

P

122

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

## 構造用 Al-Zn-Mg 系合金の研究

杉山禎彦  
馬場義雄

住友軽金属工業株式会社

# 論文

## 構造用 Al-Zn-Mg 系合金の研究

杉山禎彦\* 馬場義雄\*

### Study of Structural Alloys belonging to the Al-Zn-Mg System

by Yoshihiko Sugiyama and Yoshio Baba

Experiments were carried out to study the weld crack sensitivity, strength and resistance to stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg system containing 4~8% Zn, 0.6~3.0% Mg and a small amount of Cr or Zr when welded with three kinds of filler metals (Al-5%Zn-2%Mg-2%Si-0.1%Ti, 5056 and parent metal filler).

The findings are as follows:

- (1) Among the three, the welds made with 5056 filler alloy show the minimum crack sensitivity. Regardless of the filler metals, the weld cracks increase in inverse proportion to the decrease of Mg content in the parent metals, but are not influenced by Zn content in the above mentioned range. Welds of Al-Zn-Mg alloy in the range of higher content of Zn and Mg are apt to crack by a bending test.
- (2) All of the weldments can make almost the maximum recovery of strength in 90 days of the natural aging after welding. The recovery of strength of the weldments made with the filler metal of Al-Zn-Mg-Si-Ti alloy is, it is true, generally inferior but that of those made with the parent metal filler is most excellent of the three filler metals, except the parent metals containing 0.6%Mg. The maximum recovery of the tensile strength of welds to the parent metals is 85% for Al-4.5~6%Zn-1.2%Mg base alloy and 80% for Al-4.5~6%Zn-1.8%Mg base alloy, and then the tensile strength of the welds is 35~40 kg/mm<sup>2</sup>.
- (3) The resistance to stress corrosion cracking of the welds in the alloy containing both 0.17% Cr and 0.10% Zr is rather superior to that of 0.2% Cr alone. There is no fear to see any stress corrosion cracking occur in the alloy containing 4~4.5% Zn and 0.6~1.2%Mg, but otherwise in Al-5~6%Zn-1.2~1.8%Mg alloy even though containing both Cr and Zr, if under a severe condition. It seems that the resistance to the stress corrosion cracking of the welds is inferior to that of the parent metals. Therefore, more thorough investigation is greatly required.

### 1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金はすぐれた強度とかなりの耐食性を有するので、従来から多く使用してきたが、一般に溶接性が劣るために Al-Mg 系の非熱処理合金による溶接構造化が普及しているわりに、この種合金の溶接構造材としての利用は少ない。最近、歐州方面で Al-Zn-Mg 系合金が溶接後室温放置で著しく強度が回復するのに着目されて、車輌、橋梁など大型の構築物に利用され、かなり成功しているとの P.Brenner<sup>1)</sup> による報告があり、これを機会に溶接構造材として注目されるようになり、米国、カナダでも Reynolds X7002, Kaiser X7039, Alcan 74S などの合金として試作研究されている。従来の構造用 Al-Zn-Mg 系合金に関する研究としては、H. Hug<sup>2)</sup> の熱処理、時効に関する詳細な報告、その他溶接割れ感受性<sup>3), 4)</sup> および溶加材<sup>5), 6)</sup> などの研究報告がある。著者達は、Al-Zn-Mg 系合金の高力合金としての特性を失わずにしかも溶接性のすぐれた材料の開発を目的として、まず本研究では、亜鉛 4~8%，マグネシウム 0.6~3.0% および微量の Cr と Zr を含有した Al-Zn-Mg 系合金について、溶接割れ感受性、母材および溶接材の時効硬化性、強度回復ならびに耐応力腐食割れ性などを調査した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 料

