

アルミニウム合金に現われる引張加工歪模様の研究 (第1報)

アルミニウム—マグネシウム系合金について

畑 栄 一 寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

Study on the Stretcher Strain Markings Appeared

in Aluminium alloy (Rep. 1)

On the Stretcher Strain Markings in
Aluminium-Magnesium Binary Alloy.

by Eiichi Hata, Shiro Terai, and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社 研究部

論文

アルミニウム合金に現われる引張加工歪模様の研究 (第1報)

アルミニウム—マグネシウム系合金について

畑 栄一* 寺井士郎** 馬場義雄**

Study on the Stretcher Strain Markings Appeared in Aluminium alloy (Rep. 1)

On the Stretcher Strain Markings in
Aluminium-Magnesium Binary Alloy

by Eiichi Hata, Shiro Terai, and Yoshio Baba

Experiments were carried out about the stretcher strain markings appeared in the aluminium alloy. On this first report, these markings appeared in aluminium-magnesium binary alloys were examined. The results obtained were as follows.

In the aluminium-magnesium binary alloy, random marking appeared in the alloy containing over 1.3-1.5% magnesium, on the other hand, parallel band appeared over 0.4% magnesium.

The close relationships were found, between random marking and yield point of stress-strain curve, and also between parallel band and the serration appeared in plastic region of stress-strain curve.

The response to the formation of random marking was not affected by the direction of stretching and prevented completely by about 2% cold rolling before stretching.

The effect of the third elements on the stretcher strain markings of aluminium-magnesium binary alloy was also studied. The addition of silicon decreased the tendency of the formation of random marking and parallel band during stretching. The addition of copper increased the tendency of the formation of both markings, iron and titanium had the same effects as copper. The addition of chromium had no effects on the stretcher strain marking of aluminium-magnesium alloy.

1. 緒 言

或る種の金属又は合金の焼鈍材を引張加工した場合、加工の進行に伴って、材料の表面に歪模様 (stretcher-strainmarking) を発生することがある。

この歪模様に関しては、軟鋼、黄銅、等の金属材料によく現われる問題であるが、アルミニウム合金については、特にアルミニウム—マグネシウム系合金に発生する場合が多く、従来の研究結果を総合すると、次の2種類のものが存在している。即ち第1のものは、Chadwick⁽¹⁾によって Random Marking と呼称されるもので、焼鈍したアルミニウム—マグネシウム合金に 0.01~2% の引張加工を与えた場合、材料表面に不規則の模様となって現われるもので、結晶粒度に支配される傾向が強く、微細な結晶粒度を

有する材料を引張加工した場合にその出現は著しい。又この種の歪模様は、材料に通常 2% 程度の圧延加工を与えることによって防止出来る。

第2のものは、Chadwick によって Parallel Band と呼称されるもので、アルミニウム—マグネシウム合金のみならず、熱処理系合金に属するものを、焼入直後に引張加工を与えた場合、2% 程度の引張変形を与える頃より引張方向に約 57° の角度をもって発生し、応力—歪曲線に現われる階段或は鋸歯状の不連続現象と一致している。

その他に Chadwick は Orange Peel と呼称する現象を指摘しているが、これは加工による所謂肌荒現象で、結晶粒度の大きい場合に一般にみられるもので、本研究では特に検討の対象としていない。

尚、歪模様に関しては、実験者によって、第1のものを Random Marking 以外に、Foliated-marking, Flamboyant-marking 或は Type A marking 単に Lüders-marking⁽²⁾等と呼称され、第2のものは、Parallel Band

* 研究部 工学博士

** 研究部

以外に Ripple marking, Lüders-line と呼称されているが、本論文では、Chadwick による呼称を採用し、以下、第1のものを RandomMarking、第2のものを Parallel Band と呼称することにする。

この引張歪模様の発生機構に関しては、軟鋼における降伏点現象の解明に端を発し、古くは結晶粒内の偏析に伴う蜂巢構造体にもとづくもので、例えば、軟鋼の場合の炭素がセメンタイトの形で結晶粒界をあたかも蜂巢のごとくつつんで居り、このものは硬く、粒内は軟かい α -Fe であるため、粒界が破壊されて、はじめて α -Fe の塑性変形が開始され、その為に降伏点が発生すると云った様なものであったが、その後これら降伏現象が単結晶でも認められ、又 Cottrell によって転位の概念が導入されて、現在では、歪模様発生機構としては、転位と溶質原子の化学的相互作用、或は Cottrell の固着機構による歪時効等が考えられている。(3)~(8)

我々の一人は、⁽⁹⁾ 以前アルミニウム合金に現われる Parallel Band の成因に対し、溶質原子の溶体化、析出時効等が関係していることを報告したが、今回は Random-Marking が果してアルミニウム-マグネシウム合金のみに発生するものであるか否か、又マグネシウム含有量がどの程度で発生するものか、更に第3元素添加の効果等成分的な方面から検討すると同時に、板の方向性、結晶粒度、加工の際の温度等の因子について、検討を行い、今後、アルミニウム合金成型加工材として、アルミニウム-マグネシウム合金を加工する場合の参考に供したいと考え、本実験に着手した次第である。

2. 実験試料

2.1 試料成分

a. Al-Mg 系合金

99.99%純度のアルミニウムに99.9%純度のマグネシウムを0~2.2%添加した。Table 1 にその分析結果を示した。

Table 1. Chemical composition of Al-Mg alloys

No	System	Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Cu	Ti	Al
1	Mg-0	Tr	Tr	Tr	0.01	0.08	Tr	Tr	R
2	Mg-0.3	0.37	Tr	Tr	Tr	0.07	Tr	Tr	R
3	Mg-0.6	0.81	Tr	Tr	Tr	0.09	Tr	Tr	R
4	Mg-0.9	1.09	Tr	Tr	Tr	0.12	Tr	Tr	R
5	Mg-1.2	1.33	Tr	Tr	Tr	0.12	Tr	Tr	R
6	Mg-1.4	1.53	Tr	Tr	Tr	0.10	Tr	Tr	R
7	Mg-1.6	1.65	Tr	Tr	Tr	0.10	Tr	Tr	R
8	Mg-1.8	1.77	Tr	Tr	Tr	0.09	Tr	Tr	R
9	Mg-2.0	2.00	Tr	Tr	Tr	0.11	Tr	Tr	R
10	Mg-2.2	2.12	Tr	Tr	Tr	0.10	Tr	Tr	R

b. Al-Mg-X系合金

Al-1%Mg 合金及び Al-2%Mg 合金に、珪素0.1~1.1%、マンガン、クローム、0.1~0.7%、銅、鉄、チタン、0.1~0.3%をそれぞれ単独に添加した。Table 2 にその分析結果を示した。

Table 2. Chemical composition of Al-Mg-X alloys

Al-1%Mg-X

No	Systems	Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Cu	Ti	Al
1	Si-0	1.08	Tr	Tr	0.01	Tr	Tr	Tr	R
2	0.1	1.01	Tr	Tr	0.01	0.12	Tr	Tr	R
3	0.3	1.07	Tr	Tr	0.03	0.35	Tr	Tr	R
4	0.5	1.07	Tr	Tr	0.03	0.56	Tr	Tr	R
5	0.7	1.06	Tr	Tr	0.04	0.77	Tr	Tr	R
6	0.9	1.07	Tr	Tr	0.06	1.02	Tr	Tr	R
7	1.1	1.09	Tr	Tr	0.05	1.01	Tr	Tr	R
10	Mn-0.1	1.06	0.11	Tr	0.01	0.02	Tr	Tr	R
11	0.3	1.02	0.29	Tr	0.01	0.02	Tr	Tr	R
12	0.7	1.05	0.65	Tr	0.01	0.01	Tr	Tr	R
20	Cu-0.1	1.05	Tr	Tr	0.01	0.01	0.09	Tr	R
21	0.3	1.09	Tr	Tr	0.01	0.02	0.30	Tr	R
30	Fe-0.1	1.05	Tr	Tr	0.09	0.01	Tr	Tr	R
31	0.3	1.06	Tr	Tr	0.24	0.02	Tr	Tr	R
40	Cr-0.1	1.08	Tr	0.08	0.01	0.01	Tr	Tr	R
41	0.3	1.12	Tr	0.29	0.02	0.02	Tr	Tr	R
42	0.7	1.06	Tr	0.51	0.05	0.02	Tr	Tr	R
50	Ti-0.1	1.05	Tr	Tr	0.02	0.01	Tr	0.11	R
51	0.3	1.06	Tr	Tr	0.04	0.02	Tr	0.42	R

Al-2%Mg-X

No	Systems	Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Cu	Ti	Al
1	Si-0	2.05	Tr	Tr	0.01	Tr	Tr	Tr	R
2	0.1	1.99	Tr	Tr	0.01	0.14	Tr	Tr	R
3	0.3	2.04	Tr	Tr	0.02	0.32	Tr	Tr	R
4	0.5	2.15	Tr	Tr	0.04	0.53	Tr	Tr	R
5	0.7	2.11	Tr	Tr	0.04	0.71	Tr	Tr	R
6	0.9	2.12	Tr	Tr	0.05	0.99	Tr	Tr	R
7	1.1	2.03	Tr	Tr	0.03	1.16	Tr	Tr	R
10	Mn-0.1	1.95	0.11	Tr	0.01	0.02	Tr	Tr	R
11	0.3	2.13	0.31	Tr	0.01	0.02	Tr	Tr	R
12	0.7	2.15	0.65	Tr	0.01	0.01	Tr	Tr	R
20	Cu-0.1	2.22	Tr	Tr	0.01	0.02	0.10	Tr	R
21	0.3	2.15	Tr	Tr	0.01	0.02	0.26	Tr	R
30	Fe-0.1	2.12	Tr	Tr	0.07	0.04	Tr	Tr	R
31	0.3	2.11	Tr	Tr	0.27	0.01	Tr	Tr	R
40	Cr-0.1	2.13	Tr	0.08	Tr	0.02	Tr	Tr	R
41	0.3	2.06	Tr	0.27	0.02	0.01	Tr	Tr	R
42	0.7	1.95	Tr	0.47	0.04	0.07	Tr	Tr	R
50	Ti-0.1	2.19	Tr	Tr	0.04	0.01	Tr	0.11	R
51	0.3	2.13	Tr	Tr	0.04	0.02	Tr	0.28	R

c. 5052合金

工場製 5052 を用いた。Table 3 にその分析結果を示した。

Table 3. Chemical composition of 5052 alloy

	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Al
5052	0.01	0.29	0.11	2.32	0.01	Tr	0.25	R

2.2 試料製作要領

a. Al-Mg 系合金、Al-Mg-X系合金

上記配合の合金を 2kg の板用チル鑄型 (25t×140×130 mm) に鑄込んだ。鑄造条件は、溶解温度 730°C、鑄込温度 700°C、鑄型温度 130°C、塩素ガス処理 1 分である。この鑄塊を両面 2.5mm ずつ皮剥きした後、10mm 迄熱間圧延 (熱間圧延温度 420°C) し、焼鈍 (340°C×30min) 後冷間圧延で 1mm に仕上げた。

b. 505₂合金

半連続鋳造鋳塊より製作した6mm 火延上り材を用いて加工度を10~80%に変化した最終1mm厚板を作成した。焼鈍処理はすべて、340°C×30min空冷である。

3. 実験方法

上述の如くして得られた1mm厚板から試片を採取し、J. I. S. 5号試験片に成型し、これを340°C×30min焼鈍後サンドペーパーで表面を研磨或は電解研磨後、2ton Amsler試験機で引張試験を行なった。引張速度は約3~5mm/min (6~10%/min)とし、引張の際に現われる歪模様を肉眼によって観察すると同時に、ポールドウイン社製の荷重歪自記記録装置によって、応力-歪曲線の測定を行なった。

4. 実験結果

4.1 マグネシウム添加量の効果

高純度アルミニウムにマグネシウムを0~2.12%添加したもののについて、引張試験を行なった場合の歪模様の有無、応力-歪曲線の特徴、並びに結晶粒度等について、Table 4にまとめた。

Table 4 Effect of magnesium contents on the three markings appeared in aluminium-magnesium alloys.

Mg wt% Contents	Marking	Stress-Strain curve (reference 4-2)	Grain Size mm	Mechanical Properties	
				σ_{Bkg}/mm^2	$\delta\%$
Tr	O	smooth	0.14	5.8	39
0.37	O	smooth	0.13	8.6	35
0.81	P→O	serrate	0.11	9.0	31
1.09	P→O	serrate	0.080	11.0	26
1.33	P→O	yield-serrate	0.075	12.0	26
1.53	R→P	yield-serrate	0.055	13.2	25
1.65	R→P	yield-serrate	0.055	13.4	24
1.77	R→P	yield-serrate	0.055	14.2	21
2.00	R→P	yield-serrate	0.055	15.0	19
2.12	R→P	yield-serrate	0.055	16.0	17

R: Random Marking

P: Parallel Band

O: Orange Peel

この表で、RはRandom Marking, PはParallel Band, OはOrange Peelの発生を示し、応力-歪曲線におけるyieldは降伏点を示し、serrateはその後に現われる鋸歯状の不連続現象を示している。これによると、マグネシウム0.4%位までは、歪模様は認められず、マグネシウム0.8~1.3%位では、Random Markingは認められず、引張方向に57°のParallel Bandのみが現われる。マグネシウムが1.5%以上になると先ずRandom Markingが現われるがその後の加工によって消失し、消失すると同時に続いてParallel Bandが現われる。尚マグネシウム含有量の多いもの程、Random Markingが明瞭に現われる傾向がある。

この歪模様と応力-歪曲線の関係については次項4.2に詳しく述べる。

4.2 歪模様発生と応力-歪曲線との関係

Fig. 1~Fig. 4 及び Photo. 1, Photo. 2 にマグネシウム含有量の異ったアルミニウム-マグネシウム合金の応力-歪曲線と歪模様を示した。これによると歪模様の全然認められなかったAl-0.37%Mg合金は、応力-歪曲線もFig. 1に示す如く滑らかで異常は認められない。

Random Markingは認められないが、Parallel Bandのみ発生したAl-1.09%Mg合金は、Fig. 2に示す如く、曲線の塑性変形域で、鋸歯状の不連続現象が見られる。この場合に現われたParallel Bandの代表的なものをPhoto. 1に示した。

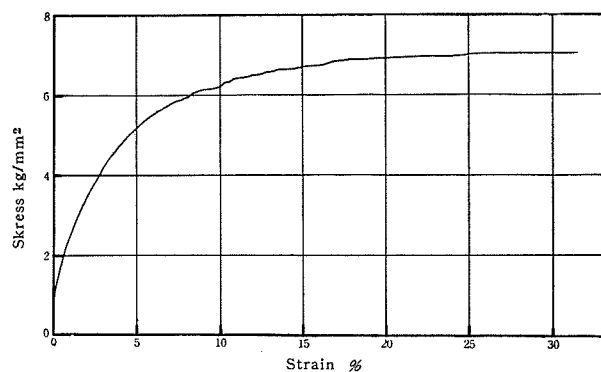


Fig. 1 Stress-Strain curve for Al-0.37%Mg alloy

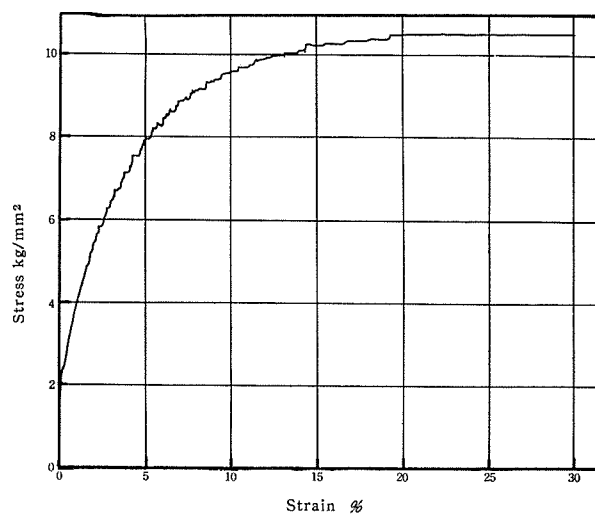


Fig. 2 Stress-Strain curve for Al-1.09%Mg alloy

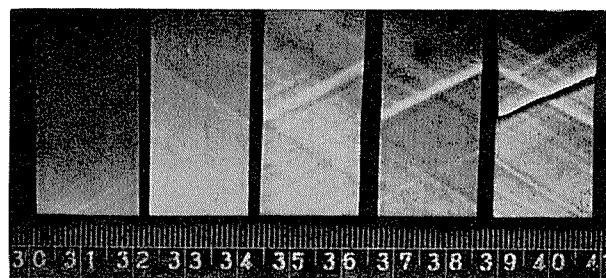


Photo. 1 Typical Parallel Bands in sheet of Al-1.09%Mg alloy

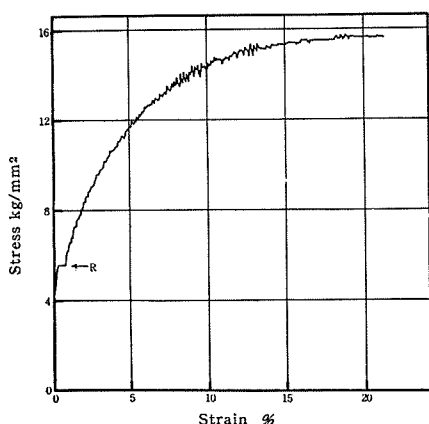


Fig. 3 Stress-Strain curve for Al-2.00%Mg alloy

Random Marking, Parallel Band 共に発生する Al-2.00%Mg 合金では, Fig. 3 に矢印で示した様に, 先ず Random Marking の発生する所で降伏点が現われ, Parallel Band の発生と共に鋸歯状の不連続現象が見られ, 降伏点の平坦部の大きさは, マグネシウム含有量と共に増加している様に思われる。この場合に現われた Random Marking の代表的なものを Photo. 2 に示した。

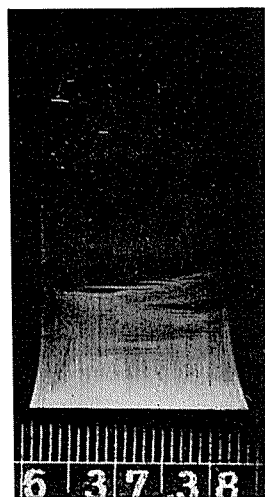


Photo. 2 Typical Random Markings in sheet of Al-2.00%Mg alloy

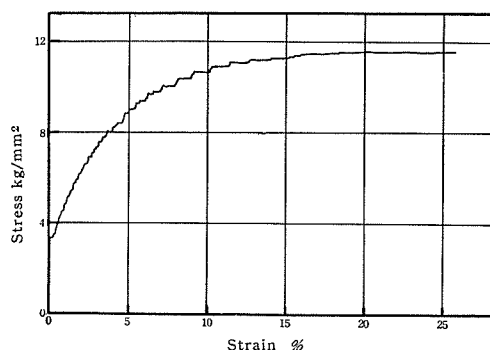


Fig. 4 Stress-Strain curve for Al-1.33%Mg alloy

尚, Al-1.33%Mg 合金では, Fig. 4 に示す如く降伏点が現われているにもかかわらず歪模様は認められなかったがこれは, この程度のマグネシウム含有量のものでは焼鈍し

た場合の結晶粒度がマグネシウム含有量の多いものに比較して 0.075mm と若干大きくなり, Random Marking の発生が不明瞭で Parallel Band との区別がつきにくかったものと思われる。

4.3 弱加工による歪模様発生防止効果について

最終焼鈍前の加工度を10~80%に変化した5052焼鈍材について, 歪模様発生を防止するために, 2~10% のロール加工を与えた所, いずれも Random Marking は現われなくなった。しかし Parallel Band は依然として現われ, この模様の発生は, ロール加工を増す程重荷重の方へずれている。この一例として, Fig. 5 に焼鈍前加工度50%のものについて, ロール加工2~10%与えたものの荷重-歪曲線を示した。

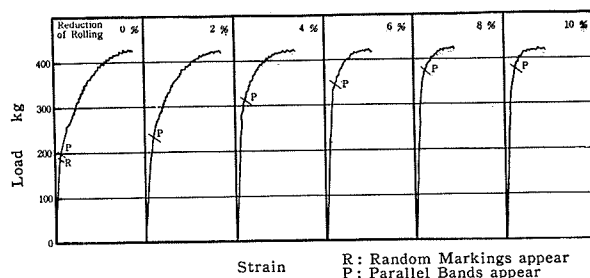


Fig. 5 Load-Strain curves for 5052 alloy skin passed (0~10%)

尚更に板の方向性と歪模様の関連性を調べるために, 5052焼鈍材, 同マングル矯正材, 同2%ロール矯正材について, ロール方向に, 平行, 直角及び45°の各試片を引張った際に現われる歪模様を Photo. 3 に示した。これからも Relation between direction of extension and that of rolling

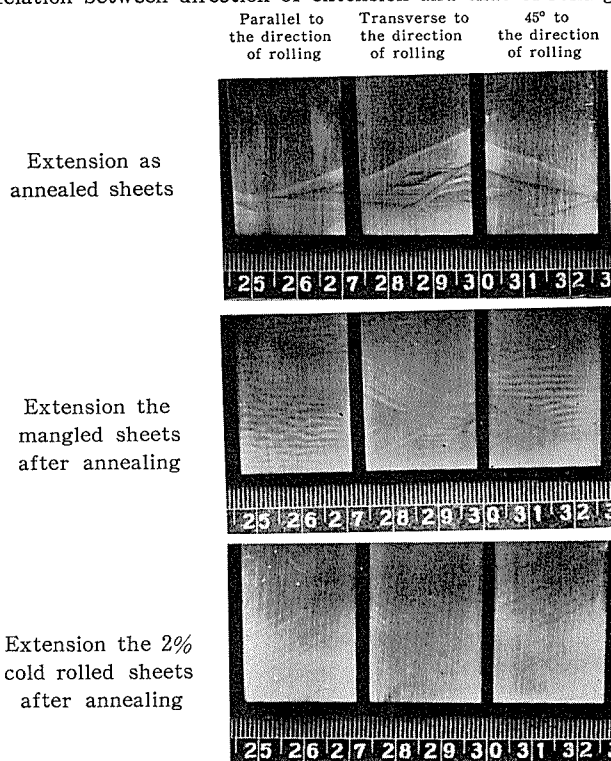


Photo. 3 Stretcher strain markings appeared in 5052 aluminium alloy sheets

わかる如く、歪模様発生は板の方向性に殆んど関係なく、焼鈍材で顕著に現われていた Random Marking はマンガン矯正材ではかなりその発生が防止されるが、完全には防止されない。しかし2%ロール矯正材では完全に防止されている。

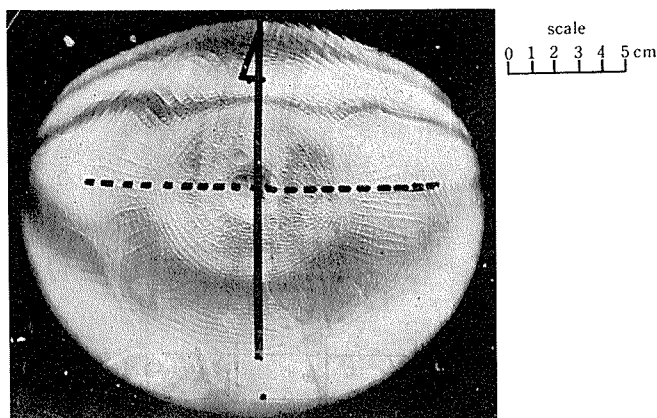


Photo. 4 Strecher strain markings appeared in strecher formed 5052 aluminium alloy sheet, strecherformed as annealed sheet.
Direction of arrow shows the direction of rolling

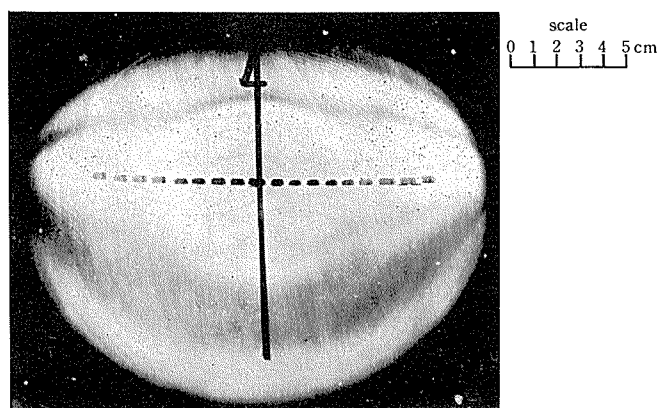


Photo. 5 Same as Photo. 4, but strecher formed mangled sheet after annealing.
Direction of arrow shows the direction of rolling.

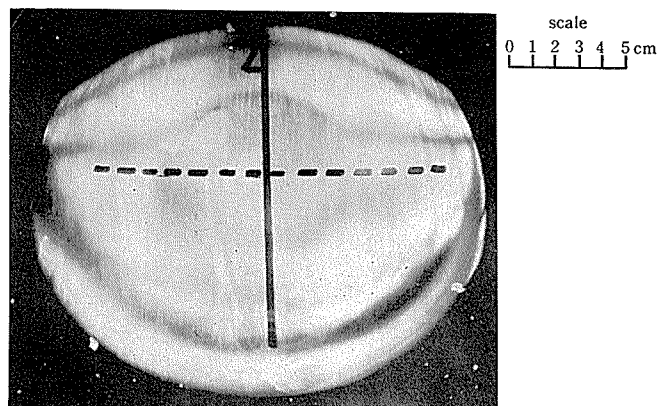


Photo. 6 Same as Photo. 4, but strecher formed 2% cold rolled sheet after annealing.
Direction of arrow shows the direction of rolling, the direction of the skin pass rolling is as same as the initial rolling.

これらの歪模様発生防止効果を実際の引張成型を施した器物について調査した結果を Photo. 4~6 に示した。引張試片と同様、2%のロール加工を施したもののみ Random Marking は認められなかった。

4.4 第3元素として、珪素、マンガン、銅、鉄、クローム、チタン等の添加の効果について

Al-1%Mg 合金、Al-2%Mg 合金に第三元素として、珪素、マンガン、銅、鉄、クローム、チタンを若干量添加したものについて、引張試験を行なった場合の、歪模様の有無、応力-歪曲線の特徴並びに結晶粒度等について、Table 5 にまとめた。

Table 5 Effect of the third elements on the three markings appeared in aluminium-magnesium alloys.

Al-1%Mg-X alloys

Systems	Marking	Stress-Strain curve	Grain size mm	Mechanical Properties	
				σ_{BKg/mm^2}	$\delta\%$
Si-0	P→O	very small	0.065	10.7	27
	P→O	yield-serrate	0.045	11.6	26
	P→O	serrate	0.045	11.1	28
	0.3	serrate	0.030	9.7	29
	0.5	not appeared	smooth	0.030	10.1
	0.7	not appeared	smooth	0.026	10.5
	0.9	not appeared	smooth	0.026	10.6
Mn-0.1	P→O	yield-serrate	0.055	11.1	23
	0.3	serrate	0.045	12.3	23
	0.7	serrate	0.11	13.6	23
Cu-0.1	R→P→O	yield-serrate	0.065	11.8	23
	0.3	small yield-serrate	0.065	12.7	22
Fe-0.1	R→P	yield-serrate	0.035	12.6	24
	0.3	small yield-serrate	0.030	13.3	28
Cr-0.1	P	small yield-serrate	0.045	11.7	24
	0.3	small yield-serrate	0.035	12.7	22
	0.7	small yield-serrate	0.035	14.1	26
	0.7	small yield-serrate	0.035	14.1	26
Ti-0.1	R→P	small yield-serrate	0.045	12.6	21
	0.3	small yield-serrate	0.035	12.3	21

Al-2%Mg-X alloys

systems	Marking	Stress-Strain	Grain size mm	Mechanical Properties	
				σ_{BKg/mm^2}	$\delta\%$
Si-0	R→P→O	yield-serrate	0.060	15.7	23
	0.1	yield serrate	0.030	16.3	23
	0.2	yield-serrate	0.030	16.0	22
	0.5	small yield-serrate	0.030	15.4	22
	0.7	serrate	0.030	14.3	23
	0.9	serrate	0.026	13.0	25
	1.1	not appeared	smooth	0.030	10.7
Mn-0.1	R→P	yield-serrate	0.030	15.9	24
	0.3	yield-serrate	0.045	17.3	23
	0.7	small yield-serrate	0.055	18.6	26
Cu-0.1	R→P→O	yield-serrate	0.055	16.6	24
	0.3	yield-serrate	0.450	17.0	25
Fe-0.1	R→P	yield-serrate	0.030	17.5	22
	0.3	yield-serrate	0.026	18.2	23
Cr-0.1	R→P	yield-serrate	0.035	16.6	24
	0.3	yield-serrate	0.030	17.8	23
	0.7	yield-serrate	0.026	19.2	25
Ti-0.1	R→P	yield-serrate	0.035	16.8	23
	0.3	yield-serrate	0.030	17.5	22

この結果、Al-1%Mg 合金については、第3添加元素が零の場合、引張試験では、Random Marking は認められず、1.1%程度の引張変形で Parallel Band が現われ、切断状態における試片の表面は著しい肌荒れを示していた。この応力-歪曲線は、ごく僅かの降伏点を示した後、鋸歯状の不連続現象を示していた。

(i) 珪素の効果

珪素 0.1~0.3% 添加では殆んど影響しないが珪素が 0.5% 以上になれば、結晶粒度は小さくなるにもかかわらず、歪模様は全然認められず、又応力-歪曲線も滑らかであった。

(ii) マンガンの効果

マンガン0.1%添加したものは、Random Marking は認められないが、応力-歪曲線の降伏点は、はっきり認められる。マンガン 0.7% 添加したものは、結晶粒が荒く、肌荒れして Parallel Band は認められなかった。

(iii) 銅の効果

銅を0.1%, 0.3% 添加したものは、Random Marking が現われた。

(iv) 鉄の効果

鉄を0.1%添加したものは、Random Marking が現われた。鉄を添加したものは殆んど肌荒れしなかった。

(v) クロームの効果

クロームを 0.1~0.7% 添加しても歪模様には殆んど影響しない。又殆んど肌荒れしなかった。

(vi) チタンの効果

鉄の効果とよく似て居り、チタン 0.1% 添加したものは Random Marking が認められた。

次に Al-2%Mg 合金については、第3添加元素が零の場合、Al-1%Mg 合金と異なる所は、降伏点の範囲もかなり大きく明らかに Random Marking が認められる。この場合、

(i) 珪素の効果

珪素 0.5% 以上では、Random Marking は認められなくなり、更に珪素を1.1%添加したものは、Parallel Band も認められなくなり、応力-歪曲線も滑らかである。

(ii) マンガンの効果

マンガン 0.7% 添加したものは、Random Marking が見られなくなり、応力-歪曲線の降伏点も大変小さくなる。切断試料の表面はかなりの肌荒れを示していた。

(iii) 銅の効果

銅を0.1%, 0.3% 添加しても殆んど影響ない。

(iv) 鉄、クローム、チタンの効果

歪模様、応力-歪曲線には殆んど影響を与えない。これらの元素を添加したものは肌荒れが少くなっている。

以上の結果、珪素はアルミニウム-マグネシウム合金に現われる Random Making, Parallel Band 等の発生を防止する効果を有し、マンガンも若干この傾向を有する様

に思われる。銅は Random Marking の発生を助長する効果を有し、鉄、チタンも若干この傾向を有する様に思われる。クロームは歪模様発生には殆んど関係ない様に思われる。

5. 結果に対する考察

先ず、歪模様発生と応力-歪曲線の関係については、Random Marking の認められるものには応力-歪曲線に降伏点がみられた。しかし逆に曲線上に降伏点を認めても Random Marking が明瞭に認められぬ場合があった。Parallel Band についても同様なことがあったが、これらはいずれも結晶粒度の影響によって、実際には材料内部でこの様な歪模様を発生する現象が起っているにもかかわらず、肉眼では判別しにくかったものと思われる。

次に歪模様発生と添加元素と結晶粒度の関係については、Chadwick によれば、Al-3%Mg 合金板を引張った場合、結晶粒度が 0.05mm 以下の場合のみ Random Marking が現われ、0.05~0.06mm 以上になると Random Marking は現われず Parallel Band のみ現われる。そして結晶粒度が 0.15mm 以上になるとこれらの歪模様は全然現われず肌荒れが生じるのみであるとしている。我々の実験では、Random Marking が認められたものの中で一番結晶粒度の大きなものは、Al-1%Mg-Cu 合金の 0.065mm で Parallel Band の認められた最高の結晶粒度は Al-0.81%Mg 合金の 0.11mm であった。

以上の如き添加元素の影響と結晶粒度の影響がどのような関係にあるかを検討してみると、Al-Mg系合金では、補足実験によると、Al-0.37%Mg 合金でも結晶粒度が 0.09 mm の時は Parallel Band が現われ、又 Al-2%Mg 合金では結晶粒度が 0.15mm のもの（焼鈍温度400°C）にも Parallel Band が現われた。このような事実から歪模様発生に及ぼすマグネシウム添加量の効果と結晶粒度の効果は互に相反して交叉しているので、現在の実験段階では、マグネシウム添加の効果と結晶粒度の効果をはっきりわけて結論を下すことは出来ない。この関係については、今後更に研究を続けて行くつもりである。又 Al-Mg-X 系合金では、マンガン 0.7% 添加したものを除いては、すべて結晶粒度が 0.065mm 以下であり、この場合、歪模様発生には第3添加元素が影響しており、結晶粒度はあまり関係していない様に思われる。Al-1%Mg 合金にマンガンを 0.7% 添加したものは、前述の如く肌荒れのために、Parallel Band が見難くかったものと思われる。

尚、Al-2%Mg 合金に珪素を添加して行くと、珪素の添加量が 0.3~0.5% までは降伏点が認められるが、0.7% 以上の添加量では降伏点は認められない。これはアルミニウム中に存在するマグネシウムが、珪素と反応して珪化マグネシウムを形成し、アルミニウム中の固溶マグネシウムが減少するためと思われる。この現象は軟鋼において、溶質原子の炭素が、モリブデン、マンガン、チタン等の添加に

よって炭化物を形成し、このために降伏現象が消滅するのに類似している様に思われる。

更に珪素の添加量を増加し、珪素の添加量がマグネシウム添加量の略50~60%以上になると Random Marking は勿論 Parallel Band も認められなくなる。アルミニウム中のマグネシウムのすべてを珪化マグネシウムに変えると仮定した場合の珪素の必要量はマグネシウム量の58%であり、又本実験では、試料は 340°C で焼鈍することによって、アルミニウム中の珪化マグネシウムが殆んどすべて析出していることから推察すると、これら歪模様発生防止には、珪化マグネシウムの析出が非常に影響している様に思われる。

6. 結 言

アルミニウム合金に現われる引張加工歪模様の研究の第1報としてアルミニウム-マグネシウム系合金について研究した結果、

(i) アルミニウム-マグネシウム2元系合金において、Random Marking はマグネシウム添加量が約1.3~1.5%以上の場合にのみ認められる。一方 Parallel Band はマグネシウム添加量が約0.4%以上の場合に認められる。この歪模様発生に及ぼすマグネシウム添加量は、その効果が結晶粒度の効果と相反するため、結晶粒度によってかなり左右される。

(ii) Random Marking と応力-歪曲線の降伏点及び Parallel Band と応力-歪曲線の鋸歯状の不連続現象は、密接な相関々係を有している。

(iii) 歪模様発生は板の方向性に殆んど関係なく、そして Random Marking の発生は2%のロール加工によって完全に防止される。

(iv) アルミニウム-マグネシウム合金の歪模様発生に及ぼす第3添加元素の効果については、珪素が Random Marking, Parallel Band 等の発生を防止する効果を有し、マンガンも若干この傾向を有する様に思われる。銅は Random Marking の発生を助長する効果を有し、鉄、チタンも若干この傾向を有する様に思われる。クロームは歪模様の発生には殆んど関係ない様に思われる。

文 献

- (1) R. Chadwick, W.H.L. Hooper: J. Inst. Metals, **80**(1951~52),
- (2) V. A. Phillips: Sheet Metal Industries, November, December (1953)
- (3) B.A. Bilby: Sheet Metal Industries (1950) 707~718
- (4) A.W. McReynolds: Metals Transactions, (1949) January
- (5) H. Lange, K. Lücke: Zeit für Metallkunde, **44**, (1953) 183
- (6) P. Haasen, A. Kelly: Acta Metallurgica, **5** (1957)
- (7) A.R.C. Westwood, T. Broom: Acta Metallurgica, **5** (1957)
- (8) J. Caisso: Revue de Metallurgie, (1959) LHI No. 3
- (9) 畑 栄一: 扶桑金属, Vol. **3**, (1951) No. 2,

Al-Cu-Li 系合金の研究

寺井士郎 馬場義雄

Study on the Aluminium-Copper-Lithium Base Alloys

by Shiro Terai and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社研究部

Al-Cu-Li 系合金の研究*

寺井士郎** 馬場義雄**

Study on the Aluminium-Copper-Lithium Base Alloys

by Shiro Terai and Yoshio Baba

The mechanical properties of aluminium-copper-lithium base alloys containing zirconium, silicon, manganese, magnesium-silicide and beryllium were studied at room and elevated temperature. The results obtained were as follows:

The response to artificial aging of aluminium-copper-lithium alloys increased markedly, if the alloy contained lithium from 0.5% to 1.5%, this result agreed with the study by H.K. Hardy.

The addition of beryllium to the lithium containing aluminium alloys, reduced the oxidation loss of lithium during melting, the less the lithium content in the alloy was, the more prevention of oxidation loss of lithium by beryllium was.

The response to artificial aging of the alloy containing magnesium was very poor, if the magnesium was added as the form of magnesium-silicide or not, but the response to room temperature aging was markedly. Contrary to these phenomena, the response to artificial aging of the alloys containing zirconium, silicon and manganese was markedly and we obtained high tensile strength alloys corresponded to 7075 or 7178 alloys by the addition of these elements to the aluminium-4.5% copper-1% lithium-0.1% cadmium base alloy. In addition; the mechanical properties of these alloys (especially the alloy containing 0.1% zirconium) were higher than that of 7075 or 7178 alloys at elevated temperatures.

