	1.0~ 2.5	以下 0.03	以下 0.03	—	以上 1.00

注 Cr; 1.9×Ni 以上



るかどうかを見るものである。溶接電流は各溶接棒において、アーケークの安定する最小電流とした。図3.1は円形溝試験片である。円形溝試験による溶接割れ試験の結果を表3.2に溶接電流値と溶接性を表3.3に示す。

図3.1 円形溝試験片  
Fig. 3.1 Circular-groove test specimen.

表3.2 円形溝試験による割れ試験結果

名 称	被 覆 (mm)	メー カ	溶接電流 (A)	割れ状況		
				始端部	中央部	終端部 (クレータ) (mm)
N-1	セミチタニヤ	4.0	N社	140	0 0	0 5 5
N-2	セミチタニヤ	4.0	N社	140	0 0	0 5 0
K-1	ライム	4.0	K社	130	0 0	0 3 3
K-2	チタニヤ	4.0	K社	160	0 0	0 10 10
K-3	チタニヤ	3.2	K社	110	0 0	0 0 0
U-1	チタニヤ	4.0	A社	135	全周割れ	—
U-2	ライム	4.0	A社	135	0 0	10 10
U-3	チタニヤ	3.2	A社	110	全周の約2/3	—
U-4	ライム	3.2	A社	110	0 0	5 5
Cromend-C	不明	4.0	Arcos社	130	0 —	0 —

表3.3 供試溶接棒の溶接電流と作業性

名 称	被 覆 形 (mm)	径 (mm)	メー カ	溶接電流 (A)	作業性	
					良 好	良 好
N-1	セミチタニヤ	4.0	N社	140	良 好	良 好
N-2	セミチタニヤ	4.0	N社	140	良 好	良 好
K-1	ライム	4.0	K社	130	やや散りが多いが良好	良好
K-2	チタニヤ	4.0	K社	160	電流を上げると良くなる	良好
K-3	チタニヤ	3.2	K社	110	良 好	良 好
U-1	チタニヤ	4.0	A社	135	良 好	良 好
U-2	ライム	4.0	A社	135	散りが多く不良	良 好
U-3	チタニヤ	3.2	A社	110	良 好	良 好
U-4	ライム	3.2	A社	110	散りが多く不良	良 好
Cromend-C	—	4.0	Arcos社	130	良 好	良 好

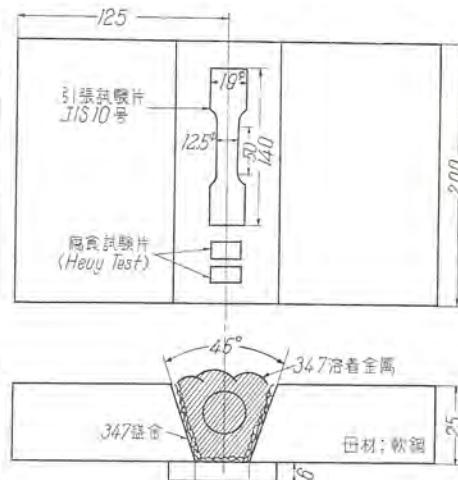


図3.2 溶着金属引張試験片および腐食試験片  
Fig. 3.2 Tension and Heuy test specimen of weld-metal.

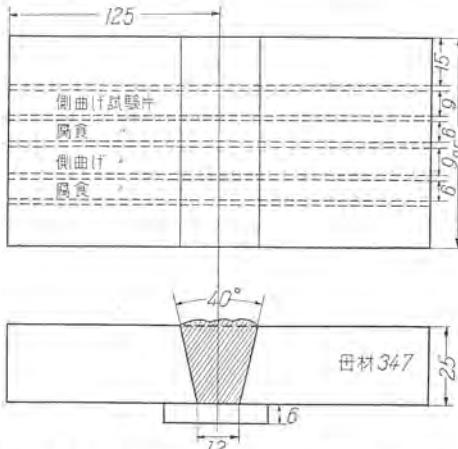


図3.3 溶接側曲げ試験片および腐食試験片  
Fig. 3.3 Side-bend and strauss test specimen of weld.

### 3.3 機械的試験

機械的試験は前記10種の溶接棒のうち、割れ試験でクレータ割れ10mm以下の比較的良好な結果を得られた直径4mmの溶接棒についてのみおこなった。溶着金属の引張試験はJIS規格にもとづき、側曲げ試験はAWS規格にもとづいておこなった。溶着金属引張試験および側曲げ試験片を図3.2, 3.3に示す。硬さ試験は円形溝試験片を直徑方向に切断した断面を、溶接のままの状態と、760°Cで3時間熱処理したものについておこなった。引張試験および側曲げ試験の結果を表3.4に、硬さ試験の結果を図3.4に示す。

### 3.4 腐食試験

腐食試験は機械的試験と同様に、溶接割れ試験の結果

表 3.4 溶着金属引張試験および曲げ試験結果

名 称	被覆	メー カ	引張試験結果			曲げ試験結果	
			引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	降伏強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び 50mm 伸点 (%)	側曲げ, 半径 30 mm, 曲げ角 180°	
						ルート割れ	溶着金属の割れ
N-1	セミチタニヤ	N社	—	—	—	3 mm, 2コ 1 mm, 1コ 境界にミクロクラック 1コ	なし
N-2	セミチタニヤ	N社	73.0	52.0	24	5 mm, 2コ 5 mm, 2コ 1 mm, 1コ	なし
K-1	ライム	K社	73.5	56.0	24	なし	なし
U-2	ライム	A社	66.6	47.1	31	5 mm, 2コ 5 mm, 1コ 2 mm, 1コ	ミクロクラック 4コ ミクロクラック 3コ なし
Cromend-C	—	Arcos社	79.5	60.9	21	なし	なし
母材	N社	64.8	29.1	48	—	なし	なし
母材	S社	63.9	37.7	46	—	なし	なし
ASTM, A298-55T			>56.25	—	>30	—	—

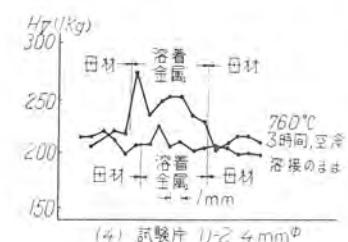
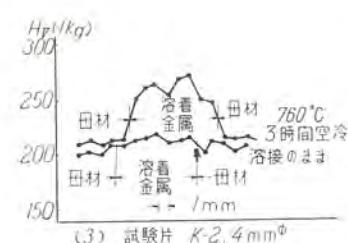
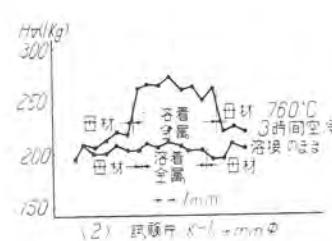
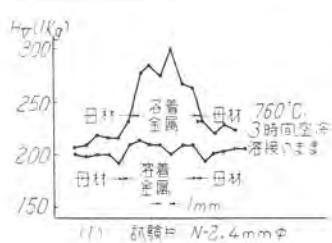


図 3.4 硬さ試験結果

Fig. 3.4 Results of hardness tests in welded specimens.

表 3.5 腐食試験結果 (Heuy test)

溶接棒	被覆型	メー カ	腐食率 (Inch penetration per month)					
			1回	2回	3回	4回	5回	平均
N-2	セミチタニヤ	N社	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$
			4.2	6.2	8.0	6.3	9.2	6.8
K-1	ライム	K社	4.8	7.1	9.5	7.8	9.4	7.7
U-2	ライム	A社	11.5	14.3	15.8	12.8	15.9	14.1
Cromend-C	—	Arcos社	7.1	8.4	11.9	8.8	11.0	9.4
母材	—	N社	10.2	19.3	25.9	20.0	24.1	19.9

注 4回目の試験は、夜間ヒューズが切れて断然したので、その影響が加わっている

$$T = \text{時間 (48 時間)} \quad A = \text{表面積 (cm}^2\text{)}$$

## (2) 硫酸-硫酸銅沸騰試験 (Strauss test) ASTM A393-55T

硫酸-硫酸銅沸騰溶液,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  100 g/1,000 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (比重 1.84) 100 cc/1,000 cc にて、72 時間腐食試験し、続いて液を取替えて 144 時間腐食試験した。試験片断面を検査したが、各試験片とも粒界腐食は認められなかった。試験片は図 3.3 に示した側曲げ試験片と同じものから  $80 \times 25 \times 6$  mm の短冊形のものを各 2 個採り、表面は 0/5 番のペーパで仕上げた。

### 3.5 試験結果の検討

タイプ 347 ステンレス鋼の溶接で問題になる点は、コロンビウムがはいると普通の 18-8 ステンレス鋼に比べて割れができやすいことである。タイプ 347 ステンレス鋼の溶接割れには、クレータ割れ、ミクロ割れ、母材割れ、応力除去焼鉛割れ、放射状割れなどがある。この試験における円形溝試験による割れの発生状況をみると、表 3.2 に示したように、試験した溶接棒のうち K-3 (直径 3.2 mm), Cromend-C (直径 4 mm), および N-2 (直



Fig. 3.5 Typical cracks observed in circular-groove tests.



Fig. 3.6 Hot crack in type 347 weld metal.  
×25 Etchant: 10% oxalic acid electrolytic.

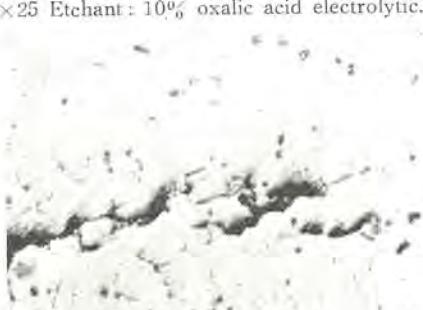


Fig. 3.7 Micro-structure of weld metal around the hot crack. ×500, Etchant: 10% oxalic acid electrolytic.

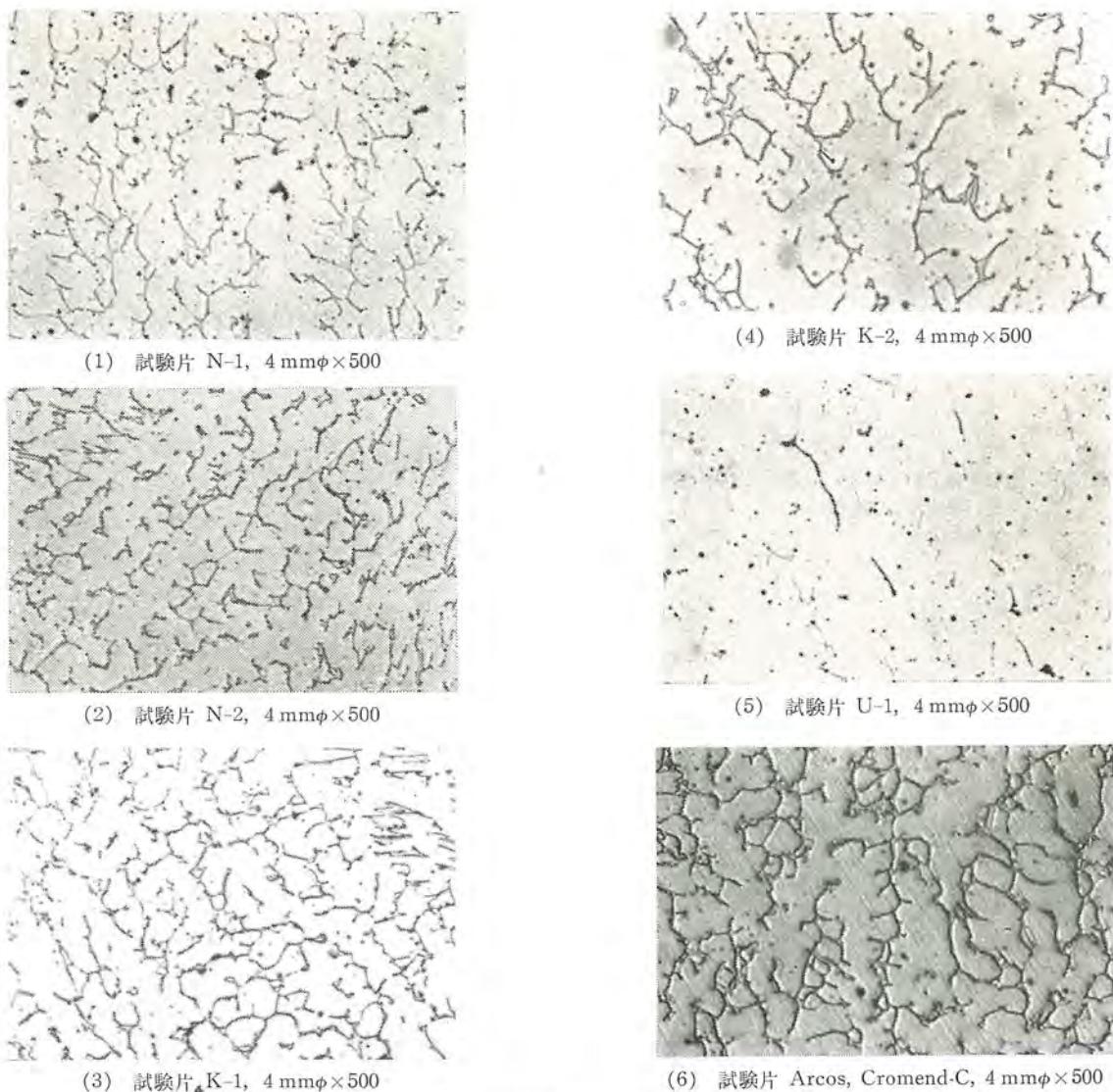


図 3.8 タイプ 347 ステンレス鋼溶着金属の顕微鏡組織 10% 修酸電解腐食

Fig. 3.8 Micro-structure of type 347 stainless steel weld-metals. Etchant: 10% oxalic acid electrolytic.

径 4 mm) の 1 個を除きすべての試験片にクレータ割れが認められ、U-1, U-3 の溶接棒ではほとんどビードの全周にわたる割れが起った。図 3.5 は円形溝試験で観察したビード割れとクレータ割れの典型的な写真である。クレータ割れはもっとも起きやすい割れであるが、円形溝試験でほとんどすべての試験片にクレータ割れが起ったのは、苛酷な条件で試験したためである。製品の溶接では、クレータに十分肉を盛り上げてクレータを残さないようにし、盛り上った肉ははつり取ってつぎの層を溶接したためクレータ割れは起らなかった。

溶着金属の高温割れは、溶着金属の顕微鏡組織と密接に関連している。図 3.6 は U-1 のビード割れで、図 3.7 はその先端部の顕微鏡組織であるが、割れの発生しなかった溶接棒に比べると、溶着金属のフェライト量は非常に少ない。

タイプ 347 ステンレス鋼の溶着金属の高温割れを防止するに必要なフェライト量は、フェライト相のシグマ相への転化を考慮すると、4~10% が適当であるといわれて

いる。図 3.8 は試験した各種溶着金属の顕微鏡組織で、溶着金属中のフェライト相の状態を示している。割れ試験で良好な結果を得た溶接棒、N-2, K-1, および Cromend-C の溶着金属と、割れ試験が不良であった U-1 の溶着金属を分析し、分析値から Schaeffler 図(図 3.9 参照)によってフェライト量を計算すると、N-2 は 8%, K-1 は 10%, Cromend-C は 9%, U-1 は 0% となり、いずれも図 3.8 に示した顕微鏡組織と一致している。溶着金属の分析値、および Schaeffler 図から求めたフェライト量を表 3.6 と図 3.10 に示した。図 3.10 で試験した溶着金属と、ASTM 成分規格(E347)による溶着金属のフェライト量を比較すると、U-1 は規格の範囲から外れているが、N-2, K-1、および Cromend-C は規格にはいっている。

溶接棒の被覆材が高温割れに関係していることは從来から知られているが、この試験においても、チタニヤ系はライム系に比べて作業性はよいが、割れやすいようである。心線の径も割れの発生に関係しており、同じ種類

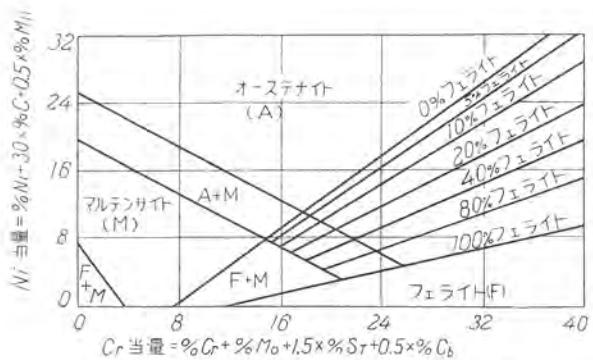


図 3.9 ステンレス溶着金属の Schaeffler 図  
Fig. 3.9 Schaeffler constitution diagram for stainless steel weld-metal.

表 3.6 溶着金属分析結果および Schaeffler 図による  
溶着金属のフェライト量

名称	被覆 層 径 (mm)	メー カ	溶着金属性成成分 (%)						Schaeffler 図 によるフェラ イト量 (%)			
			Cr	Ni	C	Si	Mn	Cr + Ta	(1) Cr 当量	(2) Ni 当量		
N-2	セミ チタニ ヤ ライム	4.0	N社	21.09	9.69	0.08	0.35	1.48	0.40	21.81	12.83	8
K-1	チタニ ヤ ライム	4.0	K社	20.30	9.60	0.06	0.62	1.12	0.71	21.58	11.96	10
U-1	チタニ ヤ	4.0	A社	17.72	9.23	0.09	0.30	1.70	0.33	18.34	12.78	0
Cromend-C	—	4.0	Arcos 社	20.97	9.66	0.08	0.61	1.81	0.89	22.34	12.96	9
E347: 溶着金属成分規格 ASTM, A298-55T	—	—	—	(3)	18.0~ 21.0	9.0~ 11.0	以下	以下	以下 8%C 以上	22.85 18.80	14.65 10.90	0~ 19

注 (1) Cr 当量 = %Cr + %Mo + 1.5 × %Si + 0.5 × %Cb

(2) Ni 当量 = %Ni + 30 × %C + 0.5 × %Mn

(3) Cr > 1.9Ni

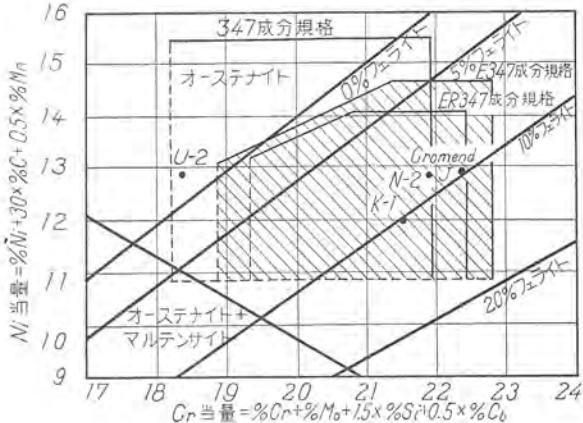


図 3.10 Schaeffler 図で求めた溶着金属のフェライト量  
Fig. 3.10 Ferrite contents in weld-metals plotted on the schaeffler diagram.

表 3.7 心線の被覆材および径と割れの発生度の関係

溶接棒	心線径 割れ の状況	4.0 mm			3.2 mm		
		始端部	中央部	クレータ	始端部	中央部	クレータ
A社 チタニヤ	全周 全周 割れ	0	0	10 mm	0	0	5 mm
A社 ライム	0	0	10 mm	0	0	5 mm	0
K社 ライム	0	0	10 mm	0	0	0	0

の溶接棒では径が大きくなると割れができるやすい。

表 3.7 は被覆材、心線の径と割れの関係を示す。

ルート割れは裏当金を使用するとできやすい。図 3.11 は側曲げ試験片に認めたルート割れで、割れは曲げ試験のため拡大している。曲げ試験片は、図 3.3 に示したよ



図 3.11 曲げ試験で拡大したルート割れ  
Fig. 3.11 Root-crack aggravated by side-bend test.

うに裏当金を用いたが、裏当金を使う場合は溶接法に注意しなければならない。

フェライト相は、540~930°C の温度領域でシグマ相に転化しやすく、そのため溶接部の機械的性質が悪くなる。シグマ相は Fe と Cr を等量に含んだ結晶構造を有し、フェライト相からでもオーステナイト相からでも形成されるが、フェライト相から形成される場合はオーステナイト相から形成される場合より転化速度がきわめて大きいといわれている。フェライト相のシグマ相への転化は、密閉電動ポンプの使用温度よりみて問題ではないが、硬さ試験により定性的に試験した。図 3.4 に示した硬さ試験の結果をみると、各試験片とも溶接のままの状態では母材と溶着金属の硬さはほとんど変わらない。これに対し、同じ試験片を 760°C で 3 時間熱処理したものについてみると、N-2, K-1, および K-2 の溶着金属の硬さは、母材に比べてビーカース硬度で 60 前後高くなっている。これらの溶着金属は 8~10% 程度のフェライト相を含んでおり、熱処理による硬度変化はフェライト相のシグマ相への転化に帰因しているとみられる。U-2 の溶着金属は分析しなかったが、心線成分は U-1 と同じで、顕微鏡組織も U-1 と変わないので、フェライト量は 0% と考えられるが、760°C で熱処理した硬さ試験の結果では、溶着金属の硬さは母材に比較してかなり高くなっている。なお、熱処理温度はシグマ相析出速度の大きい 760°C を選んだ。図 3.12 は K-1 (フェライト量 10%) の溶着金属を 760°C



図 3.12 フェライト相から転化したシグマ相、  
試験片 (K-1, 4 mmφ) × 500, 10% NaCN 電解  
Fig. 3.12 Sigma-phase precipitated from ferrite  
phase in weld metal, specimen C (K-1, 4 mmφ)  
× 500, Etchant: 10% NaCN electrolytic.

で3時間熱処理したものの顕微鏡組織で、黒く点状に分散しているのが主としてシグマ相である。図3.8(3)に示したフェライト相の写真と比較すると、フェライト相の部分がシグマ相に転化しているようである。このように、フェライト相は540~930°Cの温度領域でシグマ相に転化しやすいので、溶着金属のフェライト量が制限される。

表3.4に示した引張試験結果によると、溶着金属の引張強さ、降伏強さは溶接のままでは母材に比べてかなり高い値を示し、伸びは低くなっている。図3.13は母材と溶着金属における引張強さ、降伏強さ、および伸びの値の比を示したものである。

曲げ試験では、U-1の溶着金属にミクロ割れが数個認められたが、他の試験片は良好であった。U-1はフェライト量が非常に少なく、割れ試験の結果も劣っていたが、曲げ試験片のミクロ割れも溶着金属のフェライト量欠乏によるものと思われる。またすでに述べたように、曲げ試験片にルート割れがみられたが、これは溶着金属のフェライト量とは無関係のようである。

粒界腐食の試験は硫酸-硫酸銅沸騰試験で行ったが、いずれの試験片も粒界腐食は認められず良好な結果を得た。溶着金属のコロンビウム量は、表3.6に示したように、心線に比べるとやや低下しているが、この程度のコロンビウム量の低下は、粒界腐食にはほとんど影響しないようである。

図3.14は65%沸騰硝酸による腐食試験の結果である。

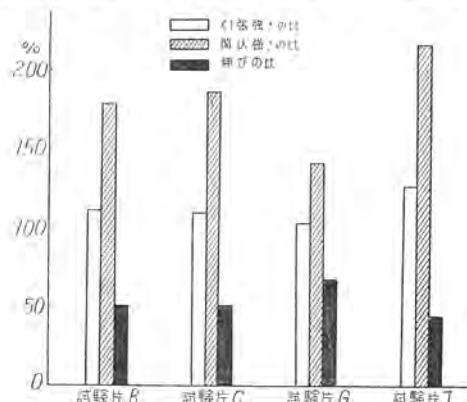


図3.13 溶着金属と母材の機械的性質の比較  
Fig. 3.13 Ratio of mechanical strength of weld metal to that of the base metal.

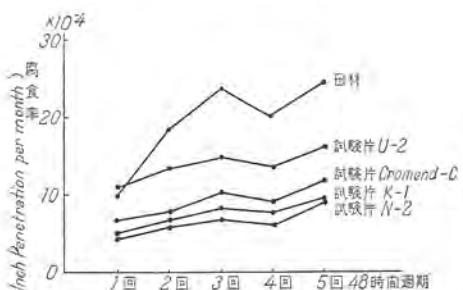


図3.14 溶着金属および母材のHeuy testによる腐食率  
Fig. 3.14 Corrosion rates in Heuy tested weld metals and base metal.

表3.8 Heuy testによるタイプ347ステンレス鋼板および溶着金属の腐食率 (H.O. Teeple; Symposium on evaluation for stainless steel, 1949)

	48時間周期における平均腐食率 (Inch penetration per month)					全平均
	1回	2回	3回	4回	5回	
タイプ347板 1950°Fにて焼純	$\times 10^{-4}$ 7.5	$\times 10^{-4}$ 10.3	$\times 10^{-4}$ 11.0	$\times 10^{-4}$ 10.3	$\times 10^{-4}$ 13.3	$\times 10^{-4}$ 10.5
タイプ347板 1200°F 1時間熱処理	18.6	17.5	14.8	34.0	37.2	24.4
溶着金属 溶接のまま	18.5	14.4	13.6	15.2	10.7	14.5

各週期の平均腐食率をみると、腐食率はしだいに増加しているが、4回目の週期で一時低下しているのは、夜間加熱が止ったことによる。各試験片の腐食率を比較すると、腐食率のもっとも小さいのはN-2で全平均腐食率は $6.8 \times 10^{-4}$  ipm、つぎがK-1で全平均腐食率は $7.7 \times 10^{-4}$  ipm、三番目がCromend-Cで全平均腐食率は $9.4 \times 10^{-4}$  ipmである。U-2はこれらに比べるとやや高い値を示し、全平均腐食率は $14.1 \times 10^{-4}$  ipmで、N-2, K-1に比べると約2倍の大きさである。母材の腐食率は上記4種の溶着金属に比べるとさらに高く、全平均腐食率は $19.9 \times 10^{-4}$  ipmでN-2の約3倍の大きさである。この試験で得た結果を表3.8の値と比較すると、母材の腐食率はほぼ同程度であるが、溶着金属では、U-2, K-1, Cromend-Cの値は約 $\frac{1}{2}$ という良好な値である。

### 3.6 溶接棒の選定

試験に供した10種の溶接棒について、割れ試験、機械的試験および腐食試験の結果を総合し、各種溶接棒の優劣を比較すると表3.9のようである。N-2(国産N社直径4mm), K-1(国産K社直径4mm), Cromend-C(Arcos直径4mm)の3種が良好である。直径3.2mmの溶接棒については、割れ試験の結果は良好であったが、作業能率の点から実用的でないので、機械的試験、腐食試験はおこなわなかった。

表3.9 供試溶接棒の優劣の比較

名 称	被覆型	(径) (mm)	メー カ	試験結果に基く良否の判定*				
				割れ 試験	機械的試験		腐食 試験	総合 判定
N-1	セミチタニヤ	4.0	N社	○	—	—	○	—
N-2	セミチタニヤ	4.0	N社	○	3	2	○	1 良
K-1	ライム	4.0	K社	○	2	2	○	2 良
K-2	チタニヤ	4.0	K社	△	—	—	—	—
K-3	チタニヤ	3.2	K社	◎	—	—	—	—
U-1	チタニヤ	4.0	A社	×	—	—	—	不良
U-2	ライム	4.0	A社	△	4	1	□	4 不良
U-3	チタニヤ	3.2	A社	×	—	—	—	不良
U-4	ライム	3.2	A社	○	—	—	—	—
Cromend-C	—	4.0	Arcos社	◎	1	4	○	3 良

注 \* 判定規準

- (1) 割れ試験、◎: 割れが全く認められなかったもの、○: クレータ割れ5mm以下、△: クレータ割れ5~10mm
- (2) 機械的試験、引張、降伏強さ、伸びの値は大きいものから1, 2, 3の順位曲げ、○: ミクロクラック1コ以下、□: ミクロクラック3コ以上
- (3) 腐食試験、腐食率の小さいものから1, 2, 3の順位

#### 4. 密閉電動ポンプ胴の溶接

密閉電動ポンプ胴の材料は、表2.1, 2.2に示したタイプ347ステンレス鋼25mm板である。板の切断はパウダーカット法でおこない、開先は機械加工した。パウダーカットに使用した鉄粉はリンド $\pm$ 200で、切断条件は表4.1に示す。

表 4.1 タイプ 347 ステンレス鋼 25 mm 板の切断条件

O <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		鉄粉消費量 (kg/h)	切断速度 (mm/min)
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	消費量 (l/min)	圧力 (kg/mm <sup>2</sup> )	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	消費量 (l/min)			
4	19	30	0.3	0.35	25	11.7	350

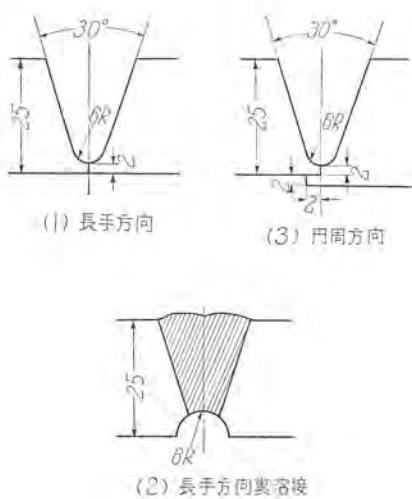


図 4.1 密閉電動ポンプ胴の溶接継手形状  
Fig. 4.1 Joint design of drum shell in canned motor pump.

胴の大きさは内径250mm、長さ550mmで長手方向、円周方向の溶接をおこなった。図4.1は長手方向および円周方向の開先形状を示す。溶接による縮みしろは3mmであった。溶接棒は、溶接棒選定試験の結果にもとづき、1台は国産K-1直径4mm(K社)、他の1台は国産N-2直径4mm(N社)を使用し、いずれも良好な結果を得た。図4.2に長手方向の継手断面を示す。溶接電流は溶接棒試験のときと同じ値にし、ウェーピングしないで溶接した。前にも述べたように、ビード終端にクレータを残すと、クレータに割れが生じやすいので、胴の溶接ではクレータに十分肉を盛って、クレータを残さなかつたので、クレータ割れは起らなかつた。ビードの高温割れを防止するため、各ビードごとに温度が100°C以下に冷却してから溶接した。また、ビード表面はかならずワイヤブランで入念に清浄し、スラッグの巻込みを防いだ。

溶接の検査は、X線、超音波探傷でおこなったが、割れ、気泡、スラッグの巻込みなどは認められず結果は良好であった。



図 4.2 長手方向の溶接継手のマクロ組織

(被覆金属アーク溶接)  
Fig. 4.2 Macro-structure of longitudinal weld joint (Coated metal-arc welding).

#### 5. むすび

タイプ347ステンレス鋼厚板の溶接は、普通の18-8ステンレス鋼の溶接に比べると、とくに溶接割れの点で困難が多いが、被覆アーク溶接では、クローム量を高くして、溶着金属に4~10%程度のフェライト相ができるような成分の溶接棒を用い、作業に十分気をつけると、欠陥のない良好な溶接ができる。不活性ガスアーク溶接についても、各種の試験を行っているが、適当な心線を用いると良好な溶接結果が得られるようである。また、密閉電動ポンプでは高温水による腐食の問題があり、溶接部の高温水腐食についても試験を進めている。

この試験研究は、原子力平和利用研究補助金による動力炉用密閉電動ポンプのタイプ347ステンレス鋼の溶接について、おこなったものである。終りに、この試験にご協力していただいた各位に感謝する次第である。

#### 参考文献

- (1) H. Thielsch "Physical metallurgy of austenitic stainless steel" W. J. 1957, 577-S.
- (2) L. K. Pools "The incidence of cracking in welding type 347 stainless steels" W. J. 1953 403-S.
- (3) 横須賀、潮、蘿原、"動力炉用密閉電動ポンプ," 第2回原子力シンポジウム, 1958.
- (4) H. Thielsch "Testing of stainless steel weldments" Welding Research Council Bulletin Series No. 18 1954.
- (5) J. M. Parks "Welding type 347 stainless steel for 1100°F turbin operation" W. J. 1955 568-S.
- (6) W. J. Delong "Measurement and calculation of ferrite in stainless steel weld metal" W. J. 1956 521-S.
- (7) L. K. Poole "Sigma an unwanted constituent in stainless weldmetal" Metal Prog. 1954 June 108.
- (8) E. F. Nippe "Time-temperature effect on properties of weld heat affected zone in type 347 stainless steel" W. J. 1957 265-S.
- (9) H. O. Teeple "Comparison of plant corrosion test results on austenitic stainless steels with Heuy and Strauss tests" ASTM Symposium, 1949.
- (10) 石原、岩佐、"18-8ステンレス鋼の溶接に及ぼすパウダーカットの影響," 溶接学会誌 1958 No. 2.

# 銅クロム合金の研究

研究所 政木淑人\*

## Studies on Copper-Chromium Alloy

Engineering Laboratory Yoshito MASAKI

Studies on copper-chromium alloy with respect to its property, the effect of impurity on the characteristic and internal oxidation have drawn the following conclusion. 1. A desirable chromium content is from 0.55 to 1.0%. 2. The alloy containing silver exhibits good characteristic at high temperature, but as the content increases, conductivity lowers, aging temperature increases and hardness decreases. 3. Age hardening is hampered by iron. 4. Phosphor has worse effect on the age-hardening than iron. 5. Solution-heat-treatment should be done in non-oxidizing atmosphere to avoid the penetration of incomplete oxidized layer into a definite depth of alloy.

### 1. まえがき

銅クロム合金の冶金学的な研究は、1908年 G. Hindrichs<sup>(1)</sup> 以来から行われてきたが、銅に対するクロムの固溶度が温度によって変化し、析出硬化性合金としての価値を認めたのは 1927 年 M. G. Corson<sup>(2)</sup> の研究が最初である。その後多くの研究結果が発表されるや、この合金の高強度高電導性とすぐれた耐熱性について次第に注目されるようになった。近年では、国内主要電機器製造会社内における導電材料として、銅クロム合金の地位は次第に高まっている現状である。当社においても数年前からその開発を行ったが、その当時は主として大形遮断器用部品、あるいは溶接用回転電極などに、いちじるしい成果を収めたが、現在ではその他の分野にも広く進出して、導電材料としての使用量は非常に大きな比率を示している。

この合金の熱処理および加工の一般条件は既知の事実に属するので、この報告は主として合金の成分、および不純物の影響と、熱処理時の内部酸化現象について述べることにした。

### 2. 合金の主成分

高電導性銅クロム合金は銅と 1% 内外のクロム、あるいはクロムとともに微量の銀を含んだ二つの種類がある。その他の添加元素を含んだものは一般に電導性が劣るのでこの報告には除外した。

クロムと銀を含有した合金はすでに 1938 年の特許<sup>(3)</sup> に記載されている。この報告には、銅クロム合金のクロム含有量がその特性に及ぼす影響と、銀を添加した場合の熱処理、およびその特性について述べた。

### 2.1 クロム含有量

この合金として有効なクロム%は、現在までに発表された銅側の状態図から 0.2~0.7% 程度と見られるが、高強度と高電導性を兼ね備えるためには、その有効範囲がおのずから集約されてくる。クロム含有量については古くから多くの研究発表があり、もっとも適当なクロム含有量が報告されている。たとえば P. H. Brace<sup>(4)</sup> は 0.6~0.7% がよいとし、近藤豊氏<sup>(5)</sup> は 0.5~0.85% (中心 0.65%) をえらび、土井俊雄氏<sup>(6)</sup> は 0.8% が実際的に有利としている。

われわれは 0.1~0.9% クロムの多くの砂型鋳造試料をえらび、1,000°C 1 時間の溶融化処理後、500°C 1 時間の時効処理を行ってその硬度を測定した。この結果から硬度値に一定の規準を設けた場合、つねに安定した高い硬度の得られるようなクロムの含有量の範囲を知ることができた。図 2.1 はクロム%による時効後硬度の分布を示している。

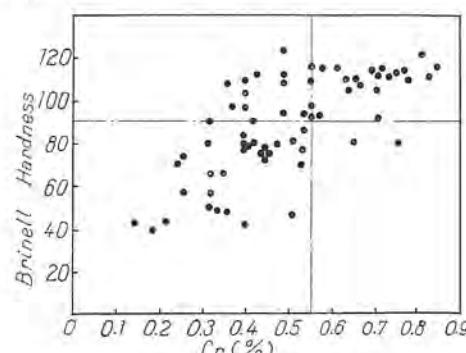


図 2.1 各クロム%における砂型鋳物の 500°C 1 時間時効後の硬度  
Fig. 2.1 Hardness of different chromium containing alloys which were sand casted and aged at 500°C for 1 hour.

表 2.1 1,000°C 1 時間の溶態化後 500°C 1 時間の時効処理された種々 Cr% の砂型鋳物の機械的性質

No.	Cr (%)	HBr	T.S (kg/mm <sup>2</sup> )	E (%) in 50mm
19	0.45	113	33	24
27	0.49	110	35	32
31	0.55	114	35	16
14	0.60	115	35	20
44	0.62	116	35	26
21	0.66	110	33	36
20	0.69	114	36	28
16	0.81	120	39	16

この図によると硬度は HBr 40~120 にわたって分布しているが、クロム%の低い試料の硬度は非常にバラツキが多く、クロム%の多いものは非常に少ない。

いまかりに硬度の規準を HBr 90 にとればクロム 0.55% 以上で規準をはずれる低い硬度のものは 26 個中で 2 個を数えるのみであり、かつクロム%がそれ以上でも硬度値はほとんど変わらない。これに反してクロム 0.54% 以下では非常にバラツいているのみならず、クロム 0.4% 以下には HBr 90 以上のものが得られなかった。なおこの試料は砂型鋳造のため、偏析あるいは鋳物内部の欠陥のための硬度値の低下は、他の金型鋳造または熱間鍛造品に比べて多いのが普通である。それにもかかわらず、クロム%を上のようにえらんだ場合は硬度が高く、試片内の硬度分布にも大差がないのでこの合金にもっとも適当したクロム%は、0.55 以上 1.0% 以下に選ぶことにした。表 2.1 は同一の砂型鋳造品について、時効処理後の機械的性質を測定した一例を示した。この表によるとクロム%が 0.7% まではあまり特性に変化がなく、0.8% 以上ではやや強度が増している。

## 2.2 銀含有量の影響

銅クロム合金に銀を添加する場合は、1938 年の特許<sup>(3)</sup>に記載されているが、銀 0.01~5.0% と大きい範囲にとっている。しかし普通は 0.1% 内外の添加が多いようである。同特許内容には銀添加の効果についてつぎのように記載している。すなわち「ある程度以上のクロムを含んだ合金は、その後のクロムの増加よりも銀の同量を加えた方が硬度が増加する。また銀の増加は強度の上昇を計るにもかかわらず熱および電気の伝導率をほとんど低下させない」と述べている。また P. H. Brace<sup>(4)</sup> は、「硬度、および導電率に対する銀の影響は比較的小であったが、時効硬化し、かつ冷間線引された材質を安定させ、その耐熱性、すなわち高温度に長く露出したときの軟化に対する抵抗力を増した」と述べているのが注目される。われわれは銀を添加した試料を実験室的に製造して、その熱処理特性、および耐熱性について検討するとともに、比較的大量溶解して砂型鋳造した試料の機械的性質

表 2.2 試 料

No.	Cr (%)	Ag (%)	Cu (%)
No. 1	0.57	—	remainder
No. 2	0.33	0.10	〃
No. 3	0.48	0.2	〃

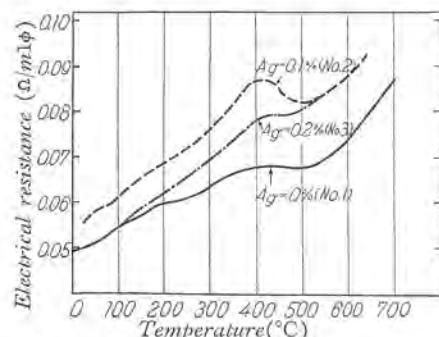


図 2.2 定速加熱時効 (400°C/h) 時の電気抵抗変化に対する銀含有量の影響

Fig. 2.2 Effect of silver contents on the electrical resistance change in heating at the rate of 400°C/hr.

を測定した。以下実験内容について述べる。

### (1) 時効処理に伴う電気抵抗の変化

表 2.2 に示した 3 種の合金を各 1 kg ずつ溶解鋳造後、冷間線引によって 1mm<sup>2</sup> の線とし、1,000°C 1 時間の溶態化処理を行って試料とした。

この試料の一一定長のものを水素流通式の電気炉で、約 400°C/h の速度で加熱したときの電気抵抗の値を、その温度で測定した結果を図 2.2 に示した。

これによると銀を含まない No. 1 は 375°C で抵抗の変化が生じて曲線が平坦になるが、銀を含んだ No. 2、および No. 3 はそれぞれ、420°C、および 440°C と高温側にずれていることがわかる。また抵抗変化が終了して回復する温度は、それぞれ 500°C、510°C、480°C とほぼ接近している。

このいちじるしい抵抗変化が時効に伴って起ることは明らかであるが、時効開始とともに抵抗値の減少があるものと考えた場合、銀含有合金は銀の含量の多いほど、時効温度が高温側にずれるとともに、抵抗変化の時間量(この場合抵抗変化の開始より終了までの温度差)が少いほど、時効硬化量が減少したものと考えられる。

### (2) 時効処理に伴う硬度の変化

前項(1)と同一の鋳塊から、約 15 角の試片を多数採取し、1,000°C 1 時間の溶態化処理後、同一の炉で同一の

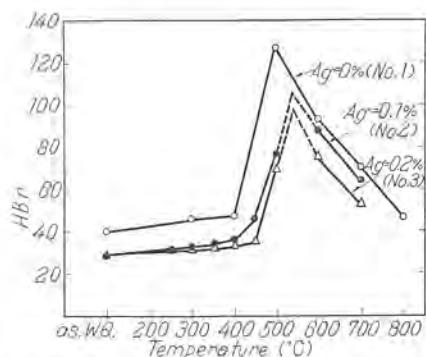


図 2.3 定速加熱時効 (400°C/h) 時の硬度変化に対する銀含有量の影響

Fig. 2.3 Effect of silver contents on the hardness change in heating at the rate of 400°C/hr.

表 2.3 500~600°C で 1~3 時間時効処理された合金の電気伝導率に対する銀含有量の影響

No. temp. time	No. 1 500°C 1 hr	No. 2 500°C 1 hr 3 hr		No. 3 500°C 1 hr 3 hr	
500°C	87.5%	85.9%	89.4%	85.8%	88.4%
600°C	—	87.6%	90.0%	87.1%	89.3%

加熱速度で加熱し、各温度になったときに試料を炉中から引出して常温で硬度を測定した。その結果を図 2.3 に示した。

これによると、前項(1)の電気抵抗の変化が始まる温度では硬化がほとんどわからないが、それ以上の温度で硬度の山が存在している。また銀を含まない No. 1 は 500°C 付近に硬度の山があるが、銀を含んだ他の二つは約 40 度ほど、高温側に硬度の山がずれているように見うけられる。また、銀含有量の多いものほど硬度値が低い。No. 3 は No. 2 よりクロム%が多いにもかかわらずこの傾向を示すことは、前の電気抵抗変化の実験から判断しうる点である。以上の理由から、その添加率は 0.1% 以内にとどめる方がよいようである。

### (3) 電気伝導率に対する影響

実験試料として、1φ の冷間線引線を 1,000°C、1 時間の溶融化処理後、表 2.3 に示した温度、時間で時効処理を行ったのち、電導度を測定した。

これによると、銀 0.1% 添加によって電導度は約 1.5% 低下しているが、0.2% でも大した変化がない。このことがらは実際に時効処理温度をやや高くすることによって補いうる問題であるが、特別に電導度をうんぬんするほどの低下ではないので、銀添加量を 0.1% 以内にした場合は電導度にほとんど影響を及ぼさないとしても良いようである。

### (4) 高温時の強度

クロムおよび銀の含有量の異なった 3 種の試料について、高温時の引張力、および伸びを測定した。各試料は 7φ 棒で、1,000°C、1 時間の溶融化処理を行い、1φ まで冷間線引後、500°C、30 分の時効処理を終えたものである。表 2.4 は、各試料の成分、および時効後の抗張力と、伸びを示している。

測定方法は、試験機に取りつけた電気炉を急速に加熱し、一定温度に 3 分間保持後に行った。空気中で行ったために、500°C まで伸び測定が不可能となり、700°C では抗張力測定も危ぶまれるほどとなった。図 2.4 はこの結果を示している。

表 2.4 500°C 30 分間時効処理後の合金線の組成と機械的性質（各試料とも時効前に 99% 冷間線引）

No.	Cr (%)	Ag (%)	T.S. (kg/mm²)	E (% in 50mm)
1	0.62	0.075	56.0	15
2	0.56	0.095	55.3	20
3	0.70	—	57.8	13.5

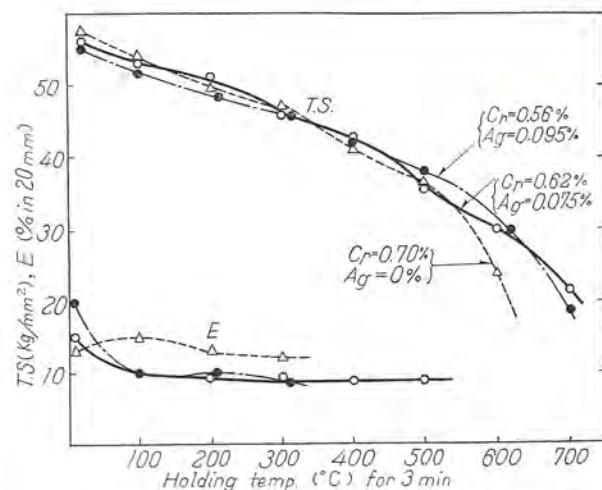


図 2.4 空気中高温時の機械的性質に対する銀含有量の影響  
Fig. 2.4 Effect of silver contents upon the mechanical properties at different elevated temperatures in air.