99.5%純度の Al 地金に Zn 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 および 8.0% と Mg 0.6, 1.2, 1.8 および 3.0% を同時に添加し、さらに応力腐食割れ防止元素として、Cr 0.2% 添加したものならびに Cr 0.17% と Zr 0.10% を同時に添加した合金、計40種類の 3kg 板用鋳塊を作成した。Cr 0.17% と Zr 0.10% の添加はこの種合金鋳塊に発生する Cr 系巨大化合物を防止し、しかも耐応力腐食割れ性改良に著しい効果を有することが著者の 1 人の研究<sup>7)</sup> により確かめられている。各合金の成分および鋳造条件を Table 1 および Table 2 に示した。鋳塊表面を皮剥き後、420°C で 6mm まで熱間圧延を行い、焼鈍後冷間圧延により 2mm 厚板に製作した。溶接に用いる溶加材としては、一般的な 5056 合金および溶接割れを防止するために Si を添加した Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金<sup>5)</sup> の直径 3mm の線および各合金板から切出した断面 2×2.5mm の共金条を使用した。5056 および Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金の化学成分を Table 3 に示した。

#### 2.2 热 処 理

代表的に Al-4.5%Zn-1.2%Mg および Al-6.0%Zn-1.8%

Table 1 Chemical composition of test specimens.

Number of samples	Chemical composition, %									
	Zn	Mg	Cr	Zr	Fe	Si	Cu	Mn	Ti	
1	4.15	0.55	0.19	—	0.29	0.13	0.02	0.01	0.01	
2	4.52	0.56	0.20	—	0.30	0.14	0.02	0.01	0.01	
3	5.16	0.59	0.21	—	0.27	0.13	0.02	0.02	0.01	
4	6.21	0.57	0.19	—	0.30	0.15	0.03	0.02	0.01	
5	8.22	0.55	0.20	—	0.29	0.15	0.03	0.02	0.01	
6	4.03	1.19	0.19	—	0.28	0.13	0.01	0.01	0.01	
7	4.51	1.21	0.20	—	0.29	0.12	0.01	0.01	0.01	
8	5.29	1.20	0.20	—	0.30	0.14	0.02	0.01	0.01	
9	6.10	1.19	0.20	—	0.29	0.14	0.02	0.01	0.01	
10	8.12	1.19	0.19	—	0.29	0.14	0.02	0.01	0.01	
11	4.14	1.78	0.21	—	0.28	0.12	0.02	0.01	0.01	
12	4.52	1.81	0.20	—	0.29	0.12	0.02	0.01	0.01	
13	5.28	1.79	0.20	—	0.29	0.13	0.02	0.02	0.01	
14	6.21	1.81	0.20	—	0.29	0.15	0.03	0.02	0.01	
15	8.45	1.82	0.12	—	0.29	0.15	0.02	0.02	0.01	
16	4.25	3.08	0.20	—	0.28	0.14	0.01	0.01	0.01	
17	4.60	3.08	0.20	—	0.28	0.14	0.02	0.02	0.01	
18	5.25	3.04	0.19	—	0.30	0.14	0.02	0.01	0.01	
19	5.93	2.94	0.20	—	0.29	0.16	0.02	0.02	0.01	
20	8.44	3.09	0.21	—	0.29	0.15	0.02	0.01	0.01	
21	4.02	0.55	0.15	0.11	0.27	0.13	0.02	0.01	0.01	
22	4.48	0.59	0.16	0.11	0.28	0.14	0.02	0.01	0.01	
23	5.00	0.55	0.16	0.09	0.29	0.13	0.03	0.01	0.01	
24	6.09	0.56	0.15	0.11	0.29	0.15	0.03	0.01	0.01	
25	7.88	0.62	0.17	0.10	0.30	0.15	0.03	0.01	0.01	
26	4.15	1.29	0.15	0.11	0.30	0.13	0.02	0.01	0.01	
27	4.45	1.27	0.16	0.11	0.30	0.13	0.02	0.01	0.01	
28	4.94	1.19	0.17	0.11	0.29	0.13	0.02	0.01	0.01	
29	6.24	1.27	0.16	0.10	0.29	0.14	0.02	0.01	0.01	
30	8.14	1.26	0.17	0.10	0.29	0.14	0.02	0.01	0.01	
31	4.15	1.86	0.17	0.11	0.28	0.12	0.01	0.01	0.01	
32	4.57	1.90	0.16	0.11	0.29	0.12	0.02	0.01	0.01	
33	5.03	1.83	0.15	0.11	0.29	0.13	0.02	0.02	0.01	
34	6.00	1.90	0.17	0.11	0.28	0.15	0.02	0.02	0.01	
35	7.94	1.90	0.17	0.10	0.30	0.15	0.02	0.02	0.01	
36	4.18	3.08	0.18	0.10	0.28	0.13	0.02	0.01	0.01	
37	4.53	2.94	0.16	0.11	0.28	0.15	0.02	0.01	0.01	
38	5.09	3.12	0.16	0.11	0.29	0.14	0.03	0.01	0.01	
39	5.92	3.14	0.17	0.10	0.30	0.16	0.02	0.02	0.01	
40	8.30	3.12	0.18	0.11	0.29	0.15	0.03	0.02	0.01	

