

P

114

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## 各種板材の再絞り性について

吉井康一

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 各種板材の再絞り性について

吉井 康一\*

## Experimental Study on Redrawability of Sheet Metals

by Koichi Yoshii

In this paper the investigation into redrawability of sheet metals is presented. The experiments were carried out using sheets formed iron, Al-killed steel, 2S-O, 2S1/2H, 52S-O, 56S-O, Cu-O and Cu1/2H. The results were discussed mostly for the purpose of finding out some fundamental principles about general redrawability.

- (1) Decreases in work-hardening co-efficient  $n$  of the material formed are closely related to the rise of its redrawability. Therefore, the formability of sheet metal in case of plain-draw and redraw forming seems to have a tendency that the larger the work-hardening co-efficient  $n$  is, the smaller the drawing ratio is on the limit of forming.
- (2) There are the shape-effect of the punch on the limit of redrawing as in plain-drawing. Namely, for forming material that has larger  $n$ , round bottomed punch draws better drawability. On the other hand, for material that has smaller  $n$ , as drawn by flat bottomed shell, redrawability rises without the influence of the punch shape used in redrawing.
- (3) For the purpose of considering "general formability," it is better to have a general idea of "the course of drawing-bulging combined forming" and to let it correspond with its formability.

### 1. はじめに

再絞り (redrawing) は比較的深い容器形状物の成形に有力な手段である。再絞りでは、被加工材料に前段の加工の影響が残り、再絞りの機構は平板絞り (plain drawing)<sup>1)</sup> と多少異なることが知られている。

金属薄板材料を合理的に成形するには、その材料のプレス成形性を正しく認識しておくことが必要である。プレス成形の実際作業では、非常に簡単な形状の製品以外は、ほとんどの場合、材料は複数回の成形工程を通らねばならない。この際の材料の結果的な成形性は、各成形工程によるおののの成形性の相加的あるいは相乗的な値となる。したがって、平板絞り性などの一次成形性と同様に、再絞り性などの二次成形性の認識は重要である。たとえば、再絞り工程を含む一連の成形作業に対する材料の適応性の判断には、材料の再絞り性も考慮しなくては十分とはいえない。

ところで、今日、材料のプレス成形性の判断には、エリクセン試験、コニカルカップ試験、あるいは各種の深絞り試験などの模型的成形性試験による場合が多い。これらはいずれも材料の平面性、あるいは均一性を前提とした一次成形性試験であり、一般に、材料の二次成形性に関する考慮が十分にはらわれているとはいいがたい。また、再絞りは機構的に平板絞りとは異なり、したがって材料の再絞り

性は平板絞り性（深絞り性）とは区別して考えねばならないものであろう。事実、I. Norizin<sup>2)</sup> は、数種の実用的材料を扱った実験により、材料の平板絞り性と再絞り性の優劣順位が著しく異なったことを報告している。

ここでは、実験室的な模型成形を行い、金属薄板材料の一般的な再絞り性を考察の対象とした。再絞り性に影響を与える二、三の因子に関する検討、および再絞り性判断に利用できるような、原則的な事実の究明に努めた。

### 2. 実 験

#### 2・1 材 料

実験に使用した材料は実際作業でよく用いられるもので、引張り試験により求められる加工硬化係数  $n$  が、0~0.5 の間でかたよりが少なく一様に分布しているような 8 種を選んだ。鉄系として純鉄およびアルミキルド軟鋼、アルミニウム系として、軟質と半硬質のアルミニウム (2S)、軟質の耐食アルミニウム合金一種 (52S) および同二種 (56S)、銅系として軟質と半硬質の普通銅、以上の 8 種の材料である。アルミニウム半硬質材は焼ナマシ調質によるもの、銅の半硬質材は圧延調質によるものである。すべて市販に供されているもので、ミル仕上ヶ面をもつ鉄系の材料以外は、すべて鏡面仕上ヶ面を持っている。

Table 1 に各材料の諸性質を示した。耐力、引張り強

\* 研究部

Table 1 Summary of mechanical properties for materials used.

Base	Materials	Sheet thickness, mm	Proof stress, $\sigma_{0.2}$ kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, $\sigma_B$ kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, δ %	Vicker's hardness, Hv(5kg)	Flow curve $\sigma = C \varepsilon^n$	
							Ckg/mm <sup>2</sup>	n
Fe	Pure iron	1.0	26.3	32.0	41	103	53.0	0.11
	Al-killed steel	0.9	15.7	30.8	50	91.3	54.2	0.23
Al	2S-O	1.0	3.2	9.4	40	22.9	17.0	0.27
	2S-1/2H	1.0	13.2	13.7	17	41.0	20.0	0.06
	52S-O	1.0	10.4	20.9	25	56.8	49.6	0.36
	56S-O	1.0	15.9	30.2	27	77.5	72.0	0.38
Cu	Cu-O	1.0	5.0	23.8	53	49.2	54.0	0.46
	Cu-1/2H	1.0	24.4	27.6	20	94.8	37.5	0.11

サおよび伸ビはJIS 5号試験片による値である。それぞれ、圧延方向に平行、直角、45°方向に各3本ずつ計9本の試験片による値の平均値を示してある。塑性曲線のベキ乗式近似係数、Cならびにnは、幅10mm、平行部長さ120mmの圧延方向に平行な試片により求めた。実測値を  $\sigma = C\varepsilon^n$  ( $\sigma$ : 真応力,  $\varepsilon$ : 対数ヒズミ) の曲線で近似するには、実測値の比較的変形量の多い範囲 ( $\varepsilon$  の大きい範囲) で行っている。したがって、Table 1に示したCやnの値は、塑性曲線を全体的に近似する値としては不適当な場合もありうる。

## 2・2 装置および条件

成形はすべて Erichsen 社製の薄板試験機により行った。したがって、初回絞りは平面ダイスによる定圧シワ押エ型により、再絞りは順方向再絞り型により行った。初回絞りにおける絞り比は、ポンチ直径を一定とし素板直径を変化させることにより、また再絞り比は被加工容器の直径を一定としポンチならびにダイスの直径を変化させることにより、それぞれ変化させた。

各種材料に対する一連の実験は、初回絞りにおいては平底ポンチならびに球底に近い形状の準球底ポンチによる2種の成形と、再絞りにおいては平底ポンチならびに球底ポンチによる2種の成形を行い、その組合せの4種の成形からなっている。Fig. 1ならびにTable 2に成形工具の形状寸法を示す。再絞りのシワ押エ工具の角部輪カク半径は、初回絞りのポンチの角半径と等しい。

再絞りに使用したダイスは平面ダイスなので、材料の面

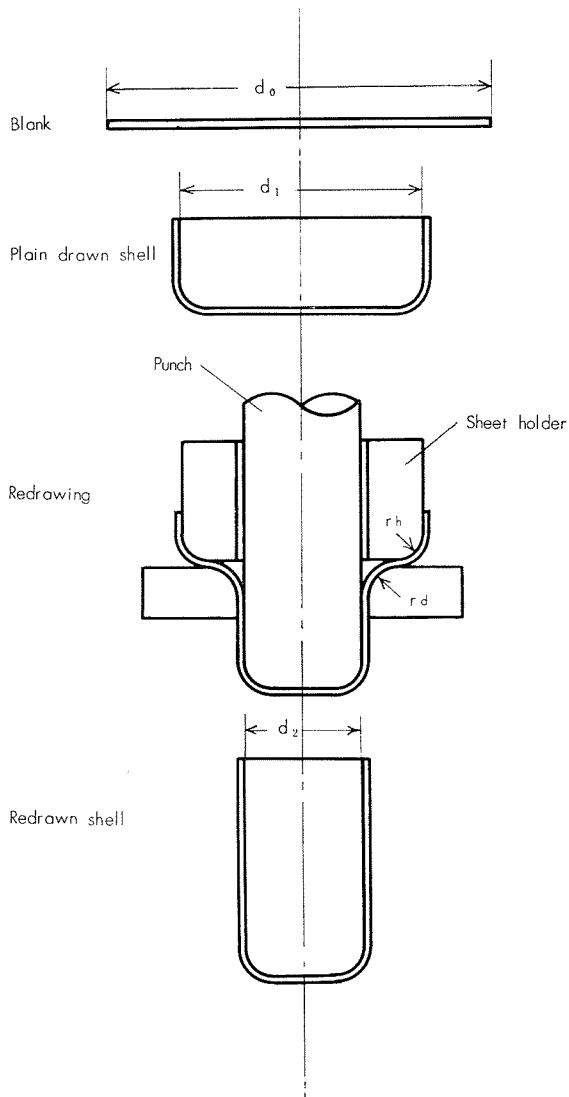


Fig. 1 Schematic diagram of redrawing.

Table 2 Dimensions of the toolings used.

(i) Plain drawing tools (2 pairs)

Punch	Dia, mm	33.0	33.0
	Profile radius, mm	4.0	12.0
Die	Dia, mm	35.0	
	Profile radius, mm	3.0	

(ii) Redrawing tools (16 pairs)

Punch	Dia, mm	26.0	25.0	24.0	23.0	22.0	21.0	20.0	19.0
	Profile radius, mm	5.0 and hemispherical shape.							
Die	Dia, mm	28.4	27.4	26.4	25.4	24.4	23.4	22.4	21.4
	Profile radius, mm	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5

内塑性異方性が著しく、再絞り比が大きい場合、ダイス肩半径が小さすぎると成形途中で円周方向の座屈がその材料の再絞り限界となってしまう場合があった。この現象を防止するため、Table 2に示すように、再絞り比の大きなダイスほどダイス肩半径を大きくしてある。この点に、この実験の一般性を損なう危険性があるので、実験結果の検討にはダイス肩半径部の影響にとくに留意した。

シワ押エ力は、初回絞りでは各材料に対してそれぞれ Table 3 の値を適用した。再絞りではすべての場合、成形条件を安定させるために、100kg を加えた。いずれの場合も、シワの発生が直接的に成形限界を規制することはなかった。潤滑剤としては、比較的動作が安定していると思われる市販の水溶性乳化油\* を用い、すべての場合素板の両面に塗布した。

初回絞りのための素板は、直径で 0.5mm 間隔（絞り比で 0.015 間隔）で用意した。再絞り比は Table 2 の工具寸法が示すように、1.279~1.737 の間の 8 段階である。ここでは、成形し得た最大の絞り比をもって成形限界を表示した。したがって、この実験では各材料の成形限界の検定精度は、平板絞り比で 0.015、再絞り比で 0.07、総絞り比で 0.09 程度である。

Table 3 Sheet holder force for plain drawing.

Materials	Fe	Al-killed steel	2S-O	2S- $\frac{1}{2}$ H	52S O	56S-O	Cu-O	Cu- $\frac{1}{2}$ H
Sheet holder force, kg	800	800	200	300	400	400	600	600

### 2・3 限界再絞り比の定義

ここでは、慣用に従って、初回絞り比（深絞り比・平板絞り比）、再絞り比および総絞り比は以下の値を称する。

$$\text{初回絞り比 } \zeta_{p^{-1}} = d_0/d_1$$

$$\text{再絞り比 } \zeta_{r^{-1}} = d_1/d_2$$

$$\text{総絞り比 } \zeta_{t^{-1}} = d_0/d_2 = \zeta_{p^{-1}} \cdot \zeta_{r^{-1}} \dots \dots (1)$$

ここで、 $d_0$  は素板直径、 $d_1$  は初回絞りポンチ直径、 $d_2$  は再絞りポンチ直径である。使用するポンチ形状は添字記号で表わして、平底ポンチ使用は F、球底あるいは準球底ポンチを使用した場合は R とする。総絞り比、再絞り比の場合は初回絞りと、再絞りのポンチ形状を列記する。さらに、限界絞り比には  $lim$  を付する。

一般に材料の深絞り性は、限界深絞り比 ( $\zeta_{p lim}^{-1}$ ) で認識され、これらは相対的な材料の特性値として用いられる。再絞り性に關しても、再絞り性を材料の特性値として正しく簡単に認識する方法がないものであろうか。再絞り性は初回絞りの影響が著しいので、再絞り性を表示するには、初回絞り比に対応した再絞り限界曲線を描き、二次元的に表示する場合が従来多かった。各種の材料の再絞り性を比較、検討する場合、この方法ではいさか繁雑になり、また実用上不便でもある。そこで、材料の再絞り性を一般的に表示する一つの方法をここでは用いた。すなわち、一般の深絞り性は最も深く絞りうる状態をもって表現するものであるから、その考え方から、再絞りをえた 2 工程での材料の絞り性は、そのとき最も深く絞り得た状態をもって表現すればよいであろう。したがって、2 工程で容器に成形しうる最大の総絞り比をもって限界総絞り比  $\zeta_{t^{-1} lim}$  とし、これでこの 2 工程での成形性を表現する。さらに、初回絞り、再絞り、総絞りの限界値間にも、(1)式が成り立つことは便利なことが多いから、限界再絞り

比  $\zeta_{r^{-1} lim}$  とは、

$$\zeta_{r lim}^{-1} = \zeta_{t lim}^{-1} / \zeta_{p lim}^{-1}$$

として定義した値を用いる。実際の再絞り作業で、最も重要な材料の特性値は、材料の全体的な成形性を表わす限界総絞り比であり、成形性を平板絞り性と再絞り性とに分離して認識するためには、最大の限界総絞り比の点が最も合理的と考えたからである。

ここで定義された限界再絞り比は、平板絞りの限界点付近で総絞り比が最大になるような場合に、材料の持性値として一般的な概念とよく一致して、再絞り性の認識を容易にする。<sup>1)</sup> Chung らは、一般に最大の限界総絞り比は初回絞りの限界点付近で得られ、総絞り比を向上させることを目的として、初回絞り比を下げるとは無意味であることを原則的な事実として指摘している。例外的に限界総絞り比の最大値が初回絞りの限界点より低い絞り比の所で現われる場合がある。しかし、この場合も、上記の限界再絞り比で再絞り性を表現することは、概念的に矛盾ではなく、全般的的な絞り性の正しい認識を得るのに役立つものであろう。

### 2・4 実験結果

初回絞りおよび再絞りの成形限界における破断の発生はほとんどの場合、ポンチ頭部の接触部分で見られたが、56S-O 材の場合だけ再絞りの容器周縁、あるいは再絞り行程中のダイス肩半径部の接触部で材料が破断することがあった。しかし、この破断が発生したものの容器底部に明確な、くびれが認められることなどから、容器底部での一般的な破断と時を同じくして、この破断が発生することが考えられたので、とくに区別することなく、他の破断状態と同様なものとして扱っている。

実験の結果を初回絞り比と総絞り比とを両軸にとった図で整理すると、Fig. 2 のようになる。Fig. 2 に例を示すように、材料・ポンチ形状により初回絞り比に対応するそれぞれの総絞り比の変化の傾向は、大別して I, II, III 型の 3 種になる。I 型はアルミキルド軟鋼材のように初回絞り比

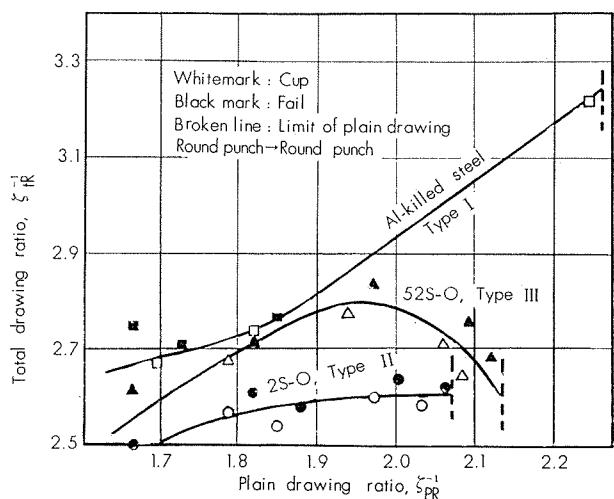


Fig. 2 Plain drawing ratio and limit of total drawing ratio. (experimental case)

\* Johnson's Wax No. 150

が大きくなるほど総絞り限界が向上するもの、Ⅱ型は2S-O材のように総絞り限界が変化しないもの、Ⅲ型は52S-O材のように、ある初回絞り比のときに総絞り限界の極大値があるものである。Table 4に各材料の総絞り限界の形式をそれぞれ分類して示した。

この実験で求めた各種の限界絞り比をTable 5に示す。

Table 4 Type of limit of total drawing ratio.  
(Cf. Fig. 2)

Punch shape	Fe	Al-killed steel	2S-O	2S- $\frac{1}{2}$ H	52S-O	56S-O	Cu-O	Cu- $\frac{1}{2}$ H
Plain drawing								
Flat	Flat	I	I	III	I	II	III	II
	Round	I	I	II	I	II	III	I
Round	Flat	I	I	II	II	III	III	II
	Round	II	I	II	II	III	III	I

### 3. 考察

#### 3.1 一般的考察

ここでは実験結果の検討・考察の基準とするために、再絞り性に関する簡単な解析を行っておく。あつかう材料は、一軸応力下の塑性的な挙動が、まったく  $\sigma = C\varepsilon^n$  曲線にあてはまるような、理想的なものと考え、材種は係数Cとnにより認別されるものとする。最大せん断応力説に基づく平板絞りの解析法を、Fig. 1のような軸対称形状の順方向再絞り<sup>3)</sup>に適用する。再絞りにおける絞り込み力は、円周方向の縮み変形に要する力と、曲げ変形に要する力との和としてあつかった。また、定性的な解析を行うことを目的とするので、工具と被加工材料間の摩擦はすべて無視した。曲げおよび曲げモドシに要する力の推定は、仕事量より求めるChungの式によった。ダイス口における、いわゆる再絞り応力  $\sigma_d$  は(2)式になる。

$$\sigma_d = \bar{\sigma} \left( \frac{t}{2} \left( \frac{1}{r_d} + \frac{1}{r_h} \right) - \bar{\sigma} \ln \zeta_r \right) \quad (2)$$

$\bar{\sigma}$  : 平均変形抵抗

一般の再絞りにおいては最大再絞り力は成形行程の最終に近い時間に現われる。そこで、再絞り限界における最大再絞り応力  $\sigma_{dmax}$  を求めるために当たって、(2)式の平均変形抵抗  $\bar{\sigma}$  を、第1近似として、再絞り前の容器周縁部の材料

の変形抵抗と等しいとおける。初回絞りにおいて成形品にシワ押サエの影響がなくアイアニングもないものとすれば、容器周縁部は円周方向の単軸圧縮変形状態と考えられる。

$$\bar{\sigma} = -\ln \zeta_p \quad (3)$$

で、仮定により、

$$\bar{\sigma} = C \bar{\varepsilon}^n \quad (4)$$

である。 $\bar{\varepsilon}$  は相当ヒズミである。板厚  $t$  は、同じく容器周縁部のものとし、 $t_0 \zeta_p^{-1/2}$  に等しいとする。

一方、再絞り限界における破断は、絞り込み応力が材料の引張り強さ  $\sigma_B$  と等しくなったときに発生するすれば(5)式が再絞り限界の条件となる。

$$\sigma_d = \sigma_B = C(n/e)^n \quad (5)$$

以上の諸条件と(2)式により種々な条件による限界再絞り率  $\zeta_{rlim}$  を求めることができる。この解析には多くの仮想化があるが、類似の馬場の解析結果などから見て定性的な判断には大きなやまではないと考えた。

実際的な諸係数の範囲での計算の結果をFig. 3, Fig. 4に示す。計算の便宜上工具の輪カク半径  $r_d$ ,  $r_h$  はその相半径  $R$  ( $R = r_d r_h / (r_h + r_d)$ ) で代表させた。Fig. 3は初回絞り比の再絞り性、総絞り性への影響を示すが、前節で触れたように、限界再絞り比と初回絞り比は反比例であるが、限界総絞り比と初回絞り比は比例的である。初回絞り比の変化の影響の程度は、再絞り限界に対して加工硬化係数が小さいほど大きい。

したがって、総絞り性に対しては加工硬化係数が大きいほど大きい影響がある。また、両成形性に対して加工硬化係数が大きいほど工具角輪カク半径の影響は大きい。

Table 4で、加工硬化係数の大きな材料にⅢ型が出現した一つの原因であろう。

Fig. 4は再絞り性の加工硬化係数への依存性を示す。初回絞り比がある程度大きいと、加工硬化係数が小さいほど再絞り性は良く、初回絞り比の小さい所では逆になる可能性が見える。

#### 3.2 再絞り容器の板厚分布

再絞り性に及ぼす再絞り機構の詳細は一般的に論ずるには複雑すぎるが、ここでは、再絞り容器の板厚方向ヒズミ分布を観察してその機構の特異性の一面に触れて見る。

Table 5 Test results of several drawings.

Materials		2S- $\frac{1}{2}$ H	Cu- $\frac{1}{2}$ H	Fe	Al-killed steel	2S-O	52S-O	56S-O	Cu-O
Punch shape	Flat	2.15	2.09	2.06	2.15	2.00	2.06	2.09	2.15
	Round	2.03	2.09	2.15	2.24	2.06	2.12	2.18	2.24
Limit of redrawing ratio	Flat	1.57	1.36	1.30	1.36	1.22	1.32	1.29	1.13
	Round	1.57	1.39	1.37	1.44	1.26	1.32	1.34	1.25
	Flat	1.50	1.30	1.24	1.32	1.22	1.28	1.24	1.16
	Round	1.50	1.33	1.33	1.44	1.26	1.31	1.28	1.23
Limit of total drawing ratio	Flat	3.38	2.83	2.68	2.92	2.44	2.72	2.71	2.44
	Round	3.38	2.91	2.83	3.09	2.52	2.72	2.79	2.68
	Flat	3.05	2.72	2.66	2.96	2.52	2.72	2.71	2.60
	Round	3.05	2.78	2.87	3.22	2.60	2.78	2.79	2.76

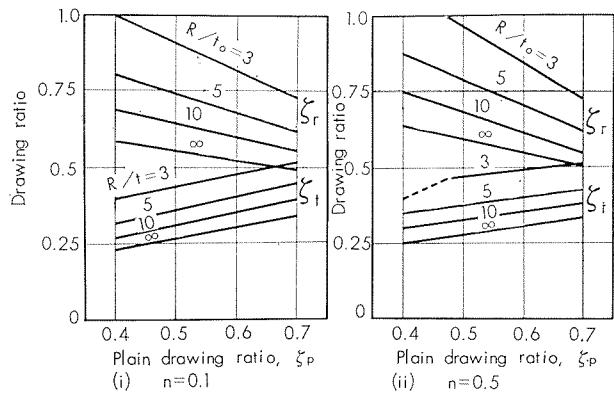


Fig. 3 Results of calculating I.

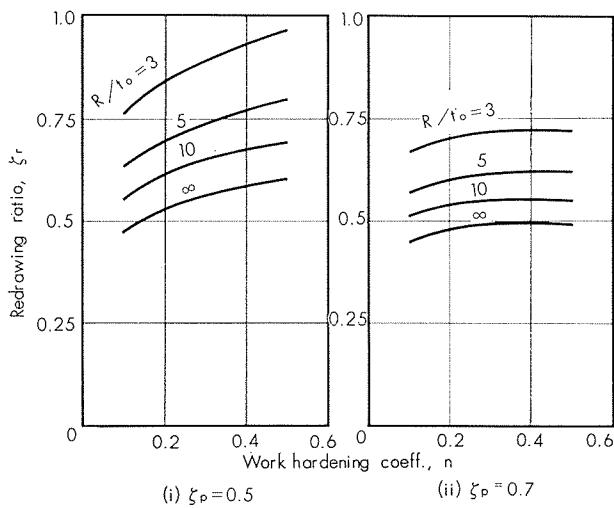


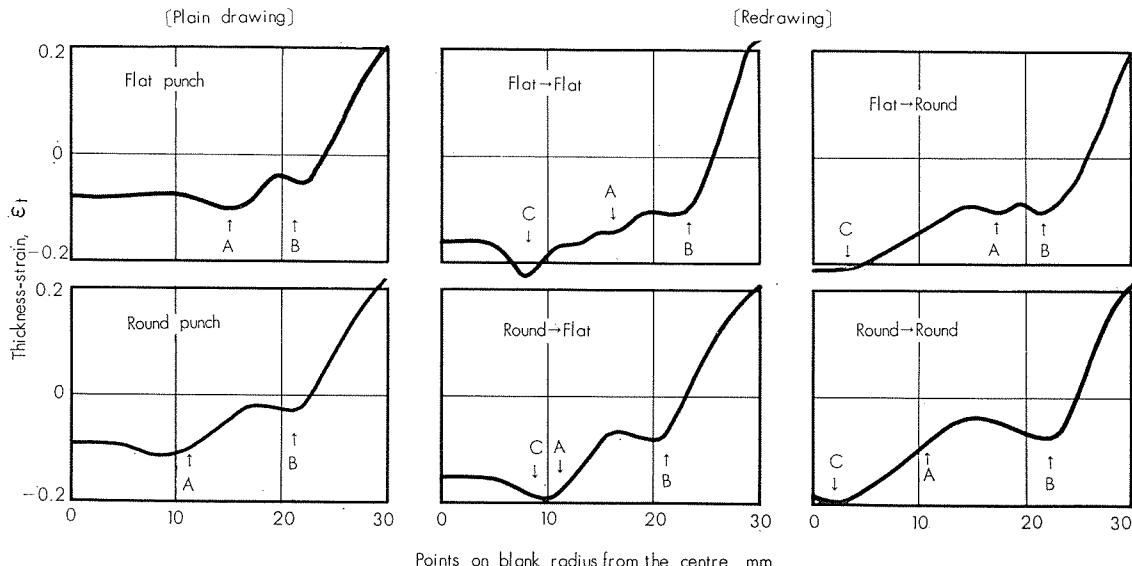
Fig. 4 Results of calculating II.

Fig. 5 ~Fig. 7 は初回絞り、および再絞り容器の板厚方向ヒズミ分布の実測例である。

Cu-O 材については、ヒズミ分布曲線が他に比べて非常になめらかである。局部的なヒズミ集中は見られない。特に準球底一球底ポンチ使用の再絞り容器のヒズミ分布曲線がなめらかであるが、初回絞りに準球底ポンチを使用すると、再絞りの際の最小板厚発生位置が再絞りの際のそれと一致している。この状態では再絞り性は前段の平板絞りの影響が大きいものとなろう。Table 4 に示した限界総絞り比の形状がⅢ型のものは、前節で述べたダイス肩半径の影響のほかに、この効果が働いていることも考えられる。他の材料の場合に比べて、ポンチ形状の差異が板厚ヒズミ分布の形に大きく現われていないのが特徴といえる。

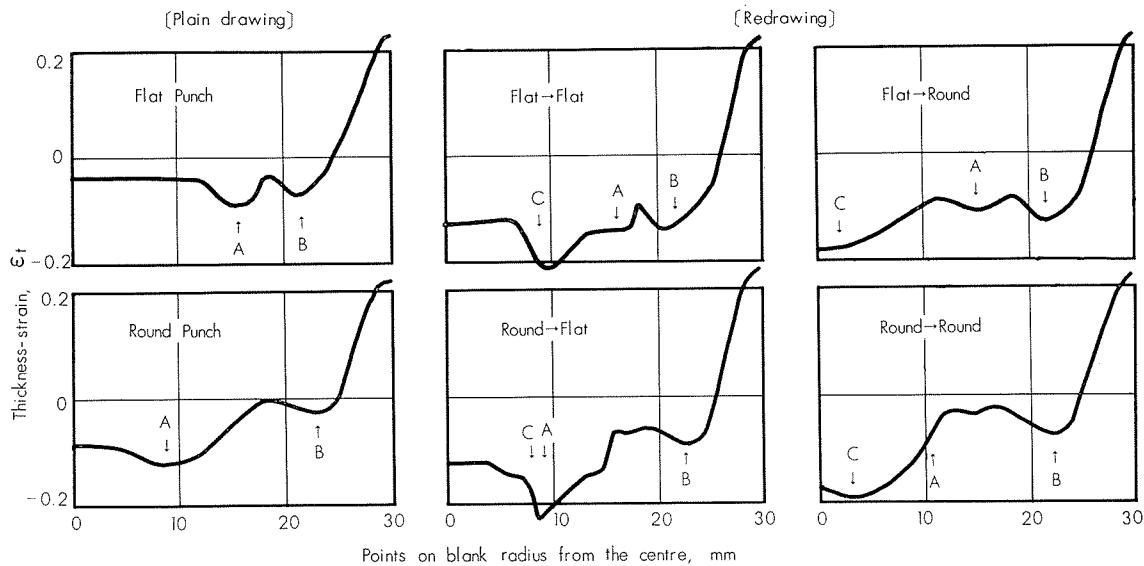
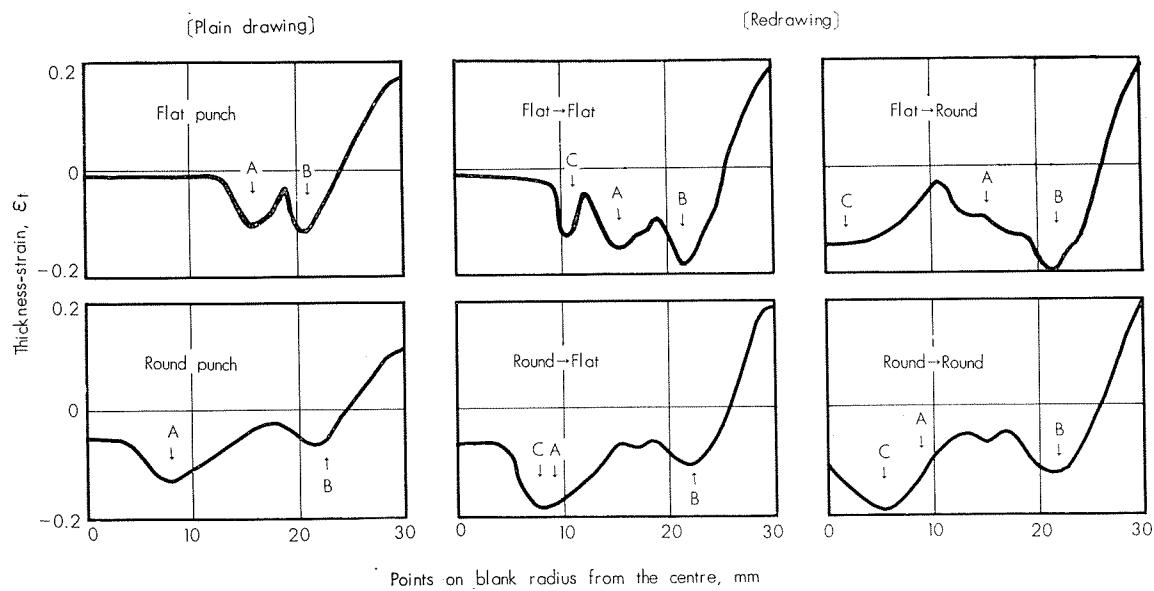
2S-O 材は、初回絞り容器でダイス肩部での曲げによる板厚減少部が、平底ポンチ使用の場合にやや局所化している。再絞り容器では、この板厚減少部が発達することがわかる。曲げモードのためであろう。初回絞り容器の平底部は相当変形しているので、硬化材の場合と同じように、再絞りのさいにポンチ頭部での板厚減少がやや局所化している。準球底容器の再絞りでは、ダイス肩部の板厚減少部は局所化しない。しかし、再絞りポンチと前段のポンチの角部による板厚減少部が一致して異常に発達することがあり、このため再絞り性が劣化することがあろう。

2S-1/2H 材は、ほかのものと比べて板厚の差異が局所化するのが特徴である。平底容器の底部はほとんど加工されず、再絞りの際のポンチ角部での板厚減少部は、ほとんど初回絞りのそれと別個に発達している。初回絞りのダイス肩部での板厚減少部は、再絞りにより異常に発達する。こ



mark A : Necking by punch radius as plain drawing.  
" B : Necking by die radius as plain drawing.  
" C : Necking by punch radius as redrawing  
(to be used for Fig. 6, 7).

Fig. 5 Thickness-strain distribution of drawn shell,  
Cu-O. ( $\xi_p=0.5$ ,  $\xi_r=0.79$ )

Fig. 6 Thickness-strain distribution of drawn shell, 2S-O. ( $\zeta_p=0.5$ ,  $\zeta_r=0.79$ )Fig. 7 Thickness-strain distribution of drawn shell, 2S-1/2H. ( $\zeta_p=0.5$ ,  $\zeta_r=0.79$ )

の、いわゆるネッキングは再絞り容器側壁にはっきり残るが、破断はすべてポンチ角部で発生した。準球底容器の再絞り品は、ヒズミの局所化がいくぶん緩和されているが、この場合も初回絞り再絞りでの最小板厚部が一致している。また、初回絞りポンチ形状が、再絞り容器に現われるダイス肩部でのネッキングに影響を与えていたことが分った。

以上の3材料の傾向は、加工硬化係数の大・中・小材料の代表的なものと考えてよく、他の材料にも認められるものであった。

### 3.3 再絞り性の加工硬化係数への依存性

実験結果を加工硬化係数について整理すると Fig. 8, Fig. 9 になる。また、各絞り性における材料の優劣順位と加工硬化係数の大小順位との順位相関係数を Table 6 に示す。

平板絞り性と加工硬化性との関連性に関する実験は、従来数多く行われているが、この実験で取り扱ったような多

Table 6 Coefficients of correlation between each drawability and the work hardening coefficient n.

Punch shape	L.D.R (for plain draw), $\zeta_p^{-1}$	Limit of redrawing ratio, $\zeta_r^{-1}$	Limit of total drawing ratio, $\zeta_t^{-1}$
Plain draw	Redraw		
Flat	Flat	-0.061	-0.808*
	Round		-0.822*
Round	Flat		-0.817*
	Round	+0.723*	-0.766*

\* Correlation with 95% level of significance.

種の材料については単純な相関関係が見当たらぬよう<sup>5)</sup>で、ある程度限定された範囲内の材料では相当高い相関性<sup>6)</sup>が認められている。ここでは、加工硬化係数と準球底ポンチによる平板絞り性は順相関関係を示したが、平底ポンチによる平板絞り性とは無相関であった。

限界再絞り比は、ポンチ形状にかかわりなく加工硬化俢

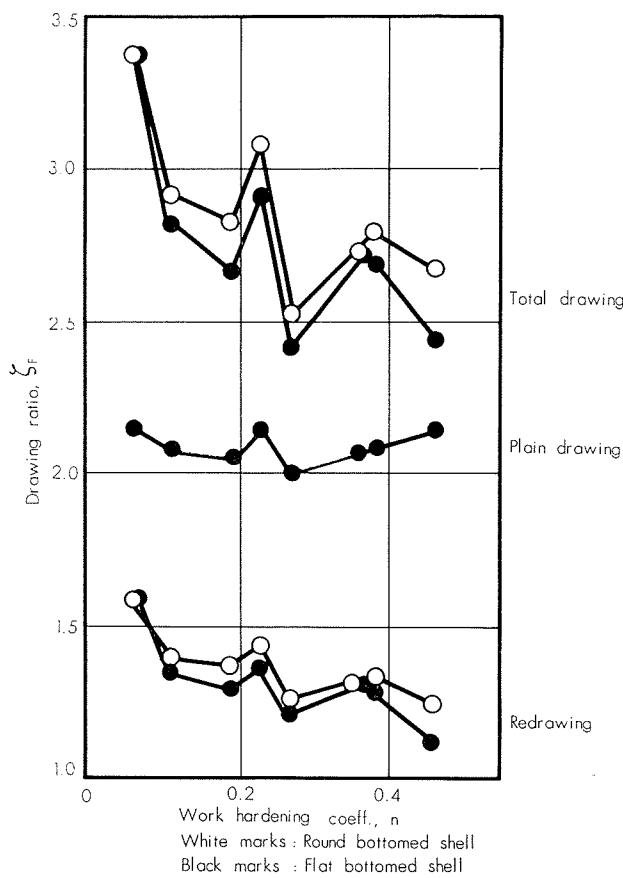


Fig. 8 Relation between work-hardening coefficients  $n$  and limits of drawing ratio (I). (Plain drawn by flat punch.)

数と逆相関関係が認められた。初回絞りの限界が各材料間で大きな差がないことを考慮すれば、前節でのただ材料の加工硬化性だけを考えて行った計算結果の傾向と一致している。これより、再絞りにおいては材料の成形性は平板絞りの場合より多く、その加工硬化性に依存していることがわかる。この事実は再絞り性の一つの特徴といえるだろう。

以上の両成形性を総合した総絞り性と加工硬化係数との相関関係は当然複雑になる。すなわち、順相関関係の準球ポンチ初回絞り性に再絞り性が加わると無相関関係となり、初回絞りで無相関の平底ポンチでの場合は逆相関関係の再絞り性が有力に効いて逆相関関係を示す。総絞り性と加工硬化係数の間では相関係数がすべて負になっていることは注目に値する。加工硬化係数の小さい材料は、一般に伸びが少なく従来プレス成形用材料として利用されることが少なかった。しかし、再絞り工程を含んだ成形作業には加工硬化係数の大きい材料より本質的にすぐれた成形性を有している。この長所を十分に発揮させれば、加工硬化係数の小さい材料のこの面での利用価値は高いものとなるであろう。一方、再絞りを含む成形工程にむけられる材料の成形性の予知に、加工硬化係数は有力な手段となるであろう。

以上述べた一般的傾向を乱しているのがFig. 8, Fig. 9に見られるように、アルミキルド軟鋼材と2S-O材であ

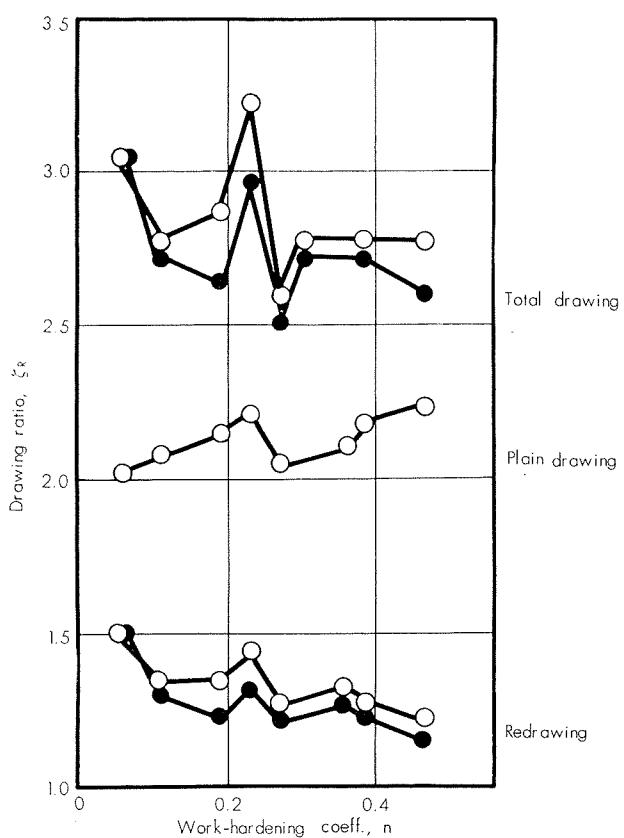


Fig. 9 Relation between work-hardening coefficients  $n$  and limits of drawing ratio (II). (Plain drawn by round punch.)

る。成形性に関して前者はとくにすぐれ、後者は劣っている。これらの混乱は個々の材料の特異性として当然予想されるものであるが、加工硬化性以外の因子が再絞り性に及ぼす影響も少なくないことを暗示している。

#### 3・4 再絞り性に与える成形形状の影響

成形形状に関して整理したおのおのの成形限界値はFig. 10~Fig. 12となる。

平板絞りでは、加工硬化係数のある程度大きい材料は準球ポンチで、また加工硬化係数の小さい2S-1/2H材は平底ポンチで、それぞれ他のポンチの場合より成形性が向上される。Cu-1/2H材はこれらの中間的な材料といえる。この結果は理論的解析に基づいた山田の定性的な解釈と矛盾していない。

再絞り性については、Fig. 11の折線群に、二・三の例外はあるが、一つの傾向を見ることができる。すなわち、加工硬化係数のある程度大きな、平板絞りで準球ポンチでのほうが平底ポンチでよく絞りうる材料はN型の折線を描いている。これは再絞り性に及ぼす平板絞りポンチ形状の影響は少なく、再絞りポンチの形状により再絞り性の差異が生じてくることを示している。それも平底より球底ポンチでのほうが良く再絞りしうる。一方、加工硬化係数の小さな2S-1/2H材はZ型の折線を描き、これは平板絞りポンチ形状だけに再絞り性が影響されることを示している。それも、準球底ポンチより平底ポンチで平板絞りした場合

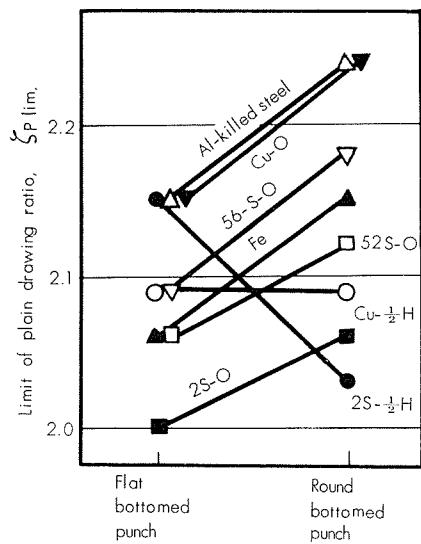


Fig. 10 Relation between the punch shapes and limits of plain drawing ratio.

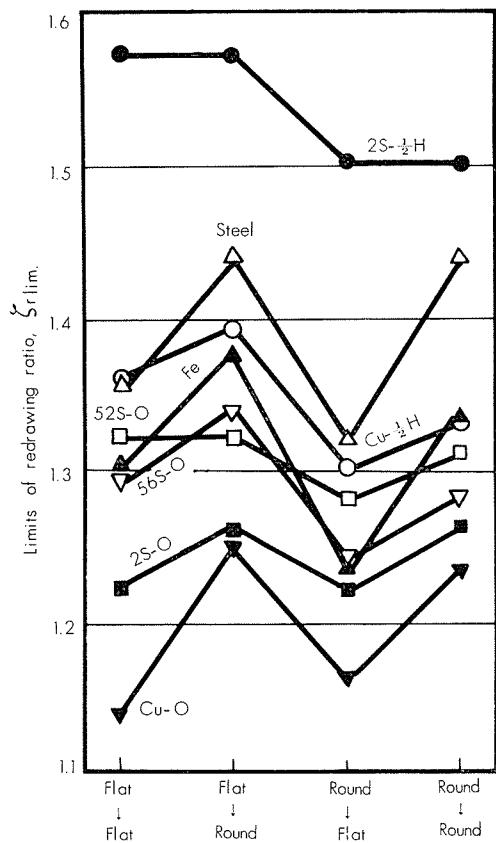


Fig. 11 Relation between the punch shapes and limits of redrawing ratio.

のほうが再絞り性は良好である。Cu-1/2H材は右のさがったN型で両者の中間体と言える。総絞り性に関しては再絞りのような簡明な一つの傾向は見られない。

ここで、以上の興味ある現象について複合成形の一般的な解釈に従って考察してみる。材料のプレス成形を深絞り一張り出し曲げー伸ビフランジングの複合成形として総合的に認識する態度は、吉田が提唱して以来今日までに広く実用化されるまでに至っている。初回絞りー再絞りの成形

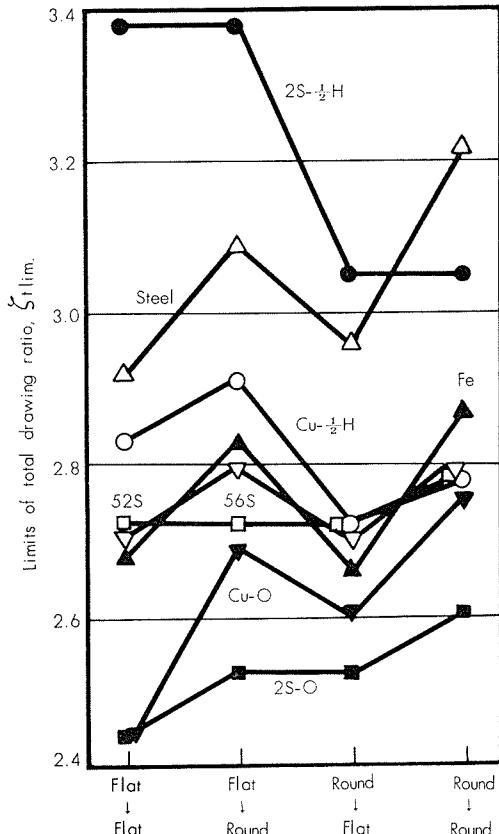


Fig. 12 Relation between the punch shapes and limits of total drawing ratio.

は、一般的に基礎成形が互いに関連している、いわゆる重合的複合成形の一類である。2工程で行う成形なので、工程の設定という要素が加わり、I工程での成形より自由度が一つ増すことになる。そこで、I工程での重合的複合成形の概念を、位相差のある重合的複合成形の概念にまで拡張する必要が生じてくる。多段工程のプレス成形作業の実際問題として、この複合成形の位相差が成形性に及ぼす影響を究明することが一つの主題となっているのである。

ここで、深絞り成分を縮ミフランジ変形、張り出し成分を伸ビフランジ変形におのの対応させ、複合成形度を表示するのに便利な円周方向平均ヒズミ座標を使用する。たて軸に正の円周方向ヒズミの平均値 $+\langle\varepsilon_\theta\rangle_m$ をとり張り出し成分を表示し、よこ軸に負の同様な値 $-\langle\varepsilon_\theta\rangle_m$ をとり深絞り成分を表示する座標である。Fig.13～Fig.15はこの実験で $\pm\langle\varepsilon_\theta\rangle_m$ 値を測定したものの一部である。Fig.10～Fig.12と対照させて考察を進める。

加工硬化係数の大きなCu-O材は、ポンチ形状の差異が深絞りー張り出し複合成形度に大きな影響を与えないことがわかる。したがって、ポンチ角部での引張り曲げのための局部的なヒズミの集中の効果だけが成形性に影響を与えていると考えられる。

2S-O材は、ポンチ形状の差異がやや複合成形度に影響を与えており、Cu-O材と同系材料で、その複合径路(実線および点線)が張り出し成分を多く含むと成形性が向上して行く。再絞り容器の形状で複合成形度は定まるよう

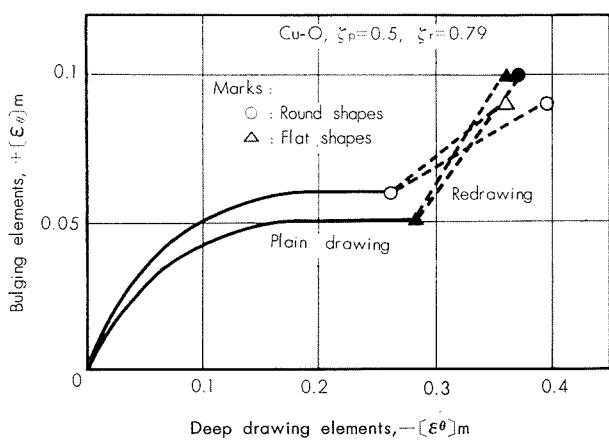


Fig. 13 Deep drawing-bulging combined forming pass diagram (I).

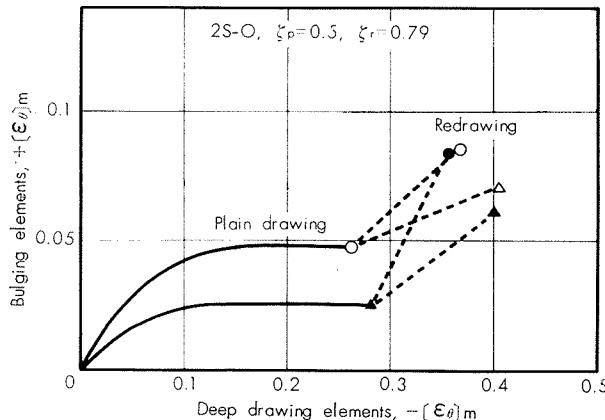


Fig. 14 Deep drawing-bulging combined forming pass diagram (II).

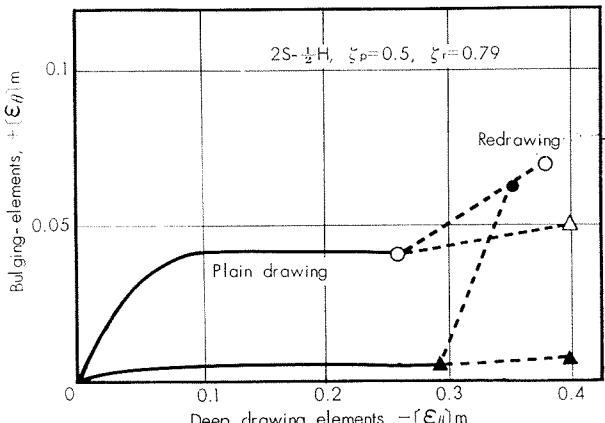


Fig. 15 Deep drawing-bulging combined forming pass diagram (III).

だが、成形過程の複合径路の差異が全体的な成形性を異なる。複合成形の位相差が明らかに成形性差に対応している例である。

加工硬化係数の小さな2S-1/2H材は、上の両者とは異なり、張り出シ成分が多くなると成形性が劣化する。しかし再絞りにおいては成形性は成形出発点の複合成形度に多く依存し、複合位相差（点線）は影響を与えていない。この原因の一つに、再絞り性そのものが非常にすぐれているため再絞り形状の差異が無視できることもあるであろう。この場合は成形の出発点と最終点の位相差が成形性に影響を

与えるとして認識できる例である。

以上のように、材料の再絞り性の検討に、複合成形の位相差の概念を導入することにより、認識を明確にすることができる。これら巨視的な材料のプレス成形性の認識は、今後の材料の合理的利用に重要な役割をはたすであろう。

#### 4. 結論

金属薄板材料の再絞り性に関して、純鉄、アルミキルド軟鋼、2S-O、2S-1/2H、52S-O、56S-O、Cu-O および Cu-1/2H の 8 種の材料を対象とした実験を行ない、その結果を検討・考察した。

結果を要約する。

(1) 材料の加工硬化性は、その平板絞り性よりもむしろ再絞り性と強い関係がある。それも、加工硬化性の少ない材料ほど再絞り性がすぐれている傾向がある。このため、平板絞り一再絞りの 2 工程の成形に対する材料の全体的な成形性は、どちらかと言うと、加工硬化性の少ない材料のほうがすぐれている傾向が見受けられた。

(2) 平板絞りにおいて平底ポンチでより球底ポンチでよく絞りうる、加工硬化係数がある程度大きい材料は、再絞りにおいても、平底ポンチでより球底ポンチで再絞りしたほうがすぐれた再絞り性を発揮する。一方、加工硬化係数が比較的小さい、平板絞りにおいて球底ポンチでより平底ポンチでよく絞りうる材料は、再絞り性が再絞りポンチの形状の影響をあまり受けないで、むしろ初回絞りポンチの形状の影響をうける。それも、平底ポンチで初回絞りした場合の再絞り性は、球底ポンチで初回絞りした場合の再絞り性よりすぐれている。

(3) 一般的な再絞りを、深絞り一張り出シ複合成形の複合径路を考慮した、いわゆる位相差のある重合的複合成形として取り扱うことにより、結論(2)のようなやや複雑な各種材料、各条件下の再絞り性をそれらに対応させて、明確に認識することができる。

#### おわりに

以上の実験には理化学研究所吉田清太博士、阿部邦雄研究員の懇切なご指導をいただいた。また、実験には当研究部桐木正氏の、結果整理には藤井房子嬢の協力も受けた。ここに合せて深謝する。

#### 文 献

- 1) S.Y.Chung : Sheet Met. Ind., 28, 453
- 2) I. Noritzin : I.D.D.R.G. Colloquiumtext, 1960
- 3) 吉井康一：塑性と加工, 3-21, 733
- 4) 馬場秋次郎：機械学会論文集, 22-14, 97
- 5) J.Warwick, J. Alexander : J. Inst. Metals, 91, 1
- 6) J. Wright : Sheet Met. Ind., 39, 887
- 7) 山田嘉昭：生産技術研究所報告, 11-5
- 8) 吉田清太 : Sci. Pap. I.P.C.R., 53-1514, 126
- 9) 吉田清太、吉井康一、阿部邦雄、福井伸二：理化学研究所報告, 37-6, 383

P

115

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## ローラーレベラーの与える曲率について

馬 場 武 明  
田 島 稔

住友軽金属工業株式会社

# 論 文

## ローラーレベラーの与える曲率について

馬 場 武 明\* 田 島 稔\*

## Study on the Curvatures of the Sheet Passing through the Roller Leveller

by Takeaki Baba and Minoru Tajima

It is very difficult to get a dead flat aluminum sheet only by rolling mill, because aluminum sheet is rolled in the completely work hardened state and the modulus of elasticity is lower than that of the steel roller.

Thus, it becomes important to correct the buckling of sheet in the final process of aluminum sheet production.

In order to correct the buckling of metal sheet, generally roller leveller is used and the correcting capacity of a roller leveller is decided by the curvatures that roller leveller can give the sheet.

But there is no method to estimate the curvatures theoretically and practically, then roller leveller makers and its users generally estimate the curvature by their experience. This papers present a mathematical method to estimate the curvature, and it is predicated that the curvature is the function of leveller roller radius, roller arrangement pitch, gap of top and bottom roller, and thickness of the sheet to be levelled; namely

$$\frac{1}{K_i} = \frac{L_i \cos \theta_{i+1} + (2r - D_i) \sin \theta_{i+1}}{\sin(\theta_i + \theta_{i+1})} + r + \frac{t}{2}$$

where

$K_i$  : curvature,

$L_i$  : roller pitch,

$\theta_i$  : contact angle between No. i leveller roll and the sheet,

$r$  : radius of the leveller roll,

$D_i$  : gap of No. i+1 top and No. i bottom roller,

$t$  : thickness of the sheet.

And some calibration curves are also presented to estimate the curvatures for various roller levellers.

### 1. 緒 言

ローラーレベラーは被矯正材に繰返し曲げ変形を与える、被矯正材のソリ、およびヒズミを矯正するものである。しかし、従来、ローラーレベラーが被矯正材に与える曲率については明確な算式がないので、その設計および実際の矯正作業は多分に経験的なものであり、かつ、不完全なものとみなされていた。

本報は、ローラーレベラー作業を詳細に観察し、被矯正材とロールの間の接点の位置がそのセット方法その他による関数であるという理論に基づいた式を検討した。その結果著者等は被矯正板の厚さも曲率の関数として理論式に入ることを見出した。以下にその検討結果を述べる。

### 2. ローラーレベラーの板に与える 曲率について

#### 記号の説明

$t$  : 板厚

$r$  : ロール半径

$L_i$  : ロール間距離

$D_i$  : ロール押込量

$d_f$  : 入口ロール押込量

$d_b$  : 出口ロール押込量

$\theta_i$  : 板とロールの接触角 (迎え角)

$R_i$  : 板の曲率半径

$K_i$  : 板の曲率 (絶対値)

$K_{max}$  : 板の最大曲率

$K_e$  : 矯正機出口での板の曲率

$K_y$  : 板の表面層が降伏する曲率 (降伏曲率)

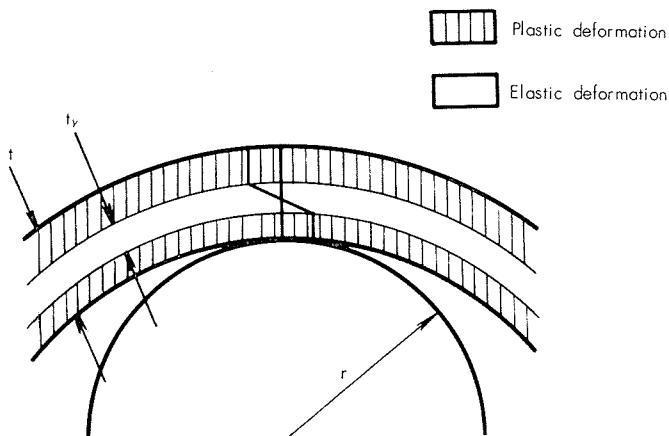
\* 技術部

n : ロール本数  
 i : ロール番号  
 M : 曲げモーメント  
 E : 板のヤング率  
 $\sigma_y$  : 板の耐力  
 $\mu$  : 降伏度  
 $\alpha$  : 板厚比 ( $t / 2r$ )  
 $\delta$  : ロール押込量比 ( $\delta_i = D_i / 2r$     $\delta_f = d_f / 2r$ )  
 $(\delta_b = d_b / 2r)$

$\varphi_i$  : 曲率比 ( $K_i / 1/r$ )

## 2・1 基本的な考え方

板がローラーレベラーを通過する場合は、一種の連続梁の問題として取り扱われるが、支点は円筒であり、また、板の変形様式は Fig. 1 に示すように、板厚の中央部は弾性変形であるが、その表面部分は塑性変形をする。すなわち、弾塑性である。



**Fig. 1** Elastic-plastic deformation.

一般に、矯正効果は、板の通過中における繰り返し曲げ変形によって生ずる塑性変形部分の大きさに関係するので、板厚  $t$  と弾性部分厚  $t_e$  との比、降伏度  $\mu$  で評価する。Fig. 1 はこの関係を表示したものであり、 $\mu$  は(1)式、降伏曲率  $K_y$  は(2)式、非降伏部分板厚  $t_e$  は(3)式で示す。

降伏曲率、非降伏部分板厚、降伏度を定義する。

$$\text{降伏度 } \mu = \frac{t}{t_e} = \frac{K_{max}}{K_y} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{降伏曲率 } K_y = \frac{2\sigma_y}{tE} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{非降伏部分板厚 } t_e = \frac{2\sigma_y}{K_{max}E} \dots \dots \dots (3)$$

被矯正板の厚さとその耐力  $\sigma_y$  が決まると、(2) 式から  $K_y$  が得られ、ローラーレベラーの与える曲率  $K_i$  における最大曲率  $K_{max}$  から  $\mu$  が求まる。また、矯正後の板は残留曲率があってはならないから、最終ロールで与える最終曲率  $K_e$  は  $K_y$  より小さくなければならぬ。したがって、矯正効果は  $K_{max}$  と  $K_e$  の大きさで評価される。

通常の矯正作業では  $\mu$  は相当大きくとるので板が受け  
る曲げモーメント  $M$  と曲率  $K$  の関係は Fig. 2 のようにな

る。すなわち、入口側は繰り返シ曲率  $K_i$  が大きいから剛塑性体に近い。次に出口側の最終曲率  $K_e$  は、 $K_y$  より小さいので弾性体に近い。通常の矯正作業におけるローラーレベラーの板に与える曲率の推移を考えれば Fig. 3 の実線のごとくであろう。これに対する完全弾性体および、剛完全塑性体の曲率の推移を実材料と比較したものが一点鎖線および点線で示したものである。

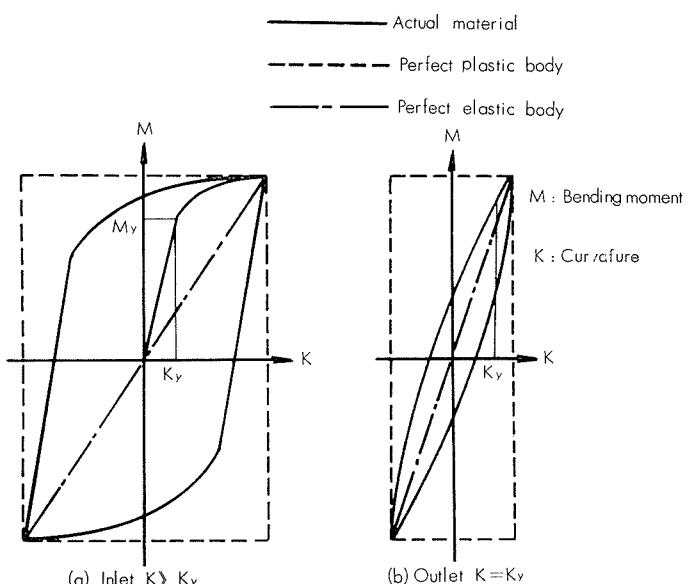
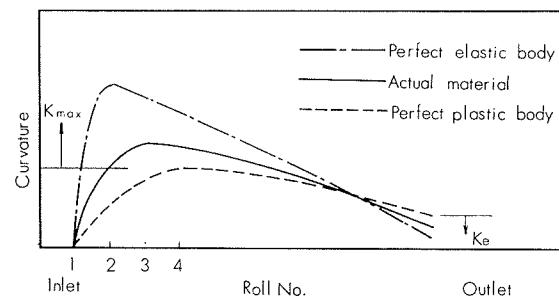


Fig. 2 M~K curve of actual material and ideal material.