表 2.5 銀含有合金の砂型鋳物の機械的性質

No.	State	T.S. (kg/mm²)	E (% in 50mm)	HBr
1	as sand-casted	20.4	48	49
2		19.6	24	54
3		20.5	44	50
4	as quenched at 1,000°C for 1 hr.	20.3	40	48
5		19.4	32	45
6	as aged at 450°C for 15 hr.	32.2	24	117
7		33.0	16	117
8		31.2	18	111

これによると、各試料とも、温度の高くなるとともに T.S. が減少するが、銀の多い No. 2 は傾斜がゆるやかで、500°C では他のものより T.S. が高い。500°C 以上では銀を含まない No. 3 は急激に低下するが、銀を含む No. 1 および No. 2 は 600°C 以上でこの傾向が目だっている。この事実は高温特性の改善への銀の効果を示したものといえるであろう。高温時の伸びは銀を含んだ No. 2、および No. 3 の値が低いが、クロム%が低いためかもしれないが No. 1 とともに時効温度付近まで伸びの値は変化しないようであり、それ以上の高温では恐らく増大するはずであるが、前に述べた理由から測定しなかった。以上の結果から、銀を含有した合金の耐熱性は、高温短時間において顕著であったがもっと低い温度で長時間の場合も恐らく銀を含まない合金に比べて良い結果を与えるものと思われる。

### (5) 砂型鋳造品の一例

#30 坩堝により溶解し、砂型鋳造した製品の機械的性質を測定した。その結果の一例を表 2.5 に示した。この場合のフラックスとしては BaCl₂ を用いた。製品の分析値はクロム 0.66%，銀 0.06% である。この表によると、前の表 2.1 の銀を含有しないものに比べて大差がないことがわかる。

### 3. 不純物の影響

銅クロム合金の不純物としては、原材料、および脱酸

表 3.1 試 料

No.	Cr (%)	Fe (%)	Cu (%)
1	0.65	0.15	remainder
2	0.67	0.37	"
3	0.57	—	"

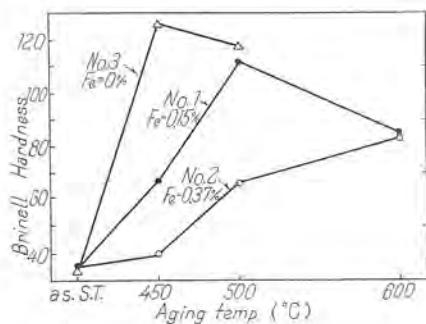


図 3.1 硬度に対する鉄含有量と時効温度の影響

Fig. 3.1 Effect of iron contents and aging temperature upon the hardness.

剤などを吟味して選べばとくに影響のあるものは少ない。主として不純物としてあげられるものには Si(とくに添加する場合もある), Fe, Ni, Zn, Pb, Mg, AL, P,などがあるがとくに混入の恐れがある Fe, および Pについて実験結果を述べる。

### 3.1 鉄の影響

試料として表 3.1 に示す合金を製作した。これらの鋳造試料は、おのおの 1,000°C, 1 時間の溶態化処理を行ってから、450~600°C, 1 時間の時効処理を与えた。この場合の硬度測定結果を図 3.1 に示した。

表 3.2 試 料

No.	Cr (%)	Nominal Percentage of Phosphor (A)	Analytical Percentage of Phosphor (B)	(B)/(A) × 100 (%)
1	0.70	0.04	0.015	38
2	0.71	0.10	0.045	45
3	0.70	0.16	0.072	45

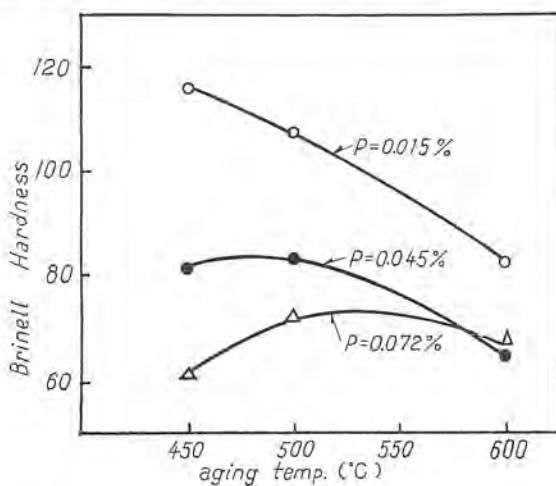


図 3.2 硬度に対する磷含有量と時効温度の影響

Fig. 3.2 Effect of phosphor contents and aging temperature upon the hardness.

これによると鉄を含有しない No. 3 は 450°C ですでに最高硬度に達するが、No. 1 は 500°C, No. 2 は 600°C のみならず硬化量がはなはだ少ない。この事実は鉄を含有した合金は、時効温度が高温側にずれるとともに、含有量が多くなると時効硬化が困難となることを示している。以上の点から鉄は極力その混入を防ぎ、とくにクロム原料、および返りくずの精選には注意する必要がある。

### 3.2 燐の影響

燐は銅合金の脱酸用として燐銅の形でしばしば用いられ、その効果も大きい。しかしながら銅の電導性を害する点ではあまりにも顕著である。このように電導性に対する影響は明白であるからこの項では時効処理に対する燐の影響について実験した結果を述べる。

試料合金の製造は、銅クロムの溶湯に脱酸剤として、燐銅を P として 0.04~0.16% 投入し、合金内に残留した P の分析値から P=0.015~0.072% の合金を得た。表 3.2 に試作合金の分析値、その他を示した。

#### (1) 時効処理に対する影響

各試料は 1,000°C, 1 時間の溶態化処理後、450~600°C, 1 時間の時効処理を行った。図 3.2 に時効処理後の硬度測定結果を示した。

これによると P=0.015% のものは 450°C に硬度の山があるが、他の二つはさらに高温側にずれるとともに硬度値がはるかに低くなっている。この結果から燐は鉄の場合と同様に時効処理を妨げ、その影響は鉄よりも大きいといえる。

#### (2) 燐含有量

上の実験結果から得た硬度と、燐含有量との関係を別に図 3.3 に示した。この結果から、標準硬度の HBr 90 以上にするためには少なくとも P=0.037% 以下にする必要があることを示している。以上の時効処理における燐の影響は非常に大きく、電気伝導性の低下の面から考えてもその弊害はさらに増加する。この点から脱酸剤と

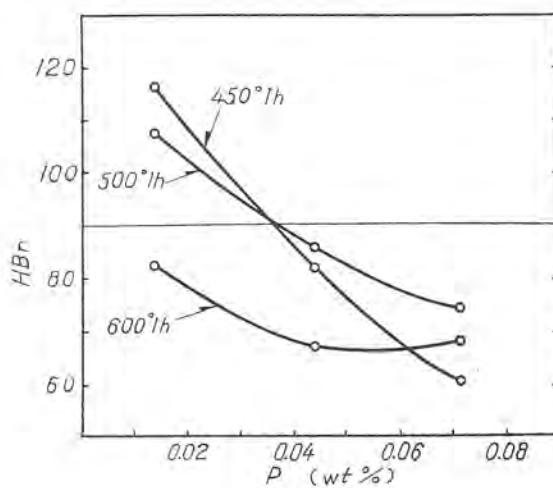


図 3.3 時効後硬度に対する磷含有量の影響

Fig. 3.3 Effect of phosphor contents upon the aging hardness.

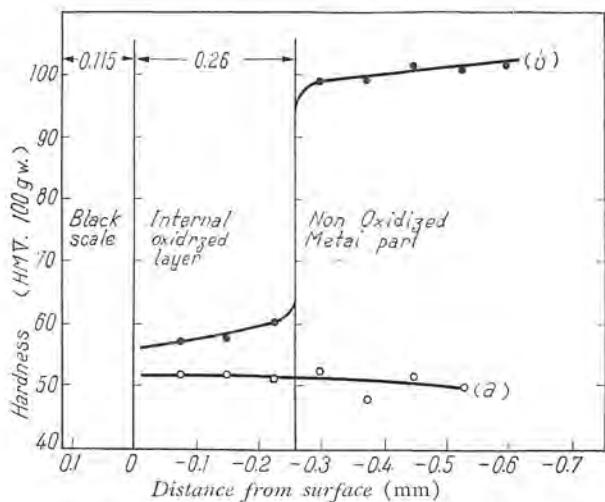


図 4.1 空気中熱処理された合金表面から  
内面へかけての硬度分布

(a) 1,000°C, 1 時間溶態化処理後水中焼入  
(b) 上の処理後 470°C, 1 時間時効処理

Fig. 4.1 Hardness distribution along to the inside from  
the surface of alloy heat treated in air.  
(a) Solution treated at 1,000°C for 1 hour  
and water quenched.  
(b) After above treating, aged at 470°C for  
1 hour.

して燐銅の添加は絶対に避けるようにしなければならない。

#### 4. 空気中熱処理による内部酸化

この合金を溶態化する場合、または熱間鍛造する場合に、空気中で高温加熱すると銅と同じく表面に厚いスケールができる。しかし、銅と異なってスケールの内面にさらに厚い内部酸化層が生じる。これは固溶体中のクロムが空気によって、選択酸化されるのが原因であろうが、表面からはまったくわからず、断面を少し磨いた程度では識別困難であり、ただ研磨腐食すると暗色に着色された層が明了に見えるようになる。このような内部酸化層は時効処理をうけてもほとんど硬化せず、合金の硬度測定にあたって、大きな誤りをなす原因となる。図4.1は、空気中で1,000°C、1時間の溶態化処理を行った場合の圧延板断面の硬度分布と、この試料をさらに空気中で、470°C、1時間の時効処理を与えた場合の同一断面の硬度分布である。

この図によると、脱落したスケールの内部にそれよりさらに厚い内部酸化層ができ、時効処理後もほとんど硬化しないことがわかる。図4.2は断面の顕微鏡組織であるが、写真の右側が内部酸化層である。

以上の酸化層の発生を防止するには、溶態化処理はかならず非酸化性ふんいき中で行い、熱間鍛造後、加工する材料はその以前にかならず面削するなどの注意が必要である。

なお、時効処理などの低温加熱では内部酸化層の発生は見られず、薄板、細線などの時効は酸化による寸法精



図 4.2 空気中 1,000°C, 80 分溶態化処理後の合金断面の  
顕微鏡組織で内部酸化層は右側である。( $\times 100$ )

Fig. 4.2 Microstructure showing the section of  
alloy after solution treated in air at 1,000°C  
for 80 minute, and the internal oxidized  
layer is shown on the right side. ( $\times 100$ )

度の問題があるが、他の形状のものの時効処理は空気中で十分である。

#### 5. む す び

今までに銅クロム合金の主成分、および不純物の含有量が特性に及ぼす影響と、熱処理時の内部酸化について実験結果を述べた。終りに以上の点に対してつぎのように結論した。

(1) クロム含有量は 0.55% 以上 1.0% までとする。

(2) 銀含有合金は高温時の特性が良好であるが、含有量が増加すると電導性がやや低下し、時効硬化温度が上るとともに硬度が低下する。このため含有量を 0.1% 以内とすべきである。

(3) 鉄を含む合金の時効処理は高温度を必要とし、かつ含有量が大となると時効硬化を妨げる。このためにその含有を極力抑える必要がある。

(4) 燐は電導度を害するとともに析出硬化を妨げる所以 0.037% 以下におさえるようにし、かつ脱酸剤に用いてはならない。

(5) 合金の溶態化処理、または高温焼鈍は内部酸化を防止するため、非酸化性ふんいき中で行うか、熱処理後面削を行わなければならない。

終りにのぞみ、終始ご指導を賜わった山森材料研究室長、ならびに、伊丹製作所、研究所の方々に深く感謝の意を表する次第である。

#### 参 考 文 献

- (1) G. Hindrichs, Z. anorg. allg. Chem., 59 (1908), 420
- (2) M. G. Corson, Trans, A. I. M. E., 77 (1924), 435
- (3) 特許第125294号(昭13.7.1)(1958)
- (4) P. H. Brace, The Electrical Journal, Mar. (1938), 107
- (5) 近藤 豊, 住友金属 Apr. (1953), 102
- (6) 土井俊雄, 日本金属学会誌 V 21, 12 (1957), 720

# 国産クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作（1）

世田谷工場 尾島 学二\*・加藤 伸司\*\*

## Trial Manufacture of Nickel-Chromium Electric Heating Appliances Using Home-Produced Chromium (1)

Setagaya Factory Gakuji OJIMA - Nakaji KATO

Nickel and chromium are principal materials of nickel-chromium heating appliances. The production of the former has made a great stride through the cooperation of the Agency of Industrial Science and Technology and very excellent metal to be compared quite well with foreign articles is now available. The latter, on the other hand, has been still in the infancy of development. However, pains-taking effort on the part of Japanese engineers has brought success in the production of electrolytic chromium. With this new material home-produced electric heaters were trially made to prove that it will not be long before reaching the goal.

### 1. まえがき

ニッケルクロム電熱材の主原料はいまでもなくニッケルとクロムであって、このうちニッケルは通産省の助成金をうけ、工業技術院ニッケル技術委員会の協力を得て、その国产化を完成し外国品と比して遜色のないものが得られ、わが国合金製造者に満足を与えていたが、一方クロムの国产化はこれに比してはなはだおそく、見るべきものがなかつたが、最近電解クロムの形で本格的生産が開始された。この機会に、われわれは国产ニッケルと国产クロムを原料として完全国産のニッケルクロム電熱材を試作することをこころみたので、その第1報をここに発表する。

この経過をのべるにあたって、ニッケルクロム電熱材の規格の変遷およびその製造法の概要ならびに国产ニッケル完成の過程を付記してみた。

### 2. ニッケルクロム電熱材の規格とその製造法

#### 2.1 ニッケルクロム電熱材規格の変遷

わが国においてはニッケルクロム電熱材については、日本標準規格(JES)はなかった。ただ海軍規格があったのみであつて、これにはニッケルクロム第1号(現在の1種に相当)と第2号(現在の2種に相当)とがあった。大戦中にニッケルクロム電熱材代用合金として、カントン線と同系統の鉄クロム抵抗線の臨JES第199号が制定され一般に用いられたのである。

終戦後ニッケルクロム電熱材の製造が開始された直後、ニッケルの含有量の高いものほど優秀で、ニッケル85%のものが80%のものより上等であると一部に宣伝され、一部には実際そう信じられていた。しかして連合軍用として調達されるニッケルクロムの規格は、分析値と導体抵抗のみ規定されてあって、導体抵抗と線径の許容差は、臨JES199号の許容差と同じで比較的厳格ではなかったが、分析値の規格はニッケル $80 \pm 1\%$ クロム $20 \pm 2\%$ であ

って、脱酸剤であるマンガンやケイ素のはいる範囲少なく、この規格では製造業者は非常に苦労したものである。

米国規格 ASTM, B82-46, B83-46 のニッケルクロム電熱材の規格がわが国に紹介された。これによるとその成分は、当社で製造していたケイ素1%を含んだニッケルクロム電熱材と大同小異であつて、われわれはその点非常に意を強うした次第である。

ここにおいて電気工業技術委員会においてこのASTM規格を参考にして電熱材の日本工業標準規格の原案を作成し、これを根幹としてJIS電熱材専門委員会において審議が行われた。しかし昭和28年8月にJISC2520-1953 電熱線および帶の規格が制定され、わが国におけるニッケルクロム電熱材の規格がはじめて確立されたのである。

いまその規格および案の変りを要点をかかげて表記すれば表2.1のごとくである。

#### 2.2 ニッケルクロム電熱材の製造法の大要

ニッケル電熱材は、発熱体として高温度において使用されるのであるから、耐熱性耐酸化性が大きくなければならぬことは周知のとおりである。しかしてその仕様はJIS C2520 電熱線および帶の規格に定まっているが、この電熱材の死命を制するものはその素材の溶解にあるといつても過言ではない。したがつてここにその溶解法を中心として、その製造法を概説する。

ニッケルクロム電熱材の溶解には、当社においては塩基性の三菱高周波電気炉を使用している。この電気炉は周波数1,000 c/s, 電圧800 V, 電気容量100 kWで大体110 kg溶解ができる。その炉体の裏張りにはマグネシヤクリンカを使用している。

炉は十分予備溶解を行つて水分がない状態に保つておく。まずニッケルを炉中に装入し、石灰石末をふりかけニッケルを溶解する。しかして所定の温度に達したなら金属クロムを添加する。このときの温度の測定は光高温計で行うが測温は湯の面の状況により輻射率を考慮の上、

表 2.1 ニッケル、クロム電熱材規格(案を含む)経過一覧表

種別	規格	作成年次 (又は入手年月日)	化 学 成 分 (%)							固有抵抗 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	温度係数 (温度範囲°C)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 (%)	GL mm	摘要
			Ni (+Co)	Cr	Fe	Mn	Si	C	S						
電熱線 1号	電制庚 第112号	昭和3年	残部 (78)	>18 (19.5)	<Crの 22%	— (2.3)	— (0.2)	— —	— —	100~110	—	>60	>15 (50)	最高使用温度 1,100°C	
電熱線 2号	電制庚 第113号	昭和3年	残部 (60)	>12 (16)	<25 (21.5)	— (2.3)	— (0.2)	— —	— —	100~115 (20~400°C)	<0.00025	>60	>15 (50)	最高使用温度 1,000°C	
電熱線 1号	進駐軍 第8軍	昭和23年 7月2日	81~79	18~22	—	—	—	—	—	(105)	—	—	—	—	
ニクロム 1種	電抵抗	昭和23年 8月25日	77~81	17~21	<1.5	<2.0	その他 <2.0	<0.15	—	104±5	<0.00020 (20~400°C) <0.00015 <20~900°C	>65	>20 (50)	最高使用温度 1100°C	
ニクロム 2種	"	"	63~67	15~18	残部	<2.5	その他 <2.0	<0.20	—	110±6	<0.00025 (20~400°C) <0.00020 (20~800°C)	>60	>20 (50)	最高使用温度 900°C	
80:20	A.S.T.M B82~34 1936	昭和11年 1936	77~79	19~20	<1.5	<2.5	<0.40	<0.25	<0.03	108	0.000092 (25~427°C) 0.000045 (25~1093°C)	—	>20 (254)	—	
Ni-Cr	A.S.T.M B82~46 11月	昭和23年 11月	75~79	19~20	<1.0	<2.5	0.75~1.5	<0.25	0.03	108	0.00007 (25~427°C) 0.000026 (25~1093°C)	—	>20 (254)	—	
60:16:20	A.S.T.M B83~34 1936	昭和11年 1936	>57	14~18	残部	<3	<0.40	<0.25	<0.03	112.2	0.0001570 (25~427°C) 0.000115 (25~1093°C)	—	>20 (254)	—	
Ni-Cr-Fe	A.S.T.M B83~46 11月	昭和28年 11月	>57	14~18	残部	<3	0.75~1.5	<0.25	0.03	112.2	0.000157 (25~427°C) 0.000115 (25~871)	—	>20 (254)	—	
ニッケルクロム 第1種	JIS C 2520	昭和28年 1953	75~79	18~20	<1.5	<2.5	0.5~1.5	<0.15	—	108±7	0.00017 (20~400) 0.000066 (20~1100)	>70	>20 (200)	1200°C の寿命値 >175	
ニッケルクロム 第2種	JIS C 2520	昭和28年 1953	>57	15~18	残部	<3.0	0.5~1.5	<0.20	—	112±7	0.0023 (20~400) 0.00018 (20~900)	>60	>20 (200)	1200°C の寿命値 >125	
ニッケルクロム 第1種	JIS C 2520	昭和33年 1958	75~79	18~20	<1.5	<2.5	0.5~1.5	0.15	—	108±7	0.00017 (20~400) 0.000072 (20~1100)	—	>20 (100)	1200°C の寿命値 >200	
ニッケルクロム 第2種	JIS C 2520	昭和33年 1958	15~18	15~18	<1.5	<3.0	0.5~1.5	0.20	—	112±7	0.00023 (20~400) 0.00016 (20~1000)	—	>20 (100)	1200°C の寿命値 >150	

注(1) 成分%の欄に( )を付したものは規準値を示す。

(2) 伸%の欄に( )を付したものは標点距離 mm を示す。

(3) 規格の制定年月の欄の( )を付したものは規格入年月日を示す。

(4) JIS C2520 NCH 規格の温度係数は規格値ではない。参考値として平均値を示す。

正しく判定する必要がある。添加した金属クロムの上を石灰石末と少量の螢石末をもっておおい、溶落した後、返り材を加え全部溶落して定められたスケジュールによって湯の温度を上げるのである。

この間しばしば湯面の輻射率を考慮の上、正しく測温を行わなければならないが、湯の温度上昇とともに湯面の酸化膜の厚い薄い、または湯面に生ずる模様により輻射率は変化するから注意を要する。ニッケルクロム溶解のとき輻射率の値が0.40~0.85くらいまで変化するから、作業者がその値の見当をつけることができるよう訓練することが大切である。定められた温度に達したなら溶解時に用いた溶済を取り去り、新しい石灰石末と少量の螢石からなる造済剤で湯面を被覆し、マンガン、金属ケイ素、カルシウムシリコン、ニッケルマグネシウムを温度と保持時間を管理しながら正確に添加する。ニッケルマ

グネシウムの添加量はマグネシウムとして大体0.1%程度である。最後に溶湯中の窒素を固定して窒化物とするために、フェロチタンをチタンとして0.05%を加えるのである。かくして全部溶湯が均等になり温度と時間と溶済とにより十分精製されたならば、送電を停止してスプロンテストを行い溶湯をチェックし、期待どおりの正しい溶湯が行われたと判定されれば、ただちに分析試料と性能試験用試料をとり湯の温度を鉄込温度まで下げつつ湯の清浄化を行い、光高温計で測温し正しく鉄込温度に達したならば、ただちに鉄込む。

鉄塊は1溶解2個で、鉄型には特殊鋼造塊などに用いられる逆鉄型を用い、本体の約35%の高さに相当する押湯を付し、絶対に鉄塊の中心部に収縮孔が発生しないように留意している。1溶解中には測温を約10回程度行う。測温を正しく行うために現場には図2.1のような光

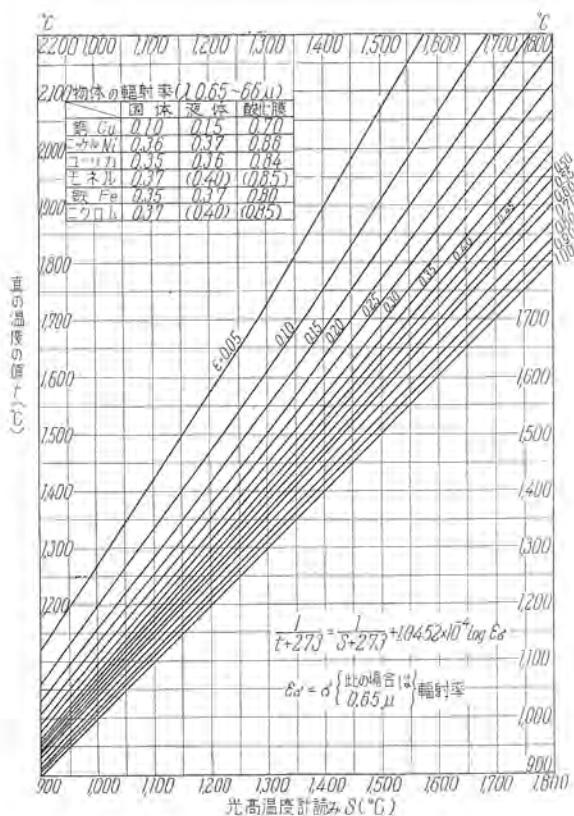


図 2.1 光高温計補正曲線

Fig. 2.1 Pyrometer compensation curve.

高温計補正曲線をかかげている。溶解の妙法は正しく測温し正確なる湯の状況判断とそれに対して処置をとることである。化学成分が規格の範囲で変化しても大きな影響はない。ただ生れのよい鋳塊を得ることがニッケルクロム電熱材にとってもっとも大切である。このことは工業技術院ニッケル技術委員会報告「国産ニッケル」の中にも報告されている。

生れのよいニッケルクロム鋳塊を製造した後の加工は、熱間冷間を問わず容易であり、鍛造熱間圧延の中間加工材料の温度測定を誤らないかぎりほとんど問題はない。まず鋳塊は 1,100~1,250°C にて 3~5 時間均熱し拡散焼鈍を行った後熱間鍛造は 950~1,100°C にて行うのであるが、はじめは軽度にし、铸造組織がこわれるにしたがい強く鍛造する。一次鍛造で 120 mmφ から 80 mmφ に鍛造し、面削後二次鍛造で 40φ のビレットに仕上げる。40φ のビレットから 900~1,100°C にて熱間圧延を行い 13 mmφ の線材として約径 600 mm の輪巻に巻取られる。このとき鋸の多い地金を用いると圧延終了温度が 800°C 以下になれば折れて巻取り不能となる。巻取られた線材は電気炉で約 950°C にて焼鈍し、減摩剤をつけてタンクステンカーバイトの硬質合金ダイスで線引を行い、焼鈍と線引を行なながら所定の寸法に仕上げ、鈍し上げのための最終焼鈍を施した後出荷検査にまわるのである。

線引の途中、線の一部を  $0.50 \pm 0.01$  mm に線引し抵抗性能試験を行い、1 溶解ごとに固有抵抗、引張り試験、寿命試験などの成績を整理して品質の管理を行い作業記録はすべて保管し溶解番号がわかれば使用原料まで追跡することができることは必要なことである。なお

溶解のときに採取した性能試験用試料は保管しておいて製品に問題がおきた場合にその原因究明に、また特性をとくに調査研究する必要が生じたときにその研究に用いるのである。

### 3. 原料の品質向上

#### 3.1 ニッケル地金の品質向上

第二次大戦中わが国においてニッケルは、住友鉱業株式会社(現在の住友金属鉱山株式会社)、日本曹達株式会社、東邦金属精錬株式会社などにおいて量産され、その他の数社において試作されていたが、外国製のモンドニッケルやインコニッケルなどよりははるかに品質、外観ともに劣り、その色調も帶緑灰色のものが多く、白色のものは少なかったが、逐次改善され昭和 18 年頃から住友鉱業株式会社や東邦金属精錬株式会社において白色のものが生産されるようになった。しかしながら軍事用の高度の特性を要求されるものにはすべて、当時国家に保管されていたモンドニッケルやインコニッケルなどの外国品が使用されていたのである。戦争が長期化するにしたがい高純度ニッケルの製造研究が計画され、三菱鉱業株式会社研究所においてカナダの鉱石などによりこれが試作され、ついに白色で高純度のものが得られた。

戦争末期に軍において特殊兵器が設計され、それに用いられるもっとも重要な感応部品として真空中に封入される鉄コンスタンタン熱電対の箔のコンスタンタンに、このニッケルを塩基性高周波電気炉を用いて作ったものを用いたが、これはインコニッケルよりも高純度であるにかかわらず、熱起電力を大きくするためにマンガンを少なく添加すると鋳塊はもろくなり、熱間、冷間においても展延性のあるものが得られずマンガンの 1%以上添加を必要とした。このため 0.2~0.3% のマンガン添加で十分な展延性の得られるインコニッケルが、もっぱらこの特殊兵器の材料に用いられたのである。その当時三菱鉱業株式会社研究所の高純度ニッケルを原料としたコンスタンタンはなぜ展延性がないのか、その原因を究明することができず不明のまま終戦となった。そのときのニッケルの分析値は表 3.1 のとおりである。

表 3.1 三菱鉱業研究所製ニッケル分析表  
(三菱鉱業研究所分析)

昭和 19 年 8 月 30 日

品種	製法	化 学 成 分 (%)								摘要
		Ni	Co	Cu	Fe	Mn	S	Si	Pb	
三菱高純度 Ni(1)	電解	99.95	0.013	0.006	0.016	<0.002	—	<0.01	<0.005	
" (2)	"	99.96	0.0002	0.0025	0.018	<0.002	<0.002	<0.01	<0.005	
" (3)	"	—	0.008	0.033	0.018	<0.001	<0.001	0.005	—	三菱電機 ～納入 海軍航技
" (4)	"	—	0.001	0.006	0.016	0.002	0.001	<0.01	0.005	～納入 陸軍六研
" (5)	"	—	0.006	0.010	<0.02	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	～報告
三菱普通品 Ni	"	99.00	0.98	0.011	0.012	0.002	0.001	—	<0.005	

戦時中はもっぱら電熱線としては鉄クロム電熱線が使用されていたが、終戦後ニッケルクロム電熱線の製造が再開されたのであって、そのときに使用されたニッケルはほとんどがわが国の軍関係で保管し残存していたイン

コニッケルとモンドニッケルであった。しかして連合軍が進駐しこれに調達される電熱線用のニッケルはこれまたその後輸入されたインコニッケルであった。昭和25年頃からモネルなどの含ニッケルスクラップによりニッケルの製造を住友金属鉱山株式会社において開始したが品質は悪く戦前の品質にも遠く及ばなかった。昭和26年にニッケル製錬事業法が設置され、ニッケル生産は国家の保護をうけて再出発して、生産量は月100トンあまりにも達したが、その性質は鉄鋼関係には使用できるが計測器、通信機器などに用いる高性能ニッケル合金製品には使用することができないものであった。

たまたま昭和27年夏よりニューカレドニヤの鉱石が入手できるようになり、住友金属鉱山株式会社においてこれによる生産が開始され、またそれと前後して志村化工株式会社、日本電池株式会社などにおいてもニッケル含有金属くずにより電解ニッケルを生産していたものが、ニューカレドニヤの鉱石による生産に移行するに至った。しかしニューカレドニヤのニッケル鉱石を用いて生産されたニッケル地金も住友金属鉱山株式会社、志村化工株式会社、両者とも当時の設備や技術では優秀なる品質のものでなく、数次にわたりフィルコンブリッジのニッケルの輸入を余儀なくされたのである。

しかしてこのものは当時の国産ニッケルよりも良好であったが、インコニッケルにくらべると品質が劣り各種のニッケル製品製造上大きな障害を与えたのである。か

表 3.2 (1) 米国ニッケル地金規格成分表  
A.S.T.M B39-22

	化 学 成 分 (%)			
	Ni(+Co)	S	C	Fe
Electrolytic	>99.50	<0.02	<0.10	<0.25
"X" Shot	>98.90	<0.05	<0.25	<0.60
"A" Shot	>97.75	<0.07	<0.75	<0.60
Ingot	>98.50	—	—	—

表 3.2 (2) 旧ニッケル地金規格  
JES 137 号 H21 および JES 金属 2104

種 別	化 学 成 分 (%)			
	Ni	S	C	Fe
JES 137 号 H21 昭和6年12月3日	JES 金属 2104 昭和22年5月21日			
特号 ニッケル	ニッケル地金1種	>99.5	<0.02	<0.10
一號 ニッケル	2種	>99.0	<0.05	<0.25
二號 ニッケル	3種	>98.5	—	—
三號 ニッケル	4種	>97.5	—	—

表 3.2 (3) 現行規格  
JIS 金属 2104

種別	記号	化 学 成 分 (%)								
		Ni+Co	Co	Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si
特種	N 0	>99.95	<0.30	<0.02	<0.005	<0.001	<0.002	<0.02	<0.001	<0.005
1種	N 1	>99.95	—	<0.02	<0.005	<0.0015	<0.002	<0.02	<0.001	<0.005
2種	N 2	>99.85	—	<0.04	<0.03	<0.005	—	<0.02	<0.005	—
3種	N 3	>98.00	—	<1.00	<0.30	—	—	<0.25	<0.05	—

国産クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作(1)・尾島・加藤

表 3.3 昭和28年5月当時のニッケル地金成分  
(東京工業試験所分析)

製造会社	試料 No.	化 学 成 分 (%)								
		Ni+Co	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Mg	C	
住友金属 鉱山 株式会社	1	99.88	1.14	tr.	0.003	0.014	0.0004	—	0.01	0.001
	2	99.89	1.16	tr.	0.003	0.008	0.0004	none	0.01	tr.
	3	99.89	1.14	tr.	0.002	0.013	0.0005	tr.	0.01	tr.
志村化工 株式会社	4	99.84	0.27	0.087	0.027	0.035	0.0009	none	0.01	0.001
	5	99.81	0.27	0.046	0.018	0.020	0.0008	tr.	0.02	0.002
	6	99.83	0.28	0.063	0.030	0.018	0.0009	—	0.01	0.001

のごとき状況のもとにおいて、政府でもせっかく法律をもって助成してきたニッケルが使用にたえないままされないので、工業技術院に学界、業界の権威をもうらしてニッケル技術委員会を、小川芳樹東大教授を委員長として昭和28年3月19日発足させたのである。この委員会は三つの分科会にわかれ、29年5月17日終了に至るまで製錬試作研究、分析など各方面にわたる真摯な検討を行った。その結果品質は短時日の間に向上しインコニッケルに劣らない優秀な高純度が生産されるに至った。これにより国産ニッケルをニッケルクロム電熱材に安心して使用することができるようになったのであって、このときの熱間加工性を害する元素の一つは鉛であることが判明した。なお鉛の分析法も宗宮尚行東大教授を主査とする分析分科会で確立されたのである。その後高純度ニッケルが住友金属鉱山株式会社と志村化工株式会社の2社で大量に生産されるにしたがい、これを用いたニッケルおよびニッケル合金の加工性の問題は一応解決したが、高純度ニッケル中に含有されるコバルトが高透磁率合金の磁性に悪影響を及ぼすことが判明し、また抵抗線測温材料にもコバルトが少ないと要求されていたので低コバルトニッケルの必要にせられた。その結果ニッケル地金の日本工業規格の中に低コバルトの特級品質のものも包含されることになり特種、1種、2種、3種の4階級からなる規格が1957年制定された。このとき一部には低コバルトはコバルト0.1%以下にすべきであるとの意見も強かったが、ニッケル地金使用者の要望が一応規格となったのである。その後住友金属鉱山株式会社および志村化工株式会社の2社において「特種」も生産されるに至り国内の需要は十分に充足された。

ニッケル地金の米国規格およびわが国における旧規格と現行規格を表3.2に示し、昭和28年5月工業技術院ニッケル技術委員会発足時、研究試料として提出された前記2社のニッケル地金製品中の品位のよいものの化学分析値を表3.3に示すが、これによりわが国における代表的住友金属鉱山株式会社および志村化工株式会社の製品の優良品の品位がいかに低かったかをうかがい知ることができよう。その後両社の製品の成分の推移を示すと表3.4と表3.5のとおりである。なお参考までに米国産ニッケルの分析値を示すと表3.6のとおりである。

### 3.2 クロム地金の品質向上

金属クロムはわが国においては昭和15年頃から三徳工業株式会社深江金属工場、昭和電工株式会社秩父工場

表 3.4 住友金属鉱山株式会社ニッケル地金の分析値（同社分析）

ニッケル種別	年月日	ロットNo.	化 学 成 分 (%)							摘要
			Ni+Co	Co	Cu	Fe	Pb	S	C	
電解ニッケル	28-9-27	8077	99.86	—	0.007	0.01	0.02	—	—	工業技術院 Ni技術委員会ロットNo. 3
	28-4-21	E 02-271	99.86	—	0.005	0.011	0.019	0.001	0.01	
	28-6-2	E 0803-291	99.87	—	tr.	0.01	0.013	0.001	0.01	
	28-6-16	E 0803-301	99.87	—	tr.	0.003	0.012	0.001	0.01	
	28-7-2	E 0804-161	99.88	1.00	tr.	0.01	0.009	0.001	0.01	
	28-7-20	E 0803-251	99.91	—	tr.	0.003	0.013	0.001	0.01	
	28-9-24	E 0803-231	99.86	—	tr.	0.01	0.009	0.001	0.01	
	28-10-8	E 0803-031	99.90	—	0.009	0.02	0.007	0.001	0.01	
	28-10-19	E 0809-111	99.88	—	tr.	0.005	0.004	tr.	0.01	
	28-10-23	E 0803-261	99.92	—	tr.	0.003	0.012	0.001	0.01	
	28-10-28	E 0806-111	99.87	—	tr.	0.01	0.006	0.001	0.01	
	28-12-9	E 0809-211	99.87	—	tr.	0.008	0.006	tr.	0.01	
	28-12-24	E 0810-071	99.85	—	0.006	0.007	0.006	0.001	0.01	
	29-1-10	E 0810-041	99.87	—	0.006	0.01	0.006	0.001	0.02	
	29-2-11	E 0809-171	99.85	—	tr.	0.009	0.004	tr.	0.01	
	29-2-11	E 0809-221	99.87	—	0.006	0.008	0.004	tr.	0.02	
高純度ニッケル	29-3-9	A 0902-121	99.90	0.88	0.002	0.0005	0.005	0.001	0.01	最初の高純度 Ni
	29-4-6	A 0903-051	99.95	—	0.001	0.0004	0.003	0.001	0.01	
	29-6-1	A 0904-231	99.97	0.70	0.001	0.0003	0.003	tr.	0.01	
	29-6-1	A 0904-181	99.97	0.78	0.001	0.0001	0.001	tr.	0.01	
	29-6-18	A 0905-081	99.97	0.72	0.001	0.0002	0.002	0.001	0.01	
	29-7-1	A 0905-101	99.97	0.84	0.001	0.0001	0.001	0.001	0.01	
	29-7-16	A 0904-261	99.97	0.69	0.001	0.0002	0.002	tr.	0.01	
	29-10-6	A 0906-071	99.97	0.56	0.002	0.005	0.0002	tr.	0.01	
	29-11-8	A 0905-211	99.97	0.75	0.001	0.005	0.0003	0.001	0.01	
	29-11-8	A 0905-291	99.97	0.72	0.001	0.005	0.0003	tr.	0.01	
	30-2-7	A 0908-041	99.97	0.91	0.001	0.005	0.0003	tr.	0.01	
	30-3-14	A 0908-021	99.97	0.90	0.002	0.005	0.0003	tr.	0.01	
	30-3-30	A 0904-106	99.97	0.78	0.001	0.005	0.0005	tr.	0.01	
	30-3-30	A 0907-191	99.97	0.77	0.002	0.005	0.0007	tr.	0.01	
	30-3-30	A 0908-091	99.97	0.87	0.002	0.005	0.0003	tr.	0.01	
	31-7-5	—	99.95	—	0.003	0.004	0.0008	tr.	0.01	
JIS特種	32-2-27	1027-1036	99.95	0.29	0.002	0.006	0.0004	tr.	0.01	板幅板内部
JIS1種	32-2-27	1027-1036B	99.94	0.38	0.003	0.007	0.0005	tr.	0.03	同上外周部

などで製造されていたが、終戦と同時に両社とも生産をやめてしまった。その当時の品質には大変むらがあって優良のものもあったがすべてのものがそうとはいえない。

表 3.5 志村化工株式会社ニッケル地金の分析値（同社分析）

ニッケル種別	年月日	記号	化 学 成 分 (%)							
			Ni	Co	Cu	Fe	Pb	Si	S	
高純度ニッケル	31-10-31	311023	99.882	0.07	0.012	0.0017	0.0003	tr.	nil	終戦後電熱線の製造が始まった当時入手できた金属クロムは主として三徳工業株式会社のものであったが、これにはガスの抜けた穴のあるものが多く、これを用いるとニッケルクロム電熱材1種の溶解に際し、鉄込直後よく鉄塊が「ガス吹き」を起した。このガスは窒素であることが推論できた。よってこの金属クロム中には窒素ガスと親和力の強いアルミニウムの含有量がとくに多いのではないか、との見当をつけて化学分析してみると果せるかなアルミニウムの含有量が多かった。しかして金属クロムにガス穴のないものは、およそアルミニウム含有量が1%以下であって、これを用いて溶解を行うと「ガス吹き」はまったくなくなったので、アルミニウム含有量1%以上のものは使用量を制限したのである。終戦前の金属クロムの分析値の例を示すと表3.7のとおりである。
	31-12-13	311202	99.84	0.13	0.011	0.0017	0.0003	tr.	tr.	
	32-1-12	320102	99.87	0.08	0.0092	0.0022	0.0002	tr.	tr.	
	32-1-21	320108	99.86	0.10	0.010	0.0046	0.0002	tr.	tr.	
	32-2-12	320130	99.86	0.10	0.0072	0.0028	0.0002	tr.	tr.	
	32-4-3	320315	99.66	0.3	0.0090	0.0027	0.0005	tr.	tr.	
	32-3-29	320322	99.66	0.30	0.011	0.0031	0.0005	tr.	tr.	
	32-4-13	320408	99.95	0.33	0.012	0.0034	0.0002	tr.	tr.	
	32-4-13	320404	99.95	0.35	0.011	0.0030	0.0002	tr.	tr.	
	32-4-13	320318	99.95	0.38	0.011	0.0027	0.0006	tr.	tr.	
	32-4-24	320419	99.95	0.31	0.012	0.0025	0.0001	tr.	tr.	
	32-5-10	320506	—	0.63	0.0089	0.0056	0.0003	tr.	tr.	
	32-5-10	320508	—	0.64	0.010	0.0039	0.0008	tr.	tr.	
	32-5-23	320523	99.95	0.23	0.0026	0.0033	0.0002	tr.	tr.	
JIS特種	32-6-7	320526	99.95	0.18	0.0026	0.0069	0.0001	tr.	tr.	連合軍(第八軍)が進駐し、これに調達されるニッケルクロム電熱線の需要がふえたので終戦前に作られた金属クロムも国内に少なくなってきたのである。ここにおいて特別調達令の要望により昭和電工株式会社は非常に努力をはらって急速に品質を改善し戦前の水準をはるかに凌駕する優秀なものを製作してニッケルクロム電熱線メーカーに供給したのである。その一部の分析値を示すと表3.8のとおりである。
JIS1種	32-7-15	320624	99.95	0.25	0.0049	0.0025	0.0003	tr.	tr.	
JIS特種	32-7-23	320611	>99.95	0.26	0.0044	0.0014	0.0004	—	—	
	32-7-23	320624	>99.95	0.25	0.0049	0.0025	0.0003	—	—	

表 3.6 外国産ニッケル分析値

Ni	化 学 成 分 (%)							
	Ni	Co	Cu	Fe	Pb	S	Si	C
フィルコンブリッジ 1952-10-26 (保証値)	99.70	0.235	<0.013	0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.010
インコニッケル 昭和30年3月17日 (住友分析値)	99.89	0.74	0.003	0.010	0.002	nil	0.002	0.005
インコニッケル 昭和30年10月15日 (住友分析値)	99.80	0.09	0.014	0.004	0.0008	tr.	0.001	0.002

要望により昭和電工株式会社は非常に努力をはらって急速に品質を改善し戦前の水準をはるかに凌駕する優秀なものを製作してニッケルクロム電熱線メーカーに供給したのである。その一部の分析値を示すと表3.8のとおりである。

表 3.7 終戦前の金属クロムの分析値

製造会社	化 学 成 分 (%)					摘 要	使用状況
	Cr	C	Si	Fe	Al		
三徳工業 株式会社	—	0.15	—	1.23	3.81	外観ガス穴多く ガス穴なし外観良	鉄造のときガス吹きを起したもの
	96.1	0.15	—	1.20	2.30		
昭和電工 株式会社	98.3	0.035	0.68	0.44	0.48	ガス穴なし	ガス吹きをしない
	—	—	0.94	0.43	0.12	外観良	ガス吹きをしない
—	—	0.90	0.48	1.37		ガス穴あり	

表 3.8 昭和電工株式会社 金属クロムの分析値

年 月 日	製造番号	化 学 成 分 (%)				
		Cr	C	Si	Fe	Al
JES 金属 2313		>98.00	<0.05	<0.50	<0.50	<0.80
32- 8-27	13	98.31	0.04	0.66	0.53	0.28
	15	98.15	0.04	0.57	0.43	0.45
	16	98.56	0.05	0.41	0.36	0.37
	18	98.00	0.03	0.48	0.63	0.43
32-11- 4	41	98.31	0.03	0.54	0.51	0.41
	43	98.37	0.03	0.53	0.45	0.43
	44	98.21	0.04	0.75	0.46	0.36
	45	98.25	0.03	0.55	0.53	0.46
24- 1-14	48	98.08	0.04	0.64	0.49	0.52
	49	98.08	0.04	0.58	0.59	0.48
	50	98.01	0.03	0.73	0.36	0.72
	51	98.32	0.04	0.58	0.43	0.54
	52	98.27	0.05	0.59	0.46	0.57
24- 2- 4	53	98.37	0.04	0.57	0.12	0.46
	54	98.48	0.04	0.51	0.33	0.53
24- 5-21	56	98.50	0.05	0.63	0.20	0.30
	57	98.18	0.03	0.80	0.44	0.36
	60	98.08	0.04	0.59	0.51	0.60
	61	98.18	0.03	0.62	0.42	0.38
	62	98.38	0.04	0.59	0.49	0.40
25- 2-12	3	97.30	0.04	0.21	0.84	1.38
	17	97.25	0.05	0.75	0.82	0.59
	26	97.06	0.04	1.14	0.68	0.83
	30	97.29	0.03	1.93	0.78	0.78
	33	97.28	0.05	0.73	0.32	1.28
	42	97.04	0.04	0.61	1.05	0.88
	55	97.95	0.05	0.75	0.78	0.67
	58	97.69	0.03	0.83	0.65	0.47
	59	97.61	0.03	0.97	0.51	0.62
	81	97.64	0.03	0.88	0.42	0.89
	112	97.76	0.04	0.48	0.53	1.11
	116	97.84	0.04	0.72	0.56	0.35
	荷造番号					
26- 6-29	432~5	98.58	0.03	0.44	0.45	0.27
	436	98.26	0.03	0.48	0.57	0.47
	437~8	98.18	0.03	0.49	0.60	0.52
	439	98.13	0.03	0.49	0.59	0.58
	444~6	98.02	0.02	0.48	0.57	0.85
	447	98.04	0.02	0.49	0.57	0.79
	448~500	98.09	0.02	0.52	0.56	0.67
	451	98.44	0.02	0.49	0.48	0.48
	452~5	98.69	0.02	0.47	0.42	0.35
	90~93	98.19	0.03	0.45	0.64	0.32

注 JES 金属 2313 は上記の外に P&lt;0.050, S&lt;0.050 を規定している。

おりである。

表 3.8 に見られるとおりケイ素と鉄が規格値よりやや大きいものがあるだけで、ほぼ良好な地金であったが、昭和 25 年はじめに入手した金属クロムは 1 回全部が規格外品で、ニッケルクロム電熱材の溶解には相当困難がおこった。しかしこれは規格外品の在庫品が出荷されたものであることが判明して一応落着した。つづいて入手したものについては問題はなかった。

しかしながらその後昭和電工株式会社が金属クロムの製造を中止したので、英國製金属クロムが輸入されるようになってしまったのである。製造会社は London & Scandinavian Metallurgical Co., LTD で、その純度もよく外観も美麗で從来の国産品に比し、はるかに優良で国内のニッケルクロム電熱材製造者はすべて英國製のこのテルミットクロムを用いるに至ったのである。その分析値の一例を示せば表 3.9 のとおりである。同社の金属クロム

には含有量 98%以上のものと 99%以上のものの 2 種類あるが、わが国に輸入されたものはすべて 99%以上のもののみであった。

その後わが国のニッケルクロム電熱材の製造者は、この英國製金属クロムとさきに述べた国産高純度ニッケルを使用して品質も向上し、かつ安定したニッケルクロム電熱材の生産をつづけたのであるが、ここになんとか金属クロムを国産品で得られないかという深いなやみを有していたのである。ところが最近に至って鉄興社において電解クロムが生産され優良な品質のものが量産されるとのことを耳にしたのである。そこでわれわれは勇躍これを用いてニッケルクロム電熱材を試作してみることにしたのである。三菱商事を通じて入手した電解クロムの保証は表 3.10 のとおりである。

この保証値であると鉛に関しては、クロムからくるニッケルクロム電熱材 1 種中の鉛は 0.0006%以下になるので十分使い得られるのではないかと考えられる。

表 3.9 London &amp; Scandinavian Metallurgical Co. 製 金属クロム分析値（製造元分析値）

年 月 日	化 学 成 分 (%)						
	Cr	C	Si	Fe	Al	P	S
保 証 値	>99.0	<0.08	<0.2	<0.3	<0.4		
28-1-29	99.219	—	—	0.24	<0.1	—	—
28-8-14	99.10 (bal)	0.03	0.08	0.25	0.22	tr	0.03
29-3-22	99.34 (bal)	0.04	0.08	0.30	0.22	—	0.02
	(99.21)	(0.02)	—	(0.31)	(0.17)	—	(0.01) (0.18)
31-3-20	99.495 (bal)	0.03	0.07	0.30	0.08	—	0.025
31-9-19	99.20 (bal)	0.05	0.10	0.32	0.31	—	0.02
32-1-15	99.19 (bal)	0.04	0.11	0.31	0.33	—	0.02
32-3-28	*99.07	0.02	0.09	0.18	0.38	—	0.03
32-7- 9	99.37 (bal)	0.04	0.09	0.22	0.26	—	0.02

注 \* ドイツ G.F.E 製品である。

表 3.10 鉄興社の電解金属クロム保証値（鉄興社分析）

昭和 31 年 6 月 15 日

化 学 成 分 (%)							
Cr	C	Si	Fe	Al	P	S	Tb
>99.5	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.02	<0.02	<0.003

#### 4. 電解クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作

##### 4.1 第 1 回試作品

鉄興社にて純度の高い電解クロムが量産され、その鉛の含有量を検討してみると、ニッケル中の鉛も計算に入れてニッケルクロム電熱材 1 種として 0.001%以下になり、鉛分についていえば熱間加工性については、なんら問題がなさそうに考えられたので、この電解クロムを 50 kg 入手した添付成績からその分析値は表 4.1 のとおりである。

第 1 回試作はこれを用いてニッケルクロム電熱材 1 種の量産の溶解作業の間にはさんで、まったく問題が解決し量産に使用している志村化工株式会社の高純度ニッケルと組合せて 100%新地金にて行った。この溶解の溶解番号は No. 785 である。溶解法は從来のまったく標準化された方法で 110 kg の溶解を行ったのである。電解クロムは厚さ約 2~3 mm、大きさ 5~20 cm<sup>2</sup> の鱗片状をなしたものであって、添加にさきだって 200~300°C に

表 4.1 第1回試作用電解クロム分析値(鉄興社分析)

先方日付	化 学 分 析 (%)									
	Cr	C	Si	Fe	P	S	Pb	Al	Cu	ガス
保証品位	>99.2	<0.02	<0.01	<0.5	<0.02	<0.03	<0.003	<0.01	<0.001	O: <0.55% N: <0.03% H: <0.008%
12月 6日 出荷品 50 kg	99.24	0.015	0.009	0.11	0.002	0.004	—	—	—	—

表 4.2 第1回試作品分析値(三菱電機分析)

No.	化 学 分 析 (%)						
	C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn	Si
785	<0.10	78.24	0.08	19.30	0.22	1.08	0.87

予熱した。これを湯に添加したところガス発生はなはだしく、煙状のものを出し、ついに炎をだして燃える状況であった。薄いこの小片が湯面に浮くのでこれをニッケルの突き棒で溶湯中に挿入するようにしたが、テルミットクロムにくらべて操作しにくく、また湯が多少どろどろしているように見受けられた。その後マンガン、ケイ素、マグネシウム、チタンなどを添加して鋳造したが、湯面はテルミットクロムを使用したものに比し、やや汚れているように見受けられた。その鋳塊の分析値を表4.2に示す。

鋳造で2本の鋳塊を得た重量は計で、104 kg、鋳塊の平均径は110 mmで逆鑄型に鋳込んだものである。1本は従来どおり均熱して鍛造し、1本は約1,200°Cにて5時間均熱してから鍛造した。鍛造温度もいろいろ変えて行ってみたが、ぼろぼろに割れて全然問題にならないほどであった。結晶粒界に厚い脆弱な膜があり結晶粒界からぼろぼろにわれたのである。

この試作と同時に溶解した英國製テルミットクロムと、この試作と同じ高純度ニッケルを用いたものは全然問題がなかったので、この鍛造割れの原因は電解クロムにあることが伺がれた。この結果を検討するためにこの電解クロムおよび第1回試作品とこれと同時に溶解したテルミットクロムを用いたニッケルクロム電熱材1種を鉄興社にわたし研究試料とした。先方における分光分析によると鉛に関してはテルミットクロムを用いたニッケルクロム電熱材1種より、電解クロムを用いたニッケルクロム電熱材1種のほうが多いという結果がでた。そこであらためて試作に用いた電解クロムを分析したところボーラログラにより鉛を0.023%含むことがわかった。すなわち鉛を保証値の約8倍も多く含んでいたことが判明し、これが鋳塊の結晶粒界を脆弱している一つの大きな原因であったように推論できた。

#### 4.2 第2回試作品

その後鉄興社において電解クロムの精錬法の研究の結果鉛の含有量の少ないものが製造されたのでニッケルクロム電熱材1種の第2回の試作が行われた。このときの電解クロムの分析結果は表4.3のとおりである。なおこの電解クロムは脱水素処理してあった。第2回の電解クロムによる試作は115 kg溶解にて行った。このときの

使用したニッケルは住友金属鉱山株式会社製 JIS 特種「NO」であった。「NO」のものは今までの高純度ニッケルにくらべてコバルトが少ないのである。鉛に関しては従来の高純度ニッケルと大差はないのでニッケルによる差異はほとんど考慮する必要はない。この試験溶解の状況は第1回のときにくらべてはるかに良好である。前回と同程度予熱した電解クロムを添加するときに多少ガスも出、炎も出て燃えたが前回のものに比しはるかに少なくその量も数十分の一ぐらいに観測された。しかし湯面にはテルミットクロムのものに比し多少汚れが浮きあがり、まったく望みどおりの湯面は得られなかった。これは電解クロムが鱗片状であって表面積の大きいことによるか、含有不純物によるのか不明であったが、これに対する処置はつぎの溶解でとることとした。この溶解の溶解番号はNo.947であってその分析値を表4.4に示す。

鋳塊は1,100°Cにて3時間均熱し、1,000~1,070°Cの間にてはじめ軽く鍛造した。つづいて鍛造温度をかえてみた。しかし鋳塊は割れが多く製品になる見込がたたなかつた。地金による鍛造性不良のときは再溶解すれば鍛造性は改善されることが、今までの経験により予想されたので検討の結果再溶解することとした。なお一次鍛造したものの状況を図4.1, 4.2に示す。



図 4.1 第2回試作品の鍛造割れを示す(直径 80 mm)

Fig. 4.1 Forging cracks of 2nd trial melt. (dia 80 mmφ).