Table 2 Melting and casting conditions of ingots.

Melting temperature, °C	Chlorination temperature, °C	Casting temperature, °C	Dimension of mold, mm	Temperature of mold, °C
760	730	720	30×180×180	100

Table 3 Chemical composition of filler metals.

Alloys	Chemical composition, %								
	Zn	Mg	Cr	Zr	Fe	Si	Cu	Mn	Ti
Al-Zn-Mg-Si-Ti	5.23	2.06	0.01	—	0.29	2.09	0.03	0.02	0.12
5056	0.03	5.00	0.10	—	0.22	0.13	0.04	0.11	0.01

%Mg 系合金について、時効過程を調査し、溶接母材の熱処理としては、すべて硝石炉中で 465°C × 3hr の溶体化処理後 7 日間常温に放置し、しかる後空気炉中で 120°C × 48hr の焼戻しを行った。溶接後の熱処理には、30, 90 および 180 日間の常温時効あるいは溶接直後および 7 日間常温時効後 120°C × 24hr の焼戻し処理を行った。

### 2・3 溶接

2mm 厚板の突合せ溶接は、全材質について各 4 組を TIG で行ない、溶加材は共金を含めて上記の 3 種類で、溶接条件は、溶接電流 150A, ルート間隔 0~1mm, アルゴン流量 10l/min, 溶接速度 12~16cm/min である。溶接後、溶接割れ長さおよび X 線透過による欠陥の有無を調査した。X 線透過試験においては、溶接長手方向に中心および両端各 50mm の 3ヶ所について気泡の発生程度を JIS Z2341 に準じて判定し、その平均値を求めた。成形後、溶接部の曲げ試験（曲げ半径 6.25t, 12.5t）ならびに機械的性質、応力腐食割れ性を調査した。また、これらと併行して、Fig. 1 に示した試験片を用いて fish-bone 割れ試験<sup>4)</sup>により溶接部の割れの発生程度と母材および溶加材成分との関係を調べた。

### 2・4 腐食試験

溶接後曲げ半径 12.5t で曲げた試料を 3% 食塩水中に浸漬し、100 日間の応力腐食試験を行った。一部の試料については耐力の 75% の引張応力をかけて腐食試験を行った。なお一般腐食試験としては 50°C の水道水中で 3 日間および住友軽金属構内で 1 ケ年間の大気腐食試験を行った。

## 3. 実験結果

### 3・1 母材の機械的性質

Fig. 2 は Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金の時効硬化曲線である。Cr 0.2% および Cr 0.17% と Zr 0.10% を含有した合金とともに、465°C から水冷後直ちに 120°C で高溫時効したものよりも、水冷後 7 日間常温に放置し、しかる後高温時効した方が強度がすぐれている。Fig. 3 は Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の時効硬化曲線である。この場合、常温放置の影響（いわゆる split aging の効果）は認められない。120°C では 48~96hr の時効でほぼ最高の強度に近づいたものと思われる。Fig. 4 は Al-4.5%Zn-1.2%Mg および Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の硬度測定による 120°C の時効硬化曲線である。前者は明らかに split aging の効果が認められるが、後者は時効時間が 48hr 以上になるとこの効果が認められなくなる。Fig. 5 は Zn および Mg 含有量の異なる 40 種類の合金板を