**Fig. 3** Compared curvature-transfer of actual material with that of ideal one.

単純曲げ変形では、剛完全塑性体の方が完全弾性体より曲率が小さい。しかし、ローラーレベラーにおける変形では板がロール間にたがいに拘束されており、しかも、板が移動するから剛完全塑性体の場合は曲率の履歴が累積される結果となる。したがって、ローラーレベラーの入口側では剛完全塑性体の曲率は弾性体より小さくなり、出口側では逆に弾性体より大きくなる。実際の材料は弾塑性体であるから前2者の中間に位置するものであろう。このように考えれば矯正効果の評価には実材料を完全弾性体と仮定するより、剛完全塑性体として扱う方がよかろう。

なお、本報では矯正中の板の変形様式は剛完全塑性体と仮定した。

## 2・2 理論式の誘導

ローラーレベラー通過中の板は、ロールとの接触点で降伏曲ゲモーメント  $M_y$  に達しこの点を過ぎた直後に曲ゲモーメントは  $M_y$  より小さくなり、再び  $M_y$  に達する次のロールとの接触点に至るまでは一様な曲率を維持する。ゆえに、板の変形は各ロールとの接触点で連結される円弧の連鎖とみなすことが可能である。したがって、板がローラーレベラーに入る初期条件（第1 ロールに入る板の曲率  $K_0$ 、または、板と第1 ロールとの接触角）とロールの配列さえ与えられれば、各ロール間における曲率  $K_i$  は Fig. 4 のごとくロール間の関係を定めて(6)～(9)式のごとく表示される。

$\triangle O_{i+1} H O_i$  において

$$\begin{aligned} a_i \sin(\alpha_i + \theta_i) &= \left(R_i + r + \frac{t}{2}\right) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) \\ \therefore a_i \sin(\alpha_i + \theta_i) - (2r+t) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) &= \left(R_i - r - \frac{t}{2}\right) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

$\triangle O_{i+1} O_i O$  において

$$a_i \sin(\alpha_i - \theta_{i+1}) = \left(R_i - r - \frac{t}{2}\right) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) \dots\dots\dots(5)$$

(2) (3) より  $R_i$  を消去して

$$\begin{aligned} a_i \sin(\alpha_i - \theta_{i+1}) &= a_i \sin(\alpha_i + \theta_i) \\ &\quad - (2r+t) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) \\ a_i \{\sin(\alpha_i + \theta_i) - \sin(\alpha_i - \theta_{i+1})\} &= (2r+t) \sin(\theta_i + \theta_{i+1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2a_i \cos\left(\alpha_i + \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{2}\right) \sin\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} &= (2r+t) 2 \sin\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} \cos\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} \end{aligned}$$

$$a_i \cos\left(\alpha_i + \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{2}\right) = (2r+t) \cos\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}$$

$$a_i \cos \alpha_i \cos \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{2} - a_i \sin \alpha_i \sin \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{2}$$

$$= (2r+t) \cos\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}$$

$$\therefore (2r-D_i) \cos\frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{2} + L_i \sin\frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{2}$$

$$= (2r+t) \cos\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}$$

$$\text{ここで } \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{2} = \theta \text{ とおくと, } \frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2} = \theta + \theta_i$$

$$\therefore (2r-D_i) \cos\theta + L_i \sin\theta = (2r+t) \cos(\theta + \theta_i)$$

$$= (2r+t) \cos\theta \cos\theta_i - (2r+t) \sin\theta \sin\theta_i$$

$$\{L_i + (2r+t) \sin\theta_i\} \sin\theta = \{(2r+t) \cos\theta_i$$

$$- (2r-D_i)\} \cos\theta$$

$$\therefore \tan\theta = \frac{(2r+t) \cos\theta_i - 2r + D_i}{L_i + (2r+t) \sin\theta_i} \dots\dots\dots(6)$$

$$\theta_{i+1} = 2\theta + \theta_i \dots\dots\dots(7)$$

また (5) 式より

$$R_i = \frac{L_i \cos\theta_{i+1} - (2r-D_i) \sin\theta_{i+1} + r + \frac{t}{2}}{\sin(\theta_i + \theta_{i+1})} \dots\dots\dots(8)$$

$$K_i = \frac{1}{R_i} \dots\dots\dots(9)$$

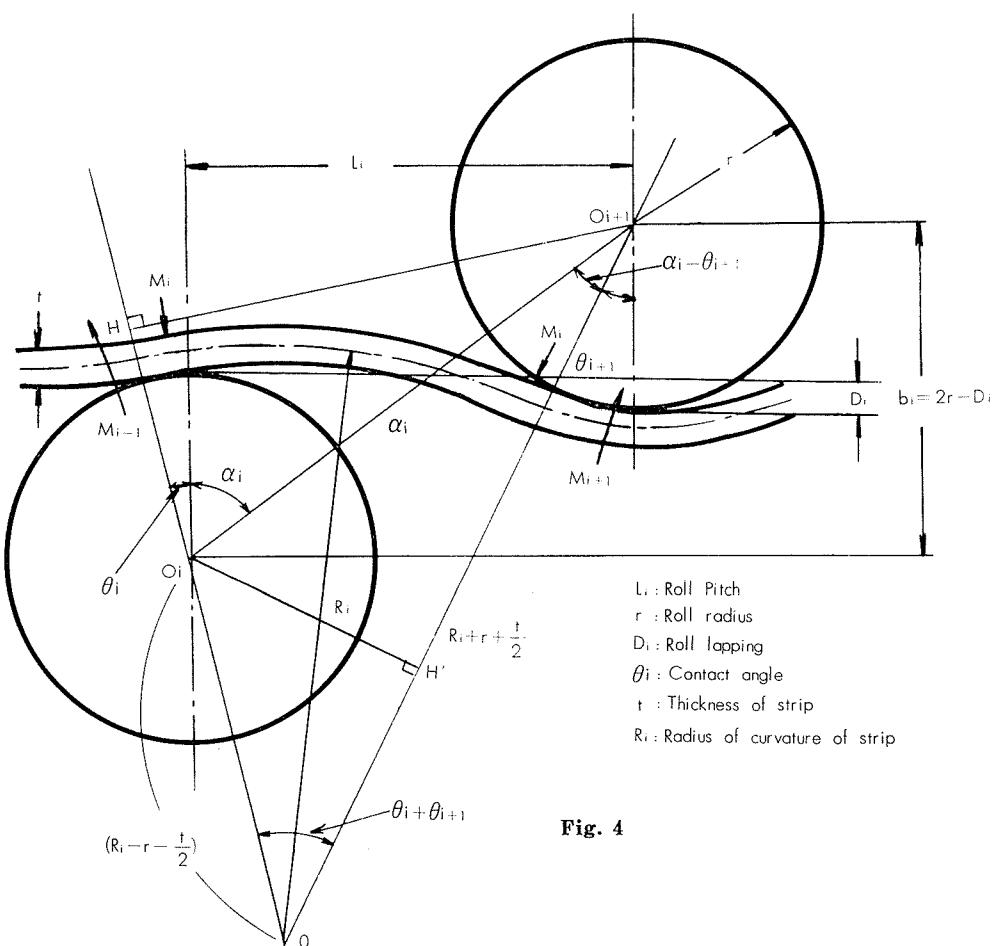


Fig. 4

## 2・3 諸条件の決定

## (a) 初期条件について

初期条件  $\theta_1$  は初期曲率  $K_0$  より求まるが、通常は、矯正機の前にはピンチロール、または人が板を押えているため板は第1、第2ロールの共通接線の状態で入り込むと考えられる。したがって、その迎え角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  は次式となる。

$$-\theta_1 = \theta_2 = \frac{L_1 - \{L_1^2 - 2(D_1 + t)(2r - D_1)\}^{\frac{1}{2}}}{2r - D_1} \dots \dots \dots (10)$$

この式(10)で得られる  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  を初期条件とする。

## (b) 押込量について

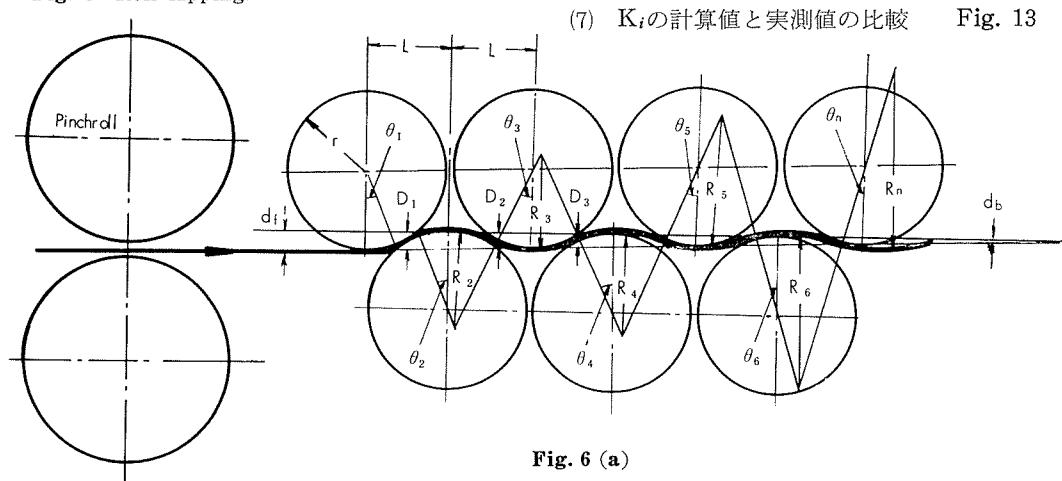
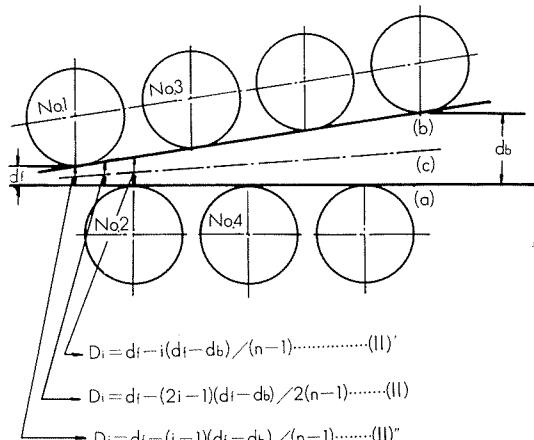
押込量  $D_i$  は Fig. 5 に示すごとく条件の定め方により3種の式が成り立つ。すなわち、式(II)～(II)''である。

$$D_i = d_f - (2i-1)(d_f - d_b)/(n-1) \dots \dots \dots (II)$$

$$D_i = d_f - i(d_f - d_b)/(n-1) \dots \dots \dots (II)'$$

$$D_i = d_f - (i-1)(d_f - d_b)/(n-1) \dots \dots \dots (II)''$$

$D_i$  はその定める位置によって変わる。すなわち、Fig. 5において No. 1, No. 2 ロール間の  $D_1$  は下ロールの共通接線と No. 2 ロールの接点から、垂直に、上ロールまでの距離とすれば(II)' また、上ロールの共通接線と No. 1 ロールとの接点から、下ロールの共通接線に下ろした垂線の長さをとったものが(II)'' となるが、板の進行方向を考えればその中間の(II)式をとるのが適当であろう。なお、前3式においては、ローラーレベラーのロールの配列は等隔間に、直線上に配列されていると仮定している。



## 2・4 理論式の検討および計算について

## (a) ローラーレベラーの相似律

式(6)～(11)迄を無次元表示するため、次のごとく  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta_i$ 、 $\phi_i$  を定める。

$$\alpha = t/2r, \beta = L/2r, \delta_i = D_i/2r, \phi_i = K_i/1/r = rK_i$$

上記の値を用いて(6)～(11)式を変形すれば(12)式のごとく無次元の表示とすることができます。

$$\delta_i = \frac{\delta_f - (2i-1)(\delta_f - \delta_b)}{2(n-1)} \quad \therefore i=1 \sim (n-1) \dots \dots \dots (a)$$

$$\theta_2 = \frac{\beta - \{\beta^2 - 2(\delta_1 + \alpha)(1 - \delta_i)\}^{\frac{1}{2}}}{1 - \delta_1} \dots \dots \dots (b)$$

$$\tan \theta = \frac{(1+\alpha) \cos \theta_i - (1-\delta_1)}{\beta + (1+\alpha) \sin \theta_i} \dots \dots \dots (c)$$

ただし  $\theta_{i+1} = 2\theta_i + \theta_i$

$$\frac{1}{\varphi_i} = \frac{2\beta \cos \theta_{i+1} - 2(1-\delta_i) \sin \theta_{i+1} + (1+\alpha)}{\sin(\theta_i + \theta_{i+1})} \dots \dots \dots (d)$$

すなわち、ローラーレベリングの効果を評価する値、 $\varphi_i$  は無次元量  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta_i$  の関数となる。しかし、 $\theta_i \neq \theta_{i+1} \ll 1$  の関係を認め得る場合は、(12)～(c)、(d)式を変形すれば近似式として(13)～(a)、(b)式を得る。

$$\theta_{i+1} = [2(\alpha + \delta_i)/\beta] + \theta_i \dots \dots \dots (a)$$

$$1/\varphi_i = [\beta/\theta_i] + (\alpha + \delta_i) \dots \dots \dots (b)$$

上式において、 $\alpha + \delta_i$  を実効押込量と定義すれば  $\alpha + \delta_i$  の値で  $\varphi_i$  を近似的に評価することが可能である。

## (b) 曲率計算および分析内容

以上の諸計算式(6)～(13)は、パラメーター多きため解を求めるににくく、各要因の支配関係を明らかにすることが困難である。著者等は電子計算機を用い、シミュレーションの考え方を適用し、 $t$ 、 $d_f$ 、 $d_b$ 、 $r$ 、 $L$  が独立に変化する場合の  $\varphi_i$  について吟味した。その演算の手順は Fig. 6 に示す。吟味した内容は下記のごときものである。

- (1)  $\varphi_i$  と  $\alpha$  の関係を  $\delta_b$  が正と負の場合 Fig. 7 a, b
- (2)  $\varphi_i$  と  $\delta_f$  の関係を  $\delta_f$  が正と負の場合 Fig. 8 a, b
- (3)  $\varphi_i$  と  $\delta_b$  の関係 Fig. 9
- (4)  $\varphi_i$  と  $\beta$  の関係 Fig. 10
- (5)  $\varphi_i$  と  $n$  の関係 Fig. 11
- (6) (13)式の実効押込量( $\delta_f + \alpha$ )と  $\varphi_{max}$  の関係 Fig. 12 ( $\beta$  をパラメーターとしたもの)
- (7)  $K_i$  の計算値と実測値の比較 Fig. 13

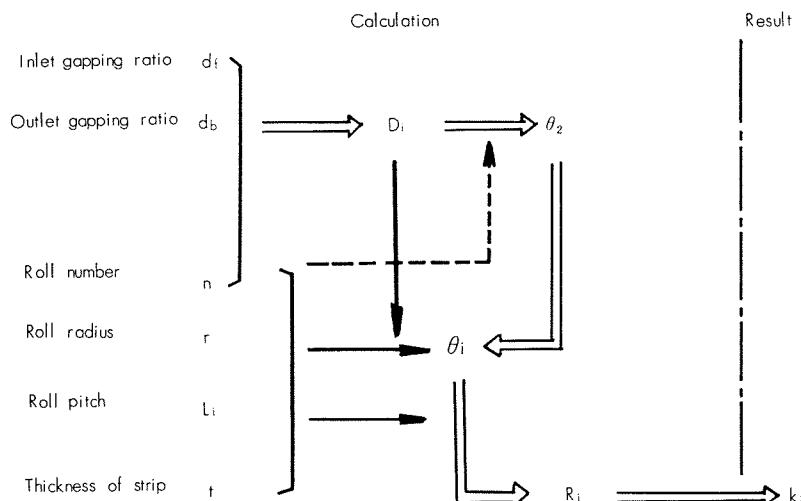


Fig. 6 (b)

### 3. 計算結果に対する考察

Fig. 12以外の線図は、レバーロールの配列を横軸にとり  $\phi_i$  の絶対値を縦軸にとり板、セット方法、ローラーレベラーの構造等によって変る諸要素を変化せしめて  $\phi_i$  の推移を示したものである。

#### 3・1 $\phi_i$ と $\alpha$ の関係 Fig. 7

##### (a) $\phi_i$ の推移

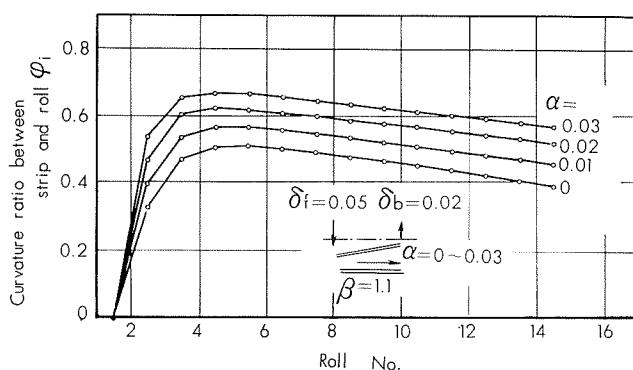
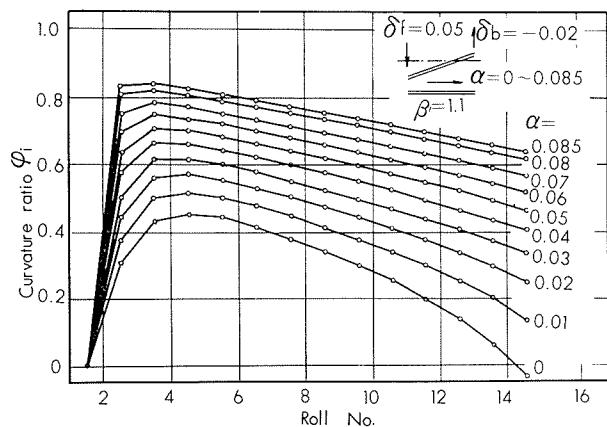
$\phi_i$  は初期条件  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  の仮定により当然初め 0 となり No. 2 ~ No. 5 のところで  $\phi_{max}$  が起り後漸次減少する。 $\phi_i$  の値、位置、曲率漸減の状況は  $\delta_f$ ,  $\delta_b$  の選択によって変化する。

##### (b) $\alpha$ (t) の影響

$\alpha$  による  $\phi_{max}$  の位置は変化しないようであるが、その  $\phi_{max}$  の値は  $\alpha$  が大きい時には  $\phi_{max}$  も大きい。その差はロールの出口側において著しい。

##### (c) ローラーレベラーによる薄板の矯正

$t$  が小さいと与えるべき  $\phi_i$  は大きくなければならない。 $t$  が小さいと得られる  $\phi_i$  も小さい。したがって、薄板のローラーレベラーによる矯正は加速度的に困難となる。

Fig. 7 (a)  $\phi \sim \alpha$  curve.Fig. 7 (b)  $\phi \sim \alpha$  curve.

#### 3・2 $\phi_i$ と $\delta_f$ の関係

$\delta_b$  を固定して  $\delta_f$  のみを変化させると  $\phi_i$  は Fig. 8 のように変る。すなわち、Fig. 8 の(a)は、 $\delta_b$  を 0.02,  $\alpha$  は 0.01 の場合の  $\delta_f$  を 0 ~ 0.12 までの変化を示したものである。Fig. 8 の(b)は、 $\delta_b$  を -0.02 に固定し  $\alpha$  を 0.01 とし、 $\delta_f$  を 0 ~ 0.12 に変化せしめたものである。

##### (a) $\phi_{max}$ の発生位置およびその値

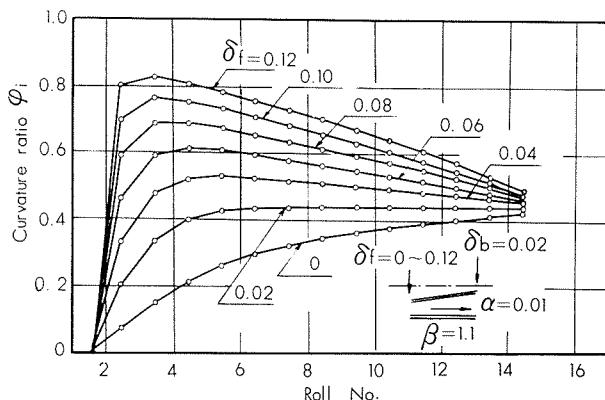
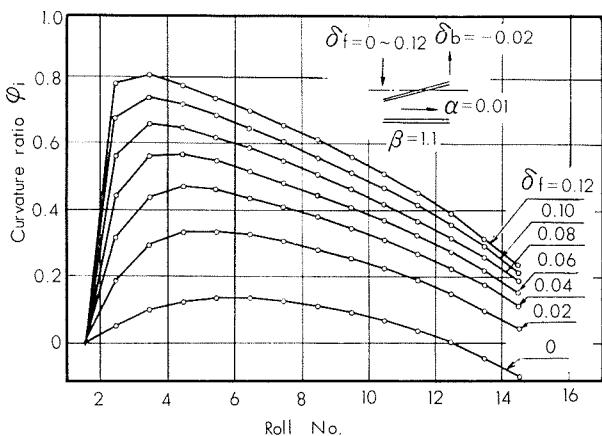
他条件を一定に保ちつつ  $\delta_f$  を変えると  $\phi_{max}$  の値および発生の位置は大きく変る。 $\delta_f$  を大きくとると、 $\phi_{max}$  の発生位置は次第に入口側に寄ってくるが、 $\delta_f$  が  $\delta_b$  と等しいところで  $\phi_{max}$  は消滅する。 $\delta_f$  が  $\delta_b$  より小さいところでは  $\phi_{max}$  は最終ロールによってのみ与えられる。したがって、 $\delta_f$  が  $\delta_b$  より大きくなればローラーレベラーの曲率漸減の法則もないことがわかる。

b 図は、a 図に比べ比較的良好な曲線を示しているが、これは  $\delta_b$  が負、すなわち、ローラーレベラー出口が板厚よりも大きく開いているためである。しかしながら、この場

合も $\delta_f$ を変えると $\varphi_{max}$ は大きく変り、特に $\delta_f$ が小さい点において影響が大きい。また、a図に比較しb図は、 $\varphi_e$ の変化も大きく一定のところに $\varphi_e$ が収束する傾向がなくなっている。

#### (b) 作業条件の設定と $\delta_f$

前述のごとく $\delta_f$ の $\varphi_i$ に対する影響は、非常に大きくしかもロールセット方法によっては $\varphi_e$ にも関係する。ゆえに $\varphi_i$ に対する $\delta_f$ は不安定要素とみなされる。したがって、作業条件としては極力 $\delta_f$ を一定に保持すべきものであろう。

Fig. 8 (a)  $\varphi \sim \delta_f$  curve.Fig. 8 (b)  $\varphi \sim \delta_f$  curve.

#### 3・3 $\varphi_i$ と $\delta_b$ の関係

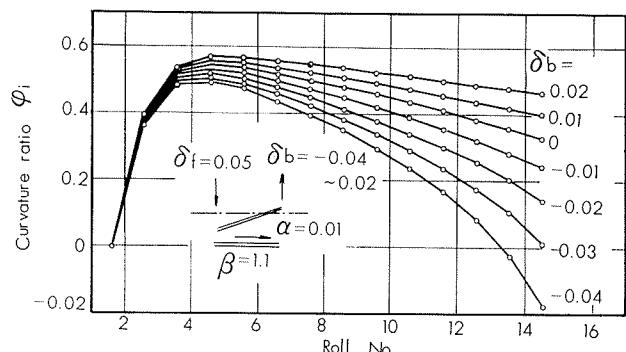
Fig. 9 は $\delta_f=0.05$ ,  $\alpha=0.01$ の場合に $\delta_b$ を変化せしめた時の $\varphi_i$ の推移をみたものである。

##### (a) $\delta_b$ と $\varphi_{max}$ の関係

$\varphi_{max}$ の発生する位置は、 $\delta_b$ とはほとんど関係がなく一定のところで発生をしている。しかしながら、前述3・2(a)における $\delta_b < \delta_f$ の条件はこの場合でもあてはまるものと思う。また、 $\varphi_{max}$ の値は $\delta_b$ が大きい時には大きいが、その相関はあまり強くない。

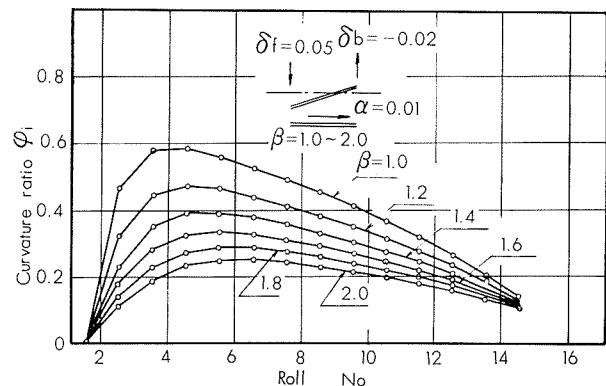
##### (b) $\delta_b$ と $\varphi_e$ の関係

$\delta_b$ が次第に小さくなると $\varphi_e$ は小さくなるが、その影響は大きい。 $\varphi_e$ はローラーレベラー出口においては、0が望ましいことから考えて $\delta_b$ は一般的に負の値をとるべきものであろう。

Fig. 9  $\varphi \sim \delta_b$  curve.

#### 3・4 $\varphi_i$ と $\beta$ の関係

Fig. 10 は $\varphi_i$ と $\beta$ の関係を調べたものであり、 $\delta_f=0.05$ ,  $\delta_b=-0.02$ ,  $\alpha=0.01$ の時、 $\beta$ を1~2まで変えて $\varphi_i$ の状況をみたものである。 $\beta$ が大きくなると $\varphi_{max}$ は小さくなり、しかもロールの出口側の方に発生位置が移動する。また、 $\varphi_e$ は $\beta$ に関係なくほぼ一定のところにきている。

Fig. 10  $\varphi \sim \beta$  curve.

#### 3・5 $\varphi_i$ とnの関係

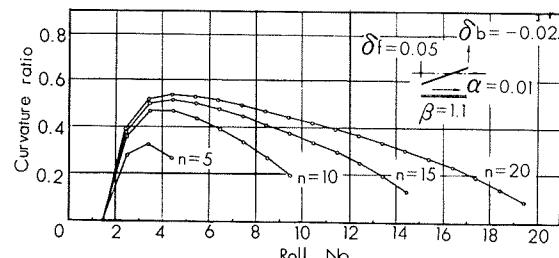
Fig. 11 は $\delta_f=0.05$ ,  $\delta_b=-0.02$ ,  $\alpha=0.01$ ,  $\beta=1.1$ の通常用いられる設定条件においてn=5~20と変えた時の $\varphi_i$ の推移を示したものである。

##### (a) nと $\varphi_{max}$ の関係

nの増加につれて $\varphi_{max}$ は大きくなるが、nが15~20でその値は次第に飽和する傾向にある。 $\varphi_{max}$ の発生位置はnが15~20でほぼ定まった位置から発生していく。

##### (b) nと $\varphi_e$ の関係

nの増加と共に $\varphi_e$ は漸減してくるが、nが大きくなるにしたがってその変り方は次第に少なくなる。このような曲線からローラーレベラーのロールの本数はほぼ15~20本程度のものが妥当であろう。

Fig. 11  $\varphi \sim n$  curve.

### 3・6 $\phi_{max}$ と $\delta_f + \alpha$ の関係

前述のごとくローラーレベラーを使用する際は、出口押込量を一定に保ちこれを  $\delta_b + \alpha = 0$  とおく、この状態で  $\delta_f + \alpha$  を加減して平坦な板にするものとする。その際のローラー配列と  $\phi_{max}$  の変化を図示すれば Fig. 12 となる。

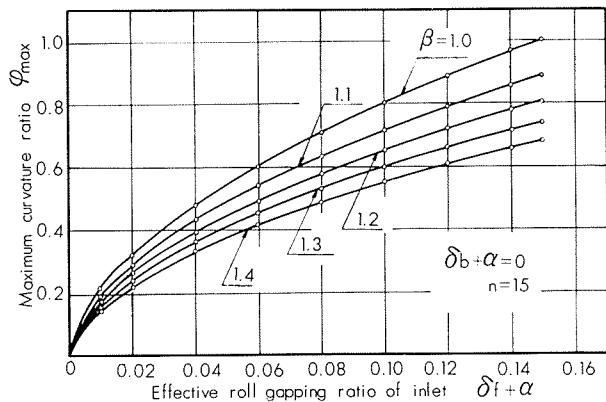


Fig. 12  $\phi_{max} \sim (\delta_f + \alpha)$  curve.

#### (a) $\delta_f + \alpha$ と $\phi_{max}$ の関係

$\delta_f + \alpha$  が大きくなるにつれて  $\phi_{max}$  は大きくなる。その

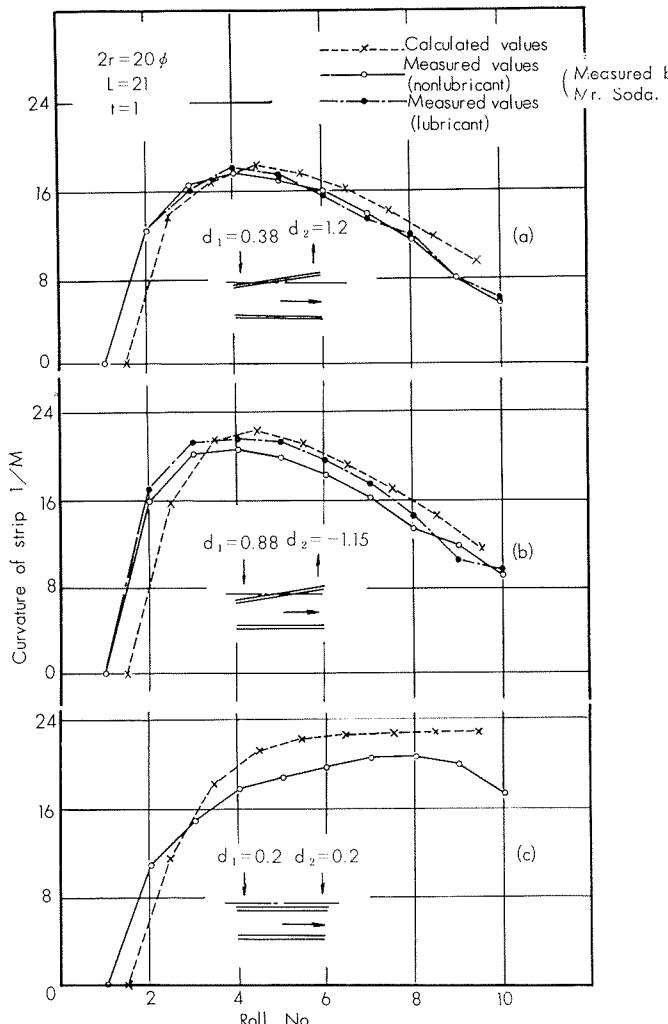


Fig. 13 Comparison of calculated values and measured values.

状況はホウ物線に近く、たとえば、 $\beta=1.4$  の場合では、 $\delta_f + \alpha$  は、0.08 の前後が効率が良いことになる。

#### (b) $\beta$ と $\phi_{max}$ の関係

$\beta$ を次第に大きくすると  $\phi_{max}$  は急激に低下してゆくが、漸次その傾向はうすれていく。そしていずれの時点かで飽和するものと思われる。

### 3・7 実測値と計算値の比較

種々な仮定のもとに求められた  $K_i$  を吟味するため、実測値との対比を Fig. 13 に示す。

計算値と実測値の横軸方向のズレは  $\delta_i$  の位置のとり方によるものである。計算値と実測値の間にあまり差のないことは、実材料が比較的剛完全塑性体に近いものであるゆえであろう。

## 4. むすび

### 4・1 ローラーレベラーの使用方法

被矯正板の  $\sigma_y$ ,  $E$ ,  $t$  が定まるとき、(2)式から  $K_i$  を求めることができる。ここで材料の残留応力等を考慮して  $\mu$  を定めればローラーレベラーの与える最大曲率  $K_{max}$  が定まる。いま、与えられたローラーレベラーの  $r$ ,  $L$ ,  $n$  から  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\phi_{max}$  を求めれば Fig. 12 より最適の  $\delta_f$  を定め得る。次に  $\phi_e$  が 0 に近くなればならないことから  $\delta_b$  が自動的に定まる。(Fig. 9 参照)

このようにして  $\delta_f$  および  $\delta_b$  を定めればローラーレベラーの使用条件が決定される。

### 4・2 ローラーレベラーの設計

矯正すべき板の  $\sigma_y$ ,  $E$ ,  $t$  がわかるとき 4・1 のごとく与えるべき  $K_{max}$  が定まる。Fig. 12において適當な  $\phi_{max}$ ,  $\beta$  を定めれば、ロールの  $r$ , および  $L$  が定まる。また、Fig. 11 に示すごとく  $n$  を 15 以上に選択すれば、ローラーレベラーの基本が決定する。レベラーマークや、矯正後の板内残留応力分布を配慮して  $\beta$ ,  $L$ ,  $n$  を定めることも同じようにしてできる。

おわりに御懇篤なる御教示を賜った東京大学生産技術研究所 鈴木弘博士に厚くお礼申し上げます。

また、測定値の提供を受けた工業技術院機械試験所 曽田長一郎技官に厚く謝意を表する。

## 文 献

- 1) 曽田：芝共ニュース，(1964)，No. 34
- 2) 曽田、吉沢：第14回塑性加工連合講演会前刷
- 3) 曽田、大島：機械試験所報，15，(1961)，No. 4

P

116

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

アルミニウム合金5052および5056の疲労強度に  
及ぼす諸因子の影響について

深 井 誠 勝 吉  
竹 内 治

住友軽金属工業株式会社

論文

アルミニウム合金 5052 および 5056 の  
疲労強度に及ぼす諸因子の影響について

深井 誠吉\* 竹内 勝治\*\*

On the Effects of Some Factors on the Fatigue Strengths  
of 5052 and 5056 Aluminium Alloys

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

The fatigue properties of 5052 and 5056 aluminium alloys have been reported in previous papers, and the fatigue strengths in annealed condition were lower about 1~2 kg/mm<sup>2</sup> than the values issued by Aluminum Company of America (ALCOA) as shown in Table 1. We obtained approximate average values of 11.0 kg/mm<sup>2</sup> for 5052-0 alloy and 13.0 kg/mm<sup>2</sup> for 5056-0 alloy at 10<sup>7</sup> cycles.

On the other hand, our experimental results of high-strength or Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys on their fatigue strengths were not inferior to ALCOA's values, hence, it poses a question why fatigue strengths of 5052-0 and 5056-0 alloys are lower than the values shown in Table 1.

This experimental study deals with the effects of such factors as homogenizing treatment of billets, annealing temperature, cold-working before the annealing treatment, manganese content, impurities of silicon and iron contents and addition of titanium on the fatigue strengths of annealed 5052 and 5056 alloys for the purpose of increasing fatigue strengths as well as with the effects of cold-drawing or -rolling and stabilizing treatment on their fatigue strengths.

The fatigue tests were conducted on an Ono's rotating-beam fatigue tester (1,700 rpm) and fatigue strengths were determined at 10<sup>7</sup> cycles.

In order to obtain the approximately equivalent values to those shown in Table 1, it might be necessary to satisfy following conditions.

- (1) In the case of chemical compositions, the silicon content is to be lower than 0.1 %, the iron content 0.2~0.4 % and the titanium addition less than 0.05% in 5052-0 alloy, and in 5056-0 alloy, the silicon content is to be lower than 0.1% and the iron content is about 0.2~0.3%. The relations of silicon and iron contents on the fatigue strength at 10<sup>7</sup> cycles are shown in Fig. 16 and 17.
- (2) In 5056 alloy, a billet before the extrusion process needs to undergo a homogenizing treatment of 430°C×3 hour and 510°C×7 hour air cooled, but, 5052 alloy billet might need no treatment.
- (3) Final cold-rolling reduction before the annealing treatment needs to be more than 36 % in area, but when above mentioned conditions (1) and (2) were both satisfied, the reduction of cold-drawing could be decreased to about 30 %.

Those conditions are the same as the grain refinement procedure. In the condition (1), it is feared that the increase of iron content would not produce good results in the corrosion properties, and this condition is also related to the purity of aluminium. Our previous results may be related to the purity of the base material.

The relations between cold-working and fatigue strength are shown in Fig. 9, and the effects of stabilizing and annealing treatments were shown in Table 10 and 12, respectively.

\* 技師長 工学博士

\*\* 研究部 工学博士

## 1. 緒 言

アルミニウム合金5052および5056はすぐれた耐蝕性と機械的性質をもつ一般構造用材であり、その疲労強度（回転曲げ、繰返数 $10^7$ 回）はすでに数例を報告した。<sup>1)</sup>しかし、その疲労強度をTable 1に示すALCOA社(Aluminum Company of America)<sup>2)</sup>の値と比べると $1\sim2\text{kg/mm}^2$ 低い。すなわち、われわれの実験では未発表のものを含め5052-0材が $10.6\sim11.4\text{kg/mm}^2$ （平均 $11.0\text{kg/mm}^2$ ）、5056-0材は $12.3\sim14.2\text{kg/mm}^2$ （平均 $13.3\text{kg/mm}^2$ ）である。

Table 1 Fatigue strengths of annealed 5052 and 5056 alloys issued by ALCOA.

Material	Fatigue strength				
	$10^6$ cycles	$10^9$ cycles	$10^7$ cycles	$10^8$ cycles	$5\times10^8$ cycles
5052-0	16.5	13.7	12.3	11.6	11.3
5056-0	—	—	—	—	14.1

Remark: Approximate average values, as determined by tests in R.R. Moore rotating-beam fatigue machines.

一方において、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金（Al-Mg<sub>2</sub>Si系および5083合金）などについてのわれわれの実験結果はALCOA社の値と同等である。したがって、前述したように5052-0および5056-0材の疲労強度のみがなぜ低いかということが問題となる。しかも、静的強度などは何ら劣ることがない。

つぎに、5052および5056合金の回転曲げ疲労に関する文献は上記ALCOA社のものを除いて非常に少ない。比較的類似な材質としてPeraluman 35および50、AlMg 3合<sup>6)</sup>金の疲労強度が最近検討されているが、化学成分が異なり、かつ、繰返速度が非常に速い（11500または12000rpm）ので、これらの結果から5052-0および5056-0材の疲労強度を正確に推定するのもむずかしい。

本報は5052-0ならびに5056-0材の疲労強度を現在よりも $1\sim2\text{kg/mm}^2$ 向上させることを目的として疲労強度に及ぼす製造条件、不純物その他の影響を検討したものであ

り、実験内容はつぎに示す。

- (1) Al-Mg 2元合金の疲労強度
- (2) 鋳塊の均質化処理の影響
- (3) 冷間加工の影響
- (4) 安定化処理の影響
- (5) 焼鈍温度ならびに焼鈍前冷間加工度の影響
- (6) 含有Mn量の影響
- (7) 不純物SiおよびFeの影響
- (8) 5052合金における不純物FeおよびTi添加の影響
- (9) 5056合金における不純物Feの影響

## 2. 実験および結果

### 2・1 Al-Mg 2元合金の疲労強度

含有Mg量が疲労強度に及ぼす影響の概略を知るため、純度99.7%Al地金にMgを1.0～5.2%添加して製作した2kg鋳塊を18mmφに熱間押出を行ない、押出のまま、およびそれを15.5mmφに抽伸後360°Cで1hr焼鈍したものを実験に供した。供試材の化学成分と機械的性質はTable 2および3にそれぞれ示す。

疲労試験は小野式回転曲げ疲労試験機（1700rpm）を用い、実験は繰返数 $10^4$ ないし $10^7$ 回の範囲にわたって行ない、疲労強度は繰返数 $10^7$ 回の値を用いることとした。試験片は平行部直径10mmφの標準寸法のものであり、平行部の仕上げも標準である。

Table 2 Chemical compositions of Al-Mg binary alloys.

Mark	Mg content, %	Chemical composition, %							
		Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	
A1	0	Tr.	0.01	0.06	0.09	Tr.	0.01	0.01	99.82
A2	1.0	1.02	0.01	0.07	0.09	Tr.	0.01	Tr.	Bal.
A3	2.0	1.98	0.01	0.06	0.09	Tr.	0.01	0.01	Bal.
A4	2.5	2.45	0.01	0.06	0.09	Tr.	Tr.	0.01	Bal.
A5	3.0	3.09	0.01	0.07	0.09	Tr.	Tr.	0.01	Bal.
A6	3.5	3.43	0.01	0.06	0.08	Tr.	0.01	0.01	Bal.
A7	4.0	4.04	0.01	0.06	0.08	Tr.	Tr.	Tr.	Bal.
A8	4.5	4.64	0.01	0.07	0.10	Tr.	0.01	0.01	Bal.
A9	5.2	5.23	0.01	0.05	0.09	Tr.	0.01	Tr.	Bal.

Table 3 Mechanical properties of Al-Mg binary alloys.

Mark	Mg content, %	As extruded <sup>(1)</sup>					Cold-drawn and 360°C×1 hr annealed <sup>(2)</sup>				
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Vickers hardness number, 10 kg	Charpy impact value <sup>(3)</sup> (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>	Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Vickers hardness number, 10 kg	Charpy impact value <sup>(3)</sup> (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>
A1	0	3.3	8.1	41	24	7.2	3.3	7.1	54	26	7.0
A2	1.0	3.6	11.0	42	37	9.6	3.5	11.4	42	37	10.1
A3	2.0	6.8	14.9	36	42	12.0	5.1	15.3	36	43	12.7
A4	2.5	5.4	16.7	34	44	13.2	7.7	17.0	35	48	13.8
A5	3.0	6.4	18.5	35	49	14.4	8.4	19.7	36	50	14.4
A6	3.5	7.0	19.9	37	50	15.2	—	—	—	—	—
A7	4.0	7.7	21.9	39	56	14.9	—	—	—	—	—
A8	4.5	8.6	23.3	40	61	16.5	10.2	24.7	38	59	16.8
A9	5.2	9.6	24.8	39	61	17.2	11.2	26.3	38	65	16.8

(1), 18 mmφ (2), 15.5mmφ (23% red.) (3), Did not fractured.

疲労強度は Mg 量との関係において Fig. 1 に示す。得られた結果からつぎのことがわかる。

(1) 耐力ならびに引張強さは Mg 量の増加につれて向上し、伸びは低下するが Mg 量が 2.5% をこえると若干増加する。この傾向は押出材、焼純材ともに同じであった。

(2) 疲労強度は Mg 量とともに向上し、Mg 量が 2% をこえると焼純材が押出材より高い値をもつ。この結果から Mg 量 2.5% (5052 合金の Mg 量 2.2~2.8% における標準値) および 5.2% (5056 合金の Mg 量 4.5~5.6% における標準値) 各焼純材の疲労強度を求めるとき、およそ 10.0 または 13.5 kg/mm<sup>2</sup> となり、かつ、5052 合金の Mg 量はその多少が疲労強度に影響を及ぼすが、5056 合金の場合は著しくないようである。

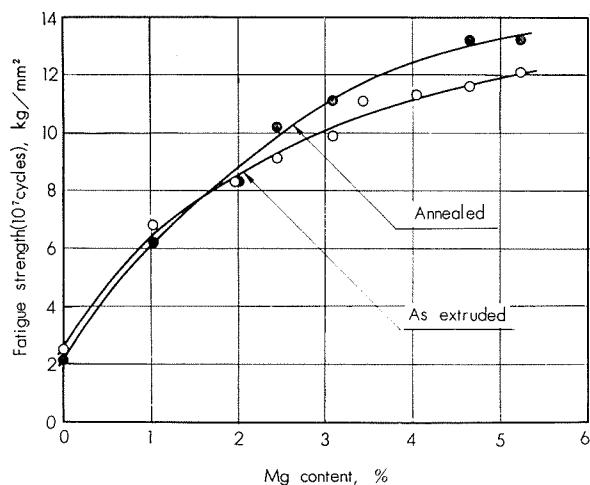


Fig. 1 Effect of magnesium content on the fatigue strength of Al-Mg binary alloys.

Table 4 Chemical compositions of specimens.

Material	Mark	Chemical composition, %							
		Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti
5052	D 901	2.45	0.24	Tr.	0.01	0.05	0.27	0.03	0.02
5056	Q 481	5.05	0.10	0.12	0.02	0.09	0.18	0.03	0.01

Table 5 Mechanical properties of specimens.

Material	Mark	Preheating treatment of billet, °C×hr	Manufacture	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Charpy impact value (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>		
				Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %			10 <sup>5</sup> cycles	10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
5052	D 901	A Not treated	20 mmφ extruded, 460×15 cold-drawn to 18 mmφ, and 350°C ×1 hr annealed.	10.4	20.2	32	48	13.1 <sup>(1)</sup>	16.7	13.4	<11.5
		B 460×15		9.2	20.1	33	49	14.1 <sup>(1)</sup>	15.4	12.8	11.6
		C 480×15		7.7	19.6	35	46	14.5 <sup>(1)</sup>	15.7	11.9	(<12)
		D 500×15		7.6	19.6	36	44	14.8 <sup>(1)</sup>	16.0	12.3	(<12)
		E 520×15		8.3	19.9	34	44	14.1 <sup>(1)</sup>	16.2	12.5	(<11)
5056	Q 481	F Not treated	20 mmφ extruded, 430×3 cold-drawn to 16 mmφ, and 350°C ×1 hr annealed.	14.0	29.3	34	59	10.0	19.7	16.3	<15
		G 430×3		14.0	28.9	34	59	10.2	20.4	15.5	<14
		H 510×7		13.5	28.3	35	62	11.7	19.8	15.9	15.1
		J 430×3 and 510×7		13.9	28.3	34	62	10.5	19.0	16.2	15.5

(1) Did not fractured.

## 2・2 鋳塊の均質化処理の影響

5052および5056合金各 2 kg 鋳塊を下記のごとくそれぞれ均質化処理したのち、

5052合金	$460^{\circ}\text{C} \times 15\text{hr}$	$480^{\circ}\text{C} \times 15\text{hr}$	$500^{\circ}\text{C} \times 15\text{hr}$	$430^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$
				$510^{\circ}\text{C} \times 7\text{hr}$
				$430^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ 後 $510^{\circ}\text{C} \times 7\text{hr}$

20mmφ に熱間押出し、さらに、18または16mmφ まで抽伸後350°Cで1 hr 烧純して実験に供した。なお、比較のため、均質化処理しないものも加えた。

化学成分と機械的諸性質は Table 4 と 5 に示し、S-N 曲線は Fig. 2 に図示した。これらの結果からつぎの結論が得られる。

(1) 均質化処理が焼純材の引張性質に及ぼす影響はあまり明らかでないが、処理温度が高いものはしないものと比べて耐力ならびに引張強さが僅かながら低い。

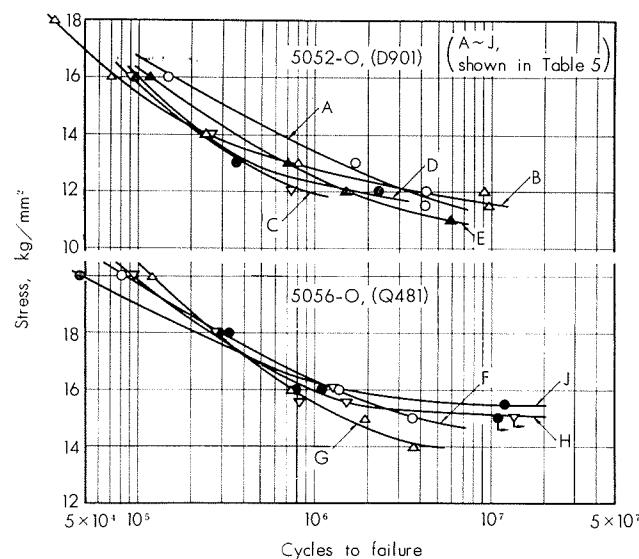


Fig. 2 S-N curves of annealed 5052 and 5056 alloys.

(2) 5052合金の疲労強度は $11\sim12\text{kg/mm}^2$ で均質化処理の影響がほとんど見られない。しかし、5056合金の場合は均質化処理の効果が明瞭に現われている。すなわち、 $510^\circ\text{C}\times7\text{hr}$ （試材H）および $430^\circ\text{C}\times3\text{hr}$ 後 $510^\circ\text{C}\times7\text{hr}$ （試材J）の処理したものはそれぞれ $15.1$ および $15.5\text{kg/mm}^2$ の疲労強度をもち、処理を施さなかったものと比べてすぐれている。さらに、試材Jに相当する処理を直径 $200\text{mm}\phi$ の鋳塊に施して実験を繰返した結果、均質化処理しないものが $13.4\sim14.3\text{kg/mm}^2$ の疲労強度をもつものに対し、処理したものは $13.7\sim14.6\text{kg/mm}^2$ であった。

### 2・3 冷間加工の影響

5052および5056合金各 $200\text{mm}\phi$ 大型鋳塊から $22$ または $20\text{mm}\phi$ に熱間押出した棒材について $40\%$ まで抽伸加工および丸ミヅロールによる圧延加工を行なった。

供試材の化学成分はTable 6、冷間加工後の機械的性質はTable 7とFig. 3, 4にそれぞれ示す。S-N曲線は材

質別にFig. 5～8に示し、疲労強度はTable 8とFig. 9に示した。

得られた結果について検討するとつきのようである。

(1) 耐力、引張強さおよびカタサは抽伸、圧延加工の場合とも加工度の増加につれて向上し、伸びと衝撃値は低下した。この傾向は両材質とも類似である。

(2) 疲労強度は抽伸および圧延材とも加工度の増加につれて向上するが、抽伸材はある加工度をこえるといずれも疲労強度が低下し始める（5052合金は $30\%$ 以上、5056合金は $10\%$ 以上）。

(3) 両材質とも加工による疲労強度の向上はおよそ $2\text{kg/mm}^2$ であった。文献によれば、加工による疲労強度の向上はSA2-B合金が $2\text{kg/mm}^2$ <sup>9)</sup>、Peraluman 35は $1\text{kg/mm}^2$ <sup>6)</sup>、5083板は $2\text{kg/mm}^2$ <sup>5)</sup>である。したがって、Al-Mg合金は冷間加工によって疲労強度の向上する割合が比較的小さいといえよう。

Table 6 Chemical compositions of cold-worked specimens.

Material	Mark	Manufacture	Chemical composition, %								
			Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5052	D25	22 mm $\phi$ , extruded	2.41	0.26	Tr.	0.03	0.09	0.17	0.01	0.01	Bal.
	D37	500°C×8 hr preheated, and 20 mm $\phi$ extruded.	2.48	0.20	0.02	0.02	0.09	0.22	0.03	0.02	Bal.
5056	Q24	20 mm $\phi$ , extruded	5.01	0.10	0.10	0.03	0.09	0.19	0.01	0.02	Bal.
	Q58	430°C×3 hr and 510°C×3 hr preheated, and 20 mm $\phi$ extruded.	5.19	0.11	0.11	0.02	0.10	0.18	0.01	0.01	Bal.

Table 7 Mechanical properties of cold-worked specimens.

Condition	Material	Mark	Reduction, %	Tensile properties					Brinell hardness number, 10/500/30	Charpy impact value (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>
				Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	True breaking stress, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Reduction of area, %		
Cold-drawn	5052	D25	360°C×1 hr	12.2	22.9	49.4	26	70	47	—
			10	23.0	24.9	47.7	17	68	64	—
			20	25.9	27.0	44.1	15	62	70	—
			30	27.9	29.5	48.8	13	61	76	—
			34	26.8	28.5	48.8	14	62	75	—
			40	26.0	28.6	47.5	14	62	73	—
	5056	Q24	360°C×1 hr	15.6	28.4	53.0	33	58	63	9.2
			10	28.0	32.5	57.1	19	56	85	—
			20	30.4	36.4	53.1	15	45	91	—
			36	31.1	38.3	58.4	13	47	94	—
Cold-rolled	5052	D37	360°C×1 hr	9.3	20.7	45.6	30	71	47	15.1 <sup>(1)</sup>
			10	22.4	24.3	48.6	19	68	63	14.5 <sup>(1)</sup>
			20	24.3	25.7	48.7	17	67	66	13.4
			30	24.7	26.5	49.8	17	67	69	12.8
			36	27.1	27.9	46.3	14	59	75	11.0
			40	24.8	27.0	50.2	17	67	70	11.7
	5056	Q58	360°C×1 hr	12.0	29.0	55.0	37	59	63	12.1
			10	28.1	35.2	56.3	18	53	88	9.2
			20	31.7	36.3	59.1	17	52	90	7.0
			30	33.8	39.0	57.4	16	48	95	5.9
			36	34.8	39.5	59.1	14	48	101	6.0
			40	35.1	40.4	57.7	16	46	98	5.4

(1) Did not fractured.

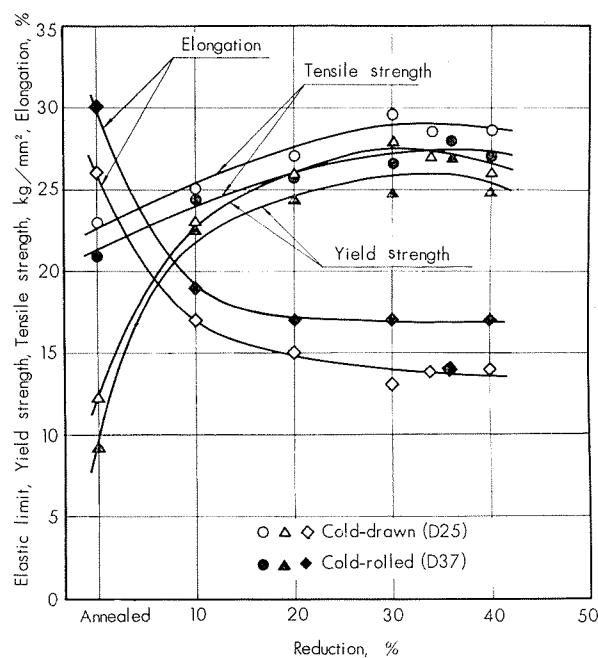


Fig. 3 Relations between cold-working reduction and mechanical properties of 5052 alloys.

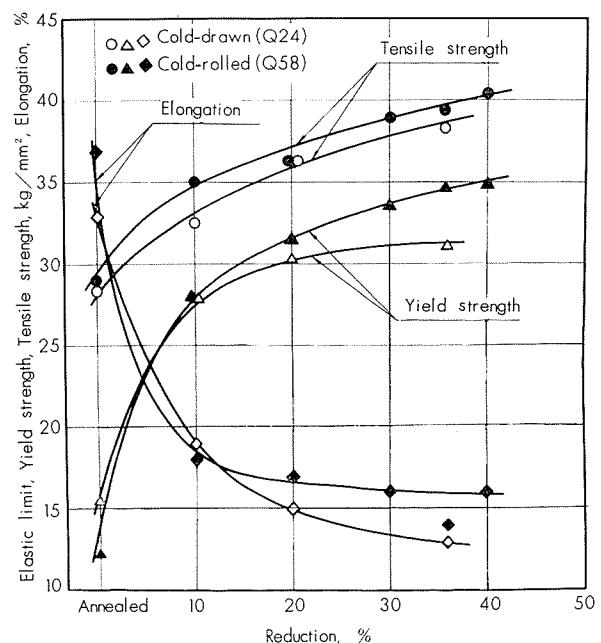


Fig. 4 Relations between cold-working reduction and mechanical properties of 5056 alloys.

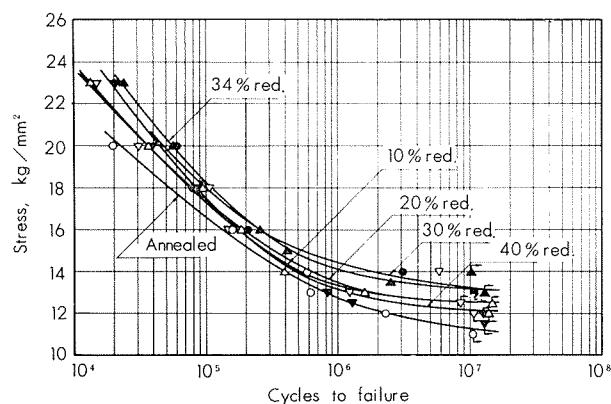


Fig. 5 S-N curves of cold-drawn 5052 alloy (D 25).

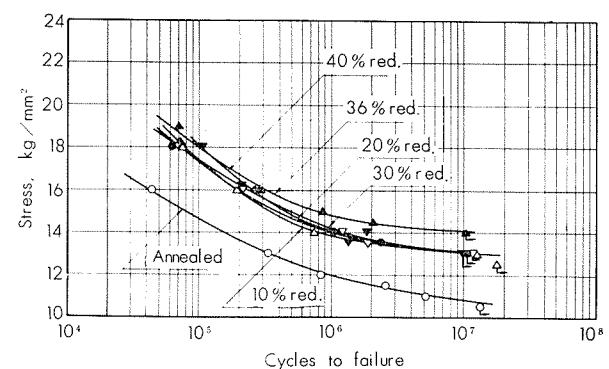


Fig. 6 S-N curves of cold-rolled 5052 alloy (D 37).

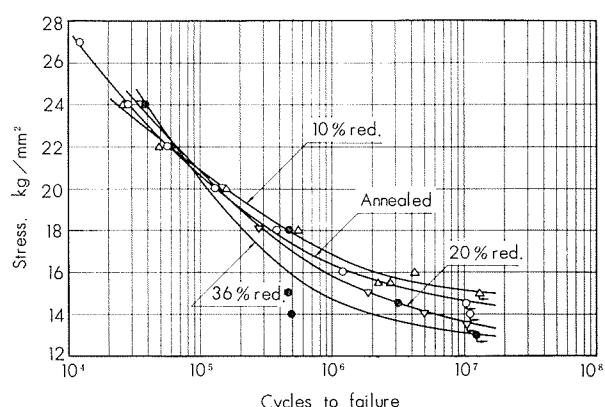


Fig. 7 S-N Curves of cold-drawn 5056 alloy (Q 24).