図 4.2 第2回試作品の鍛造あがりのわれを示す(直径 80 mm)

Fig. 4.2 Forging cracks of 2nd trial melt. (dia 80 mm).

第二回の溶解については電解クロム中には酸素を多く含んでいるからマンガンを多く添加してほしいとの製造

表 4.3 第2回試作用電解クロム分析値(鉄興社分析)  
昭和32年8月5日

化 学 成 分 (%)											
Cr	C	Si	Fe	P	S	Fb	Al	Cu	O	N	H
99.32	0.020	0.006	0.13	0.001	0.012	0.009	0.005	0.002	0.46	0.032	0.005

表 4.4 第2回試作品分析値(三菱電機分析)

溶解番号	化 学 成 分 (%)							摘要
	C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn	Si	
941	<0.1	78.09	0.15	18.65	0.31	1.56	1.12	量産品
943	<0.1	77.97	0.19	18.66	0.45	1.50	1.09	"
947	<0.1	78.13	0.09	18.90	0.22	1.58	1.14	試作品
950	<0.1	77.42	0.15	19.12	0.37	1.50	1.16	量産品

表 4.5 第2回試作再溶解品分析値(三菱電機分析)

溶解番号	化 学 成 分 (%)						
	C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn	Si
962	<0.10	77.13	0.09	18.85	0.31	2.05	1.30

元よりの要望があったが、試作品にはマンガン 1.5%, ケイ素約 1% 含むよう配合されているのでこれにさらにマンガンを多少多く添加しても従来の経験で鍛造性に大なる改善は望まれないので余分なマンガンの添加は行わなかった。

#### 4.3 第2回試作再溶解品

第2回試作品の再溶解ではマンガンを 0.5% 多く添加し、その後仕上げ強脱酸剤とさらにチタンを 0.05% 添加した。この際鍛造性を考慮し溶湯温度の調節にとくに留意し、溶湯を過熱しないように注意した。再溶解の溶解番号は No. 962 であって鋳塊は 2 本約 104 kg で、その分析値を表 4.5 に示す。

鋳塊は十分均熱拡散焼鈍後 950~1,050°C で行ったが、80 mmφ の一次鍛造において傷が発生した。しかし第2回試作品のときよりもかなり鍛造性は改良されていたが一次鍛造後の面削においても面削厚さ大きく、面削後も鍛造傷が取りきれなかった。35 mmφ のビレットになし、量産品といっしょに熱間圧延した。圧延終了温度に留意したため無事に 13 mmφ の線材に圧延することができた。しかしながらこの表面を見ると量産品には圧延の際のロールまくれ込み傷以外はほとんどないのであるが、この品物にはビレットになったときに残った傷があってまことに見苦しかった。しかし線材になったものは、なんら困難なく線引ができるが後述のごとく寿命値が小さかった。図 4.3, 4.4 に各工程における傷の発生の状況を示す。

#### 4.4 第3回試作品

かかるうちに鉄興社においてさらに精錬技術の向上をはかり、鉛が前回の 0.009% からその  $\frac{1}{3}$  0.0026% に減少したものを作りあげたので、これを用いて第3回試作品を製造することにした。このときに用いた電解クロムの分析値を表 4.6 に示す。

こんどの電解クロムは厚さ 3~4 mm で大きさ 10~30 cm<sup>2</sup> ぐらいの小片状で脱水素処理を施してあった。テルミットクロムおよび電解クロムを図 4.5, 4.6 に示す。

国産クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作(1)・尾島・加藤

表 4.6 第3回試作用電解クロム分析値(鉄興社分析)  
昭和32年11月29日

化 学 成 分 (%)										
Cr	C	Si	Fe	P	S	Pb	Cu	Al	N	
99.31	0.020	0.008	—	tr.	0.020	0.0026	0.001	0.006	0.028	



図 4.3 第2回試作再溶解品の鍛造せるものの鍛造われおよび面削状況を示す

Fig. 4.3 2nd trial remelt after forging and peeling off forging cracks are seen in one.



図 4.4 第2回試作再溶解品の熱間圧延線材の圧延われを示す。矢印の部分(直径 13 mmφ)

Fig. 4.4 Hot rolled wire bar of 2nd trial remelt. Arrow shows roll cracks (dia 13 mm).

第3回試作においてはニッケル地金は住友金属鉱山株式会社製 JIS 特種合格品で箱番号 A2630, A2640, A2675 および A2681 の 4 箱を用いた。このうち A2630 のものは 800~900°C で 2 時間加熱し脱水素処理を行った。このたびの試作においては高周波炉も最良の使用状態のときをねらい、使用ニッケル地金は各箱とも二等分し、そのうちの一つは電解クロム、一つはテルミットクロムを用い溶解作業はつづけて行うようにした。

テルミットクロムを用いたものの溶解番号は No. 1069、電解クロムを用いたものの溶解番号は No. 1070 である。このたびの溶解量はそれぞれ 1 溶解 115 kg でニッケル地金のうち箱番号 A2630 の脱ガス処理を行ったニッケ

表 4.7 第3回試作品分析値（三菱電機分析）。

No.	クロム	化 学 分 析 (%)					
		C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn
1069	英國製テルミット	<0.1	77.44	0.10	19.34	0.18	1.47
1070	鉄興社製電解	<0.1	77.28	0.13	19.41	0.16	1.47



図 4.5 電解クロム (厚さ 3~4 mm)

Fig. 4.5 Electrolytic chrome (thickness 3~4 mm).

ル地金は電解クロム溶解後添加し、電解クロムにその含有するガスその他の不純物を精練除去するために十分な時間を与えるようにした。これは第2回試作品の項のところでのべたように、きれいな湯面を得るためにであった。溶解はいずれも順調に行われた。ただ電解クロムを添加したときには第2回の溶解のときと同じように、一時ガスが発生して燃えたがまもなく消失した。脱酸剤添加後の湯面は非常にきれいで、両者の差はみとめられなかつた。鋳込みも順調に行われた。鋳塊はいずれの溶解も約104 kgであった。

試作した鋳塊をよく調べてみると電解クロムを用いたものには鋳割れがはいっていて、結晶粒界が脆弱そうであったが、テルミットクロムを用いたものには鋳割れがぜんぜんなかった。この鋳塊の分析値を表4.7に示す。

このNo. 1069、およびNo. 1070の鋳塊を量産品といっしょに鍛造したところNo. 1069は、ぜんぜん問題はなかったがNo. 1070は鍛造温度をいろいろ変化させてみたが割れてしまい、とくに鋳割れのところはひどく割れてしまった。そのときの状況を図4.7, 4.8, 4.9に示す。

#### 4.5 第3回試作再溶解品

いろいろの検討をするために第3回試作品を再溶解した。このときは強脱酸剤とフェロチタンをチタンとして0.05%添加した。これの溶解番号をNo. 1086とした。

溶解には、なんら特異な現象は見受けられず順調であった。しかし酸化しやすいクロム、マンガン、ケイ素などがはじめから高温にさらされるのであるから溶湯で溶湯を被覆しても湯の汚れは、いかにしても避けることはできず湯面のきれいさはNo. 1070よりはいくぶん劣っているのが見受けられた。鋳塊は2本で約107 kgで、そ



図 4.6 テルミットクロム (クロム含有量 99%以上)

Fig. 4.6 Telmit chrome. (chrome content 99% up).



図 4.7 第3回試作品およびテルミットクロムを用いた比較品の鋳塊を示す (直径 100~128 mmφ 長さ約 625 mm)

Fig. 4.7 Ingots of 3rd trial melt and comparison melt with telmit chrome. (dia 100~128 mmφ length about 625 mm).



図 4.8 第3回試作品鋳塊の鋳われを示す。矢印の部分 (長さ約 120 mm)

Fig. 4.8 Casting cracks of 3rd trial melt ingot arrow shows them. (about 120 mm long).

の分析値を表4.8に示す。

この鋳塊の鍛造は量産品といっしょに行なったが、このたびはぜんぜん問題がなかった。その状況を図4.10, 4.11, 4.12に示す。二次鍛造も異常なくおわり、テルミットクロムを用いたNo. 1069とともに量産品といっしょに熱間圧延を行なったが、両者ともほとんど無傷で13 mmφの線材になった。その状況を図4.13, 4.14に示す。その後の線引においても両者に差がなく順調に加工がすすみ、製品の形にすることことができた。



図 4.9 第3回試作品およびテルミットクロムを用いた比較品の鍛造後を示す（第3回試作品には鍛造われがみられる）

Fig. 4.9 3rd trial melt and comparison melt with telmit chrome, after forging. (forging cracks are seen in 3rd trial melt).



図 4.10 第3回試作再溶解品の鋳塊を示す

Fig. 4.10 Ingots of 3rd trial remelt.



図 4.11 第3回試作再溶解品の鍛造あがりを示す

Fig. 4.11 3rd trial remelt after 1st forging.

表 4.8 第3回試作再溶解品（三菱電機分析）

溶解 No.	化 学 成 分 (%)						
	C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn	Si
1086	<0.1	77.01	0.12	19.30	0.26	1.48	1.17

## 5. 試作ニッケルクロム電熱材の特性とその検討

### 5.1 化学成分分析値

試作品およびこれと時を同じくして製造した量産品の分析値を一括し表 5.1 に示す。

国産クロムを用いたニッケルクロム電熱材の試作(1)・尾島・加藤

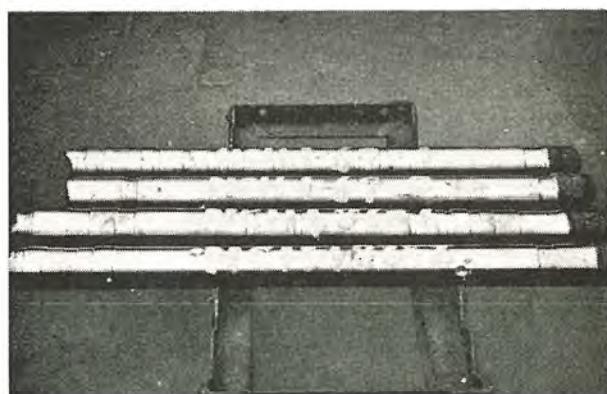


図 4.12 第3回試作再溶解品およびテルミットクロムを用いた比較品の面削状況を示す

Fig. 4.12 3rd trial remelt and comparison melt with telmit chrome. (photograph shows the states surface peeled off).



図 4.13 第3回試作再溶解品およびテルミットクロムを用いた比較品のビレットを示す（約35 mmφ 長さ約1,000 mm）

Fig. 4.13 Billets of 3rd trial remelt and comparison melt with telmit chrome. (dia about 35 mm length about 1,000 mm).



図 4.14 第3回試作再溶解品およびテルミットクロムを用いた比較品の熱間圧延線材を示す（直径13 mm）

Fig. 4.14 Hot rolled wire bars of 3rd trial remelt and comparison melt with telmit chrome. (dia 13 mm)

この分析値はすべて JIS C2520-1958 ニッケルクロム電熱材1種に適合している。全部新地金を用いたものは鉄が少なく、再溶解すると鉄が少し増加する。

### 5.2 試料用鋳塊の特性

試料用として鋳込前にとった鋳塊 25×40×250 mm ま

たは  $30 \text{ mm}\phi \times 110 \text{ mm}$  のものを  $5 \text{ mm}$  厚の板に平たく鍛造し、これをさらに  $2 \text{ mm}$  厚の板に圧延し、その一部から  $2 \text{ mm}$  角材を切断し、これを線引して  $0.5 \text{ mm}\phi$  の試料を仕上げ  $850^\circ\text{C}$  で焼鈍を行った。この試料について JIS C2524-1958 によって試験を行い、その性能を測定した。その結果を表 5.2 に示す。

表 5.1 NCHI の化学分析値

種類	溶解番号	化 学 成 分 (%)						摘要
		C	Ni	Co	Cr	Fe	Mn	
第1回 試作品	785	<0.1	78.24	0.08	19.30	0.22	1.06	0.87
第2回 試作品	947	<0.1	78.13	0.09	18.90	0.22	1.58	1.14
量産品	950	<0.1	77.42	0.15	19.12	0.37	1.50	1.15
第2回 試作再溶解品	962	<0.1	77.13	0.09	18.85	0.31	2.05	1.30
英國製タロム 比較試作品	1069	<0.1	77.44	0.10	19.35	0.18	1.47	1.07
第3回 試作品	1070	<0.1	77.28	0.13	19.41	0.16	1.47	1.10
量産品	1071	<0.1	77.35	0.11	19.20	0.30	1.47	1.11
量産品	1085	<0.1	78.28	0.14	18.80	0.34	1.42	1.06
第3回 試作再溶解品	1086	<0.1	77.01	0.12	19.30	0.26	1.48	1.17
JIS C 2520 NCH I 1958	—	<0.15	75~79 (Ni+Co)	18~20	<1.5	<2.5	0.5 ~1.5	—

表 5.2 (1) 試料用鉄塊からの試料の特性 (1)  
(経  $0.5 \text{ mm}$  にて)

No.	固有抵抗 $\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	温 度 系 数		対錫熱起電力 (mV)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 (%)	GL=200mm
		$\alpha \times 10^{-4}$	温度範囲 $^{\circ}\text{C}$				
947	110.0	0.938	19.4~49.5	+0.470	83.2	22.3	
962	110.9	1.04	19.2~49.8	+0.485	86.6	20.3	
1069	110.0	1.01	19.7~49.8	+0.489	82.3	23.6	
1070	110.1	0.985	19.0~50.0	+0.500	83.4	24.5	
1086	109.9	1.08	19.4~49.2	+0.473	83.5	24.7	

表 5.2 (2) 試料用鉄塊からの試料の特性 (2)

溶解番号	径 (mm)	寿 命 値 領 (試験温度 $1,200^\circ\text{C}$ )						
		1	2	3	4	5	平均値 $\bar{x}$	標準偏差 $s$
947	0.492	417	447	465	438	401	433.6	22.5
962	0.490	355	351	329	339	280	330.4	26.9
1069	0.509	715	748	645	721	731	712.0	35.3
1070	0.510	556	621	577	613	549	583.2	29.2
1086	0.508	293	281	317	346	289	305.2	23.7

表 5.3 (1) 試作品の特性 (1)

溶解 No.	径 (mm)	固有抵抗 $\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	温 度 系 数		対錫熱起電力 (mV)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 (%)	GL=200mm
			$\alpha \times 10^{-4}$	温度範囲 $^{\circ}\text{C}$				
950	0.500	109.0	1.10	19.9~49.5	+0.570	86.9	21.55	
962	0.505	109.9	0.864	19.5~50.0	+0.406	88.8	24.25	
1069	0.491	109.0	0.993	19.7~49.6	+0.521	83.3	23.00	
1071	0.493	106.4	1.07	19.6~49.8	+0.523	83.5	26.50	
1085	0.492	106.0	1.10	19.3~49.8	+0.569	85.0	22.25	
1086	0.490	109.2	1.02	19.2~50.0	+0.486	82.3	21.75	

表 5.3 (2) 試作品の特性 (2)

溶解 番号	径 (mm)	固有抵抗 $\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	温 度 系 数					平均値 $\bar{x}$	標準偏差 $s$	寿命値 $S$	変動係数 $\frac{s}{\bar{x}}$
			1	2	3	4	5				
950	0.500	109.0	495	530	498	472	521	503.2	20.5	0.0407	
962	0.505	109.9	245	222	269	230	258	244.8	17.3	0.0709	
1069	0.491	109.0	525	499	477	577	497	515.0	34.5	0.0670	
1071	0.493	106.4	324	389	354	332	358	351.4	22.8	0.0648	
1085	0.492	106.0	344	381	340	321	347	346.4	19.4	0.0561	
1086	0.490	109.2	171	161	161	178	192	172.6	11.6	0.0675	

表 5.4 英国製テルミットクロムと電解クロムのガス分析

種類	ガス成分 (c.c./100 g)							ガス組成 (%)							
	全ガス量	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO+N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>	その他	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO+N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>	その他
英國製 テルミットクロム (32-1-15)	8.02	3.80	0.03	4.00	0.09	0.02	0.01	0.07	47.30	0.40	49.87	1.10	0.27	0.13	0.93
鉄興社製 電解クロム (32-11-14)	27.14	19.81	0.18	6.51	—	0.06	0.02	0.56	73.07	1.00	23.37	—	0.23	0.07	2.27

### 5.3 試作品の特性

試作品およびそれと時を同じくして製造した量産品の 1 本の鉄塊を量産と同じ方法によって加工した。13mm $\phi$  まで熱間圧延しそれから冷間線引によって 0.5mm $\phi$  の線を仕上げ、これを  $850^\circ\text{C}$  で焼鈍して試料とした。この試料について JIS C2524-1958 によって試験を行い、その性能を測定した。その結果を表 5.3 に示す。

### 5.4 ガス分析値

第3回試作品用に用いた電解クロムと比較試作に用いた従来から用いているテルミットクロムの質量分析計によるガス分析を行った。ここで用いた電解クロムは空気中において、 $450^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して脱水素処理を行っていたものである。試料の重量は 4.5~5.0 g で  $1,000^\circ\text{C}$  で抽出を行ったのである。

これに対し鉄興社における電解クロムのガス分析値は前にもかけたごとくつぎのようなものである。

O<sub>2</sub> 0.46

N<sub>2</sub> 0.032

H<sub>2</sub> 0.005

この結果からみて電解クロムの酸素が多いが、これは酸化クロムまたは水酸化クロムの存在によるのであろうとの鉄興社の話であった。また  $1,000^\circ\text{C}$  の抽出では酸素が定量できなかったが、これは脱水素処理した電解クロム中の酸素が非常に安定した状態であることが考えられる。ついで試料用鉄塊からとった試料、それぞれ 0.2 g を溶融抽出してガス分析した結果および鉄興社において行ったガス分析の結果を表 5.4 に示す。

試作ニッケルクロム電熱材 1 種 No. 1069, 1070, 1086 の試料用鉄塊からきりとったガス分析試験片を溶融抽出してガス分析を行った結果を示すと表 5.5 のとおりである。

### 5.5 検討

#### (1) 一般的性質

この結果からみると各溶解とも化学成分はほとんど標準成分なので固有抵抗、抵抗温度係数、熱起電力、引張り強さ、伸びなどの物理的、機械的性能はほとんど相違がない。全部同時に仕上げ焼鈍を行っていないのでこれによる多少のばらつきはまぬがれないと思われる。再溶解したものは引張り強さや大、伸びやや小なる傾向がある。これはこの種の合金の再溶解に際して不純物が酸化除去されるということは考えられず、もし初めの溶解のときに電解クロムの中に不純物として含まれている酸化クロムが全部還元されずにいて、再溶解のとき還元されるということを考

表 5.5 試料用鉄塊のガス分析値

溶解番号	ガス重量(%)			摘要
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1069	0.00205	0.00355	0.0248	三菱電機株式会社 研究所分析 (溶解抽出法 (1700°C 20min))
1070	0.00210	0.00561	0.0110	
1086	0.00600	0.00805	0.0105	
1069	0.0001	0.006	0.0103	鉄興社成鋼より
1070	0.0001	0.008	0.0114	
1086	0.0001	0.010	0.0131	

表 5.6 同一溶解における試料用鉄塊と大形鉄塊との性能

溶解番号	962			1069			1086		
	特性	固有抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )		寿命値(回)		固有抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	寿命値(回)		固有抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
		正	逆	正	逆		正	逆	
試料用鉄塊	110.9	330.4	0.0814	110.0	712.0	0.0495	109.9	305.2	0.0775
大形鉄塊 120φ	109.9	244.8	0.0709	109.0	515.0	0.0670	109.2	172.6	0.0675

えられないこともないが、高度の純度を必要とするこの種の合金では、再溶解のときクロム、マンガン、ケイ素、チタンまたは不純物として含るまれアルミニウムなどが酸化され、当然清浄度がおちてくることから明らかなることである。

#### (2) 試料用鉄塊と大形鉄塊による寿命値の相違

試料用鉄塊と大形鉄塊より製造した試験用試料についての試験結果は、物理的、機械的性能においてほとんど差異は認められないのに、寿命値において非常な差異が認められた。このことについてさらに考慮してみよう。表 5.6 にその相違を表示する。

これについてはつぎの三つのことがらが考えられる。

##### a. 試料用鉄塊は純度が高いこと

試料用鉄塊は地金を高周波電気炉にて溶解し、マンガン、ケイ素などで脱酸終了後ただちに炉の上部の溶湯をスプーンで採取して鉄込みであるから、鉄込み温度は大形鉄塊に比して高く、鉄塊の清浄度も高く純度がすぐれている。

##### b. 大形鉄塊にはインクルージョンが多いこと

試料用鉄塊は高温で鉄込まれるので、残留酸素は溶解したまま鉄込まれるのに対し大形鉄塊は温度を降下してから鉄込まれるので溶解している残留酸素の脱酸反応が進行し、脱酸生成分が小さなスラッギングインクルージョンとして含まれ、清浄度が落ちている。

##### c. 大形鉄塊は面削により平均純度が下ること

大形鉄塊は清浄度が落ち、脱酸生成物を多く含むうえに 120 mmφ の鉄塊のとき表面傷をとるため 80 mmφ に鍛造後面削される。このとき面削される部分は最初に凝固する純度の高い部分で、この部分が削除されるので大形鉄塊から作られる製品は全体として試料用鉄塊より作られる製品より品質が劣ることになる。

#### (3) 試料用鉄塊についての考察

i. したがって試料用鉄塊を溶解作業中いつ採取するか、また鉄塊のいかなる部分から試料を採取するか、それをどう加工するかなどが品質管理上大切な意義をもつこととなってくる。われわれの工場ではニッケルクロム電熱材の場合を除くほかのすべてのものについては、鉄

造作業の中間にこれを鉄込み、それ全体を線または板として加工しているので前記のように清浄度、インクルージョンの問題はない。しかしながらニッケルクロム電熱材の場合には鉄塊鉄込み中に採取することは、湯流れを悪くし試料用鉄塊の鉄込みが困難となり、かつ残りの大形鉄塊の鉄込みにも温度降下などのため悪影響を及ぼすので、やむをえず仕上脱酸直後試料用鉄塊を鉄込んでいるのである。実際量産の管理には大形鉄塊から加工した線材の一部を仕上げて、その性能を利用していることは前記のとおりであるが、この試料用鉄塊の性能を用いることは多分に危険でありことにその寿命値をうんぬんする場合にことにしかりである。これについてはさらに数多い検討が必要となってくる。

ii. つぎに電解クロムを用いた第2回および第3回試作品において試料用鉄塊は鍛造性の悪い高温度の湯を鉄込んだにもかかわらず、割れずに高温鍛造ができたのに、大形鉄塊は鍛造性のよい低温鉄込みを行ったにもかかわらず、全部鍛造割れを起してしまっていかんともいたしかたがなかった。この鍛造割れを観察した結果これは大形鉄塊では柱状結晶が大きく発達し、結晶粒界が脆弱になつたためと考えられる。したがってこのような合金の鍛造性は小形の鉄塊を作つてこれより最後的の判定をするのは大へん困難であるといえる。これについてもさらに数多い検討が必要となってくる。

#### (4) 鉛の問題

鉛含有量が 0.009% の電解クロムを用いたニッケルクロム電熱材 1 種の第2回試作品においては、鍛造性が悪く問題にならなかった。これを溶解してみたところ鍛造性はやや改善されたが鍛造割れを生じ良好な結果は得られなかった。つづいて鍛造後面削してビレットにしたが、やはり割れを生じた。しかし 35 mmφ のビレットから 13 mmφ の線材に熱間圧延することはできた。しかるに鉛含有量が 0.0026% の電解クロムを用いた第3回試作品では一次溶解では鍛造不良であったものが再溶解の結果、テルミットクロムを用いた比較品とまったく同様の鍛造性を発揮し鍛造割れもなく、すこぶる良好で 35 mmφ のビレット歩留も同等であった。しかして熱間圧延も両者同じ日に行つたが加工性良好にして圧延傷の発生もなく無傷の 13 mmφ の線材を得ることができた。したがってニッケルクロム電熱材 1 種の原料クロムの鉛含有量は 0.0025% 以下であればまず安心して使用し得られるのではないかと考えられる。いわゆる高純度ニッケルすなわちニッケル地金 JIS 特種および 1 種の鉛含有量は規格では 0.001% 以下であり実際には 0.0005% ぐらいであるから、このときニッケルクロム電熱材 1 種の鉛含有量は 0.0009% となる。おおざっぱにいってニッケルクロム電熱材 1 種の鉛含有量を 0.001% 以下におさえれば熱間加工性には問題がないのではないかと考えられる。

### (5) ガスの問題

再溶解したものは酸化物が多くなり純度がおちてくるにかかわらず鍛造性が向上するということについて考えてみたい。このことは酸化物のため鍛造組織がこまかくなることと鍛造凝固時のガス放出が初回のときにほとんど行われ、再溶解においてはほとんど行われないことにによるものと考えられる。クロムのガス分析の結果よりみると電解クロム中にはテルミットクロムに比して脱水素処理をしているにもかかわらず、なお相当多くのガスを含んでいるが、ニッケルクロム電熱材鉄塊から採取した試料からのガス分析の結果には両者間に大なる差はない。すなわち電解クロム中に含まれるおびただしいガスは凝固中の鉄塊の結晶粒界を通って放出される。そのため結晶粒界を脆弱にするものと考えられる。したがって鉛含有量が 0.003% 以下の電解クロムを用いたものであれば一次溶解で鍛造不良となったものも再溶解すれば一次溶解の凝固時に多量のガスを放出しているので、再溶解のときのガス放出は少量でガスの影響はなく

なり鍛造不良の原因は除かれるものと考えられる。しかしここに再溶解したものは初めの溶解のものより寿命値が低下しているという事実がある。試料用鉄塊においてこの結果を表示してみると表 5.7 のようである。これは再溶解によって清浄度が低下したために緻密な酸化膜が線の表面にできないため寿命試験中の試験片を詳細に観察比較して再溶解したものは酸化が急速に進み、緻密な酸化膜ができず、ざらざらな膜ができ、これが酸化を促進するため寿命値が低くなることが判明した。

以上のことから現段階において電解クロムを使用してニッケルクロム電熱材 1 種を製造することに関しては、電解クロムの鉛の含有量はすでに実用可能の域まで減少しているが、問題はその含有ガス量にあることになる。現在行われている電解クロム製造元における、脱水素処理では不十分であり、これにかわる処理方法が発見され

実施されることがのぞまれる。すなわちこれについて考えられることは電解クロムを真空炉または減圧炉において溶解してガスと電解により混入している残渣をとりのぞくこと、または上記操作を真空炉または減圧炉において合金製造工程中で実施することである。

### 6. む す び

ニッケルクロム電熱材を国産ニッケルと国産クロムをもって製造したいというかねてのわれわれののぞみから出発して、最近鉄興社が製造を開始した、電解クロムを用いてこの試作実験を行った。

この試作実験は電解クロムを用いたニッケルクロム電熱材と、テルミットクロムを用いたニッケルクロム電熱材との比較というような形にもなって興味があった。

しかし結論として電解クロム中の鉛の含有量は十分これを実用できる程度に少ないけれど、その製法から当然くる宿命的なガス含有量の過大が中心問題となることが

表 5.7 第 1 回溶解と再溶解のものの寿命値

溶解番号	使用 鉄塊	試 料 用 鉄 塊		鉄 塊		摘要
		固有抵抗 ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	寿 命 値 $\frac{\text{回}}{\text{S}}$	固有抵抗 ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	寿 命 値 $\frac{\text{回}}{\text{S}}$	
497		110.1	433.6	0.0516	—	Pb 0.009% の電解クロム使用
952		110.9	330.4	0.0814	109.0	0.0709 No. 497 の再溶解
1059		110.0	712.0	0.0495	109.0	0.0670 99% の英國クロム使用
1076		110.1	583.0	0.0500	515.0	Pb 0.0026% の電解クロム使用
1086		109.9	305.2	0.0775	109.2	0.0675 No. 1070 の再溶解

明らかとなつた。

これについては現在クロム製造元で行っている脱ガスでは不十分であることがわかり、真空炉または減圧炉による再溶解による脱ガスが期待される。またはこの脱ガス工程と合金工程とを同時に実行する溶解作業を考えみたいと思っている。これらについては、さらに実験を積み次回に発表したいと考えている。

おわりにのぞみ原料クロムについて種々ご助言をいただいた鉄興社 大矢技術課長ならびにガス分析関係でご協力ねがつた、当社研究所、泰研究員、後藤技師に厚く感謝の意を表する次第である。

# イオン交換分析法の銅合金への応用

研究所 石橋 勝・小巻 仁\*

## Application of Ion Exchange Method for the Analysis of Copper Alloys

Engineering Laboratory Masaru ISHIBASHI • Hitoshi KOMAKI

No proper method has been available for rapid, quantitative analysis of zinc out of copper alloy-specifically bronze, brass and nickel silver. Recently highlighted analysis based on ion exchange resin was taken up for the key to this solution, and after research work on phosphorous bronze a speedy and accurate analysis has been established by separating zinc and copper by means of ion exchange resin and adopting the determination with EDTA reagent. This method is promised of bright future to be applicable in a wide range to the analysis of non-ferrous metal.

### 1. まえがき

最近、銅合金たとえばリン青銅、洋白、黄銅類などの非鉄金属材料の分析の需要が非常に多くなり、これにともない、この分析方法の迅速化が必要になってきた。

とくに銅合金中の亜鉛の分析法には、従来から迅速、簡単な方法がなく、亜鉛の分析には、非常な労力と時間を費してきた。

そこで筆者らは、以前より注目し、研究してきたイオン交換樹脂を用いて、銅合金中の銅と亜鉛の分離を試みた。このイオン交換樹脂を利用して亜鉛を定量する方法は、本田氏ら<sup>(1)</sup>のあらわした本などからもヒントが得られ、また Kraus ら<sup>(2)</sup>は鉄、ニッケル、銅、亜鉛などを塩酸酸性下で相互に分離しているのをはじめ、小玉氏ら<sup>(3)</sup>がアルミニウム合金中の亜鉛の定量を、また梅崎氏<sup>(4)</sup>の鉄鉱石中の亜鉛を定量する報告文があるが、銅合金中の亜鉛に応用した報告文はない。

筆者らは、強塩基性陰イオン交換樹脂、アンバーライト IRA-400 を用いて、塩酸酸性下で亜鉛のみ樹脂に吸着させ、この吸着した亜鉛を 0.1N 硝酸で溶離させ、ついで、EDTA 試薬によるキレート滴定法を行い、亜鉛を定量し、操作簡便、迅速にして、精度および正確さとも良好な方法が確立できたので以下報告する。

### 2. 試薬および装置

#### 2.1 試薬

標準亜鉛溶液 (A)

横沢化学工業製標準亜鉛 (99.99%) 約 3 g をとり、希塩酸で酸化物皮膜を溶解して除去し、純水およびエチ

ルアルコールで洗浄後、常温乾燥をして 1.00 g を精粹し、これを少量の硝酸で溶解し、加熱して乾涸寸前に至れば、純水を加えて正確に 500 cc とした。

標準亜鉛溶液 1 cc = 2 mg Zn

標準亜鉛溶液 (B)

上記の精製した標準亜鉛 1.00 g を精粹し、(A)の場合と同様の処理をして、純水を加えて正確に 1 l とした。

標準亜鉛溶液 1 cc = 1 mg Zn

標準電解銅溶液 (A)

電解銅 3.6 g を秤取して、硝酸で溶解後、乾涸近くまで加熱を続けて、溶液を 1 l メスフラスコに移して、秤線まで希釈し、使用に際しては 50 cc を分取する。

電解銅溶液 50 cc = 0.18 g Cu

標準電解銅溶液 (B)

電解銅 9.0 g を秤取して、電解銅溶液 (A) の調製法と同様の処理をして 1 l メスフラスコに移し、秤線まで希釈する。

電解銅溶液 50 cc = 0.45 g Cu

EDTA 溶液 (約 0.025 M)

特級品エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩 (EDTA 2 ナトリウム) 約 10 g をはかり、1 l メスフラスコに移し、純水で秤線まで希釈して調製した。標準亜鉛溶液 (A) を 10 cc 分取して、塩化アンモニウムおよびアンモニア水で PH を 10 としたのち、エリオクロームブルック T (EBT) 指示薬を数滴滴下して標定した。

(i) EDTA 溶液 1 cc = 1.71 mg Zn

(ii) EDTA 溶液 1 cc = 1.82 mg Zn

(iii) EDTA 溶液 1 cc = 1.75 mg Zn

EDTA 溶液は以上のような 3 種類を使用した。

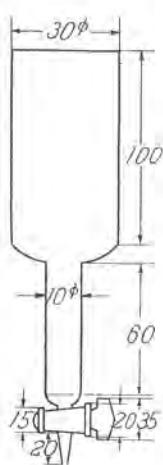


図 2.1 イオン交換円筒 (A)  
Fig. 2.1 Ion exchange column.

## 2.2 装置および器具

ベックマン分光光度計 DU 形  
ベックマン PH メータ G 形

### イオン交換円筒

図 2.1 のような円筒<sup>(3)</sup> (A) に、強塩基性陰イオノン交換樹脂アンバーライト IRA-400 を 5 cc 充填した。2N-塩化アンモニウム溶液および 2N-苛性ソーダ溶液を樹脂層中に交互に流して conditioning をおこない、水洗後、2N-塩酸約 100 cc を用いて樹脂を R-Cl 形にした。交換円筒 (B) は、25 cc ブューレットの上部に濾斗を連結したものを用いた。この円筒中の樹脂量は 10 cc であり、樹脂はアンバーライト IRA-400 を用いた。処理方法は樹脂が 5 cc の場合と同様に行った。

注：樹脂の乾燥粒度は 30 メッシュのものを使用。

## 3. 基礎実験

亜鉛含有リン青銅の主成分は、銅、亜鉛であり、リン、スズが少量含まれている。試料を硝酸で溶解した際に、リンおよびスズは残渣として除去することができる。それゆえに EDTA 溶液で亜鉛を定量する場合、問題となるのは銅である<sup>(6)</sup>。銅と亜鉛を分離、定量するために、種々の実験をした。

### 3.1 銅および亜鉛の分離の検討

#### (1) 塩酸による銅の流出

イオン交換円筒 (A) および (B) を用いて、塩酸酸性下での銅の流出状態を調べた。この実験は塩酸溶液で洗浄して、銅の流出終点までの量を知り、できるだけ少量の洗浄液で亜鉛定量の際に、銅の分離を行う好条件の発見にある。この場合、銅の流出終点を知るのに定量の必要がないために、流出液をアンモニアアルカリ性にして、銅の深青色をベックマン分光光度計 DU 形で吸光度を測定<sup>(7)</sup>して定性的に求めた。

#### a. 円筒 (A) を使用した場合

電解銅溶液 (A) を 50 cc 分取して、100 cc ピーカに

EBT 指示薬溶液  
Complex Eriochrome Black T  
(EBT 10 %, 塩酸ヒドロキシラミン 90 %) を上皿天秤で約 0.5 g を秤取して、メチルアルコール 100 cc で溶解させる。使用に際しては数滴をもちいる。

#### 2N 塩酸

濃塩酸 200 cc + 純水 1,000 cc

#### 5% 青酸加里溶液

純水 100 cc 中に青酸加里 5 g を溶解させる。

#### 4% ホルムアルデヒド溶液

濃アンモニア水

塩化アンモニウム

注：試薬はすべて特級品を使用した。

移し、2N 塩酸酸性にするために濃塩酸 10 cc を加えた。この溶液を 2N-塩酸で R-Cl 形に再生した円筒 (A) に入れて、流速 3 cc/min, 5 cc/min で樹脂層中を通す。フラクション 30 cc として容器にとり、アンモニア水 10 cc を加えてから純水で希釈して全量を 50 cc にする。このときのアンモニア銅イオンの深青色をベックマン分光光度計 DU 形で測定<sup>(8)</sup>した。

注：3N-塩酸酸性にするときは電解銅溶液 50 cc に濃塩酸 15 cc を加えた。

結果は、図 3.1, 図 3.2 のグラフに示した。

銅の除去は流速の変化にあまり影響されないことを知った。電解銅溶液を 3N-塩酸酸性にした場合は、銅の流

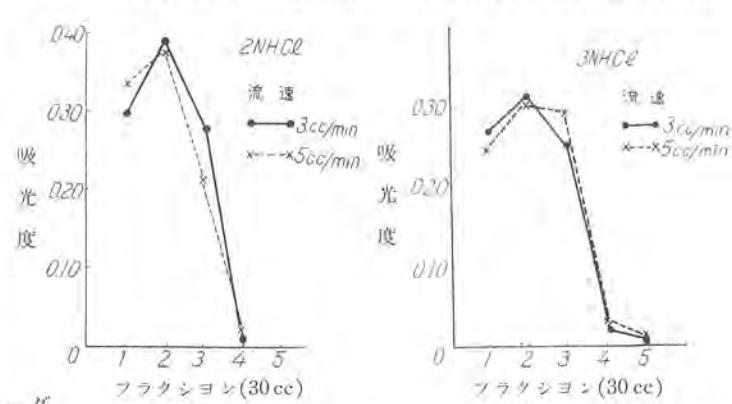


図 3.1 銅の流出状態

Fig. 3.1 Elution curve of copper.

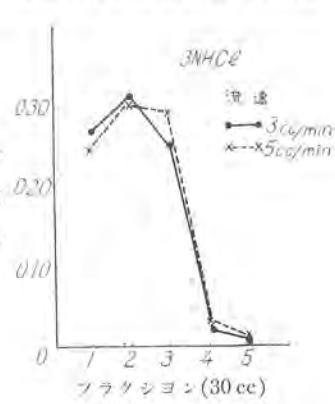


図 3.2 銅の流出状態

Fig. 3.2 Elution curve of copper.

出状態が 2N 塩酸酸性の場合と多少異なるが、いずれも洗浄液 150 cc 程度で銅を除くことができる。

#### 備考

1. 電解銅液を 3 cc/min, 5 cc/min で樹脂層中を通して、樹脂上部の液が切れないうちに、同濃度の塩酸を加えて洗浄する。

2. アンモニア銅イオンの吸収曲線を求めたところ、(図 3.3) 620 m $\mu$  に最大吸収を示すが、吸光度曲線の関係から 510 m $\mu$  の波長で測定した。

#### b. 円筒 (B) を使用した場合

電解銅溶液 (B) を 50 cc 分取して、100 cc ピーカに移し、その後の操作は、a. と同様である。ただしフラクション 25 cc, a. に使用した銅量は 0.18 g であり、b. に使用した銅量は 0.45 g である。しかしいずれの場合

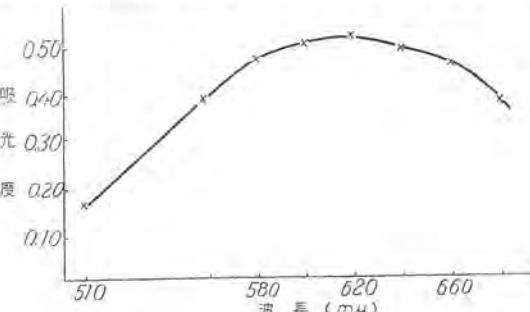


図 3.3 アンモニア銅イオンの吸収曲線

Fig. 3.3 Absorption curve of ammonium-copper complex.

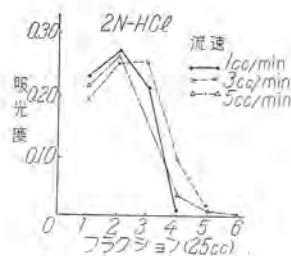


図 3.4 銅の流出状態  
Fig. 3.4 Elution curve of copper.

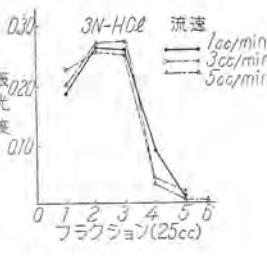


図 3.5 銅の流出状態  
Fig. 3.5 Elution curve of copper.