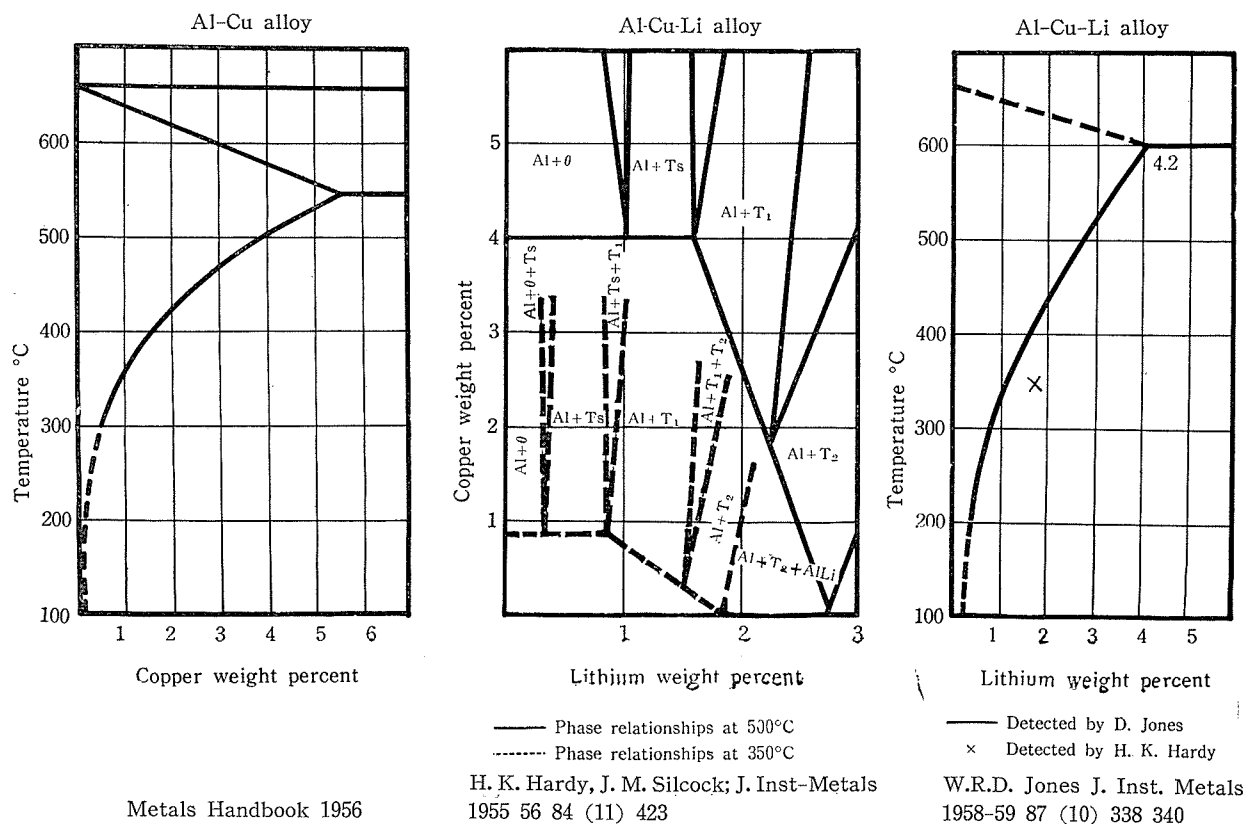


Fig. 1 Phase diagram of Aluminium-Copper, Aluminium-Copper-Lithium, and Aluminium-Lithium alloys

* 日本金属学会昭和34年秋期(第45回)大会に発表

** 研究部

1. 緒 言

アルミニウムに対するリチウム添加による効果について実験検討した結果について報告する。Al-Cu-Li 系合金は時効によって強度が増加し、焼入焼戻しの熱処理を実施したものの常温における強度は Al-Mg-Zn 系合金に匹敵し、而もその高温強度は優れたものであり、ALCOAでは X 2020 合金として 1958 年にその性質の概要が報告⁽¹⁾されているが、成分の詳細は不明である。この様な特徴を有する合金は現在の情勢では大量に生産され得るものではないが、我々はこの系合金に対する従来の研究を調査し更にすぐれた強度を有する合金の研究試作に成功したのでその概略を報告することにする。

さてアルミニウム-リチウム系合金の従来の研究について状態図、合金成分および機械的性質の点より検討して見た。状態図については、Al-Li 2 元合金については多数の報告^{(2)~(6)}があるが最近の D. Jones⁽⁷⁾の報告によるとリチウムのアルミニウムに対する溶解度は 600°C において 4.2%Li, 400°C において 1.65%Li, 300°C において 0.8%Li となっている。又 Al-Cu-Li 3 元合金においては、Hardy の報告⁽⁸⁾があり、銅及びリチウムのアルミニウムに対する溶解度は、500°C において、4%Cu, 4%Cu+1.3%Li, 2.75%Li となっている。本研究においては、Hardy の Al-Cu-Li 3 元合金状態図を主として採用した。Fig.1 に Al-Cu, Al-Cu-Li, Al-Li 各合金の状態図を示した。

次に合金の成分および機械的性質について報告する。この系合金の公表されたものの中では、Le Baron⁽⁹⁾の米国特許に示されているものが最初で Le Baron は、Al-Cu-Li 系合金に Cd, Zn, Hg, Ag, In, Sn 等の添加元素を単独に或は同時に 0.01%~1.5% 添加した合金を熱処理したものは、抗張力約 56kg/mm², 耐力 50kg/mm², 伸び 6% を得たと報告している。更に Hardy⁽¹⁰⁾が 1956 年に上記 Le Baron の特許合金の性質確認の意味で、Al-Cu-Li 系合金に対する微量添加元素即ち、Mn, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Ga 等の添加の機械的性質におよぼす効果を検討し、特に Cd, In, Sn が高温時効硬化能の増大に効果があり、その原因として、Al-Cu 2 元合金の時効におよぼす Cd, In, Sn の影響と同じ原因によるものであらうと推定している。尚 Le Baron はこの系合金にマグネシウムを添加する事は、焼入時効性能を低下させるとしている。又 Hardy はマグネシウムの効果については検討していない。Hardy が Al-Cu-Cd 系合金の高温時効を検討した場合、カドミウムによる高温時効促進効果がマグネシウムの添加によって阻止されるものと同じ原因とも考へられるので、マグネシウム単独でなく、珪化マグネシウムの形で添加することによってマグネシウムを単独で添加する場合に現われる様な高温時効性能低下を防止出来ないか？また、高温における性質の改善に効果のあるジルコニウムの添加によって更に高温における性質が向上しないか？また、リチウ

ム自体の酸化防止をベリリウムの添加によって防止出来ないか？この様な事項を主体として以下述べる様な実験を行った。

2. 実験の方法

2.1 合金の系統

1 項に述べた主旨によって合金を次の 4 種の系統に分けて実施した。

a. Al-Cu-Li-Cd-Si 系合金

Cu 4.5%, Cd 0.1%, Si 0.8% を一定として、Li を 0.5, 1.0% 添加した合金。

b. Al-Cu-Li-Cd-Zr 系合金

Cu 4.5%, Cd 0.1%, Zr 0.2% を一定として、Li を 0.5, 1.5, 1.5% 添加した合金。

c. Al-Cu-Li-Cd-Mg-Si 系合金

Cu 4.5%, Cd 0.1%, Si 0.8%, Mg 0.6% を一定として、Li を 0.5, 1.0, 1.5% 添加した合金。

マグネシウムの全てが珪素と中間化合物の形をとれば、Mg₂Si で 0.95% 程度の含有量となる。

d. Al-Cu-Li-Cd-Si-Mn-Be の系合金

Cu 4.5%, Cd 0.1%, Si 0.8%, Mn 0.8%, Be 0.05% を一定として、Li を 0.5%, 1.0%, 1.5% 添加し合金

e. Al-Mg-Zn 系合金

上記各試作合金と性能比較実験用として、75S 及び 78S を選んだ。各合金共に標準成分配合のものを使用した。

各系合金の成分配合及び分析の結果を Table 1 に示した。

Table 1. Chemical compositions
(Ingot analysis)

System	No.	Alloying elements								
		Li	Cu	Cd	Zr	Si	Fe	Mn	Be	Mg
Si	002	0.17	4.46	0.09	nil	0.85	0.06	Tr	nil	Tr
	004	1.06	4.26	0.09	nil	0.73	0.06	Tr	nil	Tr
Zr	101	nil	4.31	0.09	0.19	0.03	0.06	Tr	nil	Tr
	102	0.16	4.56	0.10	0.19	0.03	0.06	Tr	nil	Tr
	103	0.69	4.49	0.10	0.16	0.03	0.06	Tr	nil	Tr
	104	1.09	4.79	0.11	0.11	0.03	0.06	Tr	nil	Tr
Si-Mg	201	nil	4.67	0.10	nil	0.70	0.05	Tr	nil	0.57
	202	0.19	4.53	0.10	nil	0.95	0.05	Tr	nil	0.57
	203	0.44	4.70	0.12	nil	0.78	0.05	Tr	nil	0.57
	204	1.07	4.62	0.10	nil	0.78	0.05	Tr	nil	0.57
Si-Mn-Be	301	nil	4.70	0.12	nil	0.74	0.05	0.83	0.05	Tr
	302	0.25	4.59	0.09	nil	0.73	0.05	0.82	0.05	Tr
	303	0.52	4.55	0.11	nil	0.95	0.05	0.84	0.04	Tr
	304	1.15	4.69	0.12	nil	0.88	0.05	0.83	0.05	Tr

Alloy	Alloying elements								
	Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Mn	Ti	Al
7075	5.96	2.49	1.69	0.31	0.12	0.21	0.02	0.01	R
7178	7.13	2.94	1.96	0.29	0.14	0.46	0.02	0.01	R

2・2 試材製作要領

a. 溶 解

Table 2 に示した様な母合金を使用し、板用としては、27t×155×150mm、押出棒用としては68φ×180mmに鋳造した。

Table 2. The Chemical analysis of mother alloys used in this experience

Mother alloy	Compositions wt. %								Melting method
	Fe	Si	Cu	Mn	Cr	Zr	Li	Be	
6% Mn-Al	Tr	0.025	0.004	6	Tr	nil	nil	nil	electrolytic Manganese -H.F.* +99.99 %Al. melting in
6% Zr-Al	Tr	0.023	0.004	Tr	Tr	6	nil	nil	sponge Zirconium +99.99 % Al. melting in G. F.×
8% Li-Al	Tr	0.023	0.005	Tr	Tr	nil	8	nil	metallic Lithium + 99.99 % Al. melting in G. F.
10% Si-Al	Tr	10	0.008	Tr	Tr	nil	nil	nil	metallic Silicon + 99.99 % Al. melting in G. F.
5% Be-Al	Tr	0.024	0.005	Tr	Tr	nil	nil	5	product of Beryllium Co U.S.A.
50% Cu-Al	Tr	0.023	50	Tr	Tr	nil	nil	nil	electrolytic Copper + 99.99 % Al melting in H. F.

* H. F.; High frequency melting furnace

× G. F.; Gas fired melting furnace

鋳造条件としては、各系合金とも、鋳造温度700°C、金型温度150°Cを採用した。

b. 予 備 加 熱

Al-Mg-Zn 系合金を除いては、全て 520°C×7 時間加熱后炉冷を行なった。Al-Mg-Zn 系合金は 450°C×12 時間加熱后炉冷を行なった。予備加熱后各鋳塊の表面を1mm~2mm 切削した。

c. 熱 間 加 工

Al-Mg-Zn 系合金を除いては、板の場合、420°C×3 時間加熱后→軽く鍛造后→数回圧延→5mm 熱間圧延終了、押出棒の場合、420°C×2 時間加熱后→10mmφ×3 孔に押出した。Al-Mg-Zn 系合金の場合は、上記条件と熱間加工温度を 400°C にした以外は全て同様である。

d. 冷 間 加 工

Al-Mg-Zn 系合金を含めて、板の場合、5mm→350°C×2 時間軟化→圧延 3mm→350°C×2 時間軟化→5% NaOH 水溶液にて洗滌→圧延 1mm の板とした。押出棒の場合には、押出后抽伸することなく押出のまゝの状態各熱処理を実施した。

e. 熱 処 理

Al-Mg-Zn系合金を除いて、溶体化処理は、500°~515°C 間の温度で 30 分加熱后水冷、析出処理は 160°C および 175°C で 12 時間、溶体化処理后直ちに或は 2 週間時効后実施した。

f. 機 械 試 験

各系合金とも常温における引張試験の場合、板においては、標点距離 50mm、巾 18mm、棒においては、標点距

離 30mm、直径 9mmφ に仕上げて行い、高温における引張試験の場合、板においては、標点距離 25mm、巾7mm、棒においては、標点距離 25mm、直径 8mmφ に仕上げて行なった。尚高温引張試験の場合試験片の加熱は、試験温度に 30 分、および 100 時間加熱した場合の二条件について実施した。

3. 実験結果

3・1 ベリリウム添加による鋳造性の改善効果

ベリリウムを添加している試料における、リチウムの歩留は、0.5% リチウム添加の場合約 36%, 1.0% リチウム添加の場合約 50%, 1.5% リチウム添加の場合 71% であるが、ベリリウムを添加した場合には、それぞれ 50%, 52%, 77% とリチウムの歩留はわずかに向上する。且つ溶解の際の酸化皮膜発生が少なく、鋳造の際の湯流れ性も改良され溶解鋳造性に対するベリリウム添加の効果を確認した。

3・2 常温における機械的性質

a. 溶体化処理后常温時効による機械的性質

500°C 或は 515°C で溶体化処理を実施した後、常温で 2週間時効させた場合の結果について報告する。Fig. 2 は、

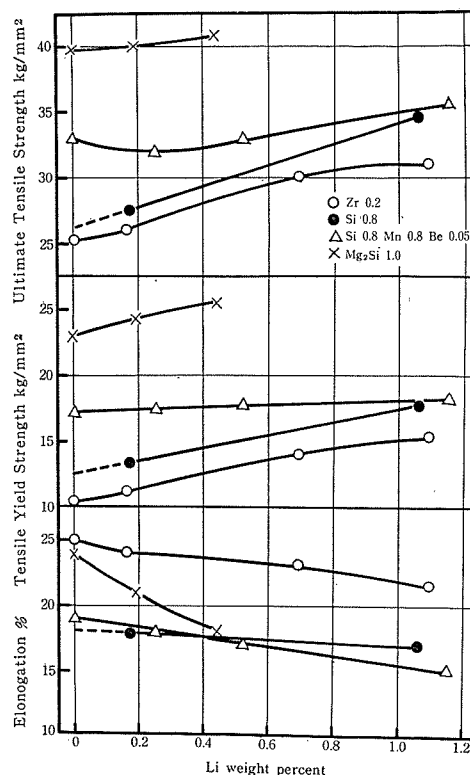


Fig. 2 Effects of lithium and some additional elements on the mechanical properties of Al-4.5%Cu-0.1%Cd alloy aged 2 weeks after solution heat treated at 500°C (1mm sheet)

Al-4.5%Cu-0.1%Cd 基合金に、珪素、ジルコニウム、珪化マグネシウム、マンガン及びベリリウムを添加し、更にリチウムを添加した場合のリチウム量が、500°C で溶体化処理をした後の常温時効後の強度におよぼす効果を検討した結果である。即ち、常温時効後の強度は、珪化マグネシウムの形でマグネシウム、珪素を添加した合金の強度が最も強い。又珪素、マンガン、ベリリウムを同時に添加した合金の強度は、珪化マグネシウムを添加した材料の次に位するが、リチウムの添加による強度変化は比較的少ない。珪素、およびジルコニウムを添加したものは強度自体は低い、リチウムの添加による強度の上昇は可成り大きい。

Fig. 3 は同様の実験を押出棒について実施した結果であるが板の場合に比較して一般に強度は高い。この場合も板

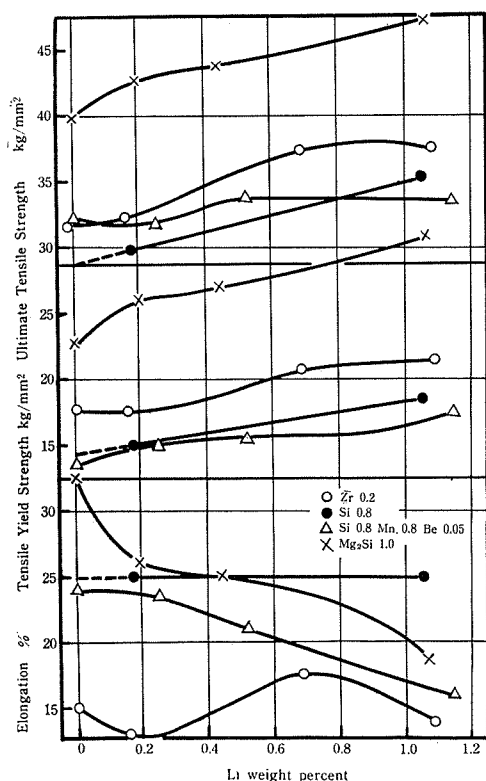


Fig. 3 Same as Fig. 2 but 9mmφ extruded bar

の場合と同様に、珪化マグネシウムを添加したものの強度が最も高い。板の場合、ジルコニウムを添加したものは最低の強度を示したが、押出棒の場合は、珪素を添加したものが最低となっている。リチウム添加による強度の上昇は板の場合と大差は認められない。

b. 溶体化処理後の高温時効による機械的性質

Fig. 4 は、前述の板試料を、500°C で溶体化処理後、直ちに 160°C で 12 時間の析出処理を実施した後の強度を示すもので、溶体化処理後常温時効では強度の低かったジルコニウムを添加した試料が上記析出処理によって、リチウムの添加量の増加と共に強度は高くなることが確認されたと共に、常温時効後の性質では最も強度のあった珪化マ

グネシウム添加の試料が、高温析出処理の結果は常温時効後の結果に比較してあまり強度上昇に期待の持てないことを確認した。板の場合、珪化マグネシウムと同時に添加したリチウム量は 0.4% までであるが、Fig. 5 に述べる押出棒の結果からも明らかである。珪素およびマンガン、ベリリウムを添加した試料は、ジルコニウムの場合の如く著しくはないが、常温時効材に比較し強度の増加は明瞭に認められる。

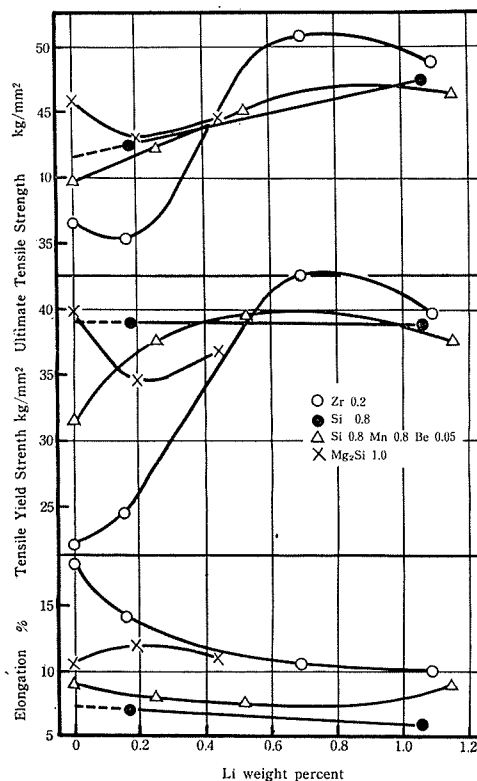


Fig. 4 Effect of lithium and some additional elements on the mechanical properties of Al-4.5%Cu-0.1%Cd alloy precipitation heat treated at 160°C×12 hours after solution heat treated at 500°C. Precipitation heat treatment was done as soon as solution heat treated (1mm sheet)

Fig. 5 は、同様の事を押出棒材について実施した結果で板の場合に比較して各材料とも強度は高いが、合金成分による傾向は、板の場合と大差は認められない。

Fig. 6 および Fig. 7 は、板材について、所謂 split aging 効果を検討したものである。Fig. 6 は 500°C で溶体化処理後直ちに 170°C にて 12 時間析出処理を実施したものであり、Fig. 7 は同様温度で溶体化処理した後、2 週間常温時効を実施し同様温度及び時間で析出処理を実施した後、引張試験を実施したものである。

この結果によると、ベリリウムを 0.05% 添加した試料は焼入後直ちに析出処理をしたものが、焼入後常温時効 2 週間後析出処理を実施したものより強度は優れており、明らかに split aging 効果は認められたが、他の試料においては認められなかった。

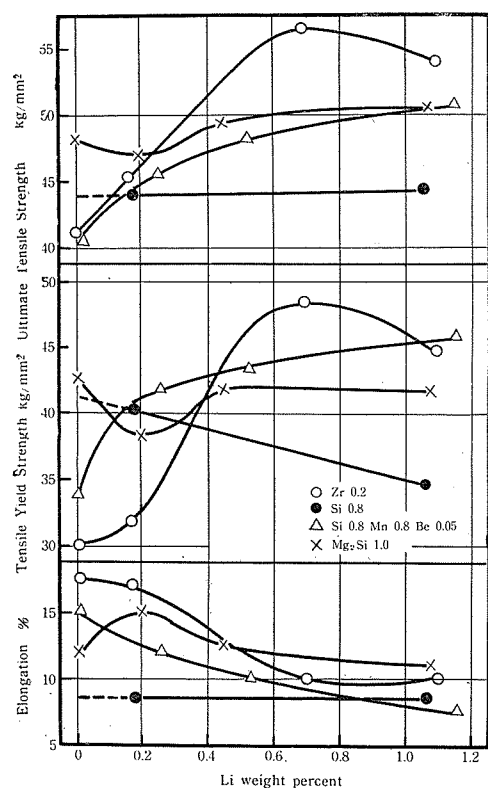


Fig. 5 Same as Fig. 4 but 9mmφ extruded bar

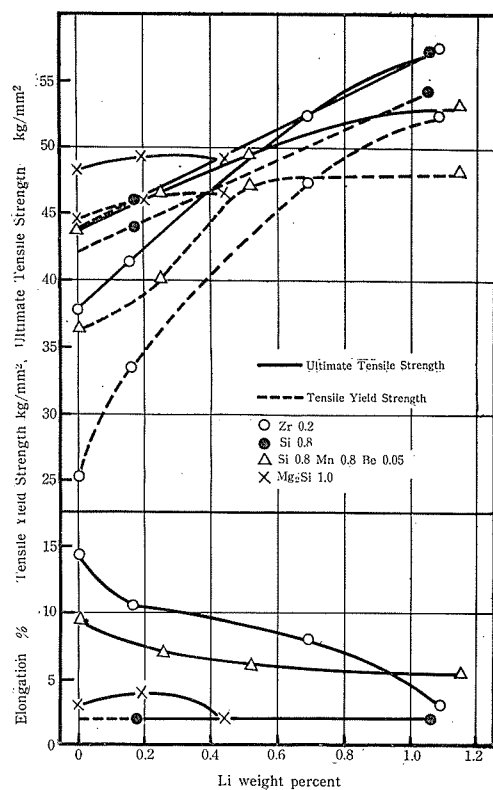


Fig. 6 Effects of lithium and some additional elements on the mechanical properties of Al-4.5%Cu-0.1%Cd alloy precipitation heat treated at 170°C×12 hours after solution heat treated at 500°C. Precipitation heat treatment was done as soon as solution heat treated (1mm sheet)

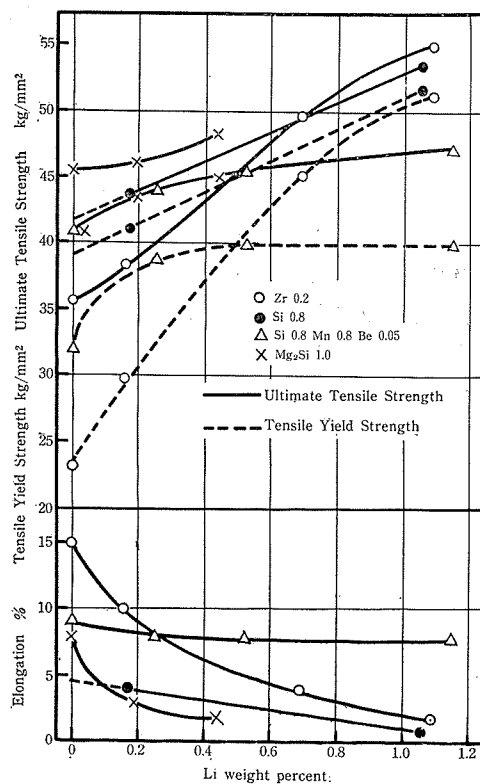


Fig. 7 Same as Fig. 6 but precipitation heat treatment was done after 2 weeks aging at room temperature (1mm sheet)

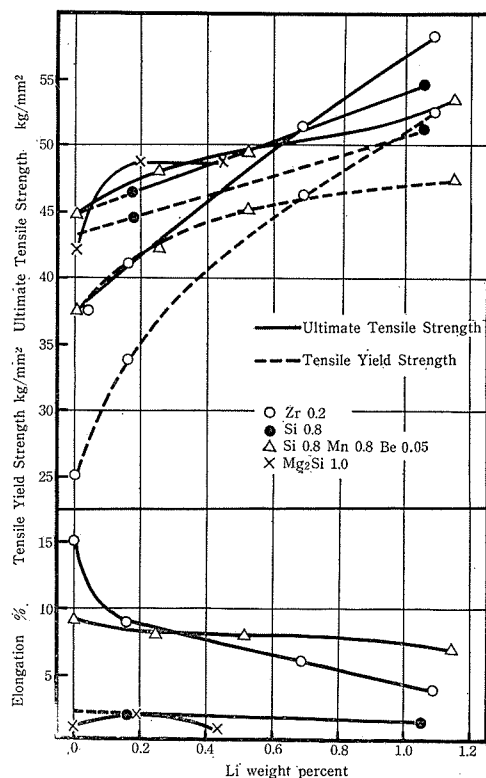


Fig. 8 Effect of lithium and some additional elements on the mechanical properties of Al-4.5%Cu-0.1%Cd alloy precipitated at 175°C×12 hours after solution heat treated at 515°C. Precipitation heat treatment was done as soon as solution heat treated (1mm sheet)

尚、前述の Fig.4 及び Fig.5 と比較した場合には、析出処理温度が 10°C 高いため、強度において引張強さで 5kg/mm^2 の上昇を示している。尚ジルコニウムを添加した試料を 160°C で時効させた場合には、リチウム 0.7% のところで、極大を示したが、 170°C 時効の場合には、リチウム 1% 前後までは極大を示すことがない。珪素を添加した場合には、ジルコニウムを添加した場合に比較し強度の面では大差は認められないが、伸率が低い。

Fig.8 は、板試料について溶体化処理温度を 515°C 、析出処理温度を 175°C にした結果であるが、溶体化処理温度の上昇は、 500°C で溶体化処理を行い 175°C で析出処理を行なった場合に比較し大差は認められず、むしろ溶体化処理温度を 15°C 上昇させた効果は余り認められなかった。

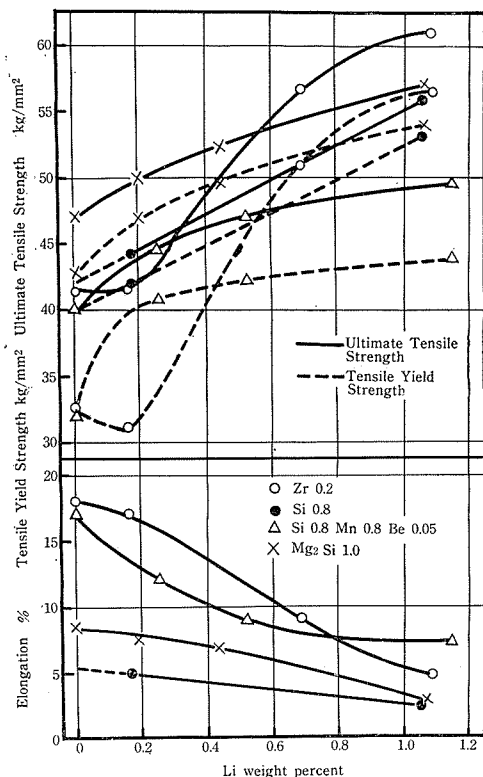


Fig. 9 Same as Fig. 7 but 9mm ϕ extruded bar

Fig.9 は、押出棒材について、 500°C で溶体化処理を行い、 175°C で 12 時間析出処理を実施した場合の結果であるが、板材に比較して強度は引張強さにおいて 5kg/mm^2 程度高くなってゐる。

6061系合金（或は7075系合金）のように、溶体化処理后直ちに、焼戻（高温時効）した場合に比べ、溶体化処理后、室温時効（低温時効）を若干進行させた后、焼戻した場合には、最終の機械的性能が相異なることがある。この様な時効現象を split aging 効果と称している。

3.3 溶体化処理后高温時効をした試料の機械的性質の加熱による変化

3.2 項で報告した各材質の中で、熱処理後の常温における強度が、7075 合金、或は 7178 合金に匹敵するもの即ち Al-Cu-Li-Cd-Si 系（試料 No. 004）、Al-Cu-Li-Cd-Zr 系（試料 No. 104）、Al-Cu-Li-Cd-Si-Mn-Be 系（試料 No. 304）の各合金を 515°C で溶体化処理を実施した後、 175°C で 12 時間析出処理を行なったものについて、 100°C ~ 400°C 間の 50°C 毎の温度において加熱后 28°C/hr の速度で 150°C 迄徐冷した後、引張強さを検討した。

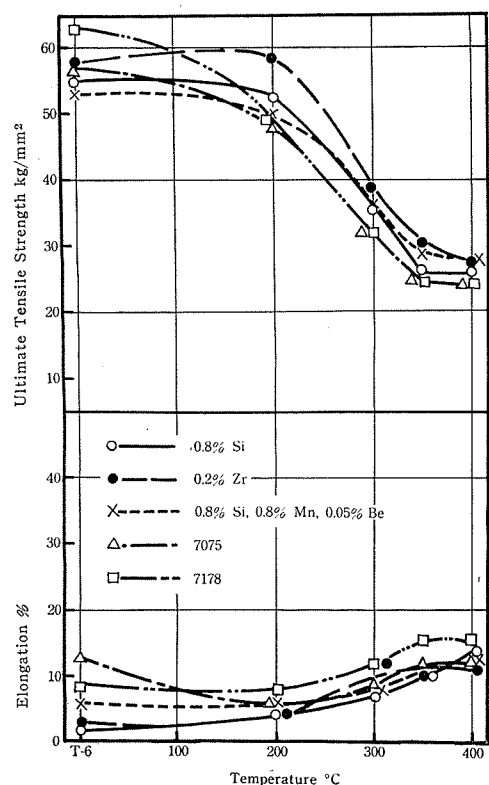


Fig. 10 Effects of heating temperature on the mechanical properties of some experienced alloys, compared with 7075, 7178 alloys. Heated 30 minutes at each temperature (1mm sheet)

Fig.10 は各温度で 30 分間加熱した後の結果を示したものでジルコニウムを 0.1% 添加した材料は、7075, 7178 各合金に比較し 200°C 以上の温度で優れた性質を示している。尚、珪素を 0.8% 添加した合金およびマンガンを含 0.8%, ベリリウムを 0.05% 添加した合金は、ジルコニウムを 0.1% 添加した合金よりは、低い値を示しているが、7075 或は 7178 系の合金よりは、優れた結果を示している。

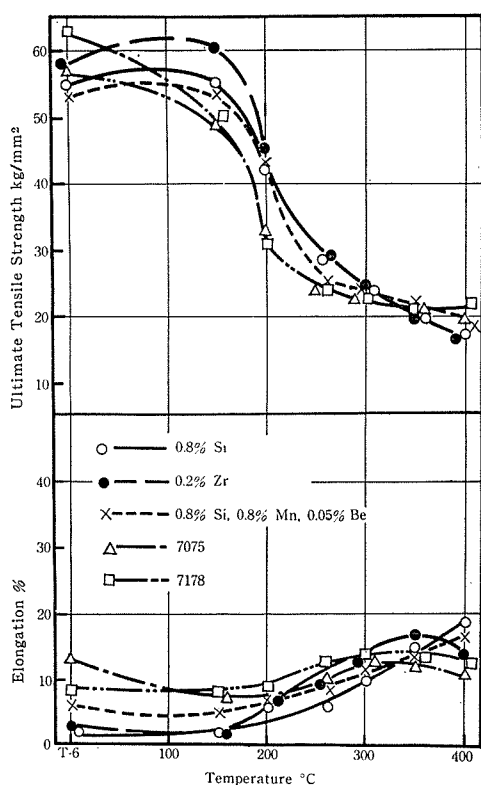


Fig. 11 Same as Fig. 10 but heated for 100 hours

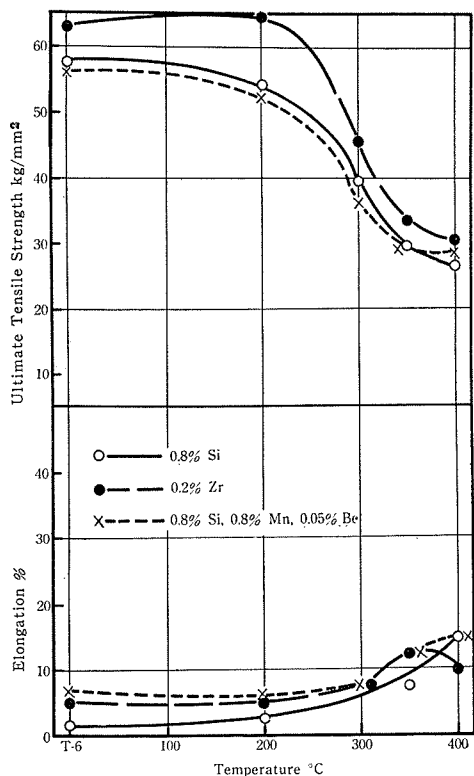


Fig. 12 Effects of heating temperature on the mechanical properties of some experienced alloys.
Heated 30 minutes at each temperature
(8mmφ extruded bar)

Fig.11 は, Fig.10 と同様の事を, 100 時間加熱した後
に実施したものであるが, ジルコニウム 0.1% 添加した合
金はこの場合も 7075, 或は 7178 各合金よりも 150°C 以
上の温度で優れた結果を示している。その他の合金の傾向
も略々前述の Fig.10 の傾向と同様である。

Fig.12, および Fig. 13 は, 同様の実験を押出棒につい
て実施した結果である。合金の傾向は, 板材の場合と同様
であるが, 板材の場合よりも, 一般に強度は優れた結果を
示している。

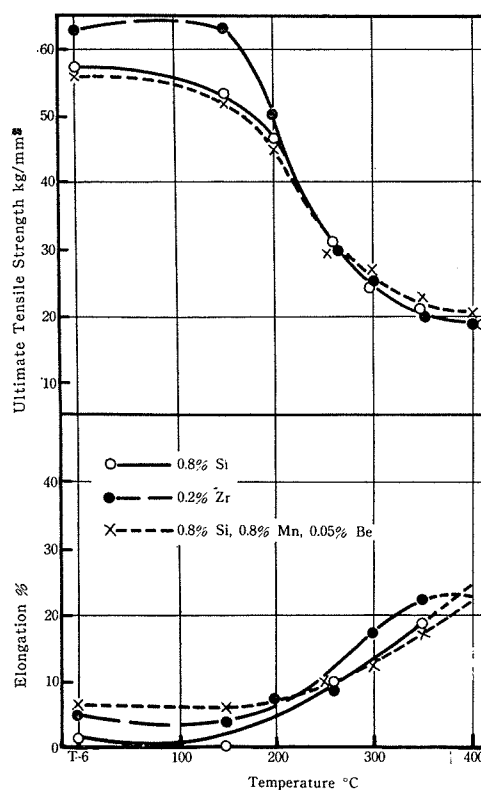


Fig. 13 Same as Fig. 12 but heated for 100 hours

3・4 高温下における引張試験結果

次に高温下における引張試験結果について報告する。
この場合も 3.3 項に 報告した様に試験温度において, 30
分加熱した場合と 100 時間加熱した場合の両方を行なっ
た。

Fig.14 は, 板試料を試験温度に 30 分間加熱した後引張
試験を行なった結果である。高温において引張試験を実施
した場合においても, ジルコニウムを添加した試料は他の
材質に比較して優れた性質を示しており, 特に 7075, 7178
等の高力アルミニウム合金に比し 200°C 以上の温度では
略々倍に近い強度を有している事が解る。

Fig. 15 は同様の引張試験を加熱時間 100 時間の後
に行なったものであるが傾向としては略々同一の傾向を示し
ているが, 300°C 以上では, 7075, 7178 系合金と余り差
がない様に思われる。

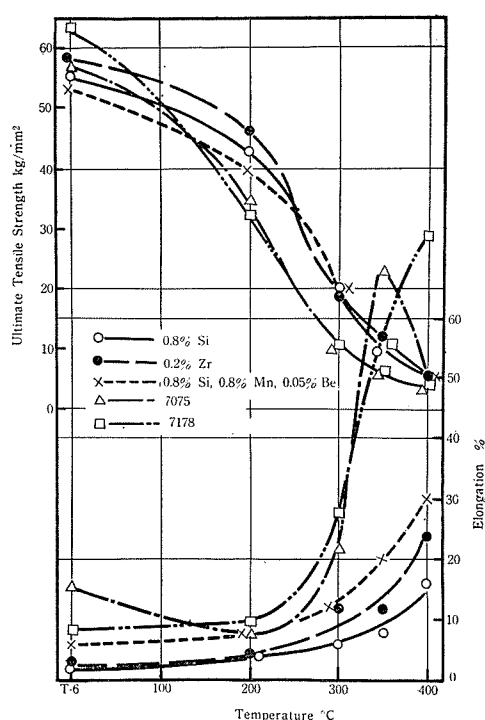


Fig. 14 Effects of elevated temperature on the mechanical properties of some experienced alloys, compared with 7075, 7178 alloys. Heated for 30 minutes at each temperature and tested at same temperature (1mm sheet)

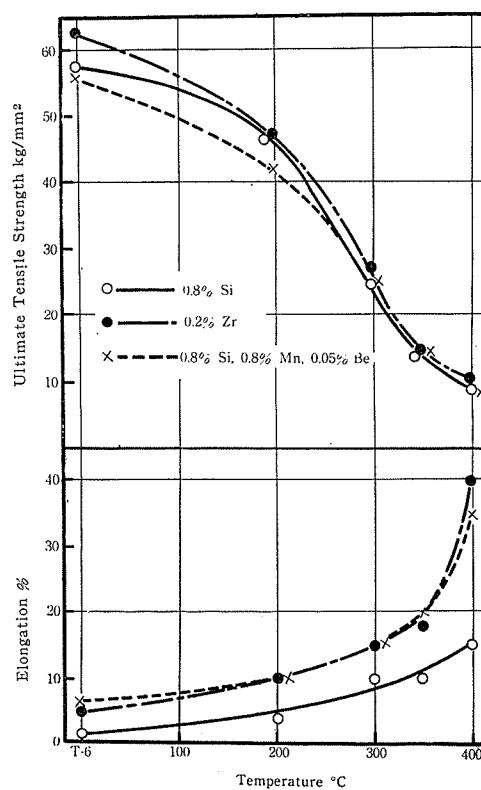


Fig. 16 Effects of elevated temperature on the mechanical properties of some experienced alloys. Heated for 30 minutes at each temperature and tested at same temperature (8mm ϕ extruded bar)

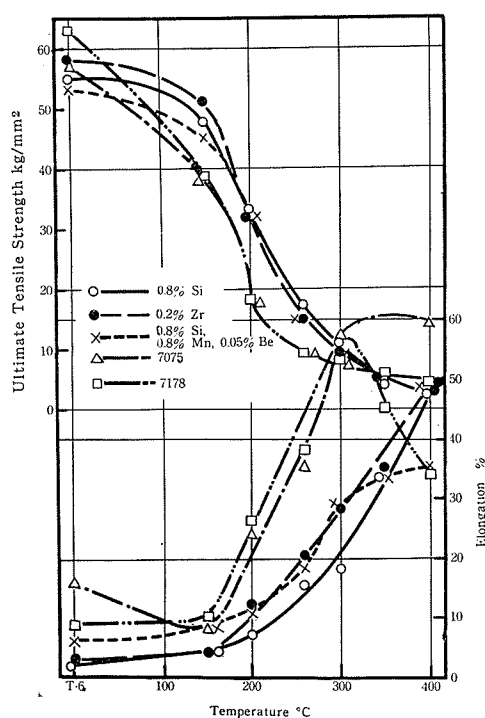


Fig. 15 Same as Fig. 14 but heated for 100 hours

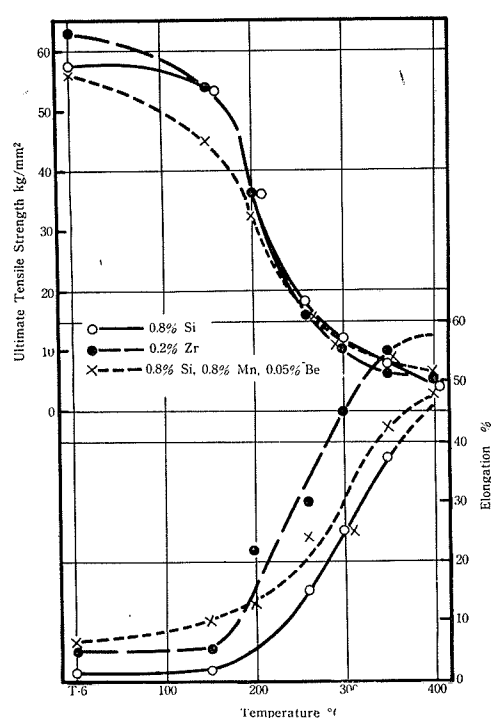


Fig. 17 Same as Fig. 16 but heated for 100 hours

Fig.16 および Fig.17 は、押出棒材について、前述と同様な実験を行なった結果である。押出棒材においては、板材に比較して常温においては引張強さに於て 5kg/mm^2 程度高かったが、高温における引張試験の結果においては、板材も棒材の引張強さも殆んど大差は認められない。

4. 結果に対する検討

本系合金の主要成分である、Al-Cu-Li の状態図として Hardy は Fig.1 に示したものを提案している。この状態図は 500°C 、及び 350°C の各相の平衡関係を示したものであるが、 160°C における各相の平衡関係として、Hardy は、正確に予測することは困難ではあるが、 160°C でのアルミニウムに対する銅の溶解度は $0.1\sim 0.2\%$ であり、リチウムのそれは、 0.8% である。この点から、 $\text{Al}+\theta$ の領域は、リチウム $0.1\sim 0.2\%$ より広いものではなく、また $\text{Al}+\text{T}_\text{B}$ の領域はリチウム 0.5% 程度となるとし、 $\text{Al}+\text{T}_1$ および $\text{Al}+\text{T}_2$ の各領域を、それぞれリチウム 0.6% の点より $4\%\text{Cu}$, $1\%\text{Li}$ で表わされる点を結んだ線、及びリチウム 0.7% の点より、 $3.25\%\text{Cu}$, $1.5\%\text{Li}$ で表わされる点を結んだ線でそれぞれ表わされるであらうと

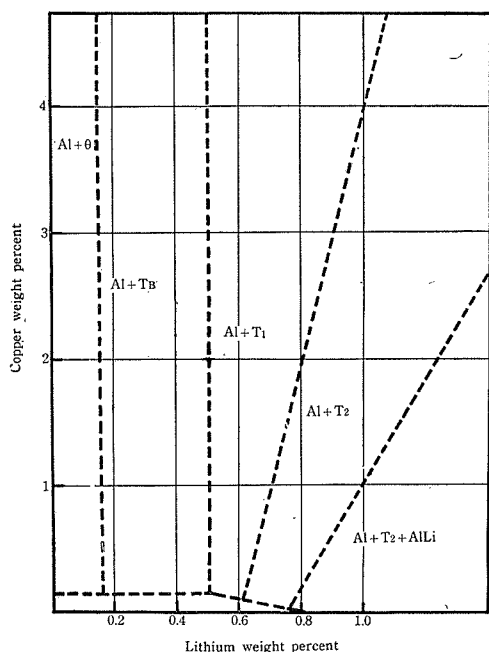


Fig. 18 Phase relationships at 165°C in aluminium rich Al-Cu-Li ternary alloy (suggested by H. K. Hardy)

推定している。この関係を図示すれば、Fig. 18 に示した如き状態図が得られる。

この様な点から考察すると、 $\text{Al}-4.5\%\text{Cu}-0.35\%\text{Li}$ の如き成分の合金を溶体化処理したものを $160^\circ\text{C}\sim 170^\circ\text{C}$ で時効させた場合には $\text{Al}+\text{T}_\text{B}^*$ (*の記号は時効初期には安定な析出物に至る中間過程として擬安定な析出相が析出するのが普通であるのでその様な状態の析出相を安定な析

出物と区別するための記号である) 同様にして、リチウムを 0.5% 以上含有した合金においては、 T_1^* , T_2^* , AlLi^* が析出する事となる。今各、析出相の時効による硬化能を各相毎に、カドミウムの添加の有無と共に Hardy が報告したものを、Table 3 に示した。即ち、時効による硬化能

Table 3. Deduced response to aging at elevated temperature of the pseudo-binary system in Aluminium-Copper-Lithium and Aluminium-Copper-Lithium-0.1% Cadmium alloys.