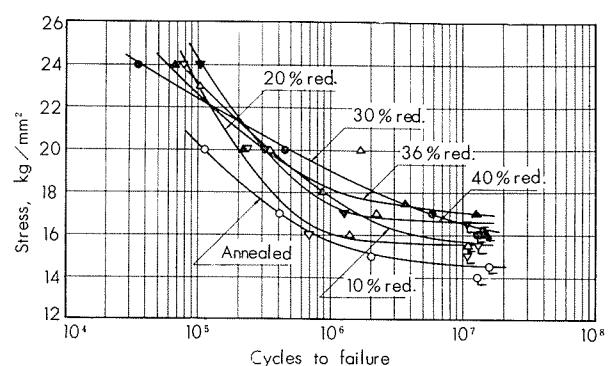


Fig. 8 S-N curves of cold-rolled 5056 alloy (Q 58).

Table 8 Fatigue strengths of cold-worked specimens.

Condition	Material	Mark	Reduction	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>		
				10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
Cold-drawn	5052	D25	360°C×1h	16.6	12.7	11.3
			10	17.4	13.3	12.6
			20	17.5	13.5	12.6
			30	18.0	14.4	13.2
			34	18.2	14.1	13.2
			40	17.4	13.1	12.1
	5056	Q24	360°C×1h	20.6	16.3	14.6
			10	20.8	16.8	15.2
			20	20.8	15.8	13.6
			36	20.4	14.7	13.1
Cold-rolled	5052	D37	360°C×1hr	14.6	12.0	10.8
			10	17.4	13.9	13.1
			20	17.3	13.9	13.1
			30	17.4	14.0	13.2
			36	17.9	14.7	14.1
			40	18.0	14.1	13.2
	5056	Q58	360°C×1hr	20.2	15.7	14.6
			10	23.2	17.8	15.7
			20	23.0	16.1	15.6
			30	22.4	19.0	16.5
			36	22.6	18.2	17.1
			40	24.2	17.4	16.6

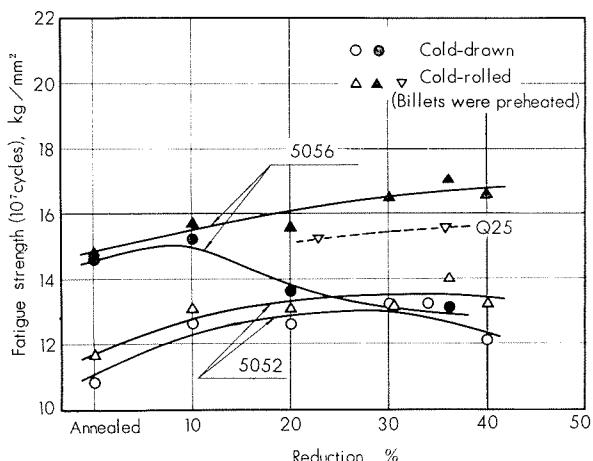


Fig. 9 Effects of cold-working on the fatigue strengths of 5052 and 5056 alloys.

Table 10 Mechanical properties of cold-rolled and stabilized 5056 alloy.

Cold-rolled reduction <sup>(1)</sup> , %	Condition	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>	
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %		10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
23	As rolled	30.0	35.3	16	82	16.5	15.2
	stabilized <sup>(2)</sup>	24.7	34.0	20		15.6	13.7
36	As rolled	33.3	39.8	13	83	17.8	15.5
	stabilized <sup>(2)</sup>	27.5	36.3	18		16.3	14.5

<sup>(1)</sup> 20 mmφ extruded and cold-rolled.<sup>(2)</sup> 150°C×3 hr

## 2・4 安定化処理の影響

Al-Mg合金は加工したまま常温に長期間放置すると耐力が徐々に低下し、伸びが増加する傾向をもち、このために加工材は安定化処理を施すことが推奨されている。

5056合金200mmφ大型鉄塊から20mmφに熱間押出した棒材を丸ミゾロールで加工度23および36%の圧延加工をしたのち、150°C×3 hrの安定化処理をして実験に供した。供試材の化学成分はTable 9、機械的諸性質はTable 10、S-N曲線はFig. 10にそれぞれ示す。

得られた結果をまとめるとつきのようである。

(1) 耐力ならびに引張強さは安定化処理したことによって圧延のままより低下し、伸びは向上した。

(2) 疲労強度は加工度23%の場合、15.2kg/mm<sup>2</sup>が13.7kg/mm<sup>2</sup>に、36%の場合は15.5kg/mm<sup>2</sup>が14.5kg/mm<sup>2</sup>となり、圧延材よりも安定化処理材の方が低い値をもつ。

なお、本項の試材は2・3項の圧延材(Q58)と比べて疲労強度が低いが、均質化処理を施さなかったのが原因かも知れない。

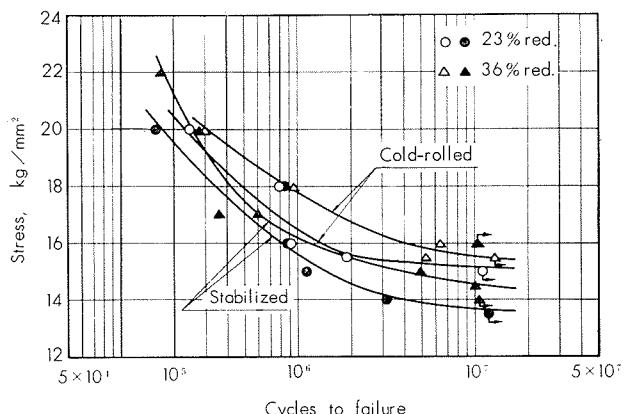


Fig. 10 S-N curves of cold-rolled and stabilized specimens of 5056 alloy.

Table 9 Chemical composition of 5056 alloy.

Mark	Chemical composition, %								
	Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
Q 25	4.89	0.11	0.10	0.03	0.09	0.18	0.01	—	Bal.

## 2・5 焼鈍温度および焼鈍前冷間加工度の影響

5052 および 5056 合金 30 % 抽伸材について 275 ないし 410°C にわたり各温度で 1 hr 焼鈍した場合と、2・3 項の各圧延材を 350°C で 1 hr 焼鈍した場合とについて疲労強度を検討した。

5052 合金抽伸材は 2・3 項で用いた試材 D25 であり、5056 合金抽伸材の化学成分は Table 11 に示す。各試材の焼鈍後の機械的諸性質は Table 12 に示し、疲労強度は焼鈍温度または焼鈍前加工度との関係において Fig. 11 と 12 にそれぞれ図示した。

得られた結果について検討するとつきのようである。

(1) 30% 抽伸材の再結晶終了温度は 5052 合金がおよそ 350°C、5056 合金では 325°C であった。疲労強度は Fig. 11 からわかるように再結晶終了温度より若干低い温度で焼鈍した場合が他よりも高い値をもつ。

(2) 焼鈍前加工度が疲労強度に及ぼす影響は Fig. 12 に見られるように加工度が大きくなるにつれて疲労強度が低下する傾向をもつが、加工度 30% をこえると焼鈍後の疲労強度が高くなるらしい。

Table 11 Chemical composition of 5056 alloy.

Mark	Chemical composition, %								
	Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
Q40	5.09	0.09	0.10	0.03	0.13	0.18	0.01	0.01	Bal.

Table 12 Mechanical properties of annealed 5052 and 5056 alloys.

Material	Mark	Cold-working method	Cold-working reduction, %	Annealing temperature, °C × 1hr	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Fatigue strength, kg/mm²		
					Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %		10 <sup>5</sup> cycles	10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
5052	D25	Drawn	30	275	18.9	24.3	21	64	—	—	—
				300	17.8	24.4	22	59	16.7	13.7	12.2
				325	13.9	22.5	26	55	16.7	13.0	11.2
				350	8.2	20.1	32	46	14.5	12.0	11.0
				380	7.9	20.4	34	42	—	—	—
				410	7.8	19.8	34	43	—	—	—
5056	Q40	Drawn	30	275	20.2	33.3	25	78	20.2	15.1	14.2
				300	16.2	30.5	30	67	19.8	15.8	15.0
				325	14.5	30.1	31	64	19.5	16.3	14.8
				350	14.0	29.2	32	63	20.1	15.2	13.8
				380	13.8	28.9	35	63	20.8	15.4	(13.4)
				400	14.1	28.7	32	63	—	—	—
5052	D37	Rolled	10	350	11.3	20.8	31	50	15.3	12.5	12.1
			20	350	13.1	21.1	29	54	15.8	12.5	10.9
			30	350	11.2	21.2	31	49	15.6	12.6	10.8
			40	350	9.9	21.1	33	49	15.9	12.2	10.7
5056	Q58	Rolled	10	350	15.2	29.6	32	64	—	15.0	13.9
			20	350	12.4	29.2	36	59	18.9	15.5	13.3
			30	350	13.3	29.8	36	60	19.9	15.8	13.2
			40	350	14.5	29.9	35	60	20.3	15.3	13.9

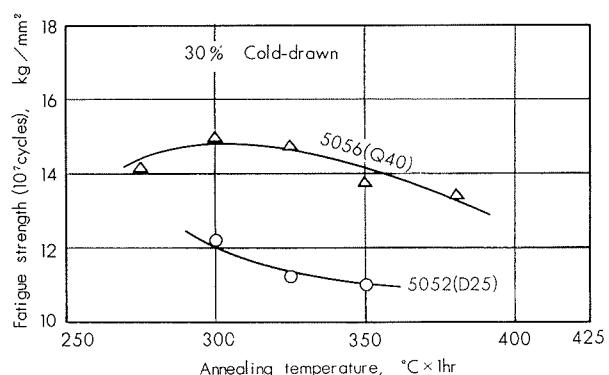


Fig. 11 Effects of annealing treatment on the cold-drawn 5052 and 5056 alloys.

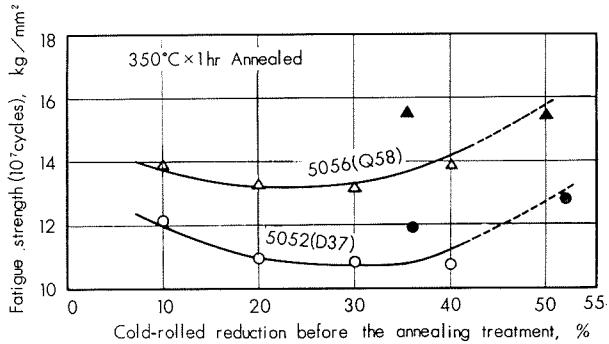


Fig. 12 Effects of cold-rolled reductions prior to annealing treatment on the fatigue strength of 5052 and 5056 alloys.

(3) そこで、圧延加工度36および50%程度を与えた別の5052および5056合金各棒材を360°Cで1hr焼鈍し、その疲労強度を測定した。S-N曲線の1例はFig.13に示し、疲労強度はFig.12に●または▲印で表示した。

これらの試材の疲労強度はかなり良好であり、5052合金は11.9および12.8kg/mm<sup>2</sup>、5056合金は15.5kg/mm<sup>2</sup>を示した。

(4) 以上の結果からみると、焼鈍前加工度は少くとも36%程度必要である。しかし、大径棒その他の場合、製造条件によっては強加工できないこともある。そこで、化学成分の見地から、すなわち、Mn, Fe, Si, Tiなどの小量の添加物または不純物の多少によって疲労強度が改善されるかどうか次項以下で検討した。

#### 2・6 含有Mn量の影響

5052合金はMn量を0~0.2%、5056合金は0.1~0.6%とそれぞれ変え、その化学成分はTable 13に示す。供試材は20kg鉄塊を均質化処理(5052合金は480°C×12hr、5056合金は480°C×3hr後500°C×8hr)を施したのち、20mmφに熱間押出後16.7mmφに抽伸し、360°Cで1hr焼鈍して実験に供した。機械的諸性質はTable 14に示す。

以上の結果によると、Mn量が増加すると両材質とも耐力、引張強さが向上し、伸びは減少する。また、疲労強度に及ぼすMn量の効果はほとんどないようである。

Table 13 Chemical compositions of specimens.

Material	Mark	Mn content, %	Chemical composition, %								
			Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5052 (1)	B-43	0	2.56	0.25	Tr.	0.01	0.04	0.09	Tr.	Tr.	Bal.
	B-44	0.05	2.56	0.26	0.06	Tr.	0.05	0.10	Tr.	Tr.	Bal.
	B-45	0.1	2.56	0.26	0.09	Tr.	0.04	0.09	Tr.	Tr.	Bal.
	B-46	0.2	2.61	0.26	0.21	Tr.	0.04	0.09	Tr.	Tr.	Bal.
5056 (2)	C-50	0.1	5.13	0.12	0.12	0.01	0.09	0.30	0.02	0.01	Bal.
	C-51	0.2	5.15	0.12	0.21	0.01	0.09	0.28	0.02	0.01	Bal.
	C-52	0.3	5.11	0.13	0.31	0.01	0.09	0.31	0.02	0.01	Bal.
	C-53	0.4	5.08	0.12	0.43	0.02	0.08	0.30	0.03	0.01	Bal.
	C-54	0.6	5.14	0.12	0.64	0.01	0.09	0.28	0.02	0.01	Bal.

(1) Limit of manganese content, 0.1%.

(2) Manganese content of specification, 0.05~0.20%.

Table 14 Mechanical properties of annealed specimens.

Material	Mark	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Charpy impact value (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>	
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %			10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
5052 (1)	B-43	8.2	19.7	35	45	—	12.1	<12.0
	B-44	9.9	20.4	34	46	14.4	12.5	11.9
	B-45	10.3	20.7	33	49	13.9	12.5	<12
	B-46	13.6	22.9	28	52	14.4	13.0	12.0
5056 (2)	C-50	14.2	29.9	31	65	—	15.5	<14.0
	C-51	14.3	31.0	32	62	—	15.1	14.1
	C-52	14.1	30.7	29	63	—	15.0	<14.0
	C-53	14.3	32.4	31	65	—	15.7	13.9
	C-54	14.9	33.8	27	67	—	14.8	14.1

(1) 16.7 mmφ (30% cold-drawn), and 360°C×1 hr annealed.

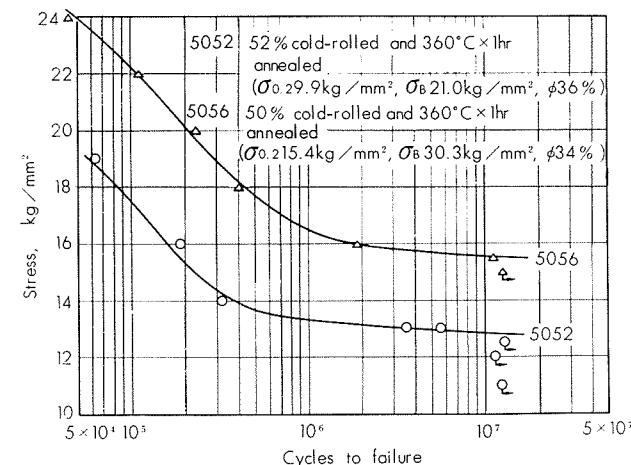


Fig. 13 S-N curves of annealed 5052 and 5056 alloys.

#### 2・7 不純物SiとFeの影響

つぎに、不純物のSiとFeの量を規格の範囲(5052合金はSi+Feが0.45%以下、5056合金はSi 0.30%以下、Fe 0.40%以下)で変えて、その疲労強度に及ぼす影響を検討した。すなわち、5052合金はSiを0.05~0.35%、Feを0.05~0.20%とし、5056合金はSiを0.10~0.40%、Feは0.20~0.30%としてSiとFeの組合せを変えた。これらの詳細と化学成分はTable 15に示す。なお、Al地金は5052合金が99.99%、5056合金が99.9%純度のものを使用した。

供試材は2kg鉄塊を460°C×15hr(5052合金), または430°C×3hr後510°C×7hr(5056合金)で均質化処理をしたのも, 19mmφに熱間押出し後16mmφに抽伸し, 360°Cで1hr焼鈍して実験に供した。機械的諸性質はTable 16に示し, Fig. 14は縦軸にSi量を, 横軸にFe量をとつて疲労強度を表示したものである。

得られた結果について検討するとつぎのようである。

(1) 耐力, 引張強さなどは両材質ともFeの増加につれてわずかながら向上し, Siの増加は逆な傾向をもつようである。伸びはSiの増加につれて若干低下し, 衝撃値はかなり減少する。

(2) 疲労強度はFig. 14に見られるごとくSiが増加して

Table 15 Chemical compositions of specimens.

Material	Mark	Si content, %	Fe content, %	Chemical composition, %								
				Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
5052	D-1	0.05	0.05	2.55	0.23	0.001	0.001	0.07	0.06	Tr.	Tr.	Bal.
	D-2	0.10	0.05	2.55	0.25	0.001	0.003	0.15	0.05	Tr.	0.002	Bal.
	D-3	0.20	0.05	2.51	0.24	0.001	0.003	0.20	0.06	Tr.	0.001	Bal.
	D-4	0.35	0.05	2.45	0.25	0.001	0.002	0.36	0.08	Tr.	Tr.	Bal.
	D-5	0.05	0.10	2.67	0.26	0.001	Tr.	0.08	0.09	Tr.	Tr.	Bal.
	D-6	0.10	0.10	2.63	0.26	0.002	Tr.	0.12	0.11	Tr.	0.001	Bal.
	D-7	0.20	0.10	2.55	0.24	0.001	Tr.	0.19	0.12	Tr.	Tr.	Bal.
	D-8	0.05	0.20	2.60	0.25	0.002	Tr.	0.07	0.21	Tr.	0.002	Bal.
	D-9	0.10	0.20	2.60	0.23	0.001	Tr.	0.11	0.19	Tr.	Tr.	Bal.
	D-10	0.20	0.20	2.66	0.25	0.002	Tr.	0.21	0.23	Tr.	Tr.	Bal.
5056	E-1	0.10	0.20	5.18	0.11	0.11	0.012	0.16	0.22	0.05	0.01	Bal.
	E-2	0.20	0.20	5.12	0.11	0.10	0.011	0.26	0.21	0.01	Tr.	Bal.
	E-3	0.40	0.20	5.21	0.11	0.11	0.012	0.47	0.21	0.03	0.01	Bal.
	E-4	0.10	0.30	5.37	0.11	0.10	0.011	0.16	0.30	0.01	Tr.	Bal.
	E-5 <sup>(1)</sup>	0.10	0.20	5.15	0.11	0.20	0.011	0.15	0.21	0.01	0.01	Bal.
	E-6 <sup>(1)</sup>	0.40	0.20	5.10	0.11	0.19	0.012	0.46	0.21	0.03	Tr.	Bal.

(1) Mn 0.20%

Table 16 Mechanical properties of annealed specimens.

Material	Mark	Tensile properties			Brinell hardness-number, 10/500/30	Charpy impact value <sup>(2)</sup> (U-notched), kg-m/cm <sup>2</sup>	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>		
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %			10 <sup>5</sup> cycles	10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
5052 <sup>(1)</sup>	D-1	7.6	18.9	36	43	14.7	16.1	12.1	<12
	D-2	7.4	18.5	37	41	14.4	15.8	12.4	<12
	D-3	7.1	18.1	34	40	12.5	14.6	12.0	<12
	D-4	7.0	17.5	34	40	9.5	14.8	11.8	<12
	D-5	7.2	18.5	38	42	14.3	16.0	12.2	<12
	D-6	8.3	19.9	35	46	13.8	(17.0)	12.9	11.6
	D-7	7.6	18.9	35	42	11.8	15.7	12.7	11.8
	D-8	8.2	19.6	35	44	14.5	16.6	13.1	12.2
	D-9	8.0	19.5	35	44	14.2	16.3	12.7	11.4
	D-10	7.7	19.2	35	44	11.5	16.0	12.0	11.7
5056 <sup>(1)</sup>	E-1	13.8	28.3	29	58	10.6	(>21)	16.0	<15
	E-2	13.6	27.9	29	57	8.9	20.3	15.0	<15
	E-3	13.5	27.9	29	55	5.8	20.0	16.0	15.1
	E-4	14.1	29.5	32	59	9.0	20.4	16.3	15.2
	E-5	14.5	29.4	31	59	10.2	(>21)	16.2	<15
	E-6	13.7	28.2	27	55	5.4	21.0	15.6	15.3

(1) 16mmφ (24% cold-drawn), and 360°C×1 hr annealed.

(2) 5052 alloy specimens did not fractured.

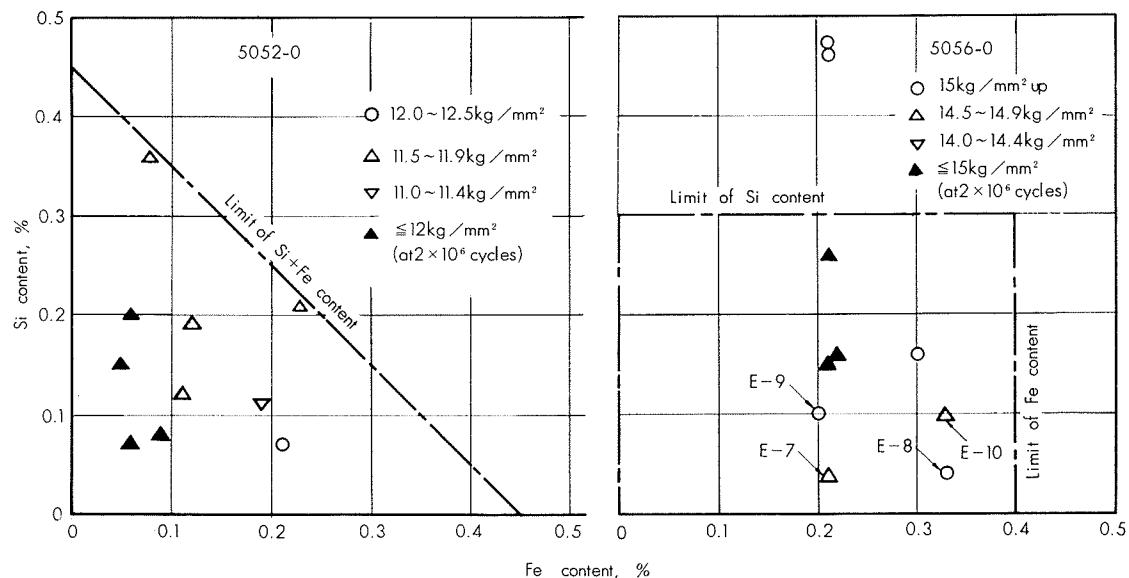


Fig. 14 Effects of silicon and iron contents on the fatigue strength at  $10^7$  cycles of annealed 5052 and 5056 alloys.

もほとんど向上せず、むしろ、Siを少なくしてFeを増加した方が効果があるらしい。ただ、5056合金ではSiを0.4%含有した試材E-3とE-6が $15\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上の疲労強度をもつが規格をこえているから好ましくない。

#### 2・8 5052合金における不純物FeおよびTi添加の影響

前項の結果から、5052合金の疲労強度を向上するにはSiを少くしてFeを多くすればよいらしいので、Siを0.1%以下とし、Feを0.3または0.4%とした場合の疲労強度を検討し、さらに、それに0.1%以下のTiの添加の影響もあわせて実験した。添加量ならびに化学成分はTable 17に示す。

供試材は20kg鉄塊を前項と同様に均質化処理したのち20mmφに熱間押出し、16.7または17.3mmφに抽伸後360°Cで1hr焼鈍して実験に供した。機械的諸性質はTable 18に示し、S-N曲線はFig. 15に示す。

得られた結果からつぎのことがわかる。

(1) 小量のTiの添加は耐力、引張強さを僅かながら向上させ、伸びを若干低下させる。

(2) 疲労強度はFeを0.4%程度まで多くしても $12\text{kg}/\text{mm}^2$ 以下であるが、それにTiを添加した場合は11.9~ $12.6\text{kg}/\text{mm}^2$ の値をもつ。

(3) そこで、本項までの実験結果とその他の実験も含め、Mg 2.4~2.7%, Cr 0.23~0.26%, Mn 0.10%以下、抽伸加工後360°C焼鈍材と条件を限定してSiとFeの関係において疲労強度を整理し、Fig. 16に示す。なお、Fig. 16には上述の条件内において小量のTiおよび微量のBeを添加した場合も含めて図示してある。

疲労強度 $12\text{kg}/\text{mm}^2$ 前後をもつSiとFeの範囲は図中の点線で示す。すなわち、Siは0.1%以下、Feは0.2~0.4%, Tiは0.05%以下の添加が必要なことが見出される。

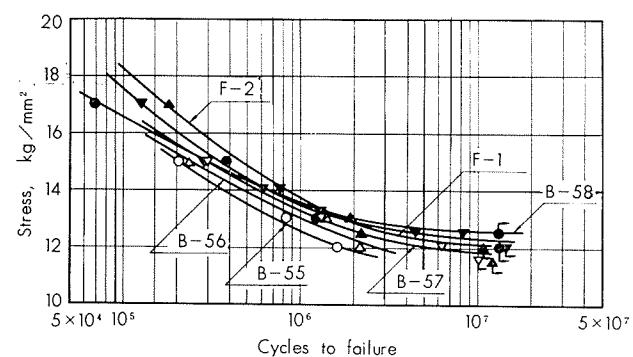


Fig. 15 S-N curves of annealed 5052 alloys.

Table 17 Chemical compositions of 5052 alloys.

Mark	Fe content, %	Ti content, %	Chemical composition, %								
			Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
B-55	0.3	0	2.46	0.24	0.01	Tr.	0.06	0.32	Tr.	Tr.	Bal.
B-56	0.4	0	2.47	0.25	0.01	Tr.	0.07	0.43	Tr.	Tr.	Bal.
B-57	0.3	0.03	2.56	0.25	0.01	Tr.	0.06	0.32	0.01	0.03	Bal.
B-58	0.4	0.03	2.61	0.25	0.01	Tr.	0.07	0.42	0.01	0.03	Bal.
F-1	0.3	0.1	2.57	0.24	Tr.	Tr.	0.07	0.30	Tr.	0.12	Bal.
F-2	0.4	0.1	2.52	0.25	Tr.	Tr.	0.07	0.42	Tr.	0.12	Bal.

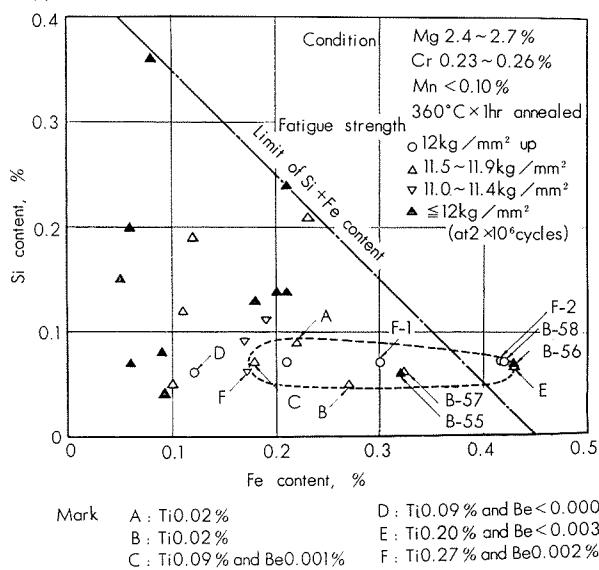
Table 18 Mechanical properties of annealed 5052 alloys.

Mark	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Charpy impact value <sup>(3)</sup> , (U-notched) kg-m/cm <sup>2</sup>	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>		
	Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %			10 <sup>5</sup> cycles	10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
B-55 <sup>(1)</sup>	8.4	21.2	32	44	—	(>15)	12.6	<12
B-56 <sup>(1)</sup>	8.6	21.7	32	46	—	(>15)	13.0	<12
B-57 <sup>(1)</sup>	10.4	21.4	29	48	—	(>15)	13.3	11.9
B-58 <sup>(1)</sup>	9.9	21.7	29	49	—	16.7	13.6	12.6
F-1 <sup>(2)</sup>	10.2	21.8	31	49	14.2	(18.8)	13.7	12.1
F-2 <sup>(2)</sup>	10.4	22.6	29	51	12.5	17.5	13.5	12.3

(1) 16.7 mmφ (30% cold-drawn), 360°C×1 hr annealed.

(3) Did not fractured.

(2) 17.3 mmφ (25% cold-drawn), 360°C×1 hr annealed.

Fig. 16 Effects of silicon, iron and other elements on the fatigue strength at 10<sup>7</sup> cycles of annealed 5052 alloy.

## 2・9 5056合金における不純物Feの影響

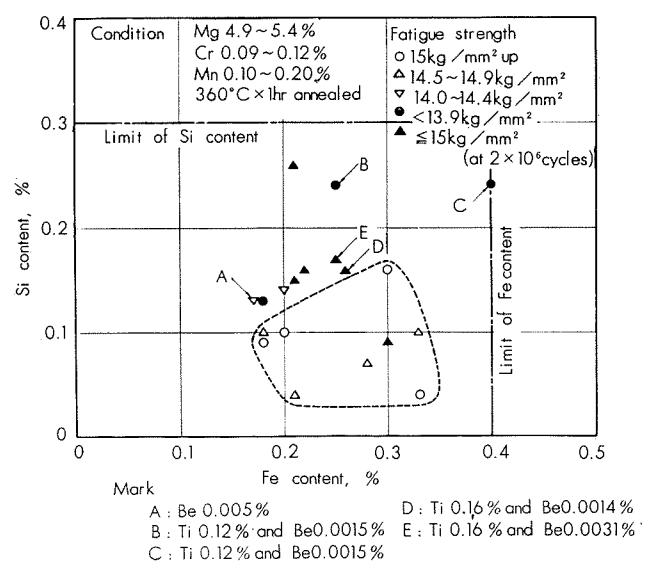
つぎに、5056合金のSiを0.1%以下とし、Feを0.20および0.30%とした場合の疲労強度を検討した。

供試材は20kg鋳塊を2.7項の場合と同様に均質化処理したのち2.8項と同じ工程で実験に供した。化学成分はTable 19、機械的諸性質はTable 20に示し、疲労強度は前述のFig. 14に図示した。

得られた結果について検討するところである。

(1) 疲労強度は14.7~15.7kg/mm<sup>2</sup>であり、良好な値とみなされる。したがって、Siを0.1%以下、Feを0.3%程度とすればよい。

(2) つぎに、本項までの実験結果とその他の実験も含め、SiとFeとの関係において疲労強度をまとめてFig. 17に

Fig. 17 Effects of silicon, iron and other elements on the fatigue strength at 10<sup>7</sup> cycles of annealed 5056 alloy.

示す。すなわち、Fig. 17はMg 4.9~5.4%，Cr 0.09~0.12%，Mn 0.10~0.20%の範囲内の化学成分で抽伸加工後360°Cで焼鈍したものに条件を限定し、小量のTiと微量

Table 20 Mechanical properties of annealed 5056 alloys.<sup>(1)</sup>

Mark	Tensile properties			Brinell hardness number, 10/500/30	Fatigue strength, kg/mm <sup>2</sup>	
	Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %		10 <sup>6</sup> cycles	10 <sup>7</sup> cycles
E-7	15.5	32.6	30	61	15.7	14.7
E-8	15.3	31.2	31	63	(>16)	15.0
E-9	14.9	30.4	32	62	(>16)	15.7
E-10	15.1	33.5	32	61	(<16)	14.8

(1) 16.7 mmφ (30% cold-drawn), 360°C×1 hr annealed.

Table 19 Chemical compositions of 5056 alloys.

Mark	Si content, %	Fe content, %	Chemical composition, %								
			Mg	Cr	Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Ti	Al
E-7	0.05	0.2	4.88	0.10	0.12	Tr.	0.04	0.21	0.02	Tr.	Bal.
E-8	0.05	0.3	4.96	0.09	0.12	0.01	0.04	0.33	0.02	Tr.	Bal.
E-9	0.1	0.2	4.99	0.10	0.12	Tr.	0.10	0.20	0.02	0.01	Bal.
E-10	0.1	0.3	5.14	0.10	0.12	Tr.	0.10	0.33	0.02	0.01	Bal.

の Be を含む場合の疲労強度もあわせて図示してある。疲労強度  $15\text{kg/mm}^2$  前後をもつ範囲は図中に点線で表示した。

### 3. 考 察

以上の実験結果から 5052 より 5056 合金焼鈍材の疲労強度を  $1 \sim 2\text{kg/mm}^2$  向上させる条件を求めるところである。

(1) 化学成分上では、5052 合金の場合、Si 0.1% 以下、Fe 0.2~0.4%，Ti を小量添加 (0.05% 以下) する必要があり、5056 合金では Si を 0.1% 以下、Fe を 0.2~0.3% 程度とするのがよい。

(2) 5056 合金は鉄塊を均質化処理 ( $430^\circ\text{C} \times 3\text{ hr}$  後  $510^\circ\text{C} \times 7\text{ hr}$ ) する必要がある。

(3) 以上の(1), (2) 項を満足した場合は焼鈍前引伸加工度が 30% 程度でもよいが、それ以外では少くとも 36% 以上の圧延加工度が焼鈍前に必要である。

以上の各項を要約すると、Fe の添加、均質化処理、焼鈍前の圧延強加工であるから、これは組織の均一化とその微細化を図ることである。ただ、問題は(1) 項であり、耐食性が Fe を増やすことにより若干劣るようになるのではないかとの懸念がある。したがって、Fe 量は少ない方が実際には好ましい。ALCOA 社のデータによると、<sup>10)</sup> 5052-0 材の繰返数  $5 \times 10^8$  回の疲労強度は 1950 年版では  $12.0\text{kg/mm}^2$  とあるが、1957 年版から  $11.3\text{kg/mm}^2$  となっている。Al 地金の純度が影響しているのではないかとも考えられる。

### 4. 結 語

従来までに発表した 5052-0 ならびに 5056-0 材の疲労強度が  $1 \sim 2\text{kg/mm}^2$  低いので、これを向上させるのを目的として疲労強度に及ぼす製造条件、不純物その他の影響を検討し、あわせて冷間加工 (引伸および丸ミゾロールによる圧延)、安定化処理などした場合の疲労強度も述べた。得られた結果を要約するとつきのようである。

(1) 化学成分上では、5052 合金の場合、Si 0.1% 以下、Fe 0.2~0.4%，Ti を小量添加 (0.05% 以下) する必要があり、5056 合金では Si を 0.1% 以下、Fe を 0.2~0.3% 程度とするのがよい。なお Mn 量の増加は疲労強度の向上にあまり効果がない。

(2) 5056 合金は鉄塊を均質化処理 ( $430^\circ\text{C} \times 3\text{ hr}$  後  $510^\circ\text{C} \times 7\text{ hr}$ ) を施す必要がある。5052 合金では均質化処理の効果がほとんど見られない。

(3) 焼鈍前の加工度は少くとも 36% (圧延加工) 以上が必要である。この場合は(1) より(2) 項とは関係なく良好な疲労強度が得られる。

(4) 疲労強度は冷間加工すると向上するが、引伸材はある加工度をこえると低下し始める。

(5) 安定化処理材の疲労強度は圧延材よりも低い。

### 文 献

- 1) たとえば、深井、竹内：本誌、1-1 (1960-1), 45,  
竹内、田中：本誌、3-3 (1962-7), 117
- 2) ALCOA社：Structural Handbook(1960), 83
- 3) 深井、竹内：材料試験、7-61 (1958-10), 527
- 4) 竹内、田中：本誌、5-4 (1964-10), 355
- 5) 竹内、田中：本誌、2-4 (1961-10), 77
- 6) C.Panseri, L. Mori : Alluminio, 33-5 (1964-5), 233
- 7) F.Gatto : Alluminio, 26-6 (1957-6), 251
- 8) K.E. Mann : Z. Metallk., 53 (1962-10), 645
- 9) 五十嵐、深井：機論、5-20 (1939-8), I-3
- 10) ALCOA社：Alcoa Aluminum Handbook (1950, 1957, 1960, 1962)

P

117

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## AI-Mg-Si 系合金の研究(第 7 報)

押出シ加工材の押出シ加工ならびにその後の  
溶体化処理条件と結晶粒粗大化の関係

寺馬高 井場島 士義 郎雄章

住友軽金属工業株式会社

## 論文

# Al-Mg-Si 系合金の研究(第7報)

押出シ加工材の押出シ加工ならびにその後の溶体化処理  
条件と結晶粒粗大化の関係

寺井士郎\* 馬場義雄\*\* 高島章\*\*

Study on Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy (Rep. 7)

Relation between the Condition of Extrusion followed by Solution Heat  
Treatment and Abnormal Grain Growth of Extruded Products

by Shiro Terai, Yoshio Baba and Akira Takashima

Experiments were carried out to study the manufacturing condition of extruded products of Al-0.45%Mg-0.38%Si alloy, with which their mechanical properties and electrical conductivity should meet the requirements of the 2EC standard (Tensile strength  $\geq 20.3 \text{ kg/mm}^2$ , Electrical conductivity  $\geq 55\%$  IACS), also with the least occurrence of grain growth.

The findings are summed up as follows:

- (1) An abnormal grain growth is not observed in as extruded state of Al-0.45%Mg-0.38%Si alloy which was extruded at the temperature of 410 to 530°C with the reduction of 87 to 98%.
- (2) Solution heat treatment at or less than 480°C showed no abnormal grain growth of the above mentioned extruded products, but a large amount of grain growth due to secondary recrystallization was observed around the surface of extruded products after the solution heat treatment at higher temperature.
- (3) Extruded products of this alloy has about 22kg/mm<sup>2</sup> in tensile strength and 56% IACS in electrical conductivity after solution heat treatment at 480°C followed by the precipitation at 175°C for 20 hours.
- (4) Therefore, to meet with requirement of the 2EC standard also to prevent an abnormal grain growth, solution heat treatment at 480°C is recommended for Al-Mg-Si alloy electric conductor.

## 1. 緒 言

Al-Mg-Si系電導用押出シ材の製造にあたって、押出シ加工材の溶体化処理後の表面結晶粒粗大化にもとづく肌あれ現象がしばしば問題となることがある。そこで本報では、表面の結晶粒の粗大化が、押出シ加工時にすでに発生しているものであるか、あるいは押出シ加工後の溶体化処理のさいに発生するものかを調査するとともに、押出シ加工度、押出シ加工温度ならびに溶体化処理温度の相関関係が押出シ加工後熱処理を行った材料の機械的ならびに電気的性質におよぼす影響を明らかにし表面の結晶粒度が微細でかつ、機械的性質ならびに電気伝導度は2EC規格(引張強さ、20.3kg/mm<sup>2</sup>、耐力17.5kg/mm<sup>2</sup>、電気伝導度55% IACS以上)を満足する材料の製造方法を明らかにしようとした。

## 2. 実験材料

実験材料には、純度99.75%アルミニウム地金を使用し、ケイ素の添加にはAl-6%Si合金を、マグネシウムの添加には99.9%マグネシウムを使用した。

## 3. 実験方法

2.に述べた実験材料を使用し、Table 1にその分析値を示した。マグネシウム0.45%ケイ素0.38%残部アルミニウムからなるAl-Mg-Si合金を溶製し、68mmφ×200mmの金型に700°Cで鋳造し、540°Cで4時間加熱後、丸棒の場合には押出シ加工度が押出シ後の組織におよぼす影響を明らかにする目的で押出シ材の径を10φ、20φおよび、25mmφ、すなわち押出シ加工度を98%、92%および87%の三とおりにかえ、角棒の場合には押出シ形状の結晶粒粗大化におよぼす効果を調査する目的で加工度は91.2%と一定であるが、断面の形状をそれぞれ24mm×14mm1孔、24mm×7mm2孔、24mm×4.7mm3孔および24mm×3.5mm

Table 1 Chemical composition of test specimens.

	Chemical composition, %							
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti
1	Tr	0.15	0.36	0.42	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01
2	Tr	0.15	0.37	0.45	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01
3	Tr	0.16	0.38	0.48	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01
4	Tr	0.16	0.38	0.48	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01

\* 研究部 主任研究員 工学博士

\*\* 研究部

m4孔にそれぞれTable 2に示した押出シ条件で押出した。

以上のごとく押出した試料は、Table 3およびTable 4に示した位置より試験片をさいしゅしそれぞの熱処理を行った後に、組織調査、引張り試験および電気伝導度の測定を実施した。なお各試験片は切断による加工が結晶成長におよぼす影響をのぞくため、注意して行った。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 押出シ材の肉眼組織と押出シ温度と押出シ後の熱処理との関係

本研究の主な目的は、押出シ材の肉眼組織と押出シ温度と押出シ後の熱処理との関係の追求にあるので、まず押出シ材の肉眼組織についてのべることとする。

角材については、押出シ時の加工度（ビレットの断面積とダイス孔の断面積の比）は一定で1孔で押出すか、多孔に分けて押出すかの影響を調査したわけである。Photo. 1は、410°～530°Cの範囲で押出したままの断面組織を頭部、

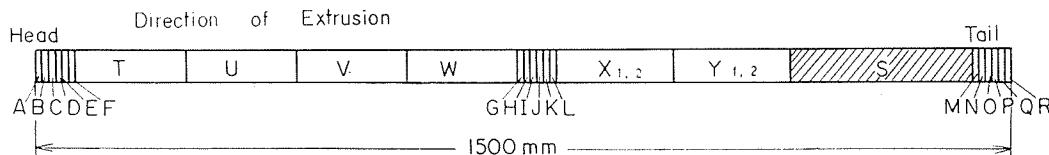
中央部、尾部にわけて示したものである。各押出シ温度あるいは試料採取位置によって、特に異常結晶成長はみとめられない。Photo. 2は、押出シ後480°～560°Cの範囲で溶体化した後の組織を示したものである。押出シ温度410°～530°Cの範囲では、溶体化処理温度480°Cで結晶成長はみとめられず、490°～520°Cの範囲では440°～500°Cで押出した材料に部分的な結晶成長が認められるが、410°Cあるいは530°Cで押出した材料では結晶成長は認められない。

さらに、560°Cで溶体化処理をした場合は押出シ温度のいかんにかかわらず大半の試料が結晶成長をきたしている。押出シ後の加熱にもとづく結晶成長は、押出シ時の加工度が同一の場合には、ダイスの押出シ孔数にはあまり影響されないように思われる。Table 5は上述の断面の結晶成長の様相と、粗大化した結晶の占める面積を全断面積に対する百分率で示したものである。つぎに断面円形の押出シ材で押出シ加工度の異なる材料を押出した場合の押出シ後

Table 2 Condition of extrusion and heat treatment of test bar.

Condition	Temperature of billet, °C	Temperature of container, °C	Dimension of specimen	Heat treatment after extrusion
Square bar	410, 440, 470	≈ 420	24×14→1 hole 24×7→2 holes 24×4.7→3 holes 24×3.5→4 holes	1. 175°C×20 hr 2. 480°C×1 hr→W.Q→175°C×20 hr 3. 490°C×1 hr→W.Q 4. 500°C×1 hr→W.Q 5. 520°C×1 hr→W.Q→175°C×20 hr 6. 560°C×1 hr→W.Q→175°C×20 hr
	500 and 530			
Round bar	410, 440, 470	≈ 420	10φ 20φ and 25φ all 1 hole	1. 175°C×20 hr 2. 480°C×1 hr→W.Q→175°C×20 hr 3. 520°C×1 hr→W.Q 4. 560°C×1 hr→W.Q 5. 560°C×1 hr→W.Q→175°C×20 hr
	500 and 530			

Table 3 Sampling positions of test specimens. Square bar.

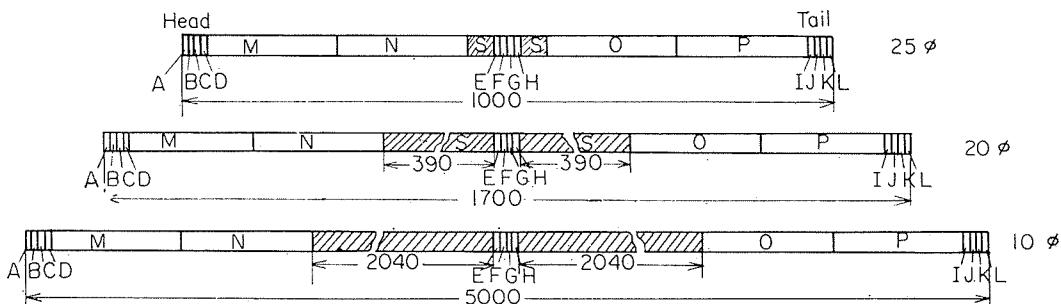


Specimens for testing grain structure (length 10mm)	A G M—As extruded condition B H N—Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched C I O—Heat treated at 490°C for 1 hr, water quenched D J P—Heat treated at 500°C for 1 hr, water quenched E K Q—Heat treated at 520°C for 1 hr, water quenched F L R—Heat treated at 560°C for 1 hr, water quenched
Specimens for testing mechanical properties (length 170mm)	T—Precipitation heat treated at 175°C for 20 hr U—Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr V—Heat treated at 520°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr W—Heat treated at 560°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr
Specimens for testing electrical conductivity (length 180 mm)	X <sub>1</sub> —Heat treated at 175°C for 20 hr X <sub>2</sub> —Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr Y <sub>1</sub> —Heat treated at 520°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr Y <sub>2</sub> —Heat treated at 560°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr

の組織の変化調査をした。photo. 3 は押出したままの組織で 410°～530°C の押出シ温度範囲では組織の変化はみとめられていない。なお、加工度 87%～97% の範囲において

も組織の変化はみとめられない。photo. 4 には photo. 3 に示した材料を 480°C, 520°C および 560°C で溶体化処理した場合の結果で、溶体化処理温度が 480°C の場合には、

Table 4 Sampling position of test specimens. Round bar.



Specimens for testing structure (length 10 mm)	A E I—As extruded condition B F J—Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched C G K—Heat treated at 520°C for 1 hr, water quenched D H L—Heat treated at 560°C for 1 hr, water quenched
Specimens for testing mechanical properties (length 220 mm)	M—Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr N—Heat treated at 530°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr O—Precipitation heat treated at 175°C for 20 hr
Specimens for testing electrical conductivity (length 180 mm)	P Precipitation heat treated at 175°C for 20 hr Heat treated at 480°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr Heat treated at 560°C for 1 hr, water quenched, precipitation heat treated at 175°C for 20 hr

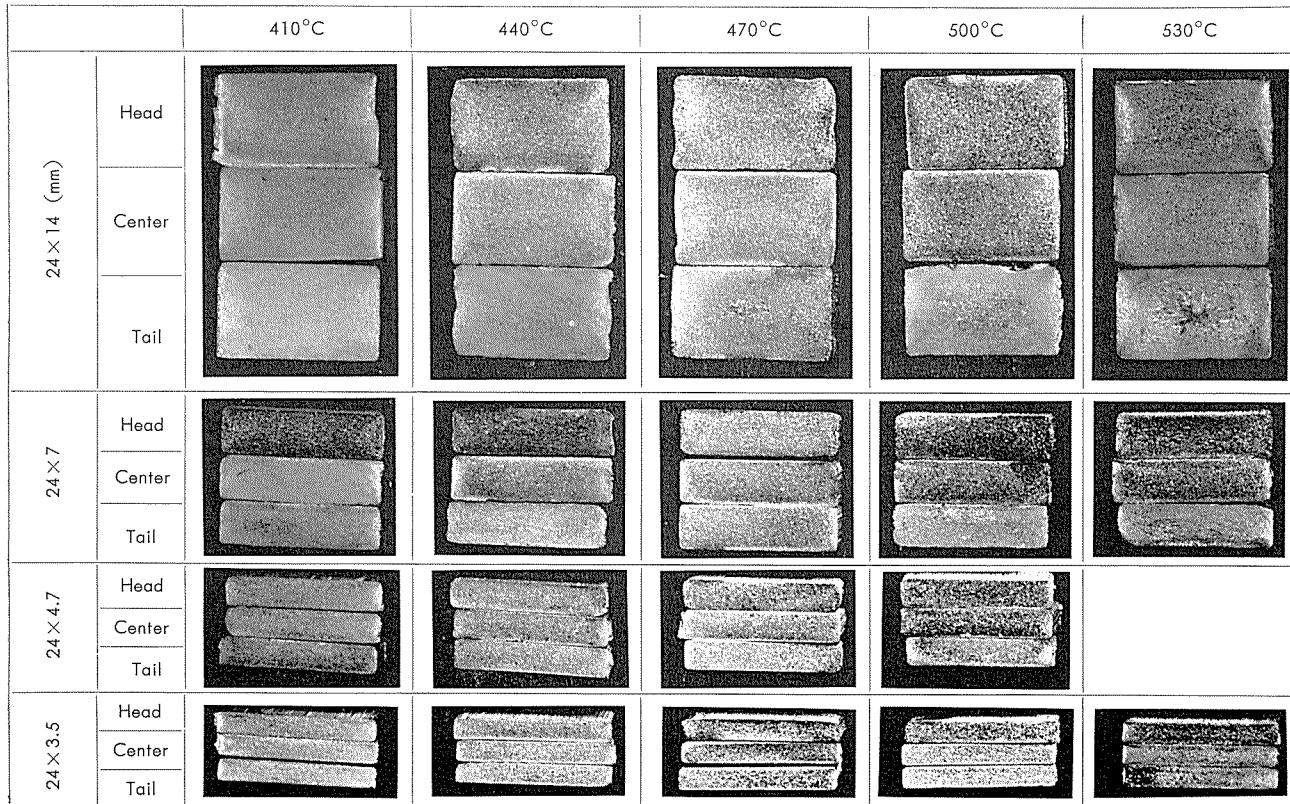


Photo. 1 Macrostructure of cross section of Al-Mg-Si alloy extruded at various temperature.

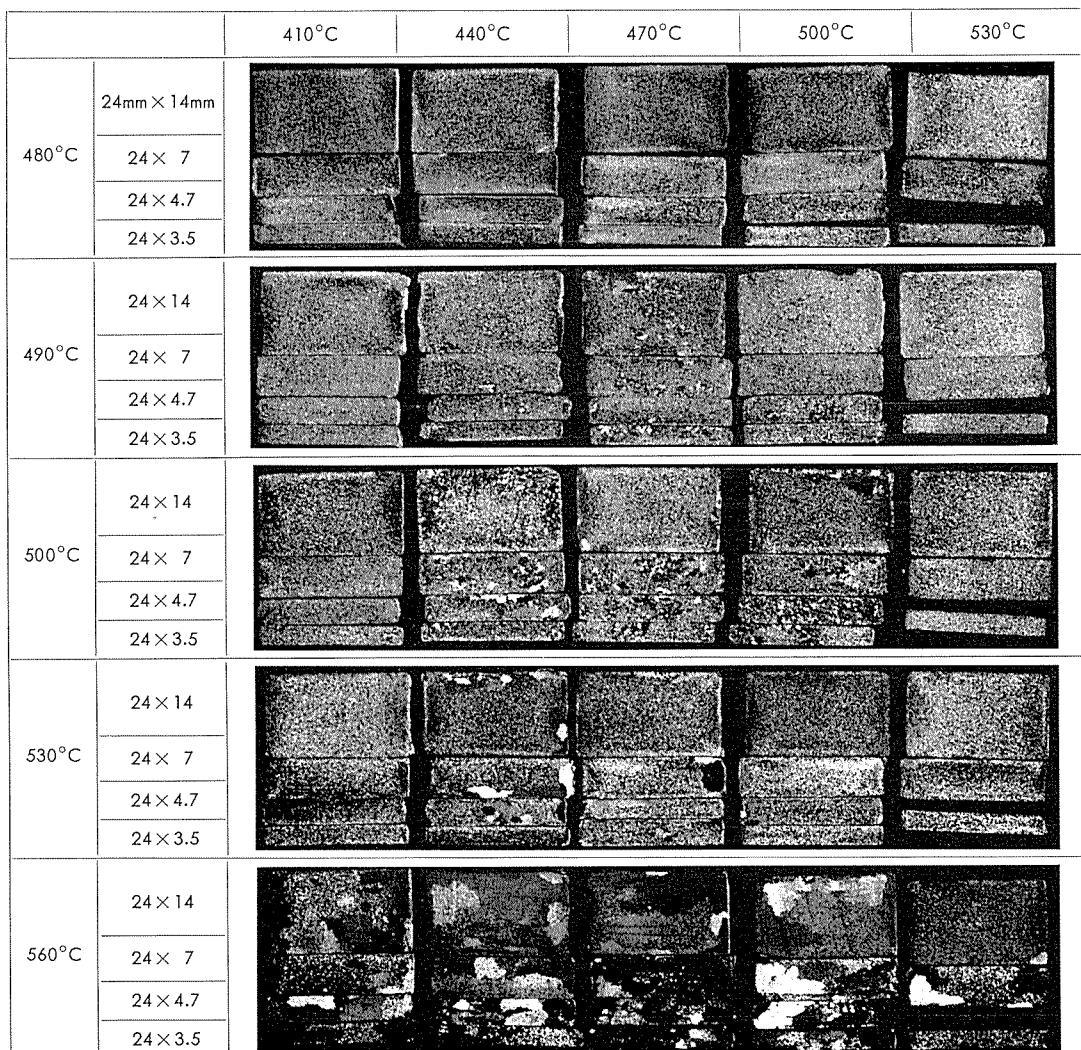


Photo. 2 Same as photo. 1, but after solution heat treatment at 480~560°C. Center of square bar.

**Table 5** Percentage of grain growth zone after solution heat treatment.  
Center of square bar.  
N.G. Grain growth is not appeared.

*	**	***	410	440	470	500	530
480°C	(mm)(mm)						
	24×14	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
	24×7	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
	24×4.7	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
490°C	24×3.5	N.G.	G.N.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
	24×14	N.G.	N.G.	5.0	N.G.	N.G.	N.G.
	24×7	N.G.	N.G.	3.0	N.G.	N.G.	N.G.
	24×4.7	N.G.	N.G.	1.0	N.G.	N.G.	N.G.
500°C	24×3.5	N.G.	N.G.	10.0	N.G.	N.G.	N.G.
	24×14	N.G.	N.G.	11.6	12.5	N.G.	N.G.
	24×7	N.G.	45.4	80.8	34.8	N.G.	N.G.
	24×4.7	N.G.	50.0	71.2	100	N.G.	N.G.
520°C	24×3.5	N.G.	15.0	30.0	50.0	N.G.	N.G.
	24×14	N.G.	21.4	28.6	N.G.	N.G.	N.G.
	24×7	N.G.	34.8	25.0	N.G.	N.G.	N.G.
	24×4.7	16.6	31.2	66.6	N.G.	N.G.	N.G.
560°C	24×3.5	N.G.	10.0	26.6	N.G.	N.G.	N.G.
	24×14	100	100	100	100	100	100
	24×7	100	100	100	100	100	100
	24×4.7	100	100	100	100	100	100
	24×3.5	100	100	100	100	100	N.G.

\* Temperature of solution heat-treatment

\*\* Shapes of specimens

\*\*\* Temperature of extrusion, °C

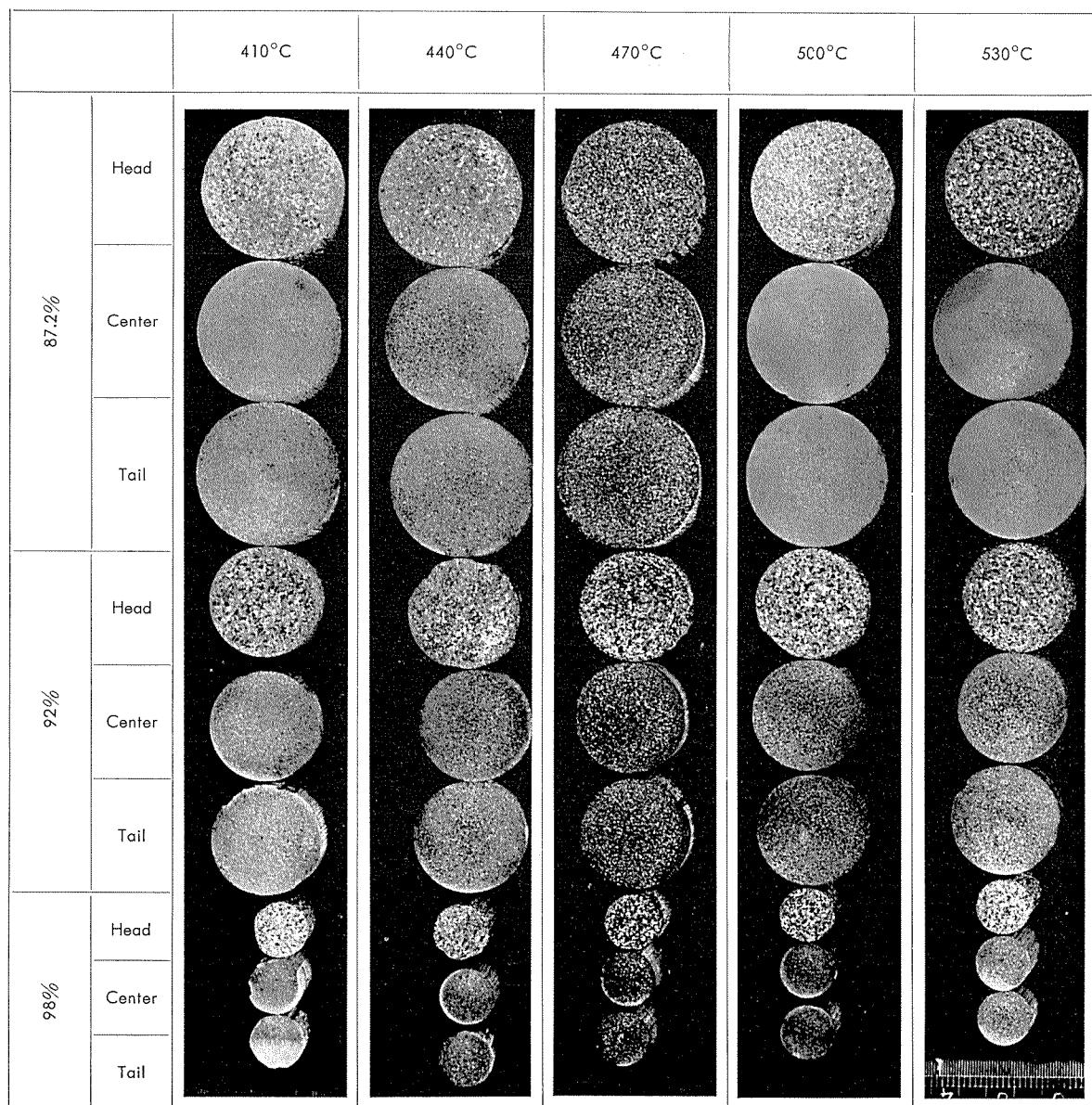
480°Cで押出した加工度98%の材料の押出シ方向中央部および尾部に多少の結晶粒の成長がみとめられる。520°Cで溶体化処理を行った場合には、加工度92%, 98%の材料に結晶成長がみとめられたが特に98%以上の加工度の中央部、尾部に結晶成長の傾向が大きいことがみとめられた。560°Cで溶体化処理を行った場合には、加工度92%, 98%の材料は410°~530°Cの範囲で押出したすべてのものに結晶成長がみとめられている。Table 6には、上記の結果をTable 5に示したのと同様の方法で表現した結果である。上記の結果によると、Al-Mg-Si系合金の押出シ材の結晶成長に大きな影響を与えるのは、押出シ時の加工度とその後の溶体化処理温度であることがみとめられた。

#### 4.2 機械的性質

4.1 の押出シのままおよび熱処理の組織の検討の結果、結晶成長を防止しうる範囲がほぼ明らかとなつたが、この範囲内で加工を行つたあとの機械的性質について調査してみた。

##### 4.2.1 押出シ焼モドシ処理後の性質

押出シ後焼モドシ処理のみを実施した場合の機械的性質の中、角材についての結果をFig. 1に、丸棒についての



**Photo. 3** Macrostructure of cross section of Al-Mg-Si alloy extruded at various temperatures. As extruded.

**Table 6** Percentage of grain growth zone after solution heat treatment. Round bar.

N.G. Grain growth is not appeared.