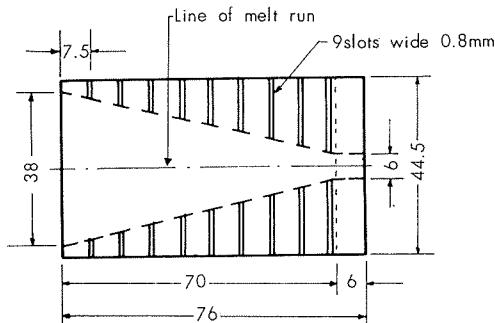


Fig. 1 Dimension of test piece for fish-bone crack tests in Al-Zn-Mg alloy sheet (2mm thickness).

465°C で溶体化処理後 120°C で 48hr 高温時効を行った場合の引張試験結果である。Cr 0.2% および Cr 0.17% と Zr 0.10% を含有した各種合金間にほとんど機械的性質の差は認められない。

### 3・2 溶接割れ感受性

Fig. 6 は各種合金板各 4 組を 3 種類の溶加材で溶接したさいの肉眼的割れ発生状態とその平均長さを測定した結果である。割れはいずれも溶接金属内の縦割れで、溶加材に Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金および 5056 合金を使用したものは高 (Zn+Mg) 域に割れが発生している。一方共金で溶接したものは前二者の溶加材に比して割れ発生の傾向が大きく、Mg 0.6% 含有のすべての合金および Zn 8.0% 含有のすべての合金に割れが発生している。溶接割れに対する Zr の影響はほとんど認められない。Fig. 7 は X 線透過による溶接部の気泡の発生状態の調査結果である。結果は JIS (Japanese Industrial Standard 日本工業規格) による判定基準を採用している。これによると全般に Zr を添加した方が気泡がやや少ないとある。Fig. 8 は溶接材を常温で 3 日間放置後に曲げ試験した結果である。いずれも高 Zn, 高 Mg 域で顕著な割れ発生傾向が認められる。Fig. 9 は、fish-bone 割れ試験による各種溶接材の割れ程度を比較した結果である。これによると割れはほとんどが溶接金属内の縦割れであって溶加材 3 種類のうちではいずれの母材に対しても 5056 を使用した場合にもっとも割れの発生が少なく、またいずれの溶加材を用いても Mg 含有量の多いほど割れの発生は少くなる傾向がある。ただ母材に Zr を含有したものは Mg 3.0% で溶接金属に非常に近接した熱影響部に割れ（edge crack<sup>1)</sup>）傾向が強い。Zn の含有量は 4~8% 間では母材中の Zr の有無にかかわらず割れに対してほとんど影響しない。

### 3・3 溶接後の機械的性質

Fig. 10, Fig. 11 および Fig. 12 は溶加材に Al-Zn-

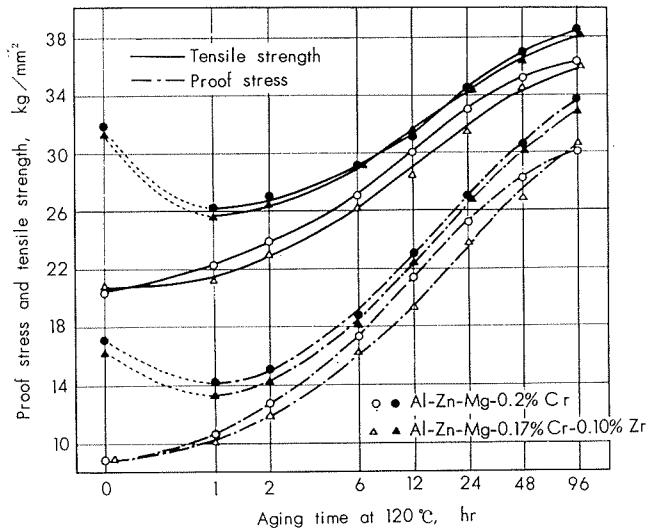


Fig. 2 Aging curves for Al-4.5%Zn-1.2%Mg alloys, solution-treated at 465°C, water quenched and then immediately ( $\circ, \triangle$ ) or after exposure for 7 days at room temperature ( $\bullet, \blacktriangle$ ).