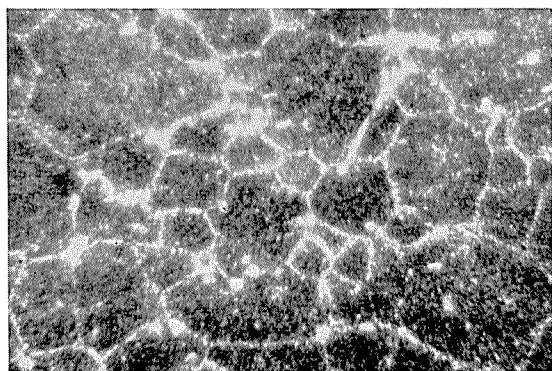
System	Cadmium-Free		Containing Cadmium	
	Response to Aging	Additional Response to Cold Work and Aging	Response to Aging	Additional Response to Cold Work and Aging
Al-T _B (CuAl ₂)	Weak	Positive	High	Negative at 4%Cu
Al-T _B (approx. Al _{7.5} Cu ₄ Li)	Poor	Positive, fairly Strong	Moderate	Positive
Al-T ₁ (approx. Al ₂ CuLi)	Good	Positive	Very-High	Negligible
Al-T ₂ (approx. Al ₆ CuLi ₂)	Good	Positive, fairly Strong	Good	Positive, fairly Strong
Al-AlLi		Positive	Moderate	Positive moderate

力は、カドミウムを添加した場合 T_1 の析出を伴うものが非常に優れて居り、我々の実験の結果においてもリチウム含有量 0.5% 以上のものが特に優れた高温時効能力を示して居り、以上述べた Hardy の結果とよく一致している。尚、カドミウムの添加は、 $\text{Al}+\theta$ 系の析出の場合、 θ^* 析出の際の優先核となる事実⁽¹¹⁾が認められているが、Al-Cu-Li系合金の場合カドミウム添加による優先核作用は、 $\text{Al}-\text{T}_1$ (Al_2CuLi) および $\text{Al}-\text{AlLi}$ において認められ、 $\text{Al}-\text{T}_\text{B}$ ($\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_4\text{Li}$) および $\text{Al}-\text{T}_2$ (Al_6CuLi_2) には認められないとされている。

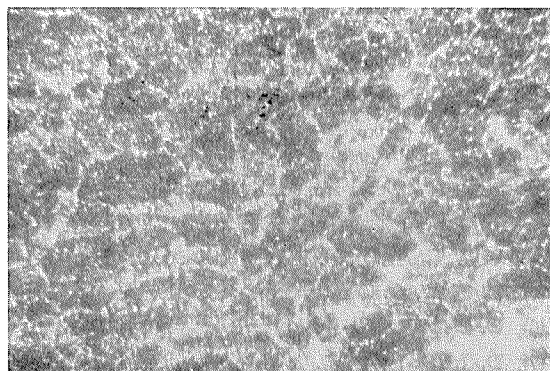
次にマグネシウムおよびジルコニウム添加の効果については、マグネシウムを Al-Cu-Cd 合金に添加した場合、高温における時効硬化能力は著しく低減されることが知られているが、Al-Li-Cu-Cd 系合金においても同様の傾向を示す。今回の実験においては、マグネシウム単独ではなく、珪素と同時に即ち珪化マグネシウムの形で添加したわけであるが、常温における時効硬化は他の合金系に比較して大きい、高温時効硬化能力は他の合金系に比較して低い傾向を示している。この点は、前述のカドミウムによる T_1 及び AlLi の析出の優先核作用効果が、マグネシウムにより消失したか、或は、 T_1 なる中間化合物自体が、マグネシウムと結合し更に複雑な、中間化合物となり、このものに対してはカドミウムが優先核として作用しないものとも考えられる。ジルコニウムを含有した合金系においては特にリチウム添加による高温時効硬化能力が優れたものとなるが、この点については今回の実験の範囲では、明確な検討を行うことが出来なかった。

つぎに、板材よりも押出棒材が一般に強度が高く、特に

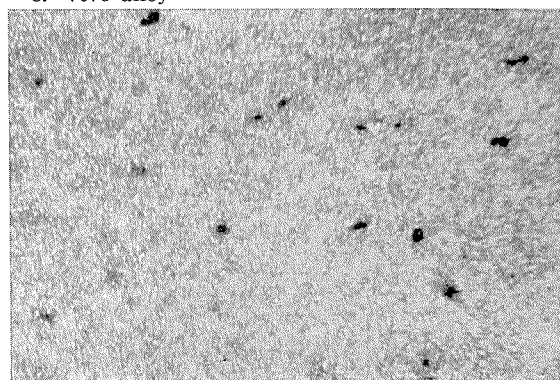
a. Al-4.5%Cu-1%Li-0.1%Cd-0.8%Si



b. Al-4.5%Cu-1%Li-0.1%Cd-0.1%Zr



c. 7075 alloy



d. 7178 alloy

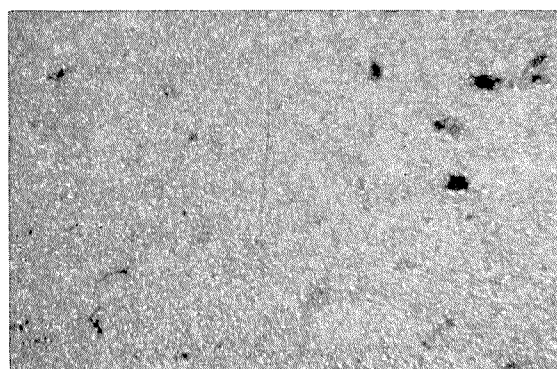


Photo. 1 Micro structures of test specimens after 250°C×100 hours heating (× 400) Initial condition; Solution heat treated and precipitation heat treated

ジルコニウムを含有したものが優れている点に関しては、加工の様式の変化による差であらう。即ち押出加工材は、押出特性によって強度が上昇したものであり、特にジルコニウムは、押出特性を強調する効果が認められる。

高温強度については、7075, 7178 合金はいつも、Al-MgZn₂ を基礎とする合金系であり、MgZn₂ 自体の析出温度が 100°~120°C で比較的低いため、120°C 以上の温度で長時間加熱した場合、完全に焼鈍された形となりそのため高温強度は著しく低下するが、Al-Cu-Li 系合金においては析出温度 160~170°C で比較的高いため高温における抵抗が強いものと考えられる。特にジルコニウム或は、珪素を含有した合金は Photo. 1 の顕微鏡組織に示したごとく、250°C 程度の温度においても尚結晶粒内の全面に析出をすることなく粒界においては析出していない部分が存在しており、更にジルコニウムを添加した試料は結晶粒度が微細で且つ結晶が延びた形となっている。勿論ジルコニウム添加による再結晶温度の上昇効果も考えられるが、今回の実験範囲内では、焼入温度範囲で完全に再結晶しており、再結晶温度上昇による効果は認められなかった。この点についてはジルコニウム添加量の関係もあり更に検討する予定である。

5. 結 言

Al-Cu-Li 系合金に対する検討を行なった結果、

1. Al-Cu-Li 基合金の時効において、高温における時効能力の優れたリチウムの添加量は 0.5%~1.5% の範囲であり、Hardy の行なった実験の結果と一致した。
2. ベリリウム添加の効果は溶解の際のリチウムの酸化損失防止に効果があることが明瞭になったが、特にリチウム含有量の少ない材料において添加の効果は大きい。
3. 低温における、時効硬化能は、マグネシウムを珪化マグネシウムの形で添加したものが優れていたが、高温における時効硬化能は殆んどない。反対に、ジルコニウム、珪素、マンガンを添加した合金は、低温における時効硬化能は少ないが、高温における時効硬化能力に優れており、それぞれ、常温における強度は 7075, 7178 等の高力アルミニウム合金と匹敵するものが得られた。
4. 常温における強度が、7075, 7178 各合金に匹敵するもの即ち、Al-4.5% Cu-1%Li-0.1%Cd-0.8%Si 合金; Al-4.5%Cu-1%Li-0.1%Cd-0.1%Zr 合金、および Al-4.5% Cu-1%Li-0.1%Cd-0.8%Si-0.8%Mn 合金について、高温における強度の検討を行なったが、その結果はいずれの合

金も 100°C~300°C の温度での長時間加熱による強度低下, 高温下における引張強さの両方とも, 7075, 7178 より優れており, 特にジルコニウムを添加した合金が優れた結果を示した。

文 献

- (1) Editor : Materials in Design Engineering, **46** (1957), 159.
- (2) H. Vosskühler : Metallwirtschaft, **16** (1937) 907.
- (3) G. Grube, L. Mohr, W. Breuning : Z. Elektrochem., **41** (1935)
- (4) F. I. Shamray, P. Yo. Saldau : Izvest. Acad. Nauk, USSR., 1937, 631.
- (5) E. Zintl, G. Woltersdorf : Z. Elektrochem., **41** (1935)
- (6) G. Komovskiy, A. Maximov : J. Tech, Phys., USSR., 1935.
- (7) D. Jones : J. Inst. Metals, **87** (1958-1959), 388-340
- (8) H. K. Hardy, J. M. Silcock : J. Inst. Metals, **84** (1955-1956), 423
- (9) Ira. M. Le Baron : U. S. A. Patents No. 2, 381, 219 (1945)
- (10) H. K. Hardy : J. Inst. Metals, **84** (1955-1956), 429
- (11) J. M. Silcock, T. J. Heal, H. K. Hardy : J. Inst. Metals, **84** (1955-1956), 23

銅合金の高温高圧水による腐食に関する研究 (第1報)

2元銅合金 (Cu-Al, Cu-Si, Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sn) の腐食について

大 津 武 通 佐 藤 史 郎

Study on Corrosion of Copper Alloys in High Temperature Water and Steam (Rep. 1)

Corrosion of Binary Copper Alloys in
High Temperature Water and Steam.

by Takemichi Ōtsu and Shirō Satō

住友軽金属工業株式会社 研究部

銅合金の高温高圧水による腐食に関する研究 (第1報)

2元銅合金 (Cu-Al, Cu-Si, Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sn) の腐食について*

大津 武通** 佐藤 史郎**

Study of Corrosion of Copper Alloys in High Temperature Water and Steam (Rep. 1)

Corrosion of Binary Copper Alloys in High Temperature Water and Steam.

by Takemichi Ōtsu and Shirō Satō

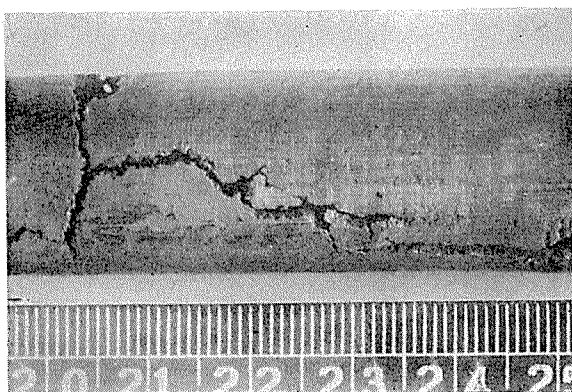
An investigation has been made of corrosion of some binary copper alloys by high temperature water and steam under saturated pressure, 86 kg/cm², at 300°C for 250 hours, using autoclave. Binary copper alloys containing aluminium (1, 6, 10%), silicon (1, 3, 4%), manganese (1, 5, 9%), nickel (5, 8, 15%) and tin (2, 6, 12%) were used as as-rolled and annealed strip. After the corrosion test had been made, tensile tests and microscopical examination were performed and the following results were obtained. (1) Decreasing of tensile strength and elongation was remarkable on Cu-Al and Cu-Si alloys with increasing alloying element by severe intergranular corrosion. (2) Dealuminization corrosion of β' and δ phase was observed on Cu-Al alloys of binary phase ($\alpha+\beta'$, $\alpha+\delta$). (3) On the other hand, Cu-Mn, Cu-Ni and Cu-Sn alloys suffered no significant loss in tensile strength and elongation as the result of corrosion, but a little susceptibility to intergranular corrosion of Cu-Mn and Cu-Ni alloys was recognized from the microscopical examination of rolled surface of the specimens after tensile tests, due to intergranular parting. (4) Comparing the corrosive action of saturated water with that of saturated steam, it was considered that the former was more corrosive than the latter.

1. 緒 言

近年、高温、高圧の水および蒸気による金属材料の腐食について、かなりの研究が行われているが、銅合金についてはほとんど研究されていない様である。しかし一方において、火力発電設備等のボイラーは、近年、益々、高温、

高圧化されつつあり、それにつれて給水加熱器管として使用せられている各種の銅合金管が高温、高圧の水および蒸気によって受ける腐食の問題はかなり重大なものとなってきた。

Photo.1は某火力発電所の高圧給水加熱器管に使用せら



(a)



(b)

Photo. 1 Example of severe corrosion of brass tube installed in feed water heater of electric power plant, (a) failed special brass tube, (b) cross section of above tube.

* 昭和34年4月 日本金属学会第44回大会に発表
昭和34年8月 日本金属学会誌に投稿
** 研究部

れていた特殊黄銅管に生じた腐食事故例を示すものである。管は苛烈な粒界腐食によって、完全に破損してしまっている。

本報は銅合金が高温、高压の水および蒸気によって、受ける腐食の問題を研究するに際し、その第1段階として、オートクレーブを用いて、300°C、86 kg/cm² の飽和水および飽和蒸気によって、Cu-Al, Cu-Si, Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sn 等の2元銅合金が受ける腐食について調査した結果を報告する。なお、Cu-Zn 合金については次報において詳述する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の化学成分

試料合金として、銅に Al, Si, Mn, Ni, Sn, の各元素を加えた2元銅合金を高周波炉によって熔解し、添加量の異なるもの各3種を作成した。各試料の化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of the specimens %

Cu-Al alloy		Cu-Ni alloy	
Cu	Al	Cu	Ni
98.90	1.07	95.07	4.92
93.67	6.23	91.97	8.02
90.18	9.81	84.63	15.33
Cu-Si alloy		Cu-Sn alloy	
Cu	Si	Cu	Sn
98.87	0.97	97.66	2.24
96.80	2.82	93.52	6.46
96.18	3.78	87.48	12.41
Cu-Mn alloy			
Cu	Mn		
98.93	0.88		
94.58	5.13		
90.84	8.70		

2.2 試験片の作成

Table 1 に示した各成分の板用のインゴットを熱間圧延、冷間圧延し、最終冷間圧延率 37.5% で板厚 0.50mm の板に仕上げた。この様にして圧延した板より試験片として、Fig. 1 に示す如き形状の試験片を作成し、必要に応じて、焼鈍を行って次の3種の状態にせしめた。

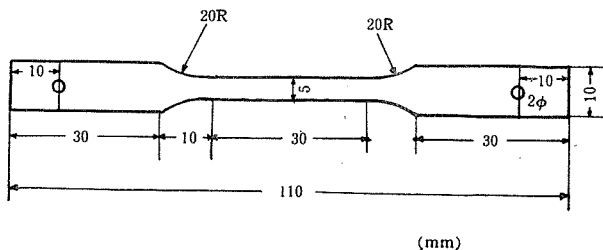
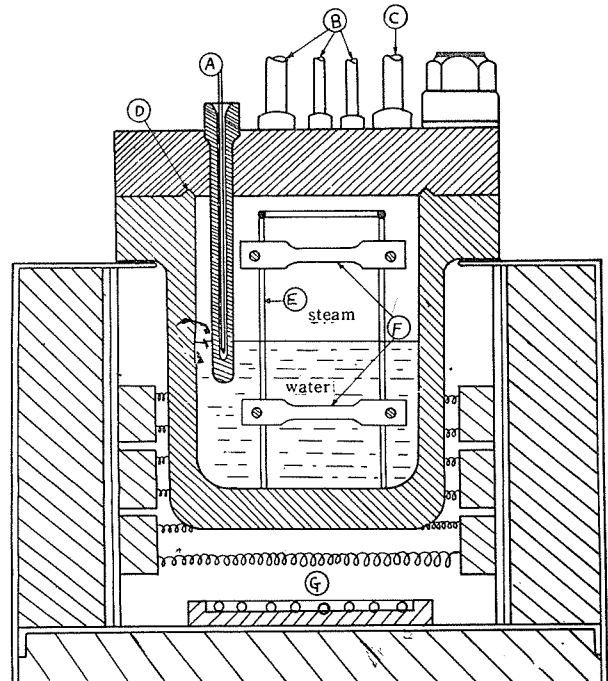


Fig. 1 Specimen

- (1) 37.5% 冷間圧延材
- (2) 500°C×1h 焼鈍材 (焼鈍後水焼入れ)
- (3) 700°C×1h 焼鈍材 (同上)

2.3 実験装置

腐食試験用の容器として、容量5リットル、18-8ステンレス鋼製のオートクレーブを使用した。使用したオートクレーブの概略の形状を Fig. 2 に示す。



A. thermocouple B. valve C. pressure gauge D. packing E. specimen holder F. specimen G. heating element

Fig. 2 Autoclave used for experiment

2.4 試験片の取付け

各種試験片各1枚を30%キュプロニッケルの線で作った枠の上段および下段に取付け、オートクレーブ内に入れた。試験片と試験片の間にはリングを入れ、試験片が互に接触しない様にした。

2.5 実験条件

オートクレーブ内に蒸留水2リットルを入れ、密閉し、オートクレーブ内の温度が300°C、蒸気圧力がその温度の飽和蒸気圧 86kg/cm² になった後、250時間、その儘の状態で保持し、腐食を生ぜしめた。この結果、枠の上段および下段に取付けた試験片は、夫々、飽和蒸気中および飽和水中に露出せられた。

2.6 実験結果の評価

オートクレーブより取出した各試験片について、次の項目順に調査を行った。

- (1) 表面の腐食状況の調査: 各試験片の表面の腐食状況を肉眼により調査した。
- (2) 重量変化の測定: 各試験片について、試験前後の重量を測定し、その変化量を求めた。

(3) 抗張力, 伸率の測定: 試験片の両端の孔より端の部分を切取った後, 抗張試験を行い, 抗張力, 伸率を求め, 腐食の影響をみた。

(4) 断面腐食状況の調査: 切取った試験片の両端部について, 長手方向の切断面の腐食状況を調査した。腐食部が明瞭に認められない合金系については, 抗張試験後の試験片の平行部を圧延面に沿って研磨し, 引っ張り変形後の表面層の状況の調査した。

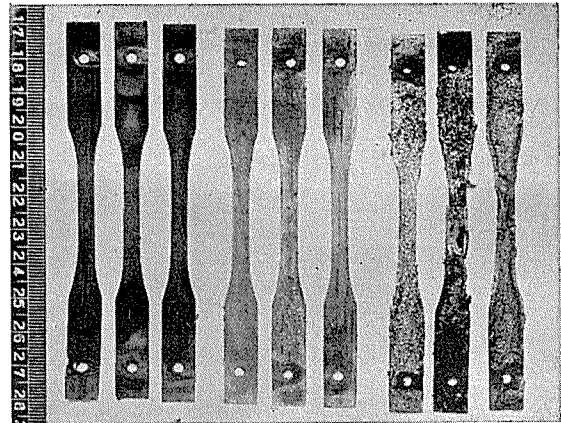
3. 実験の結果

オートクレーブ中において, 250 時間を経過した各試験片を取出して, 種々の調査を行った。次に調査項目別にその状況を記する。

3.1 試験片の表面の腐食の状況

オートクレーブより取出した各試験片は赤味を帯びた黒色を呈しているものが多く, 試験前の試験片に認められた様な金属光沢を呈しているものはなかった。これらの各試験片のうち, 飽和水中に露出した Cu-9.81% Al 合金の表

面には, 一見して, 金属銅状の附着物が認められ, かなりの腐食が生じている様に認められた。この状況を Photo.2 に示す。



Cu-1.07% Al alloy. Cu-6.23% Al alloy. Cu-9.81% Al alloy
Photo. 2 Cu-Al alloys exposed to saturated water at 300°C for 250h.

3.2 重量変化

各試験片について, 試験前後の重量を測定しその変化量を求めた。その結果を Table 2 左欄に一括して示す。

Table. 2. Results of corrosion tests of various binary copper alloys, exposed to saturated water or steam at 300°C for 250h.

	Chemical composition	Heat treatment of specimens	Weight loss mg/cm ²		Tensile strength kg/mm ²			Elongation %		
			Water	Steam	As prepared	Water	Steam	As prepared	Water	Steam
Cu - Al Alloys	AA-2	Cold rolled	0.895	+0.037 *	37.8	23.1	22.9	5	25	23
	Cu = 98.90%	500°C×1h	0.711	+0.021	25.7	21.8	24.1	45	35	45
	Al = 1.07%	700°C×1h	0.738	+0.053	23.9	21.5	22.5	47	35	40
	AA-5	Cold rolled	0.337	+0.263	72.8	32.8	44.0	8	8	8
	Cu = 93.67%	500°C×1h	0.205	+0.121	46.5	23.8	41.6	50	35	43
	Al = 6.23%	700°C×1h	0.637	+0.011	40.6	27.3	21.8	65	3	18
	AA-7	Cold rolled	+1.369	+1.121	91.3	83.3	87.4	3	3	3
	Cu = 90.03%	500°C×1h	+7.160	+0.674	63.4	**	49.6	23	**	3
	Al = 9.81%	700°C×1h	+3.147	+0.775	62.7	29.8	59.5	30	3	28
	CC-2	Cold rolled	0.237	+0.063	47.6	30.9	32.4	25	28	25
Cu - Si Alloys	Cu = 99.46%	500°C×1h	0.495	+0.032	27.5	26.7	27.3	43	43	40
	Si = 0.47%	700°C×1h	0.647	+0.053	25.1	24.6	23.0	33	33	30
	CC-4	Cold rolled	0.321	0.063	67.1	41.5	43.5	8	38	35
	Cu = 96.80%	500°C×1h	0.474	0.047	41.1	37.9	38.8	58	47	55
	Si = 2.82%	700°C×1h	1.279	1.190	34.6	34.8	34.3	65	63	58
	CC-5	Cold rolled	0.434	0.321	76.1	52.6	53.7	5	25	25
	Cu = 96.18%	500°C×1h	0.247	0.011	51.2	29.1	44.7	45	15	38
	Si = 3.78%	700°C×1h	1.236	1.095	40.7	32.7	38.0	60	28	50
	M-2	Cold rolled	0.389	0.021	39.2	34.5	34.9	5	13	13
	Cu = 98.93%	500°C×1h	0.599	+0.011	27.7	27.9	25.2	47	47	45
Cu - Mn Alloys	Mn = 0.88%	700°C×1h	0.679	0.147	24.4	23.6	23.8	43	45	45
	M-5	Cold rolled	0.132	0.084	46.3	43.5	41.9	3	13	10
	Cu = 94.58%	500°C×1h	0.779	0.058	32.4	32.1	31.6	43	43	40
	Mn = 5.13%	700°C×1h	0.837	0.016	25.4	30.2	30.2	23	40	40
	M-7	Cold rolled	0.853	0.011	55.0	47.8	48.0	5	15	15
	Cu = 90.84%	500°C×1h	0.769	0.053	37.1	36.7	36.8	40	38	40
	Mn = 8.70%	700°C×1h	0.705	0.032	33.6	33.9	34.3	43	38	38
	B-6	Cold rolled	0.689	0.389	39.7	35.5	36.2	5	13	13
	Cu = 95.07%	500°C×1h	0.685	0.437	25.9	25.7	25.7	45	43	45
	Ni = 4.92%	700°C×1h	0.832	0.527	24.6	24.4	24.2	45	47	45
Cu - Ni Alloys	B-7	Cold rolled	0.753	0.599	41.6	36.8	37.5	5	13	13
	Cu = 91.97%	500°C×1h	0.668	0.447	26.9	26.6	27.2	43	43	43
	Ni = 8.02%	700°C×1h	0.574	0.569	25.3	25.1	25.0	45	43	43
	B-9	Cold rolled	0.679	0.700	46.9	43.0	42.7	5	10	10
	Cu = 84.63%	500°C×1h	0.463	0.316	31.0	30.8	30.4	40	43	38
	Ni = 15.33%	700°C×1h	0.400	0.279	29.6	29.1	29.1	45	40	40
	F-3	Cold rolled	0.679	0.042	50.6	42.5	42.5	8	20	20
	Cu = 97.66%	500°C×1h	0.653	+0.037	33.7	32.5	31.7	47	47	47
	Sn = 2.24%	700°C×1h	0.658	0.084	28.9	28.9	29.0	47	45	47
	F-5	Cold rolled	1.132	0.037	63.2	44.9	45.3	13	38	38
Cu - Sn Alloys	Cu = 93.52%	500°C×1h	1.222	0.305	37.1	37.3	36.7	53	58	58
	Sn = 6.46%	700°C×1h	1.137	0.058	34.0	33.7	34.0	63	63	60
	F-8	Cold rolled	0.890	0.279	76.1	56.7	60.5	10	25	35
	Cu = 87.48%	500°C×1h	1.515	0.421	51.7	50.4	51.1	58	55	58
	Sn = 12.41%	700°C×1h	1.311	0.700	44.1	43.7	44.3	63	68	63

*) + ; specimen weight increased

**) broken by corrosion.

全般的にみて、重量の減少を生じている試験片が多いが、飽和蒸気中に露出した Cu-Al 合金は全試験片が重量の増加を生じており、他にも、重量の増加を生じている試験片がかなり存在している。又、その腐食量についてみても、一定した傾向が認められないものが多く存在している。この事は、試験片に生じた腐食生成物を除去する事なく重量変化を測定した為に、その重量変化測定値が腐食量を正確に示していないものがある為と考えられる。

3.3 抗張試験

試験片の両端の孔より端の部分の部分を切取った後、抗張試験を行い、抗張力、伸率を求めた。その結果、Table 2 右欄の如くであった。

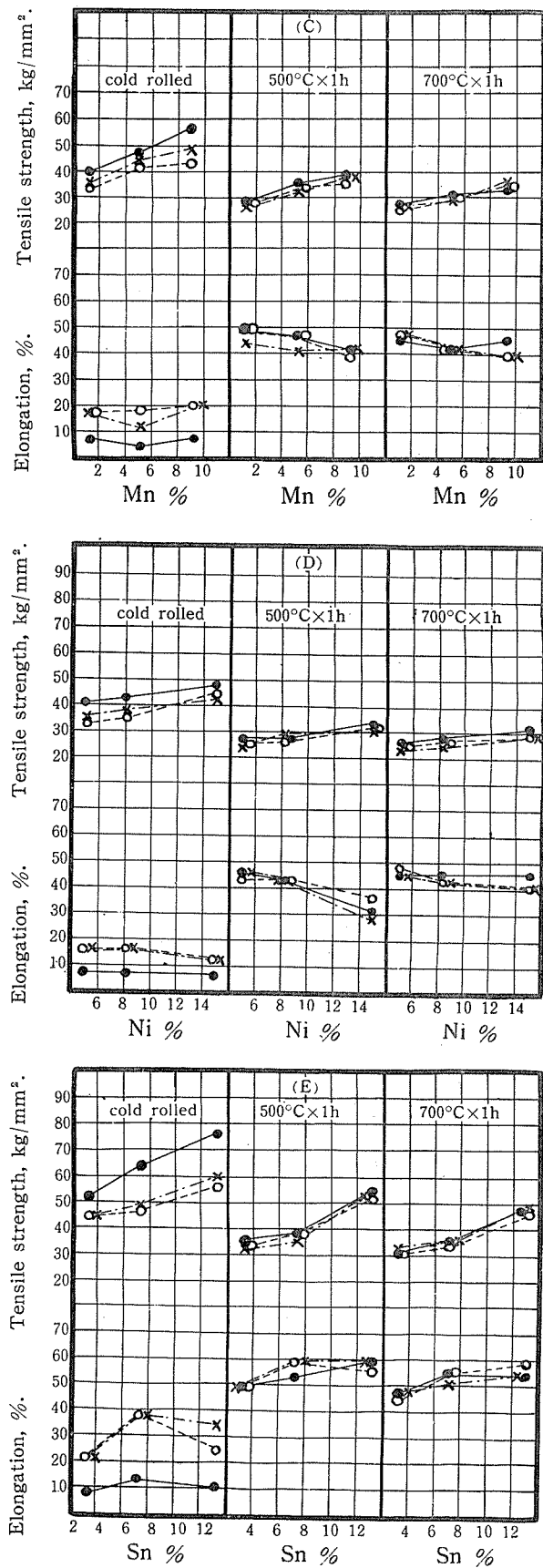
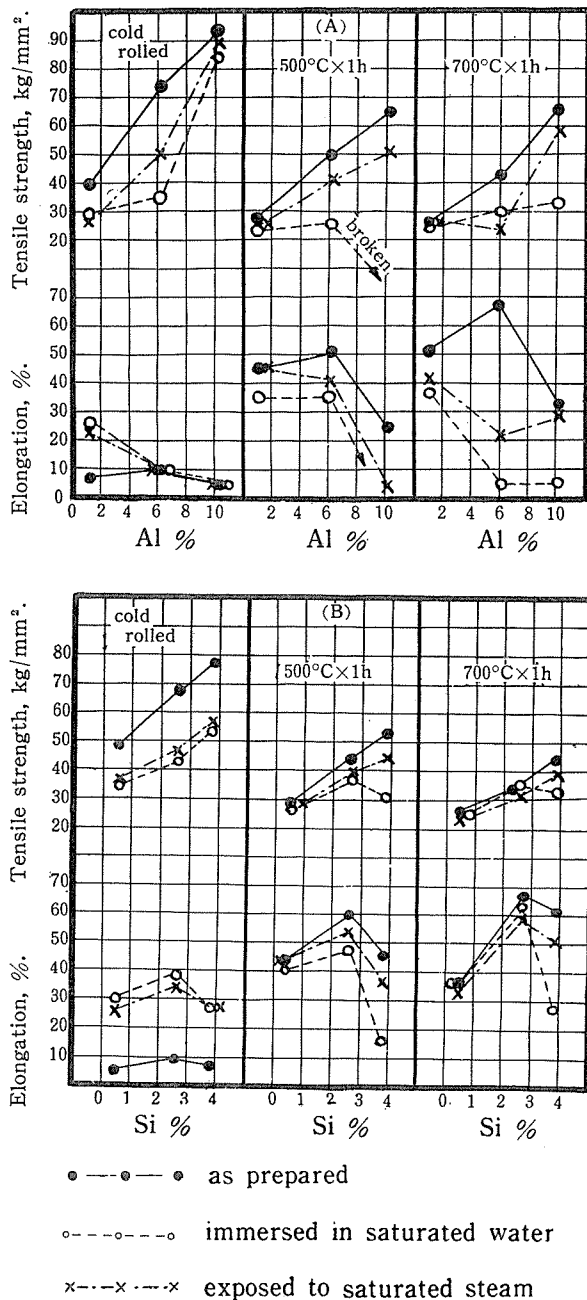


Fig. 3 Effect of corrosion in saturated water and steam at 300°C (86kg/cm²) for 250 hours on the tensile properties of various copper binary alloys.

Fig. 3 は試験前および試験後の各試験片の抗張力、伸率を縦軸にとり、添加元素の含有量を横軸にとって、各熱処理状態別に、その関係を図示したものである。Fig. 3 について、各合金系別に考察すれば次の如くである。

(1) Cu-Al 合金：Cu-1.07% Al 合金圧延材は水中および蒸気中に露出した両試験片ともに試験前と比較して、抗張力が減じ伸率がそれに相当する程度増大している。

この事は、試験片（圧延材）がオートクレーブ中に於て、熱影響（300°C×250h）を受けて焼鈍された結果であると考えられ、腐食の影響はほとんど表れていないものと考えられる。Cu-6.23% Al 合金圧延材は水中および蒸気中に露出した両試験片ともに抗張力の減少がかなり著しいが、伸率には変化がない。この事は、オートクレーブ内における熱影響の効果と腐食による効果が同時に作用した結果であって、試験片はかなりの腐食を受けたものと考えられる。これに反し Cu-9.81% Al 合金圧延材は抗張力が僅に低下しているのみであり、腐食の影響はほとんど表れていないものと考えられる。

500°C×1h 焼鈍材についてみれば、Al 含有量の増大につれて、抗張力、伸率の減少が著しくなっており、腐食が相当に進行していたものと判断される。又、水中に露出した試験片の方が蒸気中に露出した試験片よりも抗張力、伸率が共に低くなっており、腐食の進行程度は水中の方が蒸気中よりも、より激しいものであったと考えられる。

700°C×1h 焼鈍材についてみれば、500°C×1h 焼鈍材における傾向とはほぼ類似している様であるが、Cu-9.81% Al 合金の腐食の程度はかなり軽い様である。

(2) Cu-Si 合金：圧延材はいつでも熱影響を受けて軟化していて、かなり明瞭に抗張力が減じ、伸率が増加している。この為、腐食の状況を抗張試験の結果のみから推察する事はかなり困難である。

500°C×1h 焼鈍材および 700°C×1h 焼鈍材のうち、Cu-0.97% Si 合金では試験前後における抗張力、伸率に、ほとんど、変化が認められないが、Cu-2.82% Si 合金、および、Cu-3.78% Si 合金では試験後の抗張力、伸率が共に低下している。特に、水中に露出した Cu-3.78% Si 合金は抗張力および伸率の低下が著しい。これらの事よりみて、この系の合金は Si 含有量の増大と共に、水中では特に激しく、蒸気中ではかなり激しく腐食を受けたものと考えられる。

(3) Cu-Mn 合金：圧延材は各種とも多少熱影響を受けている様であって、抗張力が減じ、それに相等する程度、伸率が増大しており、腐食の影響は抗張試験の結果には表れていない様である。

500°C×1h 焼鈍材および 700°C×1h 焼鈍材はいつでも試験前後の抗張力、伸率に変化が認められない。この事よりこの系の合金は各種とも腐食を受けなかったものと考えられる。

(4) Cu-Ni 合金：Cu-Mn 合金とほとんど同様であり、圧延材は各種とも、僅に熱影響のみを受けて抗張力を減じ、

それに相当する程度、伸率を増している。

500°C×1h 焼鈍材および 700°C×1h 焼鈍材は各試験片いつでも試験前後の抗張力、伸率にほとんど変化が認められない。この事より、Cu-Ni 合金はほとんど腐食を受けなかったものと考えられる。

(5) Cu-Sn 合金：圧延材のみは熱影響を受けて、抗張力をかなり減じているが、それに相当する程度、伸率を増大している。

500°C×1h 焼鈍材および 700°C×1h 焼鈍材は各試験片いつでも抗張力、伸率に変化が認められない。これらの事よりみて、Cu-Sn 合金はほとんど腐食を受けなかったものと考えられる。

3.4 断面腐食状況の調査

先ず試験片の端の部分の長手方向の切断面について、断面の腐食状況を顕微鏡により観察した。この結果、Cu-Al 系合金と Cu-Si 系合金にはかなりの腐食部が生じているのが明らかに認められた。しかし、Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sn 各系の合金についてはほとんど腐食している部分を認めなかったため、これらの合金の抗張試験後の試験片の平行部を圧延面に平行に研磨し、表面層の腐食状況について観察した。その結果、Cu-Mn, Cu-Ni 両系の合金にも軽い粒界腐食が生じている事が明らかとなった。以下、各合金別にその状況を述べる。但し、特に記述のない場合はいつでも試験片の両端部の長手方向切断面について調査した結果である。

(1) Cu-Al 合金：各試験片の断面状況を調査した結果 Photo. 3 の如くであった。

Cu-1.07% Al 合金および Cu-6.23% Al 合金各圧延材はオートクレーブ中に於て、300°C にて 250 時間加熱された事により、加工組織より再結晶組織に変化していたが、Cu-9.81% Al 合金圧延材のみは加工組織を呈していた。

水中および蒸気中に露出した Cu-1.07% Al 合金の圧延材および 500°C×1h 焼鈍材はいつでもほとんど粒界腐食を受けていなかったが、水中に露出した 700°C×1h 焼鈍材のみは、極く表面層に限り、浅く粒界腐食を受けている部分もあった。

しかし、Cu-6.23% Al 合金は各種いつでも明瞭な粒界腐食を受けており、特に水中に露出した試験片の腐食が激しい様に認められた。

水中に露出した Cu-9.81% Al 合金圧延材は第 2 相が選択的に腐食を受けている部分もあったが、蒸気中に露出した Cu-9.81% Al 合金圧延材にはほとんど腐食部が認められず、この事から少くとも、Cu-9.81% Al 合金に関する限り、圧延材の腐食は焼鈍材に比較すれば、かなり軽微であると認められた。しかし、水中および蒸気中に露出した Cu-9.81% Al 合金 500°C×1h 焼鈍材および 700°C×1h 焼鈍材はいつでも第 2 相（ δ 相および β' 相）が選択的に腐食を受けており、この腐食部には、研磨した儘の状態で、金属銅が有する光沢を呈している部分が認められた。この

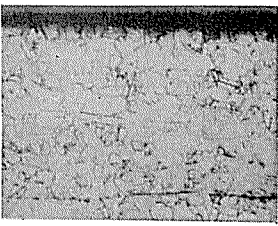
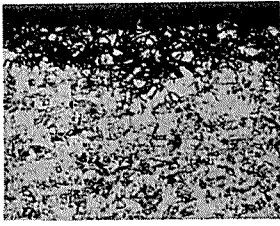
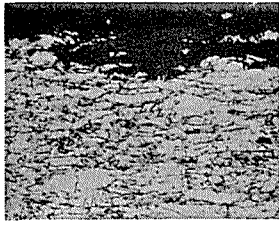
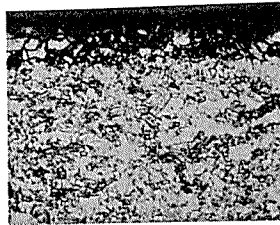
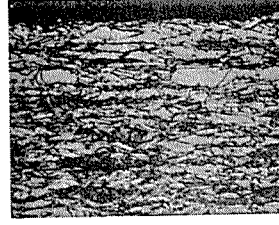
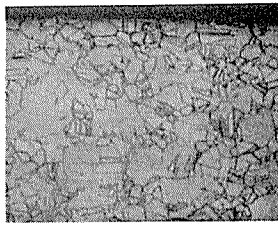
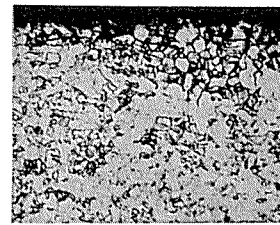
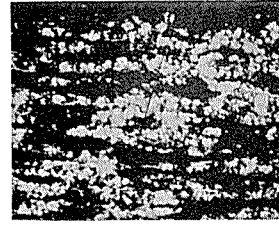
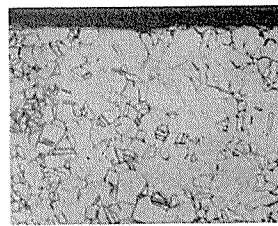
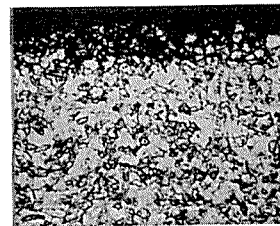
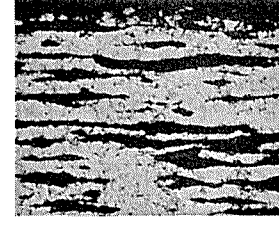
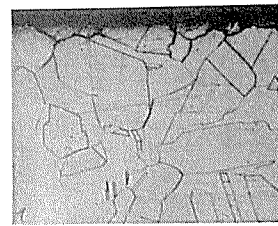
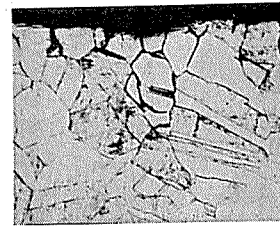
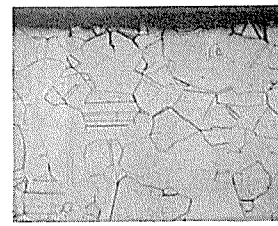
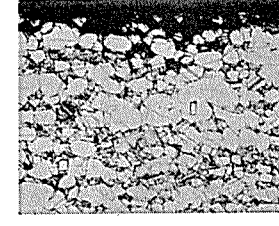
		Exposed to	Al % of alloys		
			1. 0 7	6. 2 3	9. 8 1
Heat treatment of specimens.	As cold rolled	Water			
		Steam			
	Annealed at 500°C for 1h.	Water			
		Steam			
	Annealed at 700°C for 1h.	Water			
		Steam			

Photo. 3 Longitudinal cross sections of Cu-Al alloys, variously heat treated and exposed to saturated water or steam at 300°C, 86kg/cm², for 250 h. (×100)

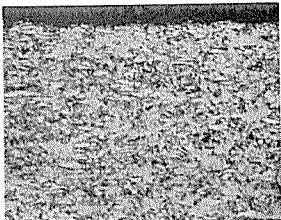
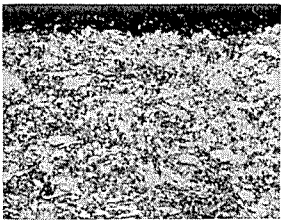
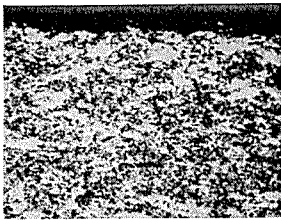
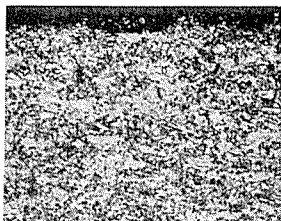
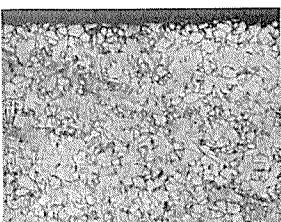
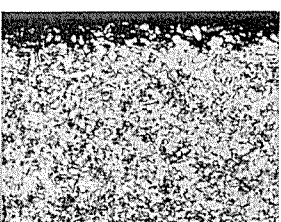
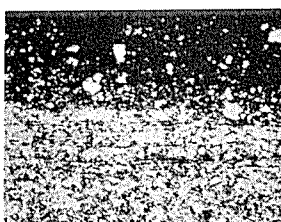
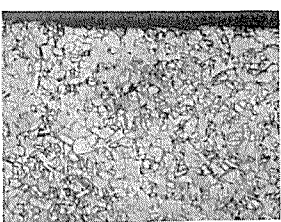
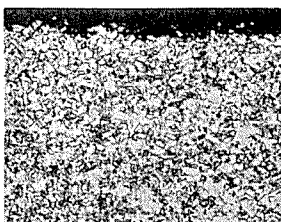
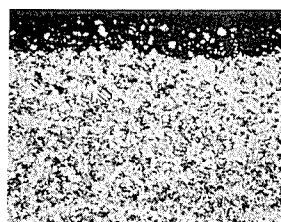
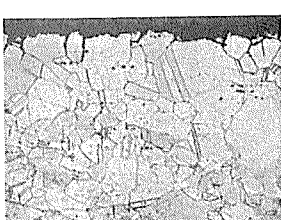
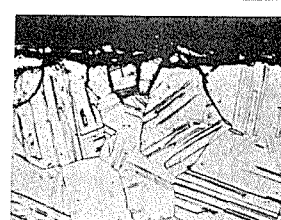
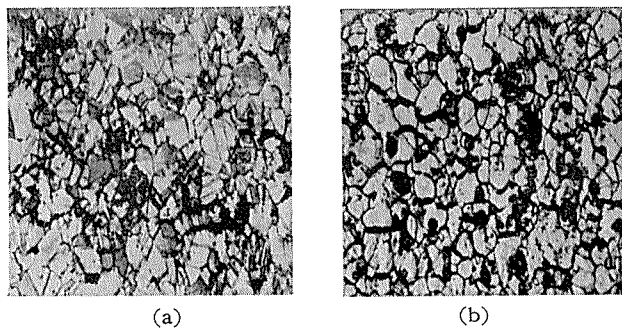
		Exposed to	Si % of alloys		
			0.97	2.82	3.78
Heat treatment of specimens.	As cold rolled	Water			
		Steam			
	Annealed at 500°C for 1h.	Water			
		Steam			
	Annealed at 700°C for 1h.	Water			
		Steam			