		410°C			440°C			470°C			500°C			530°C		
		480	520	560	480	520	560	480	520	560	480	520	530	480	520	560
87.2%	Head	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	1.4	N.G.	N.G.	N.G.
	Center	N.G.	N.G.	11.4	N.G.	N.G.	14.2	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
	Tail	N.G.	N.G.	0.85	N.G.	N.G.	20.0	N.G.	N.G.	20.0	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.
92%	Head	N.G.	N.G.	43.6	N.G.	N.G.	28.5	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	N.G.	18.9	N.G.	1.9	38.4
	Center	N.G.	8.07	66.1	N.G.	8.15	54.4	N.G.	5.6	42.3	N.G.	3.7	34.6	N.G.	7.7	57.7
	Tail	N.G.	3.85	58.2	N.G.	4.61	44.4	N.G.	N.G.	45.0	N.G.	1.9	28.8	N.G.	N.G.	49.2
98%	Head	N.G.	N.G.	78.4	N.G.	38.4	66.6	N.G.	20.0	86.6	N.G.	6.6	96.6	N.G.	66.6	68.3
	Center	N.G.	38.4	53.3	N.G.	50.0	80.6	N.G.	50.0	83.9	50.0	83.9	87.6	N.G.	41.6	83.4
	Tail	N.G.	50.0	66.6	N.G.	45.3	84.4	36.0	38.4	80.6	83.3	37.5	53.4	1.5	66.6	85.0

\* Reduction of sectional area

\*\* Position where specimens were taken

\*\*\* Temperature of solution heat treatment

\*\*\*\* Temperature of extrusion

結果を Fig. 2 に示した。Fig. 1 は、角材の形状によってデータを示したわけだが、 $24\text{mm} \times 14\text{mm}$  1孔で押出した材料の機械的性質は、その他の断面形状をもつ押出シ形材から押出した材料の T5 处理した結果より低い値を示す傾向がみとめられる。Fig. 2 に示した丸棒材の場合には、押出シ加工度自体を 87.2%～98% の間で三段階に変えて押出したわけであるが、本実験の押出シ加工範囲では若干押出シ加工度の大きい材料の方がすぐれた機械的性質を示すことがみとめられた。この点についてはさらに低押出シ加工範囲の実験を行うことが望ましい。

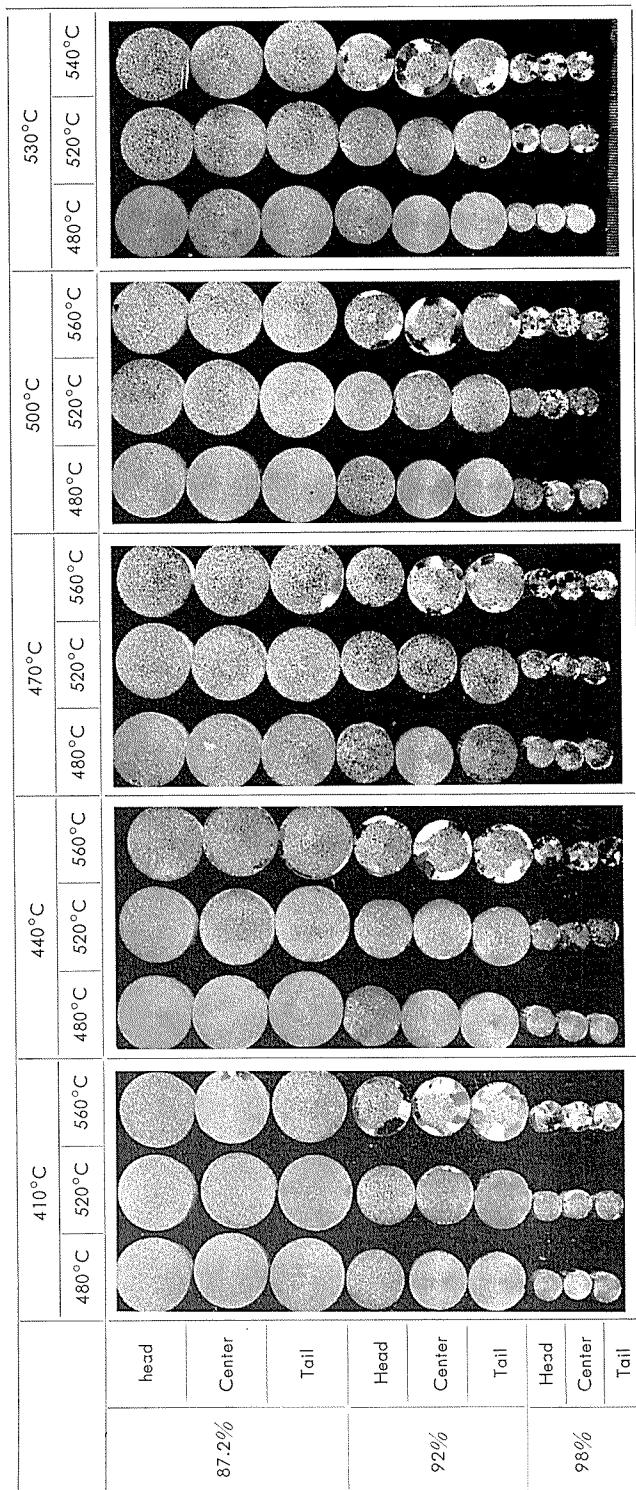
角材の場合も丸棒の場合にも押出シ温度の高低は機械的性質におよぼす効果は大きく、470°C以上の温度で押出した場合その傾向は特に大きくあらわれる。この点についてはすでに、本系合金の研究第2報に詳細報告したとおりであるが、この原因は、押出シ温度の上昇に伴う溶質原子（この系合金ではMg<sub>2</sub>Si）の固溶化が主要原因と思われる。

#### 4.2.2 焼入レ焼モドシ処理後の性質

つぎに、押出した材料を溶体化処理を行い、さらに析出処理を実施した場合の結果を角材についてFig. 3に、丸棒についてFig. 4に示した。Fig. 3 のたて軸はそれぞれ耐力、引張り強さおよび伸びを示し、横軸には溶体化処理温度を示す。480°C および 560°C で溶体化処理した場合に比較して、520°C で溶体化処理した場合、若干引張り強さが減少することがみとめられた。つぎに丸棒について行った実験の結果を Fig. 4 に示した。溶体化処理温度が高い場合、若干であるが機械的性質の低下がみとめられる。押出し時の加工度については押出し温度の低い場合 (470°C 以下) には、加工度の大きい材料の方が若干ではあるが、機械的性質は強く、470°C 以上の温度で押出した場合には、必ずしも押出し時の加工度の大きいものが強いということはみとめられなかった。

つぎに、電気伝導度に対して上記の押出シ条件、溶体化処理条件がどのような影響をもたらすかについて、実験した結果を Table 7 に示した。これによると、押出シ温度あるいは、溶体化処理温度が高くなるほど、電気伝導度は、低下の傾向がつよく、すでに述べたように、機械的性質をさげずに、表面の結晶粒の粗大化を防止できる範囲の押出シ条件、溶体化処理条件下でえられた電気伝導度は、55% IACS 以上で、十分 55EC の規格を満足させえるものであることがわかった。

以上えられた条件下で2000T程度の大型押出シ機を使用して、 $200\text{mm}\phi \times 750\text{mm}l$  の鋳塊から  $100 \times 6\text{mm}$  および  $70 \times 12\text{mm}$  の断面を有する押出シ型材を押出し、その後の溶体化処理条件と機械的性質、電気伝導度ならびに結晶粒粗大化の関係について確認したところ、Fig. 5 に示す結果をえた。Fig. 5 において機械的性質および電導度はすべて 55EC の規格に合格することが認められた。なお、溶体化処理後の表面結晶粒の粗大化は、溶体化処理温度  $520^{\circ}\text{C}$  で 6 mmt のものにみとめられた。この状況を Photo. 5 に示した。



**Photo. 4** Same as photo. 3, but after solution heat treatment at 480–560°C.

## 5. 結果に対する考察

一般にアルミニウムおよびその合金は押出シ加工中に再結晶することはまれであるとされている。しかしこの種合金は比較的純度の高いアルミニウム地金を使用している関係上押出シままでも押出シ表面は再結晶していることがみとめられた。Photo. 6 は 470°C で押出したままの押出シ材表面および断面の X 線回折像である。押出シ材中心部は完全な再結晶組織ではないがかなり再結晶の進行した状態

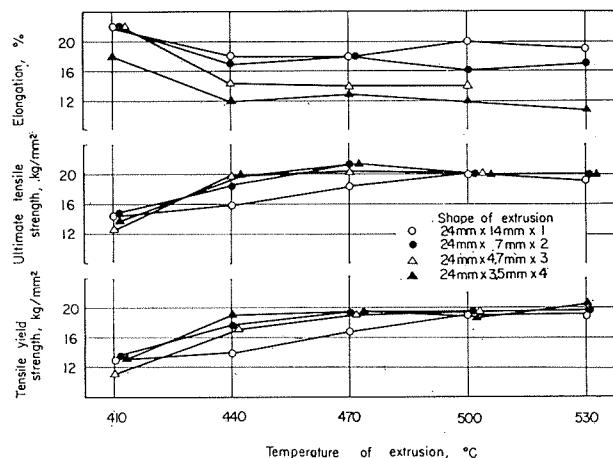
**Table 7** Effects of temperature of extrusion and heat treatment on the electrical conductivity of the Al-Mg-Si ternary alloy.

Shapes of extruding dies	* 410	** 530	*** 175°C × 20 hr	—	480°C × 1 hr	520°C × 1 hr	560°C × 1 hr
			175°C × 20 hr	—	175°C × 20 hr	175°C × 20 hr	175°C × 20 hr
			175°C × 20 hr	—	175°C × 20 hr	175°C × 20 hr	175°C × 20 hr
24×14 1 hole	410		59.38		56.60	56.49	55.09
	530		57.68		56.34	55.58	55.31
24×3.5 4 holes	410		60.59		56.23	55.44	55.11
	530		57.46		55.32	56.20	55.38

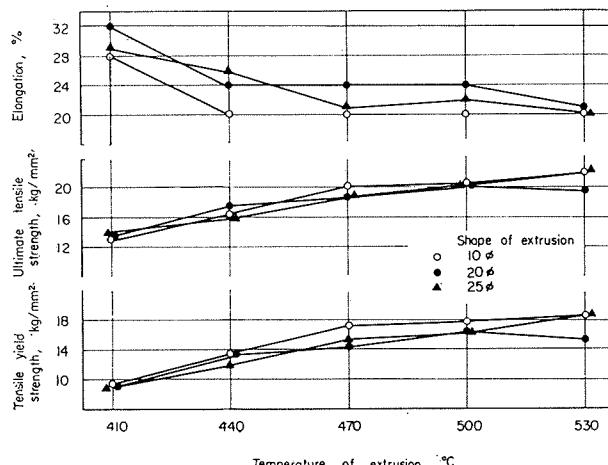
\* Temperature of extrusion

\*\* Precipitation heat treatment

\*\*\* Solution heat treatment

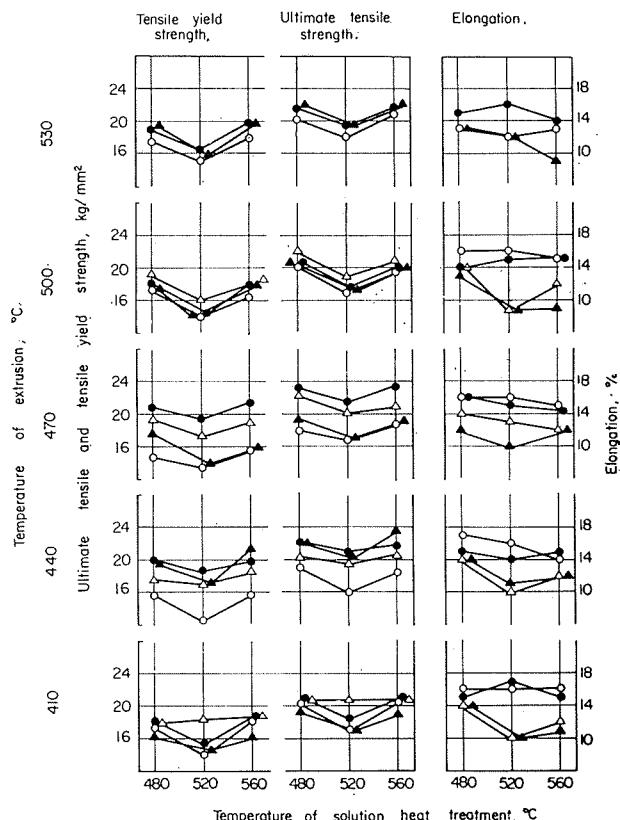


**Fig. 1** Effect of the temperature and shape of extrusion on the mechanical properties of Al-Mg-Si alloy. Square bar.



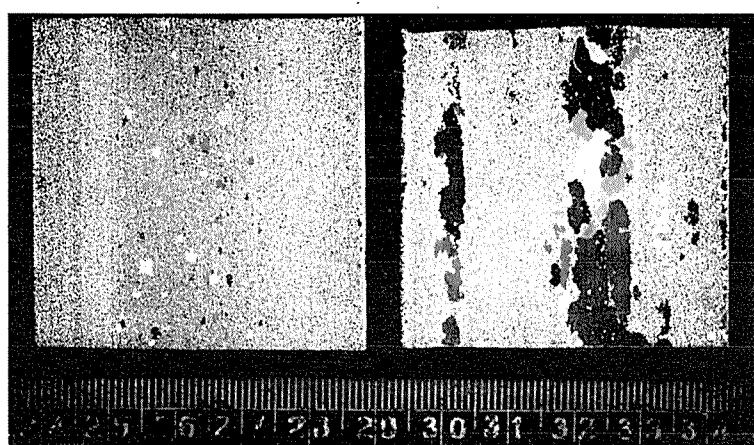
**Fig. 2** Effect of the temperature and shape of extrusion on the mechanical properties of Al-Mg-Si alloy. Round bar.

にある。なお、Photo. 7 に 470°C で押出した後 480°, 520° および 560°C で溶体化処理したものについて顕微鏡組織を示した。これによると 480°C ではほとんど 0.2~0.3 mm 以下の再結晶粒であるが粗大結晶粒の認められた 520° および 560°C での溶体化処理材は 2~3mm 以上の 2 次再

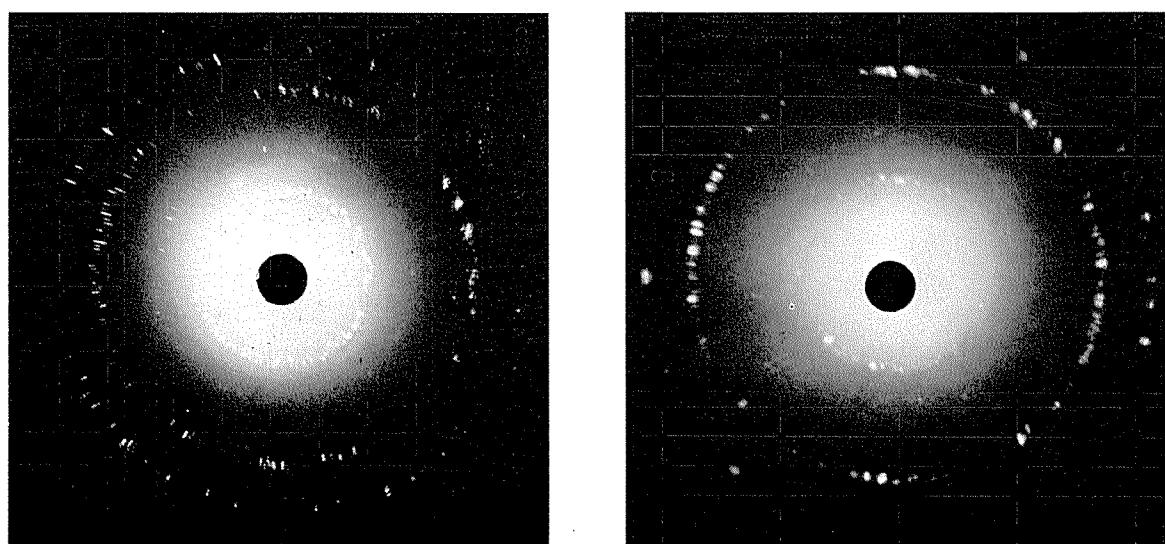


**Fig. 3** Effect of the temperature of extrusion and solution heat treatment on the mechanical properties of Al-Mg-Si alloy. Square bar.

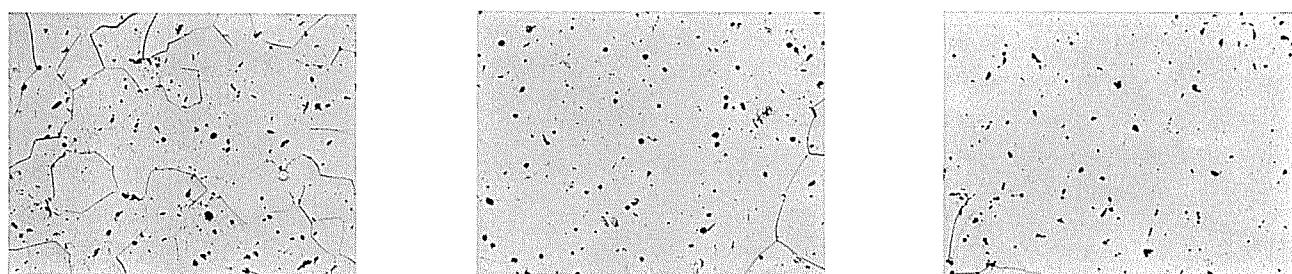
結晶粒が認められる。この種結晶粒粗大化が Fig. 3 の 520°C での溶体化処理材の強度低下の原因をなし、一方 560°C 溶体化材では、マグネシウムおよびケイ素のアルミニウム地への固溶化の増大あるいは空孔の増大によるその後の時効硬化能の増加が結晶粒粗大化による強度低下をカバーしているのであろうと推察する。なお、押出シ材の断面形状ならびに加工度と強度の関係については、押出シ材の焼入性（焼きの入り方）によろぼす寸法効果もさることながら、押出シ材の鍛錬性がおおいに問題となる。この場合引張り試験片採取位置にも問題があり、さらに低加工度押出シ材について詳細な検討が必要と考える。



**Photo. 5** Macrostructures of the surface of 6mm t bus bar. Solution heat treatment at 520°C after extrusion at 420°C.



**Photo. 6** X-ray diffraction pattern of surface (a) and cross section (b) of Al-Mg-Si alloy extruded at 470°C. As extruded.



**Photo. 7** Microstructures of extruded product solution heat treated at various temperature after extrusion at 470°C. ( $\times 100$ )

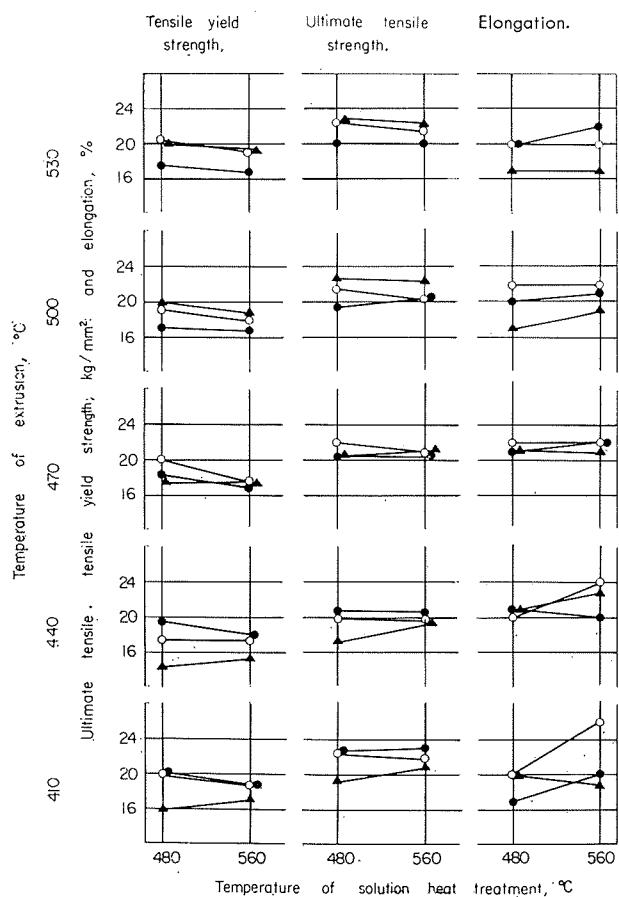


Fig. 4 Effect of the temperature of extrusion and solution heat treatment on the mechanical properties of Al-Mg-Si alloy. Round bar.

## 6. 結 言

以上 Al-Mg-Si 系合金の研究第 7 報として、2EC 合金に匹敵する成分 Al-0.45% Mg-0.38% Si 合金の押出シ材について表面の結晶粒粗大化をできるだけ少なくして、機械的性質および電気伝導度が規格に合格するような製造法について検討を加えたその結果、

- (1) Al-0.45% Mg-0.38% Si 合金を押出シ温度 410°~530°C 加工度 87~98% の範囲で押出した場合、押出シのままでは表面の結晶粒の粗大化はみとめられない。
- (2) 上記の押出シ材を溶体化処理する場合、480°C 以下ではほとんど結晶粒粗大化はみとめられないが、これ

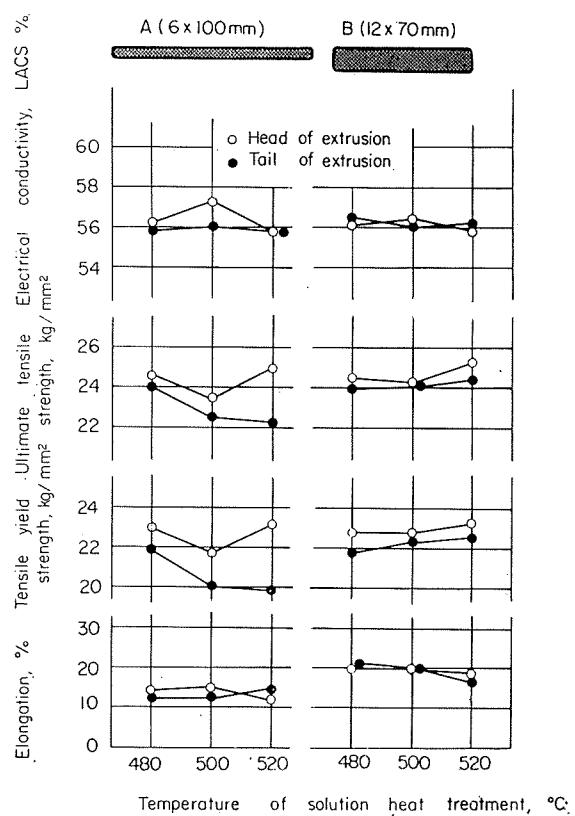


Fig. 5 Effect of the temperature of solution heat treatment on the mechanical properties and conductivity of bus bar of Al-Mg-Si alloy.

Size of ingot 200mmφ 750mm  
Preheating ingot 540°C for 4 hr  
Temperature of extrusion 420°C  
Reduction of sectional area A.98% B.97.3%  
All specimens were precipitated at 175°C for 20 hr after solution treatment.

以上の温度で溶体化処理した場合二次再結晶によるかなりの結晶粒粗大化がみとめられる。

- (3) この種合金を押出シ後 480°C で溶体化処理を行い、175°C で 20 時間析出処理を行った場合、引張り強さ 22 kg/mm<sup>2</sup> 電気伝導度 56% 程度の性能がえられる。
- (4) したがって電導用 Al-Mg-Si 合金の溶体化処理としては、2EC 規格相当の性能、表面粗大化結晶の発生を考慮した場合 480°C が適当と考えられる。

P

118

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## 汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の 腐食におよぼす諸因子について

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食におよぼす諸因子について\*

佐藤 史郎\*\*

## Some Factors Affecting the Corrosion of Aluminium Brass Condenser Tubes by Polluted Sea Water

by Shiro Sato

Recently, the power stations situated in large cities often encountered with the troubles of severe corrosion of condenser tubes of aluminium brass by polluted cooling water. This paper presents some typical examples of corrosion of condenser tubes by polluted sea water and reports the results of experiments conducted to clarify the individual effect of some factors which are characterizing the polluted water on the corrosion of aluminium brass tubes.

By representing four different types of corrosion of aluminium brass tubes by polluted sea water, the features of the corrosion by polluted sea water were characterized as follows;

- (1) Tubes are covered with slimy deposit.
- (2) Main type of corrosion is pitting.
- (3) Sulfide is contained in deposit.
- (4) Intergranular corrosion is observed.

The experiments were performed by following two method;

- (1) The corrosion test on tube specimens through which 3% NaCl solution containing hydrogen sulfide or ammonium ion is circulated.
- (2) The corrosion test on sheet specimens using rotating disc corrosion testing apparatus in 3% NaCl solution of various pH containing hydrogen sulfide and in polluted brackish water in which the pH is controlled to be kept in weak alkaline value.

The results obtained were as follows;

- (1) Hydrogen sulfide in order of 1ppm is very active to the corrosion in neutral solution, causing the pitting, but is less active in alkaline solution.
- (2) Action of ammonium ion in order of 10ppm or more is also effective to cause pitting, but is not so prominent as that of hydrogen sulfide.
- (3) Decreasing of pH value of sea water with increasing degree of pollution promotes the corrosion without the action of sulfide.
- (4) Controlling of pH of polluted water in weak alkaline value is effective to inhibit the corrosion, but in practice the difficulty is expected for depositing such insoluble calcium carbonate inside the tubes that will impede the performance of condenser tubes.

## 1. 緒 言

アルブラック管などのヒ素入りアルミニウム黄銅系の合金管が復水器管として使用されるようになってから、30年以上を経過しているが、その間の使用実績によれば、清浄な海水を冷却水に使用している限り、復水器管の腐食の問題はほとんど見られなくなっていた。

\* 日本国金属学会誌, 28(1964), 48 に一部発表

\*\* 研究部

しかし、近年になって、都市周辺の港湾や河口の海水、または河海水の汚染が激しくなってきたのと並行して、汚染した海水または河海水を冷却水に使用している火力発電所の復水器管には極めて苛烈な腐食が発生するようになった。この腐食はわが国のみならず、米英両国においても等<sup>1), 2)</sup>しく発生しているものようである。

汚染海水による腐食をうけたアルミニウム黄銅復水器管の調査結果によれば、各管に共通する特徴としてつぎのようなことが見受けられている。<sup>3)</sup>

- (1) スライム状の付着物が厚く管内面を覆っている。
- (2) 腐食は孔食状のものを主とする。
- (3) 付着物は銅、有機物およびイオウをかなり含有する。
- (4) 腐食部は粒界腐食を受けている。

しかし、各事例の詳細な状況は互に大きく異なっている点も多く、汚染海水による腐食の要因が画一的なものではないことを示しているように思える。

汚染海水腐食を生ぜしめた海水の分析結果によれば、共通する特徴としてつぎのことが知られている。<sup>3)~5)</sup>

- (1) pHが清浄海水よりも低い (pH: 6.8~7.5)。
- (2) アンモニウムイオンが含まれている (1~30 ppm)。
- (3) 溶存酸素が少ない (0~4 ppm)。
- (4) 有機物が多く含まれている ( $\text{COD} > 4 \text{ ppm}$ )。

しかし、イオウイオンとその化合物（いわゆる硫化物）は常に検出されているとは限らず、場所および時期により検出されたり、検出されなかったりしている。ただし、冷却水の取入れ口の海底や河底の堆積物の中には多くの場合かなり多量のイオウ分が検出されている。

イオウを含む化合物の腐食作用につき Rogers<sup>6)</sup> はタンパク質の腐敗および分解過程で生ずる有機イオウ化合物（たとえばシスチン）の復極剤としての作用を明らかとしているが、その作用は硫化水素などのいわゆる硫化物の作用に比較すればかなり小さいようである。Evans<sup>7)</sup> は詳細なデータを示していないが、苛烈な腐食が硫化水素を含む海水によって生ずることを述べている。このことは池村、中村、平松、松本によるジェット腐食試験の結果、下平、菅原、<sup>8)</sup> 佐藤による分極測定の結果、Todhunter<sup>2)</sup> による実例の検討結果、ならびに著者が経験した硫化水素を含む海水による異常腐食の発生例（詳細後述）などからも肯定しうることである。また Gilbert<sup>1)</sup> は冷却水の取入口の近くで浚渫がおこなわれ浚渫の影響によって生じた泥が管の中を通過した場合、激しい腐食が早期に生ずることを報告しているが、わが国でも類似例は経験されている。このことと、海底の泥にかなりのイオウ分が含有されていることが比較的容易<sup>10), 11)</sup> にありうることと考え合せると、浚渫の影響は硫化物の作用であるとの見方も成立する。

しかし、腐食、とくにいわゆる硫化物による腐食を考えた場合 pH の変動は腐食に対して当然支配的な影響を有しているとみられるが、この点についてはほとんど検討がなされておらず、また汚染海水中には常に検出されるアンモニウムイオンの腐食に対する作用についても十分なデータをみない。

本報においては汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の典型的な腐食例がみられるようになってから、すでに

かなりの年月を経過した現在、まず、筆者が調査をおこなった事例のなかから、汚染に起因するいくつかの典型的な腐食例を第2章において提示し、その特性を示したい。

ついで汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食反応において、主要な因子をなしていると思われる、いわゆる硫化物の作用とそれにおよぼす pH の変動の影響ならびに腐食におよぼすアンモニウムイオンの作用について検討した結果を第3~5章に報告する。そしてこれらの因子がいずれも汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食の主要因子を構成しているものと考えられることを明らかにしたい。

なお、本研究の結果、pH を微アルカリ性に保つことにより硫化物による腐食をかなり抑制しうる可能性のあることがわかったので、汚染海水を用いて実験し、一防食法としての実用性についても検討した。

## 2. 汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食の事例

この10年以内に、わが国の各地にいわゆる新鋭火力発電所が続々と建設され、運転に入るようになったが、これらの火力発電所のうち大都市の周辺の火力発電所の復水器管に使用されたアルミニウム黄銅管（アルブラック管）には冷却海水または河海水の汚染に起因する重大な腐食の問題がみられるようになった。すなわち、今日みられるような激しい汚染海水による復水器管の腐食問題に遭遇したのは昭和32年夏を経過した東京隅田川尻におけるものが最初であり、以後大阪、名古屋の火力発電所をはじめ、その他二、三の火力発電所において類似の問題の発生をみている。各地において使用されている復水器管の腐食状況から推察すれば冷却海水が汚染されている区域は最近になって一層拡大される傾向にあるようにみえる。

汚染海水による腐食を受けたアルミニウム黄銅復水器管の腐食状況の調査結果をみれば、その内容は必ずしも一致しているものではなく、いくつかの共通点をあげることもできるが、使用されていた場所や期間によって大きな差が存在する。本章では代表的な例として四つの腐食例を紹介し、汚染海水による腐食の特徴を示すことにしたい。

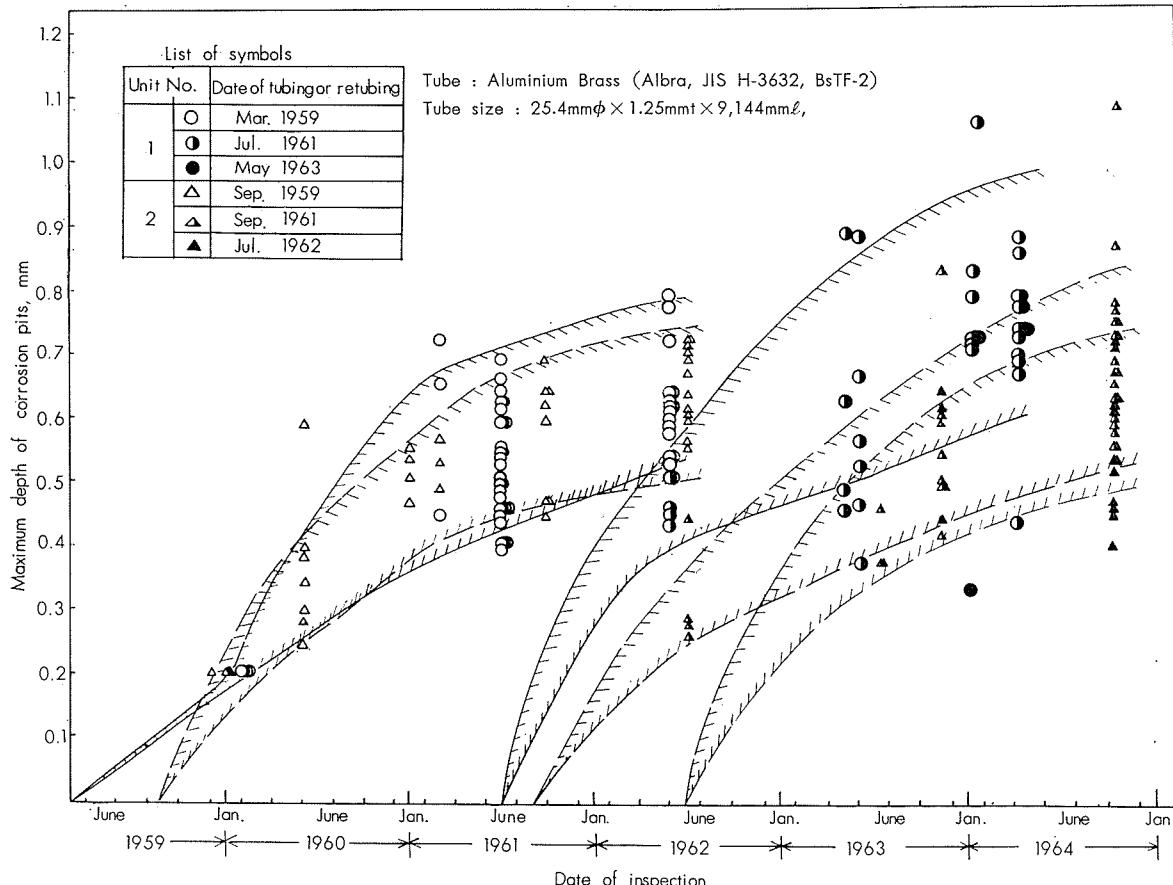
なお、つぎに取上げた腐食例において、汚染度が大きい場合、大でない場合の区分を与えたがこの区分は厳密なものではなく、水質に関するデータをもとに便宜上区分したものである。<sup>3)~5), 12)</sup>

### 2.1 腐食例——その1 (O発電所の例——汚染度が大的場合)

O発電所は大阪市木津川尻に位置し、昭和34年春より運転が開始された。同年秋には復水器の真空度が低下したので復水器管を調査したところ、管には汚染に原因するとみられる典型的な腐食が発見され、以後腐食は進行しつつ今日に至っている (Fig. 1)。管の内面にはイオウをかなり多く含有する多量のスライム状の付着物が存在し、その下

層には多数の密在する孔食がみられた (Table 1, Photo. 1 (a))。管内面と密着していた黒色の付着物のX線分析の結果、硫化物 ( $Cu_2S$ )<sup>13)</sup> も検出された。この発電所の冷却水の分析結果をみれば、その汚染度は夏期を頂点として年間

を通じてかなり大きいことがわかっている。つまり、この例は汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の典型例とみなされるべきものである。



**Fig. 1** Results of the periodical inspections on the maximum depth of corrosion pits on some condenser tubes of No. 1 and 2 unit of O Power Station, through which the polluted sea water of estuary of Kizu River passed.

**Table 1** Analyses of the deposits<sup>1)</sup> in the condenser tubes corroded by polluted sea water.

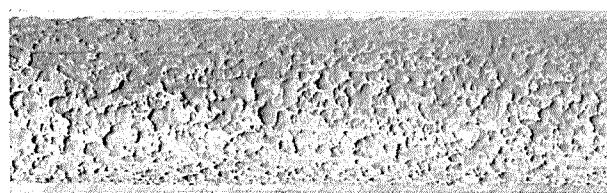
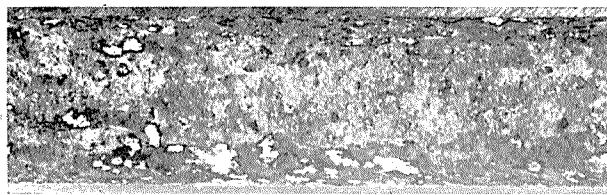
Power Station	Date of inspection	Chemical composition, %			X-ray analyses
		Cu	Fe	S <sup>2)</sup>	
O	1959, Dec.	37.6	2.4	4.2	
	1961, Oct.	29.4	8.4	5.2	
	1964, Oct.	37.9	9.0	8.7	$Cu_2S$
S-N	1962, Oct.	26.5	3.1	0.31	
S-M	1964, Oct.	30.1	0.3	5.4	$Cu_2S$
W-Oil Refinery	1961, May	19.8	0.8	2.8	

1) Deposit: deposits for analyses were sampled from the contacting layer with the tube surface.

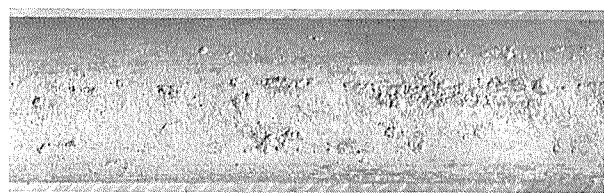
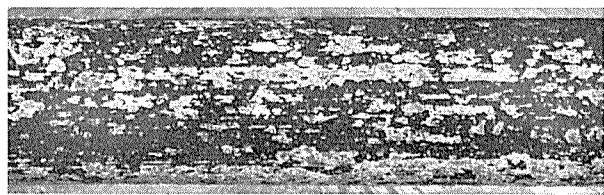
2) S%: sulfur other than sulphate.

## 2・2 腐食例——その2 (S-N発電所の例)——汚染度が大でない場合

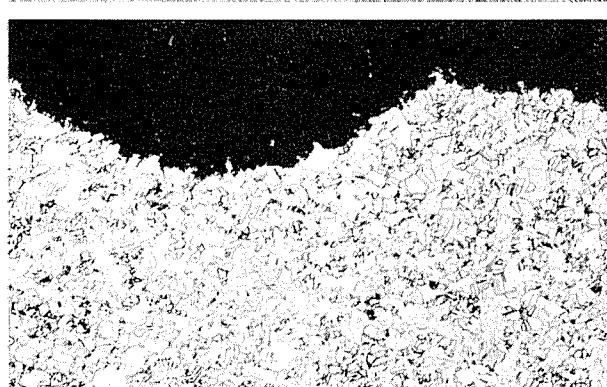
S-N発電所は名古屋港内にあり、名古屋港のある程度まで汚染された海水を冷却水に使用している。管内面には局部的に付着物が存在し、その部分にのみ孔食状の腐食を受けているものが多い。腐食の発生程度は同一使用条件の管であっても管によって大きなバラツキが存在し、また、同一の管のうちでも腐食されている部分は局部的に存在するのみであるものが多い (Photo. 1 (b))。付着物のイオウ含有量は少なく (0.2 ~ 0.3%程度) 硫化銅は検出されない (Table 1)。このような例は汚染度が年間を通じて必ずしも大きくない冷却水を使用している発電所でみられることが多いようである。



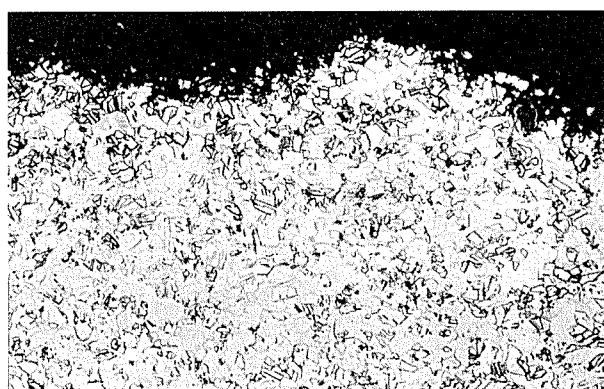
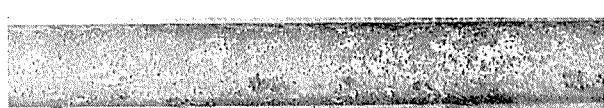
(a) Corrosion by heavily polluted sea water at O Power Station.



(b) Corrosion by slightly polluted sea water at S-N Power Station.



(c) Corrosion by sea water heavily polluted by dredging operations at S-M Power Station.



(d) Corrosion by sea water contaminated by hydrogen sulfide by leakage of hydrocarbon gas containing hydrogen sulfide at W Refinery.

**Photo. 1** Typical examples of condenser tubes corroded by polluted sea water and their cross sections, showing the pitting corrosion covered with slimy deposits and intergranular corrosion. (Magnification of structure,  $\times 100$ )

### 2・3 腐食例——その3 (S-M発電所の例——浚渫の影響による場合)

S-M 発電所は大阪湾岸港の海水を冷却水に使用している。この冷却海水の分析結果をみれば、多くの場合、概して清浄であり、海洋生物（魚など）も棲息しており、海水の汚染は一見してみられないようであった。しかし、復水器管に通水を開始してから比較的短時間後に港内の浚渫がおこなわれており、その時海底の泥が海水中に浮遊し、海水が著しく汚染し硫化物も検出されるようになった。汚染していた期間は2週間程度であり、以後海水は元の状態に復したがそれ以後数ヶ月後に管を検査したところ、復水器管は Photo. 1(c) のように著しい腐食を受けていた。この管の内面には黒色の付着物と部分的に緑色に変ったところがみられ、その付着物はイオウを多量に含み (Table 1)，硫化銅の存在もX線回折により確認された。管の腐食状況はO発電所の例とほとんど同様であり、管の全長にわたり密在する孔食よりもなるものであった。この腐食は明らかに浚渫の影響によるものとみられるが、生じていた腐食の激しさと浚渫の期間が比較的短く、したがって、海水が汚染していた期間が短かかったことを考えあわせれば、浚渫がおこなわれたことによる腐食への影響は、特に未使用管の場合には Gilbert の指摘のように、著しく大きいものであるように考えられる。なお、この調査例において、管の検査は浚渫が完了した後に清浄な海水が数ヶ月間管内を通過してからなされたにもかかわらず、管の内面の付着物の中に多量の硫化物が検出されたこと (S : 5.4 %) は、一度復水器管の内面に生じた硫化物はその後、水が清浄化されても容易に管内面から除去されないことを示すものであり、したがって、このような状況下においては、たとえその時点において海水が清浄であってもなお汚染海水による腐食と同質の腐食が進行する可能性があることを示すものではないかとみられる。

### 2・4 腐食例——その4 (W製油所の熱交換器の冷却管の例——H<sub>2</sub>S が清浄な海水中に混入した場合の例)

この例は発電所の復水器管として使用されていた管の腐食例ではなく、製油所の精製装置のコンデンサーに使用されていたアルミニウム黄銅管が汚染海水による腐食例と完全に同一の形態の腐食を呈した例である。すなわち、管内面は黒色のイオウを多量に含む付着物に覆われおり、全域に密在する深い孔食を生じていた (Photo. 1(d), Table 1)。このコンデンサーの管外面側は多量のH<sub>2</sub>Sを含む炭化水素が高圧で存在し、管内面には清浄な海水が通っていたが、何らかの事故により管外面側の流体が海水側へ流出したため、硫化物を含む海水が生じていわゆる汚染海水による腐食を受けた復水器管と完全に同一の腐食を生じたものであろうとみられる。海水中に流入した硫化物の濃度はわかっていないが、この例は海水中に硫化物が含まれている場合、海水はアルミニウム黄銅管に対し、激しい腐食性を示すことを示す例として価値あるものとみられる。このような例

は数多く経験されていないが、他にも二三の例があるよう<sup>14)</sup>である。

以上に述べた例をもとに、汚染海水による腐食を受けたアルミニウム黄銅管の特徴はつきのようであるとみなすことができる。

(1) 腐食部はスライム状の付着部に厚く覆われている。海水の汚染度が大きい場合管の全長にわたりスライム状の付着物が厚く付着するが、汚染度が大きくなない場合には腐食が生じている部分にのみ付着物がみられるものようである。

(2) 腐食は孔食状のものを主とする。汚染度が大きい場合、孔食が管の全域にわたりほぼ均等に密に分布している。しかし、汚染度が大きくなない場合、局部的に腐食部が散在し、その腐食部にのみ種々の大きさと形状よりなる孔食が散在する傾向にあるようである。孔食の深さの進行速度は汚染度が大きい場合の方が概してバラツキが小さいようで 0.2~0.5mm/yr 程度のことが多いようであるが、汚染度が大きくなない場合はバラツキが大きくはっきりとしない。汚染度が大きくなない場合、予想に反し、腐食深さが大きい場合が少なくない。

(3) 管内面の付着物はイオウを含有している。硫酸根以外のイオウとして分析されたイオウは汚染度が大きいとみられている場合には 3~10% に達しているが、汚染度が大きくなない場合には 0.3% 程度のことが多いようである。

(4) 腐食部の断面をみれば粒界腐食がみられる。

## 3. 通水腐食試験

### 3・1 実験方法

外径 25.0mm, 肉厚 1.0mm または外径 19.0mm, 肉厚 1.0mm の復水器用継目無黄銅管 2 種 (JISH-3632. BsTF-2. 通称アルブラック管) の軟質材を試料に用い、管の内面に流速 2mm/sec で腐食媒としてつぎの溶液を 740 時間通した。

(1) 3% NaCl 溶液, pH : 6.8~7.0, (2) 硫化水素 1 ppm を含む 3% NaCl 溶液, pH : 6.8~7.0, (3) アンモニウムイオンを 13 および 80 ppm 含む 3% NaCl 溶液, pH : 7.3

上記(2)の溶液の試験において、硫化水素は試験中に消耗する傾向にあったので、消耗する量 (0.01 ppm/min) に見合う量の硫化水素を濃厚液 (H<sub>2</sub>S : 1,000 ppm) の滴下により常時補給した。上記(3)の溶液のアンモニウムイオンは NH<sub>4</sub>Cl として加えた。溶液中の硫化水素およびアンモニウムイオンの濃度は工業用水分析方法 (JISK-0101-1960) によって確めながら試験をおこなった。

### 3・2 実験結果

#### 3・2・1 3% NaCl 溶液による通水腐食試験結果

ほとんど腐食が生じなかった。

#### 3・2・2 硫化水素 1 ppm を含む 3% NaCl 溶液による通水腐食試験結果

同一条件のテストが 2 度おこなわれたがほとんど同一の結果が得られた。管は Photo. 2(a) 上にみるような付着物を

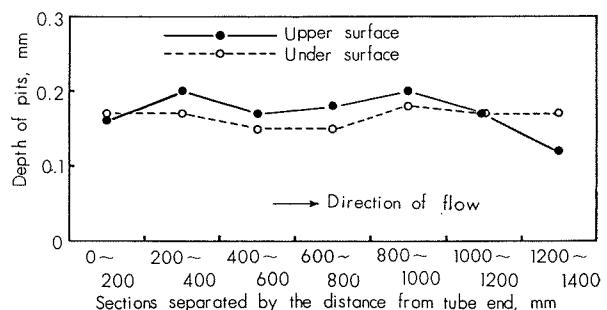
生じ、その下層にはPhoto. 2(a)下にみるような腐食が生じていた。この腐食部を詳細にみれば、小さな孔食が群をして全域に分布しており、汚染海水による腐食を受けた復水器管の内面状況と類似の形態を示していたが、その個々の孔食の大きさは直径1mm未満、深さ0.2mm未満のものが多かった。供試管の全長を200mm区間に区切り、その区間ににおける最大腐食深さをダイヤルゲージで測定した結果をFig. 2に示す。孔食部の断面状況はPhoto. 2(b)のようであり、腐食は結晶粒界に優先的に生じている傾向がみられた。管内面付着物を分析したところTable 2のようであ

**Table 2** Chemical analyses of scale formed in the aluminium brass tube corroded by 3% NaCl solution containing 1 ppm of hydrogen sulfide. (wt%)

Cu	Zn	Fe	Total S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S*	Ignition loss
23.3	2.6	0.18	1.1	0.82	0.83	26.1

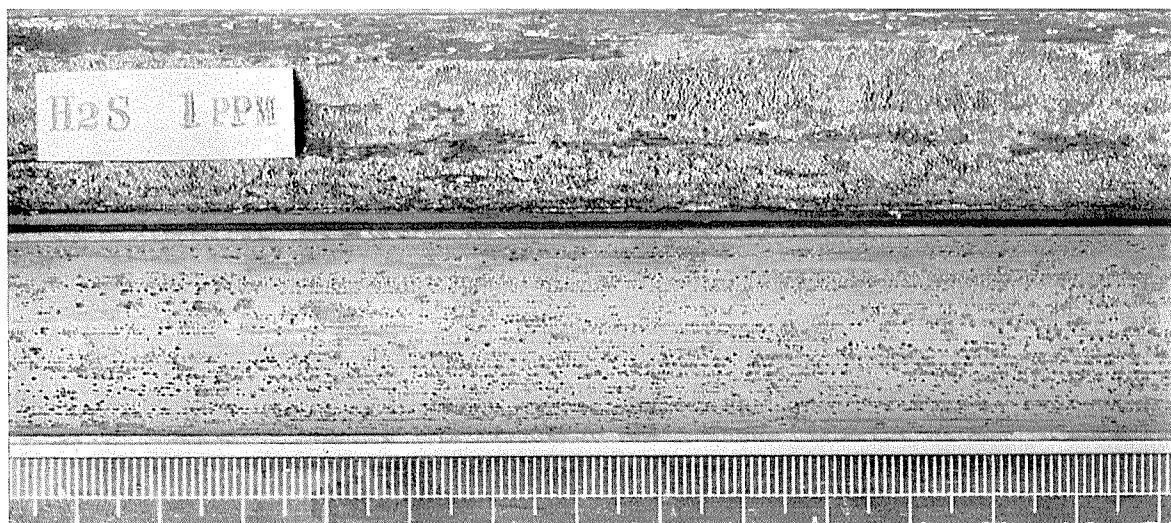
\* (total S) - (S as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

り、約1%のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>以外のSを含むことをはじめとして、汚染海水による腐食を受けた復水器管の内面付着物と似たものであった。内面付着物量は25mg/cm<sup>2</sup>であった。

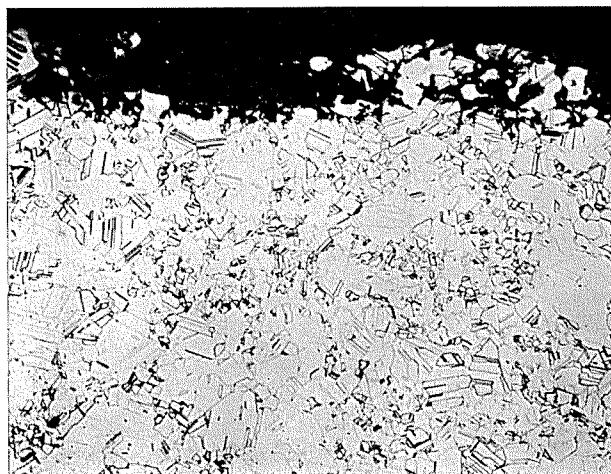


**Fig. 2** Maximum depth of corrosion pits in each section of 200mm length of the aluminium brass tube through which the 3% NaCl solution containing 1 ppm of hydrogen sulfide passed.

Duration of test: 740 hr. Temperature of water: 40°C. pH of solution: 7. Velocity of water: 2.0 m/sec.

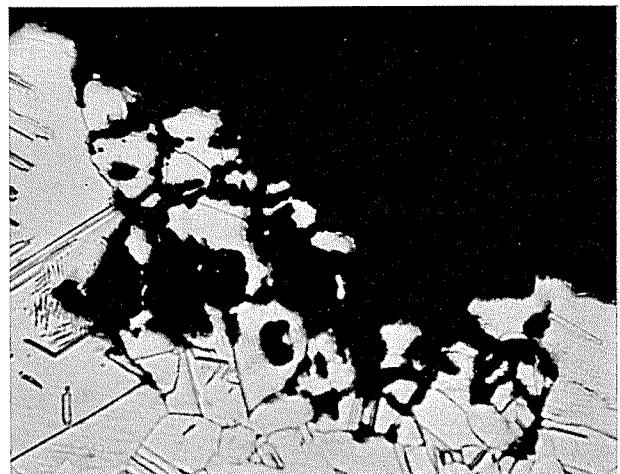


(a) Scale and corrosion pits formed on the tube surface.



( $\times 100$ )

(b) Cross sections of the corrosion pits.



( $\times 400$ )

**Photo. 2** Aluminium brass tube corroded by circulating 3% NaCl solution containing 1 ppm of hydrogen sulfide, showing the formation of slimy scale and severe pitting corrosion.

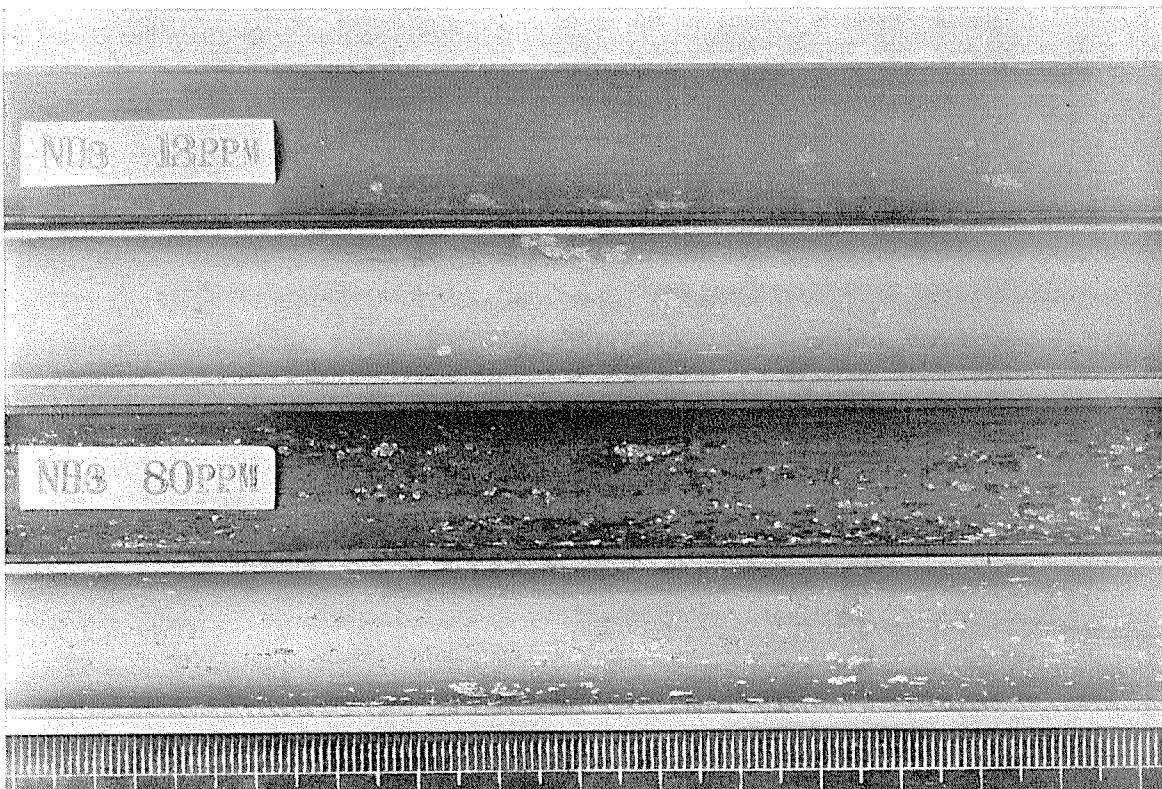
### 3・2・3 アンモニウムイオンを含む3% NaCl 溶液による 通水腐食試験結果

管は薄い褐色のスケールに覆われており、ところどころに緑色の斑点がみられた。緑色の斑点が存在した部分は軽い孔食を受けていた。孔食はアンモニウムイオンが少ない溶液(13ppm)によって腐食された管よりも多い溶液(80ppm)によって腐食された管に多く生じていた。管の内面状況を Photo. 3 に示す。孔食の深さはいずれも 0.1mm 以下であり、アンモニウムイオンの多いものと少ないものの間に深さに関する差はみられなかった。

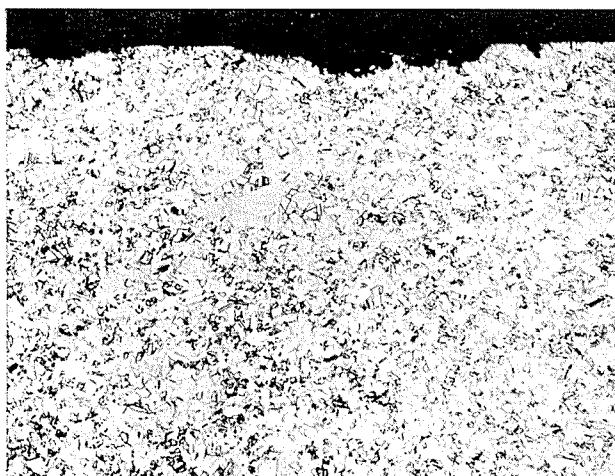
以上の通水試験よりつぎのことがわかった。

(1) 硫化物 ( $H_2S$ ) の存在は汚染海水による復水器管の腐食の典型例と類似の特徴を有する腐食を生ぜしめる。すなわち、硫化物は汚染海水による復水器管の腐食の主要因子と考えられる。

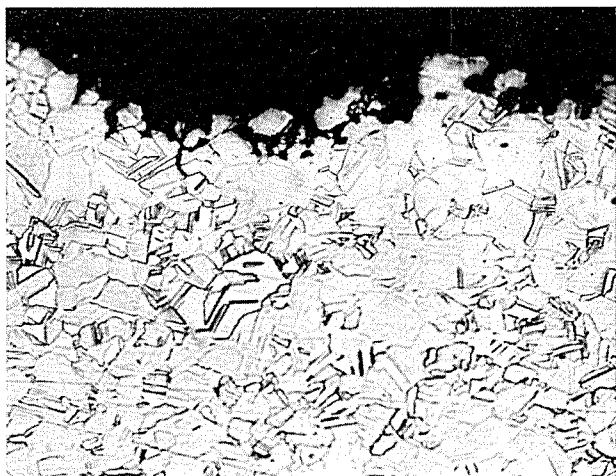
(2) アンモニウムイオンの存在は孔食を発生させる。その状況は汚染海水による腐食を受けた復水器管の典型的な例とはかなり異なっているが、腐食例の中にはよく似ているものもある。したがってアンモニウムイオンも汚染海水腐食の要因として無視しうるものではない。



(a) Corrosion pits formed on the tube surface.