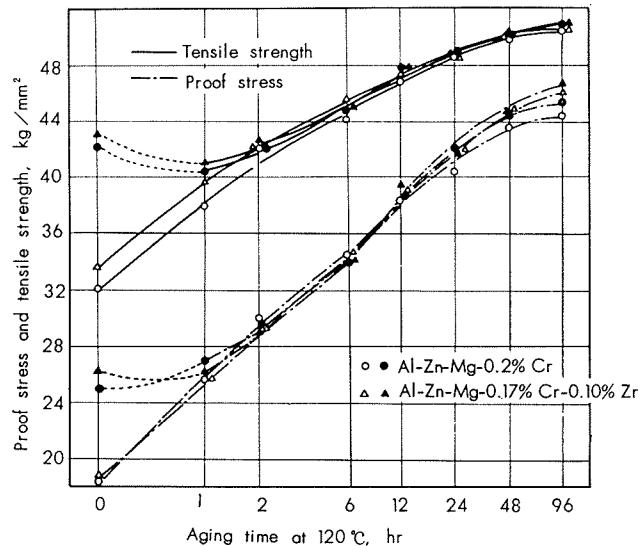


Fig. 3 Aging curves for Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloys, solution-treated at 465°C, water quenched and then immediately ( $\circ, \triangle$ ) or after exposure for 7 days at room temperature ( $\bullet, \blacktriangle$ ).

Mg-Si-Ti 合金、共金および 5056 合金を用いて溶接した Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金と Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の溶接後の時効と機械的性質の関係である。いずれの材料も溶接後90日間の常温時効で引張強さの回復はほぼ最高の域に達するが、溶接材により回復速度に若干の差がみられる。溶接後 120°C の高温時効を行ったものは、常温時効のままのものに比べて総体的に強度が劣っているが、溶接材に共金および 5056 合金を使用した Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の耐力のみ著しい回復を示している。溶接による伸びの低下は顕著であり、溶接後の常温時効および高温時効によてもほとんど回復しない。3種の溶接材では Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金使用のさいの低下がもっとも大き

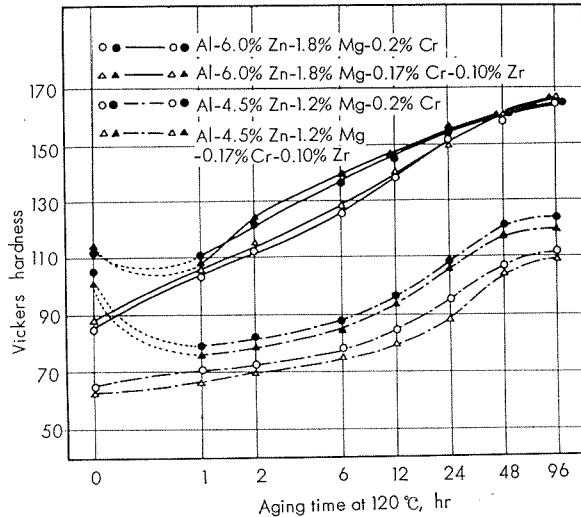


Fig. 4 Hardness aging curves for Al-4.5%Zn-1.2%Mg and Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloys, solution-treated at 465°C, water quenched and then immediately ( $\circ, \triangle$ ) or after exposure for 7 days at room temperature ( $\bullet, \blacktriangle$ ).