Photo. 4 Longitudinal cross sections of Cu-Si alloys, variously heat treated and exposed to saturated water or steam at 300°C, 86kg/cm², for 250 h. (×100)



(a) Cu-8.70%Mn alloy

(b) Cu-15.33%Ni alloy

Photo. 5 Photomicrographs of rolled surface of Cu-Mn and Cu-Ni alloys after tensile test, showing the intergranular parting due to corrosion in saturated water at 300°C for 250 h. ($\times 100$)

事から、第2相に選択的に生じた腐食は脱アルミニウム腐食を主とする腐食であると考えられる。この腐食は、特に、水中に露出した試験片に激しく生じていた。

(2) Cu-Si合金：各試験片の断面状況をPhoto.4に示す。Si含有量を異にする3種の合金 (Si=0.47, 2.82, 3.78%) の圧延材はいずれも熱影響を受けて、微細な再結晶組織に変化していた。

Cu-0.97% Si合金は各種いづれもほとんど腐食していない様であったが、水中に露出した試験片には、極く表面層に限り、浅く粒界腐食が認められる部分もあった。

Cu-2.82% Si合金はいずれも粒界腐食を受けていたが、その進行深さは、水中に露出した試験片の方が蒸気中に露出した試験片よりも、かなり深く進行している様であった。又、圧延材、500°C $\times$ 1h 焼鈍材、700°C $\times$ 1h 焼鈍材を比較すれば、粒界腐食の進行深さは 700°C $\times$ 1h 焼鈍材が最も大であった。

Cu-3.78% Si合金各種の腐食の形態と傾向は Cu-2.82% Si合金と同一であり、いづれの試験片にも粒界腐食部が認められたが、その進行深さは Cu-2.82% Si合金よりも深く進行しているものと認められた。

(3) Cu-Mn合金：Mn含有量を夫々異にする3種の合金 (Mn=0.88, 5.13, 8.70%) は各種いづれも、長手方向の切断面を調査した結果では腐食部を見出し得なかった。

腐食試験後、抗張試験を行った各試験片の平行部を圧延面に平行にバフ研磨し、表面層の腐食の状況を調査した。その結果、水中および蒸気中に露出した Cu-8.70% Mn合金は引張試験時の引張方向に対し、横方向の結晶粒界に割れが生じているのが観察せられた。その状況を Photo. 5 (a) に示す。

この試験片について、更にバフ研磨を続行した結果、割れ部は消失した。以上の事から考えて、Cu-8.70% Mn合金は極く表面層に限り、粒界腐食を受けていたのであるが、その深さが極めて浅く、又、その巾が粒界に沿って極めて細かった為に、圧延面に対し、直角に切断した面では割れ又は粒界腐食部として見出し得なかったのであるが、この試験片を引張った結果、横方向の粒界腐食部が、長手方向に拡がり、その為に、圧延面に平行に表面層を研磨した結果、粒界腐食部が明瞭に認められる様になったものと考えられる。

(4) Cu-Ni合金：Ni含有量を夫々異にする3種の合金 (Ni=4.92, 8.02, 15.33%) は各種いづれも、長手方向の切断面を調査した結果では腐食部を見出し得なかった。

上述の Cu-Mn合金と同様に、腐食試験後、抗張試験を行った各試験片の平行部を圧延面に平行にバフ研磨し、表面層の腐食の状況を調査した。その結果、水中および蒸気中に露出した Cu-15.33% Ni合金は横方向の結晶粒界に割れが生じているのが観察せられた。この状況を Photo. 5 (b) に示す。この試験片についてバフ研磨を続行した結果、割れ部は消失したが粒界腐食部を消失せしめるには、Cu-8.70% Mn合金の粒界腐食部を消失せしめるに要したバフ研磨よりも、かなり多くのバフ研磨を行う事が必要であった。この事より、Cu-15.33% Ni合金は、Cu-8.70% Mn合金と同様に、表面層に限り、浅く、又細く粒界腐食を受けたのであるが、その深さは、Cu-8.70% Mn合金に比較すれば、より深いものであったと考えられた。

(5) Cu-Sn合金：Sn含有量を夫々異にする3種の合金 (Sn=2.24, 6.46, 12.41%) の長手方向の切断面を調査した結果、圧延材はいずれも熱影響を受けて再結晶組織に変化していたが、各種試験片にはいづれも腐食部を見出し得なかった。

腐食試験後、抗張試験を行った各試験片の平行部を圧延面に平行にバフ研磨し、表面層の腐食の状況を調査した結果、腐食部は全く認められなかった。この事より、Cu-Sn合金はいずれもほとんど腐食しなかったものと考えられる。

4. 結 言

300°C, 86kg/cm² の飽和水および飽和蒸気中に於て、250時間、各種の2元銅合金の腐食試験を行った結果、次の事が明らかとなった。

(1) Cu-Al, Cu-Si両系の α 相範囲内の合金は、合金元素含有量が増大するにつれて、粒界腐食を受け易くなり、2相成分の Cu-Al合金 ($\alpha+\delta$, $\alpha+\beta'$) では第2相 (δ 相又は β' 相) が選択的に脱アルミニウム腐食を主とする腐食を受けた。これに反し、Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sn各系の合金はほとんど腐食せず、耐食性良好であったが、このうち、Cu-Mn, Cu-Ni, 両系の合金は、極く表面層に限り、軽く粒界腐食を受けているものも認められた。

(2) 各試験片が飽和水および飽和蒸気によって受けた腐食の程度を比較すれば、概して、飽和水の腐食作用の方が、飽和蒸気の腐食作用よりも激しい様であった。

(3) Cu-Al, Cu-Si両系の合金の圧延材、500°C $\times$ 1h 焼鈍材、700°C $\times$ 1h 焼鈍材について、腐食 (特に粒界腐食) の進行程度を比較した結果、結晶粒の大きい試験片 (700°C $\times$ 1h 焼鈍材) の方が結晶粒の小さい試験片 (500°C $\times$ 1h 焼鈍材および熱影響により再結晶した圧延材) よりも、やや深く進行しているものが多かったが、本質的な差は認められなかった。但し、圧延材 (加工材) はほとんどオートクレーブ中にて、熱影響を受けて再結晶してしまった為、加工と腐食 (特に粒界腐食) の関係は明らかにされなかった。

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究 (第1報)

Ti-Al 2 元系平衡状態図について

佐 藤 知 雄 黄 燕 清 近 藤 豊

A Metallographic Study on Ti-Al-Mn Alloy (Rep. 1)

On Equilibrium Diagram of the System Ti-Al.

by Tomo-o Sato, Yen-Chien Huang and Yutaka Kondo

住友軽金属工業株式会社 研究部

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究 (第1報)

Ti-Al 2元系平衡状態図について*

佐藤 知雄** 黄 燕清*** 近藤 豊****

A Metallographic Study on Ti-Al-Mn Alloy (Rep. 1)

On Equilibrium Diagram of the System Ti-Al.

by Tomo-o Sato, Yen-Chien Huang and Yutaka Kondo

The titanium-rich side phase diagram of the Ti-Al system has been re-examined. Electrical resistance measurement, microscopical and X-ray analysis were carried out to determine the equilibrium relations between inter-solid phases.

The partial phase diagram up to 50 wt% Al was constructed as shown in Fig. 16. The saturated α -Ti solid solution exists conjugated with α_2 in the temperature range under 1020°, at which temperature a peritectoid reaction, " β -Ti + $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ -Ti" takes place.

The α_2 phase extends from 19 to 25 wt% Al and it corresponds to Ti_2Al .

One new phase named δ has been assumed to exist in the composition range from 26 to 34 wt% Al at high temperature.

The non-variant reactions in solid alloy of this system were determined as follows:

Reaction	Composition Ti(%) Al(%)	Temperature (°C)
Peritectoid reaction β -Ti + $\delta \rightleftharpoons \alpha_2$	78 22	1,400~1,300
Peritectoid reaction β -Ti + $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ -Ti	92 8	1,020
Eutectoid reaction $\delta \rightleftharpoons \alpha_2 + \gamma$	73.5 26.5	1,050

1. 緒 言

Al は α -Ti に対し固溶度が高く、また比重が小さいから Ti 合金の比強度上昇に著しく寄与し、高力チタニウム合金の添加元素として最も有効なものの一つである。従って Ti-Al 2 元系平衡状態図は工業的にも重要な状態図であって、比較的早くから研究されて来た⁽¹⁾⁽²⁾。Fig. 1 はそれらの研究結果構成されたものであるが⁽²⁾、これによると α -Ti は室温で約25%まで Al を固溶し、 γ 相と平衡する。

しかしこの固溶度限は物理化学的性質の類似する Sn のそれ⁽³⁾ に比し著しく高く、また 7.5%Al 以上の α 相は急激にその加工性を劣化することなど⁽⁴⁾ から、Ti-Al 2 元系における α -Ti の Al の固溶限については再検討する必要があることが提唱されて来た。

最近 Ti- γ 相間に新相の存在することが報告され⁽⁵⁾⁽⁶⁾、また Al の固溶限は室温で約 6 % とされた。これによれば従来から知られていた Ti_2Al の他に Ti_3Al および ε 相

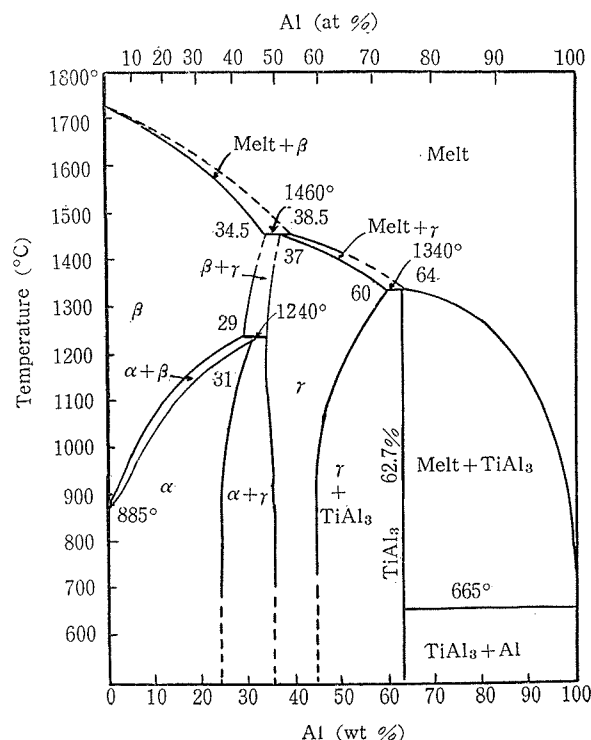


Fig. 1 Ti-Al phase diagram. (After M.Hansen et al)

* 日本金属学会昭和33年秋期講演会に発表

** 名古屋工業大学学長兼東北大学工学部教授 工学博士

*** 東北大学大学院工学研究科

**** 研究部

が存在することになるが、これらの固相の関与する平衡関係は U. Zwicker⁽⁶⁾らによる補足的な修正があるのみで殆んど未解決のまゝに残されている。

著者らは Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態には著しい電気的性質の変化が伴うことに着目し、Ti-Al 2 元系の 50% Al 以下の高 Ti 側合金について、温度変化による電気抵抗の変化を精密に測定すると共に、X線分析および顕微鏡組織を観察して、本 2 元系の高 Ti 側平衡状態図を構成した。

2. 実験試料および実験方法

1.2 合金の熔製および試片の切断

試料の Ti は大阪チタニウム K K 製の Kroll Ti を用いた。スポンジの品位は 99.7% Ti で、そのブリネル硬度は約 112~116 であった。なお Al は 99.99% の高純度のものを用いた。これらの原料を粒状として総量 70~100g を秤量配合し、充分混合した後 30mm ϕ の金型に入れてプレスし、compact briquet とした。これをアーク炉に装入しアルゴン気流中にて 25V, 650~700A で反転熔解を行った。熔製した合金の組成と調合組成とを対比するために 12 種類の合金について化学分析を行ったが、その結果は Table 1 に示すように調合%との差は極めて少なかった。

Table 1. Chemical analysis for several Ti-Al alloys.

Spec. No.	Nominal composition Al(%)	Chemical analysis Al(%)
A 6	6	6.05
A 10	10	10.25
A 12	12	12.56
A 18	18	18.08
A 24	24	24.49
A 26	26	26.21
A 29	29	28.86
A 36	36	35.81
A 38	38	38.97
A 40	40	40.39
A 46	46	45.86
A 50	50	48.65

なお本実験に供した試片の番号数字はすべて Al の調合%を表示するものであって、例えば試片 A-9 は 9% Al, 残り Ti の合金である。

熔製した合金から試片を切削するに便利のためにアーク炉の水冷銅ルツボの形状を改良して、30 $\times$ 10 $\times$ 60mm 扁平状のボタンインゴットを熔製し、これより所要寸法の試片を切削した。10% Al 以上の合金は機械切削が不可能であるために放電加工機⁽⁸⁾を自作し、これによって試片の切断成形を行った。Fig. 2 はその放電加工機の回路図である。試片 S を陽極に、真鍮板を切断刀として陰極に各々固定し、両極を軽油中で火花放電させると合金は切断刀の形状に応じた切り溝を生じる。切断刀の降下速度は上部のモーターを適当に減速して調整し、火花放電を継続させる。かようにして切断した試片はベンジンで洗滌し、電解研磨を施して表面を平滑にした。

2.2 電気抵抗測定法

以上の方法で切断成形した約 2 $\times$ 2 $\times$ 60mm の試片に

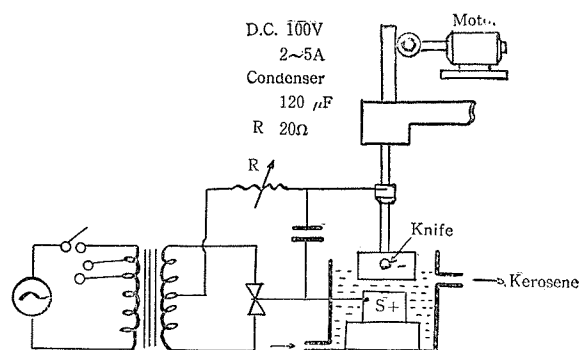


Fig. 2. Schematic diagram of a spark discharge machine

0.5~1.0mm ϕ の Mo 線を導線として溶接し、試片に一定電流を流し、温度によるこの電気抵抗の変化を電位差の変化として検出した。高温部の保護管には硬質アルミナ管を用い、その両端をガラスキャップの摺合せとした。試片と導線をアルミナ管中に装入してからキャップ部を封じ、その中を 800~1,000° までは 1 $\times$ 14⁻⁴mmHg の真空とし、それ以上の温度では清浄した Ar ガスを通じた。なお温度が合金の β 域に達したら 5h 保持、その後 1~2°/min の定速冷却により温度対電位差曲線を求め、さらに曲線が一致する迄熱サイクルを繰返した。測定中炉内のアルゴンガスは常に 1 気圧よりやや高く保ち、最高 1,450° まで測定を行った。また測定値は試片の電流方向を交互にして熱起電力を消去し、その算術平均値を以て示した。なお炉内における試片の酸化程度は実験結果に充分な再現性のあることから本実験では無視できうる程度であった。

2.3 顕微鏡組織および X-線分析

主として標準組織と焼入組織について顕微鏡観察を行った。前者の試片は電気抵抗測定の際に炉中に同時装入したもので数回の熱サイクルを経ている。また後者の試片は石英管に封入し、それぞれの所定温度で一定時間加熱した後、水中に投入して石英管を破碎し焼入を行った。検鏡用腐蝕液には 20% HF, 20% HNO₃, 60% グリセリンの混合液を用いた。また X-線分析には電気抵抗測定後の試片の鈍粉を試料とし、Cu, Ti 対陰極を用いて粉末写真を撮った。

3. 実験結果および考察

3.1 温度—電位差曲線

Fig. 3 は Al 1~6% 範囲の合金の測定結果である。Ti に Al を添加すると Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点は上昇し、 α -Ti 固溶体は高温迄安定化すると報告⁽⁹⁾されておるが、この結果はそれを定量的に実証する。Fig. 4 は 7~10% Al 合金についての結果である。Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点が Al 量の増加と共に高温に移る他に、400~800° の低温部においても曲線に明瞭な折点が現れる。これは α -Ti 固溶体中から電気抵抗の温度係数の著しく低い相が析出する点であると解釈することができる。この結果は Zwicker⁽⁶⁾らの提出した α_2 相の

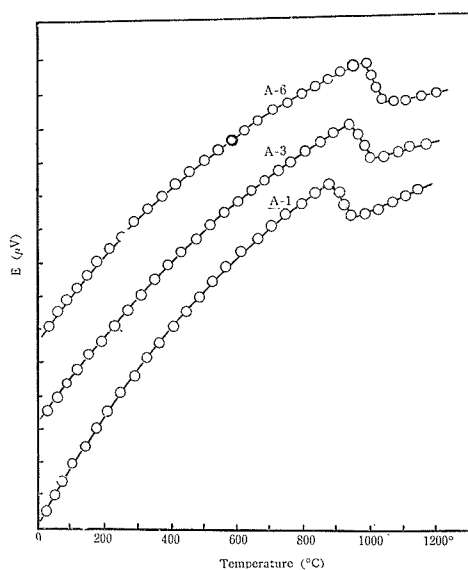


Fig. 3. Temp.-electropotential curves for typical alloys containing 1 to 6% Al. (Alloy number shows also percentage of Al content.)

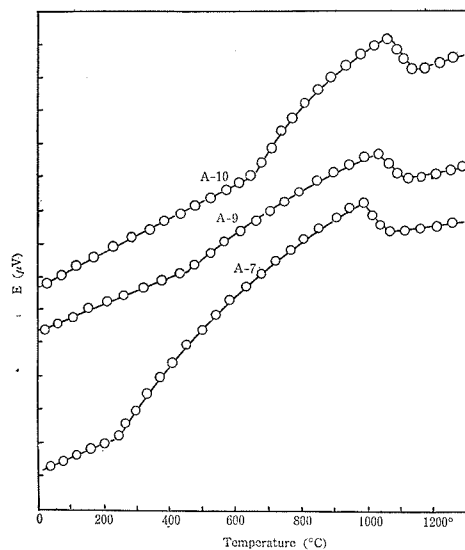


Fig. 4. Temp.-electropotential curves for typical alloys containing 7 to 10% Al.

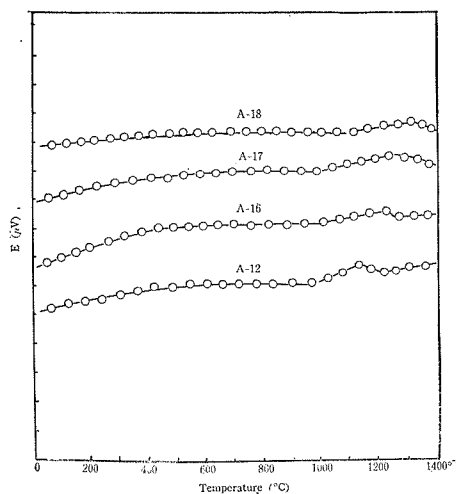


Fig. 5. Temp.-electropotential curves for typical alloys containing 12 to 18% Al.

α -Ti 固溶体に対する固溶度限と一致する。Fig. 5 は12～18% Al 合金について求めた結果であるが、この範囲の合金は電気抵抗の温度係数が小さく、かつ、一様に1,020°に上昇折点をもち、その後はAl量の増加に伴い上昇の停止する折点が漸次高温側に移る。従ってこの範囲の合金は1,020°に不変系反応をもっと推定される。22～25% Al合金の電気抵抗は Fig. 6 から知れるように負の温度係数を示し、1,400°に至るも曲線に折点をもたない。すなわち固相態変をもたない合金であろう。一方26% Al以上の合金は22～25% Alとは反対に大きい正の温度係数を有し、26～29% Al合金では1,050°に上昇折点があり、さらに高温部で温度係数の負に移る折点をもつ。この合金は1°/minの加熱冷却速度においても測定曲線に大きいヒステレシスを画くことを特徴とするが、加熱冷却速度を一層緩慢にするこのヒステレシスは段々小さくなる。Fig. 7 に30～50

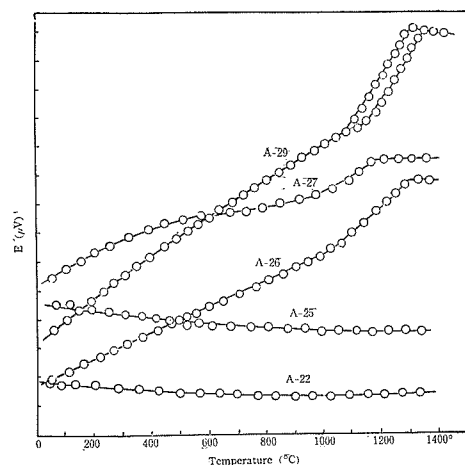


Fig. 6. Temp.-electropotential curves for typical alloys containing 22 to 29% Al.

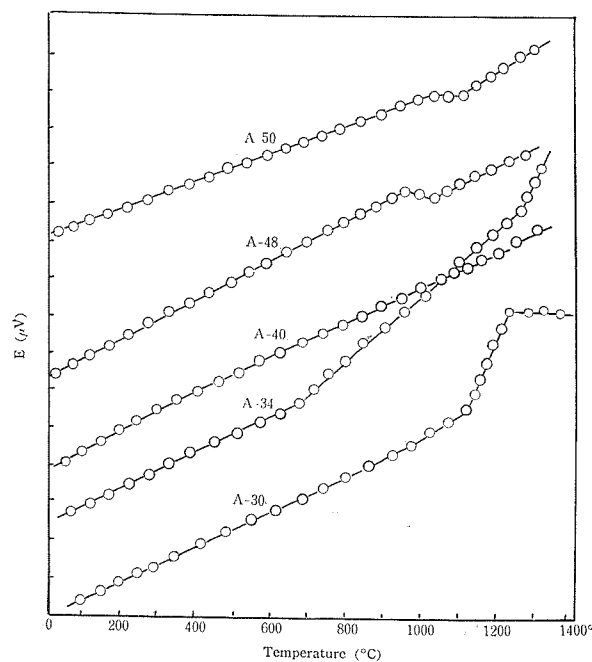
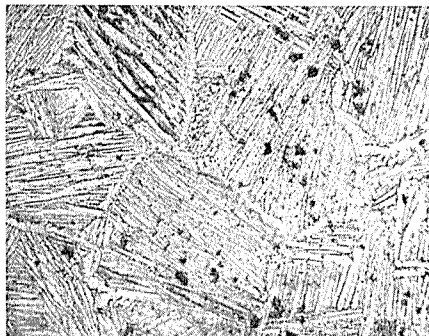


Fig. 7. Temp.-electropotential curves for typical alloys containing 30 to 50% Al.

%Al 合金の 2~3 の典型的冷却曲線を示した。A-30 および A-34 合金の曲線の低温部の折点並びに A-48, A-50 の折点はいずれも γ 固溶体の固溶限を示すが、これは M. Hansen⁽²⁾らの提出した結果に一致する。

3.2 顕微鏡組織

典型的な組織を示す合金の顕微鏡写真を Photo. 1~8 に示した。Photo. 1 は試片を炉冷したために α -Ti の組織がいわゆる basket-weave 状⁽¹⁰⁾ に現われたものである。15~18% Al の範囲の合金は Photo. 2 に示すような包析反応を経過した組織を呈する。また 19~25% Al 合金は Photo. 3 に示す如く単相となり腐蝕されがたい。Photo. 4 は同一組成の合金の凝固のまゝの組織である。Photo. 5 ~6 は 27% Al の試料であるが、1,250° からの焼入組織は Photo. 5 の如く単相であるに対し、徐冷したものは



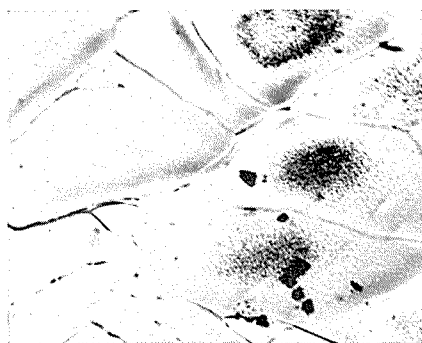
×100

Photo. 1. Microstructure of Ti-4% Al alloy. Normal structure, α -Ti in basket weave.



×200

Photo. 2. Microstructure of Ti-17% Al alloy. Normal structure, α_2 formed by $\beta + \delta \rightarrow \alpha_2$.



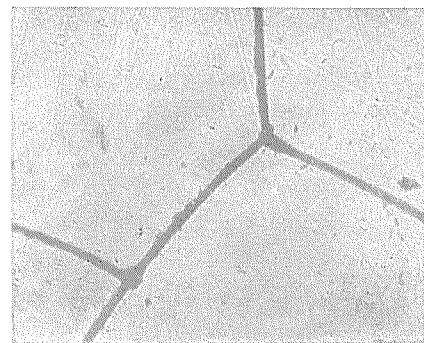
×300

Photo. 3. Microstructure of Ti-25% Al alloy. Normal structure, α_2 phase.



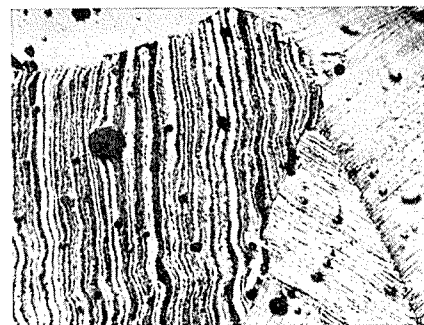
×300

Photo. 4. Microstructure of Ti-25% Al alloys, arc cast structure, β -Ti and δ phases



×300

Photo. 5. Microstructure of Ti-27% Al alloy, water, quenched after annealing at 1,250° for 3h. δ phase.



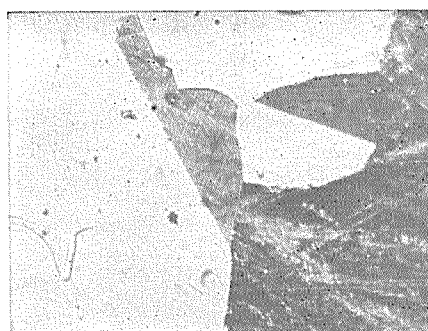
×165

Photo. 6. Microstructure of Ti-27% Al alloy. Normal structure, α_2 and γ phases in pearlitic structure, decomposed from δ phase.



×165

Photo. 7. Microstructure of Ti-36% Al alloy. Arc cast structure, γ and δ phases.



×300

Photo 8. Microstructure of Ti-40% Al alloy. Normal structure, γ phase.

Photo. 6 の如く共析変態特有のパーライト組織を呈する。Photo. 7 は包晶反応により生成した γ 相 (白地) と δ 相であり, Photo. 8 は γ 相単相の標準組織である。

3.3 X-線分析

Cu および Ti 対陰極を用い粉末写真を撮り, その解析の結果 α -Ti 相, α_2 相および γ 相は従来の報告と一致する回折線を得たが, α -Ti 相と α_2 相の境界線を確認することができなかった。

3.4 Ti-Al 2 元系の Ti 側の平衡状態図

上述の如き実験結果に基づいて, Ti 側の固相の関与する平衡関係を考察し, さらに従来提出された Ti 側の液相の関与する平衡状態図を引用することにより, Ti 側の部分状態図を構成した。Fig. 8 はこの部分状態図であるが, 図中○印で示した点は温度—電位差曲線に現れた折点である。

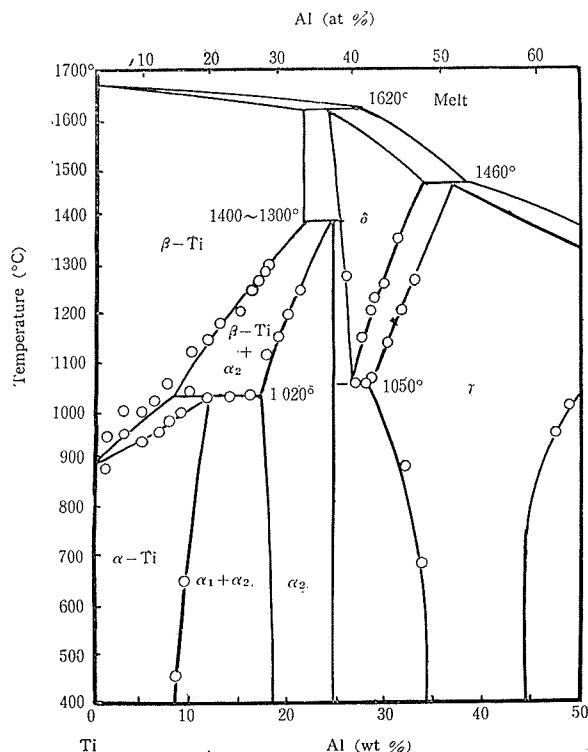
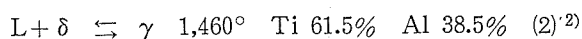
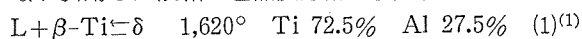


Fig. 8. Equilibrium diagram of Ti side of the system Ti-Al.

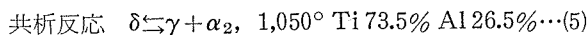
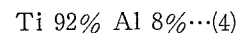
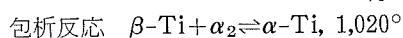
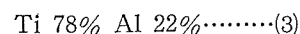
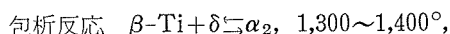
る。なお引用した液相の包晶反応点は次の如きである。



本実験では, 19~25%Al の範囲に中間固溶体の存在することを確認した。この相は常温で α -Ti 固溶体と平衡する相で Zwicker⁽⁶⁾らが報告した α_2 相である。しかしその存在範囲から考察すれば α_2 相は Ti_3Al とするよりも,むしろ Ti_2Al ⁽¹¹⁾とする方が妥当であろう。すなわち Ti_3Al は Al 15.8% であるに対し, Ti_2Al は Al 21.8% であるからである。また 26~34%Al の合金は高温において単相固溶体となることが実験結果から推定された。よってこの固溶体に対して δ なる記号を与えた。なお δ 相は Ti_3Al_2 の化学組成をもって示される範囲に存在する。

次に 50%Al 以下の Ti-Al 2 元系合金の固相における不変系反応および存在する固相は次の通りである。

A. 固相間の不変系反応



B. 存在する固相について

(1) α -Ti 相: α -Ti 相は(4)式の包析反応にて生成する Ti の 1 次固溶体で, 400°における Al の固溶度は約 7% である。結晶構造は稠密六方晶で電気抵抗の温度係数は Al 量の増加と共に低下する。一方合金の強度と硬度は上昇する⁽⁴⁾。

(2) α_2 相: α_2 相は(3)式の包析反応にて生成する中間固溶体で, その存在範囲は 19~25%Al に拡がる。電気抵抗の温度係数は非常に小さく負を示す合金もある。結晶構造は α -Ti 相と同じく稠密六方晶である。

(3) δ 相: δ 相は(1)式の如き包晶反応にて生成し, 1,050°で(5)式の如く共析変態を起して α_2 相と γ 相の 2 相に分れる。しかしこの共析変態の進行は非常に緩慢で, 組織は共析変態特有のパーライト状を呈し, 電気抵抗の温度係数は負である。またこの相は急冷により高温相を常温に過冷させることができる。

(4) γ 相: γ 相は(2)式の如き包晶反応で生成する TiAl の金属間化合物を主体とする固溶体であるが, 広い範囲の固溶度をもつ。この相の電気抵抗の温度係数は正である。またその固溶度限は電気抵抗曲線上に明瞭な折点として現れる。その結晶構造は正方晶である。

なお著者らの構成した Ti 側状態図を取入れ, 従来の諸研究を総合して Ti-Al 2 元系の全系に亘る平衡状態図を Fig. 9 の如く構成した。

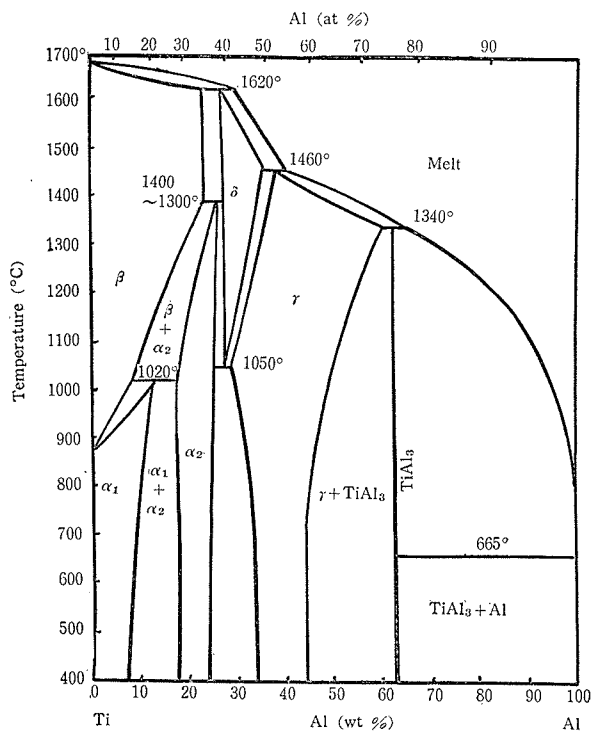


Fig. 9. Constitutional diagram of the system Ti-Al.

4. 結 言

主として電気抵抗測定法と組織検査により 50% Al 以下の Ti 側の平衡状態図について、従来の研究結果を再検討した結果、Fig. 16 の如き Ti 側の部分状態図を構成し、これを取入れ従来の研究結果を引用して、Fig. 17 の如き Ti-Al 2 元系の全系状態図を構成した。 α_2 相は β -Ti + δ ⇌ α_2 1,300~1,400° の包析反応にて生成し、 Ti_2Al を基とする中間固溶体であって、 α -Ti 相と平衡する。なおその存在の有無が問題とされておった ϵ 相 (18%Al) ⁽⁶⁾ は本実験において確認することができなかった。

本 2 元系の平衡関係を要約すると、

- 1) α -Ti, α_2 , δ , γ , $TiAl_3$ および Al の 6 種類の固相が存在し、
 - 2) 液相の関与する 4 個の包晶反応、
 - 3) 固相の関与する 2 個の包析反応と、1 個の共析反応、
- により全系の平衡関係が成立する。

終りに臨み本研究遂行に対し、有益なる助言と激励をいただいた、東北大学助教授金子秀夫博士、住友金属伸銅所沢田所長、同小崎研究部長に感謝する。

文 献

- (1) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay, R. I. Jaffee : AIME, **191** (1951), 1150.
- (2) E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hansen : AIME, **194** (1952), 609.
- (3) M. K. McQuillan : J. Inst. Met., **84** (1955/56), 307.

- (4) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay, R. I. Jaffee : AIME, **197** (1953), 267.
- (5) E. Ence, H. Margolin : J. Metals, **9** (1957), 484.
- (6) K. Sagel, E. Schulz, J. U. Zwicker : Z. Metallk., **47** (1956), 529.
- (7) F. M. Jaeger et al : Proc. Roy. Acad. Amst., **39** (1936), 442.
- (8) 井上 : 日本放電加工研究所“放電加工技術テキスト” 3 (1958).
- (9) E. I. Larsen et al : Met. Progr., **55** (1949), 359.
- (10) A. D. McQuillan, M. K. McQuillan : **Titanium**, 452, Acad. Press. N. Y. (1956).
- (11) F. A. Crossley, W. F. Carew : J. Metals, **9** (1957), 43.

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究 (第2報)

Ti-Al-Mn 3 元系の Ti 側平衡状態図について

佐 藤 知 雄 黄 燕 清 近 藤 豊

A Metallographic Study on Ti-Al-Mn Alloy (Rep. 2)

On Equilibrium Diagram of Ti Corner in the System Ti-Al-Mn.

by Tomoo Sato, Yen-Chien Huang and Yutaka Kondo

住友軽金属工業株式会社 研究部

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究 (第2報)

Ti-Al-Mn 3 元系の Ti 側平衡状態図について*

佐藤 知雄** 黄 燕清*** 近藤 豊****

A Metallographic Study on Ti-Al-Mn Alloy (Rep. 2)

On Equilibrium Diagram of Ti Corner in the System Ti-Al-Mn.

by Tomo-o Sato, Yen-Chien Huang and Yutaka Kondo

The titanium-rich side phase diagram of the Ti-Al-Mn system has been studied. Electrical resistance measurement and microscopical observation were carried out to determine the equilibrium relations among inter-solid phases.

The partial phase diagram up to 35 wt%Al, 55 wt%Mn was constructed as shown in Fig. 19. The saturated α -Ti solid solution exists conjugately with α_2 and TiMn in the temperature range under $860 \pm 10^\circ$, at which temperature peritectoeutectoid reaction " β -Ti + $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ -Ti + TiMn" takes place.

The phase equilibria of inter-solid phases and liquid-solid phases above this non-variant reaction temperature were also estimated and a partial diagram has proposed, which as shown in Fig. 20.

The non-variant reaction in this alloy was determined as follows:

Reaction	Composition Ti(%) Al(%) Mn(%)	Temperature(°C)
Peritectoeutectoid reaction	β -Ti + $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ -Ti + TiMn 76 4 20	860 ± 10

1. 緒 言

金属 Ti は高い比強度と優れた耐蝕性を具備するが、更に適当な合金元素を添加することによって諸性質を改善し、用途を拡大することができる⁽¹⁾⁽²⁾と考えられる。しかし Ti におよぼす合金元素の機能は、Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点におよぼす影響の如何により、 α 相安定型と β 相安定型に大別される⁽³⁾。前者に属する元素は、何れも常温で α -Ti に多量固溶し、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点を上昇させて比強度および高温強度の向上に著しく寄与するもので、Al と Sn がこれである⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。その反面合金の熱間加工性を困難にする欠点がある。一方後者に属する元素には Mn, Cr, Fe, Mo, V 等があるが、何れも $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点を低下させ、室温では α -Ti に殆んど固溶しないが、 α 相安定型と同様強度上昇にも有効であり、且つ $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態を利用した熱処理効果を期待することができる。しかし $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態温度が低下するので高温強度は α 型よりも劣る。

上述の如く α 相安定型および β 相安定型にはそれぞれ一長一短があるので、この両型元素を複合添加して、双方の

短所を押え長所を伸ばすことを目的とした高力チタニウム合金が所謂 $\alpha + \beta$ 複合型合金である。一般に α 相の安定化元素としては Al を、 β 相の安定化元素としては Mn, Cr, Fe, Mo, V 等を 1 種又は 2 種以上添加した 3 元および 4 元系合金である。

Ti-Al-Mn 3 元系合金はかような $\alpha + \beta$ 複合型合金の典型的な合金と考えられ、優れた機械的性質を有し早くから実用化されてきた合金である⁽⁶⁾。

本研究は本 3 元系合金の基礎的研究として平衡状態図、とくに Ti 側の固相平衡を究明することを目的とする。

本系合金の平衡状態図に関する研究は乏しく、僅かに W. Rostocker⁽⁷⁾らの報告があるのみである。しかし Rostocker が基礎とした Ti-Al⁽⁸⁾, Ti-Mn⁽⁹⁾の各 2 元系平衡状態図には何れも不備な点があることが指摘されておるので⁽¹⁰⁾、その結果には正確を期しがたい。

2. Ti-Al, Ti-Mn の各 2 元系平衡状態図

2.1 Ti-Al 2 元系平衡状態図

第 1 報⁽¹⁰⁾において Ti-Al 2 元系の 50%Al 以下の Ti 側状態図についてその詳細をのべたので、本項においてはその説明を省略するが、本 2 元系の 50%Al 以下の範囲に存在する固相および不変系反応を示すと Table 1 の如きである。

* 日本金属学会昭和34年春期大会に発表

** 名古屋工業大学学長兼東北大学工学部教授 工学博士

*** 東北大学大学院工学研究科

**** 研究部

Table 1-a. Solid phases in the System Ti-Al up to 50% Al.

Solid phase	Chemical formula	Composition		Crystal Structure
		Ti(%)	Al(%)	
α -Ti	—	100~93	0~7	Close-packed Hexagonal
α_2	Ti ₂ Al	82~75	18~25	Close-packed Hexagonal
δ	Ti ₃ Al ₂	—	—	—
γ	TiAl	66~56	34~44	Face-centred tetragonal

※ Solubility at 400°

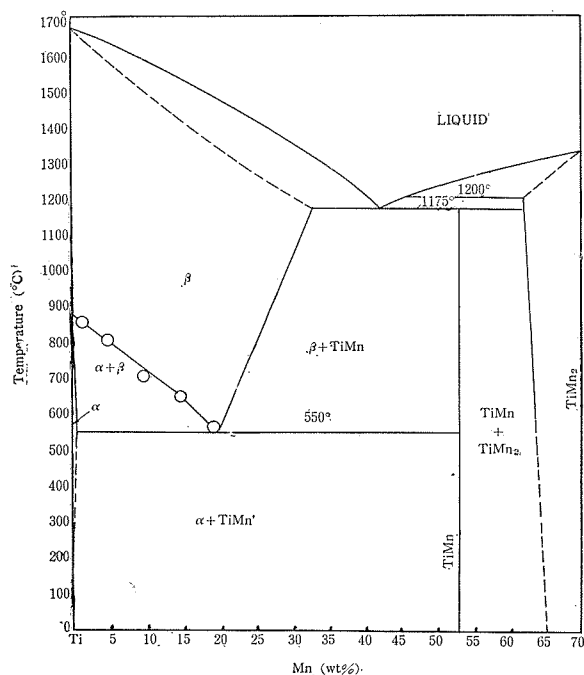
Table 1-b. Non-Variant reactions in the System Ti-Al up to 50% Al.