(×100)



(×400)

(b) Cross sections of the corrosion pits.

**Photo. 3** Aluminium brass tube corroded by circulating 3% NaCl solution containing 13 and 80 ppm of ammonium ion, showing the pitting corrosion.

#### 4. 回転腐食試験（その1）

##### 4・1 実験方法

2台の回転式横型腐食試験機（水車式潰食試験装置ともいわれる<sup>15)</sup>）を一対にして用い、つきの各条件で腐食試験をおこなった。

(1) 試験片：同一条件で同時に12枚のアルミニウム黄銅板（20×50×1.2mm）を試験片として用いた。

(2) 回転速度：試験片の先端の速度が2.0m/secになるように回転速度を定めた。

(3) 温度：40±2°Cに調節した。

(4) 液：3%NaCl溶液のpHをHClおよびNaOHにより、5.6, 6.8, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, および10.0に調節した。この液を2台の腐食試験機内に入れ、一方の試験機にのみ硫化水素を1ppmになるように加えつつ試験をおこなった。

(5) 時間：1回の試験の継続時間は360時間とした。ただし、pHが5.6の場合、腐食が激しく360時間の試験を継続することができなかつたので120時間で試験を中止した。

##### 4・2 実験結果

###### 4・2・1 腐食状況

同一試験条件で試験した試験片12枚の間には大きな差はみられずバラツキは小さいようであったが、試験条件の異なる各試験片の腐食状況は、試験条件により明瞭な差を示

していた。各試験片の腐食状況をPhoto. 4に示す。Photo. 4をもとにつぎのことがいえる。(1)pHが5.6の場合、硫化水素の有無にかかわらず、試験片は全面的に均一に腐食され不溶性の付着物はみられなかった。このことから、溶解を主とする反応が生じたものとみられる。(2)pHが6.8, 7.5および8.0の硫化物を含む液によって腐食された試験片は、いずれも黒色の厚いスケールを生じてかなり激しく孔食状に腐食されており、その深さはTable 3右欄に示したようであった。この状況は汚染海水によって腐食を受けたアルミニウム黄銅復水器管の状況によく似ており、粒界腐食もみられた(Photo. 5)。しかし、硫化物を含まないpHが6.8, 7.5および8.0の液によって腐食された試験片にはスケールの付着がなく試験片は平滑であった。ただ、pHが6.8の液によって腐食された試験片にのみ、一見して潰食状の浅い凹み部がみられた。(3)pH9および10で試験した試験片は硫化物の有無にかかわらず、ほとんど腐食を生じておらず、アルカリ性では硫化物が含まれていても硫化物はほとんど腐食に関与しないことがわかった。

###### 4・2・2 重量減少量の測定結果

各試験片の重量減少量を測定しTable 3に示した。この値(12コの平均値)から腐食速度(腐食量より換算 mm/yr)におよぼすpHならびに硫化物の有無の影響を求めた(Fig. 3)。Fig. 3よりつぎのことがいえる。(1)硫化物が存在しない場合、pHが8より減少すれば腐食速度はそれに

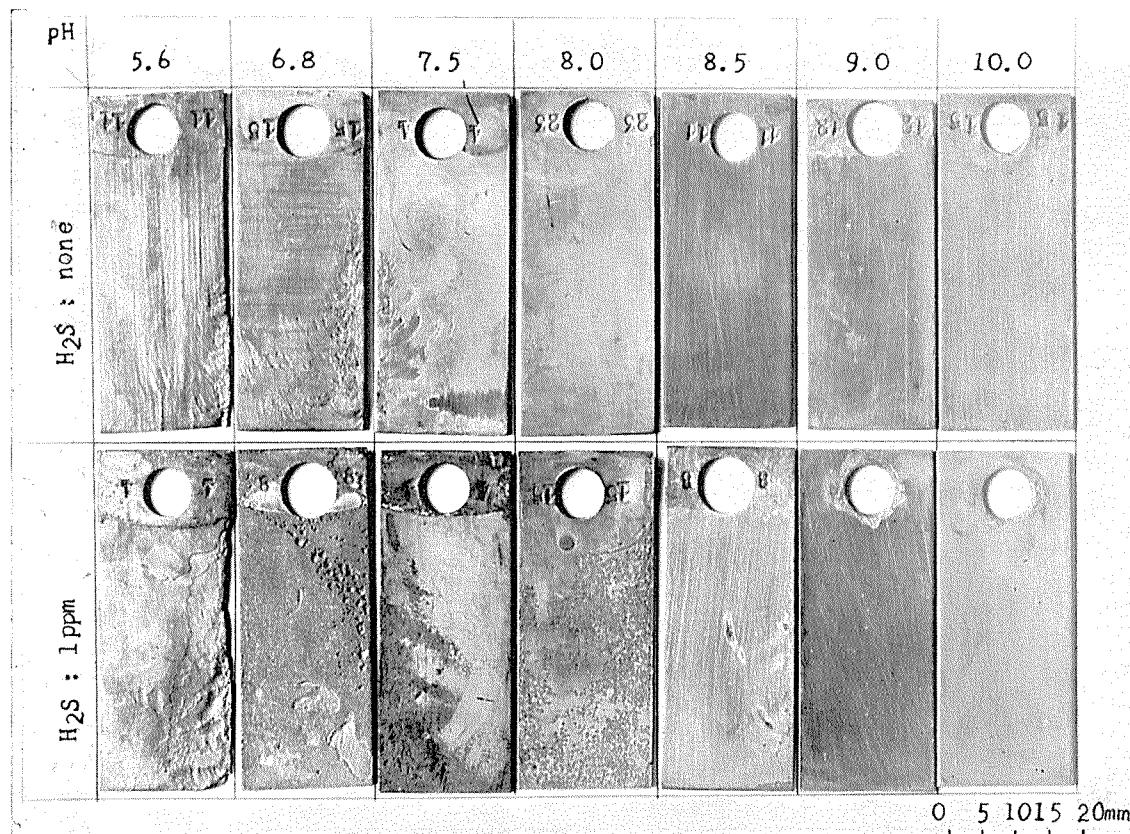
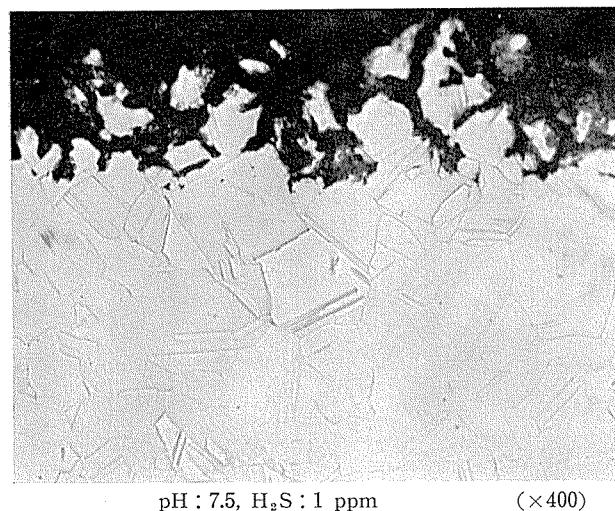
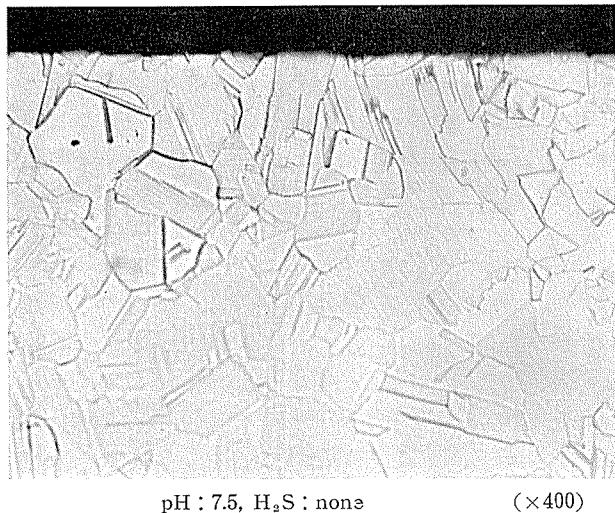


Photo. 4 Corrosion of aluminium brass specimens fixed on the rotating discs and exposed to 3% NaCl solution of various pH value containing 1 ppm or none of hydrogen sulfide.

つれて単調に増大する。その割合は水素イオン濃度とほぼ比例的な関係にある。しかし、pHが8以上に増大しても腐食量はあまり変化しない。(2) 硫化物が存在する場合、pHが9より減少すれば水素イオン濃度の増大に比例して腐食速度は増大する。(3) 1 ppmの硫化水素はpHが6.8~8.5すなわち、中性から微アルカリ性の範囲にあるときに



**Photo. 5** Cross sections of aluminium brass specimens shown in Photo 4.

**Table 3** Results of the corrosion test on the aluminium brass specimens fixed on the rotating discs in 3% NaCl solution containing none or 1ppm of hydrogen sulfide.

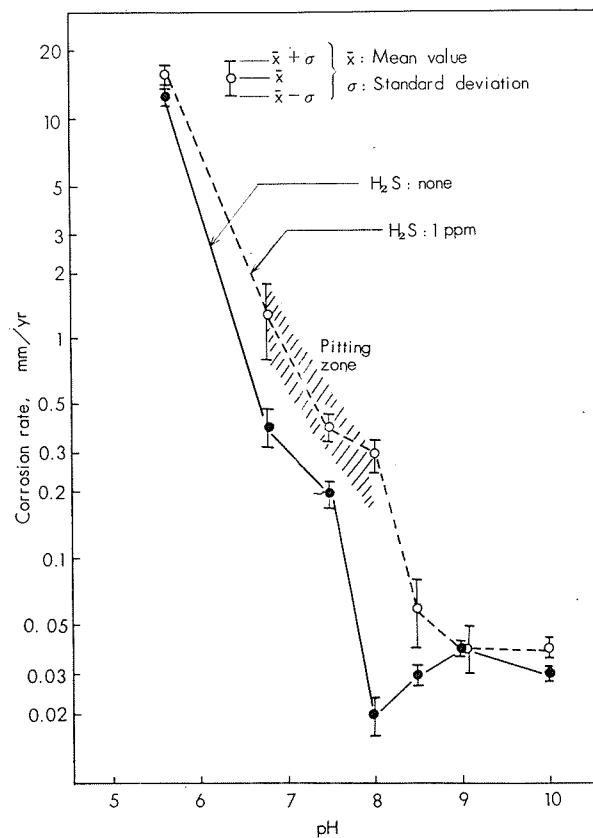
Duration of test : 360 hours, except the tests on pH 5.6 (120hr). Velocity at the tips of the specimens : 2.0m/sec. Temperature of solution : 40°C±2°C. 12 specimens were used in each test.

Test condition	H <sub>2</sub> S : none		H <sub>2</sub> S : 1 ppm			
	Corrosion rate, mm/yr		Corrosion rate, mm/yr	Depth of corrosion pits		
	Mean, $\bar{x}$	$\sigma^{(1)}$		Mean, $\bar{x}$	$\sigma^{(1)}$	
5.6	12.5	1.2	15.5	1.9	none	—
6.8	0.4	0.08	1.3	0.5	0.26	0.09
7.5	0.2	0.03	0.4	0.06	0.16	0.06
8.0	0.02	0.004	0.3	0.05	0.06	0.05
8.5	0.03	0.003	0.06	0.02	none	—
9.0	0.04	0.003	0.04	0.01	none	—
10.0	0.03	0.002	0.04	0.004	none	—

1)  $\sigma$  : standard deviation.

合金面に黒色のスケールを生ぜしめ、その下層に孔食状の腐食を発生させ、腐食速度を著しく増大させる。しかし、酸性またはアルカリ性のとき硫化物の影響は顕著でない。

以上の実験の結果から、汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食は硫化物の作用を大きく受けているものであることがわかったが、同時に汚染海水のpHが清浄海水のpHよりも0.5~1程度小さいことも腐食に対して著しい影響を与えていたものであることがわかった。



**Fig. 3** Effect of pH and hydrogen sulfide on the corrosion rate of aluminium brass by 3% NaCl solution.

## 5. 回転腐食試験（その2）

前章の実験から、硫化水素 1 ppm を含む中性ないし微アルカリ性の 3% NaCl 溶液により、汚染海水による復水器管の腐食例とほとんど完全に一致する腐食を生ぜしめうることがわかった。このような腐食の進行過程を知るために腐食量と経過時間の関係をつぎのような簡単な実験から求めてみた。

### 5.1 装置および実験方法

4と同じ回転式横型腐食試験装置を用い、同様の回転速度、温度および試験片によって下記条件で腐食試験をおこなった。

(1) 液 : pH 8 の 3% NaCl 溶液とそれに 1 ppm の H<sub>2</sub>S を添加したもの用いた。

(2) 試験時間 : 30, 60, 120, 240 時間ごとに各 4 枚の試験片を取り外し、前章に記した 360 時間の試験結果と合せた。

### 5.2 実験結果

試験時間と腐食量の関係を Fig. 4 に示す。硫化水素が存在しない場合、腐食の進行速度は一般によく知られているごとく、抛物線的に減少するものとみられるが、硫化水素が存在した場合、腐食速度は一度減少してから (30~120 時間) 再び増大するようになる。この現象はよくいわれているごとく、まず均一な被膜が生じてから、その被膜が硫化物の作用を受けて部分的に剥離されることによって生ずるものではないかと思われる。

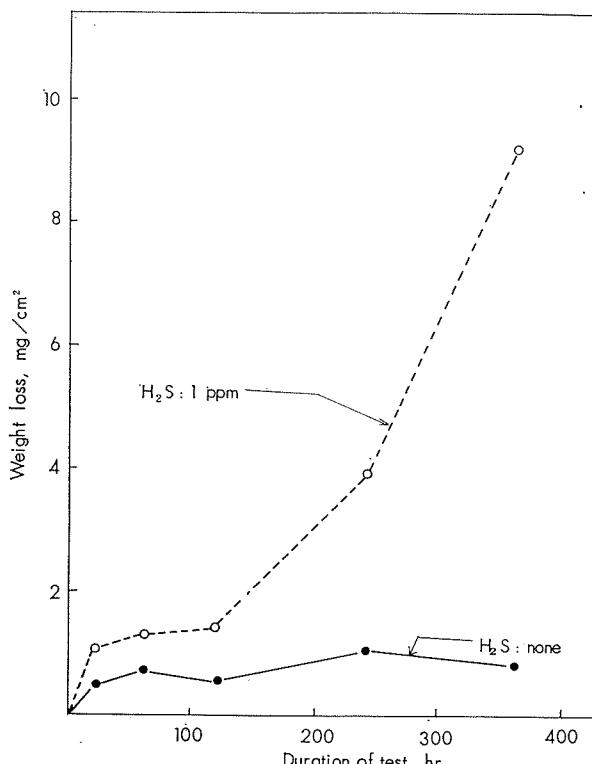


Fig. 4 Variation of corrosion rate of aluminium brass with duration of test in 3% NaCl solution containing 1ppm or none of hydrogen sulfide.

## 6. 考察

主として通水腐食試験の結果から、いわゆる硫化物の存在が汚染海水腐食の主要な因子であることが確認されたがアンモニウムイオンの作用もそれが孔食を発生させることから、無視しえないものであることがわかった。汚染海水の分析結果によれば、硫化物は常に検出されているとは限らず、場所的および季節的に限られた範囲内でのみ検出されていることが多い。一方、アンモニウムイオンは 1~30 ppm の範囲で常時検出されている。したがって、汚染海水腐食の主要因子として硫化物とアンモニアのうちいずれを重視すべきであるかはその分析結果をみて判断すべきであり、一概に断定しうるものではないと考えられる。汚染海水による復水器管の腐食例をみれば、全域に厚い黒色のスケールを生じ、均等に分布する激しい孔食を多数生ずる型の腐食例（いわゆる典型例たとえば、本報 2.1 の O 発電所の例）とスケールの付着状況は清浄海水を冷却水とする復水器管の状況と大差がないにもかかわらず、限られた部分にのみ少数の孔食を有している型の腐食例（たとえば本報 2.2 の S-N 発電所の例）とをみることができる。硫化物とアンモニアの腐食特性からみて、前者の例が硫化物を主とするものであることは異論がないものとみられるが、後者の例はアンモニアの腐食作用もかなり加味されたものであると考えることもできないことはない。この点については十分な水質分析のデータを得て腐食の状況と照合することにより確認されるものと思われる。

Fig. 3 によれば、pH の 8 より 7 への変化は腐食量をほぼ一ヶタ増大させることになる。一般に清浄な海水の pH は 8.1 前後の値を示すものを常とするが、汚染海水の pH は 7.0 前後にまで低下していることも稀でない。したがって、汚染海水の pH が清浄海水の pH より低いことは腐食促進因子として重要な働きをなしているものと考えられ、無視しうるものではない。

Fig. 3において、硫化物による腐食促進作用は pH が 6.8 ~ 8.0 の範囲にある時に顕著で、pH が 8.5 以上の時は軽微なものであることがわかった。このことから、汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食を抑制するための一手段として pH を上昇させる方法が考えられるので、つぎのような実験をおこなってみた。すなわち、4 と同様に 2 台の回転式腐食試験機に試験片をとりつけ、その槽内に名古屋市堀川運河の河口の汚染河海水を 2 l/min で注入し、うち一つの槽内のみ濃厚 NaOH 水溶液を滴下して pH がつねに 8.5 前後を示すようにした。なお、堀川運河の河海水は、その期間 pH が 7.0~7.4 であり、イオウイオンも検出されており極めて汚染度の大きいものであった。360 時間の試験後三つの槽における試験片はそれぞれ Photo. 6 のようであり、pH を調節しなかった河海水によって腐食された試験片には典型的な汚染河海水による腐食 (31 mg/cm<sup>2</sup>) が激しく生じていたが、pH を 8.5 に調節した河水中においては白色の析出物が試験片に付着しており、生

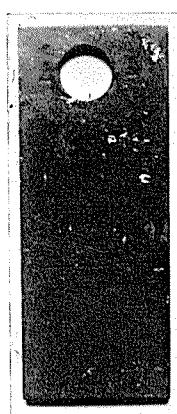
じた腐食量は僅少であった ( $0.11\text{mg}/\text{cm}^2$ )。この白色付着物は分析の結果  $\text{CaCO}_3$  であり、このことは海水の性質からみて妥当なことである。 $\text{pH}$  の上昇に伴うこのような著しい防食効果の中には析出物の付着による単なる遮蔽の影響も含まれており、そのすべてが  $\text{pH}$  の上昇によるものとは考え難いが、 $\text{pH}$  上昇による防食が原理的に可能であることは肯定されよう。また、現実の防食対策として考えた場合、析出物を生じない範囲内で  $\text{pH}$  を上昇させることが有効な対策となりうる可能性は少なくないものと考えられる。

## 7. 総 括

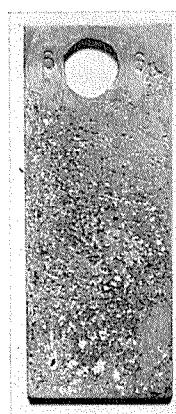
(1) アルミニウム黄銅復水器管の腐食例の中から、冷却海水の汚染に起因する腐食を示している例を四つ提示し、その特徴がつぎのようであることを示した。

- 1) スライム状の付着物が管内面を覆っていること。
  - 2) 腐食は孔食状のものを主とすること。
  - 3) 付着物はイオウを含有すること。
  - 4) 腐食部の断面をみれば粒界腐食がみられること。
- (2) 汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食におよぼす要因について検討するため、硫化物（硫化水素）またはアンモニウムイオン（塩化アンモニウム）を添加した 3%  $\text{NaCl}$  溶液を用いて管を試験片とする通水腐食試験およびそれに  $\text{pH}$  を変えた溶液を用いて板を試験片とする回転式腐食試験をおこないつぎの結果を得た。

- 1) 微量の硫化物は孔食を発生させ、汚染海水腐食の主因子をなしているものとみられる。
- 2) アンモニウムイオンの存在は部分的な孔食を発生させるので、その作用も汚染海水腐食の一要因と考えられる。



(a) Corrosion by polluted brackish water.  
( $\text{pH} : 7.0\text{-}7.4$ , weight loss :  $31\text{mg}/\text{cm}^2$ )



(b) Corrosion by polluted brackish water of controlled pH value. ( $\text{pH} : 8.5$ , weight loss :  $0.11\text{mg}/\text{cm}^2$ )

**Photo. 6** Effect of pH control by  $\text{NaOH}$  addition on the corrosion of aluminium brass by polluted brackish water. Alternate specimens have had deposits removed.

3)  $\text{pH}$  の低下はそれ自身で腐食速度を増大させるので汚染海水腐食の一要因として重視すべきである。

4) 硫化物による腐食促進作用はアルカリ性 ( $\text{pH} 8.5$  以上) では極めて少ない。したがって、 $\text{pH}$  を上昇させることによる腐食の抑制も防食法として考えられるが、難溶性の炭酸塩の付着があるために完全な防食法としての実用化は困難に思われる。

## 文 献

- 1) P.T. Gilbert: Chemistry and Industry, (1959), July 11
- 2) H.A. Todhunter: Power, 100(1956), March 85
- 3) たとえば大津, 佐藤: 本誌 1 (1960), 260. 同 2 (1961), 127  
大津: 日本機械学会第215回座談会資料「復水器管の材料と腐食」('64-6-26), (1964)
- 4) 清浦: 化学と工業, 11 (1958), 977
- 5) 田中: 本誌 3 (1962), 225; 242
- 6) T.H. Rogers: J. Inst. Metals, 75(1948-49), 19
- 7) U.R. Evans: *Corrosion and Oxydation of Metals*, (1960), 478
- 8) 池村, 中村, 平松, 松本: 防食技術, 10(1961), 203
- 9) 下平, 菅原, 佐藤(武): 本誌, 4(1963), 31
- 10) 服部, 佐藤(匡): 用水と廃水, 3(1961), 741
- 11) 菅野: 用水と廃水, 3(1961), 734
- 12) 関西電力, 住友軽金属: 「大阪近辺冷却用水々質調査報告書」(1963)
- 13) ASTM: *X-ray Diffraction Data Cards* (1953), NO: 2-1284, NO: 3-1071
- 14) 八木: 私信 (1964)
- 15) 日本金属学会編: 新制金属講座, 測定検査篇, 化学冶金測定法, (1958), 91

P

119

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## アルミニウム合金薄板の細径線MIG 半自動溶接について

杉山禎彦

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# アルミニウム合金薄板の細径線 MIG 半自動溶接について\*

杉 山 順 彦\*\*

## Fine Wire Manual MIG Welding of Thin Gage Aluminum Alloys

by Yoshihiko Sugiyama

Recently a new type of MIG welding torch, so-called a spool-on-gun torch has been developed in Japan. This study has been made to put this torch to practical use for welding thinner aluminum alloy sheets which cannot be welded by the conventional MIG welding torch. First the welding parameter guides in all positions for making butt and fillet joints of the thicknesses from 1 to 3 mm were chosen. Because of its smooth feeding of fine wires this type of torch facilitates the welding of thinner materials to which an ordinary push type manual torch has not been applicable. The useful minimum sheet thicknesses by this torch are seemed to be 0.8 mm in a butt joint and 1.6mm in a tee joint respectively. This process is also applicable to all position welding at nearly the same welding condition as in the flat position. Welding speed by this process being faster than by TIG process, this process may be an effective joining method for aluminum to minimize welding distortion and to prevent the loss of mechanical properties caused by welding heat.

The hardness surveys for welds showed that the heat affected zones in MIG welds were usually narrower than in TIG welds and consequently the joint efficiencies of undressed MIG welds were superior to those of TIG welds, but without reinforcement they behaved adversely possibly due to a lot of fine porosities in weld metal made by this process.

### 1. はじめに

イナートガスアーク溶接法はアルミニウムの溶接に不可欠な溶接法であって、アルミニウムおよびその合金の需要の増大と用途の拡大に大いに役立っている。周知のごとく、イナートガスアーク溶接法はTIGおよびMIG溶接法に分けられ、これらの溶接法は溶接物の形状や板厚あるいは溶接部の外観や健全性などにより、さまざまなる用途に使い分けられているが、中でも一般的にはまず溶接物の板厚によって両者の選定が行われることが多い。各溶接法の板厚の限界をどこにおくかについては、種々異論があろうが、たとえば英國の Alcan Industries Limited によれば<sup>1)</sup>、板厚  $1/4"$  (6.4mm) 以上の材料に対しては、もちろんTIG溶接も可能ではあるけれども、経済的でないとし、MIG溶接の使用をすすめており、板厚  $3/16"$  (4.8mm) 以下の材料に対しては、多くの場合MIG溶接をす

すめていない。したがって通常のいわゆる push type のトーチによるMIG半自動溶接においては、最低の板厚は  $3/32"$  (2.4mm)<sup>2)</sup> あるいは  $1/8"$  (3.2mm)<sup>1)</sup> などの例もあるが、一般的には一応 4~5mm 位を限界と考えてよいだろう。いっぽう TIG 溶接によれば、薄板の溶接も可能であるが、すみ肉溶接では side-melting を生じたり、また溶接速度がMIG溶接に比べておそく、したがってヒズミの発生や溶接部に関して問題がある。しかし近年になって MIGet あるいは Sigmette その他 West-ing-gun などのいわゆる spool-on-gun 形のトーチが開発されて、直径 0.5~0.8mm の細径アルミニウムワイヤを使用することが可能になり、このためアルミニウム薄板のMIG溶接ができるようになった。わが国においてはこの種の装置の国産化がおくれていたため、一部では輸入装置が使用されているが、最近ようやく国産装置が市販されるにいたった。

本報ではこの種の溶接装置により、一般的なアルミニウム合金の薄板を溶接し、主として溶接条件および溶接部の機械的性質について検討した結果を報告する。

\* 溶接学会第1回溶接法研究委員会C分科会にて発表

\*\* 研究部

## 2. 実験方法の概略

“三菱アーク” SA-100形半自動MIG溶接装置により、板厚1~3mmの一般的なアルミニウム合金を突合せ溶接し、各種の板厚に対するおよその適正溶接条件を選定して、溶接部の機械的性質を調べ、板厚2mmの供試材について、TIG溶接によるものと比較した。

さらに本装置の特長の一つとして全姿勢溶接の可能であることがあげられるので、板厚1.6および3mmの材料について種々の溶接姿勢における突合せおよびスミ肉溶接条件を選定した。

## 3. 使用機器

溶接装置は Photo.1 に示すごとく、直流溶接電源、トーチおよび制御装置よりなっている。

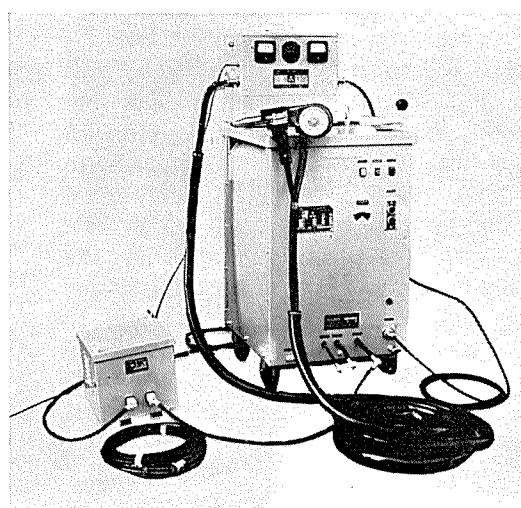


Photo. 1 Torch, control unit and power supply for fine wire manual MIG welding.  
(Courtesy Mitsubishi Electric Corporation)

### 3.1 直流溶接電源

定格二次電流200Aのシリコン整流器を使用した垂下特性電源で、アーク電圧が約15V以下になると、急激に二次電流が増加するように、アーキドライブ回路を有している。

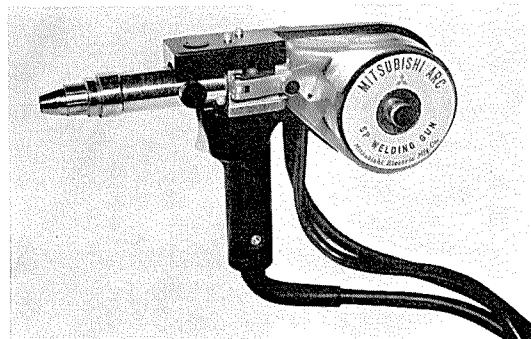


Photo. 2 Spool-on-gun torch for fine wire manual MIG welding.  
(Courtesy Mitsubishi Electric Corporation)

### 3.2 溶接トーチ

ワイヤ送給モータおよび送給ローラなどのワイヤ送給装置がスプールとともに含まれている空冷式のトーチで、定格電流は連続使用において200A、重量はワイヤ0.45kgを含めて1.8kgとなっている。なお用いられるワイヤは直径0.8mmが標準であるが、直径1.2mmのワイヤも使用できる。溶接トーチを Photo.2 に示す。

### 3.3 制御装置

制御装置にはリレー、電磁弁、電圧調整ダイアル、電流計および電圧計などが含まれていて、持ち運びが簡単にできるようコンパクトにできており、重量は約14kgとなっている。そして制御装置の下部には必要に応じてMIGスポット溶接ができるように、タイマを付属せしめるスペースが残されている。

溶接はタッチスタート方式で、トーチの引金を引くと、リレーによって、インチング回路が切るとともに、負荷側の回路が接続され、同時に電磁弁によりアルゴンガスが流れ、そして直流電源内の電磁接触器のコイルが励磁される。つぎにワイヤの先端を母材に接触させると、電流リレーが働いて、ワイヤ送給モータはアーク電圧によって動作する。溶接中は引金を引いた状態に保ち、溶接終了時には引金を放せばよい。

## 4. 供試材料

### 4.1 母材

母材にはそれぞれ質別の異なる一般的なアルミニウム合金すなわち1100, 3003, 5052, 5083および6061合金を選び、板厚は1~3mmとした。母材の化学成分をTable 1、機械的性質をTable 2にそれぞれ示す。

### 4.2 溶接ワイヤ

溶接ワイヤは装置に付属したもので、直径0.8mmのものを使用した。現在市販されているワイヤの種類は1100, 4043および5056の三種類であるので、1100および3003の母材に対しては、1100ワイヤを、5052および5083合金に対しては5056ワイヤを、また6061合金に対しては4043ワイヤをそれぞれ使い分けた。MIG溶接ワイヤの化学成分をTable 3に、また溶接部の比較のために用いたTIG溶接用溶加材(直径2.4mm)の化学成分をTable 4にそれぞれ示す。なおTable 3にはワイヤの種類をメーカーの銘柄にしたがって記載したが、1100ワイヤは成分的にはASTM B285-61Tの1260に相当する。

Table 1 Chemical compositions of parent metals.

Alloy	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
1100	0.021	0.60	0.14	0.003	0.014	0.009	0.002	0.003	rem.
3003	0.04	0.51	0.11	<0.01	1.22	0.01	<0.01	0.01	rem.
5052	0.01	0.31	0.10	2.54	0.01	0.03	0.20	0.01	rem.
5083	0.07	0.24	0.19	4.62	0.65	0.06	0.17	<0.01	rem.
6061	0.26	0.20	0.55	0.99	0.01	0.01	0.05	0.04	rem.

Table 2 Mechanical properties of parent metals.

Alloy	Temper	Sheet thickness, mm	Yield strength, kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %
1100	H14	1	12.3	13.0	5
	H16	2	14.5	15.5	9
3003	H14	1	16.5	17.4	6
		2	15.7	17.1	12
5052	H12	1	21.5	24.4	8
		2	20.7	23.3	10
	H14	1	21.1	25.8	8
	H16	1.6	26.3	27.7	5
		2	25.2	27.5	6
	H32	1	18.4	23.8	11
		1.6	18.3	23.3	13
		2	18.9	23.4	13
		1	36.3	40.0	5
5083	H16*	1.6	35.0	39.8	7
		2	36.3	40.6	7
		1	27.8	37.8	12
	H24*	2	27.9	37.9	14
6061	T4	2	15.1	27.9	27
	T6	2	28.1	32.0	14

\* These temper designations are merely for the purposes of identification and do not necessarily represent typical properties for these tempers.

Table 3 Chemical compositions of filler wires used for MIG welding.

Filler alloy	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
1100	0.018	0.29	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	rem.
4043	0.006	0.38	5.35	0.00	0.01	0.06	0.00	0.01	rem.
5056	0.003	0.18	0.07	5.04	0.09	0.00	0.08	0.00	rem.

Table 4 Chemical compositions of filler rods used for TIG welding.

Filler alloy	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
1260	0.00	0.17	0.08	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	rem.
4043	0.00	0.23	5.14	<0.01	0.02	0.04	<0.01	<0.01	rem.
5356	0.00	0.21	0.15	5.06	0.03	0.01	0.15	0.16	rem.

## 5. 実験結果

### 5.1 溶接条件の選定

#### (1) 突合セ溶接

予備実験によれば、板厚 0.8mm の材料の突合セ溶接も一応可能であったが、余盛が過大になってあまり実用的ではないと思われたので、板厚の下限を 1mm とし、上限を 3mm とした。そしてこの範囲内の 1100 材で溝付きの銅板裏当テを使用して、まず下向姿勢における突合セ溶接条件を選び、つぎに板厚 1.6 および 3mm の 1100 材について水

平および立向姿勢における溶接条件を選んだ。溶接条件の選定に際しては、この種のトーチによる溶接データがこれまでほとんど報告されていないので、Alcan Industries Limited のデータを参考にして、できるだけ溶接速度を速くするように心掛けた。アルゴンガス流量はすべての溶接について 15l/min とし、アーケの移行形式はスプレー移行をとった。適当と思われる溶接条件を Table 5 に示す。

また水平および立向姿勢においても、いずれも下向溶接とほとんど同じ条件で比較的容易に溶接ができる。しかし水平溶接では、溶接部の裏面で溶接線上側の、溶接金属に隣接した母材の部分が、一部溶融して下方に垂れたためと思われるが、若干クボミを生じ、逆に溶接線より下側ではややふくれる傾向がみられた。

Table 5 Parameter guide for fine wire manual MIG welding of butt joint.

Welding position	Sheet thickness, mm	Welding current, A	Arc voltage, V	Welding speed, cm/min
Flat	1	60	16	100
	1.6	90	17 ~ 18	125
	2	105	19	90
	3	140	22	95
Horizontal	1.6	90	17	110
	3	120	23	75
Vertical	1.6	90	17	110
	3	120	23	75

Edge preparation and joint detail : Close butt

Argon flow : 15l/min

Electrode diameter : 0.8mm

Backing : Grooved temporary backing bar

溶接速度はもちろん溶接作業者の熟練の程度などによって異なるが、Table 5 にみられるように、TIG溶接の3~4倍に達する。したがってヒズミの発生や溶接継手の強度の点からはTIG溶接に比べて、かなりすぐれていることが考えられる。

各姿勢における突合セ溶接部の外観および断面をそれぞれ Photo. 3 および Photo. 4 に示す。

#### (2) スミ肉溶接

母材に板厚 1.6 および 3mm の 1100 材を用いて、全姿勢溶接におけるスミ肉溶接条件を選定した。適当と思われる溶接条件を Table 6 に示す。表にみられるように溶接速度はかなり速く、TIG溶接の3~4倍に達する。

いざれの溶接姿勢においても、およそ同じ溶接条件で溶接することができるが、立向および上向スミ肉溶接では、水平スミ肉溶接より、溶接電流、アーケ電圧および溶接速度をそれぞれ若干低目にとったほうが溶接しやすい。また下向スミ肉溶接は水平スミ肉溶接と同じ条件で溶接できる。

本実験の範囲では、スミ肉溶接においては、板厚 1.6 mm 程度が直径 0.8mm のワイヤを用いたこの種の溶接法の板厚の限度と考えられ、板厚がこれ以下になると、溶接はできても、板の裏面にまで溶込みが貫通する。

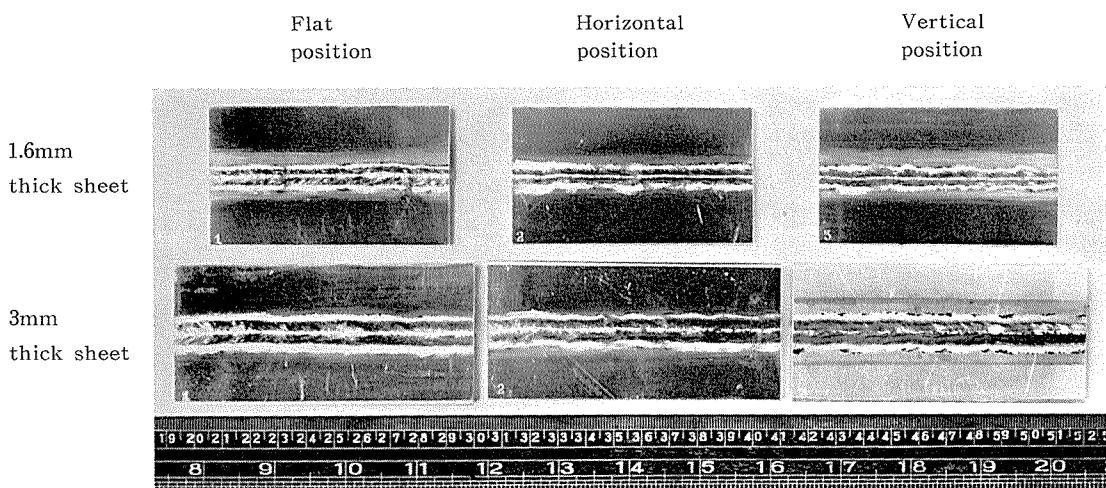


Photo. 3 Appearances of fine wire manual MIG welds in various welding positions.

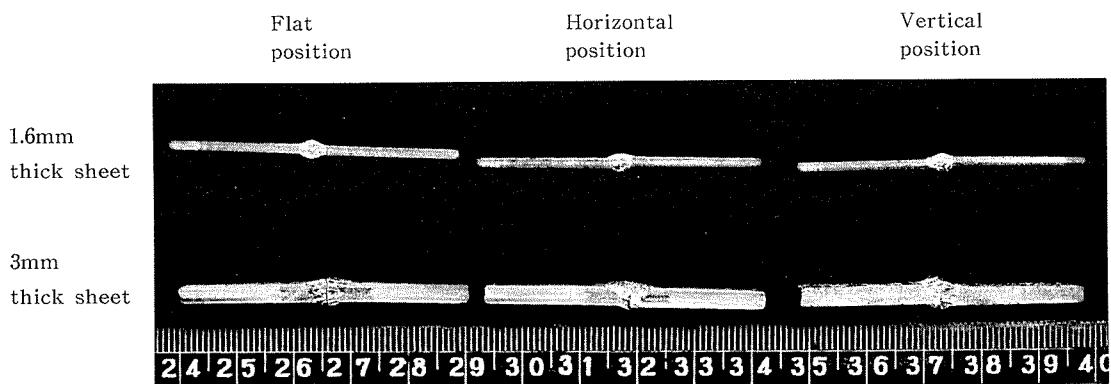


Photo. 4 Cross-sections of fine wire manual MIG welds in various welding positions.

Table 6 Parameter guide for fine wire manual MIG welding of tee joint.

Welding position	Sheet thickness, mm	Welding current, A	Arc voltage, V	Welding speed, cm/min
Horizontal	1.6	95	18	90
	3	130~140	22~23	80
Vertical	1.6	95	17	90
	3	130~140	22~23	75
Overhead	1.6	95	17	85
	3	140	23	75

Electrode diameter : 0.8mm

Argon flow : 15 l/min

なお、重ね溶接ももちろん可能で、溶接条件は大体において Table 6 のスミ肉溶接条件と同じにとればよい。

各姿勢におけるスミ肉溶接部の外観および断面をそれぞれ Photo. 5 および Photo. 6 に示す。

#### 5・2 溶接部の機械的性質およびX線検査

幅 100mm, 長さ 200 mm (圧延方向), 板厚 1~2 mm の Table 1 に示した各種の一般的なアルミニウム合金を,

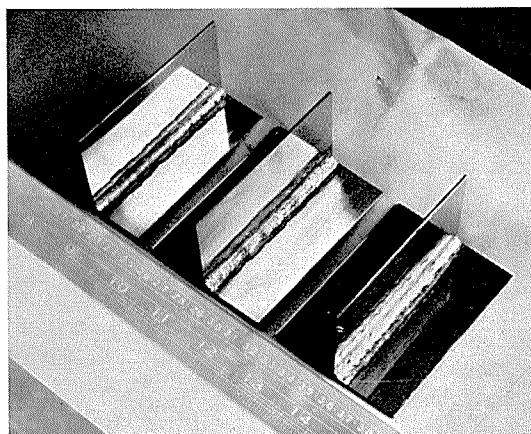


Photo. 5 Appearances of fine wire manual MIG fillet welds in horizontal, vertical and overhead positions from left to right (1.6mm thick sheet).

Table 7 Welding condition for TIG welding.

Sheet thickness, mm	Welding current, A	Welding speed, cm/min	Argon flow, l/min	Electrode dia., mm	Filler dia., mm
2	140~145	23	8	2.4	2.4

Edge preparation and joint detail : Close butt

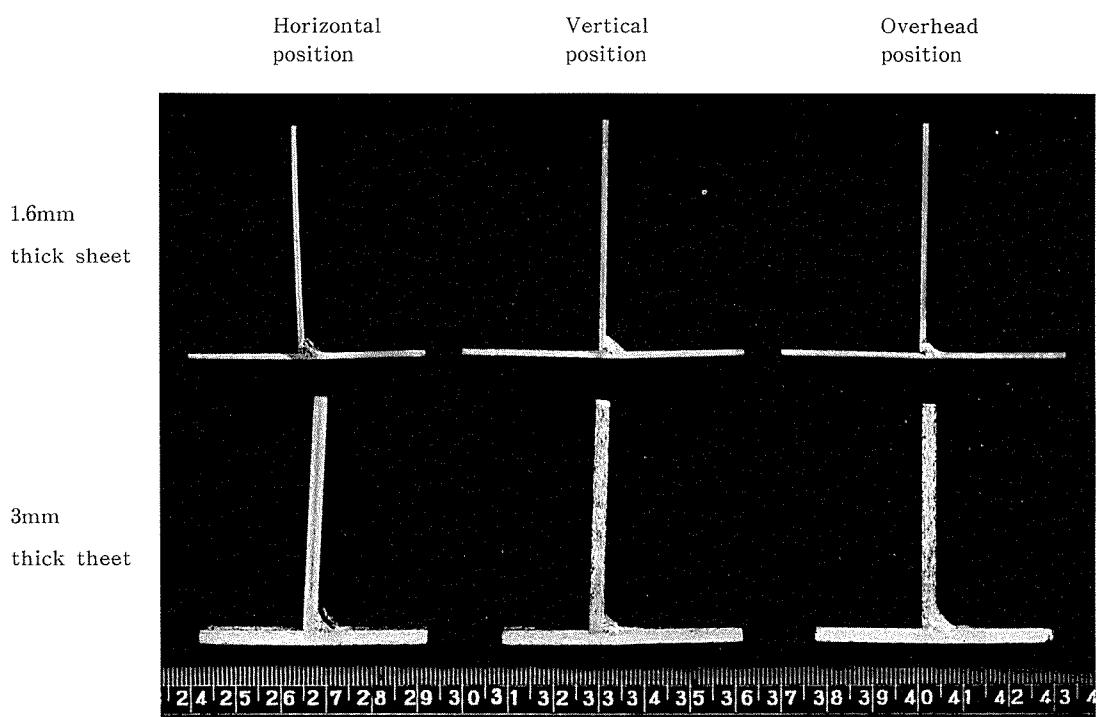


Photo. 6 Cross-sections of fine wire manual MIG fillet welds in various welding positions.

Table 5 の溶接条件により、下向突合セ溶接し、溶接部の強度を J I S 6 号引張試験片により調べた。なお供試板はシャ切断のままで、脱脂のみを行い、溶接ワイヤは受入れのままで使用した。そして板厚 2mm の各材料については、MIGとともに TIG 溶接を行い、両者の溶接部を J I S 6 および溶接 1 号 (reduced section) 引張試験片による強度およびカタサ分布について比較してみた。TIG 溶接条件を Table 7 に示す。J I S 6 号試験片は余盛のついた状態で試験し、また溶接 1 号試験片はできうるかぎり、母材と同一面まで余盛を除去するようにつとめたが、母材の板厚が薄いために、母材を切削することができず、このためごくわずかの余盛が残った。さらに一部の材料については溶接部の X 線透過試験を行った。

#### (1) MIG 溶接継手の機械的性質

質別の異なる各種の材料を突合セ溶接した場合の溶接のままの継手の機械的性質を Table 8 に示す。表にみられるごとく、引張試験においてはすべての母材で切断し、余盛のある状態では満足すべき結果が得られた。

一般に非熱処理アルミニウム合金の溶接部においては、母材合金の軟質材あるいはそれよりやや高目の強度が得られるのが普通であり、本溶接法では先述のように溶接速度がかなり速いので、溶接部の強度は軟質材よりは高くすることが期待されたけれども、試験の結果では 5083 合金溶接部の引張強さが軟質材より若干高いのを除けば、ほとんどが軟質材並の強度に低下している。しかし参考までに測

Table 8 Mechanical properties of MIG welds.

Alloy	Temper	Sheet thickness, mm	Yield strength, kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Joint efficiency, %
1100	H14	1	5.8	9.0	5	69.2
	H16	2	5.8	9.7	5	62.6
3003	H14	1	8.2	11.1	3	63.8
		2	6.9	10.9	6	63.7
5052	H12	1	15.8	23.5	2	96.3
		2	14.8	22.3	6	95.7
	H14	1	15.0	21.0	2	81.4
	H16	1.6	15.4	21.5	3	77.6
		2	12.0	20.8	4	75.6
	H32	1	15.5	21.1	2	88.7
		1.6	15.0	22.3	5	95.7
		2	13.4	21.7	7	92.7
5083	H16	1	22.8	32.9	3	82.3
		1.6	19.9	33.0	3	82.9
		2	19.7	34.2	6	84.2
	H24	1	21.8	31.6	3	84.0
		2	18.4	33.1	7	87.3
6061	T 4	2	14.4	24.9	8	89.2
	T 6	2	16.1	24.2	5	75.6

Note : 1) Welds were tested by JIS No.6 tensile specimen with reinforcement left on.

2) The locations of fractures in tensile tests were all in the heat affected zones.

定した耐力の値はいずれも軟質材の耐力値より高く、理由としては後掲のカタサ分布にもみられるごとく、標点距離内での熱影響部の幅のせまいことや、余盛の影響などが考えられる。

質別の差異については、母材の加工度の少ないほど、溶接部の継手効率が高く、たとえば5052合金にみられるように、H12材では板厚1および2mmの溶接部はともに95%以上の継手効率を示しているが、H16材では75%ほどに下っている。

板厚に関しては、1~2mmの範囲では継手効率にほとんど差が認められない。

いっぽう熱処理合金のT4およびT6材の溶接部の引張強さは、溶接のままの状態では非熱処理合金におけるように、母材合金の軟質材の値までには低下せず、一般にはT4材よりやや低い強度が得られ、たとえば6061合金のMIG溶接に関する報告によれば、4043ワイヤによってT6材を溶接した場合の引張強さは22~24kg/mm<sup>2</sup>で、一般的には20kg/mm<sup>2</sup>程度とみなされている。引張試験における

破断位置は過時効域であって、したがって溶接部の強度は母材への熱入力の大小により異なり、溶接速度の速いほど、継手の強度は大きい。本実験の結果では、Table 8にみられるように、母材がT4およびT6のいずれの場合も、6061-T4材の規定値21kg/mm<sup>2</sup>を上回る溶接部の引張強さが得られた。これは後掲のカタサ分布からも明らかのように、溶接速度が速いことによるものとみなされる。もし6061合金の溶接において、さらに溶接部の強度が要求される場合には、T4の状態で溶接してもこの種の溶接法で高速溶接を行えば、本実験のごとく強度低下が比較的少ないので、溶接後に再び焼入レモドシ処理をしなくとも、溶接後の人工時効のみでかなりの強度の回復が期待できる。<sup>5)</sup>

## (2) TIG溶接部との比較

板厚2mmの各種アルミニウム合金板のMIGおよびTIG溶接部について、JIS 6号および溶接1号引張試験片により、溶接継手の機械的性質を比較した結果をTable 9およびTable 10に、また各溶接継手のカタサ分布を比較した結果の一部をFig.1~3にそれぞれ示す。

Table 9 Comparison of mechanical properties in MIG and TIG welds (1).

Alloy	Temper	MIG weld				TIG weld			
		Yield strength, kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Joint efficiency, %	Yield strength, kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Joint efficiency, %
1100	H16	5.8	9.7	5	62.6	2.4	9.1	11	58.7
3003	H14	6.9	10.9	6	63.7	6.4	10.7	10	62.6
5052	H12	14.8	22.3	6	95.7	12.3	20.9	8	90.0
	H16	12.0	20.8	4	75.6	11.7	20.4	6	74.2
	H32	13.4	21.7	7	92.7	12.1	20.8	8	88.9
5083	H16	19.7	34.2	6	84.2	17.7	32.4	6	79.8
	H24	18.4	33.1	7	87.3	17.4	32.8	8	86.5
6061	T 4	14.4	24.9	8	89.2	13.6	21.7	6	77.8
	T 6	16.1	24.2	5	75.6	14.6	22.5	4	70.3

Note : 1) Welds were tested by JIS No.6 tensile specimen with reinforcement left on.

2) The values of MIG welds were cited from Table 8.

3) All specimens fractured in the heat affected zone.

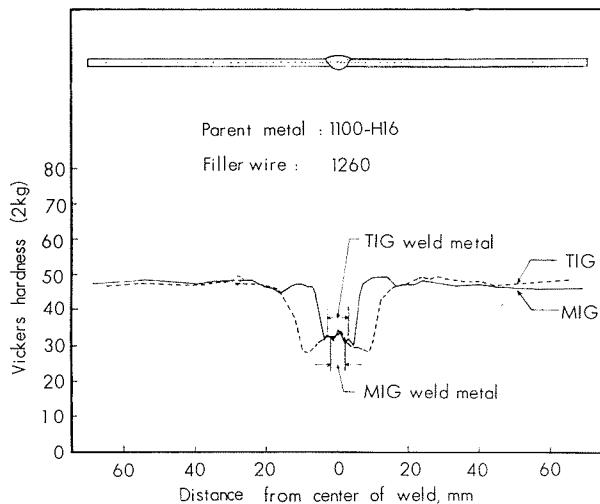


Fig. 1 Hardness distributions of MIG and TIG welds (1100-H16).

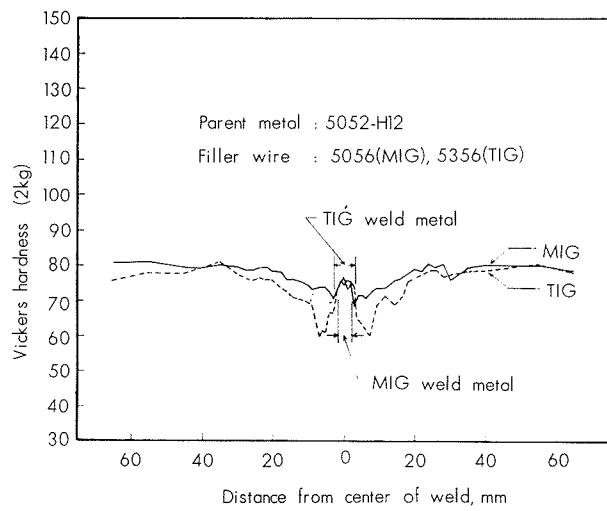


Fig. 2 Hardness distributions of MIG and TIG welds (5052-H12).

Table 10 Comparison of mechanical properties in MIG and TIG welds (2).

Alloy	Temper	MIG weld*			TIG weld*		
		Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Location of fracture	Joint efficiency, %	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Location of fracture	Joint efficiency, %
1100	H16	10.7	Parent metal	69.0	9.0	Parent metal	58.0
		10.6	Parent metal		9.0	Parent metal	
3003	H14	11.0	Parent metal	64.3	10.7	Parent metal	62.0
		10.9	Parent metal		10.5	Parent metal	
5052	H12	21.2	Fusion line	89.7	20.4	Parent metal	87.6
		20.5	Parent metal		20.4	Parent metal	
	H16	20.3	Parent metal	73.8	20.5	Parent metal	74.2
		20.2	Parent metal		20.4	Parent metal	
	H32	19.5	Fusion line	84.6	19.7	Parent metal	86.3
		20.0	Parent metal		20.7	Parent metal	
5083	H16	25.4	Weld metal	68.2	29.0	Fusion line	72.7
		27.7	Weld metal		29.9	Weld metal	
	H24	28.7	Weld metal	75.2	27.7	Fusion line	79.2
		28.3	Weld metal		30.3	Fusion line	
6061	T 4	21.1	Weld metal	78.1	21.9	Parent metal	81.4
		22.4	Weld metal		23.5	Parent metal	
	T 6	24.0	Weld metal	73.1	21.8	Parent metal	69.4
		23.7	Weld metal		22.8	Fusion line and weld metal	

\* Welds were tested by JIS No.1 tensile specimen (Z3121-1961) which had been prepared from 2mm thick sheets.

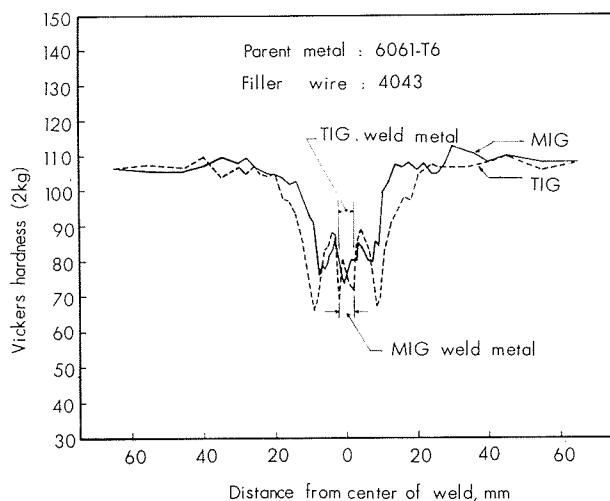


Fig. 3 Hardness distributions of MIG and TIG welds (6061-T6).

JIS 6号試験片による引張試験によれば、溶接部は余盛が除去されていないので、破断位置はいずれも母材であって、引張強さは非熱処理合金において、MIGおよびTIG溶接部のいずれも 1100, 3003, 5052 合金はそれぞれ軟質材程度の値を、また 5083 合金は軟質材の値をやや上回った値を示した。引張強さは全般にわずかではあるが、TIG溶接部よりMIG溶接部のほうが大きく、耐力も同様の傾向を示し、逆に伸びはTIG溶接部のほうがやや大

きい。質別による差については、いずれの溶接法においても加工度の大きい材料ほど、継手効率が低下することは前述のとおりである。

熱処理合金の 6061 材では、T 4 および T 6 材のいずれにおいても、やはり MIG 溶接部のほうが TIG 溶接部より継手効率が大きく、とくに T 4 材の溶接では TIG 溶接部の 78% に対して、MIG 溶接部では 89% を示した。

これらの結果はこの種の溶接法が TIG 溶接に比べて、アーチの熱集中のよいことを裏付けしている。

JIS 溶接 1号試験片による試験においては、先述のように母材の板厚が薄いために、母材と同一面まで完全に余盛が除去されていないので、ごくわずかではあるが残されていた余盛の影響や、とくに MIG 溶接部に認められる気泡あるいは溶接金属の化学成分などの影響を考慮しなければならない。

引張試験の結果、1100, 3003 および 5052 合金は若干残された余盛のために、加えて 5052 合金では 5056 (TIG 溶接では 5356) ワイヤを使用したことによる溶接金属の overmatching のために、いずれも溶接金属と母材の境界あるいは母材で破断し、引張強さはいずれもそれぞれの軟質材程度の値に低下している。

5083 合金の継手効率は TIG 溶接部のほうがやや高くなっているが、その理由としては、MIG 溶接金属の破面には微小気泡のみられること、またカタサ分布にもみられる

ように、MIG溶接金属はTIGによるものに比べ、若干カタサが低くなっていることから、MIG溶接金属の強度は微小気泡やアーク移行中における若干のMg量の損失の影響を受けているものと考えられる。

6061合金のMIG溶接部では、T6材は母材で破断したTIG溶接部の引張強さより高い値で、またT4材は低い値で、いずれも溶接金属にて破断した。5083合金の場合と同様に破面には微小気泡が認められることから、気泡による強度低下が考えられる。しかし6061合金を4043ワイヤで溶接した場合の溶接金属の引張強さは、溶接のままの状態ではほぼ $24\text{kg/mm}^2$ 程度とみられるので、前述のJIS6号試験片による引張試験結果にみられるように、MIG溶接部の強度低下は比較的少なく、したがって余盛を削除した場合は溶接金属に欠陥がなくとも、溶接金属で破断することも考えられる。

溶接部のカタサ分布によれば、Fig.1～3に示すように、いずれの合金の溶接部もMIGによるものはTIGによるものに比べて、熱影響部の幅がせまくかつ熱影響部の最低カタサが高い。たとえば1100-H16材の溶接部(Fig.1)では、熱影響部の幅は溶接金属を中心にして、TIG溶接部で約40mmに拡がっているのに対し、MIG溶接部で約17mmほどであり、このことはMIG溶接がTIG溶接よりもアークの熱集中のよいことを明りように示している。

溶接部のカタサ分布と引張強さは比較的よく対応していて、TIGおよびMIG溶接部のそれぞれの最低カタサの差の少なかった1100-H16, 3003-H14, 5052-H16および5083-H24合金などでは各溶接法による引張強さに大きな差はないが、5052-H12(Fig.2)および6061-T6(Fig.3)などでは、最低カタサの差が比較的大きく、かつ溶接部の引張強さにも差が現われている。

5052および5083合金などのAl-Mg系合金の溶接金属において、MIG溶接金属がTIG溶接金属よりカタサの低いのは、Table 3およびTable 4に示したごとく、MIGおよびTIGにそれぞれ使用した溶接ワイヤのMg含金量にあまり差がないことから、MIG溶接においてはアーク移行中にMgが若干損失したことが考えられる。また5052合金の溶接金属のカタサが熱影響部の最低カタサより高いのは、溶接ワイヤに5056(TIGでは5356)を使用したことによるovermatchingのためにあり、5083合金ではとくにMIG溶接金属においてその差が認められないのは、母材からの希釈やアーク移行中のMgの損失などにより、母材および溶接金属の化学成分にほとんど差がなくなっているためと考えられる。逆にTIG溶接金属のカタサは熱影響部の最低カタサよりやや高く、溶接金属のMg量が母材より多いことが想像される。

6061-T6材の溶接部のカタサ分布では、溶接金属から順に固溶域、過時効域そして未影響母材の各領域がはっきり現われており、最低カタサおよび熱影響部の幅からみて、MIG溶接部のほうが望ましいカタサ分布を示している。

### (3) 溶接部のX線検査

この種の溶接装置では、ワイヤの送給機構が従来のMIG溶接装置と異なっているために、溶接部の健全性が従来のMIG溶接によるものに比べて劣り、したがってspool-on-gunトーチは溶接部の健全性よりも、装置の可搬性が重視されるところに使用されるべきであろうという報告もあり、実際に連続溶接を目視した範囲では、溶接中にアーク長の変動するのが認められるので、参考のために本装置による溶接部のX線検査を行ってみた。

系統的に行った検査ではないので、明確な傾向をみるといたらないが、X線検査の結果では、溶接の開始および終了部に気泡が多くみられ、材質による差異は認められず、板厚に関しては1mmよりも2mmの材料のほうが成績がよかった。溶接姿勢については、中には水平溶接で1級程度のものもあったが、大体において下向、水平ついで立向の順に気泡の増加する傾向がみられた。気泡の程度はビードの始および終端を除いて平均すれば、JISの判定基準による3～5級のものが多い。本実験では母材はシャ切断のままで脱脂のみを行い、ワイヤは受入れのままの状態で使用しているので、溶接材料の清浄に注意すれば、さらに健全な溶接部をうることも可能と思われるが、現状では通常のMIG溶接によっても気泡のない溶接部をうることは容易でないことからみて、本法による溶接部と従来のMIG法によるものとの間には、気泡に関してとくに大きな差異はないと考えられる。

## 6. 結論

spool-on-gun形のMIG半自動溶接装置を用いて、一般的な各種アルミニウム合金の薄板を溶接した結果を要約するとつきのとおりである。

(1) 板厚1～3mmのアルミニウム合金を種々の姿勢で溶接し、突合せおよびスミ肉溶接におけるおよその溶接条件を選定した。本装置によれば細径ワイヤを使用しうるので、従来のMIG溶接装置では不可能であった薄板の溶接が可能であり、適用板厚は突合せ溶接で0.8mm、スミ肉溶接で1.6mm程度が最低限度と考えられる。

また全姿勢溶接も容易で、下向溶接とほとんど同じ条件で溶接ができる。

(2) 溶接速度がTIG溶接に比べて非常に速く、したがってとくにアルミニウム合金の溶接においては、溶接ヒズミの軽減およびアーク熱による機械的性質の低下を防ぐうえに有効な溶接法といえる。

(3) 溶接部のカタサ分布によれば、本溶接法による熱影響部はTIG溶接法によるものに比べてせまく、したがって加工硬化材および熱処理材を溶接しても、余盛のある状態ではTIG溶接部よりも継手効率がすぐれている。しかし溶接金属には微小気泡が認められ、余盛を除去した溶接部では、TIG溶接部のほうがやや継手効率の高い傾向がみられた。

(4) 溶接部のX線検査によれば、シャ切断のままで脱脂した供試材では、気泡の程度は気泡が比較的多い溶接始端および終端を除けば、平均してJIS 3~5級程度であり、下向、水平ついで立向溶接の順に気泡が増加する傾向がみられた。

最後に本実験を行うにあたり、溶接装置を使用する便宜を与えて下さった三菱電機㈱、名古屋製作所、第二製造部竹内係長はじめ関係者の皆様にここに厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) Alcan Industries Limited : *Welding Aluminium*, (1961)
- 2) Modern Metals, 16 (1960), No. 7, 46
- 3) C.T.Gayley, J.R.Girini and W.H. Wooding : Weld. J., 32 (1953), No.4, 179s
- 4) Modern Metals, 17 (1961), No. 2, 32
- 5) W.L. Burch : Weld. J., 37 (1958), No. 8, 361s
- 6) R. L. Hackman : Ibid, 38 (1959), No.7, 676

P

120

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

螢光X線による定量分析の研究(第4報)  
溶液法について

沢 田 敏 男  
一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社

# 論文

## 螢光X線による定量分析の研究 (第4報)

### 溶液法について

沢田敏男\* 一柳昭成\*\*

### Investigation of Quantitative Analytical Method with X-ray Fluorescence (Rep. 4)

#### Aqueous Solution Method

by Toshio Sawada and Akinari Ichiryu

The some elementary problems at the aqueous solution method in X-ray fluorescent analysis were investigated. At about 5 min. of X-ray radiation period, small bubbles were observed on the inner surface of the Mylar film, by which the surface of solution cell was made. But the bubbles grown up before 10 min. radiation had no effect on the X-ray fluorescent intensity. The Mylar film was pushed up by the gravity of sample solution, since the cell was held at 35° degrees of inclination for horizontal line. This pushed-up amount of solution which was influenced by how to strain the film, affected the intensity and so when several cells are used this effect should be corrected by intensity ratio for each one. Chloric and sulfuric acid were inclined to decrease the intensity, but nitric acid was scarcely. For aqueous solution method with X-ray fluorescence, nitric acid was most suitable to dissolve metal or solid specimen, although some other acids, e.g., acetic acid, had less matrix effect. The effect of acid or salt was not only on the fluorescent intensity, but also on the scattering intensity.