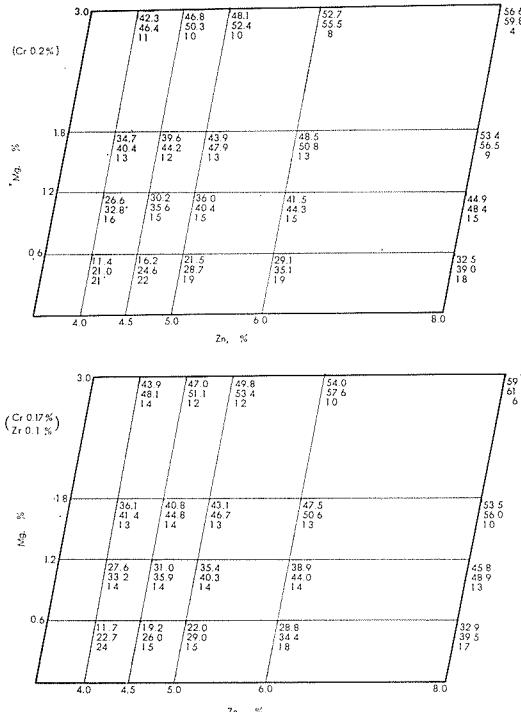


Fig. 5 Effects of zinc and magnesium contents on the tensile properties of the Al-Zn-Mg alloys containing 0.2% Cr or 0.17% Cr, 0.10% Zr, precipitated at 120°C for 48 hours after solution heat treatment at 465°C.

Upper figure: Proof stress, kg/mm<sup>2</sup>  
Middle figure: Tensile strength, kg/mm<sup>2</sup>  
Lower figure: Elongation, %

い。Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金よりも Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の方が伸びの低下が大きいが、例外として共金で溶接した Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金のみ、溶接後90日および180日の常温時効でかなりの回復を示している。Fig. 13 および Fig. 14 は Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金および Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の溶接部のピッカース硬さ測定結果である。溶接熱影響部についてはいずれ