Reaction	Composition		Temperature(C°)
	Ti(%)	Al(%)	
Peritectic $L + \beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \delta$	72.5	27.5	1,620
Peritectic $L + \delta \rightleftharpoons \gamma$	61.5	38.5	1,460
Eutectoid $\delta \rightleftharpoons \alpha_2 + \gamma$	73.5	26.5	1,050
Peritectoid $\beta\text{-Ti} + \delta \rightleftharpoons \alpha_2$	78	22	1,400~1,300
Peritectoid $\beta\text{-Ti} + \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti}$	92	8	1,020

2.2 Ti-Mn 2 元系平衡状態図

Mn は Ti に対し強力な β 相安定化元素として作用する合金元素の 1 種である。即ち Mn の添加により Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点は著しく低下し、550° に達して $\beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti} + \text{TiMn}$ なる共析変態を行う。そのため Ti 合金の熱間加工性が著しく改良される。またこの共析変態温度は今までに知られた共析型 Ti 合金の中で最も低い温度である。

Ti-Mn 2 元系平衡状態図における問題点は、Ti-TiMn₂ 相間に成立する平衡関係に異論のあることである。即ち R.I. Jaffee⁽¹¹⁾ らは TiMn 相は $L + \text{TiMn}_2 \rightleftharpoons \text{TiMn} \cdots 1,200^\circ$ の包晶反応によって生成し、 $\beta\text{-Ti}$ 相と TiMn 相は更に

**Fig. 1.** Partial phase diagram of the Ti-Mn system. (R.I. Jaffee et al)

$L \rightleftharpoons \beta\text{-Ti} + \text{TiMn} \cdots 1,175^\circ$ の共晶反応にて生成するとするに対し、M. Hansen⁽⁹⁾ らは TiMn 相は $\beta\text{-Ti} + \text{TiMn}_2 \rightleftharpoons \text{TiMn} \cdots 950^\circ$ の包析反応にて生成し、 $\beta\text{-Ti}$ 相と TiMn₂ 相は $L \rightleftharpoons \beta\text{-Ti} + \text{TiMn}_2 \cdots 1,175^\circ$ なる共晶反応にて生成すると主張する点である。

しかし村上、円城⁽¹²⁾ の再検討結果に従えば、TiMn 相は $L + \text{TiMn}_2 \rightleftharpoons \text{TiMn} \cdots 1,200^\circ$ の包晶反応で生成することが明らかになり、R.I. Jaffee⁽¹¹⁾ らの提出した Ti-Mn 2 元系平衡状態図が正しいことが確認された。Fig. 1 はその状態図であるが本研究においては、この状態図を基礎としてその後の研究を進めた。なお補足的に 5 個の Ti 側合金を用いて電気抵抗測定を行い、 $(\alpha + \beta)/\beta$ 変態点を追試した。その結果を Fig. 1 中○印で示したが、これは R. I. Jaffee らの結果と殆んど一致しておる。また本 2 元系の 70% Mn 以下の Ti 側に存在する固相および不変系反応を Table 2 に示した。

Table 2-a. Solid phases in the System Ti-Mn up to 70% Mn

Solid phase	Chemical formula	Composition		Crystal Structure
		Ti(%)	Mn(%)	
α -Ti	—	99.5	0.5	Close-Packed Hexagonal
γ	TiMn	47	53	Tetragonal
δ	TiMn ₂	35~29	65~71	Hexagonal

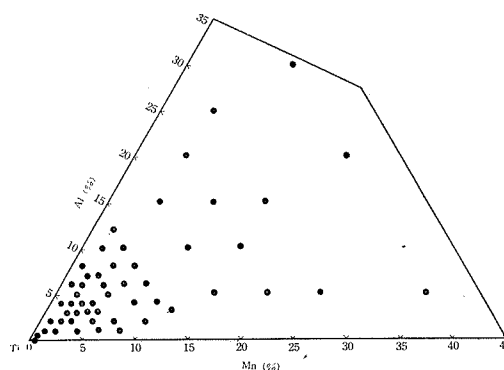
※ Solubility at 400°

Table 2-b. Non-variant reactions in the System Ti-Mn up to 70% Mn

Reaction	Composition		Temperature
	Ti(%)	Mn(%)	
Eutectic $L \rightleftharpoons \beta\text{-Ti} + \text{TiMn}$	57.5	42.5	1,175
Peritectic $L + \text{TiMn}_2 \rightleftharpoons \text{TiMn}$	55	45	1,200
Eutectoid $\beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti} + \text{TiMn}$	80	20	550

3. 実験試料および実験方法

原料 Ti および Al は前報⁽¹⁰⁾ と同じもの、また Mn は 99.9% の電解 Mn を用いた。試料の熔製および切断も前報と同じ方法によった。なお実験に供した Ti-Al-Mn 合金の調合組成を図示すると Fig. 2 の如くなる。なお試料は

**Fig. 2.** Composition of alloys prepared in the system Ti-Al-Mn.

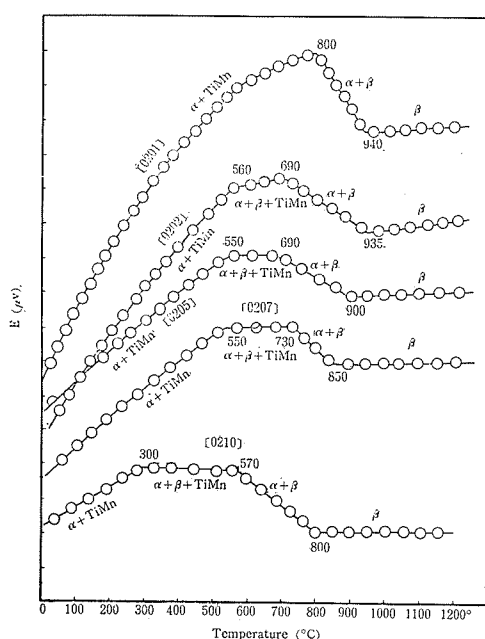


Fig. 5. Temperature-electropotential curves.

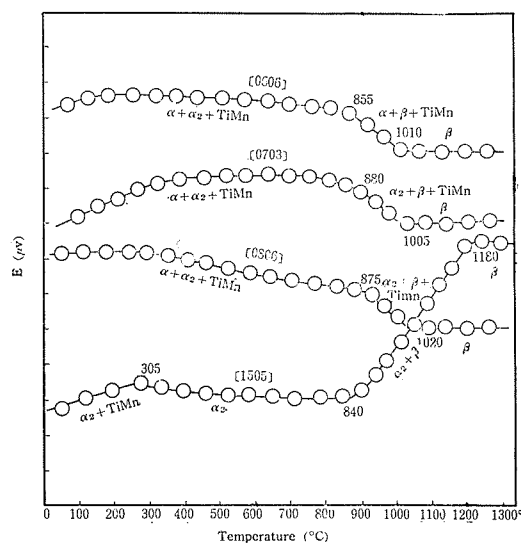
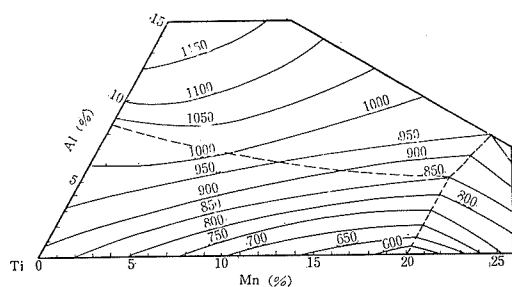


Fig. 6. Temperature-electropotential curves.

態面の温度を等温線で図示したものであるが、この変態面は Ti-Mn 2 元素の共析点 (20%Mn) で最低温度を示し、Al 量の増加と共に高温となる。

Fig. 7. Equi-thermal curves for β -Ti transformation surface in the Ti corner of Ti-Al-Mn system.

4.2 顕微鏡組織

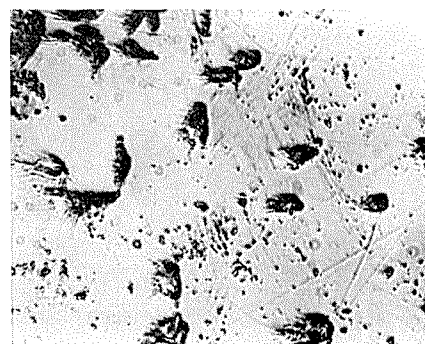
Photo. 1 は α_2 相と析出相よりなり、Photo. 2 は γ 相から α_2 相を析出した組織である。Photo. 3 は α -Ti から TiMn 相が微細に析出した組織、Photo. 4 は $[1010]$ 合金の α_2 相が α -Ti 相および TiMn 相に包まれ、包析反応を経過した組織である。典型的な共析組織を示す合金として Photo. 5 に亜共析組織を、Photo. 6 に過共析組織を示した。Photo. 7 は包共析反応点近傍の合金の組織であって、 α -Ti と共析組織よりなる。Photo. 8~11 に熱処理組織を示した。即ち Photo. 8 は $[1505]$ を 1200° から水焼入れした組織で殆んど β -Ti 相のみである。Photo. 9 は同様な熱処理を施した $[3010]$ の組織で、 γ 相基質中に δ 相が粒状になって共存している。Photo. 10 は $[0303]$ 合金の 800° から水焼入れ組織で α -Ti+ α' +TiMn の 3 相が共存する。但し α' は焼入れによって生じたマルテンサイト組織を表わす。また Photo. 11 は $[0606]$ 合金の 600° から水焼入れした組織で α -Ti と TiMn に少量の α_2 相が混った組織である。



× 110

Photo. 1.

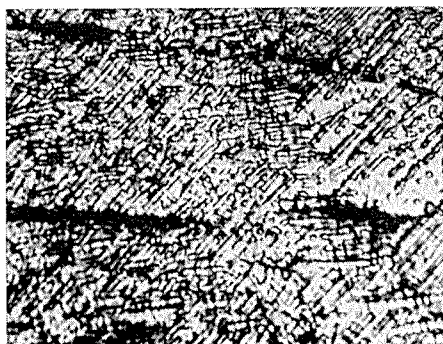
Ti-20%Al-5%Mn alloy. Normal structure, α_2 phase and precipitates.



× 400

Photo. 2.

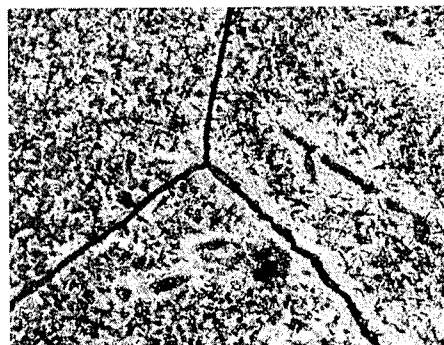
Ti-30%Al-10%Mn alloy. Normal structure, γ phase and precipitates.



× 110

Photo. 3.

Ti-0.5%Al-0.5%Mn alloy. Normal structure, α -Ti and TiMn precipitates.



× 110

Photo. 6.

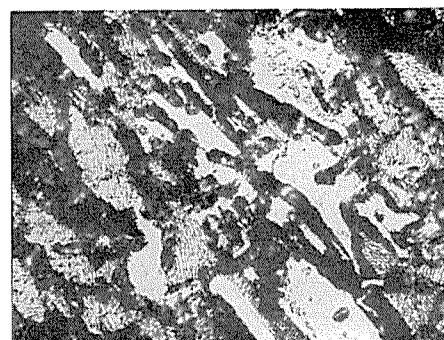
Ti-5%Al-25%Mn alloy. Normal structure, Ti Mn and eutectoid,



× 400

Photo. 4.

Ti-10%Al-10%Mn alloy. Normal structure. α -Ti, α_2 and TiMn.



× 400

Photo. 7.

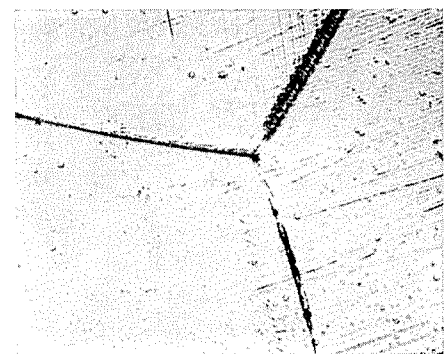
Ti-5%Al-20%Mn alloy. Normal structure, α -Ti and TiMn in eutectoid.



× 110

Photo. 5.

Ti-4%Al-8%Mn alloy. Normal structure, α -Ti and Ti Mn in eutectoid.



× 400

Photo. 8.

Ti-15%Al-15%Mn alloy. Quenched from 1,200° after annealing for 3h. β -Ti phase.

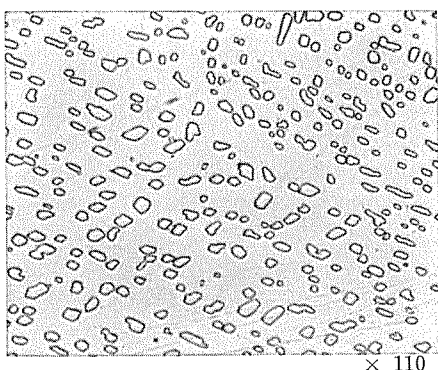


Photo. 9.

Ti-30%Al-10%Mn alloy. quenched from 1,200° after annealing for 3h. γ and δ phases.

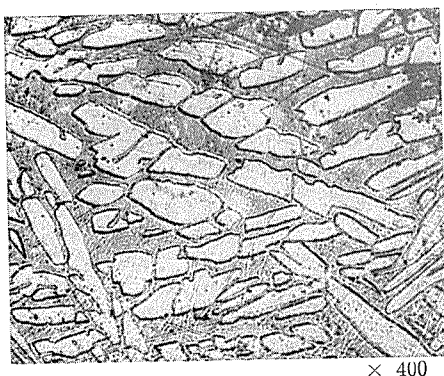


Photo. 10.

Ti-3%Al-3%Mn alloy. Quenched from 800° after annealing for 300h. α -Ti + α' + TiMn.

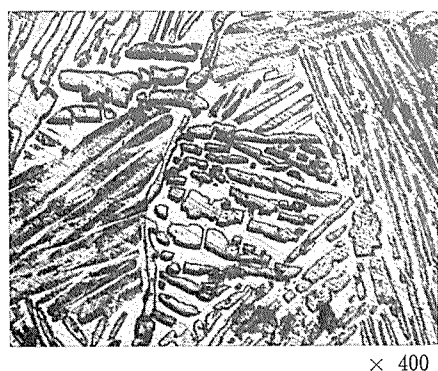


Photo. 11.

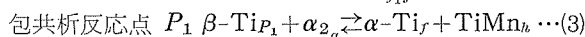
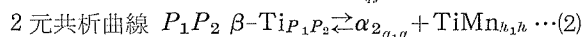
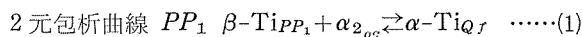
Ti-6%Al-6%Mn alloy. Quenched from 600° after annealing for 400h. α -Ti + α_2 + TiMn.

5. 固相の関与する平衡

上述の電気抵抗測定結果と組織検査の結果に基づいて、Fig. 8 の如き Ti-Al-Mn 3 元系の Ti 隅の固相状態図を構成した。以下この状態図について説明する。

Ti-Al 2 元系における β -Ti + $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha$ -Ti...1,020° の包析点(P)は Mn の添加に伴って (1) 式に示す如き 2 元包析曲線として Mn 側に降下する。一方 (2) 式の β -Ti $\rightleftharpoons \alpha_2$ +

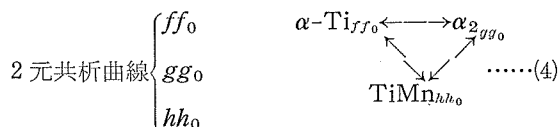
TiMn なる 2 元共析曲線 (P_1P_2)* が Ti 隅に下る。この両 1 変系曲線は P_1 点で合致し (3) 式の如き不変系反応を行う。



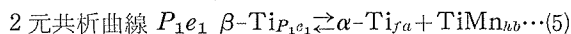
組成 Ti 76%, Al 4%, Mn 20%.

温度 860° ± 10°

界域 f'g'h' の合金は (3) 式の不変系反応にて β -Ti 相を消尽し、合金の組織成分としては α -Ti 相、 α_2 相および TiMn 相の 3 固相である (Photo. 4 参照)。これらの 3 固相は温度低下と共に共軛析出を行いながら室温に達する。

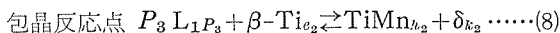
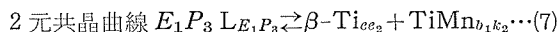
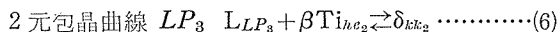


界域 f'P₁h' の合金は (3) 式の不変系反応にて α -Ti 相と TiMn 相を生成し、更に β -Ti 相は残るが、この余剰 β -Ti 相は 2 元共析曲線 (P_1e_1) に沿って (5) 式の如く分解する (Photo. 7 参照)。

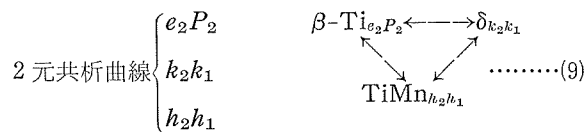


6. 液相の関与する平衡

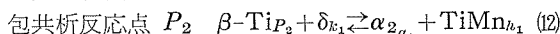
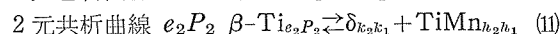
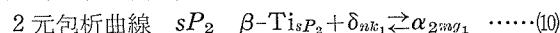
Fig. 8 の固相平衡に達する以上の温度における液相および固相の関与する平衡関係を初晶面の配置状態と相律から Fig. 9 の如く推定した。即ち Ti-Al 2 元系の L + β -Ti $\rightleftharpoons \delta$ なる包晶点 (L) から出発する 2 元包晶曲線 (LP_3) と、Ti-Mn 2 元系の L $\rightleftharpoons \beta$ -Ti + TiMn なる共晶点 (E_1) から出発する 2 元共晶曲線 (E_1P_3) が P_3 点で合致して包共晶反応を行う。その主要反応は次の如くである。



(8) 式の包共晶反応に関与した 3 固相、 δ 、TiMn および β -Ti は温度が下がるに従い共軛析出を行う。



即ち (8) 式の不変系反応に関与した β -Ti 相は e_2P_2 に沿って (9) 式の如く分解する。一方 Ti-Al 2 元系の β -Ti + $\delta \rightleftharpoons \alpha_2$ の包析点 s から出発する 2 元包析曲線 sP_2 が e_2P_2 と P_2 点で合致して包共析反応をすると推定する。その主要反応を示すと次の如くである。



上記 (12) 式の不変系反応に関与した 3 固相 α_2 、 δ および TiMn は更に次の如く共軛析出を行う。

* P_1P_2 等は空間曲線であるが、これを投射した曲線が Fig. 8 にて $P_1'P_2'$ 等となっている。すべてダッシュを附した記号は投射曲線を示す。

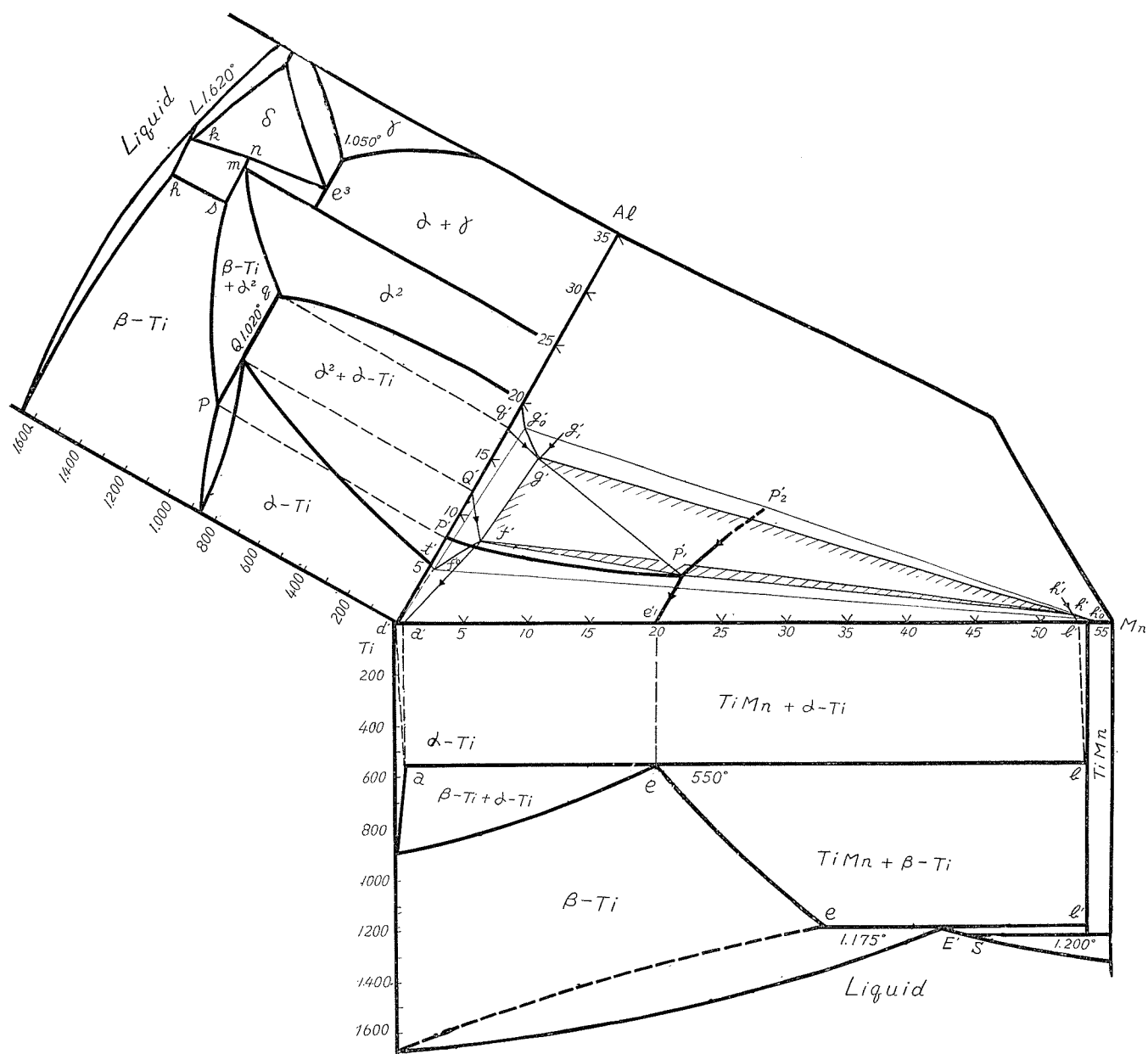


Fig. 8 Projectional diagram of Ti side solid phases in the system Ti-Al-Mn.

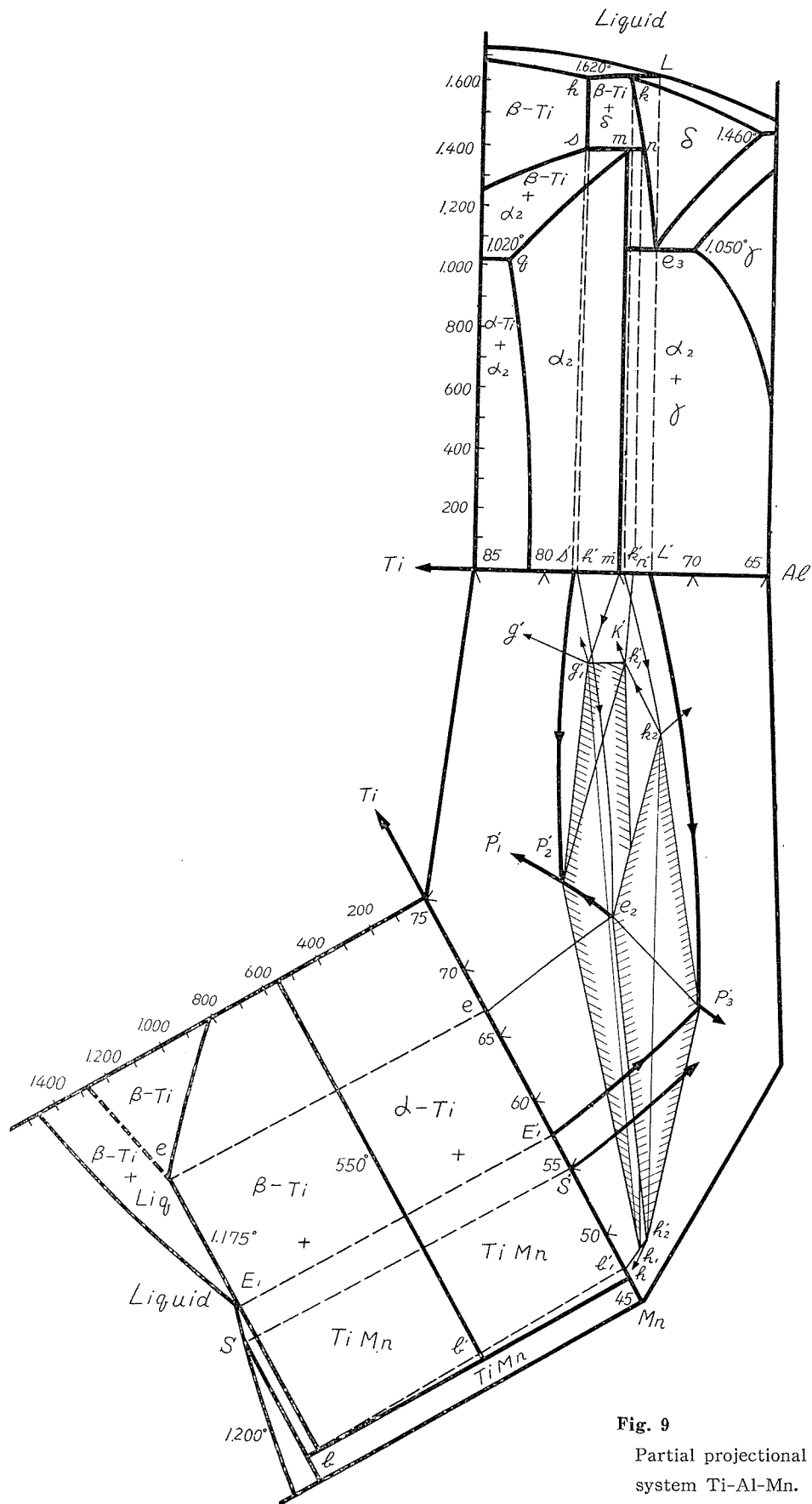
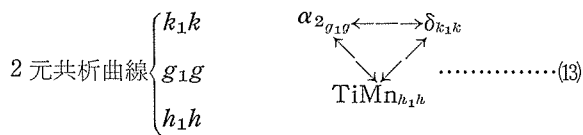


Fig. 9

Partial projectional diagram of the system Ti-Al-Mn.



界域 $g_1h_1'P_2'$ の合金は(12)式の不変系終了後も β -Ti 相が残り、この余剰の β -Ti 相は P_1P_2 に沿って(2)式の如く共析分解する。

7. 切断状態図

上述の如くして構成した平衡状態図から求めた切断状態図を Fig. 10~11 に示した。Fig. 10 は 4% Mn の Ti-15% Al 間の切断状態図で、Fig. 11 は 2% Al の Ti-22%Mn 間の切断状態図である。

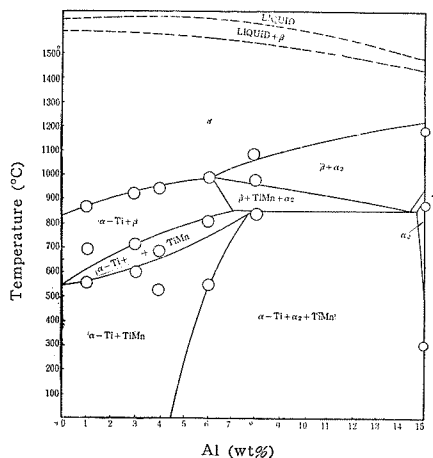


Fig. 10. Sectional diagram at 4% Mn

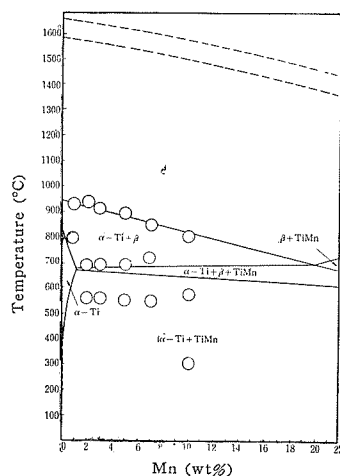


Fig. 11. Sectional diagram at 2% Al.

8. 結 論

第1報に述べた Ti-Al 2 元系平衡状態図と、R.I. Jaffee (11)らの報告した Ti-Mn 2 元系平衡状態図を基礎として、電気抵抗測定と組織観察により、Ti-Al-Mn 3 元系について 35%Al, 55%Mn以下の高 Ti 側合金の平衡状態図を構成した。

本 3 元系の高 Ti 側では液相に 1 個の包共晶反応面と、

固相のみの関与する 2 個の包共析反応面がある。 α -Ti に常温で平衡する固相は α_2 相および TiMn 相であるが、 α -Ti 相と TiMn 相は(3)式の包共析反応により生成する。この不変系反応温度は $860 \pm 10^\circ$ であるが、この結果は W. Rostocker (7)らの報告した $865 \pm 5^\circ$ と殆んど一致する。しかし乍ら不変系反応に関与する固相は相異なる。これは Rostocker らが本 3 元系平衡状態図を構成する際に基礎とした Ti-Al, Ti-Mn の各 2 元系平衡状態図と本研究において基礎とした 2 元系平衡状態図が相異なることに起因するものである。

(3)式の不変系反応終了後余剰の β -Ti 相がある場合、 β -Ti 相は 2 元共析曲線 e_1P_1 に沿って(4)式の如く共析分解する。しかし(3)式の不変系反応および上記の一変系反応の進行は著しく遅滞するから見掛け上の β -Ti 相の存在界域がかなり低温側に拡がる。以上の如き現象が本 3 元系の実用合金の熱間加工性と熱処理性に著しい影響を与えるものと考えられる。

終りに臨み本研究中終始有益なる助言と助力を与えられた東北大学助教授金子秀夫博士、住友軽金属株式会社沢田専務取締役及び住友金属工業株式会社小崎正秀博士に対し謝意を表する。

文 献

- (1) C. M. Craighead, O. W. Simons, L. W. Eastwood: AIME, **185** (1950), 485.
- (2) 西村, 平松: 日金誌, **21** (1957), 465
- (3) W. L. Finlay, M. B. Vordahl: Met. progr., **62** (1952), 73.
- (4) 吉田, 荒木, 岡本: 機械試験所所報, **8** (1954), 65.
- (5) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay, R. I. Jaffee: AIME, **197** (1953), 267.
- (6) 近藤, 鈴木: 日本金属学会講演, 1957年 4 月.
- (7) R. F. Domagala, W. Rostocker: ASM, **47** (1953), 565
- (8) E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hansen: AIME, **194** (1952), 609.
- (9) M. Hansen, D. J. McPherson, W. Rostocker: W. A. D. C. tech. rep., (1953), 53.
- (10) 佐藤, 黄, 近藤: 本誌, **1** (1960)
- (11) D. J. Maykuth, H. R. Ogden, R. I. Jaffee: AIME, **197** (1953), 225.
- (12) 村上, 円城: 日金誌, **22** (1958), 261.

アルミニウム合金の切欠疲労強度について

深井 誠吉 竹内 勝治

On the Fatigue Strength of Notched Specimens of
Aluminium Alloys

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

住友軽金属工業株式会社 研究部

アルミニウム合金の切欠疲労強度について*

深 井 誠 吉** 竹 内 勝 治***

On the Fatigue Strength of Notched Specimens of Aluminium Alloys

by Seikiti Hukai and Katsuji Takeuchi

The authors have investigated on the effect of notches on the fatigue strength of 19 kinds of aluminium alloys. The fatigue tests were conducted on an Ono's rotary-bending fatigue tester.

The notched fatigue strengths at 10^7 cycles of those alloys decrease remarkably with sharpness of notch up to about 3.0 theoretical stress concentration from the value of unnotched specimen. In the case of sharper notches, the notched fatigue strengths of 14S-T₄ (Extruded), 17S, A17S, 3S, 52S, 61S, 63S, and 18S approach to constant values, and that of 24S, 75S, 56S and 32S decrease, on the contrary that of 14S-T₄ (Forged) and 14S-T₆ (Extruded) increase with sharpness of notches.

As compared with the difference of form of products on the notched fatigue strength of high-strength aluminium alloys, the little difference between extruded and forged specimens of 24S and 75S is obtained, but rolled specimens show lower values than that above mentioned. The extruded specimen of 14S shows higher values than that of forged specimen.

Those results of experiments are shown in Table 3, 4, 5, and Fig. 27, respectively.

1. 緒 言

高力アルミニウム合金の切欠疲労強度については著者も⁽¹⁾戦時中に実験し、かつ R. L. Templin の報告もあるが、⁽²⁾Al-Mg および Al-Mg₂Si 系の耐蝕アルミニウム合金と 18S または 32S などの耐熱アルミニウム合金についての研究は比較的少ない。

本報はこれらの高力、耐蝕、耐熱アルミニウム合金の代表的なもの 12 種類について形状係数 α_k と疲労強度および切欠係数 β_k の関係を検討し、また高力アルミニウム合

金については押出、鍛造および熱間圧延などの製造方法の相違が切欠疲労強度に及ぼす影響も併せて検討した。

2. 供試材および実験方法

12/供 試 材

供試材は 12 種類、19 質別であり、その化学成分は Table 1 に示した。供試材はそれぞれ抽伸、押出または鍛造のいずれかであり、その製造方法および機械的性質は Table 2 に示した。14S、24S および 75S は製造方法の影響を調べるために押出、鍛造および熱間圧延の 3 方式とした。各試材とも顕微鏡組織は長手方向とそれに直角方向の 2 断面について調べた。Photo. 1 にその 1 例として 75S の押出、鍛造および圧延したものを示した。

* 日本機械学会昭和33年4月(第35期)通常総会講演会に一部を発表

** 研究部 工学博士

***研究部

Table 1. Chemical composition of specimens

[%]

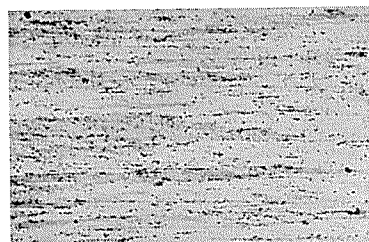
Material	Mark	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Ti	Ni	Zn	Al
3S - H	—	0.02	—	1.21	0.56	0.21	—	—	—	—	Bal.
14S - T ₄	E1	4.39	0.76	0.76	0.34	0.85	Tr	0.01	—	0.04	—
	F1	4.12	0.46	—	0.37	0.75	—	—	—	0.02	—
14S - T ₀	—	4.38	0.43	0.77	0.29	0.77	0.03	—	—	0.03	—
17S - T ₄	—	3.95	0.48	0.52	0.24	0.16	Tr	—	—	0.02	—
A17S - T ₄	—	2.61	0.21	0.01	0.27	0.23	0.04	0.02	—	0.05	—
18S - T ₀	—	3.94	0.68	Tr	0.22	0.47	—	0.01	2.12	0.04	—
24S - T ₄	E2	4.60	1.58	0.58	0.35	0.16	Tr	—	—	0.10	—
	F2	4.36	1.49	0.64	0.27	0.23	—	—	—	0.09	—
	R2	4.53	1.45	0.57	0.24	0.14	—	—	—	0.06	—
32S - T ₀	—	0.81	1.16	0.01	0.28	12.00	—	0.02	0.89	0.04	—
52S - O	—	0.03	2.54	—	0.12	0.10	0.21	0.01	—	0.02	—
56S - O	—	0.05	4.91	0.08	0.20	0.14	0.08	—	—	0.05	—
61S - T ₄	—	0.30	1.04	0.03	0.25	0.54	0.24	—	—	0.01	—
61S - T ₀	—	—	1.03	—	0.20	0.56	0.22	—	—	—	—
63S - T ₀	—	0.06	0.66	—	0.24	0.39	0.06	—	—	0.05	—
75S - T ₀	E3	1.58	2.48	—	0.30	0.18	0.26	0.08	—	5.75	—
	F3	1.66	2.33	0.04	—	0.23	0.31	0.01	—	5.39	—
	R3	1.68	2.63	—	0.27	0.15	0.34	—	—	5.64	—

Table 2. Mechanical properties of specimens.

Material	Mark	Manufacture	Size [mm]	Treatment	σ_e [kg/mm ²]	$\sigma_{0.2}$ [kg/mm ²]	σ_B [kg/mm ²]	σ_T [kg/mm ²]	ϕ [%]	ψ [%]	HB [10/500/30]
3S - H	—	30% Cold drawn	16.5 ϕ	—	8.2	16.6	17.2	24.6	13	46	46
14S - T ₄	E1	Extruded	16.0 ϕ	505°C×1h W.Q.	27.8	34.9	52.2	—	17	26	112
	F1	70% Forged	20.0 ϕ		17.0	25.2	44.9	—	24	39	106
14S - T ₀	—	Extruded	16.0 ϕ	505°C×1h W.Q. and 170°C×12h T.	31.6	49.0	54.6	65.1	12	26	142
17S - T ₄	—	—	20.0 ϕ	505°C×1h W.Q.	29.6	38.8	51.6	62.2	17	20	113
A17S - T ₄	—	—	—	—	10.7	15.3	30.3	54.2	33	57	77
18S - T ₀	—	80% Forged	18.0 ϕ	515°C×1h H.W.Q. and 180°C×10h T.	20.2	32.2	42.0	53.1	13	23	114
24S - T ₄	E2	Extruded	20.0 ϕ	495°C×1h W.Q.	31.4	41.5	58.7	72.8	15	17	125
	F2	70% Forged	—		19.4	30.3	49.3	—	22	39	115
	R2	75% Rolled	23.0		20.2	30.9	48.3	—	21	23	122
32S - T ₀	—	80% Forged	18.0 ϕ	520°C×1h H.W.Q. and 170°C×10h T.	20.0	—	39.6	47.2	10	18	119
52S - O	—	Cold drawn	17.0 ϕ	380°C×1h A.C.	5.6	7.4	19.7	48.4	34	74	44
56S - O	—	—	18.0 ϕ	—	9.2	12.0	27.9	55.3	35	60	59
61S - T ₄	—	Extruded	20.0 ϕ	520°C×1h W.Q.	6.4	11.4	20.7	—	31	—	60
61S - T ₀	—	—	—	520°C×1h W.Q. and 170°C×8h T.	21.4	25.0	28.8	45.9	22	50	89
63S - T ₀	—	—	—	—	15.3	19.7	24.9	46.5	24	63	72
75S - T ₀	E3	—	—	480°C×1h W.Q. and 120°C×24h T.	50.6	60.9	66.7	—	9	19	162
	F3	70% Forged	—		29.9	50.3	57.7	—	14	27	160
	R3	75% Rolled	23.0		—	54.9	60.9	—	10	—	151

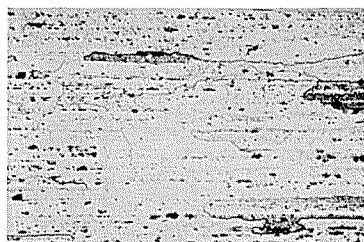
σ_e : Elastic limit, $\sigma_{0.2}$: yield strength (0.2% offset), σ_B : Tensile strength, σ_T : True breaking stress, ϕ : Elongation, ψ : Reduction of area, HB: Brinell hardness (500kg load)

×50



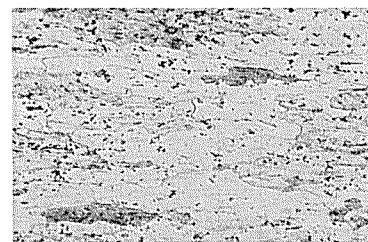
Extruded (E 3)

×50



Forged (F 3)

×50



Rolled (R 3)

Photo. 1 Micro structure of 75S-T₀. (photograph shows parallel section to longitudinal direction)

2.2 疲 勞 試 験

小野式疲労試験機を用い、実験は繰返回数 $10^4 \sim 2 \times 10^7$ の範囲に亘って行った。平滑試験片は平行部の直径 10mm の標準寸法のものであり、平行部はエメリー研磨紙 4/0 仕上とした。切欠試験片は Fig.1 に示すように 60° -V 型環状切欠であり、切欠の深さは 1mm、切欠底の丸み ρ は 1.00, 0.50, 0.25, 0.125 および 0.06mm の 5 種類とした。Neuber⁽³⁾ の計算式によると α_k がそれぞれ 1.9, 2.4, 3.2, 4.1 および 5.8 に相当する切欠である。切欠部は旋削の儘としてその形状を投影器で 50 倍に拡大して検査し、標準寸法と比較して ± 0.02 mm の範囲内にあるもののみを試験に供した。1 例として $\rho = 0.25$ mm の切欠部を Photo. 2 に示した。

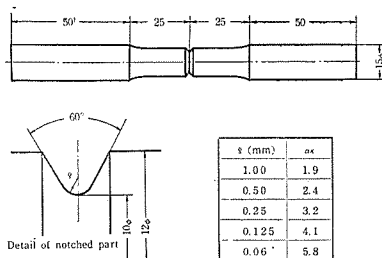
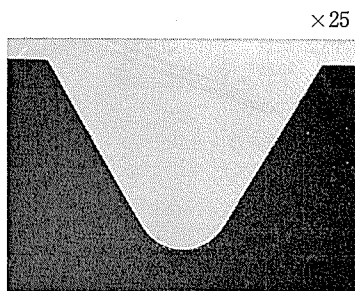


Fig. 1 Form and dimensions of notched specimen.