Manganese, iron, cobalt and zinc in the copper-nickel alloys were determined by solution method. 1g of metallic sample was dissolved with 15ml of (1+1) nitric acid and diluted to 100ml. In the result of determination, it was found that solution method was less accurate than metallic method, for the maximum difference of chemical and X-ray analysis was 0.04%. Nevertheless, solution method was the excellent method to analyse the heterogeneous or various shaped sample, which was difficult to be determined by metallic method.

The depth of sample analysed by X-ray fluorescence is generally small, although it is variable in response to the composition of sample. Assuming the intensity of infinite depth as unit, the depth of half intensity,  $d_{1/2}$  can be theoretically estimated. With ten times of  $d_{1/2}$ , loss of intensity is less 0.1%. It was found on the calculation that the thickness of sample needs to be some millimeter at aqueous sample. The up-distance of Mylar film was also experimentally estimated about 0.4mm. This value will be important on the theoretical treatment of intensity in solution method.

This method had also matrix effect, much less than metallic method and the number of necessary calibration curve under the above condition was quite the same as that in metallic method. As the result of considering the intensity, it was found that in order to get equal intensity with metallic sample, 10g of sample should be dissolved to be 100 ml of solution. From this fact, it is interested that more concentrated solution could possibly be effective for the determination of small content in sample.

\* 研究部 主任研究員

\*\* 研究部

## 1. 緒 言

螢光X線分析は、試料の状態が固体（金属状、粉末状等）でも液体でも測定することができる。液体試料として測定する利点は、均一な組成が得られること、マトリックス効果が少ないと、持ち込まれた試料の状態や形にかかわりなく分析できることである。逆に液体試料の不利な点としては、螢光X線強度が一般に固体試料より低下すること、軽元素の定量に真空方式が使用できないこと、試液がこぼれ装置を腐食するおそれがあることが考えられる。本報では溶液法による分析の初步的問題として、測定上の問題を取り扱った。それには、強度の再現性、マイラー箔の張り方による影響、酸の影響、金属試料と溶液試料の比較について検討した。

## 2. 実験装置および試液

用いた装置は前報<sup>1), 2), 3)</sup>通りの理学電機製高圧発生装置D-3F型(60kV-60mA)に螢光X線用附属装置を組み合わせたもので、X線管球はMachlett OEG-50タンクステン対陰極、分光結晶はフツ化リチウム( $2d=4.028\text{\AA}$ )、X線の検出器はNaI(Tl)——シンチレーション・カウンターを使用した。この装置は試料を水平方向に対し、約35°の角度に保持し、試料の上から1次X線を照射し、水平方向に発生する螢光X線強度を測定するようになつてゐる。（文献1参照）。

液体試料を入れるセル容器は理学電機製のもので、内容積45×25×4.5mmのプラスチック製であり、このセルの上にマイラー箔（厚さ6μ）を張って照射面とする。このマイラー箔はその上にパッキングをおき、セルを保持するための金属製のセルホルダーに入れて、上下より締め付けてマイラー箔を固定する仕組になっている。マイラー箔は原則として一連の測定ごとに張りかえることにした。試液はセルに穿つてある孔により、注射器で出し入れを行つた。試液を入れるとマイラー箔は浮きるので、セルの内容積より多く、5~6mlの試料溶液を必要とした。また照射面積はセルホルダーの開口面積によって限定され、43×24mmであった。

用いた金属の標準溶液は、純金属1gをとり、硝酸(1+1)20ml、または塩酸(1+1)20mlと少量の過酸化水素水で溶解し、水で200mlにした。このようにして、鉄、マンガン、コバルト、亜鉛は5mg/ml濃度の標準溶液とし、銅、ニッケルは必要あるごとに金属を直接溶解して用いた。

## 3. 実験経過

### 3.1 再現性

液体試料の場合の再現性を検討した。液体試料にX線を照射すると気泡の発生がみられ、この気泡が螢光X線強度におよぼす影響が考えられる。また、2.に述べたように、

薄いマイラー箔を張つてセルを組み立てるので、試液を何度も出し入れする時にはマイラー箔がたるみ、それによる強度変化も考えられる。従つて①試液を入れ換えることなく連続測定した時の再現性、②同一試液をつめかえた時の再現性にわけて述べる。

#### 3.1.1 連続測定した時の再現性

X線管の対陰極中の不純物およびセルホルダーの材質等から考えて、妨害されない螢光X線としてMnK $\alpha$ を選び測定線とした。

試料は銅-ニッケル合金の金属試料2gを硝酸(1+1)40mlで加熱溶解し、水で200mlに希釈して用いた。測定条件は40kV、30mAでGain 32、Differential方式で、Base Line電圧5V、Channel width 4とし、60秒の定時法で測定した。

その結果、5回目の測定時(X線照射時間5~6分)において微小の気泡が発生しているのを認めた。気泡が発生したのちも測定を続けたが、強度の低下する場合もあり、強度変化のみられない場合もあった。装置の安定性も関係すると思われるが、金属試料と液体試料を交互に入れて測定を行い、金属試料によって装置の経時変化をみることにした。その結果はTable 1である。

Table 1 Reproducibility of intensity without changing sample solution.

	Metal sample*	Aqueous sample	Metal sample*	Aqueous sample
n	10	10	20	20
m	1766×32cpm	949×32cpm	1826×32cpm	947×32cpm
$\sigma$	8.94×32 "	6.16×32 "	7.08×32 "	8.86×32 "
$\sqrt{N}$	7.43×32 "	5.45×32 "	7.55×32 "	5.44×32 "
$\sigma/\sqrt{N}$	1.20	1.13	1.20	1.63

\* Metal sample was used as checker for stability of instrument.  
n : Number of repeated measurement.

m : Mean.

$\sigma$  : Standard deviation.

$\sqrt{N}$ : Theoretical standard deviation for N, or total count.

Notice: The bubbles were observed at the 5th measurement, and each measuring period was 60 sec.

ある場合には6回目の測定から強度が低下し、気泡の影響があらわれたことを認めることができたが、またある場合には20回測定しても強度には何ら変化がなかった。しかし、いずれの場合も気泡の発生は3回目の測定から認めることができた。この気泡はマイラー箔に附着して容易に移動しないので、取り去ることはむずかしい。

気泡は照射時間が長くなるにつれて大きくなり、また数も増加する。たとえば、6分間の照射で微小な泡が3~5個認められ、20分間では直径が約0.5mmのものが50個程度発生した。なお螢光X線強度には関係がないが、20分間照射ではセルの底に多数の泡が附着しているのを認め

た。

気泡の大キサと数は、使用するマイラー箔のピンホールの大キサと数に関連する<sup>4)</sup>といわれ、また液性にも関係すると思われる所以、詳しい検討は行わなかった。

以上のように気泡による強度変化は時によって認められる場合もあり、認められない場合もあって慨然としないが、要するに長時間の照射は避けるべきである。一応、10分間以内の照射では、たとえ気泡が認められていても、強度にはたいした影響がないといえる。

### 3・1・2 つめかえによる再現性

上記と同じ条件で測定した。この場合にも装置の安定性が問題となるが、Table 1 の場合と同様の安定性があると考えることにした。結果は Table 2 に示したように、理論上の標準偏差の1.8倍、1.0倍が実測された標準偏差であり、Table 1 の金属試料の1.2倍と比較して大差がなく、つめかえ精度は良いと結論できる。

マイラー箔をゆるく張っても、強く張ってもつめかえ精度は変わらないとみなせるが、強度には差が生じるので注意しなければならない。

**Table 2** Reproducibility of intensity with filling up the same sample solution at every measurement.

	Strained film*	Loosed film**
n	20	20
m	960×32 cpm	1026×32 cpm
σ	9.85×32 ″	5.80×32 ″
√N	5.48×32 ″	5.66×32 ″
σ/√N	1.80	1.03

\* The measuring cell for sample solution was made with strained Mylar film at the radiation surface.

\*\* It was made with loosed film.

Refer to Table 1 for the symbols.

### 3・2 マイラー箔の張り方による強度変化

液体セルのマイラー箔は汚染と耐久力を考えて、一連の測定を行うごとに取り換えることにしている。マイラー箔を充分伸張して張った場合でも試料の重力によって液面は浮き上ることになる。従ってたるんでいればそれだけ浮き上る量も多くなり、強度は増加する(Table 2 参照)。このマイラー箔の張り方は一定にすることができないので、数個のセルを使用して一連の測定をする場合には、セル間の強度補正を行わなければならない。

マイラー箔をたるませた場合と、そうでない場合について検討したところ、蛍光X線強度の比はバックグランドの比と同じ結果が得られた。つまり箔をたるませた場合に螢

光X線強度が増加するが、それと同時にバックグランドすなわち散乱X線強度も増加し、その増加の割合はいずれも同じになる。従って同一試液によりおのおののセルについて強度を測定し、その強度比を求めておけば、セル間の強度補正は容易にできるわけである。

### 3・3 酸の影響

蛍光X線強度は試料の組成、すなわちマトリックスによる影響を受け、前報<sup>3), 5)</sup>で述べたように強度変化の傾向は予測することができる。ここでは固体試料を酸で溶解し測定する場合の実用上の目的から酸の影響について検討した。

マンガン 10mg に硝酸、塩酸、硫酸を(1+1)濃度のものの15mlを加え、水で100mlにして MnKα 線の強度を測定し、その結果を Table 3 に示した。

**Table 3** Effect of acids on the X-ray fluorescent and scattered intensities.

Acid	—	(1+1) HNO <sub>3</sub> , 15ml	(1+1) HCl, 15ml	(1+1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 15ml
MnKα (2θ=63°)	938	931	758	732
Background (2θ=65°)	568	567	478	458
Net intensity of MnKα	370	346	280	274

The volume of solution was 100 ml, which contained 10 mg of Mn.

一定容積で比較すると、硝酸、塩酸、硫酸の順に強度が低下することがわかる。これは定性的にいえば、窒素、イオウ、塩素の順に吸収効果が大きくなり、硫酸と塩酸ではその濃度が異なるために上のよう順序になるわけである。

Table 3 の結果で蛍光X線強度と同時にバックグランドも変化することに注意しなければならない。3種の酸のうちで、硝酸が最も強度変化少なく、またバックグランドも水と変りがないので、本報では主として硝酸酸性溶液として測定することにした。

硝酸量による強度変化を調査すると Table 4 の結果が得られる。これには後述する検量線が直線になることにより、蛍光X線強度を含有量に換算した値も併記した。この結果から硝酸量による強度変化は少なく、硝酸(1+1)0~40mlの変化は、マンガン量にして 0.5mg/100ml の変化に相当するのみである。従ってたとえ硝酸添加量に ±5ml の差があっても、強度に与える誤差は無視することができる。

水と比較して硝酸の蛍光X線に与える影響を定性的に述べると次のようになる。酸素と窒素の吸収効果には大差がないので同じと考える。同じモル濃度について、水素対酸素(または窒素)の原子数の比をとると、H<sub>2</sub>O では 2:1,

Table 4 Effect of concentration of nitric acid.

Sample No.	(1+1) HNO <sub>3</sub> added*, ml	Intensity of MnK <sub>α</sub> , cpm	Mn found**, mg
1	0	381×32	10.1
2	5	380×32	10.1
3	10	382×32	10.1
4	15	378×32	10.0
5	20	370×32	9.8
6	25	365×32	9.7
7	30	363×32	9.6
8	40	366×32	9.7

\* The volume of each sample was 100 ml, which contained 10.0 mg of Mn.

\*\* This value was estimated from calibration curve with sample No. 4 as standard.

HNO<sub>3</sub> では 1:4 になる。酸素は水素より吸収効果が一般に大きい(約 0.4 Å 以下の波長に対しては逆になる)。従って、硝酸の方が水よりも螢光 X 線をよく吸収して強度を低下させる傾向がある。このような考え方をすれば、水素対酸素(または炭素)の原子数の比が 1:1 である醋酸の方が硝酸よりも吸収効果が少なく、さらに飽和脂肪酸で高級になるとほど 2:1 の比に近づき、水と同様の吸収を示すことになる。しかし酸としての機能が低下するため、固体を溶解する酸としては不適当である。その点硝酸は吸収効果は水より大きいが、Table 4 にみるよう許容範囲は広いので、固体溶解用の酸として最も適したものといえる。

### 3・4 銅ニッケル合金への応用

銅ニッケル合金については金属状試料について種々検討した<sup>1), 3)</sup>ので、これと比較する意味で銅ニッケル合金の金属試料を硝酸で溶解して液体試料として測定することにした。ここにとりあげた元素は合金の少量成分であるマンガン、鉄、コバルト、亜鉛である。

#### 3・4・1 検量線と精度

標準試液によって合成した試料により、おのおのの元素について検量線を作成した。その結果は Fig. 1, 2, 3, 4 である。いずれの場合も 20 mg/100 ml 以下の濃度であり、検量線は直線とみなすことができるので、最小二乗法により強度と濃度の関係式を求めた。この関係式からの差の標準偏差をもって精度とすることにし、Table 5 にまとめた。元素別に記述すると次のようになる。

マンガン：白銅 1 種 (Cu-10%Ni 合金)、白銅 3 種 (Cu-30%Ni 合金)、ニッケル-銅合金 (Cu-70%Ni 合金) の材質に関係なく一本の検量線となり、検量線から得られる再現性は  $\pm 0.15 \text{ mg Mn}/100 \text{ ml}$  であった。

鉄：マンガンと同様材質に関係のない一本の検量線で、再現性は  $\pm 0.3 \text{ mg Fe}/100 \text{ ml}$  であった。

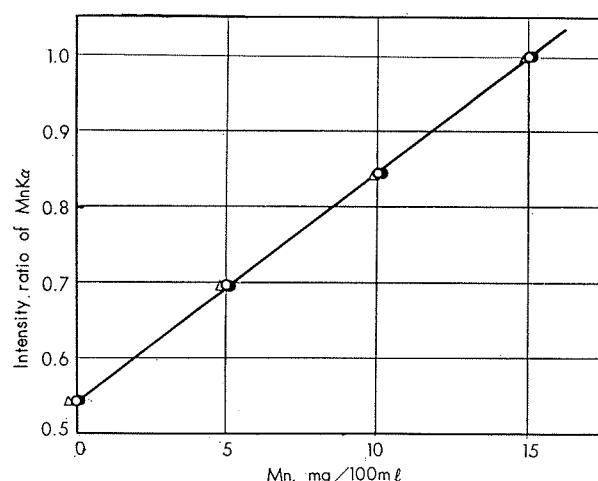


Fig. 1 Calibration curve for manganese.

- : Cu, 900mg+Ni, 100mg+Mn
- : Cu, 700mg+Ni, 300mg+Mn
- △ : Cu, 300mg+Ni, 700mg+Mn

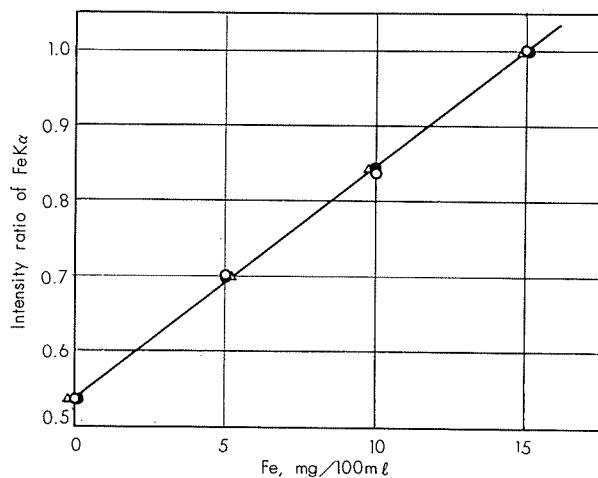


Fig. 2 Calibration curve for iron.

- : Cu, 900mg+Ni, 100mg+Fe
- : Cu, 700mg+Ni, 300mg+Fe
- △ : Cu, 300mg+Ni, 700mg+Fe

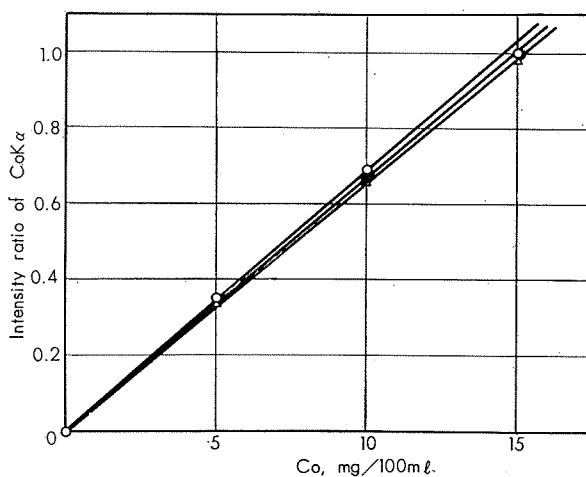


Fig. 3 Calibration curves for cobalt.

- : Cu, 900mg+Ni, 100mg+Co
- : Cu, 700mg+Ni, 300mg+Co
- △ : Cu, 300mg+Ni, 700mg+Co

Table 5 Equations for concentration and intensity.

Element	Material	Equation for concentration and intensity ratio	Standard deviation	Condition of measurement		
				Measuring line	Background intensity	Standard sample for intensity ratio
Mn	Cu—10% Ni	I.R.=0.0303x+0.544	±0.07	MnK $\alpha$ (1 st)	No correction for background intensity.	15mgMn +0.9gCu +0.1gNi / 100ml
	Cu—30% Ni	I.R.=0.0299x+0.547	±0.09			
	Cu—70% Ni	I.R.=0.0304x+0.544	±0.14			
Fe	Cu—10% Ni	I.R.=0.0303x+0.543	±0.28	FeK $\alpha$ (1 st)	No correction for background intensity.	15mgFe +0.9gCu +0.1gNi / 100ml
	Cu—30% Ni	I.R.=0.0305x+0.542	±0.13			
	Cu—70% Ni	I.R.=0.0305x+0.543	±0.20			
Co	Cu—10% Ni	I.R.=0.0667x+0.010	±0.19	CoK $\alpha$ (1 st)	Background intensity was measured by the sample without cobalt.	15mgCo +0.9gCu +0.1gNi / 100ml
	Cu—30% Ni	I.R.=0.0657x+0.013	±0.21			
	Cu—70% Ni	I.R.=0.0651x+0.006	±0.09			
Zn	Cu—10% Ni	I.R.=0.0407x+0.000	±0.14	ZnK $\alpha$ (2 nd)	Background intensity was determined as mean of intensities at 89.50° and 92.50° for 2θ.	20mgZn/100ml
	Cu—30% Ni	I.R.=0.0397x+0.000	±0.02			
	Cu—70% Ni	I.R.=0.0369x+0.006	±0.10			
	Zn	I.R.=0.0499x+0.004	±0.06			
	Cu—Zn	I.R.=0.0423x+0.003	±0.14			

I.R. : Intensity ratio for standard.

x : Concentration of metal ion, mg/100 ml unit.

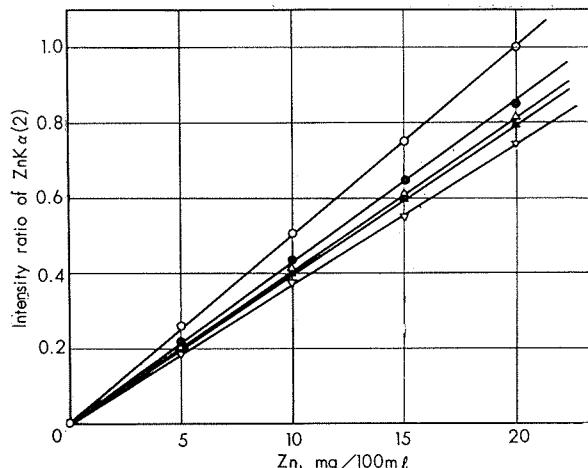


Fig. 4 Calibration curves for zinc.

- : Zn, only
- : Cu, 1g + Zn
- △ : Cu, 900mg + Ni, 100mg + Zn
- ▲ : Cu, 700mg + Ni, 300mg + Zn
- ▽ : Cu, 300mg + Ni, 100mg + Zn

コバルト：上記材質順、すなわちニッケル含有量が多くなるに従いわずかであるが強度は低下し、検量線は三本となつた。再現性は  $\pm 0.2\text{mgCo}/100\text{ml}$  であった。

亜鉛：コバルトと同様、ニッケルの含有量が増すにつれて強度は減少して検量線は三本となり、再現性は  $\pm 0.15\text{mg}/100\text{ml}$  であった。なお、亜鉛のみの場合、銅 1g 共存の場合についても示した。これらはいずれも検量線を異にすることがわかる。

測定条件は Table 5 に記したように、亜鉛を除き  $K\alpha$  の 1 次線を使用した。マンガン、鉄はバックグランドを差し引くことなく強度比を求め、コバルトは、コバルトを含

まない試液でバックグランドを求めて、差し引いてから強度比を求めた。これは MnK $\alpha$  および FeK $\alpha$  に対する妨害 X 線は存在しないが、CoK $\alpha$  には NiK $\alpha$  によって妨害されるので補正を必要としたためである。

亜鉛は ZnK $\alpha$  に対して CuK $\beta$ , WL $\alpha_1$ , NiK $\beta$  が影響するので ZnK $\alpha$  の 2 次線を用いた。この場合、コバルトと同様にして強度比を求めるこどもできるが、金属試料の場合と同様<sup>3)</sup>  $2\theta$  で  $89.50^\circ$  と  $92.50^\circ$  を測定し、その平均値をバックグランドとして ZnK $\alpha$  (2) 線の測定値から差し引き、この得られた強度比を求めた。

このような測定方法を用いたので、検量線作成時の再現性は上述のように各元素によって異っていても最高値の  $\pm 0.3\text{mg}/100\text{ml}$  と考えなければならない。

#### 3・4・2 定量結果

前項に述べた検量線を利用して、銅ニッケル合金を定量分析した。金属試料 1g をとり、(1+1)15ml で溶解する。加熱して過酸化窒素を追い出したのち冷却し、水で 100ml に希釈して測定した。この結果は Table 6 に示した。なお、金属試料で蛍光 X 線分析した値も併記した。

Table 6 の結果から、化学分析値と液体法蛍光 X 線分析値との差は最高 0.04% であった。金属試料の場合と比較してやや精度が劣るが、日常分析として有効な方法であることがわかった。

#### 4. 考察

本報では水溶液の試料を用いる時の問題点について検討を行い、かなりの精度で定量できることがわかったので、さらに次の基礎的問題、①液体試料の場合に必要な溶液層の厚さはどれだけなのか、②マイラー管で液面を規定したわけであるが、その時の液面の浮き上りは一体どれほどなの

Table 6 Determination of manganese, iron, cobalt and zinc in the copper-nickel alloys.

Material	Sample No.	Mn			Fe			Co			Zn		
		C. A	Xm	Xs									
10% cupronickel	1	0.60	0.60	0.60	1.06	1.06	1.06	0.05	0.04	0.04	0.18	0.20	0.20
	2	0.34	0.33	0.33	0.99	0.98	0.99	0.08	0.07	0.09	0.54	0.52	0.52
30% cupronickel	1	0.67	0.68	0.65	0.56	0.56	0.60	0.07	0.06	0.07	0.10	0.10	0.11
	2	0.81	0.82	0.82	0.76	0.74	0.78	0.10	0.09	0.08	0.44	0.40	0.40
70% nickelcopper	1	1.12	1.12	1.13	1.12	1.10	1.16	0.12	0.11	0.10	0.06	0.06	0.05
	2	0.64	0.64	0.68	1.21	1.23	1.21	0.77	0.75	0.76	0.53	0.52	0.54

C. A : Chemical analysis.

Xm : X-ray analysis with metal sample.

Xs : X-ray analysis with solution sample.

か、③金属試料と液体試料のマトリックス効果の違いはどうか、④金属試料と液体試料のX線強度の感度はどうなのか、について考察してみることにした。

#### 4・1 試料の厚さ

螢光X線分析において、分析値に關係する試料面よりの深さ、すなわち、螢光X線強度として關係する試料の厚さについては、一般に  $100\mu$  程度といわれている。<sup>6)</sup> しかし、試料の成分によって1次吸収効果、2次吸収効果<sup>3)</sup>は異なり、従って試料の組成に応じて、必要な試料の厚さを異にすることは想像に難くない。さらに、1次および2次吸収効果の少ない軽元素の組成になるほど、試料内部までX線強度に關係することも推察できる。従って、水溶液の試料を取り扱う時には特に注意しなければならないし、また、螢光X線強度を理論的に解釈する場合、強度測定上重要なことである。この厚さについて理論計算から推定することにした。

螢光X線分析は発光法であって、試料面に1次X線を照射し、同一面より出る螢光X線強度を測定するわけであるから、螢光X線強度に關係する試料の厚さは、単に1次X線の浸透する深さのみでなく、螢光X線の浸透力にも關係していく。ここで螢光X線強度に關係する試料の厚さを螢光X線深度と名付けることにする。

計算式の導入にあたって①励起効果がなく、②1次X線が連続X線であっても、一つの有効波長で代表できるという条件を設ける。この場合、試料の表面より  $x$  cm の深さにおいて発生する螢光X線の強度は、前報<sup>2)</sup>で述べたように次式が成立つ。

$$dI = I_0 QNAd\omega \exp [-(\mu_e \alpha + \mu_f \cos \cosec \varphi) x] dx \quad (1)$$

試料表面より  $x$  cm までの層によって発生する螢光X線強度  $I_x$  は

$$I_x = \int_0^x dI = \frac{I_0 QNAd\omega}{\mu_e \alpha + \mu_f \cosec \varphi} [1 - \exp [-(\mu_e \alpha + \mu_f \cosec \varphi) x]] \quad (2)$$

また、試料の層厚が充分大きい時の強度  $I_\infty$  は

$$I_\infty = \int_0^\infty dI$$

$$= \frac{I_0 QNAd\omega}{\mu_e \alpha + \mu_f \cosec \varphi} \quad (3)$$

両者の比をとると

$$\frac{I_x}{I_\infty} = 1 - \exp [-(\mu_e \alpha + \mu_f \cosec \varphi) x] \quad (4)$$

(4)式において、強度比が2分の1になる層厚を半減深度と名付け、これを  $d_{1/2}$  であらわせば、

$$d_{1/2} = \frac{\log 2}{(\mu_e \alpha + \mu_f \cosec \varphi) \log e} = \frac{\log 2}{\left\{ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_e \alpha + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_f \cosec \varphi \right\} \rho \log e} \quad (5)$$

となり、数種の仮定を設けて計算することができる。

半減深度の意味は、無限の層厚によって得られる強度を1とした時、半減深度  $d_{1/2}$  に相当する層厚では強度が2分の1になることである。また  $10d_{1/2}$  の層厚での強度は約  $(1-1/1000)$  になり、強度の損失は約 0.1% ということを意味する。逆に強度の損失率を、すなわち精度を 0.01% にするための層厚は  $13.3d_{1/2}$  となる。いずれにしても、 $10d_{1/2}$  の層厚があれば充分であることがわかる。

比較するために水溶液の試料と金属試料について、半減深度を(5)式によって計算し、Table 7 に示した。この計算に用いた条件は次の通り。

①  $\alpha$  は 1.22 とした。これは1次X線が平行光線で、試料に対する入射角が  $55^\circ$  とした。従って  $\alpha = \cosec 55^\circ = 1.22$  になる。(2の装置参照)

②  $\cosec \varphi$  は 1.74 とした。これは  $\varphi$  が  $35^\circ$  として求めたもの。(2の装置参照)

③ 銅中の  $\text{CuK}\alpha$  を除き、測定元素の含有率は極めて少ないとし、質量吸収係数および密度の計算には加えなかった。

④ 融光X線に対する質量吸収係数  $(\mu/\rho)_f$  は、 $\text{TiK}\alpha$  を除き  $Sagel$ <sup>7)</sup> から引用した。 $\text{TiK}\alpha$  に対する質量吸収係数は散乱効果を補正した値<sup>8)</sup>を用いた。

⑤ 1次X線に対する質量吸収係数  $(\mu/\rho)_e$  は次のようにした。1次X線の有効波長をおののの螢光X線の吸収端の波長とする。既知の波長と質量吸収係数の対数グラフより外挿して、おののの吸収端に対する質量吸収係数を

Table 7 Necessary thickness of specimen for X-ray fluorescent analysis.

Material	Measuring line	$(\mu/\rho)_e$	$(\mu/\rho)_f$	$\rho$	$d_{1/2}$ , cm	$10d_{1/2}$
$H_2O$	Ti K $\alpha$	44.6	55.7	1.0	$4.6 \times 10^{-3}$	460 $\mu$
	Cu K $\alpha$	8.7	11.4	〃	$2.3 \times 10^{-2}$	2.3 mm
	Mo K $\alpha$	1.0	1.4	〃	$1.9 \times 10^{-1}$	19 mm
Al	Ti K $\alpha$	180	256	2.7	$3.9 \times 10^{-4}$	39 $\mu$
	Cu K $\alpha$	35	48.7	〃	$2.0 \times 10^{-3}$	200 $\mu$
	Mo K $\alpha$	3.6	5.3	〃	$1.9 \times 10^{-2}$	1.9 mm
Cu	Ti K $\alpha$	195	259	8.9	$1.1 \times 10^{-4}$	11 $\mu$
	Cu K $\alpha$	300	52.7	〃	$1.7 \times 10^{-4}$	17 $\mu$
	Mo K $\alpha$	35	49.7	〃	$6.0 \times 10^{-4}$	60 $\mu$
Pb	Cu K $\alpha$	185	241	11.3	$9.5 \times 10^{-5}$	9.5 $\mu$
	Mo K $\alpha$	100	141	〃	$1.7 \times 10^{-4}$	17 $\mu$

$(\mu/\rho)_e$  : Mass absorption coefficient for effective wave length of primary X-ray. In this article, its wave length was assumed to be that of absorption edge.

$(\mu/\rho)_f$  : Mass absorption coefficient for X-ray fluorescence, or measuring line.

$\rho$  : Density.

$d_{1/2}$  : Half-intensity depth from surface in the specimen.

$10d_{1/2}$  : Necessary thickness.

求めた。従って正確な値ではなく、概略値である。

なお、連続1次X線を用いる場合、有効波長が吸収端の波長になることはあり得ないことがある。実際は吸収端より少し短波長側にある<sup>2)</sup>ことは容易に理解されるから、真的 $(\mu/\rho)_e$ はこれらの値より小さくなる。

Table 7 の結果から常識的ではあるが、組成が軽元素であるほど蛍光X線深度は大きく、また、測定元素が重くなるほど大きい。いま MoK $\alpha$ を測定する時に必要な試料の厚さ、すなわち  $10d_{1/2}$  の数値をみると、鉛では  $17\mu$ 、銅で  $60\mu$ 、アルミニウムで  $1.9\text{mm}$ 、水溶液では  $19\text{mm}$  となる。従って、特に水溶液の場合には注意しなければならない。本報で使用したセルは2.で述べたように深さ  $4.5\text{mm}$  のものであり、銅や亜鉛程度の原子番号の K $\alpha$ 線を測定するには充分な厚さである。MoK $\alpha$ を測定する時には、深さを厳密に一定としないことには測定した強度に誤差を生じることになる。

#### 4・2 液面の浮き上り

3・2において液面の浮き上りについて述べ、これの強度に及ぼす影響について実験を行った。ところで、この液面の浮き上り量はどれほどになるのかということについて考察してみる。

励起効果がなく、照射連続X線に対して一つの有効波長を考えることにする。そして1, 2の二つの物質による二層試料で、1の厚さを  $x_0$  とし、1には存在しないで2にのみに存在する元素の蛍光X線強度を考える。この場合の強度  $I$  は次式の関係にある。

$$dI = I_0 Q N A d\omega \exp[-\{\mu_{e_1} \alpha x_0 + \mu_{e_2} \alpha (x - x_0) + \mu_{f_1} \beta x_0 + \mu_{f_2} \beta (x - x_0)\}] dx \quad (6)$$

従って

$$I = \int_{x_0}^{\infty} dI = \frac{K \cdot \exp[-(\mu_{e_1} \alpha + \mu_{f_1} \beta) x_0]}{\mu_{e_2} \alpha + \mu_{f_2} \beta} \quad (7)$$

ただし、 $K = I_0 Q N A d\omega$  である。

いま、 $\mu_{e_1} = \mu_{f_1} = 0$  なる物質、すなわち 真空であるが近似的に空気を考え、空気層が  $x_0$  ある時の強度  $I'$  は

$$I' = \frac{K}{\mu_{e_2} \alpha + \mu_{f_2} \beta} \quad (8)$$

となる。(7)式と(8)式の比をとる。なお、(8)式において、 $I'$  は  $x_0$  の関数であらわしていないが、実際は照射面積  $A$  が  $x_0$  (厳密には Fig.5 の  $y$ ) の関数であることに注意しなければならない。次式ではこの  $A$  が消去できることになる。

$$\frac{I}{I'} = \exp[-(\mu_{e_1} \alpha + \mu_{f_1} \beta) x_0] \quad (9)$$

(9)式の意味は、試料表面から一定の距離  $x_0$  のところに金属板をおき、その上に水を入れた時と、空気だけの時の強度比をとれば、これは  $x_0$  の関数になる。Fig.5 のように水を入れる時には液面の浮き上りがあるので、その浮き上る高さを  $t$  とし、改めて  $x_0$  を  $y+t$  とすると、

$$\log \frac{I}{I'} = -B(y+t) \quad (10)$$

ただし、 $B$  は定数であり、また  $t$  も定数であるから、 $y$  に応じた強度比を測定すれば  $t$  を求めることができる。

一例として、ジルコニウムとモリブデンの金属板によって測定し、強度比と  $y$  の関係を Fig.6 に示した。強度比が 1 になる点に外挿して求めた液面の浮き上りは  $0.44\text{mm}$  および  $0.34\text{mm}$  であった。

この液面の浮き上りはマイラー箔の張り方によって左右されるものであるが、通常の張り方で  $0.4\text{mm}$  程度浮き上ることがわかった。

液面上昇の問題は3・2で述べたように、通常の測定では、セルごとに強度補正を行えば消去できることであつて、さして重要なことではない。しかし理論計算する場合

には、時として重要なことになる。詳しいことは稿を改めて報告することにして、この液面上昇による強度増加は無視できなくなる。

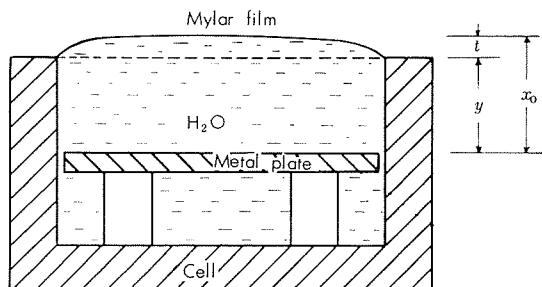


Fig. 5 Cell and sample for determination of up-distance,  $t$ , on cell surface.

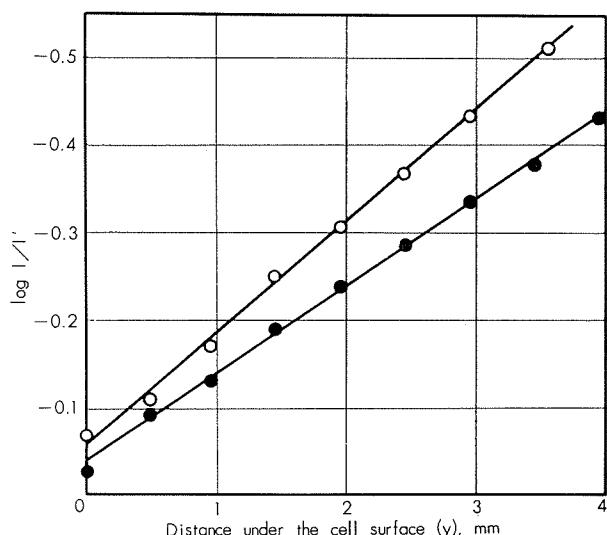


Fig. 6 Intensity ratio and distance under the cell surface, in equation (10).

○: Metal plate used was Zr.  
●: Metal plate used was Mo.

Notice:  $I$  means intensity of metal with water on the metal plate, which positions at  $y$  under the cell surface as Fig. 5 and  $I'$  means intensity of metal with air on the metal plate at the same position.

#### 4・3 水溶液におけるマトリックス効果

金属試料を酸で溶解して水溶液とした場合と、金属試料そのものとではマトリックスが異なるので、当然両者の間にはマトリックス効果が違ってくる。前者におけるマトリックスの主成分は水であり、1次および2次の吸収効果は小さいし、また水の成分元素による励起効果は全くない。それに対し後者では、重い元素が主成分になることが多く、吸収および励起効果の大きい場合が普通である。

いま、両者のマトリックス効果の影響を3・4に述べた亜鉛について述べる。亜鉛1%を含む白銅、ニッケル銅合金について  $ZnK\alpha$  の強度比<sup>3)</sup>と、これらの金属試料1gを硝酸(1+1)15mlに溶解し、100mlにした液体試料の強度比を比較するとTable 8になる。 $ZnK\alpha$  はニッケルによる吸収が大きく、銅にはほとんど吸収されない。<sup>3)</sup> Table 8

Table 8 Comparison of matrix effect at metallic and aqueous samples.

Material	Intensity ratio of $Zn K\alpha$	
	Metal	Aqueous solution*
Cu-1%Zn	1	1
Cu-10%Ni-1%Zn	0.82	0.96
Cu-30%Ni-1%Zn	0.60	0.94
Cu-70%Ni-1%Zn	0.43	0.87

\* 1 g of metal sample in 100ml of water, which contained 15ml of (1+1) nitric acid.

からわかるように明らかに液体試料の方がニッケルの吸収効果が少なく、マトリックスの影響が小さいことがわかる。

しかし、マトリックスの影響が少ないからといって、本報のような条件での測定では無視することができない。材質別の検量線をみると、鉄、マンガンは材質に関係なく一本になり、亜鉛は三本となって金属試料と液体試料では同じである。ところがコバルトの場合、白銅1種と3種では金属試料で差がない<sup>9)</sup>のに、液体試料では3・4のように検量線に差があらわれた。コバルトは  $CoK\alpha$  による励起効果のほか、1次X線の問題もあり、<sup>3)</sup>複雑で簡単に考えることができない。半定量的ではあるが、この問題について考察してみると次のようになる。

コバルトに対してニッケルと銅の影響を調べるとTable 9になる。ニッケルは0.5g、1.0gと増すに従いコバルトの強度は低下する。 $K\beta$ 線は  $K\alpha$  線に比べて弱いから無視することにすると、ニッケルは  $CoK\alpha$  に対して励起効果がない。従って1次吸収効果と2次吸収効果のみを考えればよい。どちらの吸収効果でも大きくなれば強度は低下する。いま計算が容易な2次吸収効果のみで考えると実測値と不合理な点がでてくる。よって2次吸収効果のみで強度が減少したとは考えられず、1次吸収効果を考慮しなくてはならない。結局、1次と2次の吸収効果で強度変化が生じたと考えることができる。

Table 9 Effects of copper and nickel on the intensity of  $CoK\alpha$ .

Element added	0	Cu, 0.5g	Cu, 1.0g	Ni, 0.5g	Ni, 1.0g
$CoK\alpha$ intensity, $\times 64\text{cpm.}$	593	587	588	581	554

The volume of solution was 100ml, which contained 10mg of Co.

螢光X線の波長と吸収端の波長を比較すれば、銅のコバルトに対する1次および2次吸収効果は同じであり、銅によつても強度減少がみられてもよいはずである。しかし、銅は  $CoK\alpha$  に対して励起効果があり、強度増加の傾向にある。この二つの逆の傾向にある効果が合わさって、銅による  $CoK\alpha$  の強度変化は少ないとになる。従ってコバルトの検量線が材質によって変化する原因是、主としてニッケルの1次と2次吸収効果によるものと考えることができる。なお、金属試料の場合も同様であるとはいえない。それはこれらマトリックス効果の大きさが液体試料の場合

とは異なるからである。

水溶液の試料について、以上のようにマトリックス効果は少ないが、だからといってこの効果をなおざりにすることはできない。液体試料は金属試料と異った複雑な点があり、マトリックス効果の理論的取り扱いは現在発表する段階に至っていない。いずれ検討して報告する予定である。

#### 4・4 金属試料と液体試料の強度の比較

液体試料の場合、前述のように吸収効果は少なく、螢光X線強度を増加する。ところが測定元素の重量百分率は金属の場合より小さくなり、従って螢光X線強度を弱めることになる。この両者の相反する傾向がどのように影響してくれるか興味があり、金属試料と液体試料の強度を比較してみることにした。

銅ニッケル合金の NiK $\alpha$  線の強度を測定して金属対液体の比を求めるとき 10.5 : 1 であった。この液体試料の濃度は本報で用いた試料 1g を 100ml 溶液にしたものである。この値は理論計算によって求めた値にほぼ等しく、試料 10g を 100ml 溶液にした場合に、金属試料とほぼ等しい強度が得られることが推定できる。金属試料の定量下限を 0.01% とした場合、上記液体試料では 1mg/100ml に相当することになり、精度よく定量する場合の定量下限として適当であろう。従って 10g/100ml 以下の濃度にした場合には金属試料より定量下限を下げるることは不可能である。

10g/100ml 以上の濃度にして金属試料より感度をあげるために、溶解度が問題になり、またマトリックス効果の影響も大きくなる不利な点があるが、興味あることと思う。

### 5. 結 語

液体試料で螢光X線分析する場合の初步的問題について検討した。その結果、長時間X線を照射することによる気泡の発生とマイラー箔の張り方による強度変化に注意すれば、螢光X線強度の再現性は良好で、金属あるいは固体試料と比較して遜色がない。酸の影響には注意しなければならないが、硝酸が最もすぐれており、硝酸濃度が多少変動しても強度におよぼす影響は無視できる。また共存する塩によっても強度は変化し、マトリックス効果には充分注意しなければならない。マトリックス効果は単に螢光X線強度のみでなく、散乱X線の強度にも変化を与えることに注目しなければならない。

銅ニッケル合金を硝酸に溶解して定量し、金属状態で定量した値と比較したが、その精度はわずかに悪く、1%以下の含有量で化学分析値と最高 0.04% の差を示すにとどまった。これは溶液法でも充分定量分析に用いることができるることを示し、金属状態または固体状態で測定することが困難な形の試料や偏析のある試料に応用でき、化学分析と比較して迅速で簡便な方法である。

次に溶液法の基礎的問題、試料の厚み、マイラー箔の浮

き上り、マトリックス効果、金属との強度比較について考察した。

螢光X線強度に関する試料の厚みについて理論計算を行い、水溶液の場合には数 mm にも達することを明らかにし、液体測定用セルの深さに注意しなければならないことを示した。また、液体試料ではセルに張ったマイラー箔が試料の重力のために浮き上がる。この浮き上の量について検討したところ 0.4mm 程度であることがわかった。

金属試料とそれを溶液にした場合のマトリックス効果は後者の方が少ないが、無視することはできず、検量線の材質による変化は金属試料と同じであった。両者の強度の関係をみると、28 (ニッケル) 程度の原子番号をもつ元素では約 10g/100ml の水溶液にすると金属状態と同等の強度を示し、それ以下の濃度では水溶液の方が感度が弱いことがわかった。

### 文 献

- 1) 沢田敏男、一柳昭成：本誌，3 (1962), 260
- 2) 沢田敏男、一柳昭成：本誌，5 (1964), 22
- 3) 沢田敏男、一柳昭成：本誌，5 (1964), 181
- 4) W.J. Campbell, M. Leon, J.W. Thatcher : U.S. Bur. Mines. Rept. Invest., No. 5497 (1959)
- 5) 一柳昭成、沢田敏男：分析機器，3 (1965)，投稿中
- 6) H.J. Beattie and R.M. Brissey: Anal. Chem., 26 (1954), 980
- 7) K. Sagel: *Tabellen zur Röntgen spektral analyse*, (1959), Springer
- 8) A. Taylor: *X-Ray Metallography*, (1961)
- 9) 深沢力、武内次夫、一柳昭成：分析化学，10 (1961), 1077

汚染水による復水器管の腐食について(第5報)  
発電所取水口への浸漬腐食試験ならびに汚染度と  
腐食度の関係

田 中 札 次

住友軽金属工業株式会社

# 論 文

## 汚染水による復水器管の腐食について(第5報)

発電所取水口への浸漬腐食試験ならびに汚染度と腐食度の関係\*

田 中 礼 次\*\*

### Corrosion of Condenser Tubes with Polluted Water (Rep. 5)

Immersion Test in the Water Gates of Some Power Stations and  
the Connection between the Pollution Index and Corrosion Rate

by Reizi Tanaka

As a part of investigation concerned with the corrosion of condenser tubes with polluted water, the relation of water characteristics and corrosion has been examined by the immersion test in the water gates of some power stations and also by the laboratory test.

The experiments have led the following conclusion.

- (1) There is scarcely any life on immersed copper alloy, but are numerous balanus on the titanium, aluminum and painted specimens.
- (2) Above-mentioned life is little observed in the polluted water, in which case the scale deposited on the copper alloy involves sulfide and shows black color, but no scale on the titanium and painted specimens.
- (3) Cupronickel and admiralty brass often prove excellent corrosion resistance than albrac, and some trial alloy has the same tendency, however it was impossible to find excellent alloy for whole seasons in the three water gate.
- (4) The corrosion rate of copper alloy is relative to the pollution index of cooling water, and the higher the pollution index the higher is corrosion rate. However such alloys as 70-30 cupronickel are sensitive to light pollution and those such as 90-10 cupronickel and monel metal insensible to such pollution and indicate high corrosion rate in the severe pollution.
- (5) Investigation of connection between pollution index and corrosion rate of albrac on the laboratory test with diluted natural polluted water indicates the higher corrosion rate in the higher pollution as above, however pollution index concerned with the decrease of dissolved oxygen reverses to the corrosion rate.
- (6) It is doubtful to add the decrease of dissolved oxygen into the pollution index, however the existence of trace oxygen brings about severe corrosion and gives a suitable condition of anaerobic bacterial growth, since it is desirable to make that as a expression of the environment.

### 1. 緒 言

復水器管の汚染水腐食問題に関連して名古屋港、東京港<sup>18)(22)  
20)(23)</sup>および大阪近辺など冷却水の水質の面からかなり詳しい調査を行ひ、また実地腐食試験によって優れた新耐食合金<sup>38)(39)  
40)(41)</sup>材料も開発されつつある。本報告は汚染水の水質と腐食との関連を多少とも明らかにすることを目的として、汚染度の異なる各地火力発電所取水口に各種材料の試片を浸漬して異物の沈着状況や腐食の程度を調べ、これらの汚染度と腐食度の関係を求めるとともにこれらの関係を実験室的にも検討した結果である。

試片の浸漬は初め清浄な海水に近いものを含め6ヶ所としたが、その後主要なものとして名古屋地区3ヶ所の発電

所取水口に限定し、調査は3ヶ月ごとに行ひ約3年間続けた。これらの結果実用銅合金の腐食度は各季節・各時点あるいは各取水口によってかなりの相違があるが、常に耐食性が良好といえる材料はなく、浸漬した材料のうちではチタニウムが唯一の完全な耐食材料であった。

### 2. 取水口浸漬試験

#### 2.1 試 片

実用銅合金10種にモネルメタル、アルミニウムおよびチタニウムを加えて13種とした。使用した材質の分析結果はTable 1に示すごとく、それぞれ正常な組成からなり、またアルミニウムは1100合金、チタニウムはST40に相当するものである。試片はいづれも15×50×1mm軟化材に仕上げ、それぞれ3枚づつを塩化ビニールによって絶縁し鉄枠に取付けて浸漬した。Photo. 1はこれらの試片のミクロ組織を示す。

\* 用水と廃水、Vol. 6<sup>37)</sup>に一部発表

\*\* 研究部

Table 1 Chemical composition of specimens.

Element Alloy	Cu	Fe	Pb	Al	Si	As	Sn	Cd	P	Zn
Deoxidized copper	99.91	0.002	0.001	—	—	—	—	—	0.016	—
70-30 brass	69.96	0.004	0.003	—	—	—	—	—	—	R
65-35 brass	65.05	0.007	0.002	—	—	—	—	—	—	R
60-40 brass	59.85	0.005	0.004	—	—	—	—	—	—	R
Albrac	78.03	0.005	0.002	2.14	0.26	0.06	—	—	—	R
Admiralty brass	70.88	0.009	0.005	—	—	—	1.09	—	—	R
Silicon-bronze AR	95.53	0.017	0.007	—	3.13	—	1.02	0.07	—	—

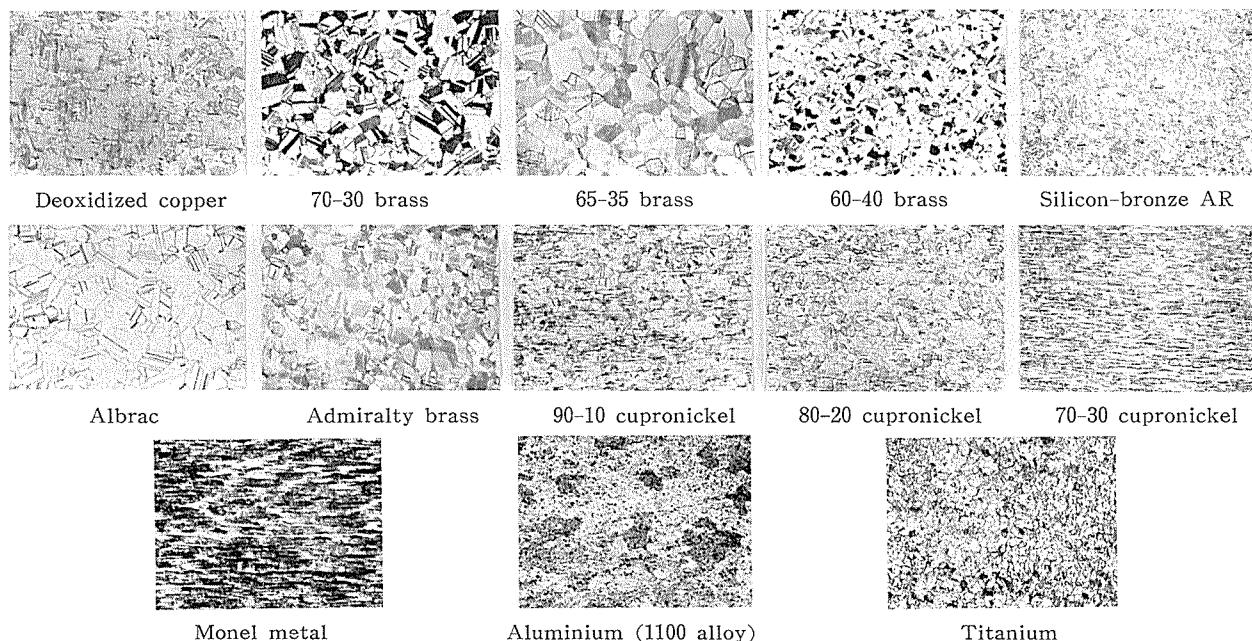
Element Alloy	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Si	Mg	C	S
90-10 cupronickel	86.92	10.32	0.07	1.58	0.67	0.28	—	—	—	—
80-20 cupronickel	77.31	20.81	0.15	0.67	0.56	0.31	—	—	—	—
70-30 cupronickel	67.32	31.03	0.22	0.48	0.49	0.28	—	—	—	—
Monel metal	31.36	R	0.13	0.93	0.96	0.08	0.13	0.10	0.06	0.009

Element Alloy	Cu	Fe	Si	Mg	Zn	Mn	Al
Aluminum	0.06	0.37	0.21	Tr	Tr	Tr	R

Element Alloy	N	O	C	H	Fe	Si	Ti
Titanium	0.008	0.04	0.011	0.007	0.04	0.02	R

Photo. 1 Microstructures of immersed specimens. ( $\times 100 \times 1/2$ )

なおその他試作銅合金・塗装試片などをしばしば同時に浸漬して調べたが、これについては2.4.4に概況を述べる。

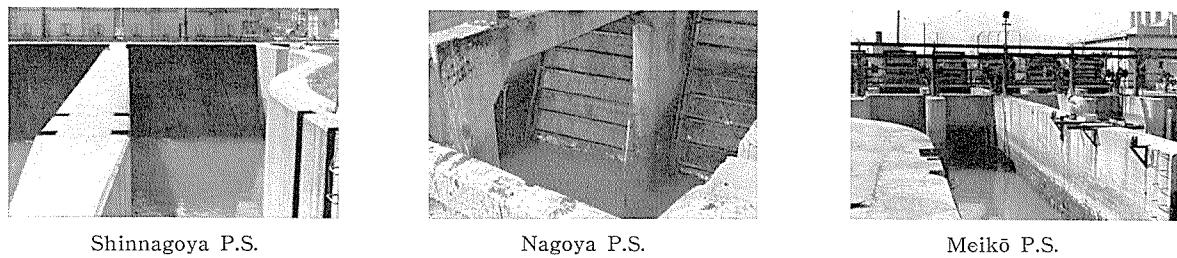
## 2.2 浸漬場所および期間

第1回目の浸漬場所および期間はTable 2に示すごとく6ヶ所でいづれも秋から冬にかけての3ヶ月間である。この後第2回目以降は新名古屋火力、名港火力および名古屋火力の3ヶ所とし、それぞれ3ヶ月づつ約3年間続けた。

Photo. 2はこれらの浸漬場所にあたる取水口を示す。

Table 2 Immersion positions and the period of 1st test.

Positions	Start	End	Period, day
Shinnagoya P.S.	Sep. 5, 1960	Dec. 7	93
Meikō P.S.	"	"	"
Nagoya P.S.	"	"	"
Mie P.S.	Sep. 25, 1960	Dec. 27	"
Shinagawa P.S.	Oct. 11, 1960	Jan. 8, 1961	89
Horikawa canal	Sep. 29, 1960	Dec. 29	91



Shinnagoya P.S.

Nagoya P.S.

Meikō P.S.

Photo. 2 Water gate in which specimens immersed.