も 150 cc 程度で銅の流出が完結することを知った。わずかな差であるが、2N-塩酸のほうが3N-塩酸の場合よりも洗浄液が少なくてすむ傾向にある。また銅合金に応用するときに用いる円筒は、試料採取量および亜鉛含有量に応じて、以下に記す各条件を考え、適当な方を選択すればよい。

#### (2) a. 亜鉛の最適酸濃度

塩酸酸性において、亜鉛は広い吸着濃度範囲を有するが<sup>(2), (8)</sup>、2N-塩酸酸性溶液で亜鉛の溶離定数が極少値を示す<sup>(2)</sup>ところから、この条件を用いることにした。

2N-塩酸により亜鉛の分離が効率の良いことは、小玉氏ら<sup>(3)</sup>のアルミニウム合金中の亜鉛の定量や、梅崎氏<sup>(4)</sup>の鉄鉱石中の亜鉛の定量の報告文によても知られる。

#### b. 亜鉛の溶離剤およびその濃度の選定

亜鉛を EDTA 溶液で滴定して定量するので、溶離剤として考えられる試薬は、塩酸、塩化アンモニウム、硝酸などに限定される。

文献によれば、亜鉛の溶離剤として、0.005 M 塩酸<sup>(2)</sup>、0.01 M 塩酸<sup>(8)</sup>を使用しているが、小玉氏ら<sup>(3)</sup>の報告文によれば、0.0055 M-塩酸、0.011 M 塩酸はいずれも多量を使わないと亜鉛の回収は不完全であることを指摘している。

筆者らは最初溶離剤に塩化アンモニウムを用いて実験を行ったが、つぎに記すように不適当であることがわかった。図 3.6 の溶離曲線は、標準亜鉛溶液 (A) を 10 cc (Zn=20 mg) 分取して、濃塩酸 10 cc を加えてから溶液量を 50 cc にし、流速 1 cc/min で 2N-塩酸で再生した円筒 (A) に吸着させて後、2N-塩酸 150 cc で洗浄し、0.1N 塩化アンモニウムで溶離した。溶離液が

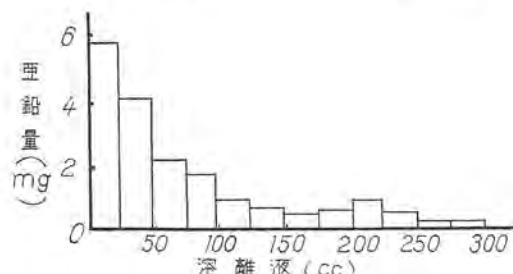


図 3.6 亜鉛の溶離グラフ：(溶離剤 0.1N NH<sub>4</sub>Cl)  
試料 20 mg Zn  
(eluate 0.1N NH<sub>4</sub>Cl)  
Sample 20 mg Zn

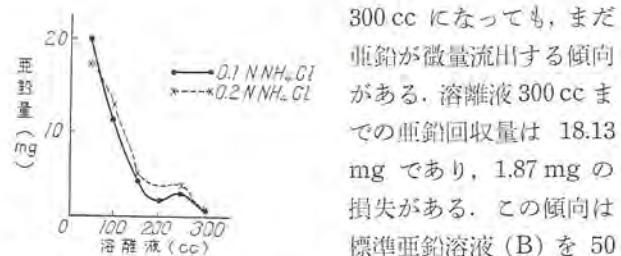


図 3.7 亜鉛の溶離曲線：  
(溶離剤 0.1N NH<sub>4</sub>Cl)  
(0.2N NH<sub>4</sub>Cl)  
(試料 50 mg Zn)  
Fig. 3.7 Elution curve of zinc:  
(eluate 0.1N NH<sub>4</sub>Cl)  
(0.2N NH<sub>4</sub>Cl)  
Sample 50 mg Zn

示す。この結果から塩化アンモニウムを溶離剤として使用することを避けた。

その後亜鉛の溶離剤としては、硝酸が最適であることが報告され<sup>(3), (4)</sup> EDTA 溶液による亜鉛の定量と考え合わせて必要にして十分な酸濃度は、0.1N 硝酸であることが実験の結果判明した。

#### c. 亜鉛吸着時の流速の影響

標準亜鉛溶液 (A) を 10 cc 分取して、濃塩酸 10 cc を加えてから溶液を 50 cc にし、2N-塩酸 150 cc を樹脂層中に通して後、0.1N 硝酸 300 cc で溶離させて、塩化アンモニウムおよびアンモニア水で pH 約 10 にし、EBT 指示薬を数滴加えて、EDTA 溶液で滴定して亜鉛の回収量を調べた。

表 3.1 流速の変化による亜鉛の吸着量

流速	10 m (5 cc/m)	15 m (3.3 cc/m)	25 m (2 cc/m)	50 m (1 cc/m)
EDTA 滴定数 (cc)	10.60	11.40	11.62	11.70
Zn 換算値 (mg)	18.13	19.49	19.87	20.01
Zn 損失量 (mg)	-1.87	-0.51	-0.13	+ 0.01

これより亜鉛を吸着させる条件としては、流速を 1 cc/min にすれば、亜鉛の損失はないが、2 cc/min に速めても、事実上銅合金中の亜鉛定量には差支えない。

亜鉛吸着時の流速は、1 cc/min, 2 cc/min を取り上げて実験をした。

#### d. 流速の変化による亜鉛の溶離

樹脂に吸着した亜鉛を 0.1N-硝酸で溶離させる場合、そのときの流速によって、どのように溶離するかについて調べた。

表 3.2 流速の変化による亜鉛の溶離

フタクション 流速	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	計	EDTA (cc)
													Zn 換算値 (mg)
3 cc/min	2.50	2.35	2.50	2.15	1.75	0.30	0.15	0					11.70
	4.275	4.019	4.275	3.677	2.993	0.513	0.257	0					20.01
5 cc/min	2.60	2.20	2.15	2.05	1.40	0.70	0.30	0.25	0				11.65
	4.446	3.762	3.677	3.506	2.394	1.197	0.513	0.428	0				19.92
10 cc/min	1.55	1.35	1.35	1.50	1.90	1.75	1.20	0.70	0.25	0.15	0		11.70
	2.651	2.309	2.309	2.565	3.249	2.993	2.052	1.197	0.428	0.257	0		20.01

\* 1 回のフタクション 25 cc

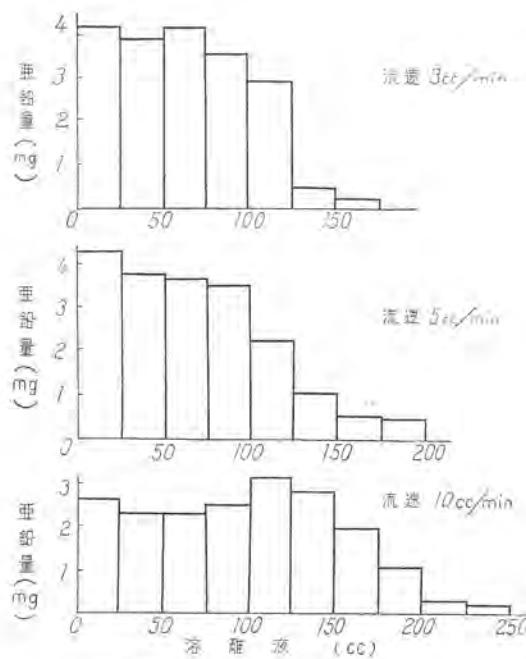


図 3.8 流速による亜鉛の溶離図

Fig. 3.8 Elution graph of zinc by flow rate.

標準亜鉛溶液(A)を10cc分取して、濃塩酸10ccを加えてから溶液量を純水で50ccとなし、R-Cl形に再生した円筒(A)に流速1cc/minで流して後、150ccの2N-塩酸で洗浄してから、0.1N硝酸で亜鉛を溶離させ、溶離液のおおのの25ccについてEDTA溶液で滴定して亜鉛量を求めた。

図3.8は表3.2をグラフ化したものである。これより知られるように流速に関係なく亜鉛の回収率は、いずれの場合も100%である。分析時間を短縮するために、亜鉛を溶離するときには、流速を10cc/minにして溶離させる方が能率的である。

### (3) 亜鉛定量時のPH

EBT指示薬を用いてEDTA溶液で亜鉛を滴定する場合、PHが問題になる。上野氏<sup>(6)</sup>によれば、PH7~10の間で十分正確な終点が認められると記している。

筆者らは、現場分析者が緩衝液を調製しないで塩化アンモニウムと濃アンモニア水を適量加えてPHを調節するようにした。また最近EBT試薬と緩衝剤とを混合した便利な指示薬も市販されている。

表3.3より知られるようにPH8.9~10.4の範囲で亜鉛の回収率は100%である。これよりNo.5の条件を用いることにした。

表3.3 試験およびPHの変化による亜鉛回収結果

No.	亜鉛標準溶液(A)	塩化アンモニウム水(g)	濃アンモニア水(cc)	5% KCN(cc)	4% HCHO(cc)	PH	亜鉛回収量(mg)
1	10cc=20mg Zn	3	1			8.9	20
2	10cc=20mg Zn	6	3			9.2	20
3	10cc=20mg Zn	3	6			9.5	20
4	10cc=20mg Zn		6			10.4	20
5	10cc=20mg Zn	3	6	5	5	9.8	20

注：亜鉛標準溶液(A)を10cc分取して、純水で300ccに希釈した。

### 3.2 混合試料

電解銅溶液(A)50cc(180mg Cu)と標準亜鉛溶液10cc(20mg Zn)を100ccビーカにとり、その溶液に濃塩酸10ccを加えてから、円筒(A)に流速1cc/minの流速で通す。その後、2N-塩酸150ccで洗浄してから0.1N硝酸300ccを用いて、流速10cc/minで溶離させた。溶離液に塩化アンモニウム3gと濃アンモニア水6ccを加えて、5%青酸加里溶液5cc入れ、4%ホルムアルデヒド溶液5ccで錯イオンになった亜鉛を遊離させる。EBT指示薬溶液を数滴加えてEDTA溶液で紅色から完全に青色になるまで滴定を続ける。

試料溶液を1cc/minで吸着させた場合、亜鉛20mgの回収率は100%であったが、流速を2cc/minにすれば表3.4に示すように、わずかに負の結果が得られた。

表3.4 イオン交換法、従来法の亜鉛の回収結果

		亜鉛量(mg)	銅量(mg)	亜鉛回収量(mg)	損失量(mg)	分析所要時間
イオン交換法	円筒(A)	20	180	20	0	1時間40分
		20	180	20	0	
	(A)	20	180	19.69	-0.31	1時間20分
		20	180	19.75	-0.25	
		20	180	19.66	-0.34	
		20	180	19.66	-0.34	
	(B)	20	180	20	0	1時間20分
		20	180	19.84	-0.16	
従来法		20	180	19.84	-0.16	10時間
		20	180	19.62	-0.38	
		20	180	19.58	-0.42	

\* 従来法は銅を還元除去後、硫化水素で残存せる銅を除いた後、溶液を酸性にして亜鉛を硫化物となし、濾過後、酸化亜鉛として定量する。

円筒(B)を使用すれば流速2cc/minの場合、100%の亜鉛回収率を示すので、この円筒を使用する方がよい。

## 4. 分析方法

### 4.1 亜鉛含有リン青銅

試料0.200gを精粹して、100ccビーカに移し入れ、(1:1)硝酸約10ccで溶解する。残渣があればNo.6沪紙で沪過をして(沪紙パルプを入れて沪過をしてもよい)、沪液が50ccになるまで洗浄する。沪液に濃塩酸10ccを加えて、2N-塩酸酸性にしてR-Cl形に再生した樹脂層中を通す。(円筒(A)を使用した場合は、流速1cc/min、円筒(B)の場合は、流速2cc/min)試料溶液中の亜鉛を吸着せれば、2N-塩酸150ccを流速3cc/minで流し、樹脂層中の銅を洗出し、吸着した亜鉛を0.1N硝酸300ccで流速10cc/minの割で溶離させ、この亜鉛溶離液を500ccビーカに取る。

ビーカ中の溶液に塩化アンモニウム3gと濃アンモニア水6ccを加えてから、5%青酸加里溶液5ccで微量の銅を隠蔽し、4%ホルマリン溶液5ccを加える。EBT指示薬溶液を数滴滴下して、標準EDTA溶液で

溶液が紅色から青色に変るまで滴定する。

#### 4.2 洋白

試料を 1.00 g 精秤し、300 cc ピーカに移し入れ、(1:1) 硝酸約 20 cc で加熱溶解し、亜硝酸ガスの発生を見なくなれば加熱をやめ、500 cc メスフラスコに入れて純水で秤線まで希釈後、50 cc を分取して試料溶液とする。以後の操作は 4.1 亜鉛含有リン青銅に準じて行う。

注：亜鉛含有リン青銅の場合の試料秤取量は亜鉛含有量を 10 % 前後とみなして割出したものである。円筒(B)を使用すれば試料秤取量を 2 倍にしてもよい。

洋白の場合についても同様のことがいえる。

### 5. 分析結果および考察

亜鉛含有リン青銅中の亜鉛、および洋白中の亜鉛をイオン交換法で定量した結果と従来法で亜鉛を求めた結果とを比較したが、まったく良好な値を示すことがわかつた(表 5.1 参照)。

銅と亜鉛の分離の操作において、樹脂に対する亜鉛の吸着が完全に行われているかどうかについて、混合試料溶液、亜鉛含有リン青銅、洋白について分光分析<sup>\*</sup>により調べた。この写真より容易に知られるように、(図 5.1(C)) 銅中に亜鉛を認めない。これより樹脂に亜鉛が 100 % 吸着されたことを示す。

\* 島津製 QS-20 形(永続弧光、露出時間 30 秒)

表 5.1 イオン交換法および従来法の亜鉛の分析結果  
亜鉛含有リン青銅

方法	1	2	3	4	5
イオン交換法(Zn %)	8.83	8.83	8.78	8.92	8.84
従来法(Zn %)	8.84	8.75	8.96	8.96	8.88

洋白

方法	1	2	3	4	5
イオン交換法(Zn %)	23.48	23.48	23.48	23.48	23.48
従来法(Zn %)	23.38	23.33	23.46	23.46	23.41

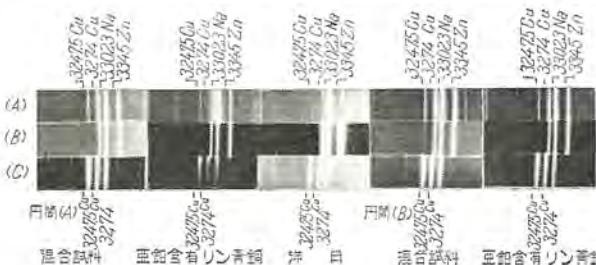


図 5.1 混合試料、亜鉛含有リン青銅、洋白のスペクトル  
Fig. 5.1 Spectrum of mixture sample, phosphorus bronze  
(contain zinc) and nickel silver.

希硝酸で溶離した亜鉛は(図 5.1(A))であり、この亜鉛中には微量銅の混入が認められる。この微量銅は、2N-塩酸 150 cc で洗浄して銅を除去しても、なお洗浄液が十分でないために残ったものか、または樹脂に吸着しているものであるが、この程度の銅は、5 % 青酸カリ溶液の少量で隠蔽することができる。

### 6. むすび

(1) 銅合金とくに亜鉛含有リン青銅中の亜鉛の定量法として、陰イオン交換樹脂を用いて、迅速容易で精度および、正確さとも良好な分析法が確立できた。

すなわち、本法による所要時間は約 1 時間であり、従来法の約 1/10 である。

(2) 本法は、陰イオン交換樹脂による銅と亜鉛の分離にして、黄銅、青銅、洋白などの亜鉛の定量には、もちろんのこと、カドミウムもまた亜鉛と同一行動をするので、銅とカドミウムの分離にも応用できる。

(3) 本法のもっとも重要な点の一つは、亜鉛を樹脂に吸着させ流速の影響で、1 cc/min (円筒 A)，もしくは 2 cc/min (円筒 B) の流速で吸着を行えば、100 % 亜鉛を吸着できるが、これよりも早い流速で行うときには、多少負の結果を与えるが、少しの精度を犠牲にするならば、非常に早く結果が得られるので、工場分析法として適当である。

(4) 本法は、試料数が多い場合、より効果を發揮できる。

(5) 本法は、イオン交換分析法とキレート滴定法(EDTA 滴定法)との併用であり、この方法は、今後非常に発展性があり、もっと広範囲の非鉄金属材料の分析法としても、その利用価値をますます高めるであろう。

### 参考文献

- (1) 本田雅健・垣花秀武・吉野諭吉編著：イオン交換樹脂。
- (2) K. A. Kraus, G. E. Moore: J. Am. Chem. Soc., 75, 1460 (1953).
- (3) 小玉数信・蟹江照行：分析化学, 4, 627 (1955).
- (4) 梅崎芳美：分析化学, 7, 37 (1958).
- (5) John V. Gilfrich: Anal. Chem., 29, 6, 978 (1957).
- (6) 上野景平：キレート滴定法。
- (7) 重松恒信：比色分析法 I, 分析化学講座 1-B.
- (8) Richard M. and John H. Yoe: Anal. chem., 26, 8, 1345 (1954).

# 比色法による Be-Cu 中の Be の迅速分析法

世田谷工場 鈴木重宣\*・松井文夫\*\*

## Rapid Photometric Determination of Beryllium in Be-Cu Alloy

Setagaya Factory Shigenobu SUZUKI · Fumio MATSUI

Photometric method by means of aluminon, left unused in practice, has been taken up for the study of establishing a new rapid analysis of Be by determining the condition of quantification. The one set up as a result is as follows. Dissolve samples with hydrochloric acid and hydrogen peroxide, add EDTA solution of masking agent, a fixed quantity of aluminon reagent and gelatin solution for the colour development. After leaving it exactly for 20 minutes, measure the extinction with a  $517 \text{ m}\mu$  filter of the photoelectric colorimeter. The effect of coexistent element can be perfectly eliminated with EDTA or ammonium tartrate, the method found being well compared with the standard gravimetric method.

### 1. まえがき

Be-Cu 合金の需要の増大とともにその生産における Be の定量は、とくに重要性を増しその迅速正確な定量法が要求されてきた。

これに対して従来主として分析は、重量法および容量法によって行われてきたが、両者のいずれもが細心の注意と高度の熟練を必要とし、かつ結果の判明までに相当に長時間（重量法 22 時間、容量法 8 時間）を要するので、生産管理分析としては適当でなかった。

1956 年発表の ASTM には Be の迅速分析法として“アルミノン”を呈色試薬とするいわゆる比色法を採用している。アルミノン法については従来も一部にその実験結果を報告されているが、いずれも試薬、隠蔽剤、発色条件および妨害元素などについて検討が不十分のきらいがある。これらの点についても検討し新しいアルミノンによる Be の比色法を確立し、短時間で測定しうるようにした。以下この方法とこれの確立までの基礎実験、ならびに従来の重量法、容量法との対比について述べる。

### 2. 重量法および容量法による Be 分析法

#### 2.1 重量法

重量法はつぎの三通りの方法が一般的である。すなわちオキシン BeO 法、EDTA BeO 法、重曹 BeO 法などである。以上三通りのうちオキシン BeO 法および EDTA 法は現在もっとも広く採用されている。とくに EDTA を隠蔽剤とする BeO 法は ASTM 法としても採用されており、重量法を管理分析として採用する場合は操作が簡易で、分析所要時間も比較的短縮される本法がもっとも適している。これらの重量法はいずれもが

BeO を秤量形としている。

以上の各分析法もいわゆる迅速分析としてはいずれも不適当であるが、操作などに細心の注意をはらえば精密分析としての精度は十分期待しうるものである。つきに各分析法の概要について述べる。

#### (1) オキシン BeO 法

試料 1 g (注 1) (偏析などが考えられる場合は 5 g 以上を用い適当に分取する) 電解ビーカにはかりとり、混酸（硝酸 4、硫酸 6、水 10）20 cc を加え静かに加熱して試料を完全に溶解させ、つぎに水を加えて 170 cc となしあらかじめ秤量した白金電極を用いて電解する。(電解条件 4 V 0.5 A) 一夜間あるいは 8 時間電解をつづけ銅を完全に析出させる。

電解終了後電極は常法にしたがって水および無水アルコールを用いて洗浄脱水し約 100°C の空気浴中ですみやかに乾燥させる。電解残液を 500 cc ビーカに移し入れ  $\text{SO}_3$  の発生を見るまで加熱をつづけさらに 10 分間加熱する。

冷却後、水 100 cc を加えて静かに加熱して可溶性塩を溶解させ、つぎに沪紙 No.5C を用いてこしわけ温水を用いて洗浄する。沪液および洗液にフェノールフタレン溶液を指示薬としアンモニア水を用いて中和 (P.H. 8.5) し約 1 時間放置後沪紙 No. 5A を用いてこしわける。沈殿は温硝酸アンモニウム溶液 (P.H. 8.5 に調節) を用いて洗浄しつぎに沪紙上の沈殿をもとのビーカに塩酸 (1+2) を用いて溶解し移し入れる。溶液は水を用いて 100 cc 程度にうすめアンモニア水 (1+1) を用いて中和し、つぎにこの際生じた水酸化ベリリウムの沈殿を醋酸 (1+3) を用いて溶解し、さらに 10 cc を過剰に加え 60°C に加温し、オキシン溶液 (オキシン 5 g を冰醋酸 10 cc に溶

解し温水を加えて 200 cc とする (10 cc を加えつぎに醋酸アンモン溶液 (15%) を沈澱の生じるまで加えさらに 25 cc を過剰に加える。 (この沈澱は Al, Co, Fe, Ni, などおよび微量の Cu などのオキシン塩) 約 30 分放置後こしき温水で十分洗浄する。 (この操作によって Al, Fe, Co, Ni, Cu が Be と分離され、またこの沈澱より同成分の定量ができる) 沔液は室温でアンモニア水 (1+5) を滴加し溶液の P.H を  $8.5 \pm 0.3$  とし Be の沈澱を完成させ約 5 時間放置する。放置後こしき温硝酸アンモニウム溶液 (2%) を用いて十分洗浄する (洗浄液の P.H はあらかじめ正確に 8.5 に調節する)。沈澱はあらかじめ秤量した白金ルツボを用い常法にしたがって灰化し最後に約 1,000°C で、恒量となるまで強熱しさらに 30 分間強熱する。デシケータ中で放冷後なるべくすみやかに重量をはかりとりつぎの式によって Be の含有量を算出する。

$$Be\% = \frac{BeO(g) \times 0.3603}{試料(g)} \times 100$$

注 試料に Si および Sn などの不純物の少ない場合は電解処理を行わず硝酸 (1+1) に溶解しアンモニア水 (1+1) を用いて中和しさらに銅アンモニアの濃青色を呈するまで少しく過剰に加え 1 分間煮沸し約 30 分間放置後涙紙 No. 5A を用いてこしきけ、これを塩酸 (1+2) に溶解し以下本文に準じて Be を定量する。

Be-Cu の Be 定量法としてもっとも一般的に応用されてきたが操作、なかんずく母体元素の分離、微量に含まれる Al と Be の分離、水酸化物の熟成などこれらを総合すると 1 試料の分析に 18 時間以上を要し工場における管理分析としては適当ではないが、共存元素の不明な試料を分析する場合は、つぎに述べる EDTA-BeO 法より他元素によって妨害を受けることは少ないので本法によるのがもっとも適当である。

## (2) EDTA-BeO 法

試料 1 g を 2.1 の電解方法に準じて操作し電解残液を 300 cc ビーカに移し静かに加熱して  $SO_3$  を発生させ、引続き 10 分間加熱をつづける。

放冷後、水約 100 cc を加え静かに加熱して可溶性塩を溶解しつぎに涙紙 No. 5C を用いてこしきけケイ素などを分離する。涙紙は温水を用いて洗浄し涙液および洗液を 500 cc ビーカに移し入れ、微量の共存元素の隠蔽剤として EDTA 溶液 (注 1) 20 cc を加え、水で 200 cc 程度にうすめフェノールフタイン溶液を指示薬としアンモニア水 (1+3) を用いて中和 (P.H 8.5) 乳白色膠状の  $Be(OH)_2$  を生成させる。

約 2~3 時間室温に放置後涙紙 No. 5C を用いてこしきけ沈澱を硝酸アンモン溶液 (1+99) (注 2) を用いて約 6 回洗浄する。洗浄後涙紙の沈澱を白金ルツボに移し入れ常法にしたがって乾燥灰化し最後に約 1,000°C で 1 時間加熱しデシケータ中で放冷後すみやかに秤量しつぎの式によって Be の含有率を算出する。

$$Be\% = \frac{BeO(g) \times 0.3603}{試料} \times 100$$

注 1. EDTA 試薬 2.5 g に水 30 cc を加えこれに 0.05% メチルレッドアルコール溶液 2~3 滴を指示薬として加え、つぎにアンモニア水 (1+1) を滴加し中和(中和と同時に EDTA 試薬は溶解する) させ水を加えて 100 cc とする。

注 2. 硝酸アンモン溶液 (1+99) はあらかじめ P.H をアンモニア水で 8.5 に正しく調製する。

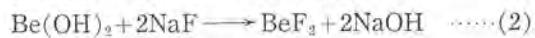
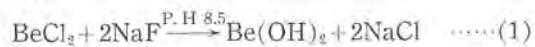
不純物の含まれることの少ない試料または製造工程の判明している試料などには比較的短時間で Be を定量することができる本法が適當である。1 試料の分析所要時間は 15 時間で操作はオキシン法と比較すると簡易で今後の重量法としては本法が一般的に採用されるものと考えられる。

## 2.2 容量法

容量法による Be 分析法については 2, 3 の方法が報告されているが、いずれも良法といえる方法は見あたらない。

昭和 28 年入手した Brush Beryllium Co. の同社分析規格としてつぎに述べる容量法が報告されている。

反応式はつぎのとおりで



式 (2) によって生ずる NaOH を  $H_2SO_4$  の規定液で滴定し  $Be + Al$  ( $Al$  も同様に反応する) を算出し、別に  $Al$  を定量して Be を補正する。Be および Al 分析所要時間は約 8 時間、同社の発表を見ると他のいずれの方法よりも迅速であって良法であると述べている。つぎに本法の概要について記載する。

試料 5 g を硝酸に溶解し正しく 500 cc としこれより 100 cc (試料として 1 g 相当) を 500 cc ビーカに分取する。アンモニア水を用いて中和 (P.H 8.5) し  $Be(OH)_2$  を生成させる。涙紙 No. 5A を用いてこしきけ沈澱を 2% 硝酸アンモン (P.H 8.5) を用いて洗浄する。沈澱は塩酸 (1+3) を用いて別の 500 cc ビーカに移し入れ同塩酸 (1+3) および温水で涙紙を洗う。

溶液を 150 cc 程度にうすめ、つぎに 40% NaOH 溶液を滴加し  $Be(OH)_2$  の沈澱を生成させこの沈澱がまったくとけるまで塩酸 (1+3) を用いて溶解させ溶液にチモールフタレン指示薬 10 滴を加え、40% NaOH 溶液を徐々に加えその一滴で溶液が黄色に変るまで加える。つぎに N/4 硫酸標準溶液 (注) を用いて溶液が指示薬の紅色を示すまで加えこれに NaF 10 g を加えてよくふりませる。ふたたび N/4 硫酸標準溶液を用いて滴定し NaF と  $Be(OH)_2$  の反応によって生じた NaOH を中和しふたたび指示薬により紅色を示すまで注意して滴定してその消費 cc より、つぎの式によって Be の含有量を定量する。

$$Be + Al\% = \frac{1ccN/4 硫酸Be相当量 \times N/4 硫酸消費cc}{試料(g)} \times 100$$

別に定量した Al 量を Be+Al 量より差引き Be 含有量を算出する。

注 N/4 硫酸標準溶液はあらかじめ Be 含有量の知れた試料を本文同様に操作し 1 ccあたりの Be 相当量を決定しておく。

重量法と比較すると特別な装置（白金電極、白金ルツボなど）を必要とせず、また Be と Al の分離に EDTA を隠蔽剤として用いれば別に補正を必要としないので、一応迅速法として用いることもできるが、反応が定量的でなくまた操作に相当な技術的経験を要するので一般的でない。

### 3. 新しいアルミノンによる比色法

Be-Cu 中の Be の迅速法としては、いわゆるカントメータなどによる分光法がもっとも適しているが、設備費、対称試料の数量などより一般的でなく、これらを考慮すると最近各種の元素に応用されている比色法（吸光度法）がもっとも低廉ですぐれている。

Be の比色用発色試薬としては多くの呈色試薬が報告されているがいずれも一長一短を有しとくに Be-Cu 中の Be 0.5~2.0% 程度の比較的多量に含有する試料の対称となる呈色試薬は少ない。

これらのうちとくにアルミノン試薬が一般的に使われこの試薬による比色法はすでに ASTM 法としても採用され一般に知られているが、試薬、隠蔽剤、共存元素の影響などについての基礎的検討が不十分のきらいがある。これについて従来のアルミノン法に検討を加え、新たにアルミノン法を確立し操作条件などを決定した。つぎに本法の要旨、分析操作、基礎実験および重量法との比較などについて良好な結果を得たのでここに報告する。

#### 3.1 分析方法

##### (1) 要旨

試料を塩酸および過酸化水素水に溶解し一定量とし、これより呈色に適當な量 (Be 0.04~0.08 mg) を分取し、ゼラチン溶液および隠蔽剤 (EDTA または酒石酸アンモニウム溶液)、アルミノン溶液を加えて Be を発色させ一定時間放置後、光電比色計を用いて波長 517 m $\mu$ におけるその吸光度を測定し同時に操作して測定した標準硫酸ベリリウムまたは標準 Be-Cu によって作成した検量線によって Be の含有量を定量する。

##### (2) 試薬および装置

###### a. EDTA 溶液

EDTA (エチレンジアミン四酢酸) 2.5 g に 300 cc の水を加え、0.05% メチルレッドを指示薬として NH<sub>4</sub>OH (1+1) を用いて中和し、徐々にあたためて溶解し冷却後 100 cc とする。

###### b. ゼラチン溶液

ゼラチン 5 g を湯浴上で、500 cc の水に溶解後さらに水を加えて 1,000 cc とし安息香酸を加える。(安息香酸は 3 g を 20 cc のメチルアルコールにとかす)



図 3.1 試料の秤量 (メトラ直示天秤による)

Fig. 3.1 Sampling.



図 3.2 試料の溶解

Fig. 3.2 Dissolution of sample.

###### c. アルミノン溶液

2 l のビーカー中に 1 l の水と醋酸アンモニウム 500 g を加え、さらに 80 cc の氷醋酸を加え良く攪拌して溶解する。別に 1 g のアルミノンを 50 cc の水にとかし、さきに溶解した醋酸アンモニウム溶液中に加え、全量を 2 l とする。

###### d. HCl

###### 1+1HCl

###### e. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

###### 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (濃過酸化水素水)

###### f. 水

イオン交換樹脂処理による純水

###### g. BeSO<sub>4</sub> 標準溶液

BeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 1.9638 g を正しく水 1,000 cc に溶解 (1 cc = 0.1 mg) その中から 50 cc を分取し正しく 500 cc とす

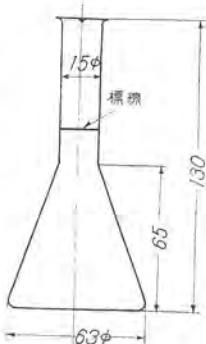


図 3.3 100 cc  
定量三角

Fig. 3.3 Volumetric  
cone flasks.



図 3.4 EDTA および呈色試薬の添加操作

Fig. 3.4 Addition of EDTA & colorific reagent.



図 3.5 吸光度の測定

Fig. 3.5 Measurement of extinction.

る。(1 cc=Be 0.01 mg)

#### h. Cu 標準溶液

電気銅 200 mg を HCl(1+1) 10 cc と  $H_2O_2$  5 cc を加えて溶解し正しく 500 cc とする。

#### i. 光電比色計

平間式光電比色計、液槽は 10 mm のガラス製。

Backman DU Spectro Photometer. (この計器は Be, アルミニン溶液の吸収特性測定のみに用いた)

#### (3) 操作

試料 0.2 g (Be の含有量 1.7~2.4% の場合は 0.2 g, 1.0% 以下および 2.5% 以上の場合 Be が 0.04~0.08 mg となるように適当に秤量する) を 200 cc ビーカにはかりとり (図 3.1 参照) HCl(1+1) 10 cc  $H_2O_2$  30% 5 cc を加えて、試料の溶解するまで (約 1 分間) 室温に放置する。

時計皿およびビーカの内壁を洗浄し静かに約 10 分間加熱して  $H_2O_2$  を分解する。 (図 3.2 参照) 冷却後 500 cc メスフラスコに移し入れ正しく水を用いて 500 cc とする。これより 10 cc を 100 cc 定量三角フラスコ (図 3.3 参照) に分取し、水 15 cc と EDTA 試薬 2 cc (試薬 a, 酒石酸アンモンを用いる場合は 50% 5 cc) を加え、つぎにゼラチン溶液 10 cc (試薬 b) とアルミニン試薬 15 cc を加え (図 3.4 参照) 約 10~30 秒間ふりまぜ水を用いて正しく 100 cc とし (注 1) 他の乾燥したビーカに移し入れ正しく 20 分間放置する。放置後その一部を光電比色計の液槽にとり波長 517 m $\mu$  における吸光度をはかり、 (図 3.5 参照) 同時に同様操作して測定した標準試料の吸光度を求め、これより検量線 (注 2) を作成して Be を定量する。

注 1. このときの溶液の P.H は 5.5~5.6 である。

注 2. Cu 標準溶液 10 cc (4 mg) に  $BeSO_4$  標準溶液を 4 cc (0.04 mg) および 8 cc (0.08 mg) ( $BeSO_4$  標準溶液 8 cc (0.08 mg) は 2% Be-Cu 0.2 g を 10/500 分取したときの 2% に 5/500 は Be 1% に相当する) を 100 cc 定量三角に正しく分取し上記操作法に準じて吸光度を測定し、濃度と吸光度の関係線を作成する。

## 4. 新しい比色法の基礎実験

Be 比色法において必要なつぎの溶解酸、アルミニン試薬、発色時間、吸収曲線、市販試薬、共存元素、隠蔽剤、検量線などについて検討し前記分析法を新たに確立した。以下内容について実験項目順に報告する。

### 4.1 試料の溶解について

比色法による Be-Cu 中の Be 迅速分析法・鈴木・松井

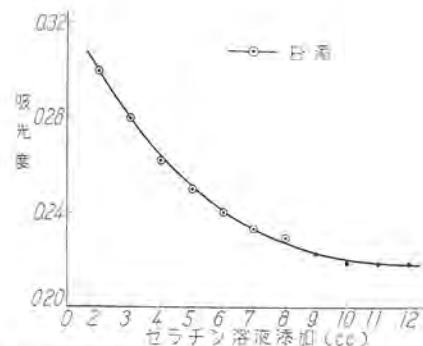


図 4.1 ゼラチン添加量の吸光度におよぼす影響  
(Be は一定 100 cc 中 0.04 mg)

Fig. 4.1 Effect of gelatine addition on extinction index.

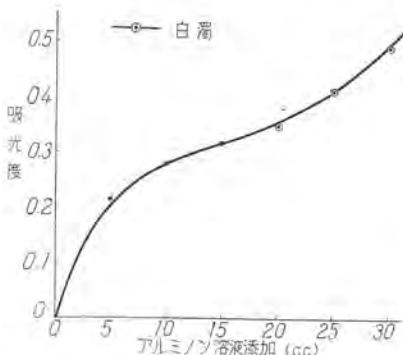


図 4.2 アルミニン添加量の吸光度におよぼす影響  
Fig. 4.2 Effect of aluminon addition on extinction index.

Be-Cu は  $HNO_3$  または  $HNO_3$  の含まれる HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$  (30%) が含まれる HCl に可溶である。  $H_2SO_4$  および HCl などが単独の場合はほとんどいずれの濃度においても溶解しない。これらのうちとくに HCl および  $H_2O_2$  を適当な割合に混じた場合は室温においても激しい反応を生じる。

$H_2O_2$  の含まれる割合は HCl(1+1) 10 cc (最終 P.H 調節のために必要量) と定めた場合は 4 cc よりすみやかに溶解するが、一応安全性を考慮に入れて 5 cc を用いることとした。つぎに溶解酸の相違 (HCl,  $HNO_3$ ) によって Be アルミニンの吸光 (発色) に影響を及ぼすか否かの検討を行ったが、両者 (HCl,  $HNO_3$ ) は統計的手法によって検討してもほとんど相違はみられなかった。

### 4.2 アルミニン試薬の検討

#### (1) ゼラチン溶液の添加量の決定

ゼラチンは保護コロイドとして、Be-アルミニン安定剤としての目的のために用いられるが、従来の方法 (ASTM 法など) によるとゼラチン溶液をあらかじめアルミニン試薬中に加えて発色液としているが、これではなんらかの原因により沈殿を生じ、試薬作成の都度同一の透明な溶液をうることがほとんど不可能である。

この点アルミニン溶液とゼラチン溶液を別々とし発色操作時 (前記分析法参照) に加え合すことにより、アルミニン溶液の保存性を増大せしめるとともに原因不明の沈殿を完全に防ぐことができた。なお保護コロイドとしては、アラビアゴム、ポリビニールアルコールなども考えられ、これらについても一応検討してみたが、実験の

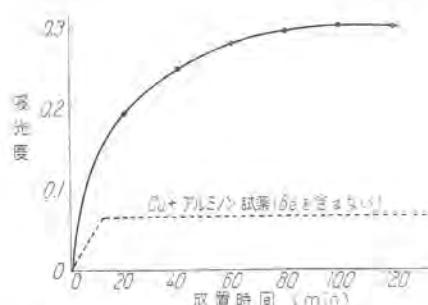


図 4.3 Be アルミニンの放置時間の吸光度におよぼす影響  
Fig. 4.3 Effect of the time for leaving Be-aluminon on extinction index.

結果は Be-アルミニンの発色も悪く好ましい結果は得られなかった。

つぎにゼラチン溶液のもっとも適当な量を知るために、添加量について検討を行った。Cu 標準溶液 4 mg および Be-0.04 mg を 100 cc 定量三角にとり EDTA 2 cc を加えゼラチンを各 2~12 cc までそれぞれに添加し、つぎにアルミニン試薬 20 cc ずつを加え前記分析法にしたがって波長 517 m $\mu$ における吸光度を測定し図 4.1 に示す実験の結果を得た。この結果より添加量 2~9 cc までは発色時白濁を生じるが添加量 10 cc 以上では、溶液は透明で吸光度もほぼ一定となる。この結果より安定剤としてゼラチン溶液の添加量は 10 cc が適当である。

#### (2) アルミニン溶液添加量の検討

つぎに一定 Be (100 cc 中 0.08 mg Be-Cu 2% に相当) の発色に必要なアルミニン溶液添加量の検討を行った。Cu 4 mg, Be 0.08 mg を 100 cc 定量三角に分取し EDTA 2 cc ゼラチン 10 cc をそれぞれに加え、アルミニン 5~30 cc をおののおのに添加して前記分析方法にしたがって操作し、その吸光度を測定した。つぎの図 4.2 は、その実験結果である。添加量 10~17 cc でほぼ一定な吸光を示すが、添加量 20 cc 以上となると白濁を生じこれによって吸光度も増大する。以上の結果よりアルミニン添加量は 15 cc と規定した。

#### (3) Be アルミニンの放置時間の検討

つぎに一定 Be (100 cc 中 0.04 mg) を前記分析方法にしたがって EDTA 試薬およびゼラチン溶液とアルミニン試薬を添加し、放置時間 10~140 分間ににおいて順次吸光度を測定しその変化をしらべた。図 4.3 はその実験結果を示すものである。(点線は Be を含まない Cu+アルミニン試薬のみの吸光度を示す)。図 4.3 に示すように 1 時間後にはほぼ一定の吸光度を示すが、EDTA 溶

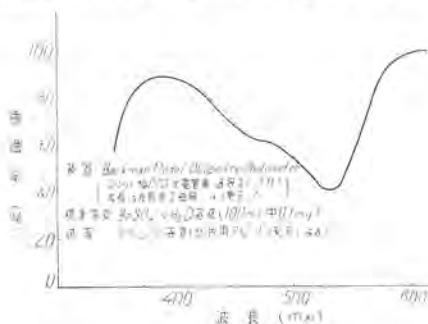


図 4.4 Be アルミニン溶液の吸収曲線  
Fig. 4.4 Be-aluminon solution absorption curve.

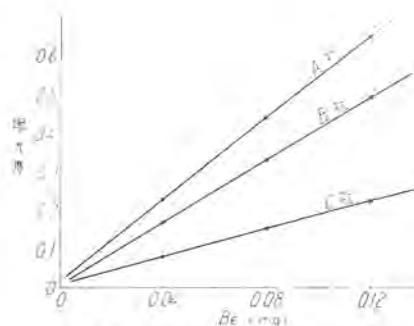


図 4.5 市販アルミニン試薬の比較

Fig. 4.5 Comparison of aluminon reagent on the market.  
液およびアルミニン溶液の添加などを正確にし、秒時計の使用により操作時間を正確に規定することにより、放置時間の相違 (20 分と 1 時間) による Be の定量値は統計的手法によって検定しても有意差は生じなかったので、分析操作時間の短縮などを考慮し放置時間は 20 分間と規定した。

#### (4) アルミニン発色時の温度 (室温) の影響

Be アルミニンの発色は (前記分析法参照) 室温で行うので、とくに温度 (室温) の変化が急な 9 月に実験したが、その結果は統計的手法 (線分法・メジアン法) によって検討しても Be の定量値は、温度の変化によってその有意差は認められなかった。

#### (5) Be アルミニン溶液の吸収曲線の測定

Be アルミニンを前記分析操作に準じて発色させ (100 cc 中 0.1 mg Be), 各波長によりその吸光度を測定し図 4.4 に示すような結果を得た。この結果より Be アルミニンの吸光特性は 520~540 m $\mu$  付近にあってその最大は 530 m $\mu$  付近であるが、測定には光電比色計付属のフィルタ波長 517 m $\mu$  を用いることとした。(このときの溶液の P.H. 5.5~5.6 を示す)

#### (6) 市販アルミニン試薬の比較検討

つぎに市販特級アルミニン試薬はメーカーによって、その純度が異なることが懸念されるので、東京化成、和光純薬、小宗化学などのアルミニンを用いて、前記分析法にしたがっておののおののアルミニンを用いて発色させ吸光度を測定してアルミニンの純度 (発色程度) を比較検討した。図 4.5 はその実験結果である。この結果では特級アルミニンであっても、はなはだしく発色程度は異なり市販の購入にあたっては、とくにメーカーの選定をし、さらに購入の都度純度 (発色) 試験を行う必要がある。

#### 4.3 本法に対する共存元素の影響

本法に対する共存元素の影響は換言すれば、その大部分は EDTA 試薬の隠蔽作用の大小であって、とくに Be-Cu 中の不純物として懸念される金属 Ni, Fe, Al, Cr, Si, Zn、および Mn などと当然含まれる Cu, Co などの Be 分析値に及ぼす影響を検討した。なおあわせて酒石酸アンモンを隠蔽剤として用いた結果についても報告する。

##### 共存元素として添加せしめた試薬

###### (i) Cu 標準溶液

電気銅 200 mg を HCl (1+1) 10 cc と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 cc を加えて溶解し正しく 500 cc とする。

###### (ii) Al<sup>+++</sup>

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O \cdot 0.4643 g$  を水で溶解して 500cc とし ( $1cc = 0.1 mg$ ) その中より 50cc を分取し正しく 500cc とする。 $(1cc = 0.01 mg Al)$

(iii)  $Fe^{+++}$

純鉄 500 mg を  $1+1 HCl$  10cc と  $H_2O_2$  5cc で溶解し、水で正しく 500cc とし ( $1cc = 1 mg$ ) その中より 5cc を分取し正しく 500cc とする ( $1cc = 0.01 mg$ )

(iv)  $Ni^{++}$

純ニッケル 500 mg を  $1+1 HCl$  10cc と  $H_2O_2$  5cc で溶解し、水で正しく 500cc とし ( $1cc = 1 mg$ ) その中より 5cc を分取し正しく 500cc とする。( $1cc = 0.01 mg$ )

(v)  $Co^{++}$

電解コバルト 500 mg を  $1+1 HCl$  10cc と  $H_2O_2$  5cc で溶解し水で正しく 500cc とし ( $1cc = 1 mg$ ) その中より 5cc を分取し正しく 500cc とする。( $1cc = 0.01 mg$ )

(vi)  $Zn^{++}$

電気亜鉛 1.3076g を  $1+1 HCl$  15cc に溶解し、水で正しく 1L とする。(0.02M)

(vii)  $Cr^{+++}$

金属クローム 500 mg を  $1+1 HCl$  10cc に溶解し正しく 500cc としこれより 5cc を分取し 500cc とする。( $1cc = 0.01 mg$ )

(viii)  $Sn^{++}$

リン青銅 PbM (Sn 7.82%, P 0.158%) 200 mg を  $1+1 HCl$  10cc と  $H_2O_2$  5cc で溶解し正しく水で 500cc とする。

(ix) Si

1% Si-Cu 500 mg を  $1+3 HCl$  15cc と  $H_2O_2$  10cc に溶解し正しく水で 500cc とする。

( $1cc = 0.01 mg Si$ )

(1) Cu の影響

Cu の影響について、Be (100cc 中 0.05 mg) 一定と EDTA 溶液おのの 2cc を加え Cu (試薬 i) をそれぞれに 4~16 mg を加え一定時間放置後前記分析方法に従って Be アルミニンの吸光度を測定し Cu による影響を調べた。図 4.6 はその結果を示すものである。この結果より EDTA 試薬 2cc によって Cu 8mg までは吸光度(Be 分析値)に影響はなかった。(前記分析方法に従つて試料を採取した場合は Cu 4mg, Be 0.08 mg が 2%

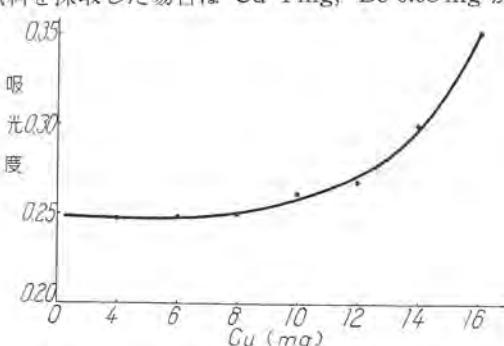


図 4.6 共存元素 Cu の吸光度に及ぼす影響  
Fig. 4.6 Effect of coexistent element Cu on extinction index.

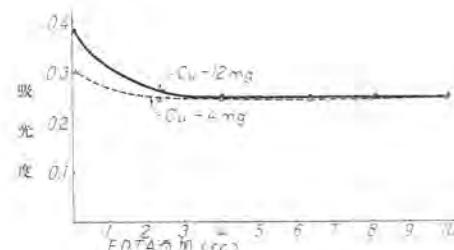


図 4.7 EDTA 添加量の検討

Fig. 4.7 Examination of the EDTA addition.