Root radius $\rho = 0.25$ mm
Photo. 2 Notched part of specimen

3. 実験結果およびその考察

各供試材の S-N 曲線は材質別に Fig.2~Fig.20 に示した。これらの線図から各繰返回数における疲労強度ならびに β_k を求めると Table 3 および Fig.21 (高力アルミニウム合金), Table 4 および Fig.22 (耐蝕アルミニウム合金), Table 5 および Fig.23 (耐熱アルミニウム合金) の如くである。Fig.24~Fig.26 は縦軸に $1/\beta_k$ を、横軸に α_k をとり、Neuber の計算式による α_k 、すなわち、理論的応力集中率と各供試材の応力集中率を比較して図示したものである。得られた結果について検討すると次のようである。(特に断わらない限り疲労強度は繰返回数 10^7 の値を用いることとした。)

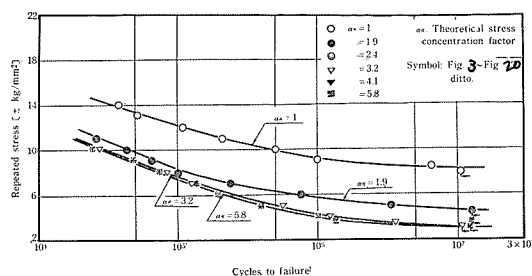


Fig. 2 S-N curves of cold drawn 3S

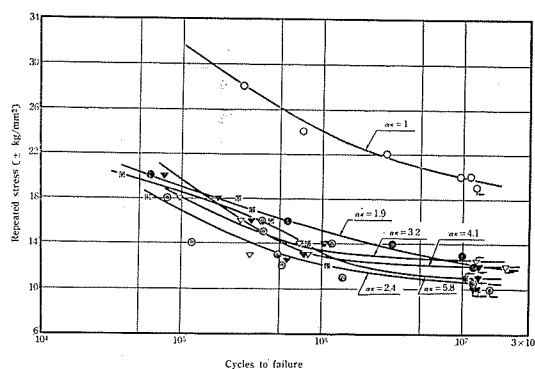


Fig. 3 S-N curves of extruded 14S-T₄ (E1)

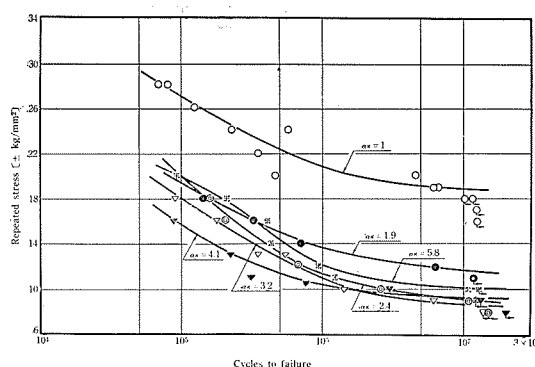


Fig. 4 S-N curves of forged 14S-T₄ (F1)

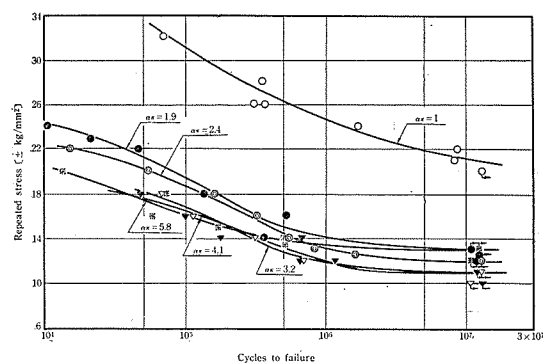


Fig. 5 S-N curves of extruded 14S-T₆

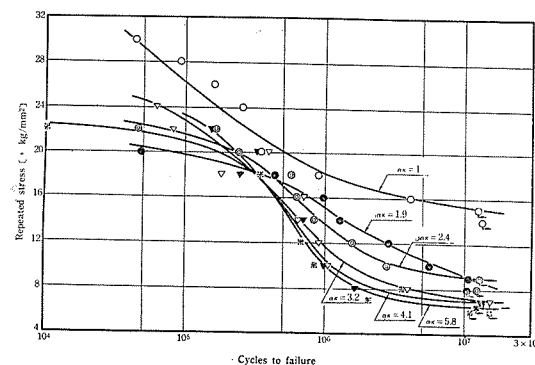


Fig. 6 S-N curves of extruded 17S-T₄

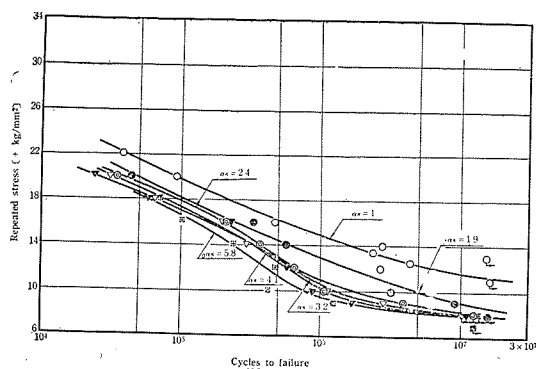
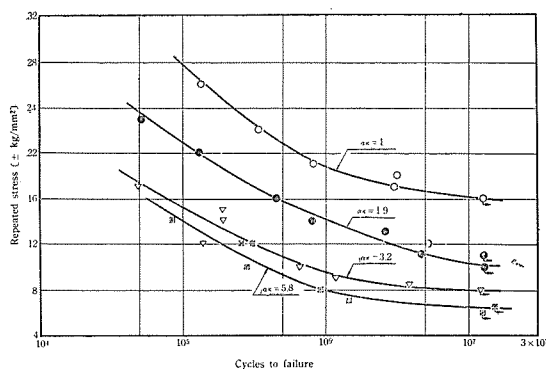
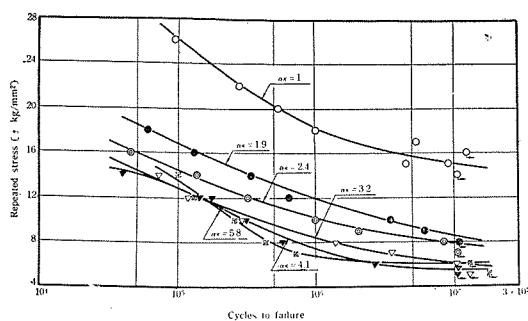
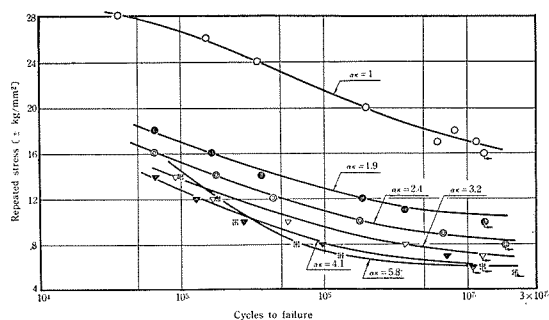
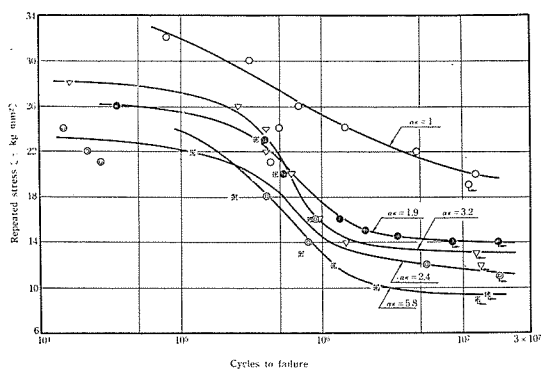
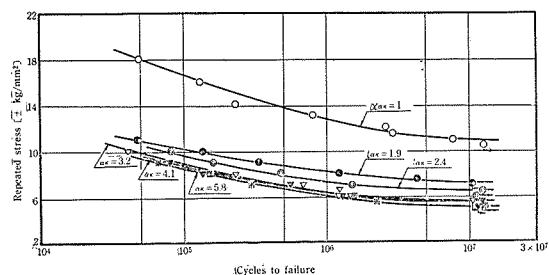
Fig. 7 S-N curves of extruded A17S-T₄Fig. 11 S-N curves of rolled 24S-T₄ (R2)Fig. 8 S-N curves of forged 18S-T₀Fig. 12 S-N curves of forged 32S-T₀Fig. 9 S-N curves of extruded 24S-T₄ (E2)

Fig. 13 S-N curves of annealed 52S

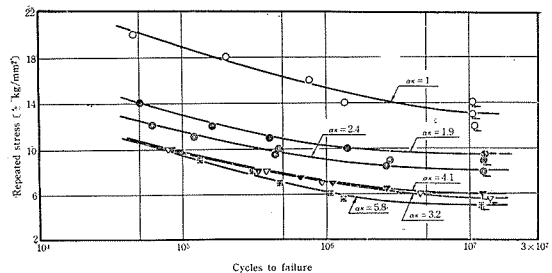
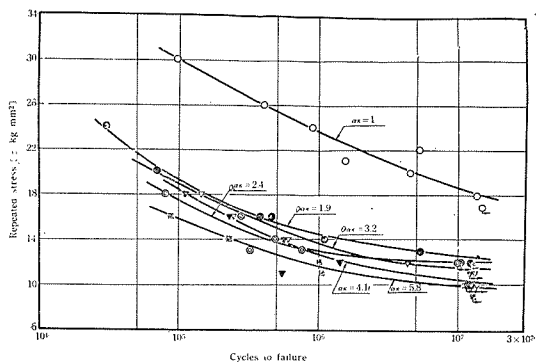
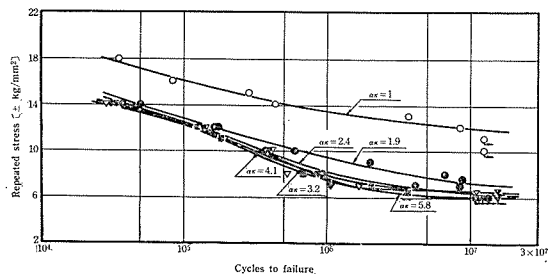


Fig. 14 S-N curves of annealed 56S

Fig. 10 S-N curves of forged 24S-T₄ (F2)Fig. 15 S-N curves of extruded 61S-T₄

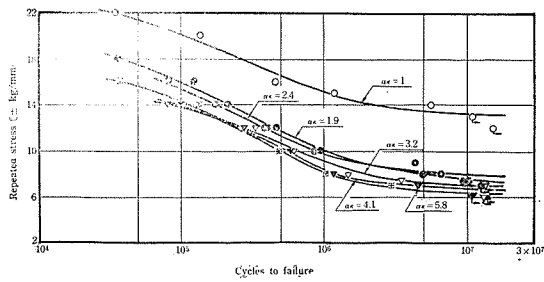
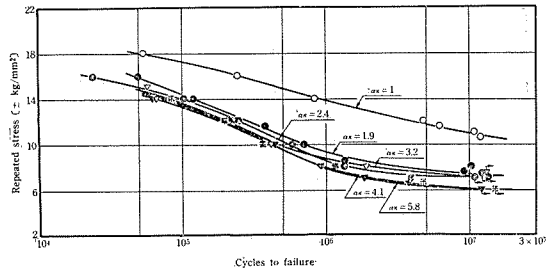
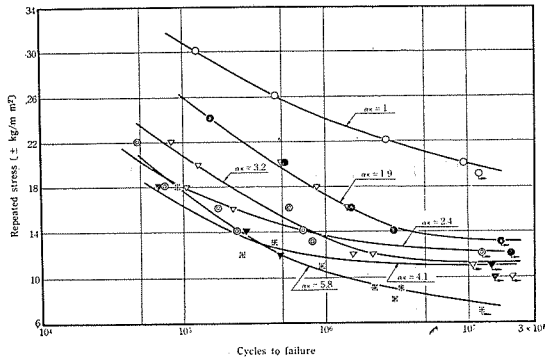
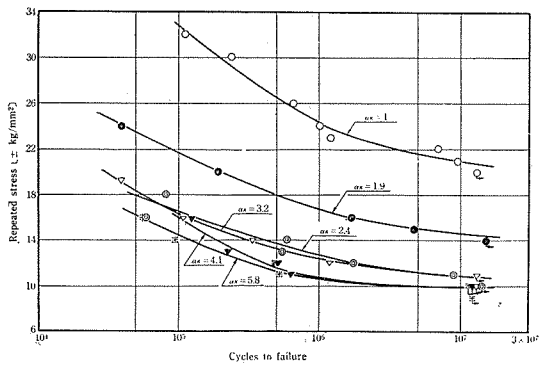
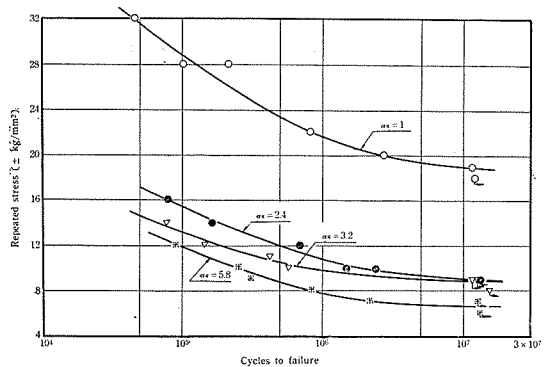
Fig. 16 S-N curves of extruded 61S-T₆Fig. 17 S-N curves of extruded 63S-T₆Fig. 18 S-N curves of extruded 75S-T₆ (E3)Fig. 19 S-N curves of forged 75S-T₆ (F3)Fig. 20 S-N curves of rolled 75S-T₆ (R3)

Table 3. Test results of high-strength aluminium alloys.

Material	Mark	ρ [mm]	α_K	σ_w [kg/mm ²]			β_K		
				10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
14S-T ₄	E1	∞	1	31.9	23.9	19.9	1	1	1
		1	1.9	19.0	15.1	12.2	1.68	1.58	1.63
		0.5	2.4	16.6	12.1	10.6	1.92	1.98	1.88
		0.25	3.2	17.9	13.2	12.2	1.78	1.81	1.58
		0.125	4.1	19.5	12.8	12.1	1.64	1.87	1.64
		0.06	5.8	18.8	13.1	11.2	1.70	1.82	1.78
	F1	∞	1	26.8	20.7	18.8	1	1	1
		1	1.9	19.1	13.5	11.8	1.40	1.53	1.59
		0.5	2.4	19.7	11.3	9.1	1.36	1.83	2.07
		0.25	3.2	17.7	10.8	8.7	1.51	1.92	2.16
		0.125	4.1	15.5	10.2	9.1	1.73	2.03	2.07
		0.06	5.8	19.8	11.9	10.0	1.35	1.74	1.88
14S-T ₆	—	∞	1	30.8	24.8	21.0	1	1	1
		1	1.9	19.6	14.0	13.0	1.57	1.77	1.61
		0.5	2.4	18.8	12.9	12.0	1.64	1.92	1.75
		0.25	3.2	16.8	11.8	11.0	1.83	2.10	1.91
		0.125	4.1	16.5	—	—	—	—	—
		0.06	5.8	15.9	13.3	13.0	1.94	1.87	1.62
17S-T ₄	—	∞	1	26.0	18.2	15.2	1	1	1
		1	1.9	19.6	15.2	9.0	1.33	1.20	1.69
		0.5	2.4	21.3	13.5	—	1.22	1.35	—
		0.25	3.2	22.7	11.6	7.3	1.15	1.57	2.08
		0.125	4.1	23.1	10.4	7.0	1.13	1.75	2.17
		0.06	5.8	20.8	9.9	6.6	1.25	1.84	2.30
A17S-T ₄	—	∞	1	19.7	14.8	11.5	1	1	1
		1	1.9	18.0	12.8	8.9	1.09	1.16	1.29
		0.5	2.4	17.6	10.8	8.2	1.12	1.37	1.40
		0.25	3.2	17.3	10.5	8.0	1.14	1.41	1.44
		0.125	4.1	17.1	10.0	—	1.15	1.48	—
		0.06	5.8	16.4	9.4	—	1.20	1.57	—
24S-T ₄	E2	∞	1	31.8	25.3	20.3	1	1	1
		1	1.9	25.5	17.5	14.1	1.25	1.45	1.44
		0.5	2.4	22.0	14.4	11.8	1.45	1.76	1.72
		0.25	3.2	27.3	15.7	13.0	1.16	1.61	1.56
		0.125	4.1	23.8	13.0	9.5	1.34	1.95	2.14
		0.06	5.8	23.8	13.0	9.5	1.34	1.95	2.14
	F2	∞	1	29.8	23.7	18.6	1	1	1
		1	1.9	19.1	14.4	12.6	1.56	1.64	1.48
		0.5	2.4	17.3	13.0	12.1	1.72	1.83	1.54
		0.25	3.2	18.7	13.5	11.5	1.59	1.76	1.62
		0.125	4.1	18.1	12.7	10.4	1.64	1.87	1.79
		0.06	5.8	15.7	11.6	10.0	1.90	2.04	1.86
75S-T ₆	E3	∞	1	31.0	24.0	19.7	1	1	1
		1	1.9	25.9	17.2	13.2	1.20	1.39	1.49
		0.5	2.4	17.8	13.5	12.1	1.74	1.78	1.63
		0.25	3.2	20.7	13.4	11.2	1.50	1.79	1.76
		0.125	4.1	16.1	11.6	11.1	1.93	2.07	1.78
		0.06	5.8	17.4	10.7	7.6	1.78	2.25	2.59
	F3	∞	1	32.9	24.3	20.9	1	1	1
		1	1.9	21.6	16.7	14.6	1.52	1.45	1.43
		0.5	2.4	16.4	12.7	10.9	2.01	1.91	1.92
		0.25	3.2	16.1	12.3	11.0	2.05	1.98	1.90
		0.125	4.1	15.9	10.8	10.1	2.07	2.25	2.07
		0.06	5.8	14.3	10.5	—	2.30	2.31	—
	R3	∞	1	28.8	21.5	19.0	1	1	1
		0.5	2.4	15.3	10.8	9.1	1.88	1.99	2.09
		0.25	3.2	13.1	9.8	9.0	2.20	2.20	2.12
		0.06	5.8	11.6	7.8	6.7	2.49	2.76	2.84

 ρ : Notch root radius. α_K : Theoretical stress concentration factor. σ_w : Fatigue strength. β_K : Fatigue strength reduction factor.

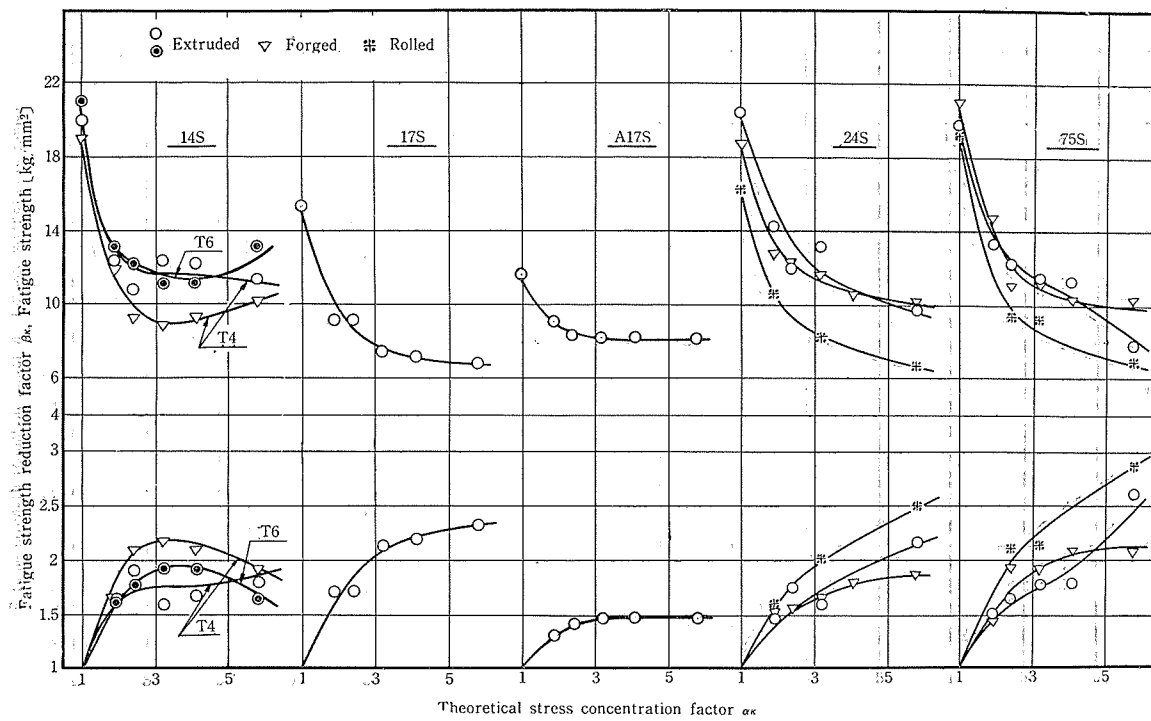


Fig. 21 Relations between theoretical stress concentration factor, fatigue strength and fatigue strength reduction factor at 10^7 cycles of high-strength aluminium alloys

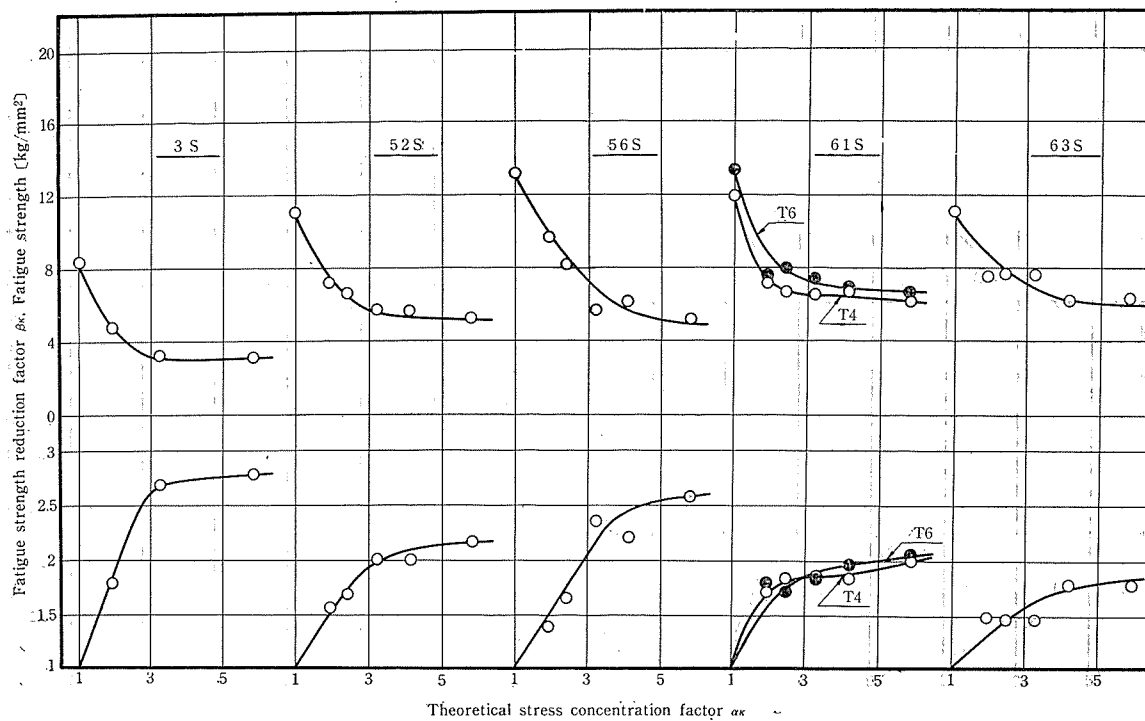


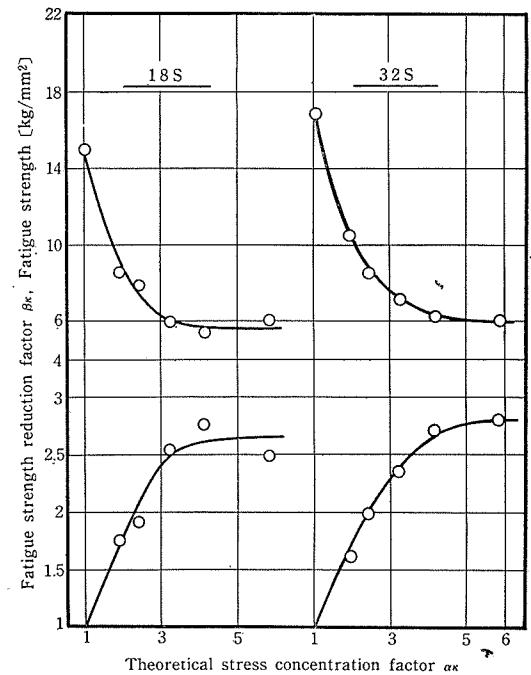
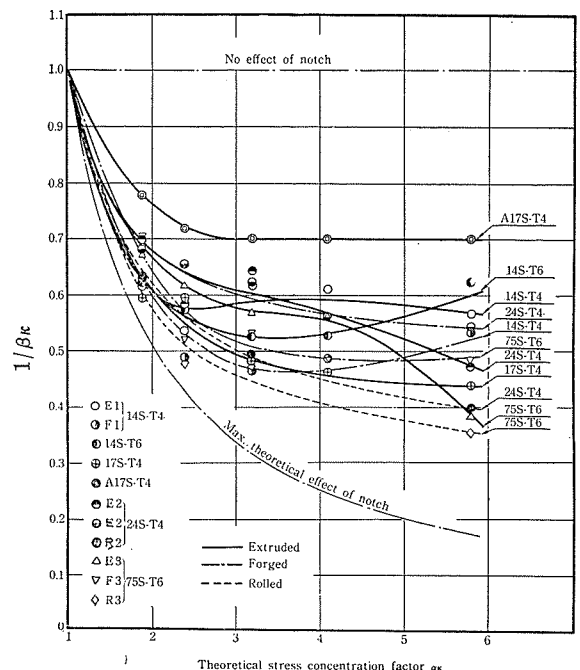
Fig. 22 Relations between theoretical stress concentration factor, fatigue strength and fatigue strength reduction factor at 10^7 cycles of corrosion-resistant aluminium alloys

Table 4. Test results of corrosion-resistant aluminium alloys.

Material	ρ [mm]	α_K	σ_w [kg/mm ²]			β_K		
			10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
3S-H	∞	1	12.1	9.2	8.3	1	1	1
	1	1.9	8.2	5.7	4.7	1.48	1.64	1.77
	0.25	3.2	7.6	4.3	3.1	1.59	2.14	2.68
	0.06	5.8	7.4	4.1	3.0	1.64	2.25	2.77
52S-O	∞	1	16.4	12.5	10.9	1	1	1
	1	1.9	10.2	8.2	7.1	1.61	1.52	1.54
	0.5	2.4	9.6	7.3	6.5	1.71	1.71	1.68
	0.25	3.2	8.9	6.5	5.5	1.84	1.92	1.98
	0.125	4.1	8.6	6.3	5.1	1.91	1.98	2.14
	0.06	5.8	8.4	6.1	5.1	1.95	2.05	2.14
56S-O	∞	1	18.8	15.2	13.0	1	1	1
	1	1.9	12.8	10.2	9.5	1.47	1.49	1.37
	0.5	2.4	11.4	9.2	8.0	1.65	1.65	1.63
	0.25	3.2	9.7	7.0	5.6	1.94	2.17	2.32
	0.125	4.1	9.4	7.2	6.0	2.00	2.11	2.17
	0.06	5.8	9.3	6.3	5.1	2.02	2.42	2.55
61S-T ₄	∞	1	16.0	13.4	11.8	1	1	1
	1	1.9	12.8	9.3	7.0	1.25	1.44	1.69
	0.5	2.4	12.7	8.1	6.5	1.27	1.66	1.82
	0.25	3.2	12.4	7.8	6.4	1.29	1.72	1.84
	0.125	4.1	12.4	7.5	6.5	1.37	1.87	1.82
	0.06	5.8	12.3	7.4	6.0	1.30	1.87	1.97
61S-T ₆	∞	1	20.2	15.0	13.2	1	1	1
	1	1.9	16.2	10.0	7.4	1.25	1.50	1.78
	0.5	2.4	15.4	9.8	7.8	1.31	1.53	1.69
	0.25	3.2	14.0	9.0	7.2	1.44	1.67	1.83
	0.125	4.1	13.9	8.4	6.8	1.45	1.79	1.94
	0.06	5.8	14.5	8.1	6.5	1.39	1.85	2.03
63S-T ₆	∞	1	17.2	13.9	10.9	1	1	1
	1	1.9	14.4	9.2	7.4	1.19	1.51	1.47
	0.5	2.4	13.9	8.5	7.5	1.24	1.64	1.45
	0.25	3.2	13.6	7.9	6.1	1.26	1.76	1.78
	0.125	4.1	13.4	7.9	6.1	1.28	1.76	1.78
	0.06	5.8	13.5	8.0	6.2	1.27	1.73	1.76

Table 5. Test results of heat-resistant aluminium alloys

Material	ρ [mm]	α_K	σ_w [kg/mm ²]			β_K		
			10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
18S-T ₆	∞	1	26.2	18.2	14.9	1	1	1
	1	1.9	16.7	11.9	8.5	1.57	1.53	1.75
	0.5	2.4	14.4	10.0	7.8	1.82	1.82	1.91
	0.25	3.2	12.6	8.3	5.9	2.08	2.10	2.53
	0.125	4.1	11.9	7.5	5.4	2.20	2.43	2.76
	0.06	5.8	13.6	6.7	6.0	1.93	2.72	2.49
32S-T ₆	∞	1	26.5	21.3	16.8	1	1	1
	1	1.9	16.9	12.9	10.4	1.57	1.65	1.62
	0.5	2.4	15.0	10.8	8.5	1.77	1.97	1.98
	0.25	3.2	13.4	9.2	7.1	1.98	2.32	2.37
	0.125	4.1	12.5	8.0	6.2	2.12	2.67	2.71
	0.06	5.8	14.3	7.3	6.0	1.85	2.93	2.80

**Fig. 23** Relations between theoretical stress concentration factor, fatigue strength and fatigue strength reduction factor at 10⁷ cycles of heat-resistant aluminium alloys**Fig. 24** Comparative notch sensitivity data for high-strength aluminium alloys subjected to rotary-bending stresses at 10⁷ cycles

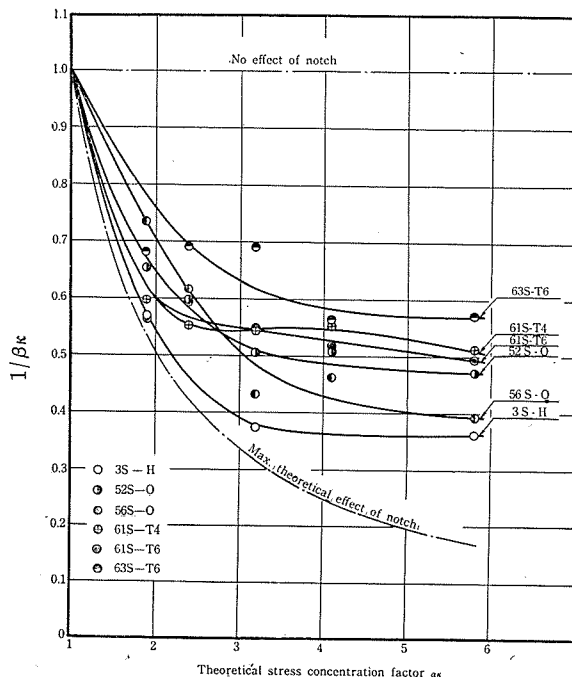


Fig. 25 Comparative notch sensitivity data for corrosion-resistant aluminium alloys subjected to rotary-bending stresses at 10^7 cycles

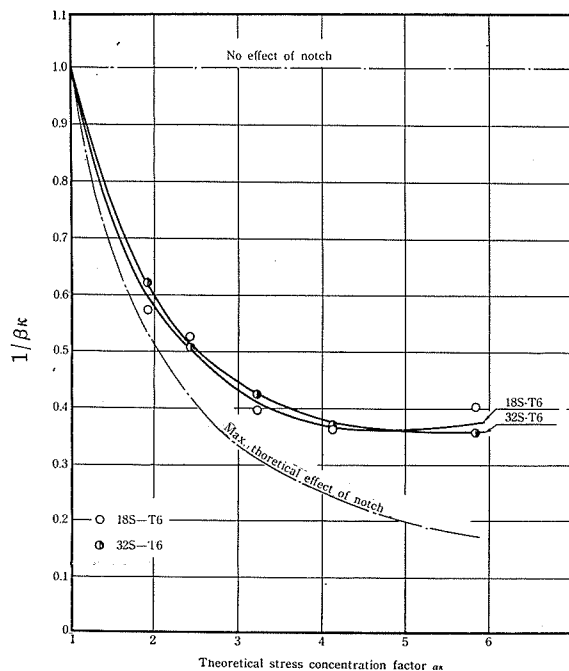


Fig. 26 Comparative notch sensitivity data for heat-resistant aluminium alloys subjected to rotary-bending stresses at 10^7 cycles

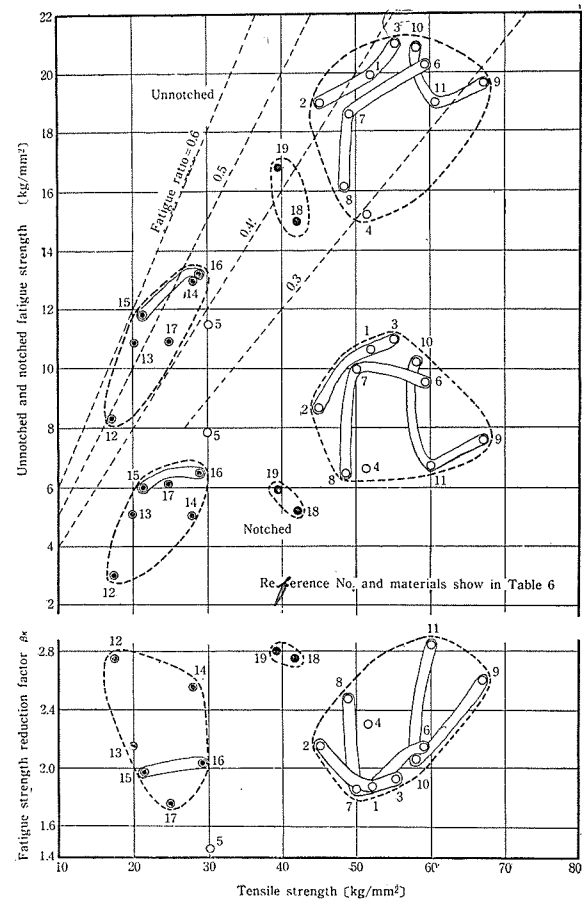


Fig. 27 Summary of test results

Table 6. Summary of test results

Reference No.	Material	Mark	σ_B [kg/mm ²]	σ_w' [Unnotched] [kg/mm ²]	Fatigue Ratio (σ_w' / σ_B)	$\sigma_w^{(1)}$ [Notched] [kg/mm ²]	$\beta\kappa$
12	3S-H	—	17.2	8.3	0.48	3.0	2.77
1	14S-T ₄	E1	52.2	19.9	0.38	10.6	1.88
2	"	F1	44.9	18.8	0.42	8.7	2.16
3	14S-T ₆	—	54.6	21.0	0.38	11.0	1.91
4	17S-T ₄	—	51.6	15.2	0.29	6.6	2.30
5	A17S-T ₄	—	30.3	11.5	0.38	8.0	1.44
18	18S-T ₆	—	42.0	14.9	0.35	5.4	2.76
6	24S-T ₄	E2	58.7	20.3	0.35	9.5	2.14
7	"	F2	49.3	18.6	0.38	10.0	1.86
8	"	R2	48.3	16.1	0.33	6.5	2.48
19	32S-T ₆	—	39.6	16.8	0.42	6.0	2.80
13	52S-O	—	19.7	10.9	0.55	5.1	2.14
14	56S-O	—	27.9	13.0	0.47	5.1	2.55
15	61S-T ₄	—	20.7	11.8	0.57	6.0	1.97
16	61S-T ₆	—	28.8	13.2	0.46	6.5	2.03
17	63S-T ₆	—	24.9	10.9	0.44	6.1	1.78
9	75S-T ₆	E3	66.7	19.7	0.30	7.6	2.59
10	"	F3	57.7	20.9	0.36	10.1	2.07
11	"	R3	60.9	19.0	0.31	6.7	2.84

σ_w' : Fatigue strength at 10^7 cycles.

(1), Notched fatigue strength shows minimum value of the notched fatigue test range from 1.9 to 5.8 stress concentrations.

1. 平滑試験片の疲労強度と引張強さの関係を求めると Table 6 および Fig.27 のようになり、既に著者らがしばしば述べたように引張強さの高い材料は疲労強度も高い傾向がみられる。と同時に疲労比、すなわち、引張強さに対する疲労強度の割合は引張強さが大きくなるに従って小さくなることが判る。Fig.27 を詳細に観察すると耐蝕アルミニウム合金は疲労強度が $8\sim 13\text{kg/mm}^2$ で疲労比が 0.5 程度、高力アルミニウム合金は (A17S を例外として) 疲労強度が $15\sim 21\text{kg/mm}^2$ で疲労比は 0.3~0.4 程度、耐熱アルミニウム合金は疲労強度、疲労比ともにその中間の値を示している。また、14S および 61S について T_4 と T_6 処理を比較すると、 T_6 は T_4 に比して疲労強度が高いが疲労比は低く、引張強さが増加する程疲労強度は増加しないことを示している。なお、14S と 24S 押出材の疲労強度が従来の資料よりも幾分高いが引張強さも相当高いことからみるとこれらの試材は押出特性が著るしく現われたものと考えられる。

2. Fig.21~Fig.23 に明らかなように切欠が鋭くなると疲労強度が低下し、従って β_k は大きくなるが α_k が 3.0 以上になると β_k は殆ど一定値に近づく。14S- T_4 (押出), 17S, A17S, 3S, 52S, 61S, 63S, および 18S は上述したような傾向をもつが、14S- T_4 (鍛造), 14S- T_6 (押出), 24S, 75S, 56S および 32S はこれらとちがった傾向をもつ。24S と 75S は実験の範囲内においては α_k が 3.0 以上になっても β_k は一定値に近づかず α_k に比例して大きくなってゆき、56S と 32S もこれらと同じ傾向

を示した。また、14S- T_4 (鍛造), 14S- T_6 (押出) は α_k が 3.0 以上になると β_k が逆に小さくなる傾向がみられた。換言すると、切欠が鋭くなると疲労強度が高くなるわけであってこのような現象は理論的には考えられぬことであるが、これに類似したことが皆無でもないようである。興味ある事実として今後の宿題としておきたい。

前掲した Fig.27 の中央部の点は切欠試験片の疲労強度 ($\rho=0.06\sim 1.00\text{mm}$ 中の最低値) を引張強さの関係においてプロットしたものであり、最下部の点は β_k との関係においてプロットしたものである。引張強さが大きくなると平滑試験片の疲労強度も大きくなることは前述したが、切欠疲労強度もまた引張強さに比例するように見受けられる。しかも、 β_k はかなりの散らばりをもっているが引張強さと無関係に一定値を示した。我々は概念的に引張強さの高い材料は切欠疲労強度の低下が著るしく、 β_k も大きいものと考えていたが、本実験の結果は必ずしもそのようになっていない。特に、耐蝕アルミニウム合金の場合は引張強さの高い材料は β_k が小さくなる傾向が見受けられる。また、14S および 24S の各試材についてもこれと同様な傾向がある。見方を変えれば Fig.27 の β_k の散らばりは、高力アルミニウム合金では引張強さに比例して β_k が全体的な傾向として大きくなるとも云い得るが、耐蝕、耐熱アルミニウム合金の β_k は逆な傾向をもつとも云い得る。とにかく、Fig.27 の各線図を詳細に考察すると色々興味ある事実を見出すことができる。

3. Fig.24~Fig.26 は理論的応力集中率と実験による

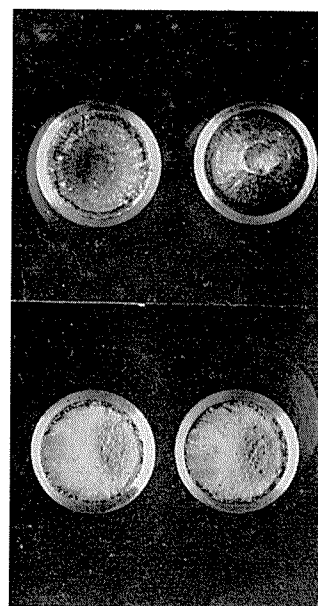
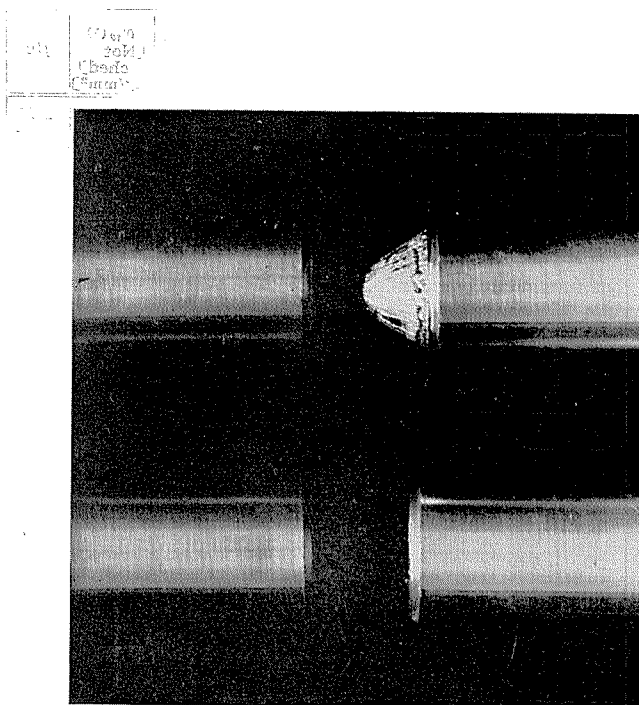


Photo. 3 Fractured surface after fatigue test of extruded 24S- T_4 alloy

材料の応力集中率を示したものであり、鎖線 (Max. theoretical effect of notch) より上部にある材料の応力集中率は理論値 (α_k) よりも小さく、逆に鎖線よりも下の部分は理論値よりも応力集中率が高いことを示す線図である。従って我々材料製造者としては鎖線よりも上部にあるような材質を研究発展させるべきである。本実験の各試材はいずれも鎖線より上部に位置しており、このような場合には設計者も応力集中に関しては α_k だけを目安としておればよいことになる。

4. 製造方式の相違が疲労強度に及ぼす影響は平滑試験片では 14S-T₄, 24S はそれぞれ押出>鍛造および押出>鍛造>圧延の順に疲労強度が高く、75S は鍛造>押出>圧延の順である。切欠疲労強度は 24S および 75S では押出と鍛造との間に差が殆どみられないが圧延材のそれは低く、14S は鍛造が押出よりも低い値を示した。

5. Fig.6 および Fig.9 に示した 17S と 24S の切欠試験片の S-N 曲線の形状は他の材質のそれと異なっている。すなわち、中程度の応力における寿命が長く、そのために繰返回数 10^5 における β_k が他の繰返回数に比して著しく小さい。さらに、高応力で破断した試験片の破面はその 1 例を Photo.3 に示すように切欠底より抜けたような破面の状況を呈し、通常の疲労破壊の破面と異なっている。このような破面のできる事実は極めて興味深いものであり、しかも 17S と 24S 押出材についてのみこのような特異な傾向がみられる点についてはさらに今後の検討を必要とする。

4. 総 括

高力、耐蝕、耐熱アルミニウム合金12種類、19質別について形状係数と疲労強度および切欠係数の関係を検討し、また、14S, 24S, 75S については押出、鍛造、熱間圧延などの製造方法の相違が切欠疲労強度に及ぼす影響も併せて検討した。得られた結果は次のようである。

1. 各材質とも切欠が鋭くなると疲労強度が低下し、従って切欠係数は大きくなるが係状係数が 3.0 以上になると切欠係数は殆ど一定値に近づく。しかし、24S, 75S, 56S および 32S は形状係数が 3.0 以上になっても切欠係数は形状係数に比例して大きくなり、14S-T₄(鍛造)と 14-T₆(押出)は形状係数が 3.0 以上になると切欠係数は逆に小さくなる傾向がある。

2. 引張強さの高い材質は切欠疲労強度も高い傾向があり、切欠係数は Fig.27 に示すようにかなりの散らばりをもっているが引張強さとは無関係に一定値を示した。

3. 理論的応力集中率と各材質の応力集中率との比較は Fig.24~Fig.26 に示し、各試材の応力集中率は理論値よりも小さい。

4. 24S と 75S は押出と鍛造では切欠疲労強度の差が

少ないが、圧延材のそれは低い。14S は押出が鍛造よりも高い切欠疲労強度を示した。

文 献

- (1) 深井：住友金属研報, 4 (昭17), 6, 867
- (2) R.L. Templin : Proc. ASTM., 54(1954), 641
- (3) H. Neuber : Kerbspannungslehre, 1937
- (4) 深井, 竹内：材料試験, 7 (昭33), 61, 527
- (5) 竹内：住友金属, 7 (昭30), 2, 90

カントメーターによる銅合金，アルミニウム合金
の分光分析について

沢 田 敏 男

On the Spectro-analysis of Copper Alloys and
Aluminium Alloys Using Quantometer.

by Toshio Sawada

住友軽金属工業株式会社 研究部

カントメーターによる銅合金，アルミニウム合金 の分光分析について

沢 田 敏 男*

On the Spectro-analysis of Copper Alloys and Aluminium Alloys Using Quantometer.

by Toshio Sawada

For the purpose of practical using quantometric analysis of Cu-alloys and Al-alloys using A.R.L. quantometer, the various conditions of analysis operation were studied. The practical method was established. The results were:

(1) On the Cu-alloys, satisfactory excitation was oscillating discharge ($L=360\mu\text{H}$, $C=10\mu\text{F}$, $R=3\Omega$) by the low voltage. Analysis could be made by coefficient variation of 3% low with pre-sparking time-15 sec., exposure time-25 sec.