### 2・3 冷却水の水質

堀川運河の水質は第1報<sup>22)</sup>、品川火力の水質は第2報<sup>23)</sup>、三重火力の水質は別報に示す。引続いて浸漬を行った3ヶ所については、3ヶ月の期間中にそれぞれ1回づつ表層水と底層水を採取して調査した。Fig. 1はこれらの主な調査結果を示し、またFig. 2は参考として更に汚染度の高い堀川運河と汚染度の低い外洋水の調査結果を示す。

これらのうち汚染の最も激しいのは堀川運河であり、次いで名古屋火力・品川火力の汚染度が高く、名港火力・新名古屋火力は軽度の汚染を示す。また三重火力においてはしばしば鉄分が高くかつpHが低くなるが、硫化物はもちろん有機物などもほとんど検出されていない。

### 2・4 浸漬試片の調査

浸漬試片は3ヶ月に1回引上げて異物の沈着状況・腐食状況などを調べ、同時に新しい試片を浸漬した。

#### 2・4・1 異物の沈着状況

第1回の浸漬において品川火力では少量のフジツボ、新名古屋火力では多量のフジツボとコケムシ、名港火力では多量のコケムシと少量のフジツボ、名古屋火力では少量のコケムシがみられ、三重火力では生物がなく褐色のスケール、堀川運河では同様に生物がなく黒色のスケールが生じていた。これらの生物は概して鉄枠とチタニウム・アルミニウムなどに多い。その後の3ヶ所の取水口における沈着生物はTable 3に示すごとくであり、激しく汚染された冷却水中においては全く沈着生物がないかまたは少数の死滅した生物の沈着がみられるに過ぎない。

これらの生物のほか新名古屋火力においてはSep.～Dec. (1962)に多量のクダムシ、Jun.～Sep.～Dec. (1963)およびMar.～Jun. (1963)に多量のムラサキイ貝の付着がみられ、また名港火力においてもDec.～Mar. (1962～1963)にクダムシの付着がみられた。

Photo. 3は沈着生物の代表例を示す。

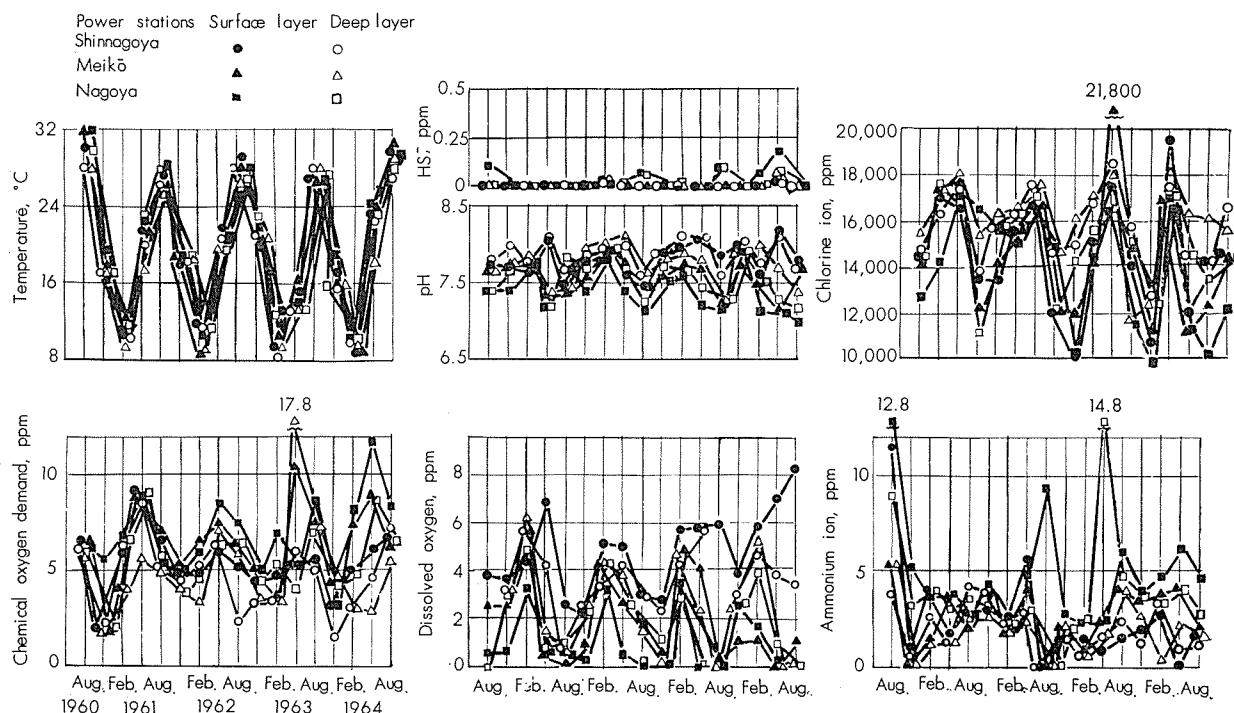


Fig. 1 Analysis of cooling water.

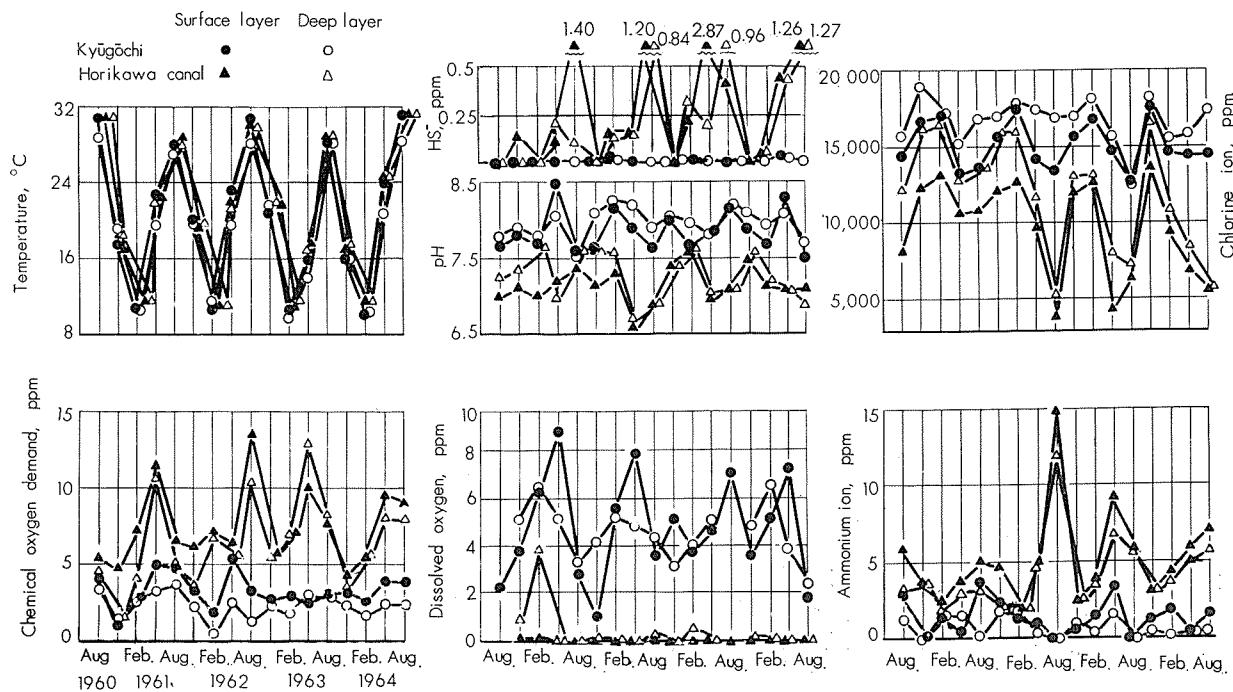


Fig. 2 Analysis of water at Kyūgōchi and Horikawa canal.

Table 3 Deposited life in three water gates.

Period	Shinnagoya power station	Meikō power station	Nagoya power station
Sep.~Dec. '61	Numerous balanus and bryozoa.	Numerous bryozoa and a little balanus.	Bryozoa.
Dec.~Mar. '62	Numerous balanus.	Numerous bryozoa and small balanus.	Bryozoa and a little balanus.
Mar.~Jun. '62	As above	A little bryozoa and a little small balanus.	A little bryozoa and little balanus.
Jun.~Sep. '62	As above.	Little bryozoa and numerous balanus.	A little extinct balanus.
Sep.~Dec. '62	Numerous balanus and a little bryozoa.	—	Numerous bryozoa and a few balanus.
Dec.~Mar. '63	Numerous balanus.	Numerous bryozoa and balanus.	Little bryozoa and numerous balanus.
Mar.~Jun. '63	Numerous balanus.	Little balanus.	Little extinct balanus.
Jun.~Sep. '63	A few balanus.	Numerous balanus.	None deposit.
Sep.~Dec. '63	Bryozoa and balanus.	Numerous bryozoa.	A little bryozoa.
Dec.~Mar. '64	Numerous balanus.	Numerous bryozoa and balanus.	A little baranus.
Mar.~Jun. '64	Numerous balanus.	A little baranus.	None deposit.

#### 2・4・2 試片の表面状況

第1回目品川火力におけるフジツボの沈着は、アルミニウムおよびチタニウムの一部であり、新名古屋火力・名港火力においてはこれらのほかモネルメタルにも沈着していた。その後3ヶ所の浸漬において生物がほとんど沈着しないか少量の死滅生物がみられるに過ぎないのは名古屋火力の春および夏、名港火力の Mar.~Jun.(1963) であり、後者は浚渫によって冷却水が激しく汚染されていた。これらの時点においては銅合金が硫化物を含むスケールの沈着によって黒色を呈し概してその沈着量が大であるが、チタン・塗装試片はきれいであり、沈着量は著しく少い。

Photo. 4 は試片の表面状況の一例として3取水口において夏季と冬季に浸漬したものを示す。

新名古屋火力や名港火力・名古屋火力におけるその他の時点においては生物の沈着が激しいが、常に沈着生物がみられるのはチタニウム、アルミニウムおよび塗装試片に限られている。これらに次いで沈着物がしばしばみられるのはモネルメタルであり、70-30 キュプロニッケルやアルブラックにも少量のフジツボが沈着したこともあるが、一般に銅合金には生物の沈着がほとんどみられない。このように貝類が激しく発生するとき銅合金に生じるスケールは少ない場合が多く、特に腐食の軽微なときに顕著である。

これらの異物・スケール沈着量は3枚の試片の平均値としてTable 4に示す。なお名古屋火力において後半に沈着物量が少なかったのは主として冷却水が停滞したためと思われる。

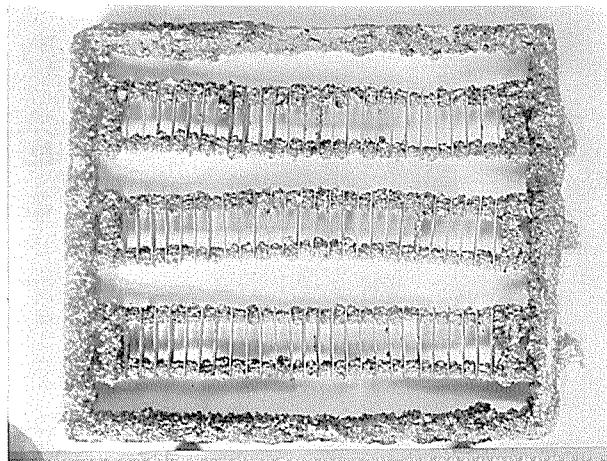
#### 2・4・3 試片の腐食状況

全試験において共通のことはアルミニウムの点食が激しいことと60-40黄銅の脱亜鉛腐食の激しいことであり、チタニウムは各取水口・全季節を通じて全く腐食を生じていない。各種試片の代表的な断面状況はPhoto. 5に示すごとく、脱酸銅の肉厚減は大きく、また65-35黄銅・70-30黄銅・キュプロニッケル・モネルメタルなどもしばしば肉厚減の大きいことがある。

Fig. 3～4は第1回の試験において腐食減量から平均腐食度、断面あるいはマイクロメーター測定から最大腐食度を求めた結果である。これによると銅合金の平均腐食度は汚染度の低い三重火力や極端に激しく汚染された堀川運河において低いが、局部腐食を含むアルブラックの最大腐食度は汚染度の最も高い堀川運河、次いで名古屋火力において

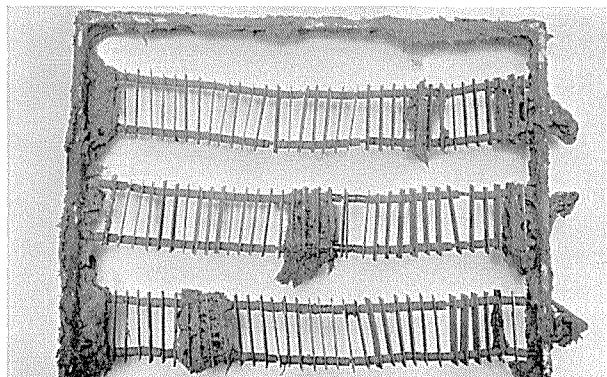


Jun.~Sep. 1963

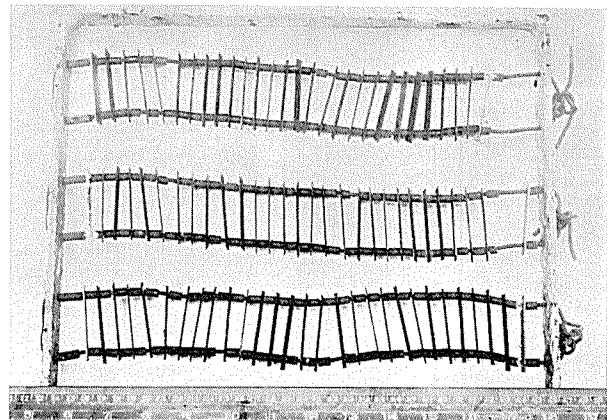


Mar.~Jun. 1962

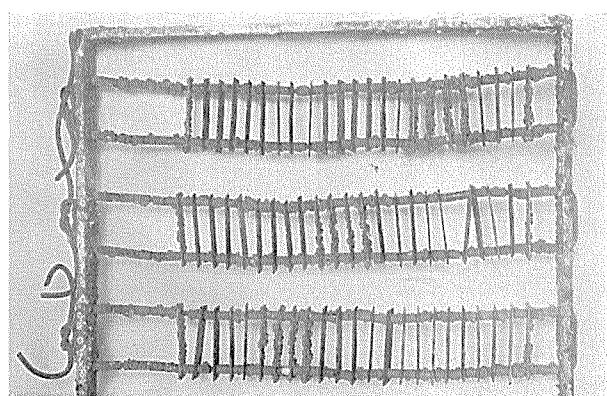
Shinnagoya P.S.



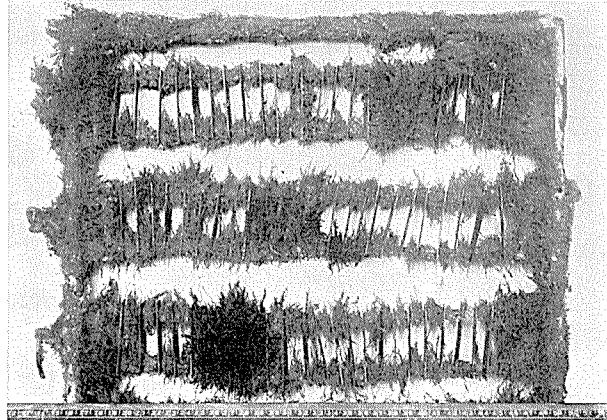
Sep.~Dec. 1963



Mar.~June 1964

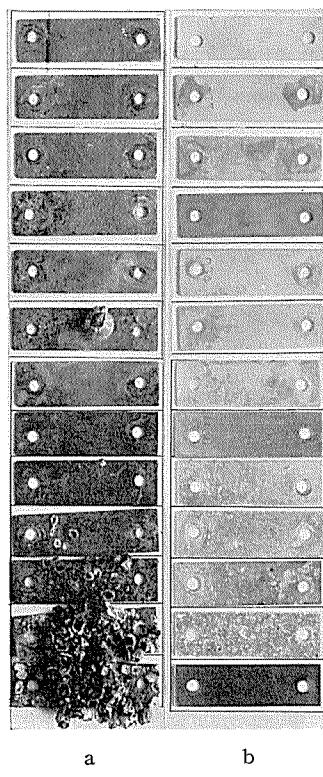


Jun.~Sep. 1963

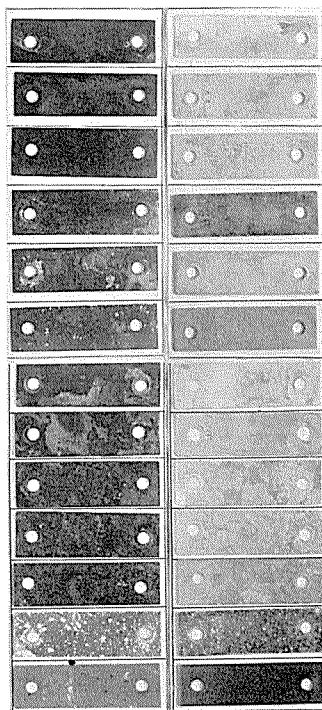


Mar.~Jun. 1963

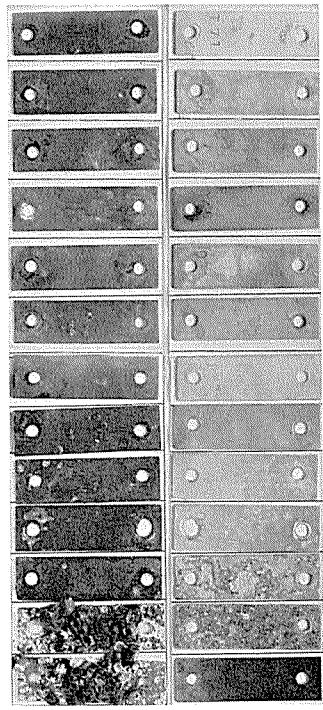
Photo. 3 Deposited life in the three water.



Shinnagoya P.S.

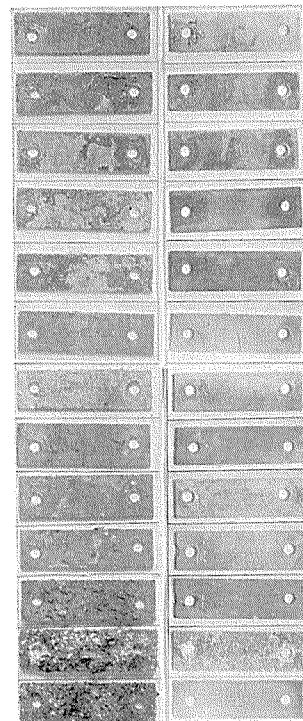


Nagoya P.S.

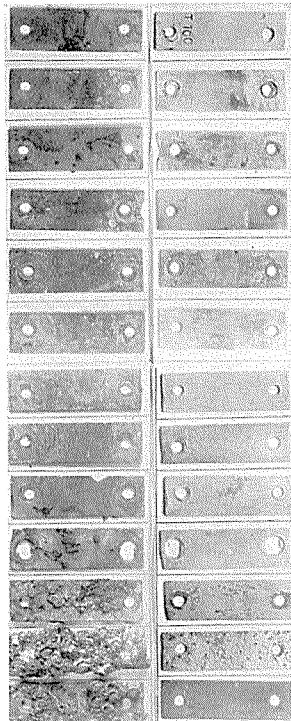


Meikō P.S.

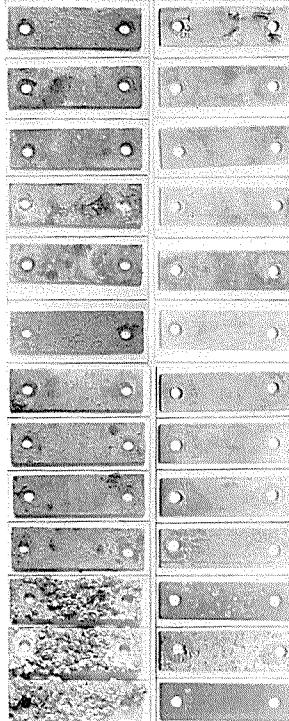
Deoxidized copper  
70-30 brass  
65-35 brass  
60-40 brass  
Admiralty brass  
Albrac  
Silicon-bronze AR  
90-10 cupronickel  
80-20 cupronickel  
70-30 cupronickel  
Monel metal  
Aluminum  
Titanium



Shinnagoya P.S.



Nagoya P.S.



Meikō P.S.

Deoxidized copper  
70-30 brass  
65-35 brass  
60-40 brass  
Admiralty brass  
Albrac  
Silicon-bronze AR  
90-10 cupronickel  
80-20 cupronickel  
70-30 cupronickel  
Monel metal  
Aluminum  
Titanium

Photo. 4A Corrosion of specimens on Jun.~Sep. 1962.  
a : Covered with scale and deposit.  
b : After removal of scale and deposit.

**Table 4** Life and scale weight. (mg) Average of three specimens.  
Shinnagoya power station

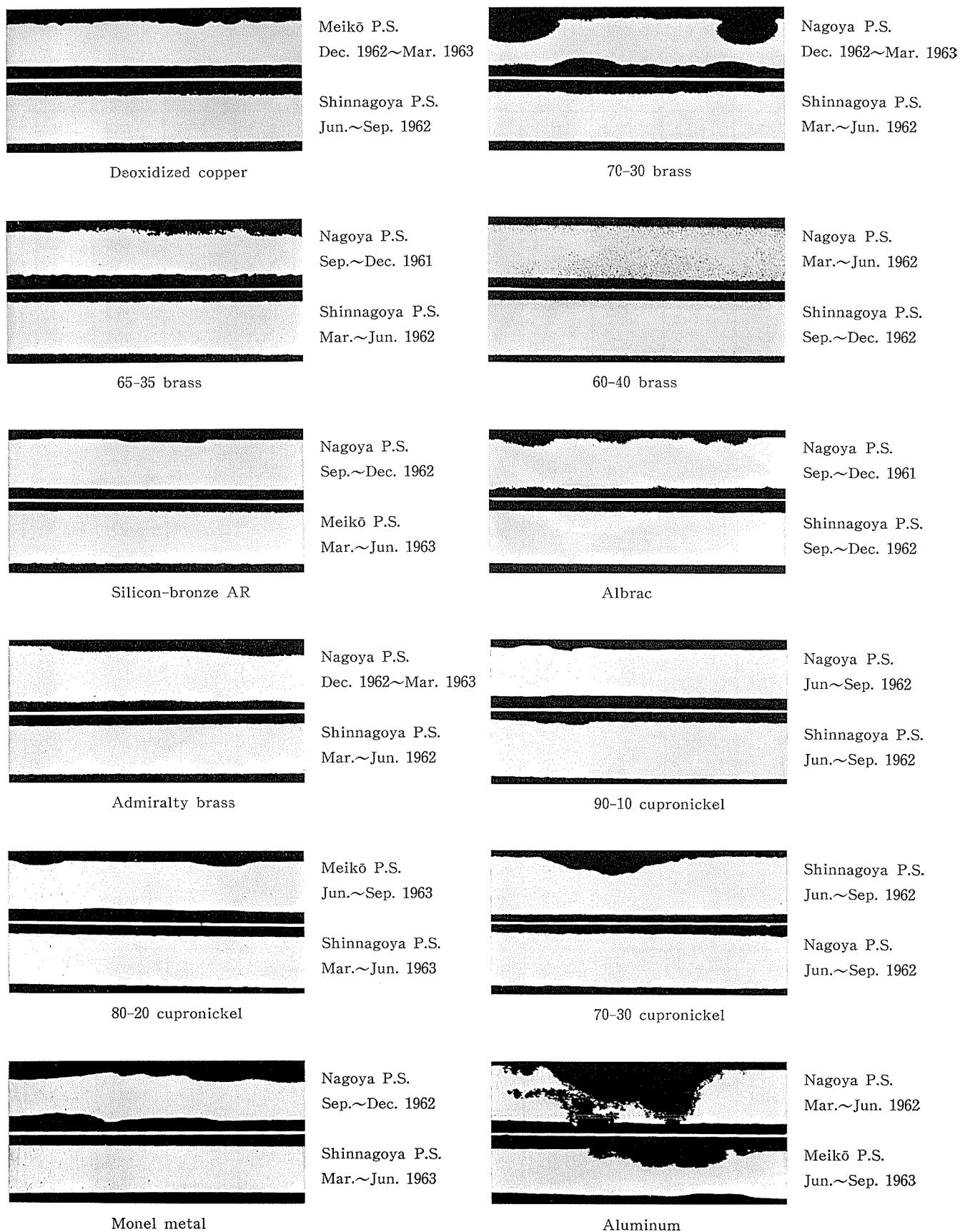
Materials	Sep.~'61	Dec.~'62	Mar.~'62	Jun.~'62	Sep.~'62	Dec.~'63	Mar.~'63	Jun.~'63	Sep.~'63	Dec.~'64	Mar.~'64
Copper	138.5	214.2	173.2	143.3	105.0	37.5	111.5	212.3	165.1	20.9	84.4
70-30 brass	192.8	162.0	170.0	165.8	143.4	39.8	117.3	232.5	103.8	32.1	61.7
65-35 "	136.0	153.3	152.0	127.7	150.2	30.0	60.2	257.8	122.7	27.4	41.3
60-40 "	116.5	153.1	90.8	152.4	73.8	43.4	46.0	194.1	83.5	43.2	128.6
Admiralty "	154.7	144.4	167.0	185.2	106.6	27.5	71.6	192.7	89.9	24.0	44.1
Albrac	26.6	114.6	33.0	171.4	34.9	18.3	25.8	166.6	24.9	33.0	188.6
Silicon-bronze AR	128.6	154.3	155.6	143.4	116.4	31.5	99.2	222.3	128.6	17.5	93.5
90-10 cupronickel	28.9	417.6	42.3	46.2	43.5	36.5	41.3	—	25.2	41.0	49.1
80-20 "	26.0	94.8	59.7	47.1	45.4	31.8	39.3	171.4	24.9	16.0	62.7
70-30 "	25.6	92.6	34.9	73.9	25.8	14.0	31.5	71.9	35.6	18.7	147.2
Monel metal	43.7	381.8	130.7	411.4	350.7	15.7	754.5	54.1	147.3	47.8	242.7
Aluminum	503.9	1,354.3	2,421.3	2,005.1	665.3	70.9	1,958.9	141.0	609.8	375.8	629.4
Titanium	88.3	1,171.4	2,906.7	2,001.5	454.8	128.9	2,245.3	167.0	419.9	710.1	821.7

Meikō power station

Materials	Sep.~'61	Dec.~'62	Mar.~'62	Jun.~'62	Sep.~'62	Dec.~'63	Mar.~'63	Jun.~'63	Sep.~'63	Dec.~'64	Mar.~'64
Copper	172.8	236.6	189.8	146.7	—	160.8	139.0	155.0	50.5	201.7	110.3
70-30 brass	151.6	250.3	157.9	136.4	—	132.1	133.4	172.1	66.8	167.4	148.0
65-35 "	143.7	224.6	163.8	112.2	—	142.2	127.2	207.4	87.0	143.1	145.2
60-40 "	122.8	136.6	140.8	109.9	—	50.0	70.9	236.3	83.3	49.5	89.5
Admiralty "	132.2	209.5	145.9	161.6	—	89.2	80.8	159.5	63.4	133.9	138.7
Albrac	65.7	64.3	72.5	79.9	—	75.9	56.5	236.7	148.1	48.8	136.8
Silicon-bronze AR	135.3	184.8	139.0	126.1	—	98.6	110.2	128.4	72.1	106.3	140.0
90-10 cupronickel	52.8	83.3	87.0	67.8	—	51.3	58.4	—	95.5	67.7	96.5
80-20 "	70.5	78.5	84.5	66.1	—	50.7	52.2	165.6	70.0	74.1	98.3
70-30 "	134.8	71.7	67.7	63.3	—	34.8	40.1	72.6	42.5	56.6	59.0
Monel metal	151.3	102.6	79.0	112.2	—	114.7	58.3	95.6	63.2	45.5	59.7
Aluminum	587.0	664.3	382.4	704.7	—	867.9	83.7	218.3	407.0	329.7	108.2
Titanium	83.4	79.3	232.0	519.0	—	1,030.9	65.0	133.5	515.8	253.5	47.5

Nagoya power station

Materials	Sep.~'61	Dec.~'62	Mar.~'62	Jun.~'62	Sep.~'62	Dec.~'63	Mar.~'63	Jun.~'63	Sep.~'63	Dec.~'64	Mar.~'64
Copper	142.2	161.9	250.5	85.2	45.7	130.8	94.3	166.5	123.1	115.0	13.8
70-30 brass	188.2	191.0	255.2	112.2	94.1	132.7	70.5	45.1	103.6	135.1	25.7
65-35 "	288.1	181.6	124.3	99.3	101.1	118.5	68.5	51.6	100.8	118.6	24.0
60-40 "	270.0	146.0	134.3	153.5	110.5	52.6	87.1	91.0	91.1	50.9	39.6
Admiralty "	142.7	155.3	262.2	72.4	79.8	93.2	47.4	32.1	50.2	126.0	25.1
Albrac	238.3	84.3	100.6	159.2	165.1	65.9	80.3	94.9	138.6	34.8	28.5
Silicon-bronze AR	167.1	142.7	163.3	58.0	69.0	81.4	80.6	120.0	92.7	132.4	28.8
90-10 cupronickel	95.9	116.1	115.1	46.9	57.4	59.4	43.7	—	101.4	89.7	27.1
80-20 "	91.7	71.1	115.5	41.0	51.7	54.6	63.3	51.0	100.1	119.0	35.4
70-30 "	116.7	88.0	116.8	45.4	50.1	36.5	27.5	38.1	62.4	52.1	31.1
Monel metal	120.5	266.9	164.0	60.9	113.6	40.4	16.4	32.0	39.5	58.8	23.2
Aluminum	426.5	1,350.7	403.0	89.1	228.4	419.1	32.3	25.5	387.9	292.3	66.4
Titanium	100.7	757.3	370.1	39.9	421.7	653.3	8.3	12.7	180.0	68.8	5.8

Photo. 5 Some examples of cross sections. ( $\times 20 \times 1/2$ )

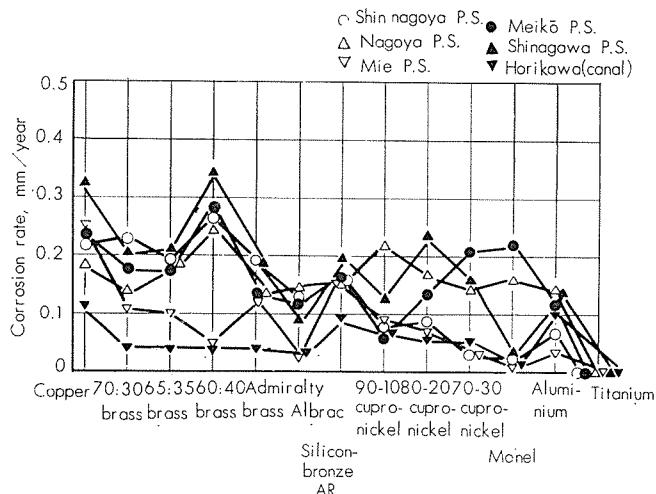


Fig. 3 Average corrosion rate by weight loss on 1st immersion test.

て著しく大きい値を示している。

Fig. 5はその後3つの取水口に試片を浸漬して平均および最大腐食度を求めた結果である。チタニウムはいづれも腐食を生じていないので省略したが、その他の材料では平均腐食度において一般にアルブラックが最も良好であり、キュプロニッケル・アドミラルティー黄銅も比較的良好である。最大腐食度においてはアルブラック・キュプロニッケルがしばしば大きな値を示し、特に汚染度の高いときはいづれもよくない。アドミラルティー黄銅は比較的安定しているが、これも潰食・脱亜鉛腐食の問題があり、常に良好とはいえない。これらの結果少なくとも試験を行った試片のうちではチタニウムを除き常に良好といえる材料はなかった。

#### 2・4・4 その他の試片

既述の13種の試片のほか、同時に取付けた塗装試片や試作銅合金などの概況は次の通りである。

##### (1) ヒ素入り合金

初めの4回の浸漬試験においては70-30黄銅・60-40黄銅・アドミラルティー黄銅・アルブラックなどに0.25~1%のヒ素を添加した合金を加えた。ヒ素の添加はKingerleyによると汚染水によくないが、堀川運河の激しい汚染水に良好な場合がみられたので検討した。

本試験の結果60:40黄銅はヒ素を加えても脱亜鉛腐食が阻止できなかった。またその他の合金ではかなり良好な結果の得られたこともあるがアルブラックと比較すると平均腐食度においていづれも劣り、かつ最大腐食度においてもしばしば劣るので優れた材質とは認め難い。

##### (2) 塗装試片

昭和37年9月の浸漬分(第5回)から、アルブラックにエポキシ樹脂塗料(神東塗料製ネオゴーセー#200)およびネオプレン塗料を塗装した試片を加えた。本試片は各取水口・各季節とも全く腐食を生じなかった。ただしチタニウムやアルミニウムと同様激しく汚染されていた場合を除くと生物の付着が激しい。

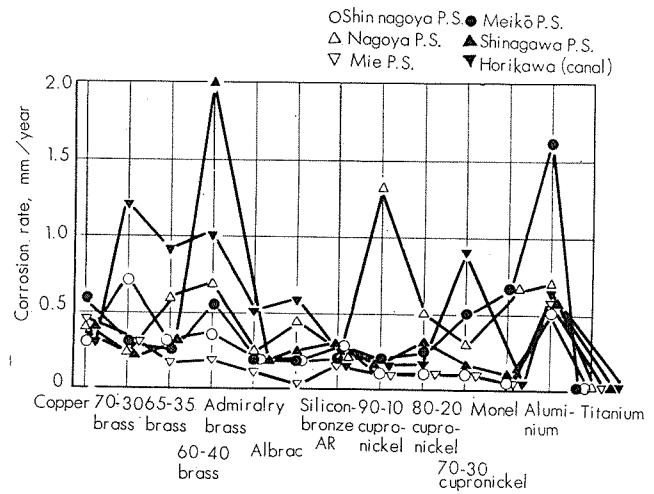


Fig. 4 Maximum corrosion rate on 1st immersion test.

##### (3) ベリリウムを加えた合金

アルブラック中のアルミニウムに代ってベリリウムを0.5~1.5%加えた合金・キュプロニッケル(Ni 5~30%)にベリリウムを0.5~1.5%加えた合金およびCu-Sn 2元合金(Sn 3~10%)にベリリウム0.5%を加えた合金などを試作し、第5回~第8回の4回にわたって浸漬した。これらの結果黄銅、ニッケルの少ないキュプロニッケル、スズの多いCu-Snなどにベリリウムを加えた合金が良好であったが、昭和38年春季の浸漬においていづれもアルブラックに劣っていた。なおCu-10%Snにベリリウムを加えた合金は汚染水に良好であったが、加工歩留が悪く試片が少數であったため全期間の浸漬は行わなかった。

引続いて上の試験において比較的良好であったCu-5%Ni系に鉄1~3%, ベリリウム0.5~1.5%を加えた合金およびCu-Sn系で比較的加工し易いスズSn 2.4%合金にベリリウム0.5~1.5%を加えた合金を試作し、第9回以降に浸漬した。これらの結果平均腐食度においてアルブラックと同程度のものが多く、また局部腐食がアルブラックより著しく少ないものがあったが、全期間・全取水口を通じて優れたものはみられなかった。

#### 2・4・5 考 察

実用銅合金のうち全般を通じて比較的良好であった材料はアルブラックであり、汚染水域においても常に局部腐食を生じるとは限らない。これは浸漬期間がいづれも3ヶ月であり、スライム質のスケールが厚く沈着するにいたっていないことも一因と思われる。その他キュプロニッケル・アドミラルティー黄銅・試作合金などもしばしば良好な結果を得たが、いづれも三ヶ所の取水口・全季節を通じて耐食性がよいとはいえない。また概して夏季の水温の高いとき特に汚染度の高いものに腐食度が大であるが、水温の低いときも激しい局部腐食を生じることがあり、季節的な傾向ははっきりしていない。

チタニウムおよび塗装試片は全く腐食を生じていないが、後者については伝熱性能の問題もあって薄い塗膜によりどの程度の耐久性を有するかが問題となってくる。従って浸

漬した試片のうちで唯一の耐食材料はチタニウムといふことができる。なお銅合金には生物の沈着が少ないかほとんどみられないが、チタニウムや塗装試片にはフジツボの沈着が激しく、これが大きな難点となる。これらの沈着は流速の増加によって減少することも期待できるが、清浄あるいは汚染度の低い冷却水中においてはかなり沈着するものとみなければならない。

### 3. 汚染度と腐食度の関係

<sup>1)</sup> 第4報において汚染の程度を表示する目的で汚染度 (

pollution index) を提案したが、これと金属の腐食度との間に相関性があるとその本来の目的からして一層有意義なものになる。そこでこれについて 2. における実地浸漬試験および実験室的な試験の結果から整理してみた。

#### 3.1 実験室的な試験

堀川運河の汚染河海水に 3% 食塩水の種々量を混合し、汚染度の異なる溶液を調製し、アルブラックの腐食度を求めた。

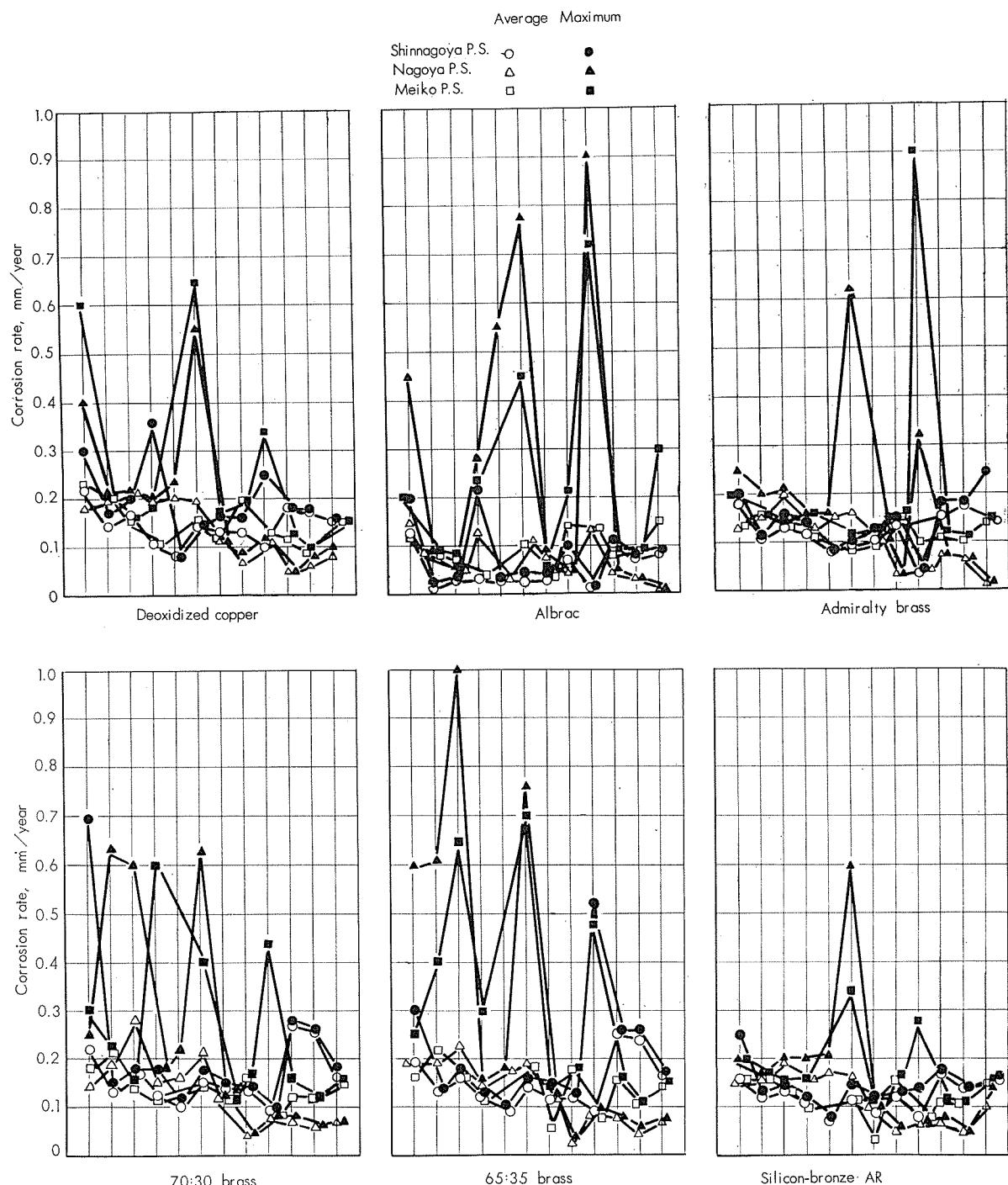


Fig. 5 Corrosion rate of specimens in three water gates of power stations.

### 3・1・1 静止浸漬試験

汚染水と食塩水の混合液500ml中にアルブラック板 $15 \times 50 \times 1\text{ mm}$  3枚づつを浸漬した。イオウイオン 0.18ppm を含む汚染度47の原水を混合したときの腐食度を Fig. 6 に示し、その下方に汚染度の成分別にしめる値を示す。

これによると汚染水混合率50%までは初期の腐食度が大であるが、その後表面被膜が防食的な働きをするためか腐食はあまり進行しない。混合率70~90%のものに初期の

腐食度が低いのは速かに硫化物が生じるためとみられる。1ヶ月経過後をみると汚染水混合率80~90%までのものが汚染度として高いものほど腐食度が大であり、汚染水単独で溶存酸素のないものは食塩水中よりさらに腐食度が低い。なお本試験において溶液は7日ごとに取替えたが、720 hr の試験における平均汚染度は45.5であり、いくらか汚染度の低いものを使用した。

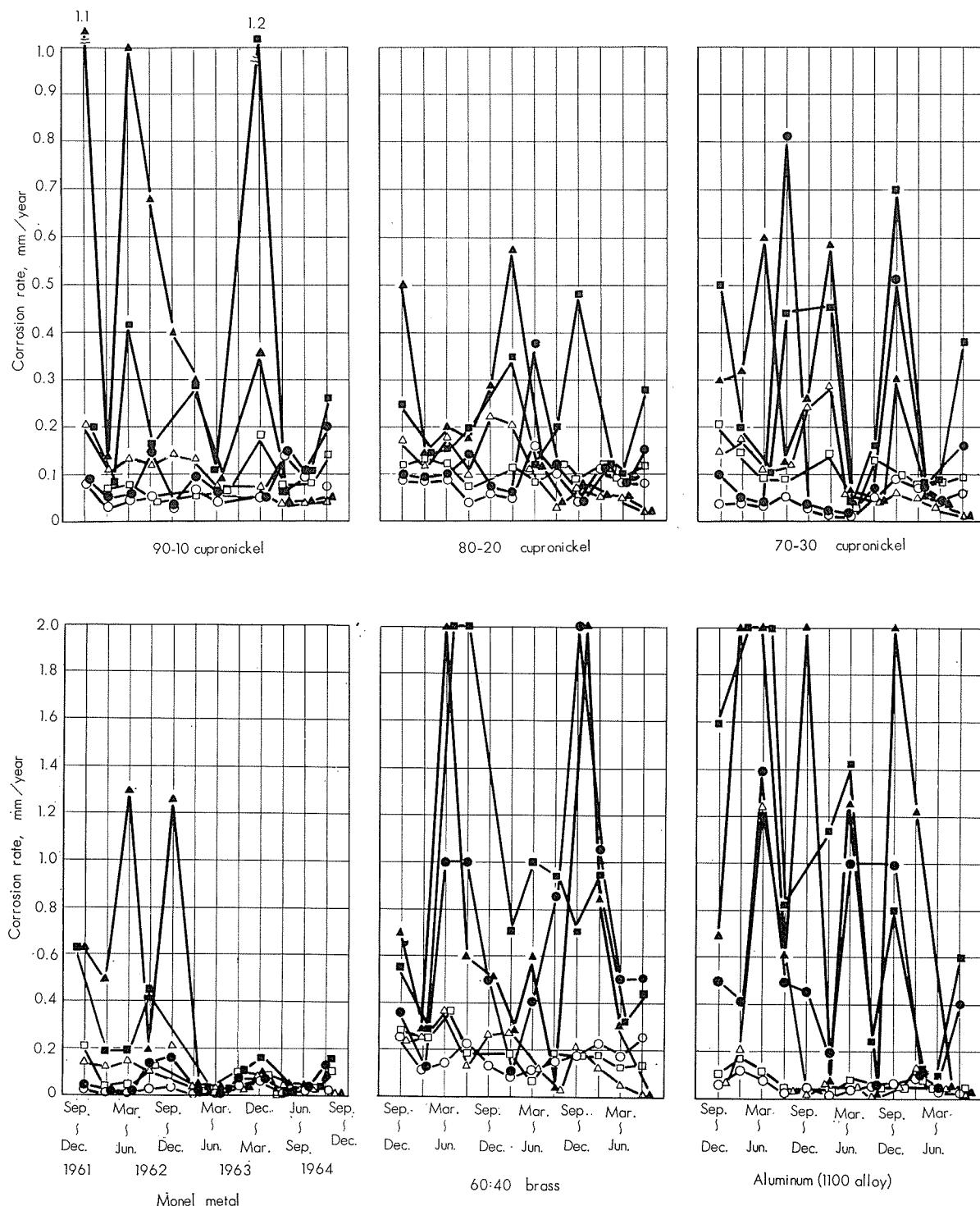


Fig. 5 (continued) Corrosion rate of specimens in three water gates of power stations.

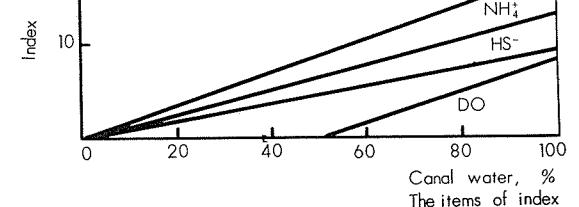
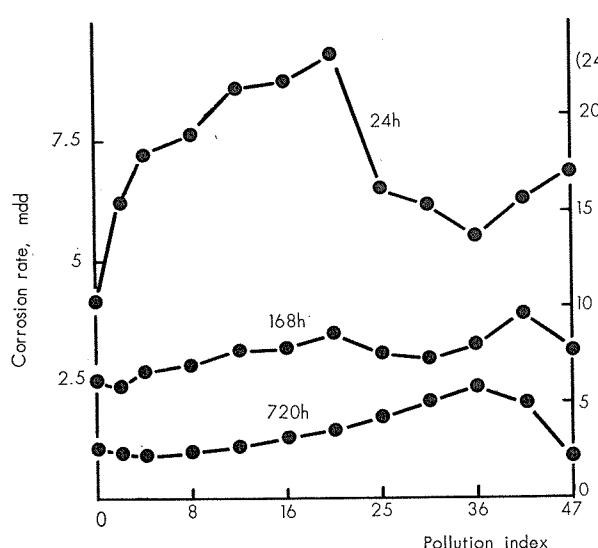


Fig. 6 Immersion test at heavy pollution in Horikawa canal water.

Fig. 7 はイオウイオンの検出されない汚染度34の原水を用いて同様の試験を行った結果である。この場合Fig. 6のごとき初期の異常はなく、汚染度の増加とともに僅かづつ腐食度が増加している。ただし汚染水100%における腐食度の低いことはFig. 6と同様である。

### 3・1・2 低流速の汚染水に浸漬した試験

上の試験では1週間同一溶液を使用しているため腐食媒の補給が充分ではない。そこでこの点をいくらかでも改善するため汚染水と食塩水(酸素飽和)の混合液を約1500ml/hrの流速で導入せしめることにした。この結果もFig. 8に示すごとく混合率75%までは汚染度とともに腐食度が増加するが、その傾向はFig. 7に近いものであった。

### 3・1・3 激しくかきませた試験

3・1・2においても腐食度との相関が明瞭ではないので更に激しい流動条件を与えることとし、マグネチックスターでかきませつつ、1500ml/hrの新しい溶液を補給して試験した。この結果Fig. 9のaに示すごとく1日～7日の試験において汚染度とともに腐食度が著しく増加した。ただし本試験においても汚染に対応して腐食が進行するのは溶存酸素が少量でも存在する場合があり、溶存酸素のない原液では腐食が著しく抑制される。

Fig. 9のbは同様の試験を70-30キュプロニッケルおよび脱酸銅に適用した結果である。キュプロニッケルは本試験によると腐食度はやや低いが、汚染にはかなり敏感であ

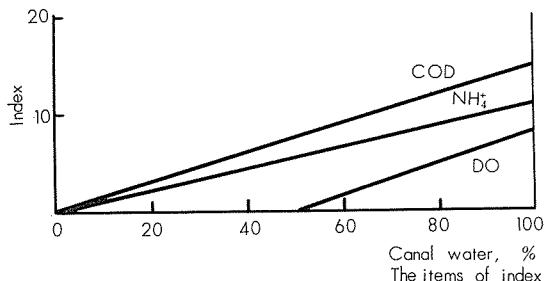
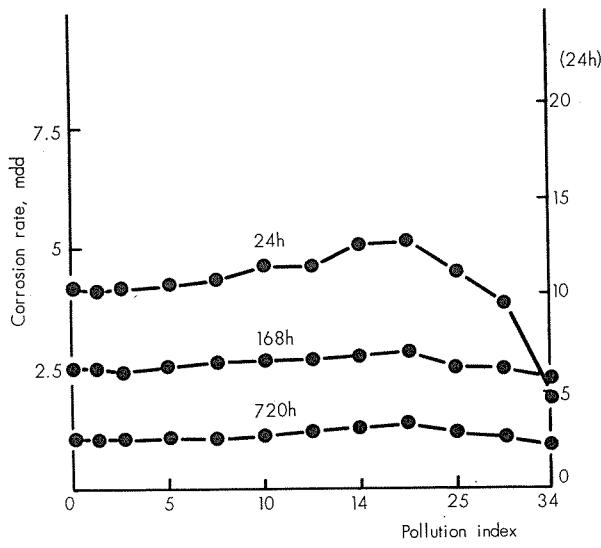


Fig. 7 Immersion test in Horikawa canal water.

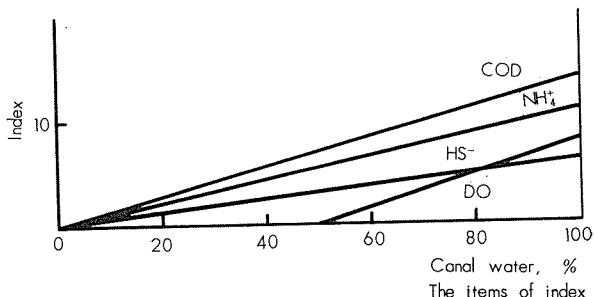
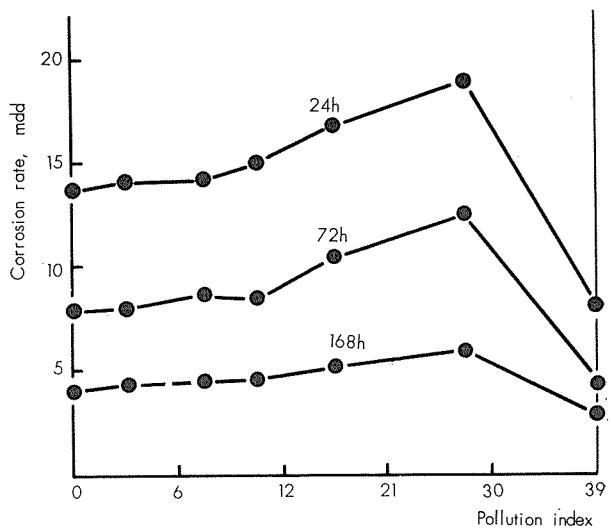


Fig. 8 Immersion test at slow flow rate.

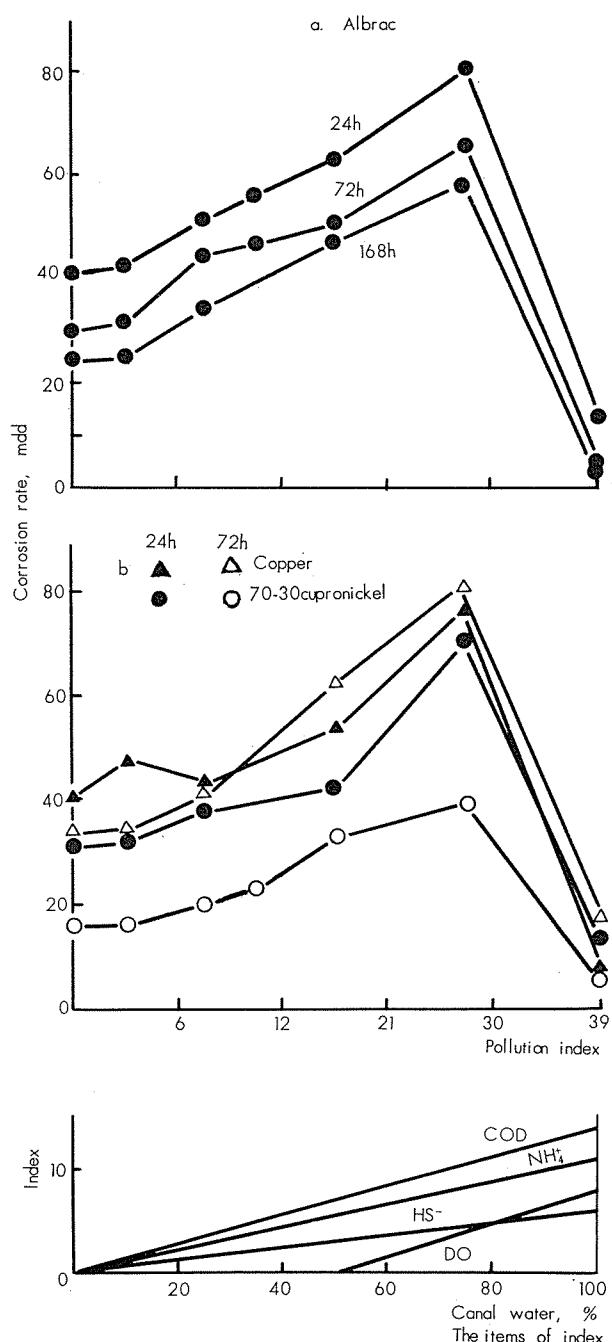


Fig. 9 Corrosion at flowing condition with magnetic stirrer.

る。脱酸銅はかなり高い腐食度を示し、かつ汚染水混合率50・70%におけるごとく、初期の24hrより次の48hrが腐食度の高い結果もみられる。

#### 3・1・4 溶存酸素量を調節した試験

溶存酸素の減少は汚染の要因として指標の内訳に入れたが、これまでの試験結果からも明らかなように腐食の面では逆の傾向を示しており、これは環境の表示に過ぎないものとなる。ここでは酸素の影響を調べるために、1および4 ppmに調節して腐食度を調べてみた。溶存酸素量の調節は主として食塩水側に対して行い、酸素を含まない汚染水と混合したが、調節できないものに対しては汚染水に直接空気を吹込んだ。また流動条件は3・1・3と同様マグネ

チックスタラーにより、かつ新しい液の補給は約1500ml/hrとした。

この結果Fig. 10に示すとく汚染度との相関が極めて良好になってきた。また酸素のない場合著しく腐食度が低いが、酸素1 ppmまたは4 ppmでは腐食度が大であり、微量の溶存酸素の存在によって激しい腐食の進行することがわかる。なお溶存酸素4 ppm、汚染水混合率75~100%においては汚染水の一部に直接空気を吹込んだため、硫化水素の一部が酸化分解した可能性がある。

#### 3・1・5 考察

本試験において重要なことはいかにして実地の腐食条件に接近せしめ、汚染によって腐食度が著しく増加することを示すかにある。

初めの静止あるいは低流速における試験では主として酸素の拡散速度が低いことに問題があり、激しい流動条件を与えることによってこの点が改善され、更に溶存酸素量を調節することによって汚染度と腐食度の間にかなり明瞭な相関がみられた。しかしながら汚染度30~40において食塩水中の腐食度の2~3倍が予想される程度であって、表面に厚いスラム質のスケールが発生したのちの腐食度がいかに大きくなるかが重要なことと思われる。

これについては実地に管状の材料を用いて長時間の通水試験を行うのが最善の方法であるが、水質の把握・管理が難しくほぼ一定とみなしえる環境において試験することは困難と思われる。

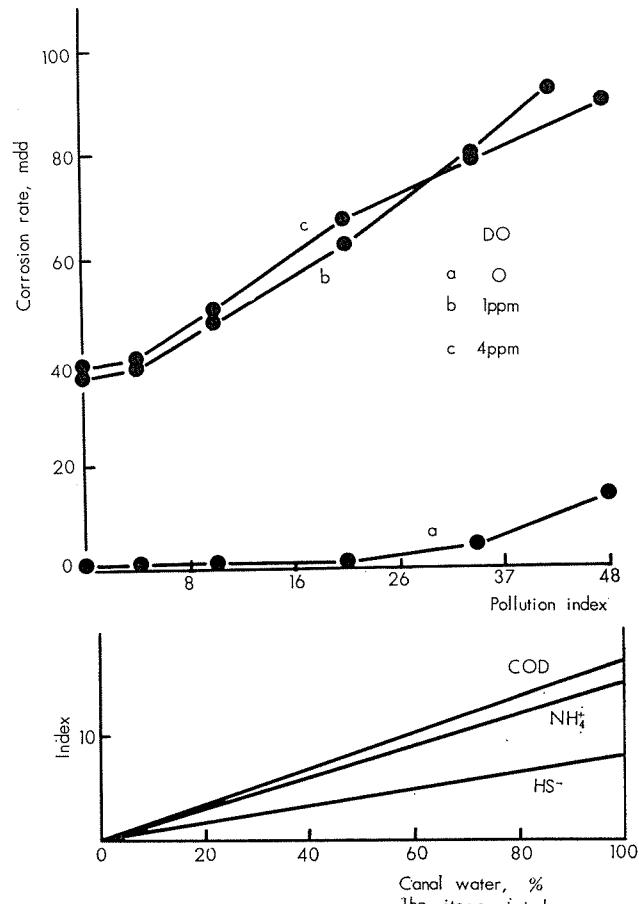


Fig. 10 Corrosion at controlled D.O. and flowing condition with magnetic stirrer.