表 4.1 共存元素の影響

添加元素 添加量 (mg)	吸光度 (-log T) Be 一定 0.05 mg				
	Al	Fe	Ni	Co	Si
0	0.248	0.250	0.253	0.250	0.250
0.02	0.250	0.250	0.255	0.251	0.251
0.04	0.250	0.250	0.253	0.255	0.250
0.06	0.244	0.249	0.255	0.251	0.250
0.08	0.250	0.250	0.255	0.255	0.251
0.10	0.250	0.250	0.258	0.253	0.251

Be-Cu に相当する) つぎに EDTA 2cc で影響を示さない 4mg の Cu と EDTA 2cc では影響する(吸光度の増大する) 12mg の Cu を用いて、これをおののおの一定 Be (100cc 中 0.05 mg) 中に加えそれぞれに、EDTA 試薬を順次 1~10cc まで添加してその吸光度を測定した。図 4.7 はその実験結果である。この結果より Cu の影響は上に記したように Cu 8mg までは 2cc の EDTA 試薬によって隠蔽することができ、それ以上になんでも(たとえば 12mg の Cu でも) EDTA 試薬を増加することによって Cu の影響はとりのぞくことができる。

(2) Al, Fe, Ni, Co, Si 等各元素の定量値に及ぼす影響

Be の一定量 (100cc 中 0.05 mg) それぞれ Cu 4mg を加えこれに Al (試薬 ii), Fe (試薬 iii), Ni (試薬 iv), Co (試薬 v), Si (試薬 viii) をそれぞれに 0.02~0.1mg までを単独に加えて、前記分析法に従つて一定時間放置後その吸光度を測定し、Al, Fe, Ni, Co, Si などによる Be アルミニンの発色に及ぼす影響を調べた。この結果を表 4.1 に示す。表 4.1 の実験結果より Al, Fe, Ni, Co, Si などはそれぞれ単独の場合は 0.1mg 程度 (Be~Cu 中の Be 2% の場合上記添加した元素は 4% に相当) までは影響を示さない。

(3) Zn, Mn, Sn, Cr の影響

上と同様な実験方法によって、一定の Be (0.05 mg) にそれぞれ単独に加えてその吸光度を測定し、Zn, Mn, Sn, Cr などによる影響をしらべたが、これらの各元素とも 0.1mg 程度まではほとんど Be アルミニンの発色に及ぼす影響はみられない。

(4) 隠蔽剤として酒石酸アンモンを用いた場合

Be の比色法 (アルミニン法) には主として EDTA 試薬を隠蔽剤として共存元素の影響をなくしているが、新たに酒石酸アンモンも EDTA 同様に隠蔽剤として用いることができるこことを発見した。つぎに基盤実験として Fe, Co, Al の各元素を単独に一定の Be 0.05 mg (Cu 4mg を加えた) に加え、これに酒石酸アンモン 50% 5cc

表 4.2 酒石酸アソモン遮蔽による共存元素の影響

添加元素 添加量 (mg)	吸光度 (-log T) Be 一定 0.05 mg		
	Fe	Co	Al
0	0.270	0.300	0.296
0.02	0.269	0.298	0.299
0.04	0.269	0.299	0.298
0.06	0.270	0.295	0.300
0.08	0.270	0.299	0.299
0.10	0.270	0.299	0.299
0.15	0.269	0.298	0.300

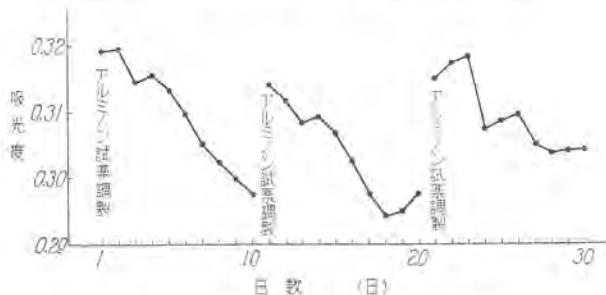


図 4.8 アルミニン試薬による吸光度の変化

Fig. 4.8 Change of extinction index depending on aluminon reagent.

を加えて、前記分析法に従って一定時間放置後、その吸光度を測定し Be アルミニンの発色に及ぼす影響を調べた。その結果を表 4.2 に示す。この結果より Fe, Co, Al, および Cu 等は、酒石酸アソモンによっても EDTA 同様に遮蔽しうることを見出した。

##### (5) 検量線について

比色分析の精度の保持については検量線が安定であつて、かつ再現性が良好であることがとくに重要な要素である。アルミニン法の場合はアルミニン試薬自身の不安定によってその発色（吸光度）はつねに移動し、同一試料においても時間の経過とともに変動して一定な吸光度を得ることがほとんどできない。このことは本法の致命的な欠陥であるが、定量の都度基準となる試料を定め、または高純な  $\text{BeSO}_4$ などを平行して発色操作を行い、吸光度を測定しこれによって検量線を作成し同時に測定した試料の Be を定量すれば、はんざつな重量法におとらない十分な再現性を持った結果を得ることができる。つきに同一試料 ( $n=3$ ) を前記分析方法に従って Be アルミニンの吸光度を測定した。その結果を図 4.8 に示す。図 4.8 のように吸光度は、日時の経過とともに明らかに変動してこの最大と最少を  $\text{Be}\%$  に変換すると、1.80% の Be-Cu で約 0.3% 程度の変化となってあらわれる。つきにこの試料を定量の都度標準となるべき試料または  $\text{BeSO}_4$  などによって検量線を作成し Be を定量した結果は  $\bar{x} 1.74\%$  で標準偏差 0.018% であって他のいずれの定量法と比較してもおとらない十分な再現精度を示した。つきに  $\text{BeSO}_4$  (試薬 vii) 標準溶液を Cu 標準溶液 (試薬 viii) の一定量 (4 mg) に 0.02~0.18 mg をそれぞれ添加し前記分析方法に従って一定時間放置後 Be アルミニンの吸光度を測定し、図 4.9 に示す Be の添加量と Be アルミニンの示す吸光度との関係直線を得た。この結果より本法に従えば、Be 0.03 mg (100 cc 中) より 0.18 mg (100 cc 中) 程度までは、これによって定量可能なほど

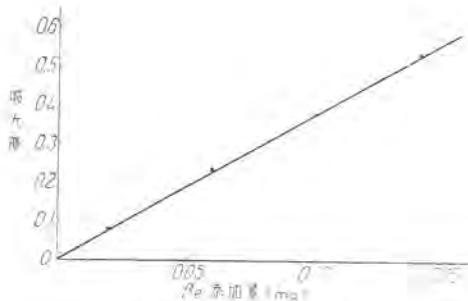


図 4.9 検量線

Fig. 4.9 Calibration curve.

##### 表 5.1 重量法と比色法の比較

オキシン BeO 法	重 量 法		比 色 法 アルミニン法
	EDTA BeO 法	アルミニン法	
1.78	1.90	1.78	
1.76	1.93	1.77	
1.76	1.89	1.78	
1.81	1.89	1.78	
1.80	1.81	1.79	
1.78	1.86	1.77	
1.76	1.88	1.78	

Beer の法則に従った直線を得た。ただし測定時の機器の精度などから考慮して標準  $\text{BeSO}_4$  または標準試料の Be を 0.04~0.08 mg となるよう分取し、検量線を作成し対称試料もこれに準じて (Be 含有量を 0.04~0.08 mg 程度となるように) 秤量または分取して定量することとした。

##### 5. 各種分析法による比較

実際の Be-Cu (25 Alloy 0.5 mm 板) について重量法のオキシン BeO 法および EDTA BeO 法と比色法による比較定量実験を行った。この結果を表 5.1 に示す。この結果は EDTA BeO 法はやや高目の結果であるが、標準的な定量法のオキシン BeO 法と比色法の両者はよく一致した結果を示す。この実験に要した操作時間はオキシン BeO 法は 7 試料で 36 時間、EDTA BeO 法は 28 時間、比色法は 42 分間で迅速分析法としての価値を十分示した。

##### 6. む す び

Be-Cu 中の Be の生産工場における簡易な新しい迅速分析法を Be アルミニンの比色法によって確立し、重量法に比べてすぐれている結果を得た。すなわちこの方法によれば Be-Cu として一般的な共存元素 Si, Fe, Ni, Al と当然含まれる Cu, Co およびまれに含まれることの予想される Zn, Cr, Mn, Sn などの影響をのぞき、確実に定量することができ、また分析所要時間においても重量分析法の 11 時間以上、容量分析法の 4 時間に比してこの方法では 35 分以内で定量可能であって、しかも標準的な定量法（重量法）と比較してもおとらない精度で定量することができる。Be-Cu の需要の増大とともに必然的に分析法の迅速化は促進される今日、この報告がこれら関係者に幾分でも参考となることができれば幸甚である。終りにこの研究に関しては終始ご指導をいただいた尾島工場長、研究所石橋研究員、ならびに稻葉検査係長、実験にご協力いただいた峯崎技手、石間俱江氏に厚くお礼を申しあげる。

# 自記熱膨張計

研究所 福家章\*

## Self-Registering Dilatometers

Engineering Laboratory Akira FUKE

In the measurement of thermal expansion various self-registering methods have been developed to save the labor and time and also to eliminate the personal errors. Of them the one developed by Mitsubishi is applied wire strain-gages, with improvement in the construction to the extent not to be far apart from the conventional one basing on the old practice. Then, it can be handled almost the same. The device provided is to convert the dilatation and temperature to voltages, feeding them separately to a self-registering part to draw a dilation-temperature curve, in which 250 mm of Y-axis is equivalent to 1 mm dilatation at the lowest and 250 mm of X-axis to 1,000 deg. C in ordinary use.

### 1. まえがき

熱膨張の測定にはその性質上相当の長時間を要するから、人力によってこれを点測定するには多大の労力を費さなければならない。装置を自動化して作業者の拘束時間と労力を軽減することは現今の課題である。

自動化の一方式として抵抗線ひずみ計を使用した自記方式のものを開発した。これは従来のものを基礎として構造的にあまりかけ離れない程度の改良を施し、したがって従来とほとんど同様な取扱いができる。鏡コロ式の機械的差動方式を電気的差動方式に変えて出力を任意に拡大増幅すること、および機械的精度や振動その他の外因条件にあまり敏感でないことなどをねらいとした。

### 2. 測定原理

試料の膨張により板ばねをたわませる。この板ばねの表裏には抵抗線ひずみゲージを貼付してあるから、板ばねがたわめばひずみゲージの抵抗が変化し、これは容易に電圧変化として取り出すことができる。また一方、試料の温度は熱電対により熱起電力として取り出すことが

できる。これらの電圧を増幅または分圧して自記装置を作動させるようにしたものである。

なお、試料の膨張は標準の石英棒との差として表わされるが、これは4枚のひずみゲージから成るブリッジ回路により電気的に差引きされる。

### 3. 測定回路の概要

測定回路の概要是図3.1のとおりである。4枚のひずみゲージ  $R_1, R_2, R_3, R_4$  はブリッジを形成し、 $R_1, R_2$  は試料側の板ばねの引張側と圧縮側、 $R_3, R_4$  は標準石英側の板ばねの引張側と圧縮側に貼付されたものである。いずれも約  $120\Omega$  の抵抗のものである。

いま、両板ばねがたわんだとすれば、 $R_1$  は  $120\Omega + \Delta R_1$  に増加し、 $R_2$  は  $120\Omega - \Delta R_1$  に減少する。また  $R_3$  は  $120\Omega + \Delta R_2$  に増加し、 $R_4$  は  $120\Omega - \Delta R_2$  に減少する。図3.2を参照して、このときの  $+Y, -Y$  端の電位差、 $E_g$  を求めると式(1)のようになる。

$$E_g = \frac{E_V \cdot \Delta R_1 - \Delta R_2}{2R} \frac{R/R_g + 1}{R_g} \quad (1)$$

したがって、取り出しうる電位差  $E_g$  は試料と標準石英との膨張差に相当する ( $\Delta R_1 - \Delta R_2$ ) に比例する。また、電源電圧  $E_V$  もに比例するから、これによって感度を変えることができる。 $R_{V1}$  はこの電源電圧調整抵抗である。

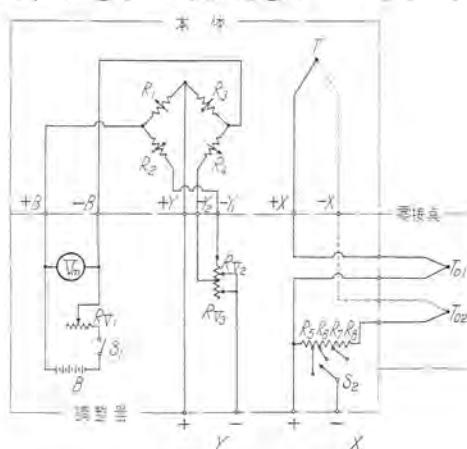


図 3.1 測定回路概要

Fig. 3.1 Outline of measuring circuit.

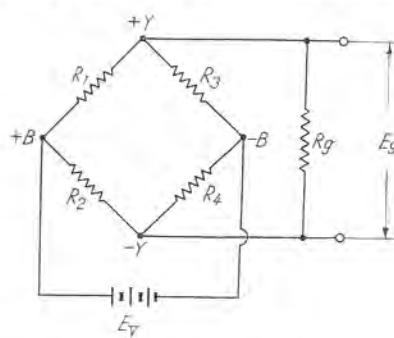


図 3.2 ブリッジ回路

Fig. 3.2 Bridge circuit.

$R_{V_1}, R_{V_2}$  はブリッジの零点調整である。 $T$  は熱電対の高温接点で、 $T_{01}, T_{02}$  は零接点である。 $R_5, R_6, R_7, R_8$  はディバイダ抵抗で、切替スイッチ  $S_2$  によって 3 組の範囲に熱起電力を、したがって  $X$  感度を切替えることができる。

± $X$  および ± $Y$  端子は  $XY$  レコーダへの投入端子である。使用の  $XY$  レコーダは  $Y$  軸入力 4 mV,  $X$  軸入力 10 mV で、いずれも全尺 250 mm のものである。

#### 4. 構造および機能

装置はこれを大別して本体、調整器、および自記装置とする。本体には加熱炉制御用抵抗器と真空ポンプが、調整器には零接点魔法瓶が付属する。



図 4.1 装置配置図

Fig. 4.1 Arrangement of apparatus.



図 4.2 装置外観

Fig. 4.2 Outside view of apparatus.

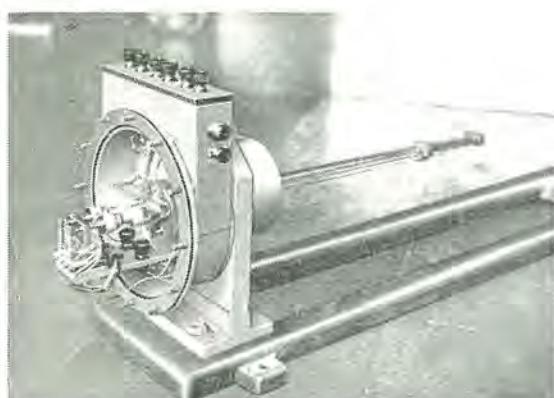


図 4.3 測定部

Fig. 4.3 Measuring part.

それらの配置は大体図 4.1 のとおりである。実物は図 4.2 を示す。ただし、抵抗器と真空ポンプは実験台下に設置しているので出ていない。

#### 4.1 本体

本体は枠部、膨張部、測定部、および加熱部からなる。加熱部を除いた本体構造概要は図 4.3 に示すとおりである。

##### (1) 加熱部

加熱部は環状電気炉と制御装置からなる。炉は従来のものをそのまま流用する。制御装置は従来の摺動抵抗器をそのまま使用しても良いが、この装置の目的からいえば自動温度調整器を使用して一定の加熱または冷却速度に自動制御することが望ましい。なお最高使用限は 1,000 °C とする。

700 W の環状電気炉を使用し、10A, 90 Ω の枠形抵抗器を使用した加熱および冷却特性の一例は図 4.4 のとおりである。

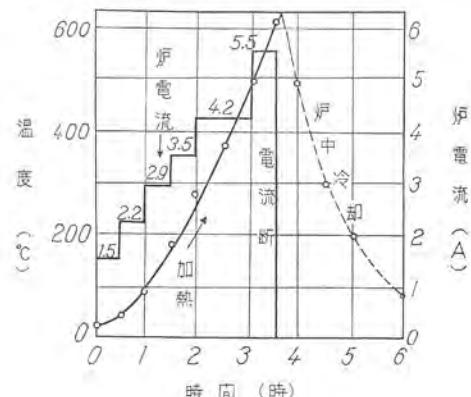


図 4.4 炉電流と温度上昇および冷却の一例

Fig. 4.4 An example of relation between furnace current and temperature rise or drop.

##### (2) 枠部

枠部はベースと取付枠からなる。前者にはレールがあり、その上に電気炉が載せられる。後者には石英保護管 ( $30\phi \times 38\phi \times 430$ )、測定部部品、および真空密封筒が取付けられる。石英保護管は膨張部をおおい、2 個のシリコンゴム  $O$ -リングによって取付枠に密封固定される。試料取付の際はこれを着脱する。 $O$ -リング取付部の外周は水套になっていて、ゴム材質を加熱から保護する。(図 4.5 参照) 真空密封筒は測定部を密封し、一端は真空ポンプに連絡している。真空ポンプは在来品でよい。

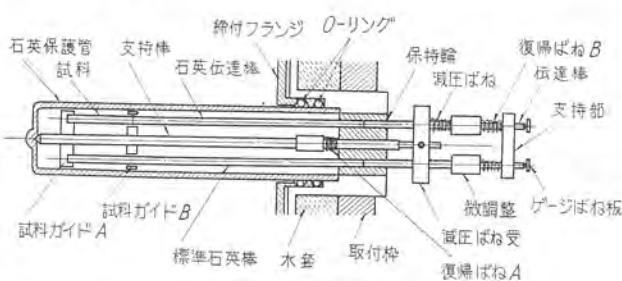


図 4.5 本体主要部概要

Fig. 4.5 Construction of main part of body.

### (3) 膨張部

膨張部は、図4.5を参照して、支持棒、試料ガイド(いずれも不鏽鋼)、石英棒(標準石英棒および石英伝達棒)、および試料(5φ×100)からなる。支持棒の先端は45度の円錐状で石英保護管の底中央と摺り合せして接触させる。また、他端は保持輪に滑合し、復帰ばねAを介して石英保護管底に向って圧し付けられる。復帰ばねAの主なる作用は冷却のとき、支持棒がつねに管底に向って収縮するよう方向づけるものである。

### (4) 測定部

測定部は伝達棒、ゲージばね板、支持部、減圧部、および熱電対による(図4.5参照)。伝達棒はその中央部に微調整をもち、保持輪と支持部に支えられる。復帰ばねBにより一端は石英棒に押しつけられ、他端はゲージばね板に接触している。その微調整によりゲージばね板の初たわみを調整する。これが測定初圧に相当する。復帰ばねBの作用は冷却に際して、石英棒(あるいは石英棒と試料)と伝達棒とが分離しないようにすることである。ゲージばね板は支持部に一端を固定された片持の板ね2個となり、一つはそのたわみ端が試料側の伝達棒端に接し、他の一つは標準石英側の伝達棒端に接する。それらの表裏にはひずみゲージ $R_1, R_2$ 、および $R_3, R_4$ が貼付されている。その寸法形状は図4.6のとおりである。

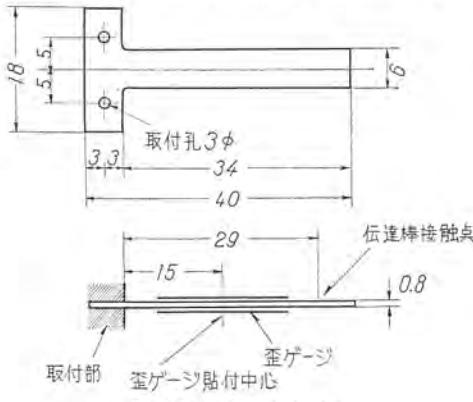


Fig. 4.6 Gage spring piece.

いま、伝達棒接觸点の取付基部よりの距離を $l$ 、その点のたわみを $\delta$ 、このたわみに対する反力を $P$ 、ひずみゲージ貼付中心の取付基部よりの距離を $x$ 、その点における表皮ひずみを $\varepsilon_x$ 、ばね板の巾を $b$ 、厚さを $t$ 、弾性係数を $E$ 、基部における最大応力を $\sigma_{\max}$ とすれば、式(2)の関係が与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\max} &= \frac{3}{2} \cdot \frac{Et}{l^2} \delta \\ P &= \frac{Ebt^3}{4l^3} \delta \\ \varepsilon_x &= \frac{3}{2} \cdot \frac{t(l-x)}{l^3} \delta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式(2)における $\sigma_{\max}, P, \varepsilon_x$ はそれぞればね板の弾性限、試料の測定圧、ひずみゲージの使用限から制約を受ける。 $\delta$ を0~1.5 mmの範囲で使用するとして、 $\varepsilon_x$ を0~

0.0015、 $\sigma_{\max}$ を0~20 kg/mm<sup>2</sup>でおさえると、図4.6の寸法が与えられ、式(2)にこれらの値を代入すれば式(3)が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\max} &= 14.3\delta \text{ kg/mm}^2 \\ P &= 315\delta \text{ gr.} \\ \varepsilon_x &= 7\delta \times 10^{-4} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

測定圧 $P$ が相当高くなるが、これは別に減圧措置を考える。

つぎに、ゲージばね板のたわみ $\delta$ 、測定回路の出力、および膨張との関係を述べる。

式(1)はつぎのように書き換えられる。

$$\left. \begin{aligned} E_g &= E_V(\gamma_1\delta_1 - \gamma_2\delta_2) = E_{g1} - E_{g2} \\ \text{ただし. } E_{g1} &= E_V\gamma_1\delta_1 \\ E_{g2} &= E_V\gamma_2\delta_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\gamma$ は“電気出力係数”と仮称することにするが、 $\gamma = mn\beta$ で与えられるものである。 $m$ は“ゲージ係数”(gage factor)と呼ばれるもので、ゲージ固有のものである。ここでは $m=2$ のものを使用した。 $n$ は $\varepsilon_x$ と $\delta$ の間の比例定数である。 $\beta$ は回路定数で、 $\beta = \frac{1}{2(R/R_g + 1)}$ で与えられる。 $m$ と $n$ 、したがって $\gamma$ は試料側と標準側とで同一に選んであるが、製作誤差があるので $\gamma_1, \gamma_2$ とおいて区別する。 $E_{g1}$ と $E_{g2}$ とは単独で作動させた場合の $E_g$ に相当し、同時作動の場合の $E_g$ は両者の差を示す。 $\delta_1$ と $\delta_2$ はそれぞれ試料側および標準側の全膨張に相当し、次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \delta_1 &= \int_0^{r'} (\alpha l_1 + \alpha_s l_0) dT + \int_0^{r'} \alpha_q l_2 dT \\ \delta_2 &= \int_0^{r'} (\alpha_q l_1 + \alpha_s l_0) dT + \int_0^{r'} \alpha_q l_2 dT \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで、 $\alpha$ は試料の膨張係数、 $\alpha_q$ は標準石英棒、(または伝達石英棒)の膨張係数、 $\alpha_s$ は支持棒(SEC7)の膨張係数である。また、 $l_1$ は試料の長さ(100 mm)で、 $l_0$ は試料ガイドAから先の支持棒長さである。 $T'$ は伝達石英棒の試料温度 $T$ における平均温度である。

式(4)、(5)を組合せば

$$\alpha - \alpha_q = \frac{dE_g/dT + dE_{qs}/dT \cdot \left(1 - \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)}{E_V\gamma_1 l_1} \quad (6)$$

電気出力 $E_g$ を自記座標(Y軸)長さ $S$ で置き替えると式(6)はつぎのようになる。

$$\alpha - \alpha_q = \frac{ds/dT + ds_2/dT \left(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right)}{E_V\Gamma_1 l_1} \quad (7)$$

$\Gamma$ は $\gamma$ に相当するもので“自記出力係数”と仮称することにする。 $ds/dT$ は自記曲線の温度 $T$ における傾斜で、 $ds_2/dT$ は標準側単独の膨張曲線の温度 $T$ における傾斜である。一定の $E_V, l_1$ に対しては、 $\Gamma_1, \Gamma_2$ および $ds_2/dT$ の値を較正しておけば、任意の試料の標準石英との膨張係数示差は $ds/dT$ を実測することで式(7)より求めることができる。

減圧部は減圧ばねと減圧ばね受とからなる。ばね受は支持棒端に取付けられており、支持棒と試料との膨張差



図 4.7 膨脹部断面

Fig. 4.7 A section of expansion part.

クロメル熱電対を使用する。その特性は大略つきの形で表わされる。

$$E_t = 0.04T_{(mV)} \dots \dots \dots \quad (8)$$

$E_t$  は熱起電力で、 $T$  は試料の平均温度である。熱電対の取付位置は測定部より保持輪を通り、支持棒と平行に、その下方、図 4.7 に示されるような位置である。その接点位置は試料と炉の関係位置（試料の中心と炉の中心とが一致するように置く）、炉の温度分布、装置の熱容量などにより異なるが、試料の平均温度を忠実に示す位置でなければならない。

測定部内の回路配線は図 3.1 および図 4.3 を参照されたい。

#### 4.2 調整器

調整器は本体から取り出したひずみゲージブリッジの電位差  $E_g$ 、および、熱起電力  $E_t$  を自記装置に投入するまでの中継である（図 3.1 参照）。

熱起電力（X軸）調整用としては測定範囲切替スイッチ  $S_1$  があり、X軸の全尺 250 mm がそれぞれ約 2,000°C、1,000°C、500°C に相当するよう三段に切替えることができる。なお、途中回路には零接点が付属している。

膨脹感度（Y軸）調整用としてはブリッジの零調整抵抗  $R_{V_1}$ 、 $R_{V_2}$  と電源電圧調整抵抗  $R_{V_3}$  がある。電圧計  $V_m$  を見て  $R_{V_1}$  を調整して所望の電源電圧  $E_V$  を与える。電源として乾電池、1.5V × 5 が付属する。

#### 4.3 自記装置

自記装置は市販品より適当なものを選択すれば良い。ここで使用したものは、全尺 250 mm に対する入力電圧、X軸 10 mV、Y軸 4 mV のものである。感度向上のため高インピーダンスのものが要求せられる。

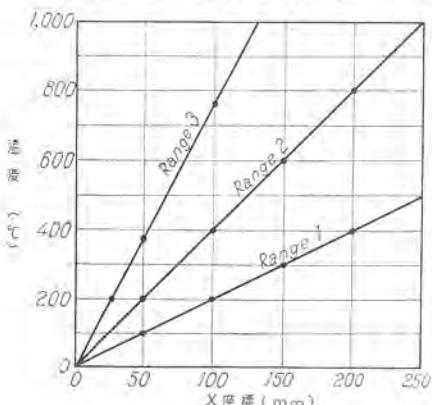


図 5.1 溫度と X 座標との関係

Fig. 5.1 Relations between temperatures and abscissas of recorder.

を減圧ばねのたわみにおきかえ、これによってゲージばね、および復帰ばねによる力の一部を負担する。支持棒は、そのため比較的大きな膨張係数の不鏽鋼 ( $\alpha = 17 \times 10^{-6}$ ) を使用した。適当な強さの減圧ばねを使用すれば、測定圧を適当な範囲、たとえば、50~200 g に限定することも可能である。

温度測定にはアルメル・

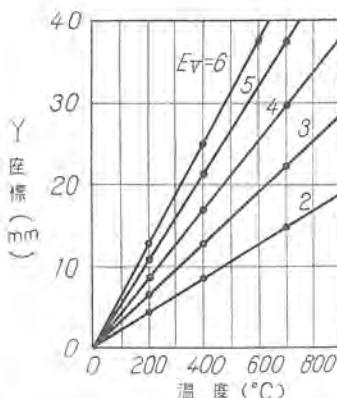


図 5.2 標準石英側の膨脹曲線

Fig. 5.2 Expansion curve on the side of standard quality.

$\Gamma_1$  および  $\Gamma_2$  は式 (4) と類似に次式で与えられる。

$$\begin{aligned} S_1 &= \Gamma_1 E_V \delta_1 \\ S_2 &= \Gamma_2 E_V \delta_2 \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

$\Gamma$  は  $\gamma$  相当値で、 $E_V$  に無関係であるから任意の  $E_V$  につき、 $S$  と  $\delta$  の関係をプロットすれば  $\Gamma$  が求められる。

較正結果はつぎのようになった。

$$\Gamma_1 = 42.65$$

$$\Gamma_2 = 45.18$$

#### (2) $ds_g/dT$ の値

標準石英側だけの温度・Y座標関係を求めるとき、図 5.2 のようになる。いずれの電源電圧  $E_V$  に対してもほぼ直線関係を示している。したがって、任意の  $E_V$  に対してはただ一つの  $ds_g/dT$  の値が存在する。その結果は表 5.1 に含まれる。

表 5.1 はこれらの諸定数を整理したものである。

表 5.1 膨脹測定定数

$\Gamma_1 = 42.65, \Gamma_2 = 45.18, (1 - \Gamma_1/\Gamma_2) : 0.056, L_1 : 100$			
$E_V$	$E_V \Gamma_1 L_1$	$ds_g/dT$	$\frac{ds_g}{dT} (1 - \Gamma_1/\Gamma_2)$
6V	$2.55 \times 10^4$ mm	$642.8 \times 10^{-4}$ mm/ <sup>o</sup> C	$36 \times 10^{-4}$ mm/ <sup>o</sup> C
5V	2.133 "	535.71 "	30 "
4V	1.706 "	428.57 "	24 "
3V	1.280 "	321.43 "	18 "
2V	0.853 "	214.29 "	12 "

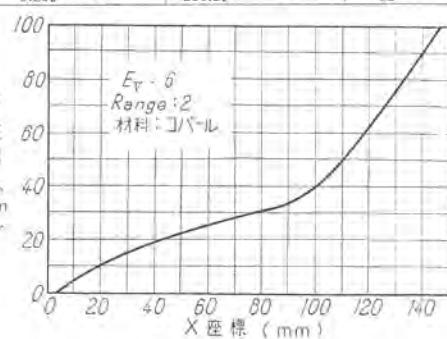


図 6.1 実測例

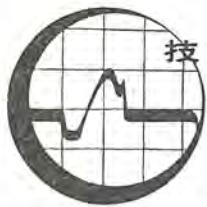
Fig. 6.1 A measuring example.

#### 6. 実測例

図 6.1 は実測例である。図 5.1 の較正曲線を使用して X 座標を温度になおし、任意の温度におけるその曲線の傾斜  $ds/dT$  を測定すれば、式 (7) および表 5.1 を参照してその温度の膨脹係数 ( $\alpha - \alpha_0$ ) を求めることができる。

#### 7. むすび

この装置はまだ改良の余地はあるにしても、一応初期の目的を達し、人員の労力と時間を軽減することができた。その精度は従来のものと同等であるが、より高い再現性を示している。



## 発電機と励磁機 (6)

## — 励 磁 機 —

## 1. 各種励磁機の概要

直結励磁機および直結減速励磁機 (Gear-driven Exciter)

## (1) 直結励磁機

可撓継手または固定継手を介して、発電機軸から駆動される励磁機である。

この励磁機は、高速のため、容量が増大するにしたがい、整流・整流子の製作および保守が急速に困難となり、比較的小容量で経済的に採用できる最大容量に達する。その容量は、現在のところ、2極 60(50) サイクル発電機用では、一応、350(400)kW と考えるが、技術の進歩とともに増大すべきものである。すでに、530 kW 3,000 rpm のものが製作され、良好な運転成績をあげていることが報告されている。

## (2) 直結減速励磁機

減速歯車を介して、発電機軸から駆動される励磁機であり、所要容量が、直結形のものの最大容量を超過するときに採用する。

この励磁機は、減速比を適当に選択し、容量に最適の速度で運転できる利点を有するが、歯車と発電機軸との連結部は、振動の伝達を抑止する構造とするを要する。

図1は、直結減速励磁機の一例を示す。

## 電動励磁機

誘導電動機で駆動される励磁機であり、あらゆる容量のものに採用する。

この励磁機では、機械の諸常数を、

- 電動機の最大回転力を定格回転力の 500% 以上

- セットの慣性常数、すなわち、定格回転におけるセットの回転エネルギー (kW·sec) と励磁機の定格出力 (kW) との比を 5 (sec) 以上

- 電動機への供給電圧が、定格電圧の 70% ときの速度での速応度および頂上電圧が、それぞれ、0.5 および 120% 以上とする。

かくすることにより、この励磁機は、

- 電動機への持続供給電圧が、定格電圧の 70% であっても、規定の速応度および頂上電圧を保有し、
- 2 秒にわたる電動機電源の切替えにおいて、その全期間、発電機の全負荷界磁電流を供給でき、切替後の電動機への新供給電圧が、定格電圧の 70% でも停止せず、
- 発電機昇圧電力変圧器の高圧端子における 15 サイクル間の三相短絡に対し、規定の速応度で、規定の頂上電圧を供給でき、しかも、その短絡に引き続き、電動機への供給電圧が定格電圧の 70% でも、規定の速度まで回復し、実用上、必要にして十分な性能を保有する。

図2は、電動励磁機の一例を示す。

## 各種励磁機の比較

表1は、各種励磁機間の比較を示す。

## 2. 予備励磁機

## 予備励磁機を必要とする理由

最近の励磁機は、きわめて信頼性が高く、長期にわたる連続運転に耐えるものとなっているが、なお、ときには、不測の事故が発生し、電力の円滑な供給を阻害することもあるであろう。

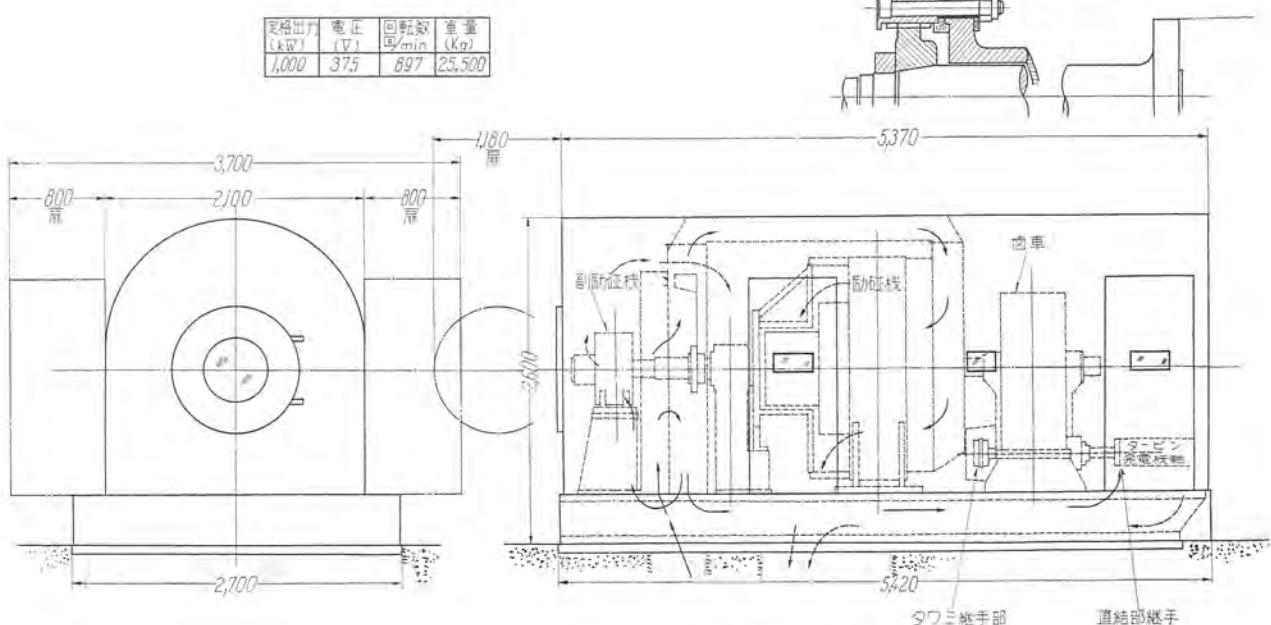
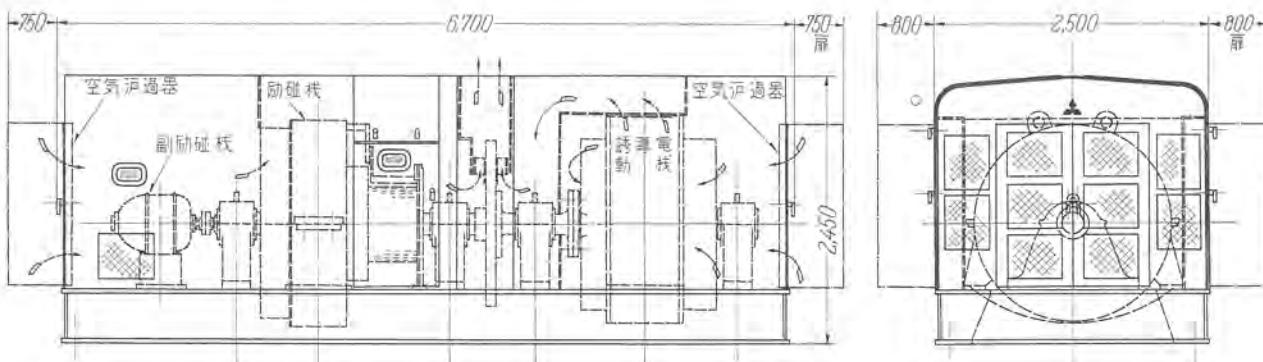


図1 直結減速励磁機外形図

## 技術解説



	定格出力	電圧(V)	回転数(rpm)	全重量(kg)
励磁機	1,000 kW	375		
副励磁機	6 kW	250	885	
電動機	1,450 HP	3,300 60 c/s		33,000

図2 電動励磁機外形図

表1 各種励磁機の比較

直結励磁機(2極機用)		電動励磁機	直結減速励磁機
容量制限		制限なし	直結励磁機の容量制限を超過するもの
速度		制限なし	励磁機定格に最適の速度を選び得る。
各励磁機間に優劣なし			
価格	同一容量のもの比較	価格	価格
高		高	やや安い
低		低	高い
床面積		やや低い	やや高い
保守		保守	保守
予備電動励磁機のないとき		点検に便利で専門性の良好な処に、広大な床面を必要とする(図1参照)が、場所の選定には、自由度が大きい。	電動発電機に比し、狭少(図1参照)で、発電機回転子の分解、組立のために準備してある床面に設備され、特別に、床面を必要としない。
保守	予備電動励磁機のあるとき	1. 刷子の磨耗大、しばしばブラシの換装をする。 2. ときおり、整流子面の調整を必要とする。 3. ブラシの換装および整流子面の調整にはやや熟練を要する。 4. 可搬手使用のものでは、その保守を要する。  発電機が静止しないかぎり静止しないので、保守上の制限を受ける。	低速のものは、励磁機の保守は容易であるが、誘導電動機およびそれに付属の管制装置の保守を要する。
		やや容易	容易
騒音および振動		予備電動励磁機への切替えにより、常用のものを自由に静止できるので保守上便利である。	発電機が静止しないかぎり、静止しないので、保守上の制限を受ける。
ブレーキングおよびブレーキング		低速のものは、騒音が小さく軽度の振動も、整流に顕著な悪影響も及ぼす。	減速歯車の騒音あり、減速歯車を介して伝達される振動に注意を要する。
不 便		便利	不便

一般に、ある機器に、不測の事故が発生しても、その機器を、ただちに、予備機器に切替えうるならば、運転の安全性は、向上するが、かかる方針を全面的に採用すれば、建設費は増大し、不経済的となる。しかし、発電系統の全建設費に比べれば、ごく些細な価格の機器であるにかかわらず、その機器の故障がただちに、発電の中止にまで発展するような重要機器に対しては、その機器の不測の事故に対処し、運転を継続できるよう装備しておくことが、全般的に考えて、経済的となるであろう。

かかる観点より考察し、励磁機には、予備が必要であり、建設費の高額な新鋭発電所であればあるほど、また、電力需給状態が逼迫していればいるほど、ますます必要である。

### 予備励磁機の推奨基準

#### (1) 直結励磁機

少なくとも、予備電機子の装備を推奨する。また、2台以上の発電機を装備する新鋭発電所では、予備電動励磁機の装備を推奨する。

(2) 直結減速励磁機または電動励磁機(大容量発電機用)予備電動励磁機の装備を推奨する。

### 3. 各励磁機(常用)の推奨基準

下記のごとく推奨する。

#### (1) 直結励磁機

容量が、350 kW(60サイクル発電機用)または400 kW(50サイクル用)以下のとき。

#### (2) 直結減速励磁機

容量が、350 kWまたは400 kWを超過し、予備電動励磁機がないか、または、常用電動励磁機の装備に適する床面を得ることが、きわめて困難なとき。

#### (3) 電動励磁機

容量が、350 kWまたは400 kWを超過し、予備電動励磁機があり、常用電動励磁機の装備に適する床面が、比較的容易に得られるとき。

(長崎製作所 万谷 広・神浦秀太郎)

## 技術角解説

### —その他—

タービン発電機は単機容量が大きいことが特長であるが、2極3,600 rpm 機を例にとれば、大略 40,000 kW までは空気冷却式で製作可能である。

これ以上の容量になると効率の点で好ましくなく水素冷却式が採用される。なお容量が増すと水素を冷却媒体に用いることは同一でも、発熱導体を直接に、またはほとんど直接に冷却する内部冷却形で発電機を製作する。

この理由は、機械の大きさを小さくすることができるので、普通構造形では製作できない大きさの発電機をも製作できるからである。内部冷却機の特長を列記すればつぎのようである。

- (1) 回転子が小形軽量になり軸材の信頼性が改善できる。
- (2) 発電機が小形軽量になるので発電機基礎、つり上用クレーンの費用が減る。
- (3) 運転信頼性は普通構造機とまったく同一である。
- (4) 回転子引抜き長さが減る。

(5) 効率がよくなる。

(6) リアクタンスが大きくなるので遮断器が小形ですむ。また固定子コイルにかかる応力が軽減される。

要するに大形発電機を内部冷却式で製作するのは世界の趨勢である。

普通構造形と変わること点は発電機内ガス圧を 45 psig にあげること、固定子コイル、回転子コイル(図1、図2参照)の構造をかえたこと、のみである。

ただしガス圧が高いので密封油の制御に今までの真空処理式を用いるとガス消費量がガス圧の上昇につれて大きくなるので、この欠点をさけるため複流式を採用する。この方式はガス消費量が機内ガス圧に無関係のみならず、密封隙間を大きくできるので運転に対する信頼性が大きいという特長をもつ。原理は密封油を介して機内に侵入する空気量を少なくする目的で考えられたもので、密封部に行く密封油の回路を空気側と、水素側に別々に分け、空気側に出た油は、ふたたび空気側を密封し、水素側に流れ出た油は、ふたたび水素側を密封するよう、密封部でたがいに混り合うことの少ないようにしたのである。また真空処理装置がない。

当社では、あらゆる形式のタービン発電機を製作するが、表1、表2、表3にそれぞれの発電機の外形寸法、重量の概略値を示す。この表は発電所を新設、または増設するさいの計画の基本となり、これによって基礎、建屋、クレーンなどの概略が立案できる。なお発電所のタービン室機器での最大重量物は、発電機の固定子であることに注意されたい。

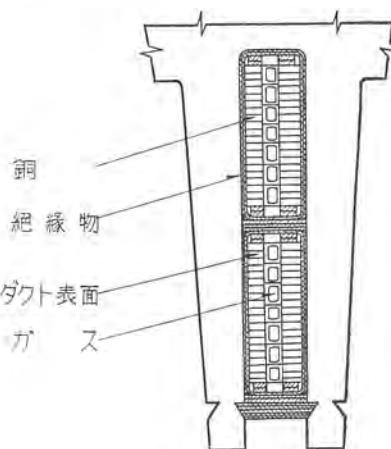


図1 内部冷却固定子コイル

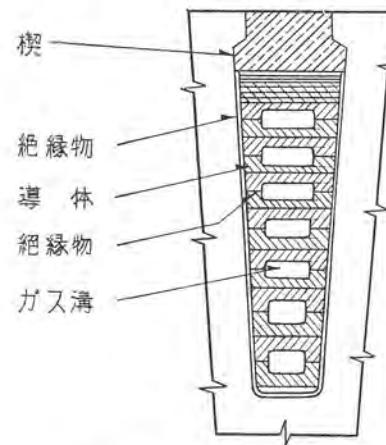


図2 内部冷却回転子コイル

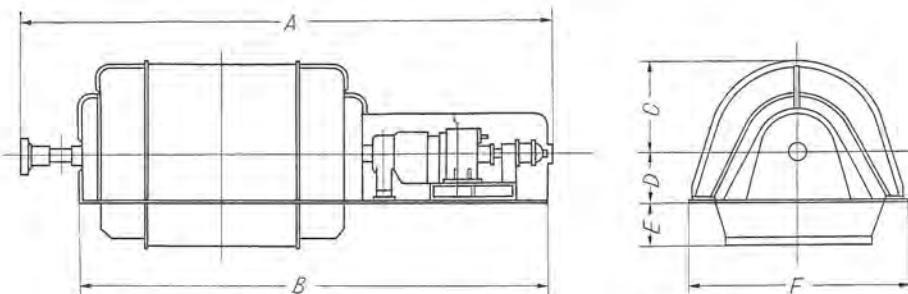
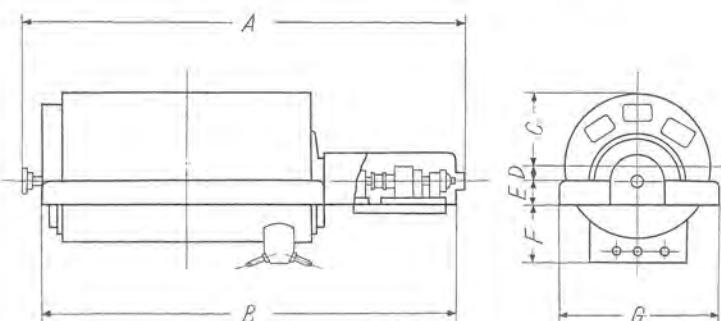


表1 空気冷却形発電機の概略値

発電機出力	60c/s 3,600 rpm 80% PF							50c/s 3,000 rpm 80% PF											
	概略寸法 (mm)																		
kVA	kW	A	B	C	D	E	F	固定子回転子その他	A	B	C	D	E	F	固定子回転子その他				
1,250	1,000	3,190	2,750	650	440	210	1,580	3.4	1.5	1.6	3,310	2,870	654	440	210	1,580	3.9	1.7	1.6
3,750	3,000	3,850	3,330	800	540	260	2,000	8.3	3.1	2.3	4,320	3,800	800	540	260	2,000	9.5	3.7	2.3
6,250	5,000	4,940	4,305	900	540	360	2,140	12.0	4.8	2.8	5,240	4,605	900	540	360	2,140	14.1	5.4	2.9
12,500	10,000	6,800	5,960	1,100	600	500	2,590	23.0	7.5	5.2	7,200	6,360	1,100	600	500	2,590	26.2	8.7	6.2
18,750	15,000	7,420	6,610	1,300	725	575	3,080	34.0	10.6	8.0	7,820	7,010	1,300	725	575	3,080	38.4	10.9	8.4
25,000	20,000	8,220	7,410	1,300	725	575	3,080	43.8	13.1	8.8	8,820	8,010	1,300	725	575	3,080	53.0	15.5	9.4
31,250	25,000	8,820	8,010	1,300	725	575	3,080	53.0	15.5	9.4	9,400	8,100	1,450	640	610	3,420	55.3	18.8	13.2
37,500	30,000	9,600	8,580	1,440	725	605	3,230	59.5	17.5	10.5	10,000	8,700	1,450	640	610	3,420	61.9	23.1	13.6
43,750	35,000	10,100	9,080	1,440	725	605	3,230	68	19.1	10.9	10,500	9,300	1,450	640	610	3,420	72.3	27.5	14.0