(2) On the Al-alloys, analysis could be made by coefficient variation of 4% low with high voltage spark, pre-sparking time-5 sec., exposure time-20 sec.

(3) Sample condition were decided using flat cast sample; surface-common finishing by leath, size-40mm $\times$ 40mm $\times$ 15mm for Cu-alloys, 75mm $\times$ 35mm $\times$ 10mm for Al-alloys. Thickness must be 10mm up for Cu-alloys, 2 mm up for Al-alloys.

(4) To over come the matrix effects as much as possible, several sets of standard sample must be prepared which contain the extraneous elements additionally at resemble sample composition.

1. 緒 言

銅合金，アルミニウム合金には，多種類の材質があり，化学成分によりその合金の性質が著しく異なってくる。金属工業における化学分析は，材料の成分保証，材質の決定等の重要な役をもつ部門である。しかし，正確に分析するばかりでなく，鑄造工程中に化学成分の変化を正確に，迅速に知り，目的に適した狭い範囲に調整して，良質の製品を製造するための迅速分析法が要求されるようになった。即ち製造工程中の管理部門としての炉中分析が必要となってきた。

最近，分光光電光度計，polarograph, spectrograph等の機器分析装置の発達に伴い，迅速，かつ容易な分析操作になり，機器による分析方法がJISに制定，あるいは審議されつつある状態である。炉前分析に従来の分光分析法が一部の元素にのみ使用されてはいるが，金属の全成分，高含有量の元素には，実用出来ない。

一方，電子工業の発達，とくに光電子増倍管の発明によって，ARLのQuantometer，島津製作所のカントレコーダー，Baird社のDirect Reader等の直読式分光分析装置が各国で製造され，理想的の迅速分析が出来るようになった。

当社においても，昭和30年から，ARLのQuantometerを用いて，銅合金，アルミニウム合金の炉中分析，一般分

析を行っている。本報告は，銅合金，アルミニウム合金の分析法確立のため行った検討結果，実用性について述べるものである。

2. 装 置

QuantometerはA. R. L.の固定スリット式の1.5M Production Control Quantometerで主な装置と附属設置を次に示す。

2.1 発 光 装 置

High precision source unitであり，電気回路の略図をFig.1に示した。高圧直流火花発生装置とmultisource

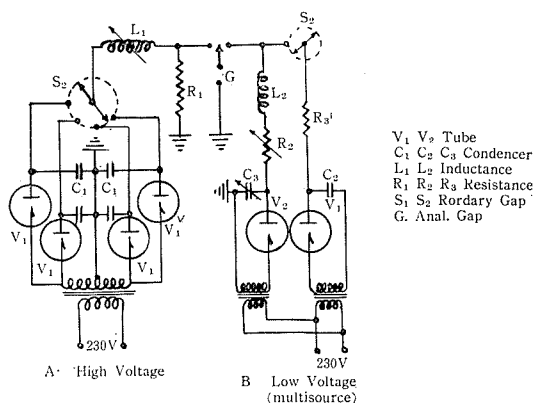


Fig. 1 Circuit diagram of high precission source unit

* 研究部

とが 1 set になったものであり、前者を高圧部と呼び、二次電圧 20,000V, 自己誘導線輪 360 μ H, 蓄電器 0.007 μ F, 後者を低圧部と呼び、最高電圧 1,000V, 自己誘導線輪 360 μ H, 50 μ H, 蓄電器 2 μ F $\sim$ 62 μ F, 抵抗 2 Ω $\sim$ 200 Ω が自由に選択することが出来る。また高圧部, 低圧部の切替えも容易に操作が出来る。

2-2 1.5M廻折格子分光器並びに記録装置

銅合金, アルミニウム合金を対象として組立られたものであり, 廻折格子の分散度は 6.95 $\text{\AA}/\text{mm}$, 第 2 スリットの数 34 個である。1 元素にその分析範囲によってスペクトル線が異なるため, 分析可能な元素の数は 18 である。記録装置は A. B. C. D. E. の 5 group があり, A. B. C. group で銅合金, 銅を, D. E. group でアルミニウム合金, 地金を分析する。

3-3 附属設備

電源用に容量 9 KVA のモーターゼネレーターがあり, 入力電圧 190V $\sim$ 250V, 周波数 55 $\sim$ 65 $\sim$, 出力電圧 230V $\pm$ 0.5%, 周波数 60 $\sim$ $\pm$ 1% のものである。

他に室温を 24 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$, 湿度を 50% $\pm$ 10% に調節するため, 冷凍機の 5HP, 2 台を設置した恒温, 恒湿調節装置がある。

3. 分析条件

3-1 対象元素とスペクトル線

分析可能元素の 18 元素とそのスペクトル線, グループ, 分析線対を Table 1 に示した。各グループに, 廻折格子 (grating) によって反射した全光線を受光する RB (Reflected Beam) のチャンネルが入っていて, 銅合金, アルミニウム合金以外の金属も分析出来るようになっている。

Table 1. Spectro line

Element	Wave length	Group	Element	Wave length	Group
Cu	3108.6	A.(Int std)	Cr	4254.3	A.D.E.
	R.B.	A.B.C.D.E.	Cr	2677.2 $\times$ 2	A.D.
Zn	3072.1	A.	Ni	3414.8	A.B.D.
Zn	3345.0	A.D.E.	Ni	3003.6 $\times$ 2	A.D.
Zn	4810.5	D.	Mn	2949.2 $\times$ 2	A.D.E.
Al	2660.4	A.	Ag	3382.9 $\times$ 2	A.
Al	3961.5	A.B.C.	Bi	3067.7 $\times$ 2	A.B.C.D.
Al	2568.0 $\times$ 2	D.E.(Int std)	Mg	2852.0 $\times$ 2	A.D.
Al	2378.4	monitor	Mg	5172.7	D.
Al	4663.1	monitor	Cu	2766.4	B.C.(Int std)
Al	3050.1 $\times$ 2	monitor	Cu	5105.5	D.
Pb	2663.2 $\times$ 2	A.	Cu	3274.0	D.
Pb	2833.1 $\times$ 2	A.B.C.D.	As	2349.8	B.
Fe	2739.5 $\times$ 2	A.B.D.	P	2553.3	B.C.
Si	2881.6	A.B.C.D.E.	Cd	2288.0	B.
Si	2881.6 $\times$ 2	A.D.	Sb	2175.9	B.C.
Sn	2840.0	A.B.	Ti	3372.8	D.
Sn	3330.6 $\times$ 2	A.			

3-2 励起条件

銅合金の発光には, multisource の放電が良好で, 合金成分の比較的含有量の高い元素には, Oscillating type の spark-like の放電, 微量成分の元素には, Overdamped type の arc-like の放電が適当で用られている⁽¹⁾。更に

Table 2. Excitation Condition

	Cu alloy		Al alloy	
Section	Low Voltage	Low Voltage	High Voltage	Low Voltage
Discharge	Oscillating	Overdamped	—	Overdamped
Capacitance	10 μ F	60 μ F	0.007 μ F	60 μ F
Inductance	360 μ H	360 μ H	360 μ H	360 μ H
Resistance	3 Ω	20 Ω	—	50 Ω
Peak Volt	1000V	1000V	(20,000V)	960V
Polarity (sample)	+	—		+
Gap	3mm	3mm	3mm	3mm
Discharge train/cycle	1	1	4	1
Current	0.5	3	R F 8.5	3

微量なもの, Zn のような揮散し易い元素を含まない純銅関係の分析には, Arc-like の放電でも感度が悪く, 直流永続弧光法を用いるのがよい。

アルミニウム合金の放電には, 高圧直流火花法が最も良好であり, アルミニウム地金の微量成分には, 銅合金と同様に低圧部の断続弧光の感度の高い放電が適当であった。種々検討を行って, Table 2 に示した励起条件を選択した。

高圧直流火花では, Rortary Gap のタングステン電極間が酸化され, 放電が悪くなるから時々研磨せねばならない。また放電の初期と, 二次側の高周波電流が変ってくる場合があるから, 予備放電時間中にトランスで調節して, 常に高周波電流を 8.5A にするようにした。

3-3 電極について

試料電極には, 6mm ϕ の棒状と平面状の二種類が用いられている。対電極に 6mm ϕ の黒鉛炭素電極がアメリカ等, 一般に使用しているが, アルミニウム合金に上・下極共に 6mm ϕ の試料を用いている方法もある⁽²⁾。一般に対電極を黒鉛炭素電極にすることによって, 冶金的影響, 放電中の表面酸化の影響がさけられるので, 対電極には 6mm ϕ の黒鉛炭素電極を用いることにした。試料電極の棒状は上・下極の位置の調節, 繰返し分析する場合に放電面を切削し直す不便があり, 平面試料を試料電極とすることにした。

対電極の炭素電極の形状であるが, Fig. 2 に示した形状のものを選り, 両者について比較検討したが, 有意差はなかった。ARL で使用している通り, 銅合金, アルミニウム地金の低圧部の放電の場合に A 形の先端が 120 $^{\circ}$ の円錐形

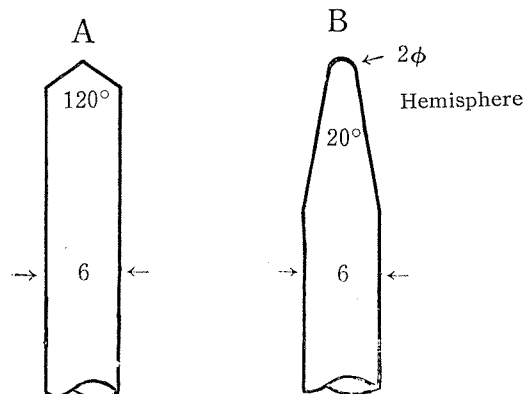


Fig. 2 Counter Electrode

のものを用い、アルミニウム合金の高圧部の放電の場合にB形の20°に削った先の球状のものを用いることにした。材質は純粋な方がよいけれども、微量成分以外には、純度よりも均一性が問題であり、Nation Calarbon Co. 製の標準級のものをを用いることにした。

3・4 予備放電について

一般に、放電初期の光は強度が強いけれども、不安定であり、時間と共に弱くなり安定した光となる。安定な光になってから分析するが、その露出前の放電時間を予備放電時間、光の強度比と予備放電時間の関係曲線を予備放電曲線と云う。銅合金の予備放電曲線の一例として、Fig. 3 に Albrac の Oscillating Discharge type の場合を示した。

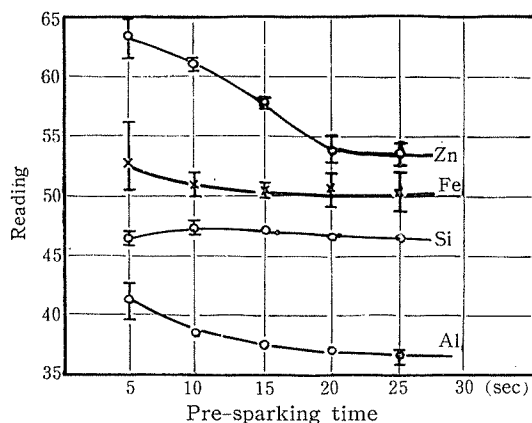


Fig. 3 Pre-sparking curve for Cu alloy (Albrac)

図より Al, Si, Fe の強度比は15秒以後は一定になる。しかし Zn は時間と共に減少して15秒では、中途である。しかしながら、時間が長くなるにつれて、バラツキが大きくなる傾向がみられる。その他の銅合金においても、Oscillating, Overdamped の放電での予備放電時間は Albrac と同様の15秒が適当と思われるので、銅合金の予備放電時間には15秒を選んだ。

一方、アルミニウム合金では、強度比が安定するに1分以上の長い時間がかかり、迅速性を考えても適当でない。予備放電曲線の減少中途の時間では、分析が不可能かどうかを調べるために、予備放電時間に、5秒、10秒、30秒、60秒を選び、各予備放電の場合に standardization を行い、同一試料を数回分析して、各予備放電時間における強度比のバラツキを比較した。その結果を Table 3 に示した。表より大体強度比には変りなく、バラツキは比較的、5秒、10秒の短い時間の方が良好である。予備放電時間は

Table 3. Effect of pre-sparking time for Al-alloys (24S)

Pre-Sparking time	Cu		Fe		Si		Mg		Mn	
(sec)	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
5	52.7	±0.79	33.7	±0.80	23.1	±0.93	66.7	±0.77	48.8	±0.12
10	51.7	±1.76	33.5	±0.94	22.2	±0.83	65.7	±0.71	48.3	±0.71
30	51.2	±2.66	33.6	±0.80	22.5	±0.85	65.2	±1.92	48.6	±0.68
60	51.7	±1.26	33.5	±1.10	23.9	±1.26	67.6	±3.76	48.9	±0.74

自動的にスイッチが入り、正確に操作されるので、予備放

電曲線が安定にならなくても、バラツキの少ない分析可能な結果が得られた。アルミニウム地金の断続弧光法も同様であり、アルミニウム合金及び地金の予備放電時間には、5秒を選んだ。

3・5 標準試料について

従来の分光分析法と同様スペクトル線の絶対強度は求められないのであるから、均質性の高い、可検元素を適当な濃度範囲に含む標準試料を製作することが最も重要な点である。また分析試料と組織、成分が類似していることも重要であり、共存元素の影響をさけるために、1%以上の含有量である元素が共存する場合には、可検元素のみを変えて他の元素を大体一定にした各材質別の標準試料を準備した。

標準試料の製作方法として、銅合金では、余り偏析がなく、高周波溶解で熔湯を攪拌、均一にすれば、[普通の合金には充分であった。即ち実験用高周波炉で溶解して 65mmφ×100mm の金型鑄物を作り、上部湯口の部分 30mm を除き、カントメーター分析して均一性試験を行い、偏析の無いことを確かめ、湿式化学分析法により成分を決定した。

アルミニウム合金では、銅合金にくらべて偏析が大きく、とくに均質性には注意せねばならない。標準試料には、Alcoa の 2-1/2"φ×1" の標準試料の外に、連続鑄造法で鑄造した 8"φ のインゴット、傾斜法で鑄造した 65mmφ×200mm の小鑄塊を作り、底部と湯口部を避けて中央部を切出し、銅合金の時と同様に、カントメーター分析で全面に亘り均一性試験を行い、またマクロ組織を観察して、均一部を標準試料とした。

表面層10mm程度は高く、中心部が低い逆偏析がみられ 8"φ のインゴットは中心部と表面層 10mm をさけて製作し、65mmφの鑄塊は表面層5mmを切削し中心部は分析に用いない様にした。また成分決定には、湿式化学分析法で精密分析して定めるが、高含有量のもの、例えば、24S 中の Cu, 75S 中の Zn, 10%Mg 等は均一であっても各鑄物間に組織上の差が生ずるのか、検量線に外れるものがあるから検量線の試験を行い取捨選択した。

押出材料は鑄物状態よりも均一であるが加工、熱処理の影響が考えられ、大きな誤差となることがある。銅合金、アルミニウム合金何れの場合も鑄物状態の儘を標準試料とした。

3・6 分析試料について

分析試料は炉中の成分を代表するものであり、標準試料と同様に均一であることが望ましい。鑄巢のないこと、湯のひけが少ないこと、鑄型の温度、鑄型の表面処理等、鑄塊作業の注意が分析試料採取にも適用される。しかしながら迅速分析には、面倒な採取方法は実用されない。鋼製の割金型を用い、表面は銹等を除去、クレー粉をぬり、鑄込むが、第1回目の鑄物は異物の混入のおそれがあり、また鑄型の予熱に用いて、第2回目以後の鑄物を分析試料に供

した。鑄型の形状、即ち分析試料の形状、大きさの問題について調べるに、まづ、65/35 真鍮の同一鑄塊から、 $30 \times 30 \text{ mm}^2$, $25 \times 100 \text{ mm}^2$, $60 \times 85 \text{ mm}^2$ の表面積の異なった厚さ 20mm の 3 個の実験試料を切出し、全表面に亘り、カントメーター分析を行って、3 個の試料間には有意差がなく、均一であることを確かめ、旋盤で切削しながら、Zn を分析して、厚さの影響を実験した。その結果を Fig. 4 に示した。図より Zn の分析値に試料の大きさの影響がみられ、表面積の小さい程、厚さの薄い程 Zn の分析値が高くなる。10mm 以上の厚さになると 3 個とも一定な分析値が得られる。同様に、Albrac Zn-20%, Al-2%, Si-0.25% の $40 \times 40 \text{ mm}^2$ の試料について実験した結果を Fig. 5 に示したが、Zn は 10mm 以上、Al, Si は 5mm 以上の厚さで一定な値を示す。また Fig. 6 には、アルミニウム合金の $35 \times 70 \times 10 \text{ mm}^3$ の 75S について検討した結果を示したが、2 mm 以上の厚さで一定な値を示す。Mg, Zn が 2mm 以下の薄い材料で高値を示し、他の Cu, Fe, Cr, Si は 1mm の非常に薄い材料でも、僅かの減少で分析が出来る。試料の大きさによる影響は、放電中に加熱され、試料の温度の上昇により、Zn, Mg の如き揮散しやすい元素の放電が促進されて、強度を増すものと考えられる。

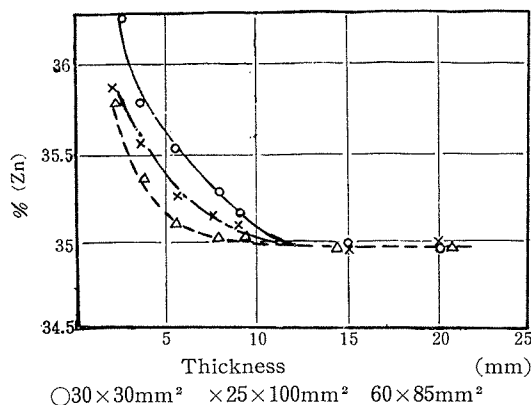


Fig. 4 Effect of thickness for Zn in Brass

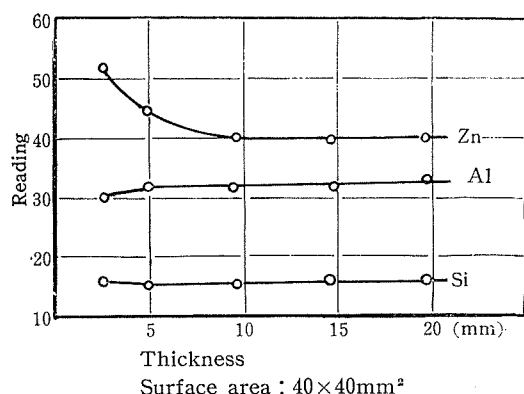


Fig. 5 Effect of thickness for Zn, Al, Si in Albrac

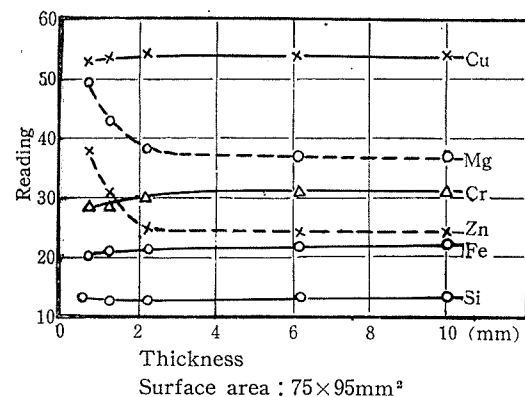


Fig. 6 Effect of thickness for Al-alloys

試料温度の影響の実験に、真鍮を常温の 24°C 、水中に入れて、 10°C にした二種類の場合について、Zn を分析し比較したが、12 回の実験値は、 24°C の場合 48.55 ± 1.42 , 10°C の場合 45.97 ± 1.98 の強度比となり、平均値の差の t -検定で、 $t=3.68$ となって、温度により有意差があることを認めた。試料支持台は水冷式になっているが水流、温度にも注意せねばならない。

試料の形状については、銅合金には偏析が余りないので、問題点がなく、 $40 \times 40 \times 15 \text{ mm}^3$ の角形鑄物を表面の鑄肌を旋盤で軽く削って分析試料とした。しかしながら、アルミニウム合金では、偏析が大きく、如何なる形状に鑄込んだ方がよいか問題であり、A. S. T. M. に $2\frac{1}{2}'' \phi \times \frac{1}{4} \sim \frac{5}{16}''$ の Disk type が規定されている。この Disk と JIS の化学分析試料として、採用されている $75 \times 35 \times 10 \text{ mm}^3$ の角形試料について、両者の比較を実験した。即ち同一熔湯から両者の鑄型に 5 個ずつの分析試料を採取して、10mm 程度の薄い試料でも表面から中心部に向かって順々に低くなる逆偏析がみられるから厚さの $\frac{1}{4}$ の深さの層を、湯口部、端部をさけて、Disk では 2 点、角形は 3 点の分析を行い、標準偏差を求めて比較した。その結果が Table 4 である。

Table 4. Comparison of disk (A.S.T.M.) and flat sample

	Cu (%)	Fe (%)	Si (%)	Mg (%)	Zn (%)
Disk Sample	4.46 ± 0.081	0.22 ± 0.005	0.59 ± 0.011	0.96 ± 0.011	5.59 ± 0.089
Flat Sample	4.40 ± 0.086	0.20 ± 0.010	0.58 ± 0.03	1.00 ± 0.011	5.55 ± 0.083

Number of samples in same molten metal; 5

Number of determinations in sample: disk; 2 flat; 3

表より Disk も角形鑄物試料も同程度の分析結果であり、両者間には、有意差が認められない。Disk の方が旋盤加工に便利であるが、化学分析法で JIS の角形を採用しているので、アルミニウム合金の分析試料には、 $75 \times 35 \times 10 \text{ mm}^3$ の鑄物試料を表面から 2.5mm 削ったものを用いることにした。

3.7 仕上面について

試料の仕上面は清浄かつ平滑であることが重要である。鉄鋼の分光分析には、グラインダー研磨の仕上を採用しているけれども、非鉄金属では、異物の圧入、グラインダー

の砥石を悪くする諸点により使用出来なく、旋盤等の機械切削が望ましい。仕上面の影響を知るために、押出材料の均一な 24S について、旋盤による上仕上、並仕上、荒仕上、旋盤の並仕上した面を鋼刷毛で荒くした面、仕上用の手削刃で削った面を分析して強度比の変化を調べた。その結果を Table 5 に示す。表より何れの仕上方法でも標準

Table 5. Effect of surface finishing

Cutter	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Time
Leath fine	39.1±1.66	22.4±0.58	4.1±0.13	13.6±0.62	37.0±0.45	20.0
Leath fair	39.0±1.57	22.5±0.60	4.1±0.15	13.5±0.64	37.0±0.44	19.9
Leath poor	34.2±1.66	22.3±0.77	4.2±0.24	12.6±0.70	36.0±0.32	21.0
Hand plane	40.1±1.57	22.3±0.41	4.3±0.38	13.6±0.67	37.0±0.43	19.5
Wire brush	38.7±1.27	23.0±0.31	4.1±0.34	13.3±0.30	37.2±0.38	19.2

偏差には差がなく、強度比では、旋盤の荒削りの場合に低い値となり、他の仕上方法には差が認められない。並仕上程度の仕上で分析上支障のないことを知った。しかしながら表面の酸化による影響があるから放電した跡、放電により周囲の酸化された場所はさけるか、切削し直すか、鋼刷毛、手削刃で磨いて分析するようにし、分析試料、標準試料の仕上には、分析作業直前に旋盤切削をするようにした。

4. 定量方法

4.1 検量線の作成

検量線の作図方法は従来の分光分析法と全く同様で、装置の安定状態になってから前項迄に述べた規定された条件の下で、含有量の異なった数個の標準試料を放電させて、記録器上の針の読みと標準試料の化学分析値との関係曲線を求める。標準試料の項にも述べた如く、材質により異なってくる。

カントメーターの読みは、銅合金であれば Cu、アルミニウム合金であれば、Al の光量に対する他の可検元素の光量の比、即ち強度比が示されるもので、含有量の表わし方も Cu, Al の基元素に対する可検元素の比で示さなければならない。銅合金の多元合金の可検元素の含有量には、各材質毎に標準の銅量に対する含有率に補正した数値で表わし、二元系の Cu-Zn 合金の Zn の検量線には、化学分析値その儘の百分率で表わした。アルミニウム合金では、Al 量が大体 90% 以上で夫々の材質間内の Al 量の変化も僅少であるから Al 量の変化による誤差は工業分析法の許容誤差内に入るので、可検元素の含有量には化学分析値その儘の百分率で表わすことにした。

検量線の一例として、Fig. 7 に、銅合金の Albrac 中の Zn の検量線を示した。図中、A 線は Albrac の Cu の標準値が 78% であるから Zn の含有量を Cu-78 と仮定して補正した含有率で求めた検量線であり、B 線は Zn 含有量をその儘の数値で求めた検量線である。検量線上にある点の標準試料は Al-2±0.4%, Si-0.2~0.35% の範囲のものであり、線外の a 点は Al-3%, b 点は Si-0.5%, c 点は Al-

1.4% である標準試料で、Zn に対する Al, Si の共存元素の影響がみられ、Al, Si の含有量の高い程、Zn の強度が高くなり、A・B 両者とも同じ傾向である。先に述べた如く、精度の向上には、共存元素の影響を夫々の材質について実験して、検量線を選択せねばならなかった。

検量線の形は、直線関係、直線に近い曲線を示すのが普通であり、通定量範囲を広くすると曲線関係を示すものがある。検量線は各材質別に求めているが、実用している一般合金の検量線の形状、分析範囲を纏めると、Table 6 の如きである。

Table 6. Working Curve

Cu alloy (Oscillating Discharge As* : Overdamped)

Element	Wave length(A°)	Range (%)	Shape
Zn	3072.1	5. ~ 20	nonlinear
Al	2660.4	0.3~3.0 8.0~15.0	linear
Pb	2663.2×2	0.5~3.0	nonlinear
Pb	2833.1×2	0.01~0.2	linear
Si	1881.6	0.01~1.5	linear
Si	2881.6×2	1.5~4.0	linear
Sn	2840.0	0.01~0.5	linear
Sn	3330.6×2	0.5~2.0	nonlinear
Cr	4254.3	0.01~1.0	linear
As*	2349.8	0.01~0.5	nonlinear
Fe	2739.5×2	0.01~0.1 0.3~2.0	linear

Al alloys (High Voltage Spark)

Element	Wave length A°	Range (%)	Shape
Cu	3274.0	0.001~0.8	nonlinear
Cu	5105.5	0.8~6.0	linear
Fe	2739.5×2	0.01~1.5	linear
Si	2881.6	0.01~1.5	linear
Mg	5172.7	0.1~8.0	linear
Mg	2852.0×2	0.001~0.2	nonlinear
Mn	2949.2×2	0.01~1.5	linear
Zn	3345.0	0.01~2.0	linear
Zn	4810.5	1.0~9.0	linear
Cr	4254.3	0.01~0.4 1.0up	linear nonlinear
Ni	3003.6×2	0.1~3.0	nonlinear
Ti	3372.8	0.001~0.25	linear
Pb	2833.1×2	0.01~0.5	linear
Bi	3067.7×2	0.02~0.6	linear

4.2 日常分析について

分析操作の前に standardization の操作を行い、先に求めた検量線の目盛と Recorder 上の目盛とが合っているかを調べる。即ち 2 個の可検元素の含有量が違った高、低の標準試料を放電させて、Zero, Sensitivity Control の抵抗を調整して、記録器上の針の読みを検量線の値に合せる。次に分析試料と同時に分析試料と類似の既知標準試料を放電して分析する。普通、2~3 点分析して、検量線から求めた値の平均値を代表含有量としているが、既知標準試料のカントメーター値が化学分析値と一致するかを確かめ、若しも分析値が異なれば、平行移動方式で、違った値だけ分析試料の値を補正することにした。

分析時間は 1 回の放電に 1~2 分を要し、3 点分析を行うと 6 分を要する。真鍮の Zn の如く、高含有量のもの、pb の如く固溶しない元素、Al-Cu の如く偏析が大きく、

バラツキの大きい特殊元素では、従来の分光分析のように数個の標準試料を同時に分析して、検量線を求めてから算出する方式によらなければ、大きな誤差を生ずる場合が屢々ある。この場合は分析試料の成分から分析結果が出る迄には、30分程度かかる場合もあるが普通は10分程度に分析している。

日常分析には、炉内分析のみならず、カントメーターの誤差量を決定し、化学成分規格より、カントメーターの誤差量だけ規格範囲を縮めて、カントメーターの管理限界を定め、鑄塊分析を化学分析に代って、全面的に実施している。

5. 分析結果

5.1 銅合金

Cu-78%, Al-2%, Si-0.25%, As-0.05%, Zn-R, の Albrac, 60/40 の真鍮中の Zn について、同一試料を11回放電分析し、強度比で再現性を求め、また日常分析の2点分析値の差から標準偏差を求めた結果を Table 7 に示す。表より再現性は良好で充分工業分析として実用出来るもの

Table 7. Example of reproducibility of Cu-alloys

(by reading)

No.	Brass	Albrac				
	Zn	Zn	Si	Fe	Si	As
1	47.8	35.3	36.0	4.3	41.3	40.2
2	48.0	36.1	36.4	4.8	41.3	42.9
3	49.1	37.4	36.5	4.8	41.3	40.2
4	48.2	37.6	36.7	5.0	41.5	44.0
5	48.8	38.4	37.0	6.6	41.5	42.9
6	49.8	38.5	37.8	6.7	42.5	40.0
7	49.0	33.8	35.7	4.3	41.3	42.0
8	47.4	36.8	36.3	4.5	41.7	41.0
9	49.2	37.0	36.7	5.3	41.7	39.6
10	50.3	38.5	37.0	6.4	41.7	37.4
11	49.6	38.7	37.7	7.4	42.1	—
Average ($\bar{X}$)	48.84	37.37	36.71	5.46	41.58	41.02
Std. dev. (σ_R)	± 0.86	± 1.10	± 0.65	± 1.11	± 0.29	± 1.96
# $\sigma\%$ a	± 0.11	± 0.13	± 0.02	± 0.002	± 0.005	± 0.0025
chem. anal.	40.01	19.8	2.02	0.01	0.25	0.05
# σ_s b	± 0.15	± 0.12	$\pm 0.02^4$	—	± 0.005	—

a : standard deviation (convert to % from reading)

b : standard deviation from duplicate quantitative values for 250 samples.

と考える。同一試料による標準偏差と日常分析試料の標準偏差の差は、Al, Zn, Si とともに差がなく、Albrac の銅合金には、偏析も少なく試料間の差は僅少であることがわかる。同様に、他の銅合金について調査し、得られた標準偏差を2・3の元素の一例を Table 8 に示す。また化学分析値との差は大体2 σ 程度の範囲に入り、Fe の如く大きい値を示すものもあるが、工業分析として充分実用出来る

Table 8. Reproducibility of Cu-alloys

(by %)

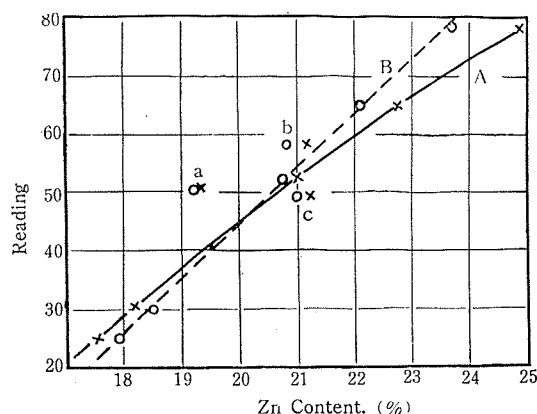
	Pb	Fe	Sn	Mn	Al	Si	Ni	Cr
$\bar{X}(\%)$	2.01	3.01	1.16	0.85	10.03	3.01	3.83	0.65
σ	± 0.03	± 0.10	± 0.03	± 0.02	± 0.08	± 0.08	± 0.07	± 0.01
$\sigma/\bar{X} \times 100$	1.49	3.32	2.58	2.35	0.80	2.66	1.83	1.54

る。

銅合金では、Cu%が規定されて、Cu 量を知ることが必要である。Cu を基準にして、分析するのであるから、Cu の含有量は Cu 以外の元素含有量を求めて、差数法で算出せねばならない。Cu%を算出するには、従来の分光分析法と同様であるが、Albrac の例を示せば、

$$\text{Cu}\% = 78 \times 100 / (78 + \text{Zn}\% + \text{Al}\% + \text{Si}\% + \text{全不純物}\%)$$

となる。78%は検量線作成の時に基準とした Cu の量である。カントメーターには sum corrector があり、double reading system として行う方法で、上式の計算の代りに、再び自記させて求めるので面倒な方法である。しかし工場における分析は大体一定した品質のものが流れており、Zn の如き、もえ易い元素に成分的の変動がみられ、Zn 以外の元素では余り変動がない。第3元素の量は大体一定と考えることが出来て、銅合金では、分光的に真鍮の如く、



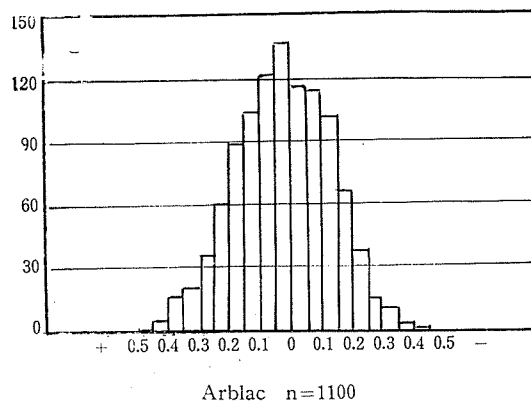
(A) x : Zn/Cu $\times 78.0$

(B) o : Zn% (Chem. anal. values)

a : Al=3.0% b : Si=0.45% c : Al=1.4%

Fig. 7 Working Curve of Zn in Albrac

Cu-Zn の2元素と考えられるので、Fig. 7 のB線の検量線の如く、Zn, Cu の変った標準試料で、Zn の含有量が直接にみられる検量線を引き、Zn%, 他元素の%を求めて、100 から差引いて、Cu%を求めた。このように求めたカントメーターの値と化学分析の電解分析法で求めたCu%との比較を Fig. 8 にヒストグラムの形で示した。共



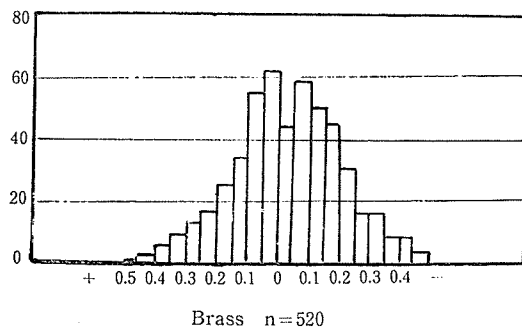


Fig. 8 Historigram of Cu of difference between the chemical value and quantometric value

存元素による影響による Zn% の誤差, B線による検量線の誤差があり, Zn の再現性よりかなり大きな誤差が生じた。しかし Cu% は $\pm 0.5\%$ を越えるものは 1,000 個, 500 個の試料中にはなく, $\pm 0.5\%$ の範囲に入り, 管理分析として, 実用出来る結果を得た。

5.2 アルミニウム合金

連続鋳造法による方法で製作した均一な, 24S, 17S の標準試料を 10 点分析し, 繰返し 3 回実験した場合の標準偏差を求め, その結果を Table 9 に示す。表より再現性はよく, 標準偏差率で 1 ~ 3 % の値となり, Table 10 には, 日常

Table 9. Reproducibility of Al-alloys (24S, 17S)

Element	Content(%)	standard deviation(%)	Coefficient variation(%)	difference
Cu	4.56	± 0.071	1.56	0.27
Fe	0.32	± 0.009	2.81	0.04
Si	0.31	± 0.007	2.26	0.02
Mg	1.77	± 0.026	1.47	0.10
Mn	0.65	± 0.010	1.54	0.05
Mg	0.54	± 0.009	1.67	0.03
Cu	3.80	± 0.043	1.13	0.14
Si	0.58	± 0.014	2.41	0.04

No. of determinations : 30

分析作業における 70 個の値からカントメーターの値と化学分析値との比較をした結果を示したものである。標準試料を繰返し分析して求めた再現性はかなり良好な値を示すが, 分析試料による化学分析値との差には, 標準偏差率で 2 倍

Table 10. Comparison of chemical and quantometric values for Al-alloys

Element	av. Content	av. Difference	Standard deviation (%)	Coefficient variation (%)	max. difference
Cu	4.01	0.02	± 0.131	3.27	0.29
Mn	1.11	0.005	± 0.028	2.52	0.08
Mg	1.56	0.002	± 0.031	1.99	0.08
Fe	0.52	0.010	± 0.019	3.66	0.05
Si	0.25	0.005	± 0.011	4.40	0.02

No. of samples : 70

程度の誤差がある。これは日常分析での両分析方法の誤差, 分析試料の偏析によるカントメーター分析位置の選定の誤差, 共存元素, 鋳造方法による組織上の問題からくる誤差がある。しかしながら工業分析として, 充分実用出来る誤差と考えられ, 分析試料の採取方法, 標準試料と分析試料との関係を充分検討すれば, 更に精度が向上するものと考ええる。

6. 総 括

銅合金, アルミニウム合金へのカントメーターの実用化の目的として, カントメーターの工業分析法について, 諸条件の検討を行い, 分析方法を確立した。

検討結果は, 次の通りである。

(1) 銅合金には, 低圧部の multisource の $360\mu\text{H}$, $10\mu\text{F}$, 3Ω の Oscillating の放電が良好であり, 予備放電時間, 15 秒, 露出時間—約 20 秒の条件で, 標準偏差率—3 % 以下の再現性のある分析が可能である。

(2) アルミニウム合金には, 高圧直流火花の放電で, 予備放電時間—5 秒, 露出時間—約 20 秒の条件を選択して, 含有量に対して, 約 4 % 以下の誤差で分析が可能である。

(3) 放電面の仕上には, 旋盤切削の並仕上でよい。また, 試料の大きさは銅合金— $40 \times 40 \times 15\text{mm}^3$, アルミニウム合金— $75 \times 35 \times 10\text{mm}^3$ であり, 厚さには, 銅合金—10mm 以上, アルミニウム合金—2mm 以上が必要である。

(4) 銅合金には偏析が少ないけれども, アルミニウム合金には偏析が大きい。また共存元素の影響が考えられ, 標準試料の系列を分析試料に合せて, 注意深く製作する必要がある。

更に精度を向上させるには, 各材質毎に共存元素の影響, 冶金履歴の影響, 試料採取方法の諸問題を追試しなければならないが, 工業分析として, 充分, 実用出来る結果を得た。

文 献

- (1) Fredrich, V. Schatz: J. Inst. Metals 80 (1951) 77.
- (2) R. W. Callon, L.P. Chartte: Anal. Chem. 23 (1951) 960.