### 3・2 実地浸漬試験

2.における取水口浸漬試験の結果から汚染度と腐食度の関係を調べてみることにした。個々の試験においては相関性がほとんどなく、3ヶ月に1回の水質調査によって得られた汚染度は単に一例であって代表例とはなり得ないようである。このため汚染度および腐食度の1ケ年の平均を取って調べることにした。すなわち汚染度は水質分析を水深によって2個、年間4回実施しているので8個の平均、腐食度は各回3枚の試片を浸漬しているので12試片の平均または最大腐食度4回の平均をもって示す。また浸漬は3ヶ所の取水口で3年間行っているが、名港火力において昭和37年秋(第5回)の試片が紛失したこと、名古屋火力において昭和39年以降休止のため冷却水が停滞したことなどから第1回～第4回および第6回～第9回の平均を取って汚染度・腐食度の平均値6点を使用した。

これらの整理した結果はFig. 11に示す。

#### 3・2・1 アルブラック

汚染度の増加とともに腐食度が大きくなる。曲線の傾斜は平均腐食度を重量減から求めたため、3・1・4における実

験室的な試験結果に近く、また最大腐食度は実地における管材の腐食速度に近い。ただし初めに述べたように最大腐食度は年間4回の試験における平均値であり、これよりかなり大きい時期もある。

#### 3・2・2 キュプロニッケル

90-10合金は汚染度13以上において顕著な腐食度の増加がみられる。すなわち軽度の汚染にはやや鈍感であるが、汚染度の高い場合には著しく腐食度が大きくなり、アルブラックよりも耐食性が劣る。

70-30合金は概して90-10合金より腐食度が低いが、汚染度10ほどから急激に腐食度が増加する。すなわち本合金は軽度の汚染にも敏感であり、正常な海水中におけるごとき優れた耐食性は発揮できない。

80-20合金の傾向ははっきりしないが、汚染度13以上においてやや大きい腐食度を示す。

#### 3・2・3 脱酸銅・AR合金

脱酸銅とAR合金は汚染水中における最大腐食度が似ており、汚染とともに腐食度が増加するが、いずれも比較的汚染に鈍感である。

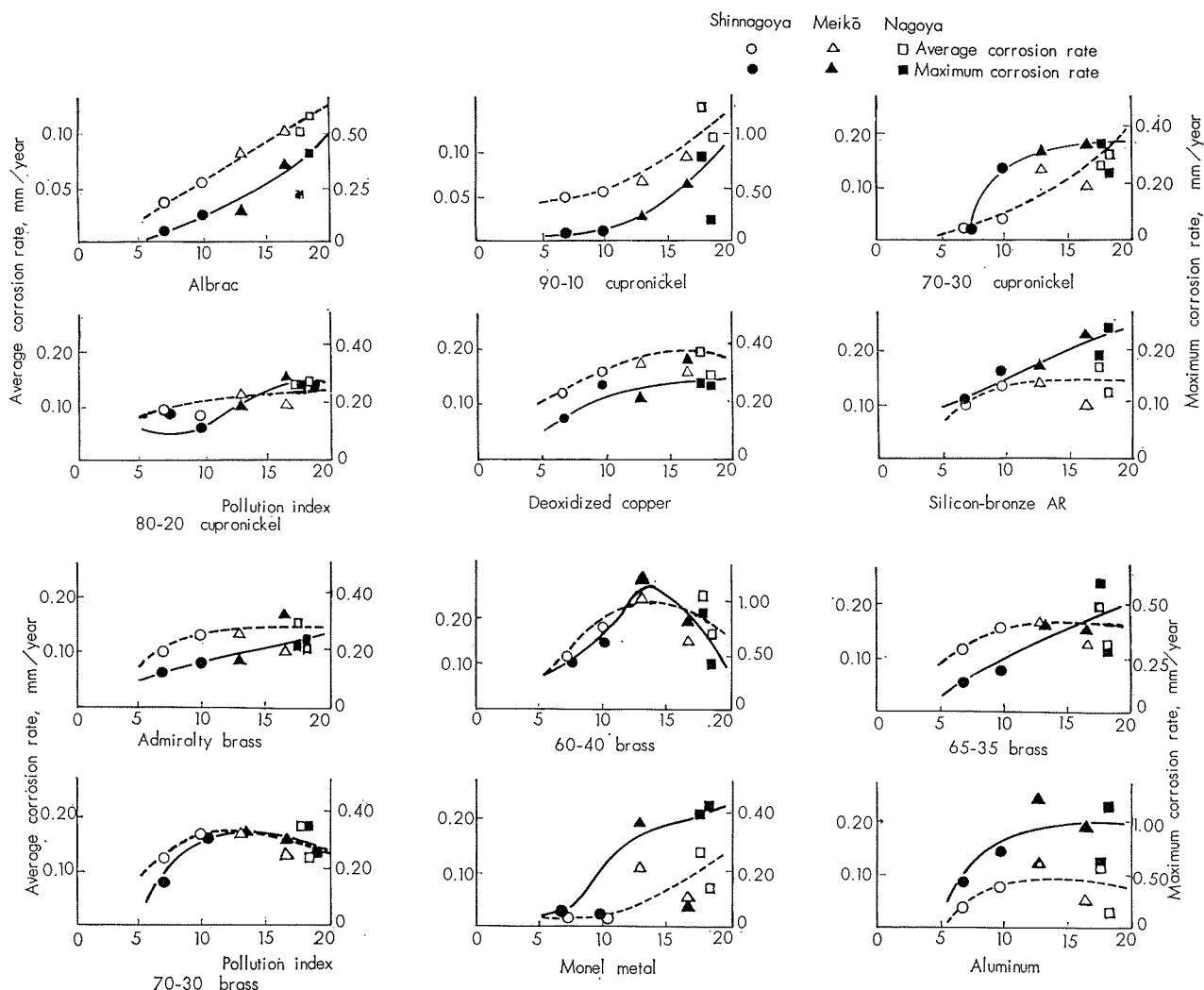


Fig. 11 Pollution index and corrosion rate.

### 3・2・4 黄 銅

アドミラルティー黄銅も汚染とともに腐食度が増すが、脱酸銅やA.R.合金と同様比較的汚染に鈍感である。

60-40 黄銅は汚染度13ほどに腐食度の極大がみられる。本合金の主要な腐食は脱亜鉛であり、激しい汚染水においてはこれが防止されるものとみられる。

65-35黄銅・70-30黄銅の腐食度が汚染度10~13からあまり増加しない傾向にあるのも同様のことによ起因するものと思われる。

### 3・2・5 モネルメタル

汚染度10までは腐食度が低く、軽度の汚染に鈍感であるが、高い汚染度においてはしばしば高い腐食度を示す。従って本合金も汚染海水に対して優れた材料ではない。

### 3・2・6 アルミニウム・その他

アルミニウムも汚染によって腐食度が増加する傾向にあるが、主として点食の発達に起因するものであり汚染との関係は不明確である。

なお合成樹脂塗装を施したアルブラックやチタニウムは汚染水中においても全く腐食を生じていないので省略する。

### 3・2・7 考 察

汚染度と腐食度につき1ヶ年の平均をもって表示した結果かなり良好な相関が得られた。もちろんこれらの腐食度は流速の影響を受けるものが多いので、取水口における0.5~1m/secのものを同一規準で示すことには問題がある。また浸漬における同種試片の総表面積は少なく、約50cm<sup>2</sup>であるから局部腐食を生じる材料における最大腐食度は低く見積ったことにもなる。さらに腐食度は3ヶ月における比較的初期のものを示しており、実地の復水器においては硫化物その他銅の化合物を含む厚いスケールが沈着してからの挙動が重要である。これらのスライム質スケールの沈着は一般に腐食促進の要因となるが、同時に付着する鉄の酸化物、海水からくるカルシウム・マグネシウム塩のごとく抑制因子とみられるものもあり、実地の復水器においてはかなり複雑なものと思われる。

## 4. 結 び

火力発電所取水口へ各種の試片を浸漬して水質と腐食との関連を調べ、また実験室的な試験によってこれらの関係を調べた。実験によって得られた主な成果は次のとくである。

(1) 取水口に浸漬した銅合金の試片には生物がほとんど沈着しないが、汚染海水中においては硫化物を含むスケールを生じ黒色になる。

(2) チタニウム・アルミニウム・塗装試片などには多数のフジツボが沈着するが、汚染海水中においては生物がみられず、またスケールもほとんど生じない。

(3) キュプロニックル・アドミラルティー黄銅は汚染海水中においてアルブラックより腐食度の低いことがあり、また試作合金の一部にも同様のことがあるが、三つの取水

口において全期間を通じてアルブラックより優れた銅合金はみられなかった。

(4) 銅合金の腐食度は冷却水の汚染度と相関があり、汚染度の高いほど腐食度が高い。しかし70-30キュプロニックルのごときある種の合金は軽度の汚染に敏感であり、また90-10キュプロニックル・モネルメタルのごときは軽度の汚染に鈍感で激しい汚染のとき高い腐食度を示す。

(5) 天然汚染水の希釀による実験室的な試験で汚染度とアルブラックの腐食度との関係を調べた結果、上と同様汚染度の高いほど腐食度が高いことを示した。しかし溶存酸素の減少に関する汚染指数は腐食度と逆行する。

(6) 汚染指数に溶存酸素の減少を加えることには疑問があるが、一般に冷却水には酸素の入る機会があり汚染水では少量の溶存酸素の存在によって激しい腐食を生じること、および酸素の消失は嫌気性バクテリヤの繁殖に適した条件を与えることなどから、環境表示の一つとして残すことが好ましい。

## 文 献

- 38) 田中礼次：本誌，5(1964), 188
- 39) 田中礼次：工業用水，No. 71(1964), 26
- 40) 大津武通，田中礼次，佐藤史郎，田部善一，大川睦：本誌，4(1963), 221
- 41) 大津武通，佐藤史郎，大川睦：本誌，4(1963), 304
- 42) 田中礼次，田部善一：本誌，5(1964), 9
- 43) D.G. Kingerley : British Chemical Engineering, Jan. (1961), 20

R-50

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## 新しいアルミニウム化粧板

主として塗装板とフィルム積層板について

池 荒 田 崇 三  
荒 内 岳 也

住友軽金属工業株式会社

## 新しいアルミニウム化粧板

主として塗装板とフィルム積層板について

池田栄三\* 荒内岑也\*\*

## 1. 緒 言

銀白色のアルミニウムの持味は、すぐれた耐候性などの特性ともあいまって捨てがたいものがある。しかし、建築、車輌をはじめ各種の電気製品や家具、日用品にいたるまで、色柄、つやなどの外観の多様性がますます要求されるようになった。

従来、これらの用途に使われるアルミニウムおよびその合金は、陽極酸化処理仕上げをするのが通例であり、上述の多様性を満たすために陽極酸化の機構とプロセスを利用して種々の色調をあたえる方法がとられてきた。

すなわち、染料による着色や、合金成分による発色、たとえば、Al-Si系合金の硫酸浴電解などがあり、最近では、主に有機酸系統の電解浴を用いる発色陽極酸化皮膜処理法が開発され、本誌でも比較的詳細に紹介されている。

しかし、これらの方針のうち、染色法のように比較的安価なものは褪色などの問題があり、特性、外観ともに優れたものは、現状では非常に高価になるなどの制限がある。

一方、表面状態の多様化の一つの方向として、高分子化学およびその関連産業の発展とともに、主に合成樹脂と金属板の種々の組合せが採り上げられるようになった。

第1表 金属化粧板の種類

大分類	中分類	小分類	Al基板商品	鋼基板商品
熱硬化性樹脂含浸 (チタン紙などに印刷し、樹脂を含浸)	メラミン樹脂		デコラ(住友ベーク)	
	ポリエスチル樹脂	ステレン系 DAP系	(計画中)	(計画中)
	エポキシ樹脂			
	フェノール樹脂			
プラスチック フィルム積層	塩ビフィルム		サンメタル(筒中プラスチック) ダイヤスター(日本レジン)など	ヒシメタル(三菱樹) アートボンド(八幡エコノ)など
	ふつビフィルム		(アルコア)	
	ポリエスチルフィルム		アルディーン(住輕)	(計画中)
	ポリカーボネート			
直接塗装	ビニル系	溶液型 オルガノゾル プラスチゾル		ビニトップ(東洋鋼) レヂノ鉄板(東京亜鉛鋳金)など
	アクリル系		スマカラード(住輕) スアルカラード(神鋼)など	月星カラード(日新製鋼)など
	アルキッド系			
	ビニルアルキッド系			
直接印刷	ビニル系		(日輕ア)(住輕)など	エリオシート(富士鉄)
	アクリル系		(日輕ア)(住輕)など	エリオシート(富士鉄)
	その他			
陽極酸化処理	染色法		(各社)	
	自然発色法		スマートーン(住輕) スカルカラード(カイザー)など	
ホーロー			(日ア)	ヨドウオール(淀鋼)

\* 開発部次長兼開発課長

\*\* 開発課

米国ではアルミニウムのプレコーティング板は鋼のそれの三倍量も使用されているようである。

アルミニウム化粧板の存在価値を高める要因はいろいろ考えられるが、重要な項目として次のものがあげられる。

(a) 基板の耐食性・発錆の状況・腐食生成物による汚染度が、化粧板の商品価値と性能を大きく左右し、この点アルミニウムは有利である。特に切断面・穴あけ断面、加工時や使用時の不測の傷など。

(b) 軽量であること。

(c) 表面の平滑さによる外観の良さ。

また価格面でも鋼板ベースの場合は裏面や切断面の防食に比較的費用を要するので材料費における鋼とアルミニウムの差はかなり少なくなるようである。

さらに、アルミニウムのみの立場からみれば、化粧板の関係する応用分野における限り、必然的に陽極酸化処理を必要とするので、この費用の範囲内またはその近くで種々の色相や柄を出すこと、および塗装または積層板の製品がそのまま曲げ、絞りなどの加工に供されるという特長もまたこれらの製品が伸びる一つの要素と考えられる。

次に、第1表の各系統の主要なグループについて、特性

第2表 金属化粧板の特性概要

熱硬化性樹脂含浸紙積層化粧板	メラミン樹脂	(1) 耐熱性、耐汚染性、耐薬品性などの特性は最高 (2) 表面硬度大、耐摩耗性良好 (3) 曲げ、絞りなどの加工性は不可 (4) 高価
	DAP樹脂	(1) 諸特性はメラミン樹脂に準ず (2) 加工性悪い (3) メラミン樹脂化粧板よりは安価
フィルム積層化粧板	塩ビ樹脂	(1) 比較的安価 (2) 加工性良好 (3) エンボス等種類豊富 (4) ソフトトーン (5) 耐熱、耐候性はあまりよくない
	飽和ポリエステル樹脂	(1) 耐摩耗性良好 (2) 耐候性、耐汚染性良好、但し、溶剤に注意 (3) 加工性良 (4) 印刷特性良好 (5) 塗装板に比し、色、柄、管理容易 (6) 高温に注意（耐熱性は良好）
	ふつ化ビニル樹脂	(1) 热可塑性の中では耐熱性良 (2) 耐候性良好 (3) 比較的高価
直 接 塗 装 板		(1) 塗料の種類により特性の調整可能 (2) 加工性良好とすることができる (3) 耐候、耐汚染性もかなり良い (4) 量産化すれば安価（陽極酸化処理以下） (5) 耐摩耗性はあまりよくない
直 接 印 刷 板		(1) 比較的安価に色、柄が豊富にできる (2) 諸特性は塗装板以下
陽 極 酸 化	染 色	(1) アルミニウムの光沢を生かせる (2) 色は豊富 (3) 選色が問題 (4) 処理後の加工困難
	自 然 発 色	(1) 外観は高級（特に建築用） (2) 耐候性良好 (3) 高価 (4) 均一性に問題あり
ホ ー ロ ー		(1) 耐候性、耐汚染性等特性は良好 (2) 加工不可 (3) 高価

プレコート板は鋼の3倍量も使用されており、生活様式の差はあるにしてもやがて我国でも建築、車輌、器物部門の装飾的環境色彩などの観点から、飛躍的段階を迎えるものと考えられる。

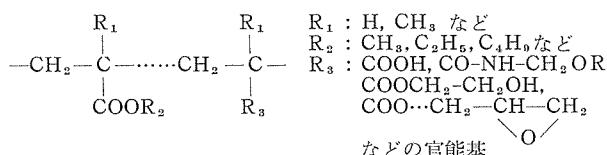
。なお、塗装方法としては上述のプレコーティング（成形前塗装）に対するものとして成形後塗装があるが、ここでは割愛する。

### 3・1 プレコーティング用塗料

この分野の塗料の一般的特性としてもっとも要求される性能は、加工性と高速塗装焼き付け性であり、この点で従来の塗料や塗装と基本的に異なる。もちろん、加うるに耐候性、耐食性、耐薬品性、硬度、耐摩耗性などが要求され、最近欧米では用途に応じて多数の塗料を使い分ける多品種化の傾向にある。これらの種々の代表的な樹脂について、その構造と特性を要約すると次のようになる。

(i) アクリル系樹脂

ここで云うアクリル樹脂とは熱硬化型アクリル樹脂で、アクリルラッカー用の熱可塑性樹脂とは性能を著しく異なる。熱硬化型アクリル樹脂はアクリル酸の重合体を基本骨格とし、これに反応性の官能基を導入して加熱硬化の機能をもたせた樹脂で、メチル・メタ・アクリル酸、ステレン、その他アクリル酸エステル系のモノマーなどビニル系モノマーを種々共重合させて広範囲な樹脂が開発されている。

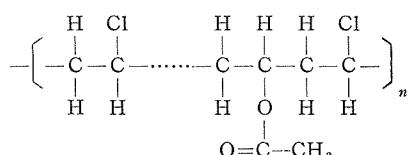


骨格が炭素鎖であることから非常に安定で可撓性に富み密着性もすぐれ耐候性、熱安定性、耐汚染性などの一般的な性能が平均して良好であるため塗料界のホープとして各方面から注目されている。当社のスミカラーもこの熱硬化型アクリル樹脂塗装を中心としたものである。

欠点としては、やや高価であること、アミノ・アルキッド系に比べて加工性はすぐれているがビニル系のものに比べて加工性が劣ることなどであるが、プレコーティングの分野では今後ますます伸びるものと思われる。

(ii) ビニル溶液型樹脂

もっとも一般的なものは塩ビ-醋ビ共重合体で、塩ビ樹脂の強靭性と醋ビ樹脂の可塑性、易溶性、付着性を組合せた一連の共重合体である。次の一般組成をもつが、現在もっとも多く使用されているものは塩ビが95~75%のようである。



以上の2成分の他に無水マレイン酸基を少量導入したもののや、少量のアルコール基を導入したものがありそれぞれ

のすぐれた特性が利用される。柔軟性、耐薬品性にすぐれているが、欠点として強溶剤を用いても樹脂溶液中の固型分が小さいこと(15~20%)、熱、紫外線によって塩ビの脱塩酸反応がおこり着色、塗膜劣化をおこすことなどがあり、これらの欠点を少なくするために他の樹脂の添加や安定剤の添加が必要となってくる。

(iii) アルキッド系樹脂

通常、架橋剤としてメラミン、ベンゾグアナミンなどのアミノ樹脂と組合せて、いわゆるアミノ・アルキッド塗料として用いる。合成樹脂塗料の中ではもっとも一般的且つ使用実績の多いものである。これはフタル酸などの多塩基酸、グリセリンなどの多価アルコールを骨格として種々の脂肪酸で変性した非常に多種の樹脂で、一般的組成例として次の形(次頁)\*のものが著えられる。

これにアミノ樹脂（メラミン、ベンゾグアニン、尿素樹脂など）を加え、分子中の-COOH や -OH などの官能基と架橋させ（焼き付け）強固な塗膜とする。柔軟で耐久性のよい強靭な膜がえられ、何よりも安価であるなどの長所があるが、ビニル系、アクリル系に比し加工性が劣ること、耐アルカリ性が弱いなどの欠点をもっている。

(iv) アルキッドビニル系樹脂

上述のビニル溶液型とアルキッド樹脂を共用し、両者の欠点すなわちビニルのもつ低固型分性、アルキッドのもつ加工性の悪さを相補なったもので、性能コストなどは両者の中間になる。

(V) ビニルプラスチゾルとオルガノゾル

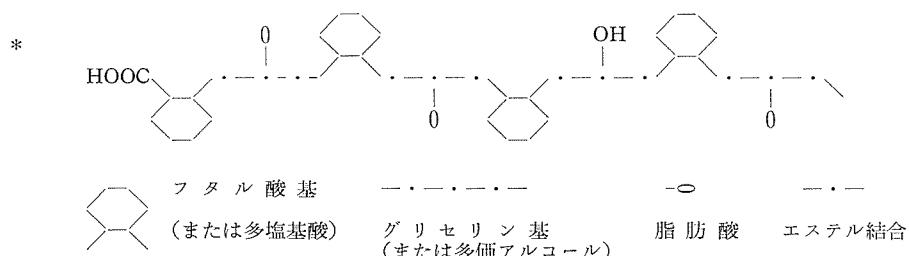
前述のビニル溶液型塗料の最大の欠点の一つは固形分の少ないことであり溶解性を増すために重合度に制限がある。したがってビニル樹脂のもつ強靱さや耐薬品性をより高度に発揮できなかった。ビニルゾル塗料はより高分子の塩ビ粉末を可塑剤または溶剤に分散させたもので、前者をプラスチゾル後者をオルガノゾルという。

これを塗布し、塩ビの溶融温度(170°C以上)以上に短時間加熱してフィルムとするもので、塩ビの高分子塗膜がえられるため、耐摩耗性、耐薬品性、抗張力などは一般的他の塗料に比べ著しく大きく、固型分が大きいため(プラスチゾル100%, オルガノゾル80%)一度に厚膜の塗装も可能であるなどの長所を数多くもつてゐる。

しかし、欠点としては付着力がないため接着剤としての下塗が必要で通常2コート・2ペークになること、光沢がたとえばアミノアルキッドやアクリルの様な平滑な「ぬれづや」がえられにくくこと、塩ビの脱塩酸反応のため熱、紫外線などにより分解し易いことなどがある。もっとも、安定剤をえらぶことによって外部用途にも用いられる。最近ではさらに種々の樹脂、ワニス類を加えた変性プラスチゾル、オルガノゾルや、溶液型ビニルと組合せたワンコートオルガノゾルなども開発されつつある。

(vi) その他の樹脂

その他、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、その他の各樹



脂の混合系などがある。エポキシ樹脂やフェノール樹脂などは外部上塗用としては用いられないが、下塗としては有用なものもある。

### 3・2 プレコート板の製造工程

プレコート板の製造工程は一般の塗装と同様に表面調整～塗装～焼き付けの基本操作よりなるが、下地処理の条件により塗膜の密着性やプレコート板の加工性に大きな差があるので注意を要する。

#### (i) 基板の清浄 (Cleaning)

##### (a) 溶 剤

この方法は簡単ではあるが、アルミニウムの表面酸化膜はそのままであり、溶剤としてもっとも適当であると思われるトリクロールエチレンで理想的条件で洗滌しても多少の異物が残る。

##### (b) 酸 洗 剤

種々の酸が用いられるが稀硫酸（たとえば10～15%）で95°C、15秒程度の条件が適当とされている。また、上記硫酸にクロム酸または重クロム酸カリを加え、60～80°Cで20～30秒程度処理されることもある。

##### (c) 侵食型アルカリ

もっとも効果的な洗滌法の一つである。浸漬法とスプレー法があるが、前者は洗滌速度が比較的遅いので最新式の設備では後者が用いられることが多い。

洗滌液は2%炭酸ソーダ、2%磷酸ソーダおよび洗剤を少量加え、60～80°Cで15～20秒位の条件がよい。

##### (d) 非侵食型アルカリ

よく用いられるのは1.5%の炭酸ソーダとインヒビターとして1%硅酸ソーダを用い60～80°C、15～20秒の条件である。

多くの清浄法が発表されているが、大体以上の方法が実用的であり、基板の製造法や使用潤滑剤の種類、必要とする清潔度、用途などにより使い分ける。

上記の何れかの処理の後、水洗（スクイズロールを通して55°Cの水で5～10秒間スプレー）する。なお、上記の洗滌液については種々の市販品も発売されている。

#### (ii) 下地処理

##### (a) 陽極酸化処理

この方法は塗膜の密着性はよいが加工性が劣るので特殊な場合以外は用いられない。

##### (b) プライマー塗装

高温乾燥設備が必要であり、一般にはあまり用いられない。しかし、ビニルオルガノゾル仕上げの場合にはエポキ

シプライマーは卓効がある。

#### (c) 化学処理 (コンバージョンコーティング)

うすく、強く、多孔質無定形の化学被膜を作るので、もっともよく用いられる方法である。処理液としては磷酸塩溶液またはクロム酸塩溶液、あるいはこれらの両者を使用することが多い。この処理液も「アロジン」などの名称で市販されている。

以上のべた清浄、下地処理の後、水洗、乾燥をするわけであるが、乾燥前にクロメート浴の $\frac{1}{10}$ ～ $\frac{1}{20}$ 濃度の浴で後処理することが好結果をもたらすようである。また乾燥のさいに80°C以上になるとクロメート被膜の性能が低下するので注意を要する。

上記前処理の1例として Kaiser Aluminum & Chemical Corp. の方法を次に示す。

アルカリクリーナー（非侵食形）、65～75°C、20秒、湯洗、55～60°C、5秒

クロメート系処理剤、35～45°C、10～15秒  
水洗、常温、5秒

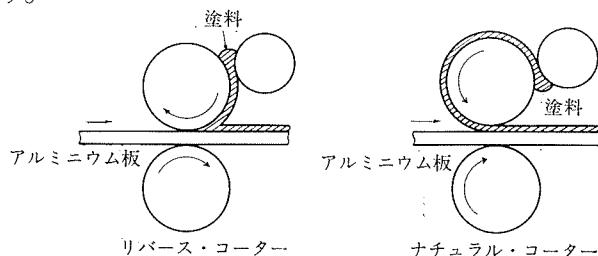
クロメート系最終洗浄剤、55～60°C、5秒

また、下地処理法の1つとしてワイヤブラッシングなどの方法があるが、初期の塗料の密着は化学被膜処理の場合と同程度であっても、その持続性の点でよくないという結果が米国で発表されている。

#### (iii) 塗 装

一般に塗装の方法としてハケ塗り、浸漬、フローコーティング、カーテンコーティング、スプレー、静電塗装、ローラーコーティングなどがあるが、このうち、プレコート板に量産的に用いられるのはローラーコーティングが最適であるとされている。

ロールコーティングには、ロールの回転方向によりナチュラル、リバースの2種があり、その原理図を第1図に示す。



第1図 ロールコーティング原理図

リバースロールコーティングはロールの再研磨のひん度が多いにもかかわらず塗装表面程度がすぐれ、1パスで塗膜が厚くできるので米国ではもっぱらリバースコーティングが用い

られている。

我国のロールコーティングの歴史は浅く、当初はナチュラルコーティングばかりが製作されたことなどにより、一般にナチュラルコーティングが用いられているが、近い将来リバースに移行するものが多いと考えられる。

米国での塗装速度は 70~100m/min が最高限度と考えられているが、実際行われている速度は 30m/min 程度とみてよいようである。塗膜の厚さは 15~25μ 程度がもっとも多く、用途によって使いわけている。塗膜厚さの測定誤差も、改良された特殊なゲージを用いると ±2.5μ 以内で可能である。

#### (iv) 焼き付け

プレコート板の焼き付け操作の条件は、炉の設計とプレコート板の用途、塗料の種類などによって左右される。もちろん生産性の点から短時間焼き付けが望ましい。前述の熱硬化型アクリル樹脂塗料では 160°C × 30min から 260°C × 1 min 程度であるが、米国では 15~45 秒位の短時間焼き付けも行われているようである。

焼き付け炉は、ガス、重油バーナーなどを熱源とする熱風型が一般的であるが、その他、ガス赤外線炉、遠赤外線炉などもある。加熱は通常 2~5 ゾーンに分けて行われ、2 段のものには冷却部はないが 3 段以上の場合には最終段階で多少冷却されることが多い。

最近の外国の設備では高速ジェット炉 High Velocity Air Oven や縦形炉が紹介され、焼き付け時間の短縮や床面積の縮少をはかっている。

炉から出たストリップは水のスプレーその他の方法によって冷却される。この場合の急水冷は、冷却の促進と同時に塗膜をより密着、硬化させ光沢がよくなる作用をもつているとのことである。

アルミニウムの連続塗装ラインの一般的配置を第 2 図に示す。

#### 3・3 プレコート板の特性

プレコート板の性能を考える場合、基板であるアルミニウム合金の材質や仕様によって左右されるのは、主として

強度や加工性であり、化粧板としての特性は、用いられる塗料の性能が大きく影響する。塗料の項で各種樹脂の一般的構造と特徴について述べたので、ここではその他の項目をも含めて第 3 表に示す。

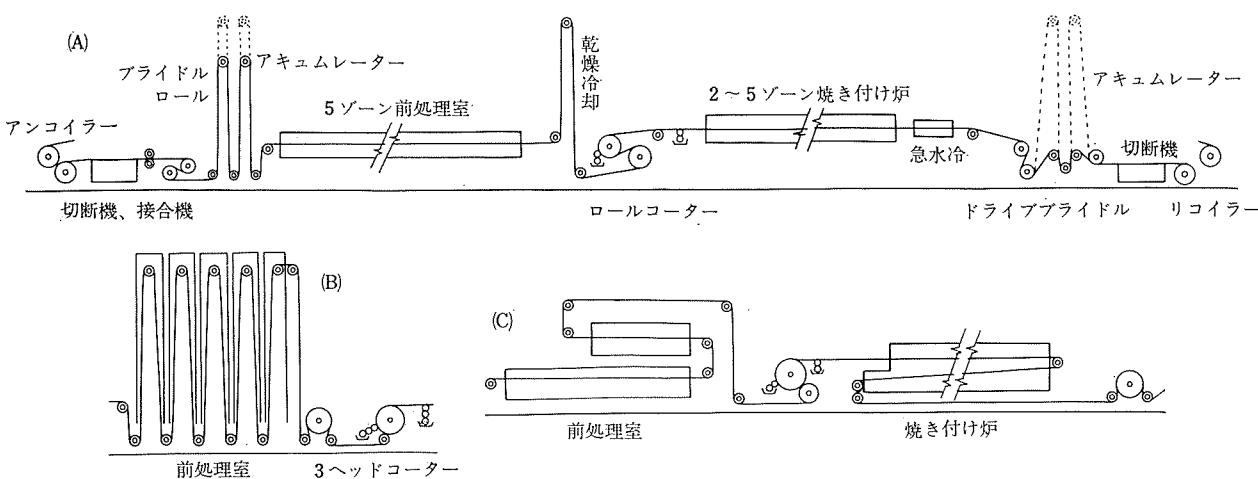
また、現在当社はじめ我国でアルミニウム・プレコート板の中心となっているアクリル系塗装板についての各特性値例を示すと次のとくであるが、同じアクリル系でも、その調整によって用途に応じた変更が可能である。

- (i) 硬度 鉛筆硬度で 2 H ~ 4 H の範囲で調節可能  
スオードロッカーベルト値 20~27
- (ii) 衝撃試験 デュポン式で 50cm 合格
- (iii) エリクセン 7 ~ 8 mm (ただし基板による)
- (iv) クロスカット後テープテスト  $10\%_{100}$
- (v) 耐水性 40°C 10 日でほとんど変化なし
- (vi) 耐候性 ウエザオメーター 1000 時間で合格
- (vii) 塩水噴霧試験 25 時間で異常なし。5% NaCl 水溶液に常温で 1 ヶ月浸漬してもほとんど変化しない。
- (viii) 耐酸、耐アルカリ性 5% の HCl または NaOH、常温 1 ヶ月の条件でも塗膜に変化はない。
- (ix) 耐汚染性 からし、口紅、アセトン、フェノールなど 1 部のもの以外は汚染性は非常に良い。
- (x) 加工性 塗料の配合によっては密着曲げも可能であるが、一般に 3 t 位が無難である。絞り加工については条件により異なるのでその都度テストを行うのが望ましい。

この様に塗膜についての試験項目は非常に多く、たとえば Reynolds Metal Co. の項目を示せば第 4 表のようであるが、実際には主として表面硬度や光沢を特に要求されるものと加工性のよいものに大別され、これらの要求性能から塗料が選択されると、工程の管理としては実際には塗膜の密着性と色相、表面欠陥などが問題となる。

#### 3・4 プレコート板の用途

前にも述べたようにアルミニウム・プレコート板は我国での歴史は浅く今後の発展にまつ以外にないが、いかなる消費先がその発展を支えてきているかについて米国の事情をみると第 5 表のごとくである。もちろん、用途の面では



第 2 図 最近のストリップ塗装ライン (A) 一般的配置図 (B) 前処理設備部の改良 (C) 前処理設備と焼付け炉の改良

第3表 プレコート板に使用される各種塗料の性能比較

塗料の種類	溶液型ビニル (熱可塑性)	ラッカーモデラミン (熱可塑性)	ビニルアルキッド (熱硬化性)	アルキッドメラミン (熱硬化性)	焼付型アクリル (熱硬化性)	オルガノゾル プラスチゾル (熱可塑性)
特長、欠点	速乾性 耐薬品良好 耐候性不良 薄膜、密着不良	速乾性 耐候性良好 密着、耐溶剤不良 ややコスト高	かなり速乾性 コスト、加工性良好 耐溶剤やや不良 耐候性やや不良	耐候性良好 耐溶剤良好 加工性良好 コスト高	光沢(装飾用) 耐候、耐汚染 耐薬品良好 加工性良好 コスト高	耐薬品性加工性良 厚膜可能エンボス可 耐溶剤耐熱やや不良 コスト高
塗装方法の制約	エアスプレー可	全部可能	全部可能	全部可能	全部可能	リバースロールが適 エアスプレー困難
硬化方式	溶剤蒸発	溶剤蒸発	溶剤蒸発、一部縮合	溶剤蒸発縮合	溶剤蒸発縮合	溶剤蒸発相転移 (ゲル化)
高温短時間焼付可能性	大いに有	大いに有	やや有	やや有	あり	あり
平均膜厚、μ	5~10	10~15	13~18	15~20	15~20	30~300
外観	○	○ <sup>+</sup>	○	○	○ <sup>+</sup>	○
光沢	半鏡一鏡消	鏡有一鏡消	鏡有一鏡消	鏡有一鏡消	鏡有一鏡消	半鏡一鏡消
硬度	B-H	B-H	F-2H	F-2H	H-3H	2B-4H
密着性	×(要下塗)	△	○	○	○ <sup>+</sup>	×(要下塗)
加工性	○	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>
耐水性	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>	○ <sup>+</sup>
耐湿性	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>	○ <sup>+</sup>
耐ソルトスプレー性	○	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>
耐溶剤性	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>	○
耐薬品性	○	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>
耐汚染性	○	○	○	○	○ <sup>+</sup>	○-○
耐候性(屋内)	○	○	○	○	○	○
(屋外)	△(注)	○	○	○	○ <sup>+</sup>	△-○

注: 最近の開発製品には耐候性もよく、特に加工性のよいものもある。但し高価

第4表 プレコート板の試験項目 (Reynolds Metal Co.)

1. Color	14. Oil Resistance
2. Film Thickness	15. Alkali Resistance
3. Pencil Hardness	16. Acid Resistance
4. Adhesion (Scotch Tape Test)	17. Hydrocarbon Resistance
5. Flexibility	18. Salt Spray Resistance
6. Embossability	19. Humidity Resistance
7. Gloss (20° 60° 85°)	20. CASS Test
8. Impact Test	21. Weather-o-meter Test
9. Shear Hardness	22. Fade Meter Test
10. Tukon Hardness	23. Outdoor Weathering
11. Abrasion Resistance	24. Chalking, Erosion Resistance
12. Scrubbing Resistance	25. Fungus Resistance
13. Water Resistance	26. Electrical Properties

第5表 米国におけるプレコート板の消費  
(Modern Metals より)

(単位:トン)

アンケート回答会社数	分類	鋼基板		アルミニウム基板	
		1962	1963	1962	1963
21	サイディングとルーフィング (付属品を含む)	2,310	2,600	35,607	45,610
70	建築関係製品(パネル, ブラインド, ルーバーなど)	5,592	7,501	5,578	11,602
13	モビールハウス	0	0	3,875	6,275
18	輸送関係(トラックなど)	5,206	7,649	203	245
19	一般加工品(スタンピング, ロールフォーミングなど)	685	567	60	136
45	その他	1,818	1,980	396	730
186	計	15,611	20,295	45,719	64,698

生活様式の差などがありこれがそのまま我国の将来を暗示しているわけではないが、設備的にも生産量的にもかなり大がかりな製品であるだけに、米国の消費動向を検討しながら、我国独特の用途をも開拓してゆかねばならないもの

と思われる。

#### 4. プラスチックフィルム積層板 (アルディーン)

「アルディーン」 Aldene は、当社のアルミニウムまたは、その合金板に世界長綱の「ポリディーン」 Polydene を積層したものである。

「ポリディーン」とは、世界長綱が米国のグッドイヤー社 (Goodyear Tire and Rubber Co.) で開発、製品化した「バイディーン」 Videne の技術導入を行なって国産をはじめたものであり、新しい積層用フィルムとして脚光をあびているものである。

アルミニウムに化粧紙やフィルムを積層した商品としては前に述べたように塩ビフィルム、ふつビフィルム、メラミン樹脂含浸化粧紙などとの組合せもあるが、熱硬化性樹脂含浸化粧板については従来も各方面で紹介されており、熱可塑性樹脂フィルム積層板については、フィルムによる特性の差はあるが、製法その他アルディーンと類似の場合が多いので、ここでは新しい製品であるアルディーンを中心にして述べる。

##### 4.1 積層用フィルム(ポリディーン)

###### (i) 化学構造

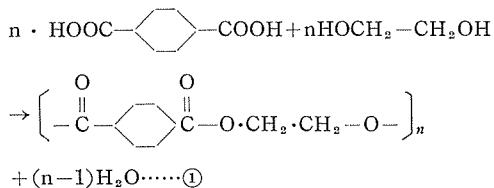
一般にポリエステルとはエステル結合  $\left(\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O-\end{array}\right)$  をその分子の主鎖として含む高分子化合物の総称であって、大きく分類すると線状構造で可溶可融のものと、三次

元構造をもち不溶不融のものに分けられる。

従来建材業界で用いられているポリエスチル合板は後者すなわち熱硬化性ポリエスチル樹脂を紙に含浸したものを作成する。合板に積層したものである。

一方線状ポリエステルは、現在おもに合成繊維の分野で著しい発展を示しているもので、その研究の歴史は非常に古い。有名なものとしてテリレン Terylene (英, I. C. I) デイクロン Dacron (米, DuPont), テトロン (日・東レ・帝人) という商品名で販売されている。また、このポリエステルは膜状に押出すとフィルムとなりマイラー Mylar (DuPont), メリネックス Melinex (I.C.I), ルミラー (東レ), ダイヤホイル (三菱樹脂) として市販されている。

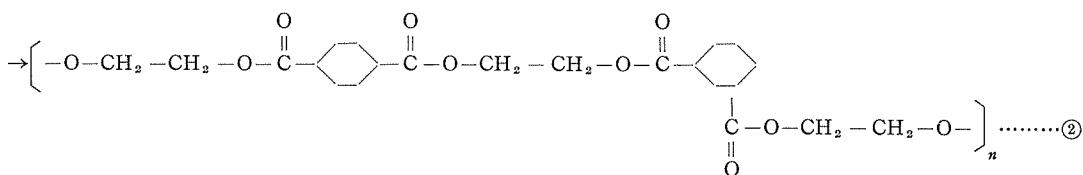
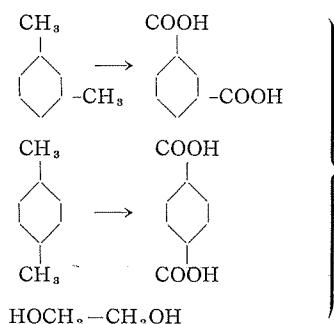
アルディーンの積層フィルムとなっているポリディーン(バイディーンと同等品)は、マイラーと同じく飽和ポリエステルではあるが、化学組成を異にしている。すなわち、マイラーなどは次の反応式①によって生成され、化学名はポリエチレンテレフタレートであるが、ポリディーンはテレフタル酸の他にイソフタル酸をも混合したポリエチレン・テレ・イソフタレートである。



従って同じ線状高分子でありながら、その性質はかなり異なる。両者の性質を簡単に比較すると第6表のようになる。

このことは、ポリディーンが化粧用積層フィルムとして基材との接着性、印刷性などの種々の優位性をもたらすことはもちろんであるが、価格の面でも非常に有利な因子を含んでいる。すなわち原料面よりポリディーンをみると、フタル酸の原料であるキシレンにはオルト、メタ、パラの3種の異性体があり、メタとパラは技術的に分離が困難な上に、メタがパラの2倍以上も存在する。

ポリディーンの原料樹脂(バイテル Vitel)を作る合成反応は②式となる。



第 6 表

	ポリディーン	マイラー
結晶性	非結晶性	結晶性
抗張力, kg/cm <sup>2</sup>	610	1,700
伸長率, %	210	80
融点, °C	182	255
軟化領域	広い	狭い
熱シール	容易	困難
印刷性	容易	困難

もちろん、上記の場合ポリエステルは、そのイソ、テレの混合割合によってポリマーの物性を著しく異なる。ポリディーンはテレ/イソの比が7/3であるといわれているが詳細は省略する。

(ii) フィルムの種類

このフィルムには透明 (clear), 艶消し (satin), 着色 (pigmented) の3種類があり、さらに塩ビフィルムなどの従来品に比べて印刷特性が良好であり各種の印刷が可能である。また、艶消しフィルムは特許により、原料レジン中に反応時に数パーセントの無水硅酸を加えてフィルム内部より艶消ししたものであり、着色フィルムは原料レジンに顔料を混入して成型したものである。

また、フィルムの厚さについては 25~125 $\mu$  の範囲内で数種類が決められている。

### iii) フィルムの特性

前述のようにポリディーンは線状飽和ポリエステルである。すなわち、共重合物であり熱可塑性であり、かつ非配向性となっており、可塑剤などを含まない。これらの性質の組合せは数多いポリディーンの特徴の原因となっているわけである。グッドイヤー社の測定によりフィルムの種々の性質を第7表および第8表に示す。

## 4.2 アルディーンの製造（ラミネート）

ポリディーンの積層には平板プレスを用いる方法と、ロールプレスを用いる両法がある。平板プレスによる場合の構成を第3図に示す。この場合ポリディーン積層の特長の一つは熱接着性が良好であり接着剤なしでも積層は可能である。

しかし、熱可塑性フィルムであるポリディーンに適しているのはロールプレスであると考えられ、米国でもロールプレスがほとんどである。ただ、現状では生産性などの問題によりアルディーンにおいては少量の接着剤を使用している。

以下ラミネートの工程、設備、条件について述べる。

(i) 積層工程

ポリディーン積層用ロールプレスとして代表的なのはリ

第7表 ポリディーンの物性表

## 1.物理的性質

	物性値	試験方法
引張強さ(最高)	610kg/cm <sup>2</sup>	Instron
〃(破断時)	640kg/cm <sup>2</sup>	〃
伸び率(最高)	4%	〃
〃(破断時)	210%	〃
耐衝撃性(77°F)	23cm	Goodyear Falling Ball
引裂抵抗	23g/mil	Elmendorf
破裂強度	1.0kg/cm <sup>2</sup> /mil	Mullens
耐屈曲回数	1400cycle	Olsen MIT Fold
硬度	80	Durometer Shore D
比重	1.301	D.G. Tube
面積率	21200cm <sup>2</sup> /lb mil	

## 2.化学的性質

	物性値	試験方法
水蒸気透過率	4.0g/in <sup>2</sup> 24hr, mil	General Foods Tester
空気透過率	3.5cc/in <sup>2</sup> 24hr, mil	Packing Institute Test #4
塩散布	1000時間で変化せず	20%NaCl at 100°C
線膨張率の湿度係数	6×10 <sup>-6</sup> in/in/%RH	25°C at 50~92%RH
〃	0	25°C at 18~50%RH
吸収率水	0.45%	77°Fで7日間浸漬
〃エチルアルコール	0.07%(loss)	〃
〃SAE oil #30	0.22%	〃
〃ガソリン	0.35%	〃
〃CCl <sub>4</sub>	3.39%	〃
〃M E K	19.40%	〃
〃ジェナルエーテル	1.95%	〃
〃ベンゼン	26.14%	〃

## 3.電気的性質

	物性値	試験方法
絶縁耐力	3850r/mil at 3mils	25°C 60 cycle SATMD-149
力率	0.66%	25°C 1000 cycle SATMD-150
誘電率	3.66%	35°C 1000 cycle SATMD-150
体積固有抵抗	9.8×10 <sup>10</sup> Ω cm	25°C ASTM D-257

## 4.熱的性質

	物性値	試験方法
融点	182°C	
軟化点	76°C	Goodyear Research Softening pt.
収縮率 at 200°F 1mil	MD=4.1%	
〃	TD=0.4%	
膨張率 25°C~30°C	51×10 <sup>-6</sup> in/in/°C	ASTM D-696-44
〃 20°C~0°C	50×10 <sup>-6</sup> "	"
〃 25°C~+30°C	227×10 <sup>-6</sup> "	"
熱伝導率	4.85×10 <sup>-4</sup> cal cm/°C · sec · cm <sup>2</sup>	Cenco-Fitch Method

ツツラー社(C. A. Litzler Co.)のコントロプレス(Contopress)であり、プロセスの大要を第4図に示す。

## (ii) 前処理

積層前のアルミニウムの処理法については、プレコート

第8表 ポリディーンの耐候性

測定項目	測定値	測定方法
褪色度	3000時間変化なし	Fade Meter
耐候性	〃	Weathero Meter
塩水スプレー試験	1000時間変化なし	目測
経時変化	19ヶ月変化なし	米国フロリダ地方暴露
〃	〃	米国アリゾナ地方暴露

板(塗装板)の場合と同様であるので前項を参照されたいが、特にポリディーンフィルムは熱接着性がよいので用途によっては、コンバージョンなどの下地処理なしでラミネートする場合もある。この場合、清浄法としては弱アルカリ浴と酸浴の併用が好結果をもたらすようである。

## (iii) 積層条件

従来の各種化粧板製造と比較してアルディーンの積層条件の特長は低温、低圧である点にあり、平板プレスの場合の基材別条件について第9表(a)に、またロールプレスの場合の条件を第9表(b)に示す。

第9表 ポリディーンの積層条件

## (a) 平板プレスの場合

基材の種類	積層温度, °C	積層圧力, kg/cm <sup>2</sup>
鉄板	180~200	7.5~28
アルミ板	160~180	0.7~20
木材	121~149	0.7~17.5
石綿ボード	121~149	0.7~17.5
プラスチック板	121~149	0.7~21
紙繊維	121~135	0.7~28

## (b) ロールプレスの場合

圧力, kg/linear cm	温度, °C	積層速度, m/min
0.4~4.0	130~140	3~10

## 4・3 アルディーンの特長

アルディーンに積層したポリディーンフィルムの性質については前述した通りである。アルディーンについて現在までにえられた試験結果を以下に示す。

(i) 鉛筆硬度 4~5 Hより固む。

(ii) 耐スクラッチ試験(クロスカット試験材)

荷重150gが限界であり、熱硬化性樹脂化粧板に比して劣ることはまぬがれない。

(iii) 耐摩耗性

第10表に示したように摩耗量は化粧板中最良であり、別の実験でメラミン樹脂化粧板の半分以下の値もえられている。

第10表 アルディーンの耐摩耗性

種類	摩耗値, 回	摩耗量, g/100回転
アルディーン	250~440	0.0174~0.0315
アクリル樹脂塗装板	24~66	0.112~0.116
アルマイト仕上げ板	50	0.0152
塩ビ鋼板	400~700	0.022~0.05

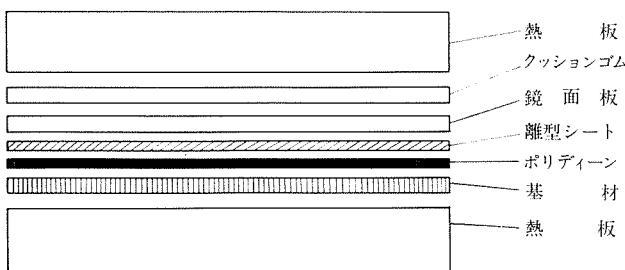
注) 測定法: JIS K-6902-(1961)

被膜厚さ アルディーン 50μ

塗装板 25"

アルマイト 6~9μ

塩ビ鋼板 200"



第3図 平板プレスの構成

## (iv) 耐薬品性、耐汚染性

一般工業薬品や家庭用医薬品にはほとんどおかされない。

JIS 6902 (1961) による耐汚染試験のうち、多少汚染されるのは酢酸アミル、アセトン、5%石炭酸水溶液でありその他は問題ない。

## (v) 耐候性

アルディーンについては現在測定中であるが、グッドイヤー社の資料によると第8表のようにずば抜けた耐候性を示している。

## (vi) 耐熱、耐熱水性

アルディーンの最大の欠点は耐熱、耐熱水性であり、オーブン中では限界温度は100°C、熱水中で煮沸すると30分程度で多少フクレを生ずる。

## (vii) 成形加工性

先ずせん断、打抜加工については、フィルムをポンチ側にしても、ダイス側にても端面の状態変化はほとんどない。これは膜厚が比較的薄いことによるものと思われ、塩ビ金属板などに比べて1つの特長となる。ただ、特殊な場合としてアルディーンを積み重ねて板端面を切削加工する場合、加工熱で材料がたがいに付着するおそれがあるので、材料間に紙をはさむなどの注意が必要である。

次に張出し加工に関しては、膜面をポンチ側にすると、フィルムの潤滑作用により加工限界は向上する。この効果を第11表に示すが、大体板厚で20%増しの場合と同様に考えてよいようである。

また、深絞り加工についてもフィルムの潤滑効果は大きく膜面をダイス側にした場合は非常に好結果がえられる。

一方、ポンチ側に膜面をおいた場合は、深絞り限界はやや低下する場合がある。これらの数値例を第12表に示す。

第11表 アルディーンのエリクセン値, mm

基板材質	膜面ポンチ側	膜面ダイス側
AIP3-0	12.4	11.6
AIP3-1/2H	9.6	8.7

注) 基板厚サ 1mm  
ポリディーン 0材……38μ木目印刷 1/2H材 50μ 着色

第12表 アルディーンの限界絞り比 (L.D.R.)

	平面ポンチ	球底ポンチ
膜面ダイス側	2.09	2.17
膜面ポンチ側	2.03	2.09
基板のみ	2.05	2.13

注) 基板 AIP3-0 厚サ 1mm  
ポリディーン 38μ 木目印刷

絞り品の端部でのフィルムのはく離は接着条件を適当にすれば防止でき、無潤滑状態でシワ抑エ力を正規の10倍にしてもフィルムのはく離や破れが全くないという結果もえられている。

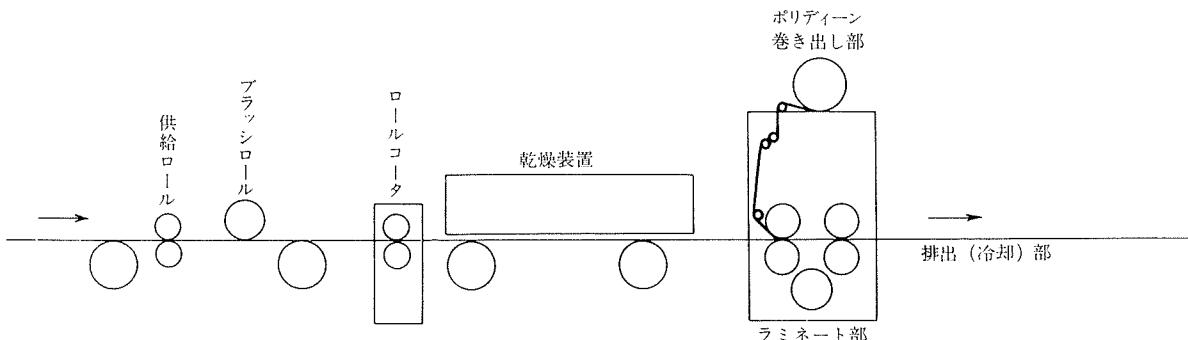
曲げ加工でポンチ側に膜面のある場合はポリディーンの減摩効果で破断限界を向上せしめ、曲げの外側に膜面をおけば多少の基板の荒れなどをかくすこともできる。例えば、基板 AIP3-1/2H、厚サ 1mm で 50μ の着色ポリディーンを積層したものの膜面を外側にし R=O の結果をえている。

ただ、以上の加工に際して、成形後の脱脂にアセトン、シンナーなどの強溶剤を用いないこと、および、濃い着色物では特に厳しい加工部分の色がフィルムの伸びのため、多少白っぽくなることがあるので注意を要する。

## 5. 結 言

各種金属化粧板の特性概要と、アルミニウムのプレコート板、フィルム積層板アルディーンの製法、特性、および化学的構造を主体に紹介した。両者とも、アルミニウムについても国産の歴史も浅く、需要も不明であるが、表面の多様性とプレフィニッシュによる成形加工の合理化という2大特長を基に、今後ますます伸びることと思われる。

なお、本稿の執筆に当って、世界長嶋、ならびに日本ペイント㈱より多大の資料を提供していただき、また、成形加工については、当社研究部に全面的に援助していただいた。ともに深謝の意を表する。



第4図 リッピング型コントロプレス

(本機はシート用でありストリップ用にはアンカイラーパー、前処理設備などの補充、改良を要する)

R51

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6, No. 1, Jan. 1965

---

## アルミニウムの表面構造(電子顕微鏡組織)

廣沢 栄一

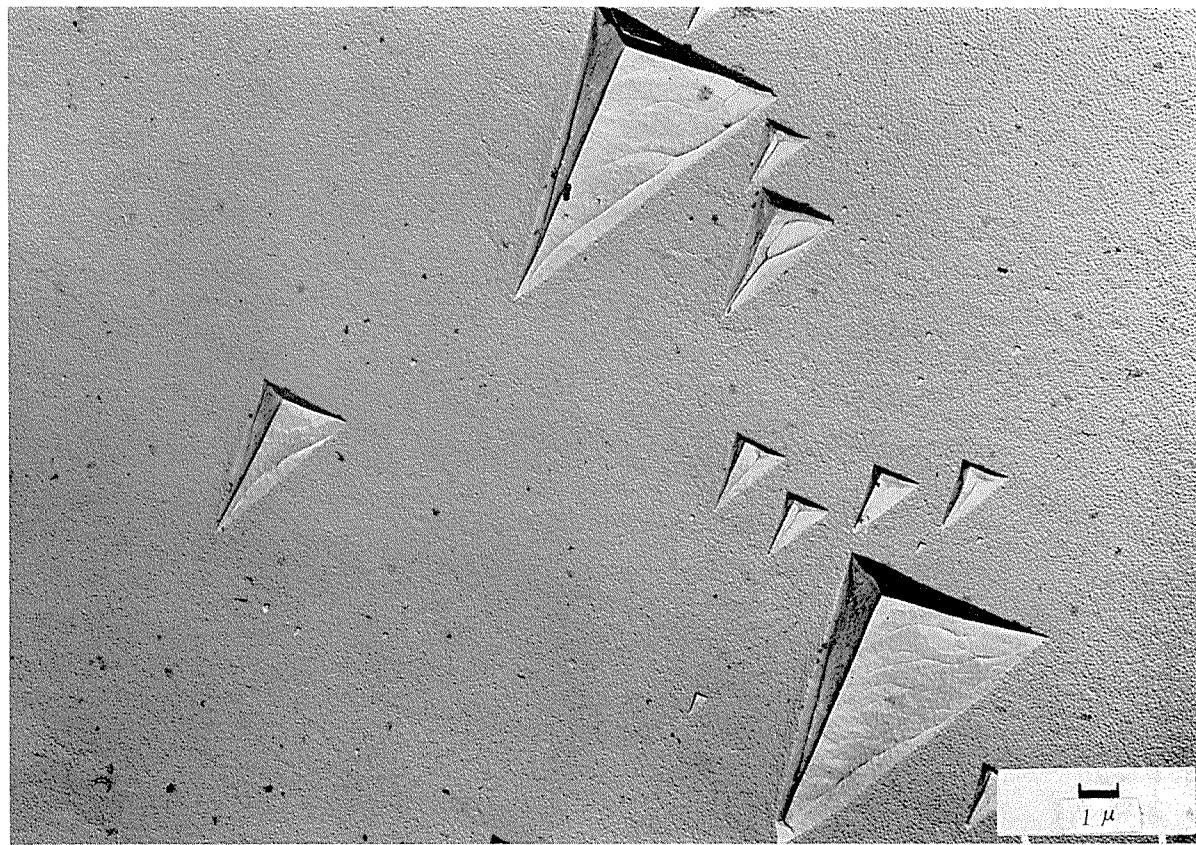
住友軽金属工業株式会社

# Microstructure through Electron Microscope (6-11)

## アルミニウムの表面構造 (電子顕微鏡組織)

広沢 栄一\*

アルミニウムの表面は、研磨のままでは滑かであるが、腐食させると特定な結晶面が選択的に腐食されるため、結晶方向に特有な腐食像が現れる。これがいわゆるエッチ・ピットであるが、ピットの形から結晶方向を決定することもできる。

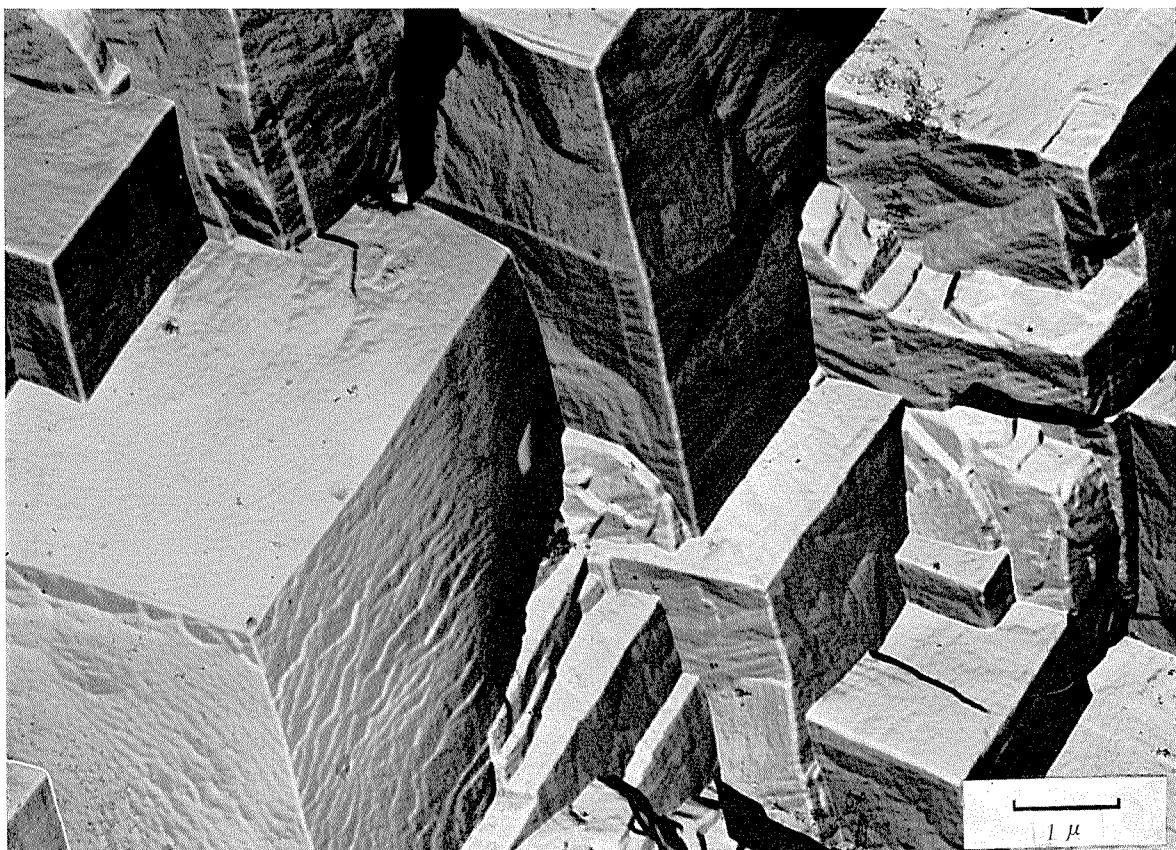


(×5000)

Photo. 1 は純アルミの焼鈍材を酸により軽く腐食したものでエッチ・ピットを示す。

\* 研究部

## Microstructure through Electron Microscope (6-1.2)



( $\times 12500$ )

Photo. 2 は深く腐食したもので、いわゆるモザイク・ブロックを形成していることを表示している。いずれも Al 結晶の {100} 面が現れている。