## 技術解説

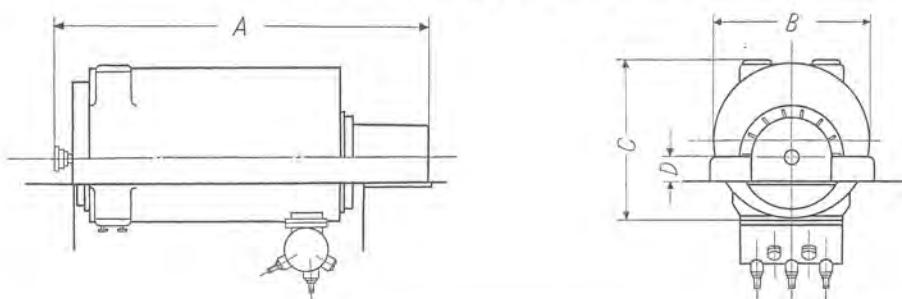
表2 普通構造形発電機の概略値



発電機出力 30 psig 80% PF		3,600 rpm SCR=0.64							3,000 rpm SCR=0.64							概略重量 (t)					
kVA	kW	概略寸法 (mm)						概略重量 (t)			概略寸法 (mm)						概略重量 (t)				
		A	B	C	D	E	F	G	固定子	回転子	その他	A	B	C	D	E	F	G	固定子	回転子	その他
88,235	75,000	10,710	10,320	1,800	330	640	1,260	4,300	122.5	26.0	13.1	11,065	10,320	1,875	330	640	1,510	4,150	131.0	29.9	13.2
117,647	100,000	11,365	10,620	1,875	330	640	1,510	4,150	140.9	32.5	13.2	12,065	11,320	1,875	330	640	1,510	4,150	164.7	38.6	14.6
147,059	125,000	12,365	11,620	1,875	330	640	1,510	4,150	171.5	40.4	14.9	12,900	12,000	1,945	380	760	1,410	4,100	194.0	47.2	17.5
183,824	156,250	*10,000	*9,520	1,900	380	760	1,750	4,150	210.0	47.0	20.0										

その他の重量には直結励磁機を含む (\*は電動励磁機付の場合)

表3 内部冷却形発電機の概略値



発電機出力 45 psig 85% PF			3,600 rpm SCR=0.64				3,000 rpm SCR=0.64				概略寸法 (mm)			概略重量 (t)		
kVA	kW	kV	概略寸法 (mm)			概略重量 (t)			概略寸法 (mm)			概略重量 (t)				
			A	B	C	D	固定子, 回転子, その他	A	B	C	D	固定子, 回転子, その他				
183,824	156,250	18	9,000	3,800	4,000	700	215	9,400	3,800	4,000	700	252				
205,882	175,000	18	9,250	3,800	4,000	700	242	9,900	3,800	4,000	700	275				
235,294	200,000	20	9,800	3,800	4,000	700	260	10,600	3,800	4,000	700	295				
294,118	250,000	24	11,000	3,800	4,000	700	320	12,000	3,800	4,000	700	355				

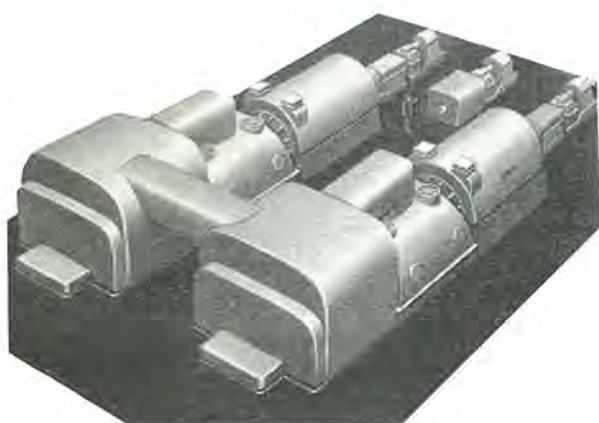
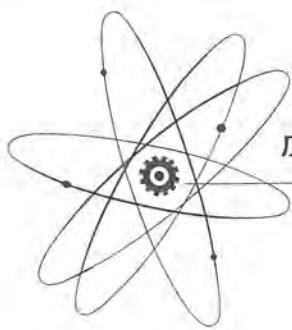


図3 並列形タービン発電機

以上タービン発電機の配置を、くし形(tandem compound)と考えて説明したが高圧タービン、低圧タービンが、それぞれ発電機を直結し、低圧タービンに高圧タービンの排気蒸気を供給する並列形タービン発電機(cross compound turbine generator)がある。(図3参照)この種発電機はきわめて大容量になって発電機を1台で製作することが困難な場合に採用するが、2台の発電機を組合せてあたかも1台の発電機のように考えて用いるものである。したがって出力は各発電機の容量の和となるのであるとえば、表3の250,000 kWの発電機を2台用いれば、cross compound unitで500,000 kWの発電機が製作できることになる。

(長崎製作所 加賀貞広・松尾 昇)



## 加圧水型原子力発電所について(5) (Yankee型 134 MW-PWR)

本社 木村久男\*・前沢芳一\*\*・川口 修\*\*\*・迎 久雄\*\*\*\*

### 第4章 発電所の運転

#### 第1節 概 説

第4章においては運転に関する規則と方法を示し、安全、有効かつ規律ある運転について概説する。後に“ヤンキー原子力発電所運転指針”を作成するはずである。

ヤンキー原子力発電所をマサチューセッツ州に設置するため発電所およびその運転員はマサチューセッツ州ならびにAECの許可を受けなければならない。原子力発電所の運転は連邦政府と州政府当局の要求および検査手続にしたがわねばならない。さらに発電所全体は大発電所と同様に最高の技術をもって運転される。

#### 第2節 発電所の組織

発電所の運転には、常時62人から66人の従業員が必要である。守衛詰所の数、これら詰所の人員配置および、国家の安全法規によっては、もっと多くの人間が必要となるかも知れない。発電所組織表を、図4.1に示す。発電所の禁止区域内に入る従業員は、すべてここが庶務課長の管理のもとに立入り制限区域であるために、安全法規により許可を受けた者である。現在の法規に基づくと、発電所の人員配置をする上に必要な最小限度の予備訓練および原子炉主任技術者資格は、つぎのとおりである。

**職 制** **訓練および原子炉主任技術者資格**  
発電所所長 原子力発電所の経験、理工科の学位および原子炉主任技術者資格

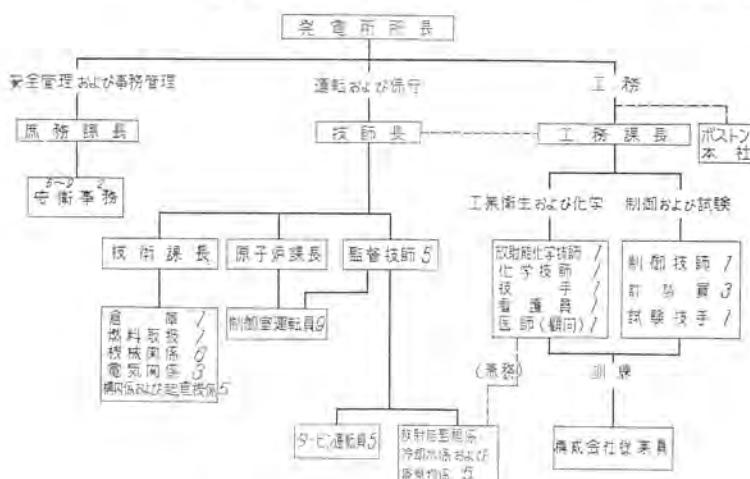


図4.1 ヤンキー原子力発電所組織表

技師長	原子力発電所の経験、理工科の学位および原子炉主任技術者資格；マサチューセッツ州の第1種運転技術者資格
原子炉課長	原子力発電所の運転経験；原子炉主任技術者資格；理工科の学位が望ましい
技術課長	原子力発電所に対する予備知識および火力発電所の保守経験；理工科の学位があればなおよい
工務課長	理工科の学位；工業衛生および放射能に対する予備知識；原子力および火力発電所計装に対する予備知識が望ましい
監督技師	マサチューセッツ州の第2種運転技術者資格；原子炉主任技術者資格
放射能化学技師	技術的訓練が要求される
制御技師	技術的訓練が要求される
ターピング運転員	マサチューセッツ州の運転技術者資格が要求される
制御室運転員	1交代2名少なくとも1名は原子炉主任技術者資格を持つこと
看護員(男性)	医学および放射線線量に対する予備知識を持つこと
その他の従業員	特別な技術上のあるいは管理上の訓練を受ける。予備知識は不要。これらの従業員は各自の部署で職務を満足に果すために、会社の訓練計画にしたがって訓練を受ける。

技師長は発電所において、すべての運転に対する権限を与えられている。マサチューセッツ州火力発電所運転員資格とAEC原子力発電所運転員資格との間の運転権限がはっきりするまでは、技師長が資格を両方とも得ることが必要である。

発電所の組織は、発電所の運転、定期的保守、燃料取りかえおよび、蒸気発生器の取りかえを除く、蒸気コンテナ内の大部分の保守を行う上に、十分なものである。

一次系の大修理または分解検査は、ほとんどなく、また予測できないと考えられるので、発電所ではそのため人に常備することはしない。

通常、発電所運転要員は原子炉燃料の入れかえを行い、一方正規の保守要員は炉停止中に、一次系および蒸気系の保守を行う。もし、或る停止期間中の一次系または蒸気発電系のどちらかの保守が、広範囲にわたると思われる場合には、多数の外部の保守

作業員が蒸気発電系の作業の世話をするために送り込まれ、このようにして、発電所保守の総力を、一次系の作業だけに集中する。

現在ヤンキーの技術陣には、6名の経験ある原子力技師が含まれる。さらにつぎのような人達および団体が顧問として参加している。

M. I. T. 原子力工学科 T. J. トンプソン博士

M. I. T. 気象学科 J. M. オースチン教授

ワシントン、K. D. ニコルズ少将

ニューヨーク州ホワイトプレインズ、アメリカ原子力開発会社、ボストンディーコネス病院、S. ワーレン博士

ヤンキーでは、原子力発電所が運転を始めた後は、ボストンに本社をおく予定になっている。そこの役員および職員には、有能な技師および経営者が含まれる。さらに会社では顧問をおくことになっている。必要に応じて、契約取決めによって特別の技術援助を受けることもある。

### 第3節 従業員訓練

#### 3.1 発電所管理および技術に関する訓練

ヤンキー発電所の所有者である電力会社の管理者および技術者の原子力発電に関する訓練が1951年6月に始められた。そのときは技術者が訓練のためにAECの契約会社に派遣された。現在ヤンキー発電所は直接採用または関係会社より出向する人で、STR、EBR-I、EBR-II、BORAX-I、BORAX-III、EBWR、APDA-PRDC、LMFRおよびニュークリアメタル会社に対して、理論、設計、材料、建設、試験および運転経験をもつ技術者をもっている。ヤンキー従業員の管理および技術に関する訓練はAPDA-PRDCおよびアルゴンヌ国立研究所で継続中である。発電所の運転期日が近づいてくれば、ヤンキーはAEC規則に基づきさらに従業員訓練のためにAECと相談することになっている。

STR—Submarine Thermal Reactor

EBR—Experimental Breeder Reactor

BORAX—Boiling Reactor Experiment

EBWR—Experimental Boiling Water Reactor

APDA-PRDC—Atomic Power Development Associates-

Power Reactor Development Company

LMFR—Liquid Metal Fuel Reactor

#### 3.2 発電所運転員の訓練

原子力発電所運転開始の約1年まえに核理論、発電所装置および運転に関する運転員訓練が始まられる。運転員はヤンキー発電所構成会社の火力発電所運転員の中から出向することとなる。これらの運転員がヤンキー発電所にもどるときには完全に大蒸気発電所の運転経験を得て、マサチューセッツ州公衆安全局公布の運転員資格をとることができる。四つの原子力発電所運転員訓練計画が次のように予定されている。

1. ヤンキーおよびウエスチングハウスの技術者と科学者により指導される講義。

2. 建設工事の連絡および機器系統の予備的試験計画による実習訓練・運転員はウエスチングハウスとヤンキー技術者の指

導のもとに全発電所について燃料装入までの起動試験を行う。

3. 規則に基づき、ヤンキーに類似の加圧水型プラントでの追加訓練。

4. 発電所管理者指導の原子力発電所障害、放射能および安全性に関する全従業員の連続教育計画。連続訓練の計画は発電所および構成会社従業員のために行われる。原子力発電事業が健全に発展すると原子力発電所技術員および運転員の有資格者が増加するので、この発電所の連続訓練計画は不必要となるであろう。

### 第4節 最初の発電所検査と試験

全出力運転まで行われる発電所の検査と試験は次の3段階に分けられる。

#### 4.1 製造業者の機器の試験と検査

機器の各仕様と購入注文書には試験、建設規準および機器の清浄であるとの要求がついている。供給業者により行われる水圧、漏洩、冶金的、電気的および他の試験は仕様書に詳細に、また必要な場合には検査官による試験証明の要求とともに記入される。最終の清浄、密封を含む加工と清浄の規準が輸送方法と共に記入される。

仕様および試験は州の規正、各学協会規定、最高の工業技術にしたがう。

#### 4.2 発電所各系統の検査と試験

各機器を受取るときはそれが仕様にしたがって運搬されたか、適当な検査承認を受けているか、輸送中損傷を受けなかつたか注意深く点検される。建設、現場加工、組立は州規則および各学協会規定にしたがう材料と技術をもちい、該当する当局により発行された建設許可の下で有資格者によってのみ行うことができる。

組立てに次いで発電所の機器および系統の試験計画が核燃料を装荷するまえに実施される。すべての系統にたいして照合試験仕様書があり、試験はヤンキーとその契約書の技術要員の指導の下に発電所運転員により行われる。系統の試験承認は該当する当局により行われ、AECの検査運転により調整される。

蒸気コッテナの最初の試験はストンーウェブスタ技術会社の指図の下に製作、建設契約者（シカゴ・ブリッジ・アンド・アイアン会社）により行われる。

#### 4.3 原子炉の起動および試験

一次冷却系の水張りと水圧試験を含む系統の試験計画完了後、原子炉の起動計画が実施に移される。核燃料の装荷につづく最初の試験の要目を次に述べる。

常温臨界

制御棒等価反応度

硼酸水の反応度係数

反応度圧力係数

反応度温度係数

冷却水流量の効果

制御棒駆動機構

スクラム回路

熱出力と核計器の較正  
低出力  
部分出力  
自然循環による停止時冷却  
水処理  
遮蔽  
監視と警報  
手動制御  
自動温度制御  
発電所と炉心の総合評価

## 第 5 節 平常運転の手順

建設と系統の予備試験の最後の段階の間に全発電所設備に対する製作者の指針が集められる。

これらの指針は、ヤンキー発電所運転員指針を作成するための基礎として、また系統試験と運転員教育の訓練計画のための基礎として用いられる。発電所の各部署における平常運転の手順は、起動時および非常時の手順とともに、指針の中に詳述されている。

平常運転に必要な発電所運転員の人数は、最小 6 名であり、その内訳は、守衛 1 名、制御室運転員 2 名、監督技師 1 名、タービン運転員 1 名および監視および補助系に 1 名となっている。

他の管理者は、當時、発電所のすぐ近くに駐在して、待機している。発電所には連続負荷発電所として電力を発生するために、1 日 24 時間、1 年 365 日運転員が配置されている。

## 第 6 節 緊急処置

緊急処置は監視および警報系が過度の放射能の存在を示すときまたは一次系の破壊が発生したときに実施される。警報が発せられると、制御室運転員は負荷を減じ、全発電所を停止する。警報の出ない場合でも、制御室運転員は、危険または異常現象があると判断した場合は炉を停止することができる。一次系破壊のような重大事故に引続いて発生する現象は次のとおりである。

1. 化学停止系または安全注入系を運転せしめる間、蒸気系および原子炉系の運転は確保されている。
2. 発電所保護に必要でない従業員はすべて発電所より 1,000 フィート離れた周囲柵の守衛詰所へ通ずるあらかじめ定められた疎開通路へただちに向かう。
3. 監督技師、2 人の制御室運転員、タービン運転員、監視と補助系勤務員を含む蒸気系および原子炉系の安全維持に必要と考えられる発電所重要勤務者は遮蔽された制御室に集まる。
4. 発電所長、技師長および原子炉課長を含め、そのとき勤務についていない全発電所管理者はその守衛詰所に招集され、そこで防護器具を受けとり、その後の破壊を防止するため装備をする。
5. 放射線監視員は自身および緊急作業員に酸素タンク形ガスマスクを供給し、可搬および発電所の監視装置を用いて、発電所地域の放射能調査を行う。
6. 原子炉運転員は運転指針に概説せるごとく、発電所破壊を最小とし、蒸気コンテナ内部の条件を判定し、炉心溶解が

生じたか否かを定め、蒸気コンテナ内部の放射能レベルを決定するために設定されている緊急手続を実行する。運転員は守衛詰所と電話連絡をし、地域放射線監視の読みと発電所の状態にしたがって守衛詰所から必要でない人の連続待避を指導する。

7. 測候所と地域監視所は発電所用地の近傍の気象状態と放射能レベルについて制御室に情報を知らせる。重大な冷却材喪失事故に続く直接の放射線障害の計算をすると蒸気コンテナより 1,000 フィートの周囲柵の所では  $2^{1/2}$  時間の照射を受けることは許容できることを示している。4,000 フィート離れた所で直接照射を受ける民家では数週間の被爆が許容できる。空気のもつ放射線障害は事故時の漏洩率とおもな気象条件に基づいて推察される。守衛詰所では、地域監視作業をする技術員によって可搬放射線監視装置を用いることができる。

8. 事故時に必要な勤務員は交代または発電所が安全と思われるときには、現場を撤退する。必要な勤務員の交代は守衛詰所で行われ、ここで所要の防護装置が渡される。交代勤務員は放射線被爆量を緊急時最高許容線量以下に制限するため、発電所が完全に安全となるまで必要に応じ交代する。

9. 重大事故の後、発電所への帰還は放射線レベルと破壊の程度によって定まる。

## 第 7 節 燃料取替え方法

燃料取替え方法の詳細は“ヤンキー発電所運転員指針”に述べる。通常、燃料取替え操作は原子炉管理者の指図の下に原子炉運転員により行われる。燃料取替えのための原子炉停止は運転中の残った超過反応度、同じような燃料要素の炉内試験から得られる燃焼率と燃料の損傷の関係に関する統計的放射線損傷の知識、燃料要素被せ金破損に起因する一次系の放射線汚染により決定される。定期的（燃料取替え、保守などのため行われる）原子炉停止の決定後にとられる一連の操作を次に述べる。

1. 腐食抑制のための水素注入系停止後、純水系により一次冷却水中の水素濃度を一気圧、室温状態での平衡濃度まで下げる。
2. 発電所全体を注意し、一定の冷却速度で  $100^{\circ}\text{F}$  まで冷却する。そのとき同時に必要な濃度まで一次冷却系に硼酸を注入する。
3. 蒸気コンテナの換気煙突に通ずる弁を開き、集積した空中の、およびガス状放射性物質を、AEC の規準と気象条件により決定される許容放出速度で蒸気コンテナ内部から放出する。装置出入り口を開き蒸気コンテナにはいる。
4. “運転指針”にしたがって原子炉容器蓋をゆるめる。
5. 硼酸として  $1.6 \text{ g/l}$  の硼素を含む水を 25 フィートの深さまで原子炉上部遮蔽タンクに張る。
6. 制御棒駆動軸を駆動機構から取りはずし、制御棒を炉心中に残す。
7. 原子炉容器蓋および制御棒駆動軸、支えリング、上部炉心吊下胴などの炉内部品を取り出し原子炉上部遮蔽タンクの水中に貯蔵する。
8. 適当な保健および安全監視機器を使用し、また適当な換気をおこないながら燃料取替装置により水中で使用済燃料を移動する。その際炉心の中央の燃料要素からはじめて順次外側に

1 本ずつ取出す。2 領域燃料取替えのときは炉心の中心部のものは取出し、外側の燃料要素を中心部に移す。

9. 取出した燃料要素は使用済燃料ビットに移し、水中の用意された架台に貯蔵される。通常は貯蔵された燃料要素の集合を臨界未満にするため使用済燃料ビットに化学的中性子吸收材を必要としない。

10. 貯蔵室から取出した新燃料は使用済燃料ビットを通じて原子炉上部遮蔽タンクに送られ、燃料取扱い系により取出しと逆の順序で原子炉に挿入される。

11. 必要があれば制御棒の入替えを行う。制御棒の引抜きは原子炉周期計測装置による監視の下で行われる。制御棒とその延長部は炉心から原子炉上部遮蔽タンクに引抜かれ、そこで吸收材部分と延長部とは分離可能な接合部で分離される。制御棒は使用済燃料要素と同じ方法で燃料取扱い系により移される。

12. 燃料取替え後の発電所の起動方法の詳細は“ヤンキー発電所運転員の指針”に述べる。

13. 使用済燃料は一定期間発電所内に貯蔵した後、空冷式運搬容器に燃料要素を入れる。一つの容器に燃料要素を数本入れる。輸送容器への挿入は使用済燃料ビットマニピュレーターにより水中で行われる。使用済燃料の再処理工場への輸送は鉄道またはトラックによる。ついに適当な燃料の移動および責任の所在の明確な取扱いをしなければならない。

表 4.1 に燃料取替えに要する時間の分析を示す。

表 4.1 燃料取替えに要する時間分析

	所要時間
1. 原子炉を毎時 100°F の割合で冷却しながら硼酸水を加える。	6
2. 蒸気コンテナの中の放射能分布を調査し、原子炉上部の遮蔽体を取り除く。	9
3. 制御棒駆動機構の冷却管を外す。 機構を取り除く。 圧力容器蓋のナットを外し、溶接部を切断し、圧力容器蓋の取扱い金具を、蓋に取付ける。	42
4. 原子炉遮蔽タンク内に水を張る。	4
5. 制御棒案内管および案内管支持板を取り外し、所定の位置におく。	7
6. 制御棒駆動軸を 24 本の使用済制御棒から取り外し、所定の位置におく。 制御棒を下げて、制御棒延長部受けにおく。上部炉心つり下げ胴を取り外し、所定の位置におく。	12
7. 76 本の使用済燃料要素を圧力容器から取出し、使用済燃料貯槽に入れる。	8
8. 24 本の使用済制御棒を圧力容器から取出し、貯槽に送る。	6
9. 新らしいガスケットを圧力容器に取付ける。	1
10. 新らしい 24 本の制御棒を圧力容器に入れる。	6
11. 新らしい 76 本の燃料要素を圧力容器に入れる。	8
12. 上部炉心つり下げ胴を取付ける。このときには 24 本の制御棒は“ラッチ (latch)”の位置に固定する。	

24 本の制御棒駆動軸を取り付ける。このときには制御棒は“ラッチ”的位置から外す。	18
13. 相互に固定された案内管おさえ板、24 本の制御棒案内管、案内管支持板を下す。	8
14. 圧力容器蓋を取り付ける。	2
15. 燃料取替え用水を排出する。 圧力容器蓋取扱い装置を取り外す。	
圧力容器の蓋を取付金具で締付け、密封溶接を行う。	19
16. 圧力容器の蓋のボルト締めを行う。	19
17. 3750 psi で水圧試験を行う。	8
18. 絶縁物や配管を取り付け、制御棒駆動機構の電気配線を行う。	10
19. 原子炉の上部に遮蔽体を取り付ける。	8
20. 蒸気コンテナから作業員は退去し、コンテナを密封する。	1
21. 原子炉を加圧し、発電所を起動する。	6

合計 (時間) 208

## 第 8 節 放射線保健および安全

発電所内で安全な作業条件を維持するため、放射能監視用の発電所設備が発電所工務課員によって使用される。遮蔽設計に対する根本基準は、常時運転員のいるすべての建物において、毎週 40 時間当たり 300 ミリレントゲンという許容量の 1/10 となっている。核的起動後の遮蔽の効果が基本設計基準をこえないことを確かめる。

保守運転では、発電所要員は短時間の間もっと高いレベルの放射能を受けてもよいが、誰も許容量をこえた放射線は受けていらないということが確かめられるように、各従業員とも、完全な記録が残されていなければならない。

空気中の放射能を監視するために、四つの地域監視所が発電所禁止区域の外に設けられている。一つは発電所の山頂の煙突の近くにある。他の三つの監視所は、発電所と山頂の煙突の監視所と共に連絡して選ばれた場所に設けられている。これらの監視所には、簡単な  $\beta$ - $\gamma$  線計数装置があり、これはおもに事故の結果生ずる危険状態を決定するためのものである。これらの監視所と気象観測所からの信号は制御室の中にある放射能監視盤に送られる。

放出する液体の制御と監視は、第 2 章、第 9 節、廃棄物処理系および第 11 節、監視および警報系に述べてある。

バックグラウンド決定のための用地の放射能監視計画は、現在行われているが、放射能レベルが、米国基準局のハンドブック 52 に規定されている最大許容濃度をこえないということを確かめるために、発電所の常時運転中、液体、気体および固体の放出物の放射能を監視する。

放射線保健および安全の作業は工務課長の指揮のもとに、交代あたり、放射能化学校師 1 名、男性看護員 1 名、および 5 名の監視および補助係員によって行われる。顧問の医師を契約している。

発電所員は全員、発電所常時運転中フィルムバッジを着用する。保守期間中は、線量計およびフィルムバッジの両方を着用

する。フィルムバッジは、外注で現像することができる。男性看護員は絶えず従業員の被曝記録をとつておく。

## 第9節 保守作業と蒸気コンテナへの出入

### 9.1 概 要

正常運転時には蒸気コンテナは閉じられる。蒸気コンテナ内部の温度と放射能蓄積が監視される。蒸気コンテナへはいることを望む場合は一般安全防護規則が適用される。その詳細は発電所運転員指針に記入してある。原子炉は停止される。炉を支持している鉄筋コンクリートの遮蔽設計は炉が高出力のときには蒸気コンテナへはいれないようになっている。同様に閉じた蒸気コンテナの換気系は出入りを制限する。

もし高圧一次系の故障でなしに小さな調整か保守が必要な場合は次の処置が適応される。

1. 炉の停止に引続いて、換気系が運転され、換気用煙突の排気は監視および制御される。
2. 一次冷却系は減圧されないが、輻射熱損失のために2,000 psiaより徐々に圧力が降下する。硼酸水溶液が炉停止に十分な量だけ主冷却材中に投入される。
3. 主冷却材ポンプは温度降下率を制限し、系の温度を一様にするために必要に応じ断続的に運転をする。
4. 加圧器はポンプ運転に適当なレベルに系の圧力を保持せしめるため手動で運転される。
5. 工業用テレビジョンが、蒸気コンテナ内の状態を判定するため運転される。
6. 蒸気コンテナにはいる保守員は適当な被服とタンク形ガスマスクをつける。工務課の監視および除染要員によって先導されてはいる。
7. 出入りは单一戸口の従業員出入口より行われ、小修繕をすることができる。

蒸気発生器管の閉塞などの蒸気コンテナの大補修作業は発電所の完全停止と減圧時に保守工程を延長して遂行される。一次系に欠陥の生じた場合はその入口と出口主塞止弁を閉じて部分負荷で運転をすることができる。

汚染装置または汚染地域の保守作業はすべて工務課によって監督され、適当な除染手続きおよび放射線防護が観察される。

### 9.2 原子炉の保守作業

原子炉関係の保守作業は次のように分類される。

#### 運転中の保守作業

原子炉は臨界未満で、一次系は運転温度、圧力に保たれている場合の保守作業

一次系温度は常温であるが、原子炉容器蓋が原子炉容器につけられている場合の保守作業

原子炉容器蓋の取除き、燃料取替えまたは燃料要素の炉心内配置変更に関連して行われる保守作業

これらの期間中に次の一般的な保守作業も行うことができる。

#### 1. 運転中の保守作業

火力発電所と同様なタービン発電機系すべての保守作業を行う。この保守には対になっている弁のパッキン取替え、パッキ

ン押えの締めつけ、未使用の制御計装系の点検、測定、制御装置の再較正などが含まれる。このとき起動および停止の制御もまた較正点検が行われる。

対になっている脱イオン槽も交代して使用され、保守中に未稼動の方のイオン交換樹脂の入替えも行われる。一般に腐食防止系、停止時冷却系、化学的停止系も故障予防のための保守が行われる。これらは定期的に行われる。

#### 2. 高温、臨界未満のもとに行われる保守作業

原子炉補助系のうち、あるものはその系と一次冷却系との間の適当な二重の弁を閉じ、系の水を排出した後、保守作業がなされる。必要な保守作業が完了するとその系の塞止弁を徐々に開き運転温度まで上げられる。

#### 3. 常温、臨界未満のもとに行われる保守作業—燃料取替えしない場合

加圧器、安全弁、ペント・ドレン系のある付属装置のような高温では接近できない、あるいは弁で適当に遮断されない機器に保守作業が必要になる場合がある。この場合には主冷却水の温度および圧力を下げる、温度および圧力の降下および起動のための上昇に要する時間を考えると、この種の作業は定期的燃料取替え期間中に行なうことが望ましい。

4. 燃料取替えまたは炉内移動期間中に行われる保守作業、化学薬品による系の洗浄、弁座の故障した弁の取替え、ポンプ軸受の検査、蒸気発生器の漏洩検査、すべての計測制御系の点検、大きな修理を要するすべての保守作業はこの期間中に行われ、燃料取り替え要員および保守要員を適当に調整して実行される。

## 第10節 定期試験方法

最初の発電所起動試験のほかに定期試験がつねに行われる。

### 10.1 一次系水圧試験

起動水圧試験後高圧系の変更をした場合には、新しい溶接あるいは部品が完全であるかどうか証明するために水圧試験を行わねばならない。燃料取替えのため原子炉容器蓋を外したときには一次系は水圧試験を行う。

### 10.2 蒸気発生器の試験と検査

蒸気発生器はマサチューセッツ州公衆安全局によれば、ASMEの気罐・圧力容器規定に従い、また一次系水圧試験のほかに1年ごとの物理的検査を受けなければならない。手穴が蒸気発生器の設計には設けられ、物理的検査のため除染装置が操作される。

### 10.3 放 射 能

敷地の放射能試験の連続的実施は1956年10月はじめられた。土壤、水、空気、発電所および動植物の放射能試験は発電所の寿命期間中はつねに行われる。必要な場合にはその後も行われる。発電所起動後はさらに付け加えて放射能試験が発電所工務課と下請により行われる。発電所の放出物は監視系により連続的に監視され、さらに液体、気体および固体放出物の性質と濃度を確認するため局部的監視、試験がなされる。試験の記録は保存される。

#### 10.4 計測制御

原子炉系と蒸気系の計装試験は不断に行われる。発電所の自動および手動制御は不断の試験計画により点検され、記録は保存される。

#### 10.5 水の分析

原子炉系と蒸気系で使用される水はすべて溶解された気体および懸濁不純物の決定のため毎日試験される。記録表は保存される。

#### 10.6 燃料の検査と試験

新および使用済燃料要素はともに欠陥を検査される。照射後の破損燃料要素を検出する研究が行われている。分裂性物質の同位元素濃度を決定する研究計画がとくに安全性と関連して実行されている。

#### 10.7 性能

炉心の能力評価は連続的な発電所性能記録により行うことができる。燃料要素の被せ金破損に関する性能試験および資料は次の炉心設計変更の基礎としてもいられる。

#### 10.8 新しい炉心の核的試験

炉心燃料全体またはその一部分、あるいは制御棒の入替えは材料または設計パラメータの変化を伴うわけであるが、この入替え後は温度係数、超過反応度その他の核的特性を決定するため起動試験の手順を踏まなければならない。

#### 10.9 蒸気コンテナ漏洩率試験

漏洩率試験については第2章、第14節を参照されたい。

### 第11節 発電所の安全と特殊核物質の輸送とその責任

発電所の安全は、安全教育を受けた特殊核物質の取扱いを知っている庶務課長の管理の下に置かれる。

発電所におけるすべての安全手順は、AEC 規程に合格している。

金網の扉を通って出入りするには、通常出入口は1カ所しかないから、守衛詰所も1カ所しか設けられていない。守衛詰所には、常時少くとも1名は完全に権限を与えた守衛が詰めている。人を1人ずつ通す、普通の回転木戸出入口と、自動車出入用の門とがある。

立入禁止区域の詳細を図4.2に示す。

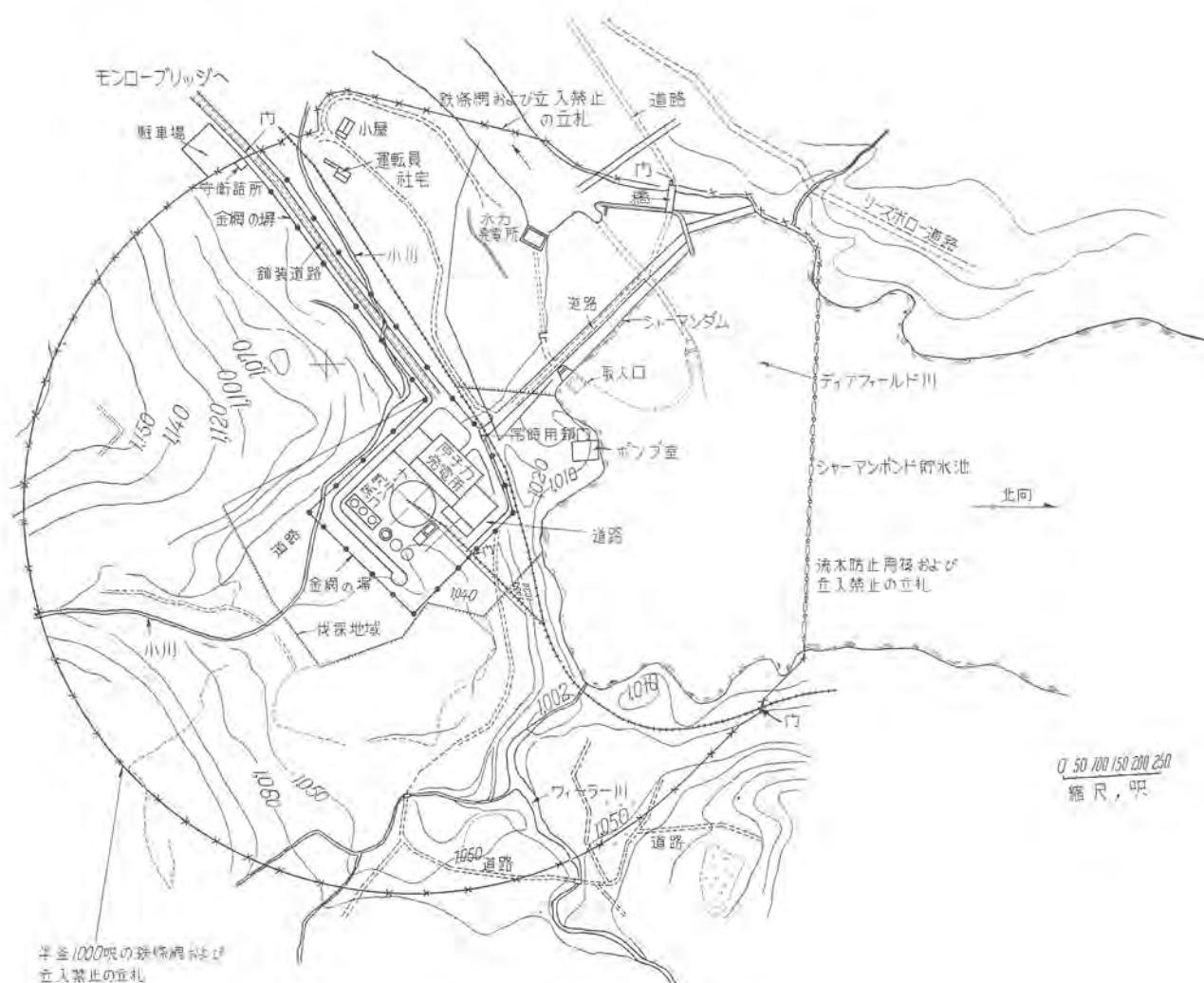


図4.2 立入禁止区域平面図

通常、副守衛すなわち、金網の扉の常時監視は必要ない。区域内立入禁止方法としては、内部に金網の扉を設け、外周に発電所のどこにも侵入できないような障壁として鉄条網の柵を設ける。

マーサックトンネル・ウィルミントン鉄道の貨物引込線用として、守衛室から自動的に制御される出入口が鉄条網の柵を作られている。また、貨物を発電所側に引渡し中は、庶務課長は金網の扉の常時閉鎖門を通して、鉄道側の作業を監督する。

「輸送およびその責任」駅としてのヤンキー発電所は、当局から認められており、特殊核物質の取扱いには、特定の人間がおかれる。発電所を設計するときに、新しい燃料用の適当な鉄筋コンクリート製貯槽が設けられる。従業員および発電所訪問者用駐車場は金網の扉の外側に設けられる。

## 第5章 想定された事故と対策

### 第1節 概 説

加圧水型原子炉は、主として冷却減速材の温度による密度変化に伴う反応度の大きな負の温度係数と、これよりいくらか小さい燃料自身の負の温度係数があるので、固有の高度な安定性を行っていると認められている。

このがでは、計測制御系は固有の安定性を十分活用するよう設計してあり、さらに全出力 392 MW の運転条件もこの効果を最大にするように選んである。

全出力時、原子炉出口の冷却材混合平均温度は 524°F、最高温度流路の出口の冷却材温度は 599°F である。2,000 psia の飽和温度は 636°F であるから、最高温度流路の出口冷却水温度でさえ飽和温度より 37°F 低い。したがって体沸騰は起らず、最高温度流路のが心の小部分で、無視できる量の核沸騰が起るのみである。が心の負の温度係数の効果によって温度変化は小過渡状態を制限するように働く。高温流路の体沸騰は、が心出力が徐々に増加する大過渡状態において反応度を減少し制限するように働く。

ドップラ係数の約  $10^{-5} \frac{\Delta K}{K} / ^\circ F$  は短かく早い過渡状態を最小にするよう働く。この小さいドップラ係数でさえ、理論的には常温から燃料の融点 5,000°F に達するまでに約 5% の負の反応度として利用することができる。

実際にが心全体が融点に達する前に、中央の燃料のいざれかが融点に達するので、ドップラ係数の効果は 5% 以下である。この量の約 1.5 すなわち反応度 1% の変化が、全出力時に急速上昇過渡状態を制限するのに利用できる。この条件の下では、燃料の平均温度は 3,000°F の正常温度から約 4,000°F に上昇する。

炉の出力レベルの調整、核分裂生成物の蓄積補償、燃料の燃焼効果の打消し、および手動または自動による炉のスクラムのために、24個の機械的制御棒が用いられる。制御棒は高温で新しい炉を約 3% 臨界以下に停止でき、クセノン、サマリウムの濃度が平衡に達するまで出力運転した後では、約 8% 臨界以下にが心を停止することができる。さらに炉を常温停止するための制御は、毎分 0.6% の負の反応度を与える化学停止系により行う。クセノンの変動のような非常に長時間の過渡現象は制御棒により容易に処理し得る。

制御棒によるスクラムと平衡に達した毒作用により、が心は運転温度で約 8% 臨界以下になる。一次系に化学的中性子吸収材を入れて、が心を運転温度より常温停止にする過程は、停止後約 8 時間の間クセノンが過渡的に蓄積されて負の反応度が増すことにより助けられる。何本かの制御棒は制御冷却期間中に心より引上げておき、これをいつでも、いかなる温度のときでも、安全用に用いることができる。

炉の事故には三つの一般的な形がある。すなわち、1. 反応度増加に関連するもの、2. 炉心の化学エネルギー放出に伴うもの、3. 一次系の機械的破損に関連するものである。

反応度事故には三つの形が考えられる。これは、1. 起動時に起る低出力事故と 2. 冷水事故すなわち出力運転の高温の炉へ冷たい水を加えるか、あるいは硼素水で運転中の炉へ純水を加えたために生ずる事故である。この種の事故は低速作動弁の利用、高中性子束および短い原子炉周期による自動スクラムの利用、塞止弁前後の水の温度差が 50°F 以下の場合のみ、弁が開く鎖錠などにより最小に抑えられる。

水とが心内の種々の構成材料との化学反応の可能性が研究されたが、現在までの実験結果によれば、この種の事故については問題はない。

機械的事故の一つの形は冷却ポンプの故障によるもので、これはが心を通る流量を減少させ、が心に有害で危険な加熱をもたらす。現在では全出力あるいはこれに近い運転中、二つ以上のポンプの故障後にが心をスクラムする処置が考えられている。

他の機械的事故は主冷却系統が破損し、大量の冷却水が失われる事である。安全注入系が正しく機能を發揮しない場合は、が心の部分的または完全溶融を生じ、燃料からガス状および揮発性分裂生成物が放出される。その他被せ金破損のような事故でも分裂生成物を放出するが、蒸気コンテナ中に分裂生成物が漏れ出るのは、一次系破壊の場合のみである。したがってこの種の事故は蒸気コンテナ設計の基礎として考えられている。

が心の部分的または完全溶融の可能性は非常に少ないが、その結果圧力容器の底で燃料が臨界になる可能性を決定するための解析がなされた。最後にこの種の事故に引続いて起る状態を調べるために、蒸気コンテナ内部の圧力上昇および放射能の蓄積を計算してある。

### 第2節 反応度事故

#### 2.1 起動時の事故

起動時事故の一つの形としては、制御棒が臨界まであるいはこれを越えて最大設計速度で引き抜かれる場合が考えられる。核的計測、スクラム系に一連の多重故障が起り、同時にが心運転側に誤操作、または過失があったときにこのような事故が起る。通常、が心は短い原子炉周期か、あるいは高中性子束レベルかによって、自動的にスクラムされる。その上、中性子束レベル、が心周期はともに制御盤上の計器に指示されており、運転員は、正しい測定値を知り得る。

起動時運転の重要性とそれが比較的頻繁に行われるため、起動時事故はすべての研究用原子炉および動力炉に対してかなり詳細に研究されている。加圧水型原子炉の場合には、アナログ計算機を使用してこの種の事故に対する広汎な解析がなされて

いる。したがって事故の模様はよく理解されている。

加圧水型原子炉において、負の温度係数が大きいため、常温停止から運転温度までの間に大きな反応度の変化を生ずる。それにもかかわらず、かなりな出力レベルになるまでは加圧水型原子炉の負の温度係数は起動時においては、効果を示さない。

図5.1に制御棒を最大設計速度で引き抜いたときの典型的な起動時事故の結果を示す。中性子束レベル  $\phi$  と制御棒引抜き開始時の中性子束レベル  $\phi_0$  との比を  $\phi/\phi_0 = 2 \times 10^7$  まで対数目盛で記入してある。この数値以上は、出力を設計熱出力(392 MW)の百分率で普通目盛に記入してある。横軸は、制御棒引抜き開始からの時間を秒で表わしたものである。炉の設計では、制御棒引抜きによる反応度の増加率を  $1.03 \times 10^{-1} \Delta K/K/\text{秒}$  に抑え

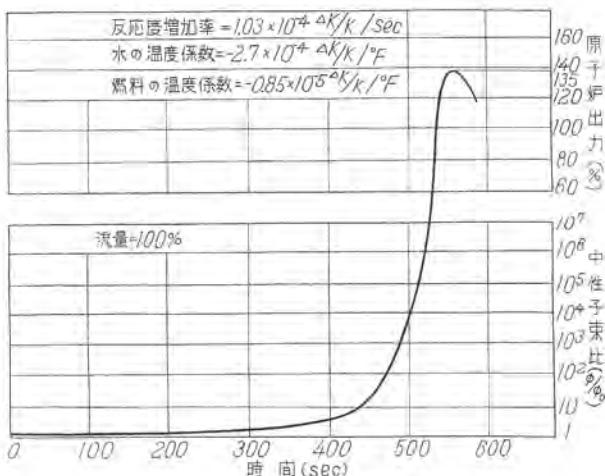


図 5.1 起動時制御棒連続引抜き事故

ている。この反応度の増加率は負の温度係数が炉の初期出力増加を制限するまで臨界をこえて続くと仮定する。この解析例では、初期過渡状態に到達した最大値は全出力の 135%，すなわち 530 MW である。運転員が訂正動作をとり得る余裕は数分である。

図5.1の曲線で仮定した反応度増加率は現在の設計値をとった。この  $1.03 \times 10^{-1} \Delta K/K/\text{秒}$  という値では、遅発臨界から即発臨界になるのに 74 秒要するので十分安全な限度内にある。全出力運転中にスクラムによる停止後、ふたたび臨界に達するに要する最大時間は、最悪の条件下でも 20 分以内であろう。これらの時間は、発電所運転の立場からいえば許されうるものである。

ほかの起動時事故は反応度の階段状変化であって、その結果を図5.2に示す。炉が出力 10 MW、温度係数が出力を抑えるのに十分有効である高い温度で運転中であると仮定する。この曲線によれば、反応度の 2% の階段状変化は制御棒を動作させなくとも、定格出力の 30% をこえないよう容易に抑えることができる。

さらに重要な点は出力レベルは約 1 秒後に安定し、そのため訂正操作は必要でないことがある。この出力の安定化は体渦騰が起る温度までは全範囲の部分出力に対して、炉に特有なものである。実際的な見地からすれば、2% の反応度を瞬時に付加できる実例を示すのは困難である。したがってこの曲線は、こ

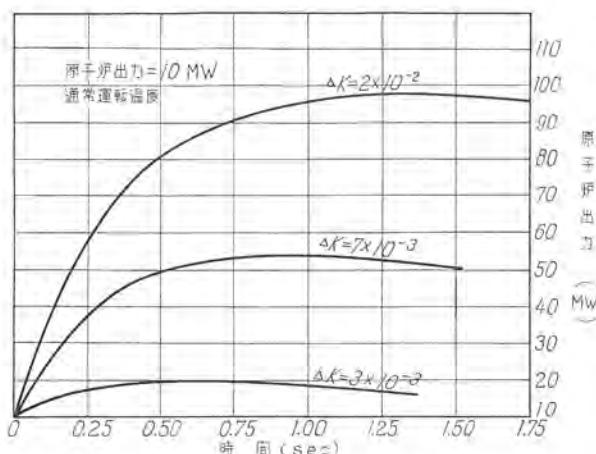


図 5.2 反応度の階段状変化後の原子炉出力と時間との関係

のようなことがどうして起りうるかということは無視して示した。

## 2.2 冷水事故および硼素濃度事故

炉は比較的大きな反応度の負の温度係数を有しているので、温度降下は反応度の増加をもたらす。このような温度降下は、一つの冷却ループを隔離していた塞止弁を開いたとき、そのループの水温が炉心の水の温度より低い場合に生ずるであろう。一つの隔離された一次系は、約 400 ft<sup>3</sup> の水を保有し、残りの一次系は 2,600 ft<sup>3</sup> を保有する。