熱交換器用銅合金管材の腐食形態について (その1)

大 津 武 通

住友軽金属工業株式会社 研究部

技術資料

熱交換器用銅合金管材の腐食形態について (その1)

大 津 武 通*

1. 緒 言

銅及び銅合金は耐食性の優れている点より多くの熱交換器構造材料、とくに管材として広く使われて居るが、一部に於ては使用環境の不適或は材質選択の誤り等により腐食事故の発生をみる場合もある。かゝる腐食事故の多くは使用条件の相違等により個々に経験に基き処理される場合が多く、腐食現象自体の解明が得られない為に適確な解決策な得られないこともある。従って多くの腐食事故例を集め、腐食事故の現状を知り、各々の腐食現象の分類を試みるにより、腐食現象の究明並に耐食材料発展への手掛りとなしたい。以下に述べる腐食事故例は最近拾数年間に著者の経験せるものである。

2. 銅合金熱交換器管の腐食の現状

銅及び銅合金熱交換器管の用途は冷却器管或は加熱器管であり、火力発電、船舶、化学工業及び石油精製工業等広く使用されている。従ってこれら用途に於ける冷却媒質、加熱媒質等は非常に多種類にわたり、簡単に別けて調査が行い難い。然るに海水を冷却水とした火力発電所蒸気原動機の復水器管はその使用量も多く、且調査が容易であり、これを対象として採りあげた調査があるのでこれにより腐食の現状の一端をうかがうことにする。

復水器管の管材質を分類すると第1表の如く、かなり多

第1表 日本全国火力発電所に使用せる復水器管の材質別分類 (昭和28年調査)

材 質	復水器数	設備本数	総数に対する割合
七・三黄銅	5	9,869	1.2
四・六黄銅	5	14,642	1.8
ネパール黄銅	4	18,351	2.3
アルミニウム黄銅 (輸入)	1	3,241	0.4
アルミ黄銅 (国産)	2	11,600	1.4
K. M. C. 合金	1	5,000	0.6
アドミラルティ黄銅	72.7	395,481	48.6
アルブラック	52.4	355,462	43.7

種類の銅合金が使われているが、その過半はアドミラルティ黄銅 (J.I.S. H-3632 復水器用継目無黄銅管 1種—BsTF1) とアルミニウム黄銅系合金アルブラック (J.I.S. H-3632 復水器用継目無黄銅管 2種—BsTF2, 住友軽金属工業株式会社特許製品) であることが判る。又本調査による火力発電所の設備期間別に如何なる復水器管材料が主として使われたかは次の第2表に示す如く、

第2表 日本全国火力発電所の復水器管の期間別設備状況

	大正年間			昭和1~10年間			昭和11~20年間			昭和21~28年間		
	設備本数	比率		設備本数	比率		設備本数	比率		設備本数	比率	
四・六黄銅	1	8.112	7.4	2	2,680	1.0	—	—	—	—	—	—
ネパール黄銅	1	3.043	2.8	3	15,303	5.9	—	—	—	—	—	—
アルミニウム黄銅 (輸入)	—	—	—	—	—	—	3,241	0.9	—	—	—	—
アルミ黄銅 (国産)	—	—	—	1	5,000	1.9	1	6,660	1.8	1	5,690	6.0
K. M. C. 合金	—	—	—	—	—	—	1	5,000	1.4	—	—	—
アドミラルティ黄銅	19	96,073	88.0	28	144,071	55.6	17	119,753	32.4	1	3,157	3.1
アルブラック	—	—	—	15	84,577	32.7	36	209,890	56.8	14	90,995	91.0
混合使用 (アルブラックアドミラルティ黄銅)	—	—	—	2	3,899	1.5	4	24,960	6.8	—	—	—
不 明	1	2,020	1.9	1	3,342	1.3	—	—	—	—	—	—

大正年間にはアドミラルティ黄銅が大半を占めて居り、残りは所謂 $\alpha + \beta$ 組織の黄銅である四・六黄銅とネパール黄銅である。後者は昭和10年以降は全然使用されていない。アドミラルティ黄銅も大正年間の88%から昭和10年迄の56%へ、更に其後10年間では32%へと減少し、遂に最近では殆んど使われてない状況である。このアドミラルティ黄銅に代り、昭和2年に開発し、昭和7年に特許をとったアルブラックは昭和10年迄で33%、つぎの10年間には57%と増加し、最近では91%と我国火力発電所復水器管の殆んど全部を占める様になって来ている。この復水器管材質の変遷は次の第3表にても判る如く、この両者の海水に

第3表 日本全国火力発電所復水器管の材質別漏洩状況

材 質	復水器管		資料不明		調 査 資 料			
	復水器数	設備本数	復水器数	設備本数	復水器数	復水器管数	漏洩管数	漏洩割合
七・三黄銅	5	9,869	4	8,564	1	1,305	12	0.9
四・六黄銅	6	22,754	5	14,642	1	8,112	400	4.1
ネパール黄銅	4	18,351	2	10,008	2	8,343	1,886	22.6
アルミニウム黄銅 (輸入)	1	3,241	1	3,241	—	—	—	—
アルミ黄銅 (国産)	2	11,600	0	0	2	11,600	57	0.5
K. M. C. 合金	1	5,000	0	0	1	5,000	89	1.8
アドミラルティ黄銅	80	462,293	26	155,252	54	331,841	63,830	21.0
アルブラック	50	322,807	10	52,104	40	255,903	805	0.2

に対する耐食性の優劣によるものであり、耐食材料の開発が役立った1例である。本邦に於けるこれらの復水器管の腐食の状況は第3表の腐食漏洩事故の割合を調べた結果から判るが、アルブラックの漏洩比率は僅に0.2%であり、アドミラルティ黄銅は21%となつて居る。これは先の材質変遷が必然性を有して居ることを裏書するものである。然し第3表に於ける漏洩管数に対する個々の腐食原因の記

* 研究部

録が不十分であり、詳細に分類出来兼ねる。従って多くの腐食事故管の調査から推定すると四・六黄銅及びネーバル黄銅等の $\alpha + \beta$ 組織の合金はいずれも脱亜鉛腐食によることが判るが、アドミラルティール黄銅の α 組織の合金も脱亜鉛腐蝕が大半を占め、残りは潰食によると考えられる。又アルブラックでは主として異物沈着に伴う局部潰食による事が推定出来る。尚これらの調査は火力発電所復水器管の現状を示すものと考えて間違いはないが、他の工業に於ける熱交換器管の腐食現状を一般的に示したものは得られてない。

3. 銅合金熱交換器管の腐蝕型態及び実例

復水器管に於ける腐食の現状は前述の如くであり、耐食性の優れた銅及び銅合金にも腐食事故は避けられないので、個々の腐食事故の要因を知り、且腐食現象として説明を必要とする問題点を明らかにする事が必要である。従って最近に於て経験せる腐食事故例より、その腐食形態を把み、便宜上の分類を試み第4表に示す。尚この分類は経

第4表 銅及び銅合金熱交換器管の腐食型式分類
(腐食事故形態よりみた分類)

1. 均一腐食	(1) General Thinning (2) 層状脱亜鉛腐食 (Layer - type Dezincification)
2. 局部腐食	(1) 栓状脱亜鉛腐食 (Plug - type Dezincification) (2) 潰食 (一般的なもの) (Corrosion - Erosion, or Impingement Attack) (3) 局部潰食 (4) 磨食 (砂等固形物に依る) (5) 蒸気衝撃による腐食 (Steam Erosion) (6) 液滴に依る腐食 (Cold Wall Effect) (7) 堆積的に原因する腐食 (Deposit Attack, Scale Corrosion) (8) 振動に依る点食
3. 粒界腐食	(1) 粒界脱亜鉛腐食 (2) 粒界応力腐食
4. 割れを伴う腐食	(1) 腐食疲労割れ (Corrosion Fatigue Crack) (2) 応力腐食割れ (Stress Corrosion Crack)

験に基き分類したものであり、現実の腐食事故に際してその腐食形態より腐食原因の推定を試みる上に役立ち得るものとする。次にこれらの腐食形態に就て、夫々実例を示し、簡単に説明を加える。尚これらの経験的分類による腐食形態が必しも単一腐食現象によるとは限らないが、主体を明らかにする為に敢えて推定に基き断定した場合もある。

3.1 長期間健全に使用された例

多くの銅合金熱交換器管は数拾年の長期にわたり健全に使われるが、その1例として写真1に某発電所に於て約20年間使用されたアルブラック復水器管を示す。この場合の腐食環境としては管内を常温海水が約 2m/sec の流速で通り、管外を減圧蒸気が約 30~40°C で通り管外壁で凝縮する。通常管内面は流動海水によりかなりの腐食が認められるが、本例では僅か肌荒れの如き状況を呈しているに過ぎず、極めて健全である。尚この場合も使用状況下では

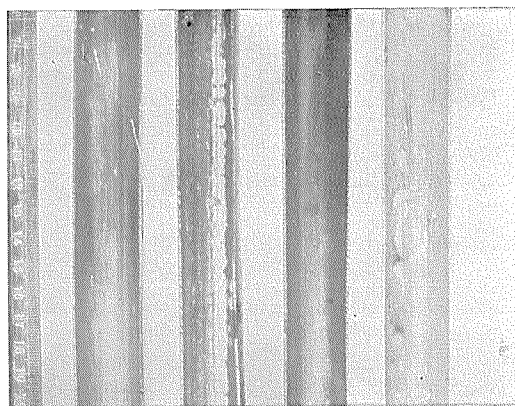


写真 1 長年月健全に使われたアルブラック復水器管の管内面状況

管内表面に茶褐色を呈した管金属成分の腐食化合物と水酸化鉄及び冷却海水側からの沈殿成分とが混った薄い被膜が生じて居り、この被膜が耐食性の主因となると考えられる。

3.2 脱亜鉛腐食

脱亜鉛腐食は銅一亜鉛系合金即ち黄銅に特有の形態であって、合金表面層の溶出につづき多孔質な状態で銅イオンが金属銅として再沈着する腐食現象と解されて居り、古くより多くの研究がある。又全く同型式の腐食として銅一アルミニウム系合金には脱アルミニウム腐食が知られている。脱亜鉛腐食の実例としては長年月海水とか酸性水溶液に接した黄銅製品に多く認められている。

尚本脱亜鉛腐食には形態上の相違が知られており、黄銅製品表面の全面にわたり生ずる層状脱亜鉛腐食と局部的に生ずる栓状脱亜鉛腐食とがよく知られておるが、更に極めて稀れではあるが金属結晶粒界にのみ生ずる粒界脱亜鉛腐食等もある。

層状脱亜鉛腐食の典型例は写真2に示す如き多孔質脱

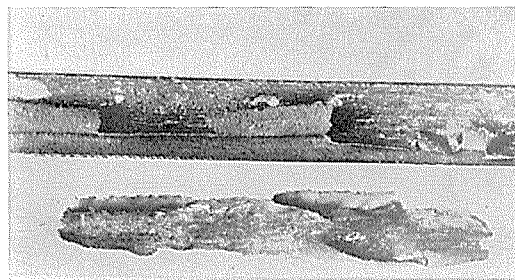


写真 2 アドミラルティール黄銅復水器管の層状脱亜鉛腐食の脱亜鉛層

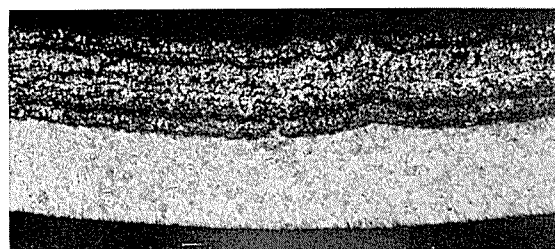


写真 3 層状脱亜鉛層の断面組織 ×20

亜鉛腐食銅層が剥れたもの、剥れないが管肉厚の大半を占めるもの等があり、写真 3 は後者の断面の 1 例である。

これらの例はアドミラルティー黄銅復水器管であって本邦火力発電所に於て使用開始後約30年を経過し、其間には間歇的使用の為に脱亜鉛層も間歇的に発達した為に年輪的な様相を呈している。

栓状脱亜鉛の腐食の典型例は 写真 4 に示す。2 本共約

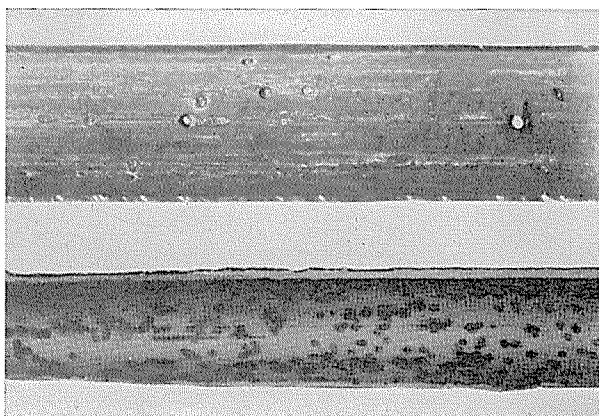


写真 4 アドミラルティー黄銅復水器管の栓状脱亜鉛腐食
(上段：脱亜鉛層が貫通して抜けて孔となつたもの)
(下段：脱亜鉛層は貫通していないもの)

2 本共約 30 年使用したアドミラルティー黄銅復水器管であり、写真の上段は脱亜鉛腐食部がとれて孔となっているが、写真の下段は未だ貫通していない。いずれも局部的に直径 2 mm 前後の点状に脱亜鉛腐食を生じたものである。このような局所的な栓状脱亜鉛腐食層の断面は 写真 5 の如くであり、

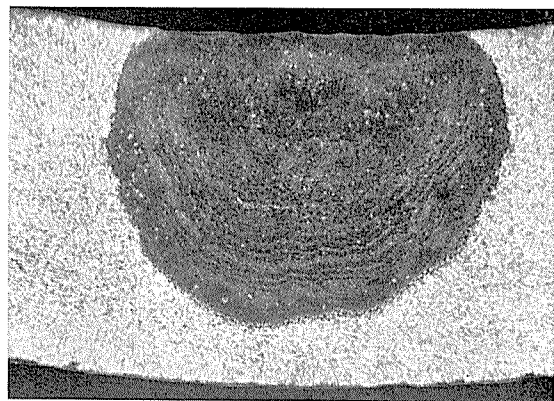


写真 5 栓状脱亜鉛腐食層の断面組織 ×25

この例は特殊アルミニウム黄銅給水加熱器管 (Cu 81.4-Al 4.1-Ni 1.0-Si 0.8-Mn 0.5-Cr 0.1-Fe 0.1-Zn 残部) に生じたものである。尚この場合腐食環境が 200°C 近くのボイラー給水、即ちかなり純度の高い蒸留水である事と共に、化学成分上は亜鉛が約 12% しかないが他の添加成分を亜鉛当量にて換算して合計すると約 46% 程度となり脱亜鉛腐食と共に脱アルミニウム腐食の如き添加成分の溶出も混合して生じたものと考えられる点に於て興味ある実例である。

以上の両形態の脱亜鉛腐食に関しては経験的事実として海水等の中性塩類水溶液の常温腐食環境に於てその腐食進行速度が 0.03~0.08 mm/year の程度であることが知ら

れており、又栓状脱亜鉛腐食は微酸性からアルカリ性迄の腐食環境で生じ、層状脱亜鉛腐食は一般に酸性溶液にて生ずるといわれておる。然し著者の経験からみると、多くの場合、水平取付熱交換器管等では底面側の如く泥土その他の沈殿物層が広く生じ易い部分、即ち溶出せる銅イオンの拡散が全面的に妨げられる部分に層状脱亜鉛腐食が認められるが、管上半面の如く沈殿物層等が全面的に生じ難い部分に栓状脱亜鉛腐食が認められる傾向がある。

次に金属結晶粒界に於ける脱亜鉛腐食の例を 写真 6 及

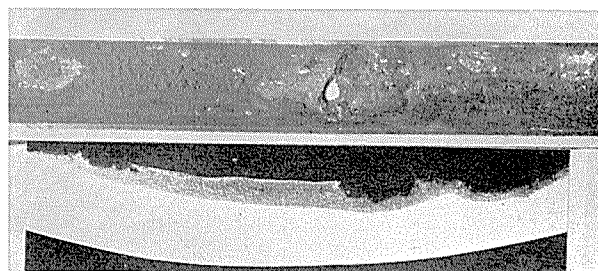


写真 6 粒界脱亜鉛腐食の生じた復水器管
(上段：内面状況スケール附着のまま)
(下段：断面状況×20)

び 写真 7 に示す。管は特殊アルミニウム黄銅復水器管

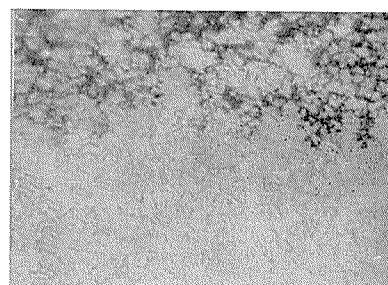


写真 7 粒界脱亜鉛腐食層の組織 ×200
(写真 6 管の断面組織)

(Cu 78.1-Al 2.1-Ni 1.0-Zn 残部) であり、約 20 年使用後の状況であるが結晶粒界のみに脱亜鉛腐食層が認められる。この種粒界脱亜鉛腐食は極めて稀れであり、従来一般には認められてないが、この合金は単一の α 相と認められるもので、かかる結晶粒界のみに脱亜鉛腐食が進行する点は興味ある事実である。

最後に多相合金に於けるこの種腐食例としてアームスブロンズ管板 (Cu 85.2 - Al 11.4 - Fe 3.1 - Ni 0.9 - Mn 0.4 - As 0.02) の選択的な第 2 相の脱アルミニウム腐食状況を 写真 8 に示す。

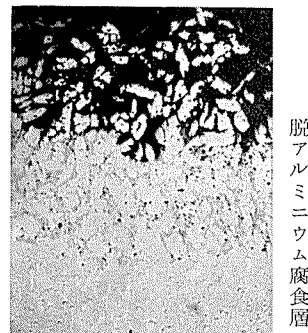


写真 8 第 2 相選択脱アルミニウム腐食
(アームスブロンズ管板)

この種腐食現象に対しては古く G. D. Bengough⁽³⁾ 等により砒素の防止効果が見出され、其後 N. W. Mitchel⁽⁴⁾ によりアンチモンの、又 C. A. Gleason⁽⁵⁾ により磷の防止効果も見出されている。現実にはこれらの研究に従い抑制元素を 0.02~0.06% 程度添加する事により本腐食は防止出来る。然し $\alpha+\beta$ 黄銅等の多相合金に対する防止効果は研究者により異り、0.3% 程度多量に合金せしめると効果がある等と云われているが疑問である。従って脱亜鉛腐食の危険性の予想される場合は抑制元素の入った单相合金の使用により問題なく目的を達し得ると考える。

3-3 潰食

潰食は腐食流体の流速過大と空気泡混入等の特殊条件の存在により著しい乱流が生じた部分に生ずると認められている腐食現象である。潰食にも乱流化が流路断面のせままる処、例えば水室より冷却管へ流れ込む管の入口部等に生ずる所謂 Inlet Attack とか、管の屈曲部に生ずるもの、或は後述の石や貝殻類の管内に詰った極く局部的に生ずるもの等幾分形態を異にするものが知られている。管の局部に生ずる潰食は一応局部潰食と名付けて次に述べることにする。

潰食に於ては馬蹄形の潰食模様が知られているがその代表例として 写真 9 に示すものは耐潰食性に欠けるアドミ

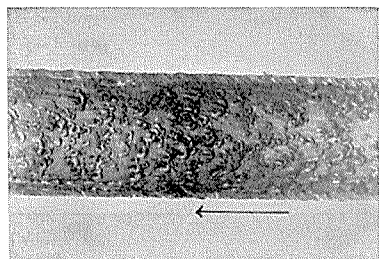


写真 9 潰食の生じたアドミラルティー黄銅復水器管の馬蹄形の潰食模様

ラルティー黄銅復水器管の冷却水入口側の潰食部である。この様な馬蹄形潰食痕は潰食の生じた部分に必ず認められるとは限られてない。例えば 写真 10 はアルブラック復

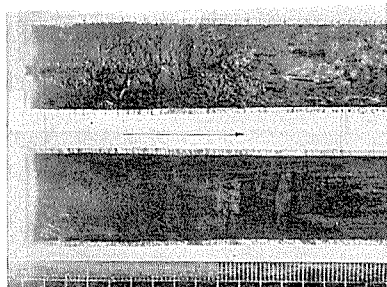


写真 10 Inlet Attack を受けた復水器管
(上：管上半面 下：管下半面)

水器管の入口部に生じた Inlet Attack の例であるが、これは某火力発電所に於て復水器水室構造上特に乱流化が激しく、又冷却水循環ポンプの設計製作上の不良により著しく流速が過大となった為に約 5000 時間使用後に認められ

た潰食である。このような入口部の潰食の特徴として管水平取付け位置よりみて管上半面に潰食の進行が著しく、下平面が概して激しくない事であるが本例も同様である。又 Inlet Attack が生じた管に於ても中央部及び冷却水出口側は概して潰食が認められない。

写真 11 は 写真 10 と同じ復水器に使用せるキュプロニ

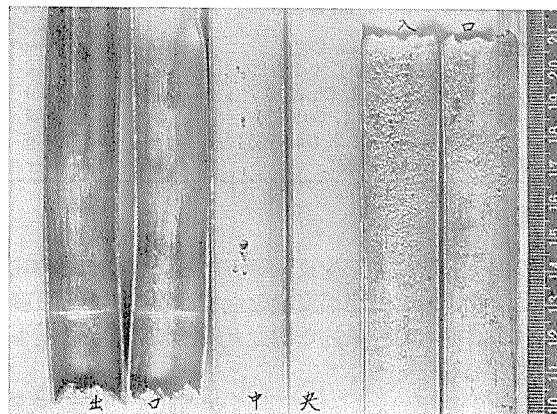


写真 11 20%キュプロニッケル復水器の潰食状況
入口側：Inlet Attack
中央：点蝕型潰食
出口側：健全

ッケル復水器管（Cu 80 - Ni 20）の Inlet Attack の状況であり、入口部の激しい潰食の他に中央部にも局部潰食が認められているが出口側には異常が認められない。又 写真 12 は某貨物船に使用された脱酸銅海水吸込管の屈曲

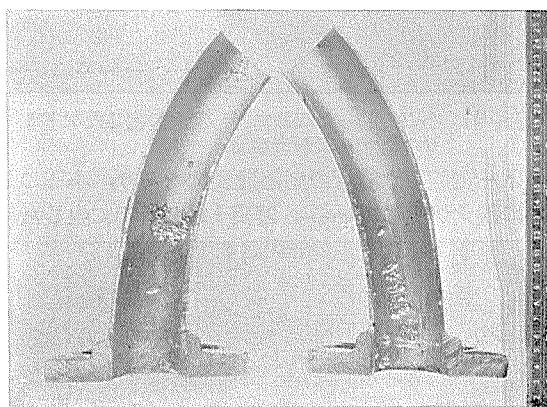


写真 12 海水吸込用銅管の潰食状況

部に生じた潰食の例である。

以上の如き潰食現象は主として設計、製作、使用法或いは管材質選択に際しての僅かな誤謬等により潰食環境があれば極めて短時日に進行するから、その実害は甚しい。然し腐食環境としての乱流化の原因を除けば解決出来るわけであるが、其原因が設計、工作等の不備とか、或いは使用上の制約により必しも簡単に解決し得ない場合も多い。従って本質的な耐潰食性に富む管材の選択使用の必要性がある。実用されている熱交換器用銅合金管材の耐潰食性の比較を試みたものを第 5 表に示す。

第5表 熱交換器用銅及び銅合金管の耐潰食性の比較からみた管内流速 (m/sec)

管 材 料	実用上潰食を生ぜしめる危険性のあらゆる臨界流速 (11)	設計上望ましい臨海流速 (12)
Tough-pitch 銅	2.0	1.0
焼脱酸銅	2.0	1.0
砒素銅 (As 0.3~0.5%)	2.3	1.0
丹銅 (Cu 85, Zn 15%)	—	1.3
アドミラルティー黄銅 (Cu 70, Sn 1, As 0.05, Zn 29%)	3.3	2.0
ネパール黄銅 (Cu 60, Sn 1, Zn 39%)	3.3	—
アルミニウム黄銅 (アルブラック)	4.9	3.0
キュプロニツケル (Ni 10, Fe 1, Cu 89%)	—	2.6
キュプロニツケル (Ni 30, Fe 1, Cu 69%)	4.9	4.9
アルミニウム青銅 (Al 6, As 0.3, Cu 94%)	—	2.6
焼青銅 (Cu 90, Sn 10, P 0.3%)	6.6	—

3.4 局 部 潰 食

前述の如く管内に小石や貝殻等が詰った部分にのみ冷却水流の乱流化を来して局部潰食を生ずる場合がかなり多く認められる。従って一般的な潰食と別けて局部潰食として取扱うことにした。

写真 13 は某発電所に於て使用 1 ヶ月にて生じたアドミ

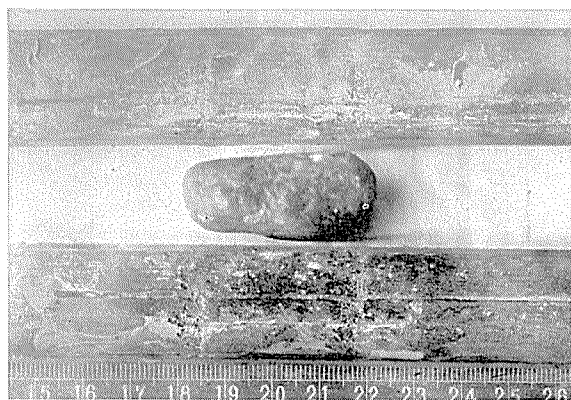


写真 13 小石の詰った部分に局部潰食の生じたアドミラルティー黄銅復水器

ラルティー黄銅復水器管の局部潰食例であり、小石の詰った部分に潰食が生じている。写真 14 は同時に生じた局部

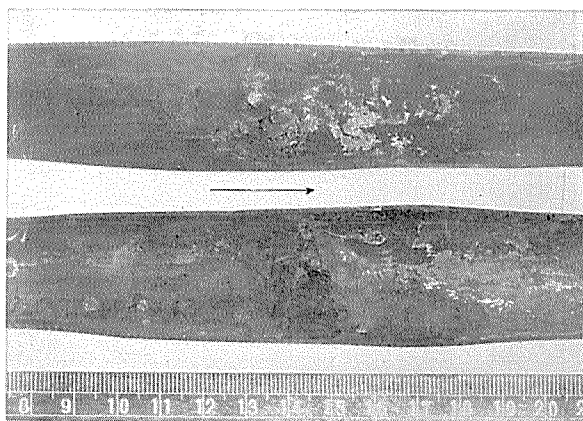


写真 14 局部潰食部に馬蹄形潰食模様を示したアドミラルティー黄銅復水器管

潰食例であるが前に示したと同じ潰食特有の馬蹄形潰食痕が認められており、この種の局所的な腐食が潰食現象によるものであることを示している。尚これらの 2 例は耐潰食性に欠けるアドミラルティー黄銅の場合であるが、写真 15

は耐潰食性の大なるアルミニウム黄銅復水器管 (米国製品)



写真 15 鉄屑の詰った処に局部潰食の生じたアルミニウム黄銅復水器管

の 6 ヶ月使用後に鉄屑の詰った部分にみられた局部潰食例である。更にこれらの局部潰食実例をみると夫々形態を異にしており、詰った異物の形状の相違によると考えられるが、或いは腐食機構にも幾分の相違が考えられるかも知れない。例えば 写真 16 には 1 つの大きな孔とその附近に針

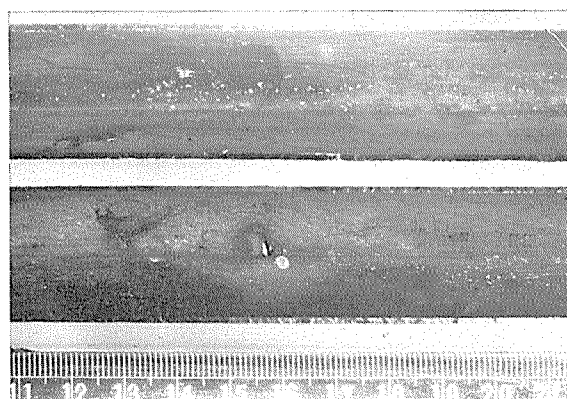


写真 16 点食型の潰食痕 (アルブラック復水器管)

でついた様な小さな孔が多数認められる。写真 17 には鼠のかじった如き形態が認められる。又 写真 18 には円錐形の大きな孔が 1 つ生じている。

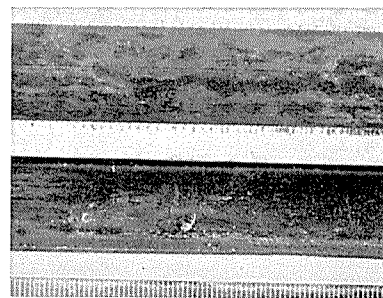


写真 17 鼠のかじった如き形状の局部潰食痕 (アルブラック復水器管)

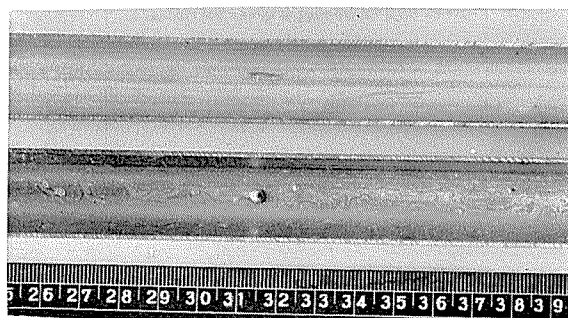


写真 18 球形点食型の潰食痕 (20%キュプロニツケル復水器管)

次に貝殻の詰った部分に生ずる特有の直線状の局部潰食を写真19及び写真21に示す。

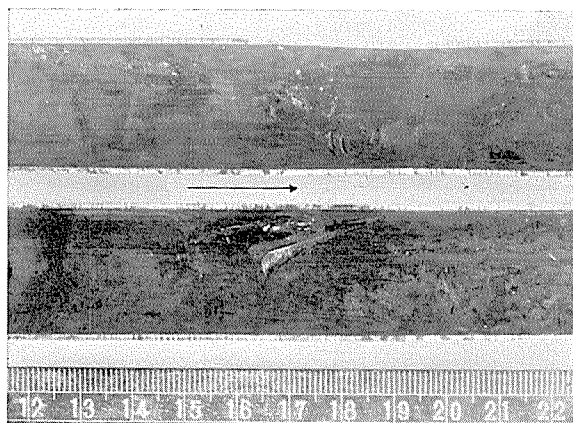


写真 19 直線状の局部潰食痕 (アルブラック復水器管)



写真 20
写真 19 の局部潰食痕に
詰っていた貝殻

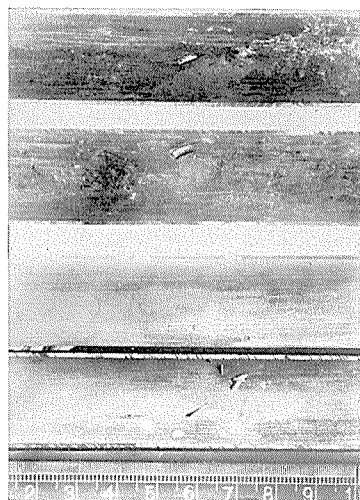


写真 21
直線状の局部潰食痕
(アルブラック復水器管)

写真20は写真19の局部潰食部に詰っていた貝殻である。尚これらの貝殻による直線状局部潰食は貝殻による乱流化により水又は空気泡の直接衝撃作用で生じたと簡単に考える可きか疑問であり、むしろ貝殻の水流衝撃による動揺により管表面保護被膜を繰返し擦り減らし剝離せしめる為に生ずる金属イオン濃淡電池腐食と考えることも出来るがいずれにしても推察に過ぎない。この様な異物充塞は管端入口部に於て激しく、その例を写真22に示し、その一部の局部潰食状況を写真23に示す。

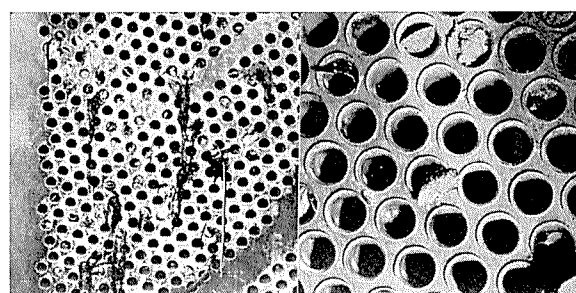


写真 22 復水器管冷却水入口側に詰った貝殻及び海藻類

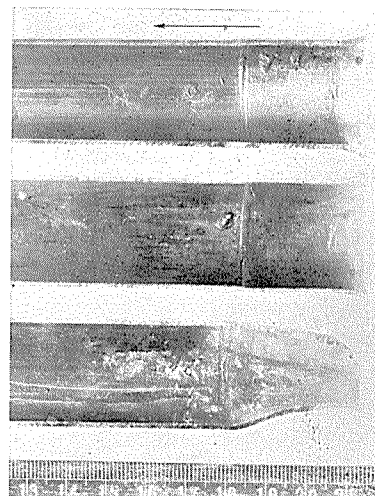


写真 23
冷却水入口部の局部潰食痕
(アルブラック復水器管)

以上の諸例の如く異物の管内充塞は局部潰食の主因子として働き現実の腐食事故の過半を占めている。然し上述の如く夫々の形態により充塞物の推定が出来る場合も多く、充塞異物の除去によりこの種腐食は防止が可能である。従って一般潰食と同じく耐潰食性管材を使用すると共に冷却水の異物除去を或いは管内の定期的掃除にて局部潰食事故は防止が可能となる。

3・5 磨 食

磨食は潰食と類似しているが潰食に於ける空気泡や水流衝撃にかわり砂等の微細な固形物質の管内流入によって一見磨耗の如き作用を伴う腐食現象であり本腐食を仮りに磨食と名付け、写真24にその例を示す。本例は

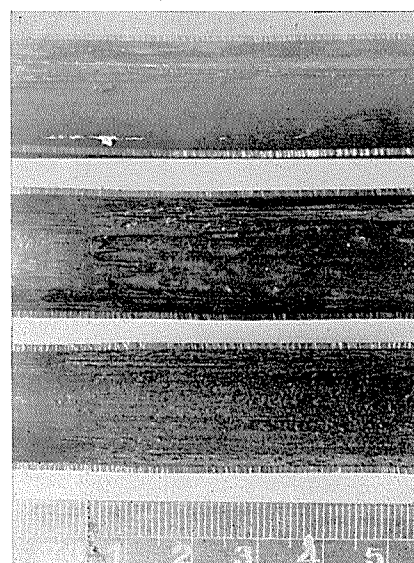


写真 24 砂による磨食を受けたアドミラルティ-黄銅復水器管

アドミラルティー黄銅復水器管であるが冷却水取入口より砂を激しく吸込んだ復水器に使用されていた。この場合の特徴は管の水平取付位置よりみて下半面に限って腐食し、且入口端より 500mm 以内に生じていることである。

復水器管内に於ける流速からみて砂の有するエネルギーはあまり大きいとは考えられないからこの種腐食現象に対して単なる機械的磨耗のみを考える可きか疑問であり、むしろ砂の磨擦による表面保護被膜の繰返し剝離に基因する金属イオン濃淡電池腐食と考えて一般的潰食及び局部潰食と類似現象と考えたい。尚本腐食の経験例は極めて少ないが、冷却水の砂の巻込を避けることが出来難い場合も多く、従って耐潰食材料により防止をはからざるを得ない。

3.6 蒸気衝撃腐蝕

潰食現象と類似せる腐食現象として蒸気の高速の流れによる衝撃作用で腐食する場合があります、写真 25 に示す。本

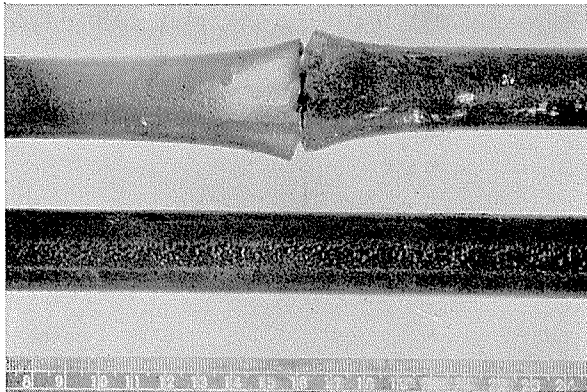


写真 25 Steam Erosion を受けたアドミラルティー黄銅復水器管

例はアドミラルティー黄銅復水器管であり、タービン排気の直接衝撃部に認められたものである。この場合には高速蒸気中にかなり多量の微粒水滴も存在していたと考えられる。

3.7 凝縮液滴による腐食 (Cold Wall Effect)

本腐食例は管外側に蒸気相を有し、管内との熱交換で一部又は全部が凝縮液相となる場合に凝縮液滴との長期間にわたる反復接触により生ずる腐食である。凝縮液相自体が腐食性を有する場合以外に凝縮溶解する微量不純物瓦斯、例えば炭酸瓦斯やアンモニア瓦斯等々の存在は危険である。写真 26 は脱酸銅給水加熱器管の管板取付け部に生じ

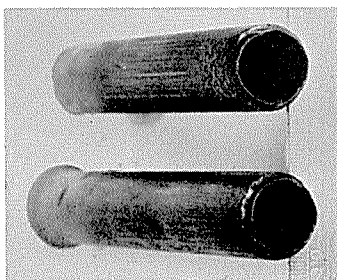


写真 26
Cold Wall Effect
に依り溶けて切断した脱酸銅
管の腐食切断部(給水加熱器)

た腐食例であるが、管板を滴下せる水滴が局部的に激しく腐食し遂には溶けて切断したものである。写真 27 はアド

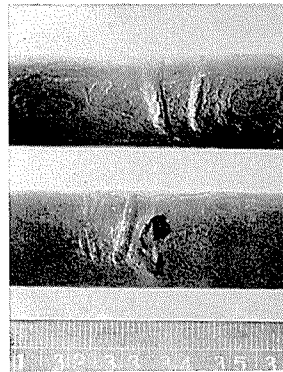


写真 27
Cold Wall Effect に依り支持
板部分で腐食したアドミラル
ティー黄銅復水器管

ミラルティー黄銅復水器管の復水器内支持板と接する部分に生じた例であるが、約15年使用後の状況である。これらの例の如く水平取付管に於ける垂直の溝状腐食を来すのが本腐食の特徴である。又本腐食現象は C. A. Gleason⁽⁶⁾による Cold Wall Effect と称されるものと同一と考える。

3.8 堆積物に原因する腐食 (Deposit Attack)

本節に於ける腐食は3.3節以下の潰食型の腐食、或いは3.2節の脱亜鉛腐食とも異なる腐食現象と考えられ、写真 28 に

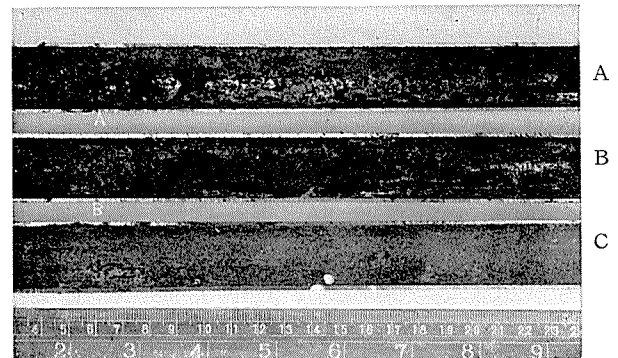


写真 28 Deposit Attack を受けた変圧器油冷却器管
のスケール附着状況
(A, B; アルミニウム黄銅 C 65: 35; 黄銅)

示す如き腐食生成物や泥土等の厚い沈着により液の金属表面への流通が阻害され勝ちな処に生ずる酸素濃淡電池腐食ではないかと考えられているものである。

写真 29 が上述の腐食生成物及び泥土を除いて腐食状況

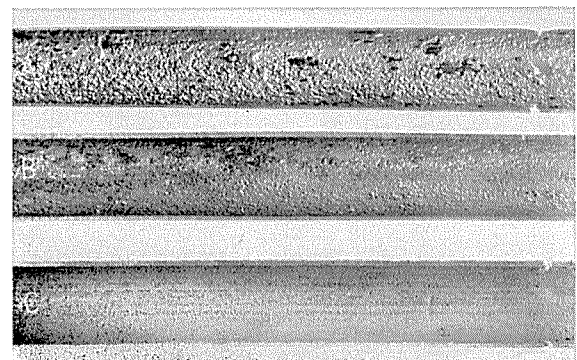


写真 29 写真 28 に示した管の腐食状況

を示したもので広範囲にわたり点食を主とした腐食が生じている。これは約5ヶ年使用せる某火力発電所の変圧器油冷却器管にみられたものであり、管内を流速 1 m/sec 程度の海水が通り、管外を 40~60°C の変圧器油が通っている。このように温度が比較的高く、流速が比較的遅い場合にこの種の侵食が生じ勝ちである。又本例のA及びB管は特殊アルミニウム黄銅 (Cu 81.9 - Al 4.6 - Ni 1.0 - Si 0.7 - Mn 0.4 - Cr 0.2 - As 0.03 - Fe 0.1 - Zn 残部) であり、C管は単純なる黄銅 (Cu 65 - Zn 35) である。一般に耐食性に欠けるC管は概して均一腐食をうけ点食が少いが、アルミニウムを含有し耐食性の大なるA及びB管は点食が多く且つ激しい事が判った。この傾向は保護被膜により耐食性を有する金属材料に点食が生じ易いという一般傾向と同一である。尚管表面スケールの概略成分は Cu 52.6 - Zn 7.4 - Al 2.4 - Si 0.4 - Mg 0.2 - Ca 0.2 - Cl₂ 6.3% である。

本形態の腐食に対して英国の研究者は有機微生物 (バクテリア) 等の作用が加わっていると述べている。尚 Deposit Attack なる語源は G. D. Bengough and R. May⁽³⁾ によると泥土、砂等の種々の多孔質沈着物下に酸素濃淡電池を生じ局部的に腐食生成物でおゝわれる種類の腐食を称している。其後英国では U. R. Evans⁽⁸⁾ や P. T. Gilbert⁽⁹⁾ により、更に魚貝類や水母等の沈着死滅部に生ずる腐食及びその分解有機の作用等も、更には油の附着部の腐食等をも含める様に解している。又米国の C. A. Gleason⁽⁶⁾ によると前 3.4 節に示した局部潰食をも含めている。然し H. L. Burghoff⁽¹⁰⁾ によると泥土、木片、貝殻破片、透過性スケール、銹及び腐食生成物の堆積等が溶解酸素の金属表面への拡散の妨害となり酸素濃淡電池を生ずる腐食と解しており、G. D. Bengough 等の考えと一致しているので著者もこの考えに従った。このように Deposit Attack の意味するところは研究者により表現が異なるが、酸素濃淡電池作用による点蝕的腐食現象という点では C. A. Gleason⁽⁶⁾ を除き一致している。本腐食現象は銅合金にとってはかなり重大な問題ではあるが、腐食速度は潰食に比し遅く、実際には沈着物を防ぎ、又は沈着物を除く為の清掃等の防禦方法があるのであまり注目はあびてない。

(以下次号)

文 献

- (1) 住友金属工業株式会社より昭和28年、全国九電力会社に依頼して調査せるもの。
- (2) W. Lynes: Proc. of A. S. T. M., **41** (1941) 859.
J. H. Hollomon & J. Wulff: Trans. of A. I. M. E., **147** (1942) 183
- (3) G. D. Bengough & R. May: J. of the Inst. Metals, **32** (1924) 81.
- (4) N. W. Mitchell: Oil and Gas Journal, July **27** (1939) 87.
- (5) C. A. Gleason: Power Plant Engineering, April (1940) 96.

- (6) C. A. Gleason, H. H. Uhlig: Corrosion Handbook, (1948) 554.
- (7) T. H. Rogers: J. of the Inst. Metals **75**, (1949) 19.
- (8) U. R. Evans: Metallic Corrosion, Passivity and Protection, (1948) 378.
- (9) P. T. Gilbert, A. Butts: Copper, (1954) 386.
- (10) H. L. Burghoff: A. S. M. Corrosion of Metals, (1946) 106.
- (11) W. McLaughlin: Met. Ind., **79** (1951) 202.
- (12) C. L. Bulow: Marine Eng., Sept. (1955) 59.