炉はある場合には水中に少量の硼素を含んだ高温の状態で運転される。この硼素は、少量ではあるが、反応度という点では重要である。このような条件下で冷水事故が起った場合、もし切り離していた系統の水温が炉の水温より低い上に、硼素の濃度が炉心の水の濃度より低い場合には、状態はさらに悪化する。以前に切り離していたループの水と、炉の水の温度が、たとえ同一であったとしても、硼素の濃度に差異がある場合には、塞止弁を開いたときには冷水事故と同様な事故が起りうる。

冷水事故は、設計に当り、主塞止弁に鎖錠方式を用いれば防止できる。

この鎖錠は、弁により隔離されたループと、炉自身との水温に 50°F 以上の差があるときには弁は開かないよう作用する。

現在の設計概念にもとづく冷水事故の解析がなされているが、この結果によれば、保護鎖錠が故障の場合でさえ、隔離されているループと炉との水温に可能な最大の温度差がある場合に、弁の開く速度が十分おそく、重大な事故は起らない。

反応度効果は、隔離されているループの少量の水と、一次系の残りの大量の水とが混ざることにより制限される。現在の設計では、水がループを一巡するのに約 13 秒要するが、塞止弁が全開するに要する時間は、この 4 倍以上である。したがって、冷たい水が炉心にはいるにはある程度時間がかかり、その間に適当に混合する。解析の結果によれば、前に述べた起動時の制御棒連続引抜き事故の場合よりも反応度増加の割合は小さい。そして過渡状態も同様で、達しうる最大出力レベルも制御棒連続引抜きのときよりも小さい。

硼素濃度の差による事故の可能性は、隔離したループを一次

系へ加える前に試料採取、化学分析を必要とする運転手順を定めることにより、最小になる。

この目的に、伝導度セル中性子計器も使用できる。この解析により、隔離したループの硼素の濃度は、塞止弁を開く前に残りの系統の濃度と同じにすることができる。

万一もし誤操作により、隔離されたループにおける硼素の濃度が、残りの系統よりも低いとき誤操作により塞止弁が開かれる場合でも、塞止弁の開く速度がおそいので、暴走は制限される。

隔離されたループにぜんぜん硼素を含まないという最悪の場合でも、引き抜いてある制御棒の反応度は、炉を停止するに十分な反応度をもっている。

### 2.3 化学的中性子吸収材の喪失

反応度事故の他の一つの形は、化学的中性子吸収材の濃度が予定以上に減少する場合である。この事故は、小さな漏洩による喪失を補うため一次系に純水を補給する場合、あるいは、イオン交換により溶解中性子吸収材を除去する場合に起る。臨界から即発臨界に達する反応度は  $0.0075 \Delta K/K$  であるが、反応度変化が 30 秒でこの値以下の場合には運転上重大な問題は生じない。この割合で反応度を増加するには、1 分間に一次系の容積の 10%，すなわち約  $2,500 \text{ g/m}^3$  で冷却水を、硼素を含んでいない水とおきかえる必要がある。

この稀釈率は、最初の硼素中性子吸収材の濃度が、約  $1.6 \text{ g/little}$  である常温時の原子炉に相当する。温度が高くなれば、必要な硼素の濃度は低下し、同じ反応度変化に必要な稀釈の割合は増加する。最大純水補給率およびイオン交換塔の流量は、ともに約  $100 \text{ g/m}^3$  に制限されているので、一次系の中性子吸収材の予想以上の喪失は反応度の重大な増加を生ずることはできない。

他の事故としては、反応度制御に化学的中性子吸収材を必要とするような炉の温度、炉心の状態において、一次系から注入ポンプの容量より少し大きな漏洩が生ずることによる中性子吸収材の喪失がある。 $100 \text{ g/m}^3$  以上の漏洩は一次系の圧力低下をきたし、炉の停止を必要とする。この場合における炉の停止は化学的中性子吸収材を含んだ水を安全注入系から注入することにより行われる。

### 2.4 出力運転時の制御棒連続引抜き

反応度事故の他の一つの形は、出力運転時の制御棒連続引抜きである。これは炉が最初全出力あるいは、これに近い出力を運転中、制御棒を設計速度で、連続引抜きをしたときに起る。このような事故は、非常に可能性は少ないが装置の故障および運転員の誤操作の重複により起りうると考えられる。

制御棒を連続的に引き抜けば、反応度が増加しその結果出力レベルは増大し炉の温度は上昇する。

$1.03 \times 10^{-4} \Delta K/K/\text{sec}$  の設計反応度増加率、および化学的中性子吸収材を含んだ系の温度係数（このとき温度係数は最小である） $-1.6 \times 10^{-4} \Delta K/K^2 F$  を用いると温度上昇率は、毎秒  $0.38^\circ F$  である。このようなおそい上昇率では、温度信号による制御棒挿入装置および高中性子束レベル、スクラムが作動しないときできえ、運転員が何らかの損傷が起る前に、炉を停止するのに十分な時間がある。スクラム回路は、手動スクラムも含

めて、通常時の制御棒を作動させ回路とは、独立であるから、制御棒作動系の故障には影響されない。もし、自動制御装置が作動せず、その上、運転員が手動スクラムを迅速に働かせなかつた場合には、炉心に体沸騰が起り、したがって、水温が飽和温度をこえた後、反応度増加は抑制される。

強制循環の場合、反応度 1% に相当するボイドの量までは沸騰は定常的におこる。反応度 1% に対応するボイド体積は、約 3% であり、沸騰は炉心のごく小部分においてのみ起る。炉が最初全出力で運転していたならば、体沸騰は約 100 秒後に始まる。ゆるやかな沸騰は、制御棒連続引抜き開始後 100 秒、あるいは約 200 秒間までは続くと思われる。これは、運転員にとって、制御棒の引抜きを止めるか、あるいは他の適当な処置を行なうのに十分な時間である。

このような適当な処置を行なわなくても、体沸騰の効果は、過渡状態を抑え、安全な炉温度で事故を終らせることになる。

## 第 3 節 化学的事故

炉心溶融のときでさえも、水と燃料の不銹鋼きせ金との反応による化学的エネルギーの放出はないと思われている。不銹鋼の成分と水との反応は熱力学的に可能ではあるが、溶融不銹鋼を水に混合して、きわめて微粉状とするような工業での経験からすれば、激しい反応が起るとは思われない。

水粒化法によって、不銹鋼の極微粉を製造する場合においては、溶融不銹鋼は直径約  $1\frac{1}{2}$  インチの流れとして注がれる。金属の流れは高速で水流とぶつかる、400 メッシュの粉末から直径約  $1\frac{1}{2}$  インチの小球までの各種の大きさのものが、この方法で製造される。

粒子はほとんど酸化されていないので、大抵の粉末はこれ以上の処理をせずに売られている。鋼と水との間に、激しい化学反応は起ったことはない。

## 第 4 節 機械的事故

### 4.1 冷却材流量喪失事故

冷却材流量が事故により減少した場合には、炉心の熱損傷を防ぐことがもっとも重要である。

しかし発電所の設計において、炉心が完全かつ、連続使用が可能であることを確かめるため、冷却材の流量減少など種々の形の事故が解析された。全流量がなくなることはほとんどあり得ない。4 台のポンプの電動機は 2 台ずつ別の電源に接続されている。すなわち一つは発電機母線から供給される変圧器であり、他の一つは単独の  $115 \text{ kV}$  送電線に接続された変圧器であり、これらは独立の電源と考えられるからである。

このような事故では、時間に対する流量の減少は初期条件すなわち、故障ポンプの台数、系の慣性および回路の設計により決定される。図 5.3 はそれぞれ 1 台、2 台、4 台のポンプの故障に対する時間と流量減少との関係を示す。流量が減少するにつれて、冷却材と燃料の温度は上昇する。したがって負の温度係数が反応度を減少するように働き、炉の出力レベルは低下する。

1 台、2 台、および 4 台のポンプ故障の場合が次の仮定の下で、アナコムを使用して解析された。

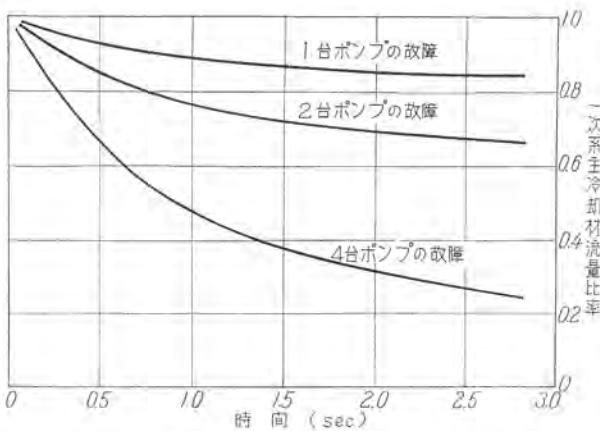


図 5.3 主冷却材流量の時間的変化

1. 炉は最初全出力運転
2. ポンプ電源は瞬時喪失
3. 炉はスクラムされなかった
4. 炉心で蒸気泡は存在しない
5. 炉と蒸気発生器を4領域に区分する（アナコム回路にこのように組む）
6. 流れの管路通過時間は一次の遅れと考える

この解析では、炉心の冷却材平均温度、高温流路出口温度、炉心出口の冷却材平均温度、燃料棒表面平均温度に関して温度と時間との関係を求めた。

図 5.4, 5.5, 5.6 はそれぞれポンプ 1 台、2 台、および 4 台故障時の温度対時間の関係を示す。1 台および 2 台のポンプ故障では過度の温度上昇は起らない。しかしポンプ 4 台故障の場合には 9 秒後に最高温度流路の出口で体沸騰が起る。

スクラムが働かず 4 台のポンプが故障した場合のみ、温度の制限値をこえるので、次の仮定を追加し、アナコムにより、スクラムが働き 4 台のポンプが故障した場合を解析した。

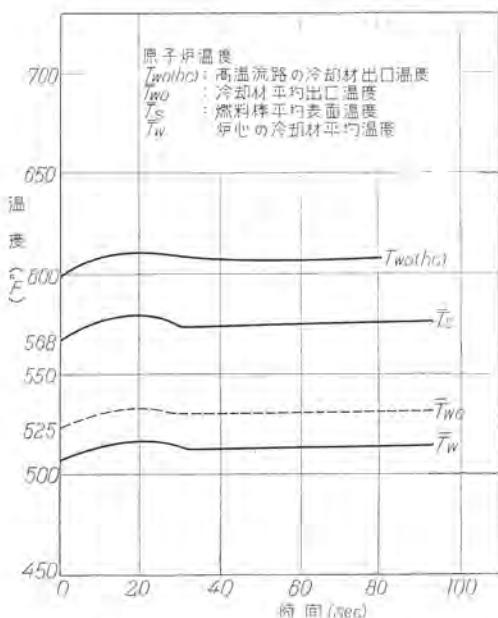


図 5.4 ポンプ 1 台故障時の原子炉温度と時間の関係

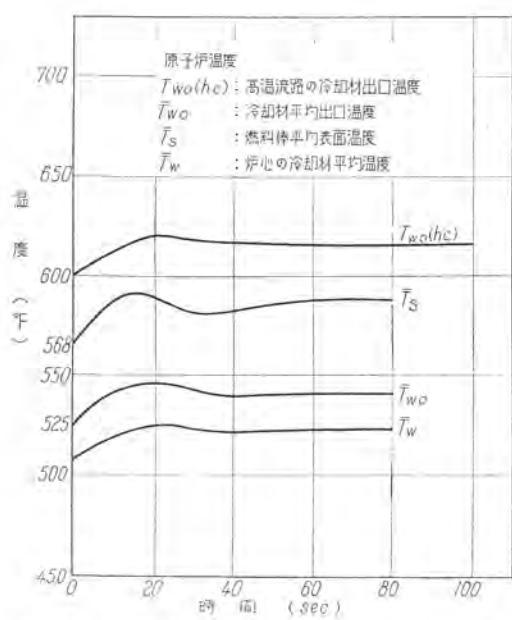


図 5.5 ポンプ 2 台故障時の原子炉温度と時間の関係

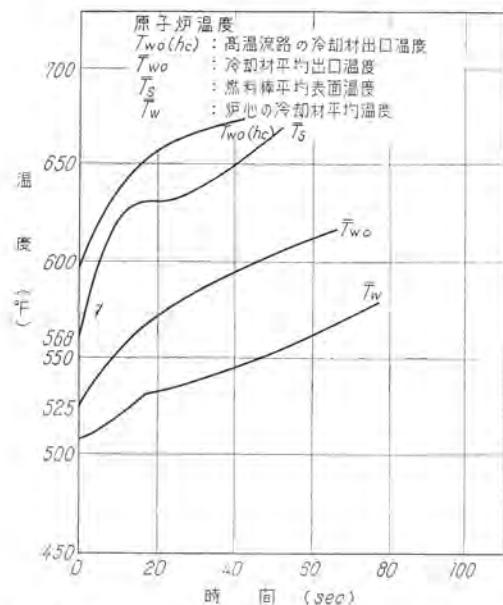


図 5.6 ポンプ 4 台故障時の原子炉温度と時間の関係

1. 過渡状態の始めに、全制御棒の 60% が引抜かれている。
2. 制御棒は 0.58 秒間に 5 フィート落下する。
3. スクラムによる反応度減少は  $0.05 \Delta K/K$
4. 崩壊熱は平衡状態とする。

この場合の温度と時間との関係は前の例と同様で、図 5.7 に示される。この事故では、最初の数秒間は重大な影響は現われない。しかしポンプが、慣性で回転するから、約 180 秒後最高温度流路の出口で沸騰が起る。その後は、崩壊熱が絶えず発生するので、温度は徐々に上昇し、体沸騰が炉心の大部分に拡がり、熱の増加量はこのような仕組で除却される。この間、かなりの熱が炉心の構成物質に吸収され、一次系ループ中の熱サイクロン循環による熱伝達がある。この効果があるから、炉心の

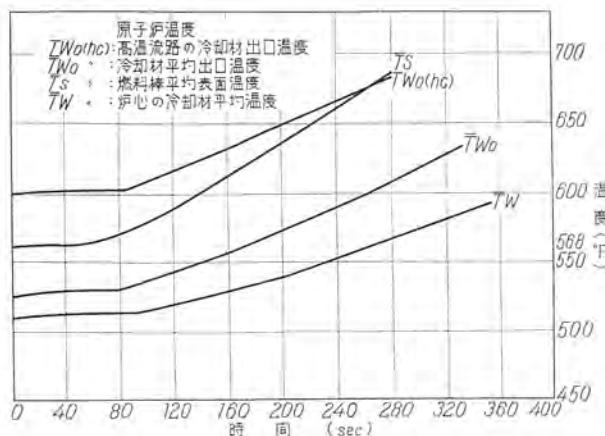


図 5.7 4 台ポンプの故障と同時にスクラムが働く場合  
原子炉温度と時間の関係

機能をそこなう前に、6 分ないし 10 分間の時間がある。2 個の所内用電源がまったく独立である点を考慮すれば、電源はすぐ回復でき、少なくとも 1 台のポンプはこの時間内に起動できると考えられる。

#### 4.2 水の喪失事故

##### (1) 概説

安全注入系から硼素水が挿入されず、一次冷却系に流体噴出により汚染蒸気の解放される場合を含め、水の喪失事故の結果が次の見地から考察されている。

1. 炉心がふたたび臨界になる
2. 炉心が露出したときの溶融
3. 蒸気コンテナ中に生ずる圧力上昇

一次系の圧力喪失の場合はいつでも、自動スクラムが制御系により作動する。臨界にふたたびもどる可能性を研究するため、一連の破損の大きさが仮定された。すなわち軽微な事故は直径 1/4 インチの開口、中程度の事故は直径 1/4 インチから 4 インチまでの開口、重大なる事故は外径 20 インチの主冷却管の破裂に相当する。

炉心が露出した場合の炉心の溶融の条件は、重大なる事故がもっとも急激に炉心を露出し、溶融の可能性を生ずる。

蒸気コンテナの最大圧力は、主冷却材の大部分を放出し、ほとんど瞬時に蒸気コンテナ中へ冷却材を噴出するような重大な事故のときに起る。蒸気コンテナ内の圧力は球殻の熱伝導、内部コンクリートによる熱吸収、およびその他の熱放散が行われる前に上昇する。設計目的のために、実際に考えられる破損の大きさを定めると重大なる事故とは主冷却管 1 本の完全な破裂および同時に 1 本の二次蒸気管の破裂と仮定する。この目的としては、破損が大きく、冷却材の喪失が急激かつ、数秒で終るので、主冷却系の配管または圧力容器が破裂するかどうかは問題でない。

##### (2) 軽微な事故

原子炉には容量  $100 \text{ g/m}^3$  の高圧注入系がある。系には 3 台のポンプがあり、そのうち 1 台はつねに運転している。漏洩が少なく、冷却材喪失が注入系容量と同じまたはそれ以下の場合は、一次系圧力の低下は起らない。たとえば、計算によると直

径 1/4 インチの開口は、2,000 psia で約  $25 \text{ g/m}$  を放出する。したがって、この程度の大きさ以下の漏洩は、一次系のどこで生じても、炉はそのまま運転することになる。

##### (3) 中程度の事故

直徑 1/4 インチ以上の開口の破損が生じた場合は、1 台の補給ポンプでは、系の圧力を維持できないために、一次系の圧力は低下する。

中程度の事故とは、大きさが直徑 1/4 インチから 4 インチまでの開口であると定義する。直徑 4 インチは面積約  $1/10$  平方フィートの開口に相当する。このような開口から蒸気とともに逸脱する水は、一次系からの水の喪失という点では重要な因子ではない。この程度の破損は、三つの多少異なった段階をとつて水を放出する。すなわち

1. 圧力により惹き起される沸騰点以下の水の放出
2. 水を含んだ蒸気の噴出
3. 蒸気のみの放出、すなわち炉の水位が出口および入口ノズル以下まで減少したとき。

中程度の事故に対する流量の計算によれば、水のみの放出を終るのに要する時間は 30 秒で、この時間の終りには重量 60% の水が残っている。水・蒸気二相の噴出は次の 52 秒で終り、かには最初の重量の 33% が残っている。水の放出と崩壊熱とともにとづく蒸気発生により炉心の上部は約 30 秒以上で露出する。炉心はこの後 110 秒ないし 600 秒で完全に露出する。

1 10 平方フィート以下の開口からの放出の場合は、水はあまり蒸気に伴わないから、水の温度は規則正しく降下する。したがって負の温度係数のため、反応度は増加する。

##### (4) 重大なる事故

重大なる事故とは、直徑 4 インチの開口から、外径 20 インチ内径 10 インチ管が完全に切断し、二つの切口を生ずるまでの範囲と定義する。これに相当する面積は  $1/10$  平方フィートから  $3$  平方フィートまでである。

重大なる事故の中間の範囲である 1 平方フィートの破損では圧力噴出に 3 秒を要し、容器から水の  $1/3$  を放出する。炉の水位はその後 5 秒で出口ノズルまで下る。噴出混合物は大量の水を含むので、炉心はその後 17 秒で露出する。すなわち破壊後 25 秒で露出する。

20 インチパイプの完全切断の場合には、12 秒で炉心を露出するに十分な水が放出され、18 秒後には炉中にはまったく水がなくなってしまう。

計算によれば、水と蒸気が炉心を通って上方へ流れるにもかかわらず、炉を完全にスクラムすることができる。制御棒に加わる重力に打ち勝つには炉心中で 77 psia 以上の圧力差が必要である。この圧力差はこのような極端な条件下でさえ起らぬ。

#### 4.3 噴出期間中の炉心の臨界

水を噴出している過渡期に化学的中性子吸収材が存在しない場合、到達する温度で、新しい炉心を臨界以下にするため制御棒の位置が不十分な場合には、臨界に復帰することが起るかも知れない。これは理論的には考えられるが、この種の事故はほとんど起りそうもない。

水を噴出中の過渡状態では、温度が低下するので、反応度は増加する。しかしこの炉に存在する二つの因子、ボイド発生と

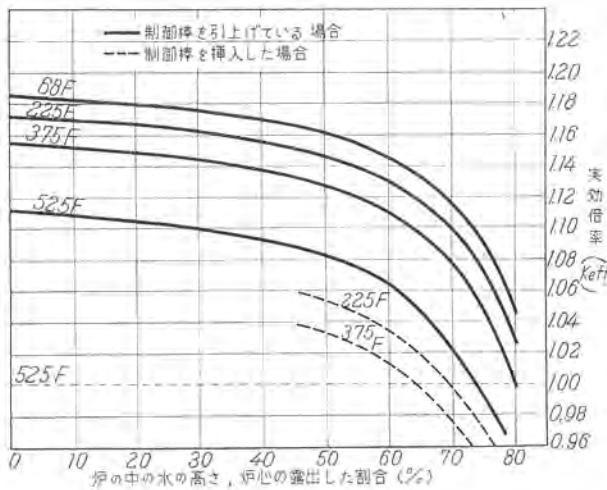


図 5.8 反応度と水の高さ

炉心の露出が反応度増加を打消すように働く。

温度の函数としての実効倍率  $K_{eff}$  は図 1.9、ボイド体積の函数としての  $K_{eff}$  は図 1.10、炉心の水の高さの函数としての  $K_{eff}$  は図 5.8 に示す。

これら反応度の時間に対する変化を開口の大きさを函数として計算した。直径 1/4 インチ以下の軽微な事故は問題を生じない。

1.10 平方フィートの中程度の事故では、 $K_{eff}$  はボイド発生と炉スクラムにより 1 以下になる。新しい炉心の場合  $K_{eff}$  は温度降下につれて破裂後約 1 分で 0.96 以下の値に下る。それ以後は炉心の露出につれてボイドと制御棒とで、炉は臨界以下に保たれる。3 平方フィートの大きな開口の場合は、水は炉から急速に放出されるので、水位は急速に低下する。この場合はボイドの体積百分率当り約  $-0.003 \Delta K \cdot K$  のボイド係数が支配的因素であり、臨界にもどることはない。

#### 4.4 崩壊熱

系の圧力降下後 2 秒以内で炉のスクラムは終了するが、それに引き続いて、図 1.8 に示す割合で、崩壊熱が放出される。炉心が露出しないかぎり、崩壊熱は沸騰水で除去される。沸騰水への熱放散の割合は大きいので、炉心は冷却され、燃料の温度は低下する。

圧力放出の行われている間、水が飽和温度に接近するにしたがい、炉心中で沸騰が起り、燃料の温度は降下する。炉心の水位が低下するにつれて、燃料温度は上昇する傾向にあるが、安全注入系の使用により、安全限度内に抑えることができる。

#### 4.5 蒸気コンテナ

蒸気コンテナは冷却材喪失事故の結果放出される蒸気、気体、液体および固体物質をすべて外部へ解放しないよう設計されている。蒸気コンテナ設計に考えられる冷却材喪失事故の最大のものは次のものとなる。

- 主冷却系の 20 インチ管 1 本の完全な切断により管の切口が 2 個生じた場合
- これと同時に、蒸気コンテナ内の二次主蒸気管 1 本破

裂。おのおのの一次系ループは、コンクリートで遮蔽した別々の部屋に配置され、各蒸気発生器から主蒸気管に逆止弁を設置することにより、この部分の事故を一つの二次主蒸気管の破裂のみに制限する。

3. 加圧系から、運動エネルギーを持った物体や金属片が飛び出し、防壁で止められなければ、蒸気コンテナの鋼殻を貫ぬき、水の喪失事故の結果生じた汚染蒸気を大気中に放出することも考えられる。

主冷却系と一つの二次冷却回路から 191,000 lb の流体が正味容積、820,000 立方フィートの蒸気コンテナ中へ放出された場合の初期の圧力変化の状態を図 5.9 に示す。コンクリート室と蒸気コンテナとの最大圧力差は 6 psi であり、この圧力に達するには 0.2 秒かかる。どの回路の遮蔽室の入口面積も 400 平方フィートあるから、コンクリート壁による圧力差をこの値に制限することができる。コンクリート壁は最大圧力差 8 psi で設計してある。全冷却材は約 18 秒以内に主冷却系から放出され、蒸気コンテナの最大圧力は 37 psig すなわち 52 psi に達する。これに対応する蒸気温度は 254°F であり、 $95 \times 10^6$  Btu のエネルギーが放出される。蒸気コンテナ鋼板、許容応力

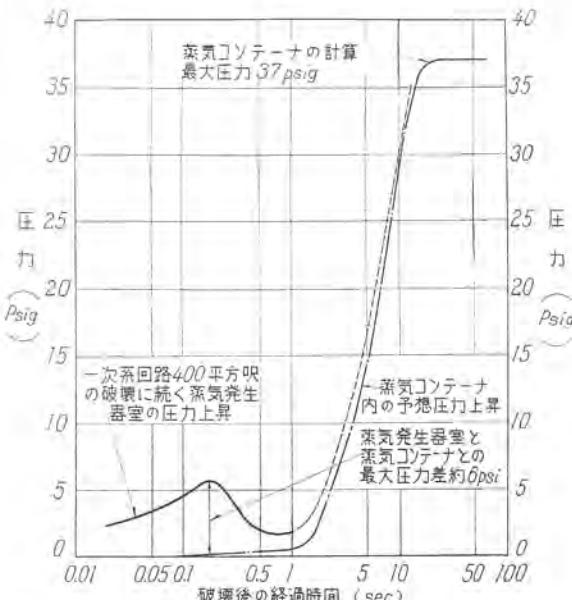


図 5.9 破壊事故発生後の蒸気コンテナの圧力上昇

は 16,000 psi であるから、板厚の計算値は 0.870 インチとなり、これに相当する板厚は 7/8 インチである。

図 5.10 は、蒸気を放出し、初期圧力 37 psig に上昇後の長時間の効果を示す。最初の 2 時間に保溫していない蒸気コンテナ球殻より熱輻射と対流により、また内部コンクリート構造物への熱拡散によりいちじるしい圧力降下がある。それに続いて 4 時間目に 15 psig の 2 度目のピークが出るが、炉心からの崩壊熱の連続放出により圧力は徐々に減少する。

#### 4.6 放出破片に対する保護

主冷却系から破片が放出される可能性は少ないと考えられるが、これに対しては内部コンクリート構造物で防護されている。

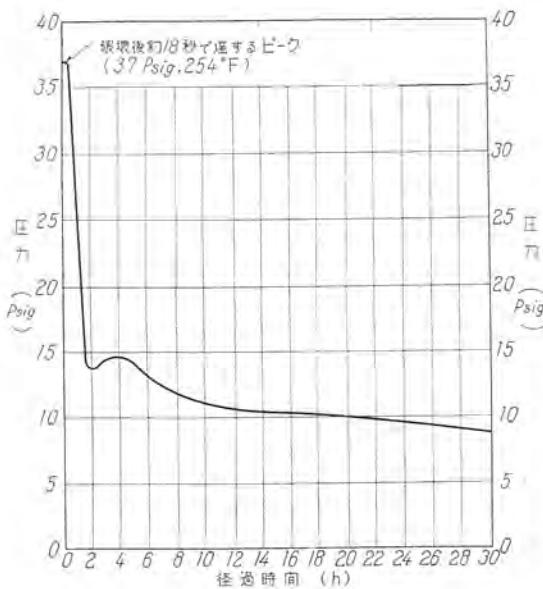


図 5.10 破壊事故の後蒸気コンテナの圧力変化  
(蒸気コンテナ球殻に保溫のない場合)

主冷却系の構造材料である展性オーステナイト不銹鋼は、高温高圧冷却材と接触しても、脆性破壊を生じないと考えられている。同様に最高の技術と適当な法規にしたがって製作試験され、高温高圧の冷却材に接触する不銹鋼内張りの炭素鋼製原子炉容器は破壊しないし、放出破片の源とはなり得ないと考えられる。

内部鉄筋コンクリート構造物は、二次生体遮蔽として、また装置の支持構造物として役立つが、さらに放出破片の防壁ともなる。

生体放射線量を考えて、この構造物の側壁および底部は 4.5 ないし 6 フィートの鉄筋コンクリートからなり、頂部および上部床面は最小 3 フィートである。

## 第 5 節 炉心の溶融

### 5.1 概論

破裂に伴い原子炉炉心の一部または全部が溶融し、一次系からすべての水が喪失すれば核分裂生成物は蒸気コンテナ内に充满されることになる。かような事故を防止するために、十分な量の硼酸水を貯えた安全注入系、この硼酸水を原子炉容器内に導入する信頼性のきわめて高い手段、および信頼性のある電源が用意されている。

炉心の溶融を防ぎうるかどうかは、冷却のために、運転員が硼酸水を導入するに必要な時間いかんによる。事故の発生から炉心の溶融開始までの時間に、硼酸水を原子炉容器内に注入を始めることができる。この時間の長さは解析により確められた。溶融速度、核分裂生成物の放出および溶融燃料の臨界の可能性を決定するために、硼酸水の注入を行わないという前提のもとに、炉心の溶融事故の結論が出された。

### 5.2 炉心の溶融機構

全熱出力 392 MW の定常状態においては、中心燃料の平均温度は、1,362°F であり、またこれに対応する燃料被せ金表面

温度は 570°F である。炉心のうちで最高温度のペレットの中心最高温度は 4,500°F であるが、これに対応する被覆温度は 642°F である。ペレットの中心と被せ金表面との間の大きい温度勾配は、その場所の高い熱流束と焼結した UO<sub>2</sub> の低い熱伝導度との結果である。燃料被せ金表面からの熱除去の割合が大きく減少することは、この温度勾配を減少させ、かつ被覆温度を燃料中心温度に接近せしめる。不銹鋼の融点は 2,800°F であり、酸化ウランのそれは、約 5,000°F である。したがって、燃料被せ金が蒸気で閉まれた場合のように、被せ金表面から熱除去割合が減少し、しかも燃料の中で熱発生が続ければ、燃料よりも不銹鋼の被せ金がさきに融解する。燃料棒上のある一点が、融点 2,800°F に達すれば、ただちに被せ金は破壊され、ガラス状および揮発性の核分裂生成物の一部は解放される。燃料要素の構造物質の一定量以上が不銹鋼の融点に達すれば、燃料要素

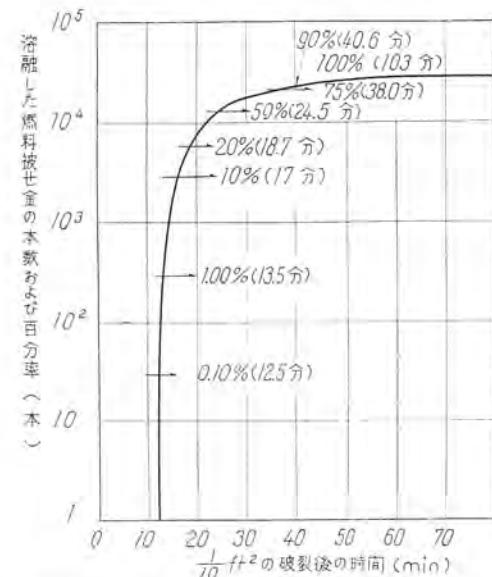


図 5.11 1/10 ft<sup>3</sup> の破裂後の時間と炉心溶融との関係

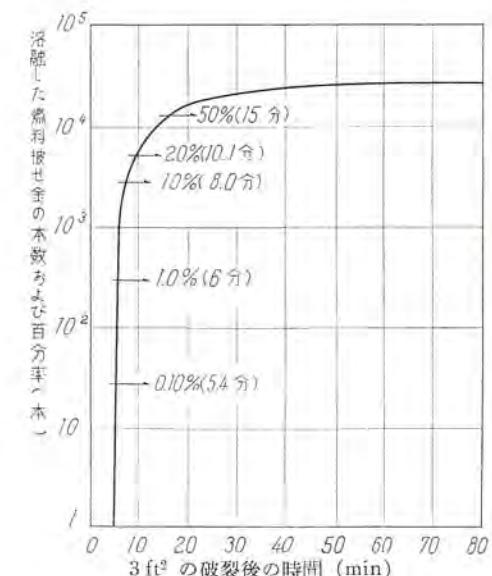


図 5.12 3 ft<sup>3</sup> の破裂後の時間と炉心溶融との関係

はこわれて、燃料ペレットは圧力容器の底部に落下する。

### 5.3 炉心溶融速度

炉心の溶融速度を決定するために計算がなされ、その計算結果を図5.11および図5.12に示す。これらは0.1平方フィートおよび3平方フィートの破裂にたいする溶融した炉心の割合を時間の函数として示す。計算は炉心内の定常状態の出力分布にもとづいて行った。(崩壊熱発生率の分布は定常状態の出力分布にだいたい等しい)。

コアの露出をきたすような0.1平方フィートの破裂後、硼酸水の注入が行われないとすれば、露出した炉心の温度は図1.8に示すような崩壊熱と系統の熱容量にしたがって上昇する。12.5分後に最初の管が融け、すぐそれに続いて多くの管が融ける。図5.11に示したように、燃料被せ金の半分は24.5分後に融ける。ここで12.5分という時間が溶融が起るまでに利用できるということは重要なことである。この時間は、運転員が適切な処置をとり、炉心の大部分の露出を防ぐため炉心容器内に硼酸水を注入するのに十分である。

3平方フィートの破裂が生じしかも硼酸水を注入しない場合も、短縮した時間目盛をとれば同様の形を取る。対流沸騰により12秒間熱除去が行われ、その後は熱除去はまったく行われない。この冷却期間の終りにペレットの平均温度は約510°Fになる。図5.12に示すように最初の管は事故発生後5.4分で融け始めるがやはりこの時間は運転員が適切な処置をとるために利用できる。事故発生後7分で最初のペレットがはみ出され底に落ちる。

### 5.4 炉心の溶融後に起る臨界の考察

燃料ペレットが原子炉容器の底に落下した後も、臨界の問題が起るかどうかを決定するために計算が行われた。もし、原子炉容器の底に全燃料ペレットが積み重ねられたとすれば、最大のKeffは300°Fで1.16であり、380°Fにおいては1.04である。核分裂生成物の中主要な有毒物質、クセノンが燃料から逃げ出してしまったものと仮定した。有毒物質が平衡状態にある場合は、上述の値はそれぞれ約1.11および0.95となる。炉心の寿命期間中、分裂生成物の蓄積が炉心を解かすに必要な熱を発生するに十分であるが、しかし大して反応度を減少せしめるほど十分ではない時期がある。したがって300°Fにおける1.16および380°Fにおける1.04という数字を可能性ある条件として採用した。これらの数値は、溶融燃料要素の中に不銹鋼が存在せず、かつ水対等価金属ウランの比がペレットを任意に集めた場合の値0.82と仮定して計算されたものである。

臨界集合体の大きな負の温度係数0.0015△K/K°Fはこの低い水対金属の比によるものであるが、これは仮えられた反応度の図から計算される。

もし全量の内の一部が圧力容器の底に落下する場合にも水の存在によって、臨界に達することができる。しかし臨界になるためには300°Fで少なくとも40%の燃料が落下する必要があり、380°Fでは少なくとも62%が必要である。

燃料ペレットが炉心から容器の底部へ落下する時間は、炉心の溶融に対するそれとは同じでない。ある時間における容器底

部のペレットの分量はその時間における溶融した炉心の分量よりも少ない。たとえば3平方フィートの破壊のとき炉心の40%は12.5分間に解けるが、事故後19.5分経過しなければ、ペレットの40%は底部に落下しない。

容器の底部における臨界災害は次の因子に依存する。

1. 水の存在
2. 燃料の温度
3. 底部の燃料堆積量
4. 燃料中における平衡状態の有毒物質の存在
5. 底部の燃料中における不銹鋼の存在
6. 容器底部の形状

もし炉心のちょうど下まで水が存在するとすると  $K_{eff}=1.0$  になるには最少限40%の燃料ペレットが容器の底になければならない。これは3平方フィートの破壊後最少限19.5分を要する。0.1平方フィート破壊の場合は35分を要する。さらに有毒物質が全部燃料ペレットから逃げ出し、かつ不銹鋼がまったく存在しないものと仮定しても、この燃料ペレットの分量では容器の底部に中性子吸収性の物質よりなる格子があれば、やはり臨界にはならないだろう。そのような格子がなくかつ、最大の反応度を生ずるような方法で上述の他のすべての要因が起るようなありそうもない事態が発生すれば、総発生エネルギー315MW·secの核的暴走が起りうる。なおエネルギー放出は、100秒間の間かなり一様に分布するのでエネルギーの発生率は、3MWにしかならない。この割合は停止3時間後の崩壊発生熱よりも少ない。

### 5.5 炉心サイクルの終りにおける分裂生成物の放射能

炉心サイクルの終りにおいては、燃料物質の中には各種の分裂生成物が存在する。ガス状および揮発性の全ガンマ放射能に関する解析が行われた。というのは炉心の溶融が防止されないかぎりこの種の生成物は、放出されうるからである。炉心は無限時間全出力392MWの運転をしたものと仮定する。これは実際に生ずる放射能より多少高い放射能を与える安全側の仮定である。

ガス状および揮発性の分裂生成物は希ガスおよびハロゲンからなる。臭素、クリプトン、沃素およびクセノンの12種の同位元素は、考慮すべきガンマ放射線の大部分を占めるものと考えられる。5元素はまた450°Cまではそれ以下において、酸素およびハロゲン一つと化合するときは揮発性になる。これらの元素は砒素、モリブデン、アンチモン、錫およびテルルである。これらの元素のうち、砒素および錫の同位元素は核分裂における生成量は少ない。その他の三つの元素の15種の同位元素について調査が行われ総量においては相当の放射能が含まれていることが明らかとなった。全出力392MWから停止後三つの異なる時間における全分裂生成物のガンマ放射能の値を表5.1に示した。

分裂生成物のガンマ線強度は停止後1時間までを時間の函数として図5.13にグラフで示した。10<sup>10</sup>の目盛の下側の曲線は停止後の全分裂生成物のガンマ線強度を示す。上側の10<sup>18</sup>の目盛の曲線はガス状および揮発性の分裂生成物についてのみの値であるが、表5.1のデータと比較されたい。

表 5.1

原子炉停止後の分裂生成物 $\gamma$ 放射能 (単位 $10^{18} \text{ MW/sec}$ )			
停止後の時間	0	5 分	1 時間
ガス	7.64	4.31	2.66
化合物として揮発性の元素	0.81	0.73	0.44
合 計	8.45	5.04	3.10

### 5.6 蒸気コンテナ内への分裂生成物の放出

392 MW で無限時間運転後の炉心に存在する分裂生成物のガソマ線強度は、図 5.13 に示してある。安全注入系の使用を考慮せず炉心が完全に解けてしまうような事故の後ではガス状および揮発性の分裂生成物による放射能は蒸気コンテナ内に放出される。もし、安全注入系が使用されても、あまり効果的でないときには、部分的な炉心溶融が起り、蒸気コンテナ内に放出される放射能は、図 5.13 に示される値と、炉心の解けた割合との積である。一次系における 1/10 平方フィートの破裂に対する炉心の溶融の割合を、時間の函数として図 5.11 に示す。同様に 3 平方フィートに対するものは図 5.12 に示す。

## 第 6 節 原子炉事故による災害

### 6.1 仮 定

水がなくなるという重大事故の場合であっても、安全注入系が故障しているか、または、動作が遅れた場合でなければ、炉心の溶融およびそれに続く分裂生成物放出の可能性はまったくない。最高の信頼性を持つように設計され、きわめて信頼度ある電源が用意されている安全注入系を正しく使用することによって、かのような事故は防止できる。それでも発電所運転員や、この事故時に居合わせるかも知れない公衆に対する起りうる災害を評価するために、次のような条件と事故の継続の想定に基づいて、仮想的事故について解析した。

1. 20 インチパイプの破裂が一次系に起り、一次系に減圧と事実上完全な水の喪失とを生ずる場合
2. 一次系の吹出しによって、はじめ蒸気コンテナ内の圧力が 37 psig まで上昇し、2 時間後に約 15 psig に減少する場合

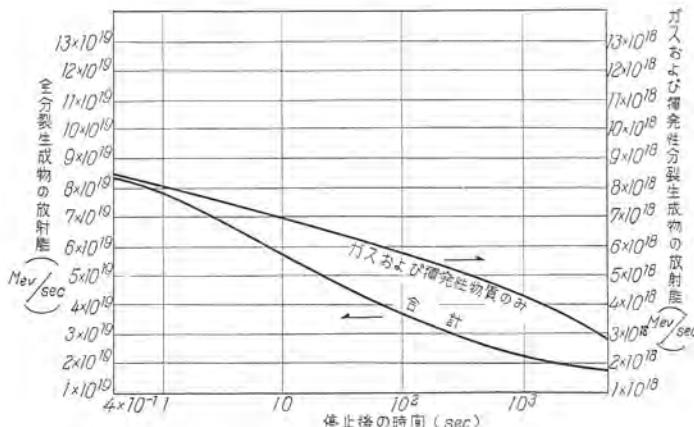


図 5.13 出力 392 MW で無限時間運転後分裂生成物放射能

3. 原子炉はスクラムされるが、運転員の誤操作、安全注入系の機能開始遅れあるいはその他予期せざる事態によって炉心の部分的溶融が起る場合

4. 被せ金が解けて落下した燃料が臨界にならない場合
5. 出力 392 MW で、10,000 時間運転後、炉心に生じたガス状および揮発性分離生成物の 20% が蒸気コンテナ中に解放され、その中に一様に分散する場合

6. ガス状および揮発性分離生成物の解放は実際には、事故が発生してから数分後に始まり、ある時間だけ続くものであるが、ここでは燃料から蒸気コンテナ内に瞬間に解放されるものとする。

7. 蒸気コンテナは、内圧が大気圧よりも 15 psig 高いとき 1 時間当たり 70 立方フィートの漏洩率であり、この漏洩率と内圧は事故の間中続くものと仮定する。

### 6.2 用地内における直接の放射線

もし仮定したような事故が起り、分裂生成物が蒸気コンテナ内に解放される場合には、放射線源が用地内に存在することになる。蒸気コンテナ外の点における予想される放射能レベルは、放射能は内部の二次遮蔽によって減衰しないものとして計算してある。放射能レベルを知るために、分裂生成物の解放が始まるまでの炉心のゆっくりした溶融による時間的遅れはまったく考慮していない。図 5.14 および、図 5.15 は球殻からの距離の函数としてのガソマ線線量率および積算線量を示すものである。制御室はとくに余計に遮蔽がほどこされており、主要な運転員が放射線から保護されるために集まる場所になっている。これらの条件下において受ける総直接線量は解放後最初の 1 時間に 200 mr 以下であり、24 時間に 2 r 以下である。主要な運転員以外のすべての発電所要員は、はっきりと聞きとれる警報が鳴り響くと同時に、守衛詰所にはいる、炉心のかなりの部分がとけるまでには数分間余裕があるので、発電所従業員は、有害な直接放射能を浴びることなく各部署についたり、発

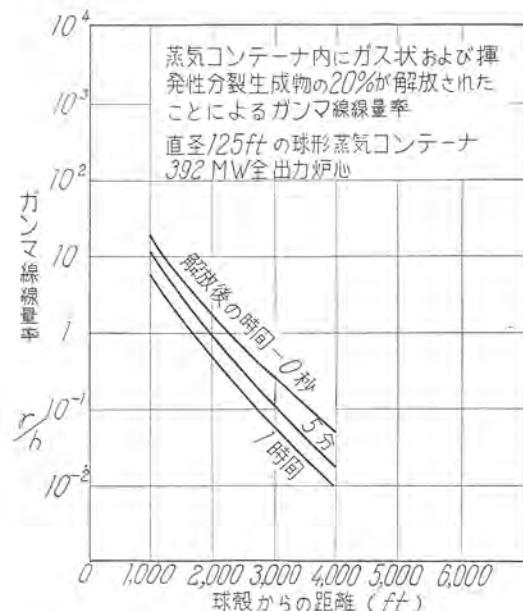


図 5.14 外部曝射に対するガソマ線線量率

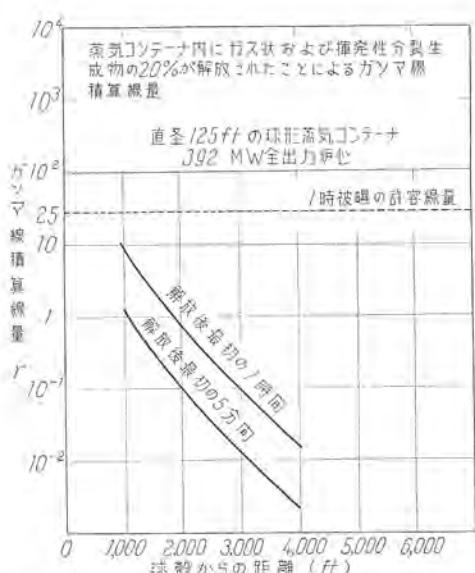


図 5.15 外部曝射に対するガンマ線積算線量

電所から立退くことができる。

### 6.3 用地外における直接の放射線

図 5.14 は一次系に重大な事故があり、続いて部分的に炉心が溶融するような場合、蒸気コンテナから放射される直接放射線による線量率を線源からの距離の函数として示したものである。

また、瞬間的解放後 5 分および 1 時間にに対する積算線量を距離の函数として図 5.15 に示した。

蒸気コンテナから 1,300 フィートはなれたシャーマンボンド貯水池の向かいの公道における線量は解放後 1 時間で 5 r である。それゆえ、ちょうどそのとき道路上にいる人や車を現場から安全な距離まで立退かせるのに数時間かかるてもよい。これは NBS ハンドブック 59 に示された一時被曝許容線量 25 r に基づくものである。

発電所は狭い深い谷底に位置しているので、蒸気コンテナからの直接放射線は、下流方向約 4,000 フィートのところにある 1 軒の住居以外、居住建物には到達しない。最初の 1 時間の積算線量が 20 mr であるため、この住宅の人は重大な曝射を受けずに数週間そこに止ることができる。上流方向には 9,000 フィート以内には建物がなく、またそれ以遠のすべての建物は山により遮蔽されている。

川の東岸および用地から 1 マイル以内のすべての建物はヤンキー原子力発電会社またはニューイングランド発電会社の所有であり、この二つの会社の管理下にあるものと考えられる。

### 6.4 蒸気コンテナの漏洩および空気中の放射能

仮定した事故においては、ガス状および揮発性分裂生成物の 20% が蒸気コンテナ内に一様に分散するものと考える。想定した漏洩率で蒸気コンテナから漏洩することによってこれらの分裂生成物は大気に放出され、ある気象条件の下ではそれらが吸入されたりまたは摂食されたりするような居住地域に運ばれる可能性がある。

蒸気コンテナから放散される放射性沃素の全放射能は  $2.8 \times 10^7 \mu\text{c}/\text{ft}^3$  の濃度を持つものと想定される。サットンの連続的点源の式に基づき、かつオースチン教授の報告の中にある谷の中の気象条件を用いると、沃素 131 に換算した放射性沃素の濃度は 4,000 フィートはなれたもっとも近い居住地域の上空の放射性雲の中心 100 フィートで表 5.2 のような値となる。

表 5.2

気象条件	風速 級	放射性沃素 I-131 許容濃度 $\mu\text{c}/\text{ml}$
温度逆転	3.3	$1.6 \times 10^{-6}$
温度標準低減	19.7	$6.9 \times 10^{-9}$
温度不安定	16.4	$2.3 \times 10^{-9}$

この計算には全揮発性およびガス状分裂生成物の中沃素が用いられたので、とくに沃素を吸収する甲状腺に対して過剰線量でないきわめて少ない濃度であり許容し得る。

この表と気象学上の知識によれば、放射能の最高濃度は、温度逆転時、低速で谷に吹き降ろす風のときに、生ずることがわかる。

このような条件のときに事故が発生すれば、放射能雲の先端は蒸気コンテナからの分裂生成物の解放が始まってから約 20 分で一番近い居住地域に達する。

空気中の放射能の摂取および吸入に対する用地外での一時許容線量はまだ A. E. C で確立されていないし、この問題についてはいくつかの異なった意見がある。はっきりした許容線量がないので、K. Z. モルガン；W. S. スナイダおよび M. R. フォードの諸氏が 1955 年の原子力平和利用に関するジュネーブ会議に提出した論文「空気および水中の放射性同位元素の短時間曝射時の最大許容濃度」にある数値を採用した。すなわち表 5.3 に示すとおりである。

表 5.3

曝射線量	8 時間曝射時の最大許容放射性沃素濃度 $\mu\text{c}/\text{ml}$
一週間に 0.3 rem	$7.0 \times 10^{-8}$
一年間に 15.7 rem	$1.7 \times 10^{-6}$
70 年間に 150 rem	$1.7 \times 10^{-9}$

シールズ・ウォーレン博士は甲状腺に対しては 50 rem という線量は臨床的に検出できる影響を示すが、15.7 rem の線量では臨床的になんら影響を示さないと述べている。このことから、曝射による 1 年間の放射線は 15.7 rem という値が用地外の生涯に一度の内部照射量として採用された。

人が発電所から 4,000 フィートはなれ、放射能雲の中心下 100 フィートの所におり放射性崩壊を考慮に入れないと仮定では種々の気象条件下での曝射線量は表 5.4 のようになる。

表 5.4

気象条件	甲状腺線量、rem (曝射による年間甲状腺線量)
温度逆転	15
温度標準低減	0.061
温度不安定	0.021

採用された制限値 15.7 rem と表 5.4 とを比較してみると、

すべての場合 8 時間に受ける線量は制限値以下である。したがってこの解析から最悪の気象条件下でも、仮定した事故によりもっとも近い居住地域の放射能濃度は過度にはならないということが明らかである。

## 第 7 節 結 論

この加圧水型原子炉は負の温度係数およびドップラ係数のために本質的な安定性を有する。また通常冷却減速材はその飽和温度近くで運転されるので、異常変動で出力が上昇すると蒸気ポイドが生成してさらに安定性が大きくなる。この本質的な安定性に加えて、高温の炉を臨界以下にすることのできる機械的制御棒が炉心の出力発生寿命期間を通じて、出力レベルを調整し、反応度を制御するために設けられている。また補助の化学的制御系が炉を常温停止に資すために設けられている。

発電所設計と材料の選択を適当にすることにより、分裂生成物が放散されるには、次の段階の防壁がある。

1. 酸化燃料—耐食性の  $\text{UO}_2$  燃料は、その基地の中に大部分の分裂生成物を包含するため、第一の防壁として働く。

2. 不銹鋼の被覆—被覆管の全長にわたり、両端だけが溶接されている燃料棒被せ金は分裂ガスの解放を防ぐ第二の防壁として働く。

3. 主冷却系—分裂ガスの解放を防ぐ第三の防壁は、きわめて完全な主冷却系である。

4. 蒸気コンテナー—これは主冷却系から分裂成生物が放出するという事故時に第四の防壁として働く。

さらにその上に、発電所の敷地選定によって、地形的な防壁が本来存在する。もっとも近い私有の住宅は約 4,000 フィート離れており、また半径 5 マイル内の人口密度は 1 平方マイル当たり 25 人である。

数種の原子力発電所の事故が研究され分析された。始動時や全出力時における反応度増加を含む事故によって過渡現象を生ずるが、これに対しては有害でも、危険でもない出力レベルに落ちつかせる傾向を与えている。

水と炉心の金属構成材料との化学反応によるエネルギー放出を含む事故は使用されている材料からみて不可能と考えられる。ポンプが故障して冷却材流量が減少または喪失するような機械的事故は危険な出力や反応度の暴走を起さずに処置できる。1 台または 2 台のポンプの事故ではスクラムを働かせなくとも、実際的には温度上昇を起さずに安定性がふたたび得られる。しかし 3 台または 4 台のポンプが事故を起したときは、低流量のスクラムが起り、炉はこの方法により制御される。

解析された機械的事故のうち、一つは 20 インチ主冷却管のもっとも悪い位置で破壊が起り、主冷却系から水の全量が喪失する事故である。このような事故でも安全注入系の使用により制御することができる。

これらの事故ではいずれにおいても炉心の溶融や、蒸気コンテナーへのガス状および揮発性分裂生成物の放出、または公衆に対する災害は起らない。

しかし、炉心の溶融および分裂生成物の放出を想定した仮想的事故について、さらに解析が行われた。この目的に対して、主冷却系に重大なる事故が起り、全冷却水が系から喪失し、炉心の一部が溶融し、ガス状および揮発性分裂生成物の 20% が

蒸気コンテナー内に放出されるような事故について検討された。解析の結果は蒸気コンテナーからの直接放射線のために一般公衆は災害を受けないことを示している。蒸気コンテナーは有限の漏洩率をもっているので、ある量の分裂生成物は大気の中に洩れたり、ある気象条件下では近くの居住地域まで洩れた分裂生成物が運ばれるかも知れない。しかしあくまでも近い部落においても、最悪の気象条件下における放射線濃度による 8 時間照射量は一時吸入および摂取許容線量以下であろう。

以上の結論としてヤンキー原子力発電会社は公衆の健康および安全に対して、不当な災害をもたらさずに、この原子炉は運転されることができると考える。

以上によって加圧水型原子炉はわが国にもっとも適したもの一つであることがわかる。とくに安全性および耐震性においてきわめてすぐれた性能をもっているように思われる。原子炉として制御方式および保護方式はもっとも簡単容易なものであり、保守上においてももっとも故障の少ない原子炉とみることができる。さらに経済的にももっとも有利なものとみられている。したがってわが国における原子炉はとてもっとも注目されている加圧水型プラントに対しては関心をもたれる方が非常に多いようと思われ、この趣旨からとくにウェスチングハウスの東京駐在員 G. E. Strauser 氏のご好意により『134 MW NUCLEAR POWER PLANT, TECHNICAL INFORMATION AND HAZARD SUMMARY REPORT』について詳細な情報をいただいた。これを基にして筆者らが若干の解説を加えたものが本文である。読者諸兄のご参考になることができれば幸いである。なお本文につきご意見なりご質問があれば遠慮なくお申し越し願いたいと思う。

## 【付録】 単位換算表

加圧水型原子炉の解説は主として米国の資料を基としたので、単位はフィート、ポンドであるため、これを CGS または MKS 単位に換算する必要がある。とくに昭和 33 年末にはメートル法が実施され、他の単位を用いることは法律的にも禁止される機運にあるとき、フィート、ポンド単位を用いて解説を行ったことは時間がなかったとは云え、はなはだ申わけない次第である。

幾分なりともメートル法実施の精神を生かす意味において、単位換算表を付録することにしたのでご利用願いたいと思う。

### 1. 長さ

1 ヤード (yd)	= 0.9144 米
1 マイル (哩)	= 1609 米
1 カイリ (浬)	= 1852 米
1 フート (呎)	= 0.3048 米
1 インチ (吋)	= 0.0254 米 = 25.4 精
1 ミル	= 0.00254 楊 = 0.0254 精 = 25.4 ミクロン

### 2. 面積

1 エーカー	= 0.004047 平方秆
1 平方マイル	= 2.59 平方秆
1 ヘクタール	= 0.01 平方秆
1 平方ヤード	= 0.836 平方米
1 平方フート	= 0.0929 平方米
1 平方インチ	= 0.000645 平方米 = 6.45 平方釐

### 3. 体 積

1 英ガロン	= 4,546 立
1 米ガロン	= 3,785 立
1 立方インチ	= 0.01639 立
1 立方フート	= 0.02832 立方米
1 立方ヤード	= 0.7645 立方米

### 4. 質 量

1 メートルトン	= 1000 磅
1 英トン	= 1016 磅
1 米トン	= 907.2 磅
1 ポンド	= 0.4536 磅
1 ポンド(金銀薬剤用)	= 0.3732 磅
1 オンス	= 0.02835 磅
1 オンス(金銀薬剤用)	= 0.03110 磅
1 グレイン	= 0.0000648 磅

### 5. 密 度

1 ポンド/立方インチ	= 27.68 グラム/立方厘米
1 ポンド/立方フート	= 0.016 グラム/立方厘米
1 英トン/立方ヤード	= 1.329 グラム/立方厘米
1 ポンド/英ガロン	= 0.0998 グラム/立方厘米
1 ポンド/米ガロン	= 0.1198 グラム/立方厘米

### 6. 力

1 重量キログラム	= 0.9807 メガダイン
1 重量ポンド	= 0.4448 メガダイン
1 重量英トン	= 996.4 メガダイン
1 パウンド	= 0.01383 メガダイン

### 7. 圧 力

1 磅/平方厘米	= 0.9807 バール
1 ポンド/平方インチ	= 0.06895 バール
1 英トン/平方フート	= 1.0725 バール
1 標準気圧	= 1.0133 バール
水銀柱 1 メートル	= 1.3332 バール
水銀柱 1 インチ	= 0.03386 バール
水柱 1 メートル	= 0.09806 バール
水柱 1 フート	= 0.02989 バール

### 8. 速度および角速度

1 輪/時	= 0.2778 米/秒
1 フート/秒	= 0.3048 米/秒
1 マイル/時	= 1.609 輪/時
1 ノット(メートル法)	= 1.852 輪/時
1 ノット(英)	= 1.853 輪/時

$$\begin{aligned}1 \text{ 回/分} &= 6 \text{ 度/秒} \\1 \text{ ラジアン/秒} &= 57.3 \text{ 度/秒}\end{aligned}$$

### 9. 仕事、エネルギーおよび熱量

1 キログラムメートル	= 9.807 ジュール
1 フートポンド	= 1.356 ジュール
1 キロワット時	= $3.6 \times 10^6$ ジュール
1 仏馬力時(メートル法)	= $2.648 \times 10^6$ ジュール
1 英馬力時(日本制)	= $2.686 \times 10^6$ ジュール
1 キロカロリー	= 4186 ジュール
1 Btu	= 1055 ジュール

### 10. 動 力

1 仏馬力(メートル法)	= 0.7355 キロワット
1 英馬力(日本制)	= 0.746 キロワット
1 キログラムメートル/秒	= 0.009807 キロワット
1 フートポンド/秒	= 0.001356 キロワット
1 キロカロリー/秒	= 4.186 キロワット
1 Btu/秒	= 1.055 キロワット

### 11. 热

$$\begin{aligned}\text{熱量/面積} \\1 \text{ Btu/平方呎} &= 2.713 \text{ キロカロリー/平方米}\end{aligned}$$

熱伝達率

$$1 \text{ Btu/平方呎・時・}^{\circ}\text{F} = 4.883 \text{ キロカロリー/平方米・時・}^{\circ}\text{C}$$

熱伝導率

$$1 \text{ Btu・時/平方呎・時・}^{\circ}\text{F} = 0.124 \text{ キロカロリー/米・時・}^{\circ}\text{C}$$

$$1 \text{ キロカロリー/米・時・}^{\circ}\text{C} = 0.002778 \text{ カロリー/厘米・秒・}^{\circ}\text{C}$$

熱量/重量

$$1 \text{ キロカロリー/キログラム} = 1.8 \text{ Btu/ポンド}$$

比熱

$$1 \text{ Btu/ポンド・}^{\circ}\text{F} = 1 \text{ キロカロリー/キログラム・}^{\circ}\text{C}$$

### 12. 温 度

-459.4°F	= -273°C
-100	= -73.33
-50	= -45.56
0	= 17.78
5	= 15.0
15	= 9.44
32	= 0
50	= 10.0
95	= 35.0
150	= 65.56
300	= 148.9
600	= 315.6
°C = (°F - 32) × 5/9	

## 原子力発電所の運転

R. L. Witzke and A. R. Jones: Operating a Nuclear Power Plant (Westinghouse Engineer, Vol. 17, No. 5, Sept. 1957, p. 130~134)

いままでは原子力発電所の建設費と燃料費の算定が重要な問題であったが、最近は運転に関連した問題に关心が払われている。概算によると形式の異なる原子力発電所の発電原価は1kWh当たり1ミリ以下の差を示すだけで、炉形をいかにえらぶかは運転や保守の問題が決定の大きな因子になっていることがわかった。ここでは加圧水形発電の起動、正常運転、停止、保守、燃料取替え、所要人員などのことについて論じている。

まず原子炉の起動で重要なのは冷い状態からの起動で、その手順は（1）各計器や部品の検査、（2）補器類への動力を供給する、この容量は定格出力の8~9%で起動時にはこれの1/3ないし2/3の動力でよい、（3）冷却材中の酸素をヒドロجين添加で除脱（約4時間）、（4）制御棒を引抜き臨界状態にもってゆく（約1.5時間）、（5）加圧器で系に所定圧力をかけ、プラントを運転温度まで温度上昇させる（約2.5~4時間）。これらを通算して冷いプラントが出力運転に達するまでの時間は約8時間である。熱いプラントの再起動は1~2時間で行われる。

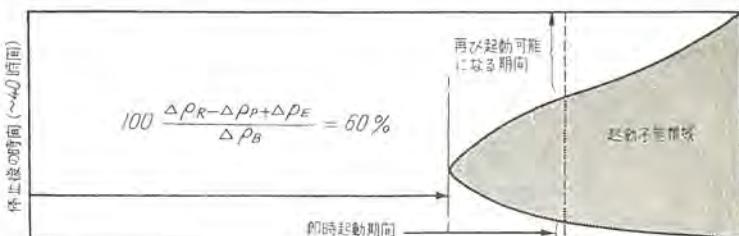
プラントの正常運転は炉の有する大きな自己制御性を利用して遂行されるので問題はない。プラントの最低出力はタービン発電機によって限界づけられ全出力の5~10%である。運転中の保守は一次冷却系のまわりは放射能が強いので密封式電動ポンプのような保守の必要のない構造の機器を使用する。補器類の保守は普通作業員の手によって行われるが、この方が自動装置を用いるより有効で経済的である。これらの点にはできるだけ在来の機械と同じ配慮が施されている。

正常の停止には停止時間が短いものとかなり長時間にわたるものがある。停止に関連して考慮すべき点は、炉心内の崩壊熱の除去とクセノンの蓄積である。前者に対しては停止時冷却

系を用意し、最悪の場合この系の動力が停っても発生熱は自然対流で除去できるような配置にしておく。後者の状況は図1に示すとおりで、停止後約12時間でクセノンの濃度は最大になり、40時間以上は運転時の平衡濃度よりも高い値を保っている。このため、運転が進むにつれて燃料が消費されると停止後のピークを乗り切ることができなくなる。図2はこの関係を示すもので、炉心寿命の初めの50~75%の時期は運転に制限はないが残りの期間は停止後ある時間を経過すると起動できない時間がある。寿命の終りになると従いこの起動不能時間は長くなる。この問題は系統内の発電所ではあまり大きな欠点にはならないが、船用に使う場合のように運転の機動性が要求されるときには設計上まず考慮しなければならない事がらである。

原子炉の緊急停止にはスクラム系が使用される。停止の条件には主として中性子束、冷却材流量、系の圧力の三つのパラメータを監視する。緊急停止時も炉心から発生する熱をとり去る必要があり、これらの系の動力や放射能監視装置の電源は無停電母線（Vital Bus）からとることが望ましい。

プラントの保守や燃料の交換にあたる作業員には特別の訓練



$\Delta\rho_r$ =燃料消耗に対して付与された反応度 0.05  
 $\Delta\rho_p$ =毒性の最大値を乗算するため必要な反応度 0.07  
 $\Delta\rho_e$ =毒性の平衡値を補償するための反応度 0.05

図2  $X_e$  による運転制限

と保護用の資材、諸工具が必要である。燃料の交換は現在、約1年ごとに行なうようになっており、圧力容器の上部に遮蔽の水を張りふたをとり外して作業が行われる。現在ではふたは密封溶接で漏れを防止しているが、将来はガスケットの類を採用するのが有望である。燃料交換の際には非常に精密に設計せられた取扱用工具が必要である。使用諸燃料は貯蔵ビットで解体せられ、冷却後鉛製のコフィンにつめて処理工場に送られる。

原子炉プラントに必要な人員について結論を出すことは困難であるが、Shippingportのプラントでは最初129名の要員が考えられた。このうち26名は計画の開発に関する人員で、その後実際の稼働には81名でよいとみられている。同じ定格出力の在来の発電所では定員66名であるが、このような新しい形のプラントの運転には当初運転のデータを求め、解析するため余分の人員と在来のプラントにはない努力が必要である。

(研究所 八島英之訳)

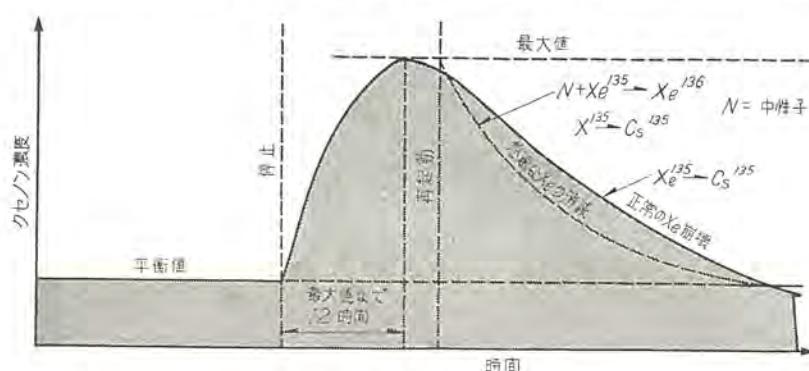


図1 停止後のクセノン濃度曲線

# 10 MW マグネットロンの開発

E. C. Okress, C. H. Gleason, and W. R. Hayter,  
Jr.: A Multi-Megawatt Magnetron Development  
(Westinghouse Engineer, Vol. 17, No. 5, Sept. 1957,  
p. 135~137)

WL-6285 は周波数 1,310 Mc のマグネットロンである、パルス巾 10  $\mu$ s, デューティ 0.0018 で 10 MW の先頭出力を出す。これは 1945 年代の同周波数での最大出力の約 10 倍にあたり、したがってこれをレーダに使用すると観測範囲も拡大されて、400 マイルを越える目標も捕獲できるようになった。

このマグネットロンを設計するにあたり (1)  $\pi$ -mode の安定条件、(2) 10 MW の出力を大気中で外部に取り出す窓の広帯域構造、(3) 大きい逆加熱に耐え、寿命のあるカソード、(4) 大きいマグネットロンの製作方法、(5) マグネットロン各部の絶縁破壊対策、(6) 100 kV, 400 A, 10  $\mu$ s パルスの発生方法および測定、(7) 低熱容量の水負荷電力計などの諸点を考える必要があった。

アノードおよび出力部はほとんど無酸素銅より加工され、アノードは水冷されている。出力窓は 707 ガラスのドームでできている。

この窓には強制空冷を行う。出力導波管は円形導波管 ( $6\frac{1}{2}$ "') を使用する、この構造では出力導波管中にガス充填の必要はなく、最高出力を伝送することができる。

カソードの設計では (1) 適当な電子放射面 (2) 同支持方法 (3) 加熱方法を考慮し特殊なカソードを使用した。カソードドリードは高電圧が印加されるが、大気中で動作できるような構造にした。

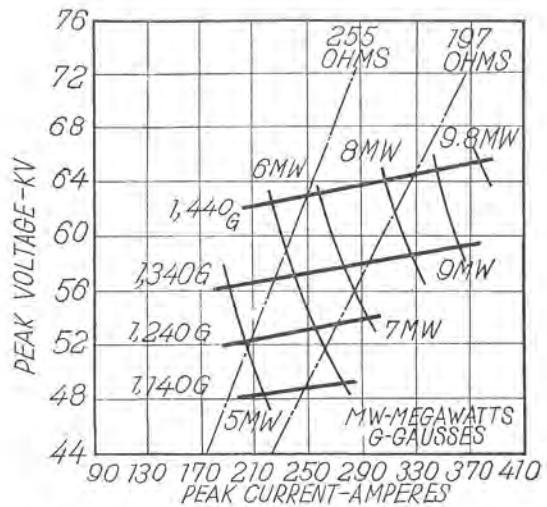


図 3 WL-6285 (パルス巾 9.5  $\mu$ s. デュティ 0.0017)  
のパフォーマンス

ゲッタはジルコニウムゲッタを使用し、良好な真空間度を保つようにした。

当マグネットロン程度の大きさになると、その組立も困難になるので、各部分ごとに組立ててその真空間試験通過後総合組立を行う。この総合組立には稀ガス中のアーケ溶接が真空間保持上、また各部にガラスを含むゆえにその部分を加熱より守るためにも便利である。溶接部の材料としては機械、磁気的ステンレスが良いので 347, 304 ステンレスを使用した。

ステンレスに各部品をローリングするにはステンレス表面をニッケルでメッキしてローリングすると簡単である。

(研究所 戸田哲雄訳)

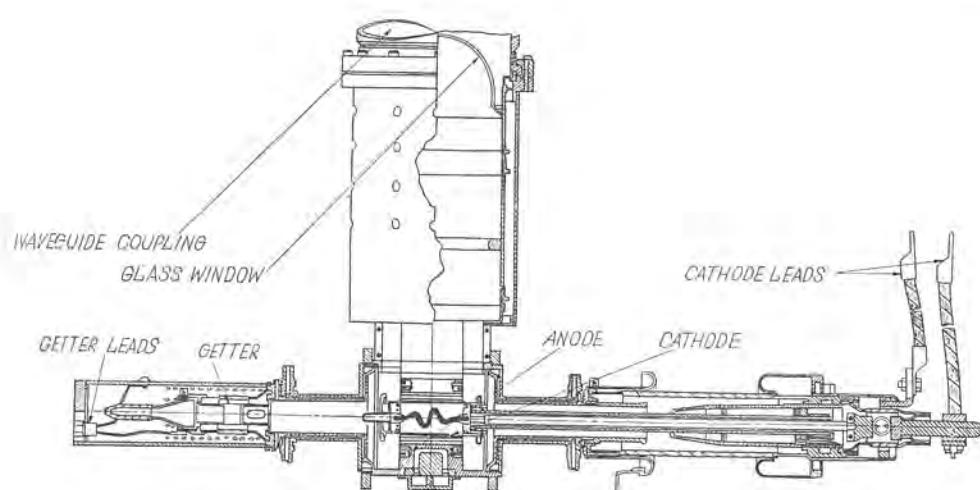
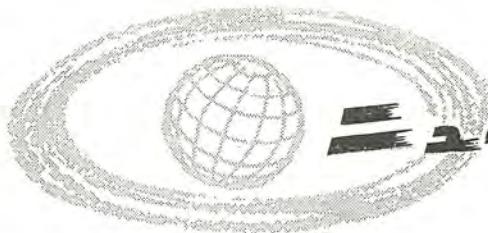


図 4 直熱式カソード・ト陰極を使用した新規マグネットロンの断面図



## ■ わが国最大の超高压 260 MVA 変圧器完成す

わが国最大の記録品である東京電力株式会社中東京変電所用 281.25 kV, 260 MVA 変圧器を完成し、きわめて好成績に試験を終了した。

この変圧器の定格事項はつぎのとおりである。

特別三相式 外鉄 Form-Fit 形送油風冷式 2 台

電圧 一次 281.25-275-268.75-262.5 kV (中性点直接接地)

二次 147 kV (中性点抵抗接地)

三次 15.75 kV (中性点抵抗接地または非接地)

容量 一次 200 MVA 二次 220 MVA 三次 100 MVA

等価容量 260 MVA

周波数 50 c/s

結線 一次二次星形 三次三角形

絶縁方式 サージブルーフ形

一次 低減絶縁および段絶縁

二次 中性点  $1/\sqrt{3}$  絶縁低下

重量 (油を含まず) 365,000 kg

油量 80,000 l

総重量 437,000 kg

外形寸法 10,320 × 6,020 mm 高さ 10,990 mm

この変圧器の大きな特長としてつぎの三つを挙げることができる。

(1) わが国における最大容量の記録的変圧器であるばかりでなく、世界的にみても特筆すべき大容量超高压変圧器である。

(2) このような超高压大容量変圧器にかかわらず、特別三相式構造により組立輸送を行うことができた。

(3) 重量の軽減と特性の向上を図って、現在入手しうる最高級のケイ素鋼板である米国 Armco 社の冷間圧延方向性ケイ素鋼板 M-6X および M-7X を使用した。

工場において特性試験、絶縁耐力試験、温度上昇試験その他完全な試験を行い、きわめて優秀な成績を納めることができた。その一端を示せばつぎのとおりである。

損失 鉄損 254 kW (保証値 280 kW)

銅損(一次、二次、三次全負荷 828 kW (〃 865 kW))

効率 (一次、二次 20 MVA 三次無負荷)

100% 負荷 99.55% (保証値 99.52%)

75% 〃 99.59% (〃 99.56%)

50% 〃 99.59% (〃 99.55%)

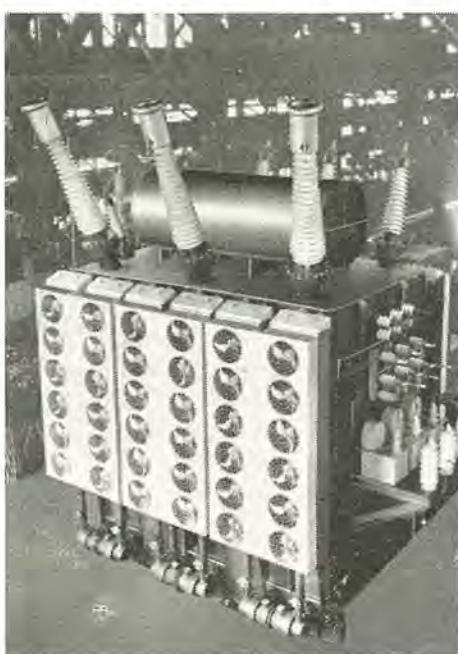
25% 〃 99.41% (〃 99.31%)

温度上昇 油 31.1°C

卷線高圧 45.8°C

中圧 44.1°C

低圧 42.2°C



東京電力中東京変電所用 260 MVA 変圧器

## ■ 日本最初のブリッジ結線方式のイグナイトロン整流器完成す

今回国鉄戸塚変電所へ 3,000 kW, 1,500 V, E 種定格の液冷式、密封形イグナイトロン整流器を納入した。この水銀アーケ変換装置はつぎの諸点が特長であり、ことに主回路方式が 12 相のブリッジ結線方式である点は国鉄における最初の試みであり今後の成果が注目されている。

(1) 液冷式、密封形イグナイトロン整流タング 12 本を使用した準キューピックル形ブリッジ結線方式の整流器。

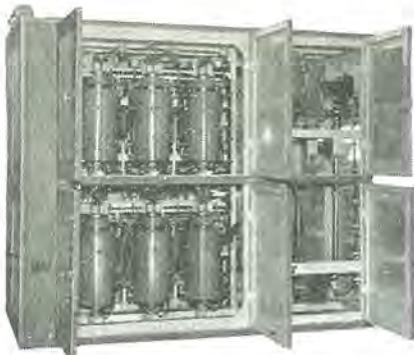
(2) 変圧器の一次星形；二次星形および三角形で上記の整流タング 6 本は星形巻線に、他の 6 タングは三角巻線に接続され、12 相を構成している。

(3) 風冷式再冷器を有する閉路循環方式の冷却水系であり水系は耐食金属製である。

(4) 無負荷時の抑圧抵抗を必要としない。

(5) 逆性高速度遮断器の責務を軽減させた。

## ニュース フラッシュ



3,000 kW, 1,500 V, 2,000 A.

E 種定格水冷式密封形

イグナイトロン整流器

12 相ブリッジ結線方式



今回初めて使用した 12 インチ級の液冷式密封形  
イグナイトロン整流タンク製作状況

この整流タンクはつぎの定格を有している

- ① 平均電流 = 400 A/1 タンク
- ② 二重格子構造で許容先頭逆耐電圧値は 5,500 V
- ③ 陽極先頭電流は 20,000 A

各種社内試験を完了したのち、3月17日より20日にわたって下記の内容の公開試験をおこなった。

### (1) 充電々流遮断試験

% 相給与電圧 (kV)	遮断電流 (A)	再点弧数	再発弧数	遮断時間 (c/s)	アーク時間 (c/s)	備考
120	26	0	0	2.30	0.5	等価三相回路電圧 346 kV
		0	0	2.05	0.25	
120	13	0	0	2.25	0.45	同上
		0	0	2.00	0.20	
130	13.9	0	0	2.15	0.35	等価三相回路電圧 375 kV
		0	0	2.10	0.30	
		0	0	2.25	0.45	
		0	0	1.95	0.15	
		0	0	2.00	0.20	

### (2) 短絡電流遮断試験

試験相	動作責務	給与電圧 (kV)	回復電圧 (%)	遮断電流(A)			再起電圧 (kV)	遮断時間 (c/s)	アーク時間 (c/s)	投入電流 (A)
				交流分	直流分 (%)	全遮断電流				
1 相	O	95	1790	20	1860	3	180	2.90	1.10	—
	CO	166	92	1680	14	1720	3	180	2.85	1.00
	1 分	93	1730	15	1770	3	180	2.55	0.70	4860
	CO	93	1730	15	1770	3	180	2.55	0.70	4860
1/2 相	O	140	93	1420	23	1490	3	180	3.00	1.20
	CO	95	2690	25	2850	5	160	2.95	1.15	—
	1 分	110	91	2470	5	2470	5	160	2.60	0.75
	CO	92	2510	7	2540	5	160	2.55	0.70	6300
2 相	O	95	10900	23	11400	10	150	2.70	0.90	—
	CO	27.8	92	10100	4	10100	10	150	2.70	0.85
	1 分	93	10400	8	10500	10	150	2.75	0.90	23100
	CO	93	10400	8	10500	10	150	2.75	0.90	22000
1/4 相 (1 点)	O	95	11000	36	12300	10	150	2.55	0.75	—
	CO	27.8	92	10200	6	10200	10	150	2.85	1.00
	1 分	93	10400	3	10400	10	150	2.85	1.00	21900

## ■ 関西電力新愛本変電所納 287.5 kV 節油タンク形遮断器完成

さきに最初の 287.5 kV 節油タンク形遮断器 4 台を関西電力方変電所に納入し、良好な運転成績をあげているが、今回おなじ定格の 1 台を新愛本変電所向として完成し試験を完了した。この遮断器は使用条件により、とくに 330 kV で充電々流を遮断し再点弧を生じないことが要求されているので、標準の 287.5 kV 遮断器より遮断点を多くし 8 点切としている。社内試験の結果、要求をはるかにこえた 375 kV まで無再点弧遮断ができることが示された。また同時におこなわれた短絡電流遮断試験も完全なるサイクル遮断のできることを示した。

おもな定格は下記のごとくである。

形名	250-GW-500T
定格電圧	287.5 kV
定格電流	800 A
定格遮断容量	5,000 MVA
定格遮断時間	3 サイクル
標準動作責務	O-0.3 秒-CO-1 分-CO
重量(油なし)	29,400 kg
油量	29,400 l

## ■ 関西電力 20 kV ケーブル系統に使用される開閉サージ処理用避雷器 93 相を受注 !!

従来避雷器は、雷に伴う進行波は処理し得ても、エネルギーの大きい系統内部異常電圧いわゆる内雷に対しても耐えられない場合が多かった。しかし避雷器製作技術の進歩により、最近では開閉サージなどの内雷に対しても機器を保護し、しかもこれに耐えることが避雷器の新しい使命として課せられるに至った。とくにケーブル系統では、避雷器がいったん動作すると、ケーブルの静電容量に貯えられた電荷が避雷器を通じて放電するので、避雷器としてはとくに強力なものが必要となる。

当社では、現状の永久磁石を装着してアークの磁気駆動を行う方式のギャップと放電耐量を強化した特性要素とを組合せた SV-W<sub>9</sub> 形オートバルブ避雷器を製品化してすでに各方面に納入しているが、今般関西電力南恩加島変電所など 20 kV ケーブル系統用として 93 相を受注した。

これは先般関西電力技術研究所および小曾根変電所で実施された大規模な試験において、いわゆるサージ吸収形として内雷処理能力を含む各種試験に当社避雷器が優秀な成績をおさめたことによるものである。

## ニュース フラッシュ

### ■ バイルオシレータ

バイルオシレータとは原子炉に用いる材料の重要な性質である中性子の吸収断面積を測定する装置である。写真は日本原子力研究所の注文によって当社で作成したバイルオシレータであり、湯わかし形原子炉 JRR-1 にとりつけられたものである。この装置は原子炉の実験孔に中性子電離箱を挿入し、その電離箱の中央を貫通して実験孔の奥深く進入するブッシュロッドがあり、このロッドの中に中性子吸収断面積を測定する試料が入れられて正弦運動を行う。ブッシュロッドの運動は振幅 150 mm から 400 mm まで可変であり振動数は 30 rpm から 150 rpm まで連続的に変えられる。振幅振動数とともに 1% の精度で運転されるよう設計されており、駆動は  $1/2$  HP の誘導電動機を改造して磁気増幅器によるリアクタ制御方式で自動制御され、また  $50 \text{ kg m}^2$  の大きなはずみ車で正弦運動の変動率を 0.7% 以下にしている。中性子電離箱で検出された信号電流は散乱効果によ

る雑音と、炉の変動による雑音を含んだ交流信号である。そこでこの電流はまず直流分と交流分に分流され、交流分は 0.3~3 c/s の狭帯域増幅器で増幅した後、散乱効果の影響を減ずるような位相期間だけ積分すればその出力は吸収断面積に比例する。

さらにオーバオール形として用いる場合は、交流信号中の基本波を取り出すようフーリエ積分を正弦変化抵抗と積分器によって行うことができる。入力信号電流としては、ほぼ  $10^{-10}$  ~ $10^{-6} \text{ A}$  の交流分と  $10^{-7}$ ~ $10^{-4} \text{ A}$  の直流分が得られる見込みで、増幅器出力は数 V~数 10 V に正確に増幅され、積分時間は、プリセットカウンタで行われ、積分出力および直流信号出力はいずれも電子管記録計で連続記録される。

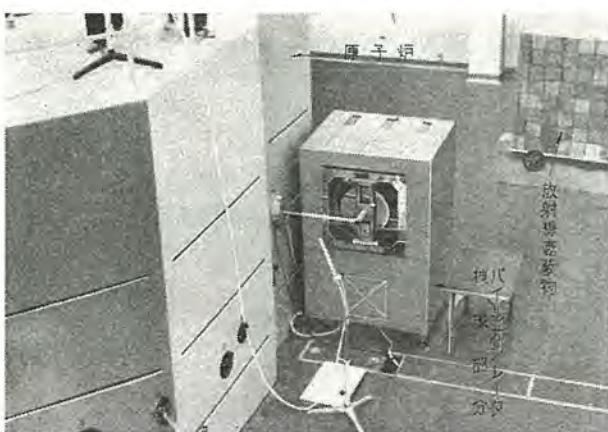
### ■ JRR-2 実験用原子炉製作進む

東海村原子力研究所に設置される JRR-2 (CP-5 形) 実験用原子炉は核心部および制御系統を除き、本体ならびに冷却系はすべて国産とし三菱グループ各社でそれぞれ製作されているが、当社の担当のものについても着々製作が進められている。主要材料は耐食アルミ合金で、その溶接ならびに検査については万全を期し慎重な工作を行っている。

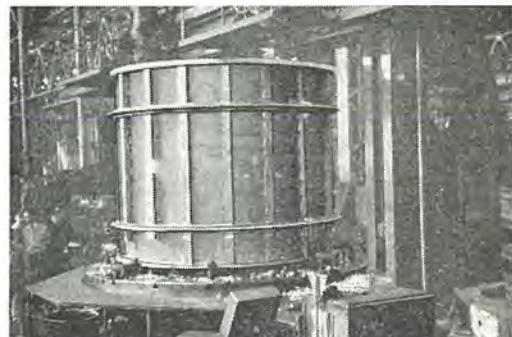
部品は現地組立時に合わせて製作されているが、すでに上部プラグ外箱、アイソトープ生産孔、熱中性子柱、ビーム孔ドアボックス、ビーム孔外管、ビーム孔プラグの一部など続々完成し、上部プラグ燃料挿入孔などを製作中である。これと併行して、ヘリウム系統、排気系統の部品も工場製作にはいり、完成をまって現地における据付に取りかかる予定である。



バイルオシレータ電子管装置



バイルオシレータ機械部分



上部プラグ外箱の機械加工



ビーム管の溶接



## 特許と新案

### 強靭鋳鉄の製造法

発明者 鈴木一郎・星野克英

鋳鉄中の黒鉛の形状は鋳鉄の酸素含有量の多少によっていちじるしく異なる。また、この含有量の少ない状態では、黒鉛がそれぞれ小片状を呈し、いちじるしく鋳鉄を強靭にすることが、すでに理論的に確認されている。

この発明は上記の理論に基づいたもので、原料を電気炉中で精練するにあたり、とくに、原料の脱酸反応を強力に行うため、従来の技術常識ではとうてい想像もつかない程度の過剰石灰石を精練工程中に投与するもので、つぎのような特長を備えている。

1. 原料として新銑、古銑はもとより、銑削りくず、鋼くず、銅削りくずを単独にも、また混合しても使用できる。したがってトンあたりの製造原価が他の強靭鋳鉄に比していちじるしく安価になる。

2. 電気炉は酸性、塩基性、中性の炉のうち、いずれの炉でも精練に使用できる。
3. 精練操作が簡易である。
4. 鋳造性ならびに加工性が良好である。
5. 次表に示すように、機械的性質はノジューラー鋳鉄、ミーハナイト鋳鉄に比してなんら遜色がない。また質量効果も良好である。(特許第231107号) (鈴木記)

実験例	抗張力 (kg/mm <sup>2</sup> )	抗折力試験		シヤア硬度
		抗折荷重(kg)	擦み(mm)	
(1)	41.6	2,690	6.6	32~34
(2)	43.3	2,870	7.0	33~35
(3)	42.8	2,730	6.8	33~35
(4)	35.4	2,240	5.0	31~32

(注) JIS 規格の試験方法による

### 白金の電解研磨法

発明者 斎藤長男・真鍋明

白金は化学的に安定しているのでその電解研磨が至難事となっていた。これは白金面にきわめて強力な酸化皮膜の存在するためであると推定されている。しかし適当な濃度の弗化水素水の電解液中で適当な直流電圧を加えるとこの白金面が浸食されることが確認された。ただしこの場合は白金面には浸食による凹凸を生じしかもその凹所は電解の継続とともにさらに深部にまで進み結局、局部的な浸食となって一様な光沢のある研磨面にはならない。

この発明はこの弗化水素水による白金面の局部浸食現象に着眼し、この現象を利用転化して白金に光沢ある電解研磨面すなわち鏡面を得るようにしたものである。この場合の電解液は 47.3% 濃度の弗化水素水 4 容量と 90% 濃度の塩酸 6 容量との混合液に 10 容量の水を加えた混液で陽極はベン描きオシログラフの白金ベン、陰極は鉛板、使用印加電圧は直流 65V、電流密度は 5 A/cm<sup>2</sup> 所要電解時間は電解の反応を呈し初めてより 5 秒でこれによって普通の金属の電解研磨面に見られるような白金の光沢ある電解研磨面すなわち鏡面を生

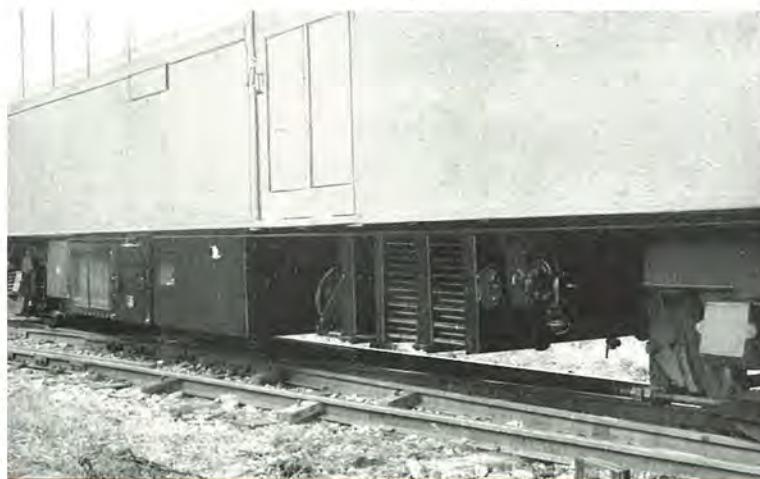
成することができた。すなわちこの発明は白金面の強力酸化皮膜を部分的に破壊する性質を持つ弗化水素水と酸化金属に対し良好な溶解性の塩素イオンを持つ塩酸の混液を電解液とし、この強力な白金面の酸化皮膜はまず最初に弗素イオンによって局部的に破壊し、ついでこの破壊口より塩酸を作用させてこの酸化皮膜をあたかも箔状に剥離する様に溶解させ、つぎにこれによって新しく現われた白金面は生成した発生期の酸素によって薄膜状に酸化させこの酸化皮膜によって新しく現われた上記白金面がその金属結晶の相違によって不均一に溶解しようとするのを押えながら最初の場合と同様に弗素イオンと塩酸の相互作用によりこの酸化皮膜を一様に溶解し白金面を薄膜層状に逐次一様に溶解する。このように既存酸化皮膜の破壊ならびに溶解の第一反応と発生期の酸素による酸化皮膜の形成ならびにこれによる白金面の不均一な溶解を防ぐ第二反応との交互作用の繰り返し進行により白金面に溶解の不均一による凹凸の生成を防ぎながら所期の電解研磨を行うとの所論に基づくものである。(特許第232007号) (長谷川記)

# 日本で最初の 交直両用電車生る

長

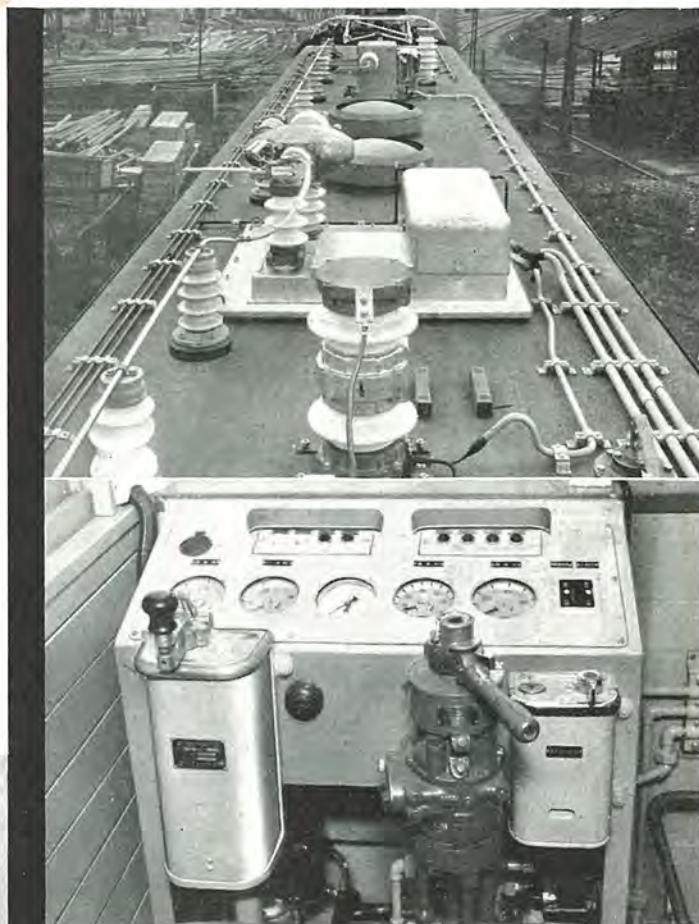
1. 電源車+電動車の2両編成をもって1ユニットとし交流(20 kV 1φ 50 c/s)および直流(1,500 V)の両電圧区間を全出力で自由かつ安全に走行できる。
2. 交直電圧の切替えは無電圧区間を介して行う方式であるため回路、装置がきわめて簡単、確実となっている。
3. 主変圧器は外鉄形フォームフィットの送油自冷式で主回路は単相全波グレーツ結線であるため主変圧器はコイルの利用率がよく小形軽量にしてある。
4. イグナイトロン整流器は車の振動に対し十分な防震装置が施してあり液冷式で適切な温度調節ができるようになっているから失弧や逆弧の心配がない。
5. 主電動機は非磁性バインド線を用い分割ブラシを使って脈流対策を講じてある。
6. 床下の電機品は防塵、防震を考慮しコンパクトになっているから保守点検が便利である。
7. 交流回路に直流電圧が、また直流回路に交流電圧が誤って印加した場合でも速やかに主回路を遮断して事故を防止するなど万全の保護装置を設けてある。

床下機器(整流器、主変圧器)



国鉄の幹線電化は綿密な経済比較のもとに直流と交流の二方式が推進されているが交直両区間を通し運転する車両が必要になってくる。この要請に応じて当社が試作したのが日本で初めての交直両用電車である。この電車は性能試験の結果予期以上の好成績を納め現在仙台—山形間の交直電化区間に試用されている。

屋上機器



運転室

## 主要諸元

1 時間定格	主変圧器
出力…568 kW	定格容量…440/418 kVA
速度…50 km/h (全界磁)	定格電圧…20 kV/1,855–212V
63 km/h (60%界磁)	整流器 液冷式密封形 8in
引張力…4,100 kg (全界磁)	イグナイトロン
3,200 kg (60%界磁)	4タンク使用
最大運転速度…95 km/h	主電動機
	MT40B 改造品
	142 kW 750 V 4 台

昭和33年6月17日印刷 昭和33年6月20日発行

「禁無断転載」 定価1部 金100円(送料別)

## 雑誌「三菱電機」編集委員会

委員長	大久保謙	常任委員	宗村精	平
副委員長	石川辰雄	委員	岡屋精	二
常任委員	浅井徳次	"	藤原進	和彦
"	荒井潔	"	立内真	一
"	安藤二郎	"	竹津隆	隆一
"	木村雄	"	村尾又	一
"	小堀富次	"	松尾	一
"	高井得一	"	又	一
"	中野光雄	幹事	上村八郎	明
"	馬場文夫	"	市村宗	一
"	松田新	"	上村宗	一
"	山田榮	(以上50音順)		

編集兼発行人	東京都千代田区丸の内2丁目3番地	市村宗明
印刷所	東京都新宿区市谷加賀町1丁目	大日本印刷株式会社
印刷者	東京都新宿区市谷加賀町1丁目	長久保慶一
発行所	三菱電機株式会社内「三菱電機」編集部	電話和田倉(20)1631
		日本出版協会会員番号 213013
		発売元 東京都千代田区神田錦町3の1 株式会社オーム社書店
		電話(29)0915・0916 振替東京 20018