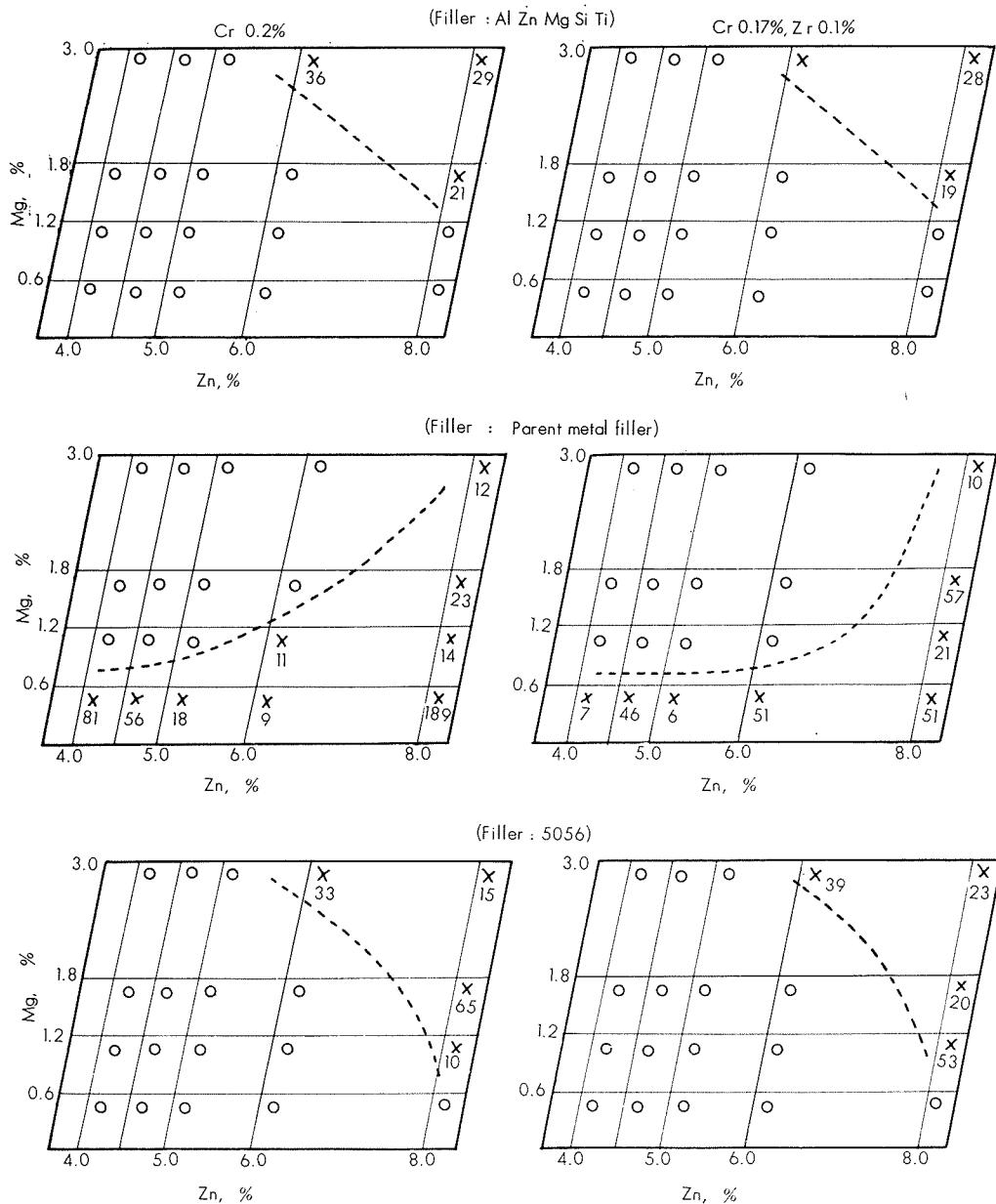


Fig. 6 Weld crack and its average length (mm) of welds in Al-Zn-Mg alloy welded with various filler metals.

の溶加材使用の場合も中心両側各 25mm 程度である。Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金は 90~180 日の常温時効で溶接部の硬さは、ほぼ元の母材の硬さにまで回復しているが、120°C の高温時効による回復率は低い。一方 Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の高温時効による回復はよく、特に溶加材は 5056 合金を使用した場合溶接金属を除いて特に高い回復率を示している。溶加材に共金を使用したものは、溶接部全般にわたって硬さのバラツキは少なく、いずれの場合も 180 日の常温時効では元の母材の硬さにまで回復しているが、Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金は Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金に比して若干回復率が劣っている。なお溶接部の硬さの分布ならびに回復状況は Cr 0.2% のみおよび Cr 0.17% と Zr 0.10% を含有したものとの間には差が認められない。Fig. 15~Fig. 18 は母材引張強さに対する溶接材引張強さの最高の回復率と Zn, Mg 含有量および溶加材

の関係である。Mg 含有量 0.6% 材 (Fig. 15) では Zn 6% までは Zn 含有量が増加するにつれ急激に回復率が減少するが、溶加材に Al-Zn-Mg-Si-Ti および 5056 合金を使用した Zn 4~4.5% 含有試料は約 100% 以上の回復率を示している。Mg 含有量 1.2% 材 (Fig. 16) および Mg 含有量 1.8% 材 (Fig. 17) は溶加材に共金を使用した場合の回復率が最も高く、Zn 6% 以下では 85~80% の回復率を示している。溶加材に 5056 合金を使用した場合の回復率は共金使用の場合より低く、溶加材に Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金使用の場合の低下はさらに大きい。これら回復率の差は Zn 含有量が 6% 以上で著しく現われている。Mg 含有量 3.0% 材 (Fig. 18) の強度回復率はいずれも 80% 以下であり、Zn 8% 含有試料の低下が特に顕著である。Mg 3.0% 含有試料では Cr 0.2% 添加のみのものよりも Cr 0.17% と Zr 0.10% を添加した方が若干回復率のすぐれ

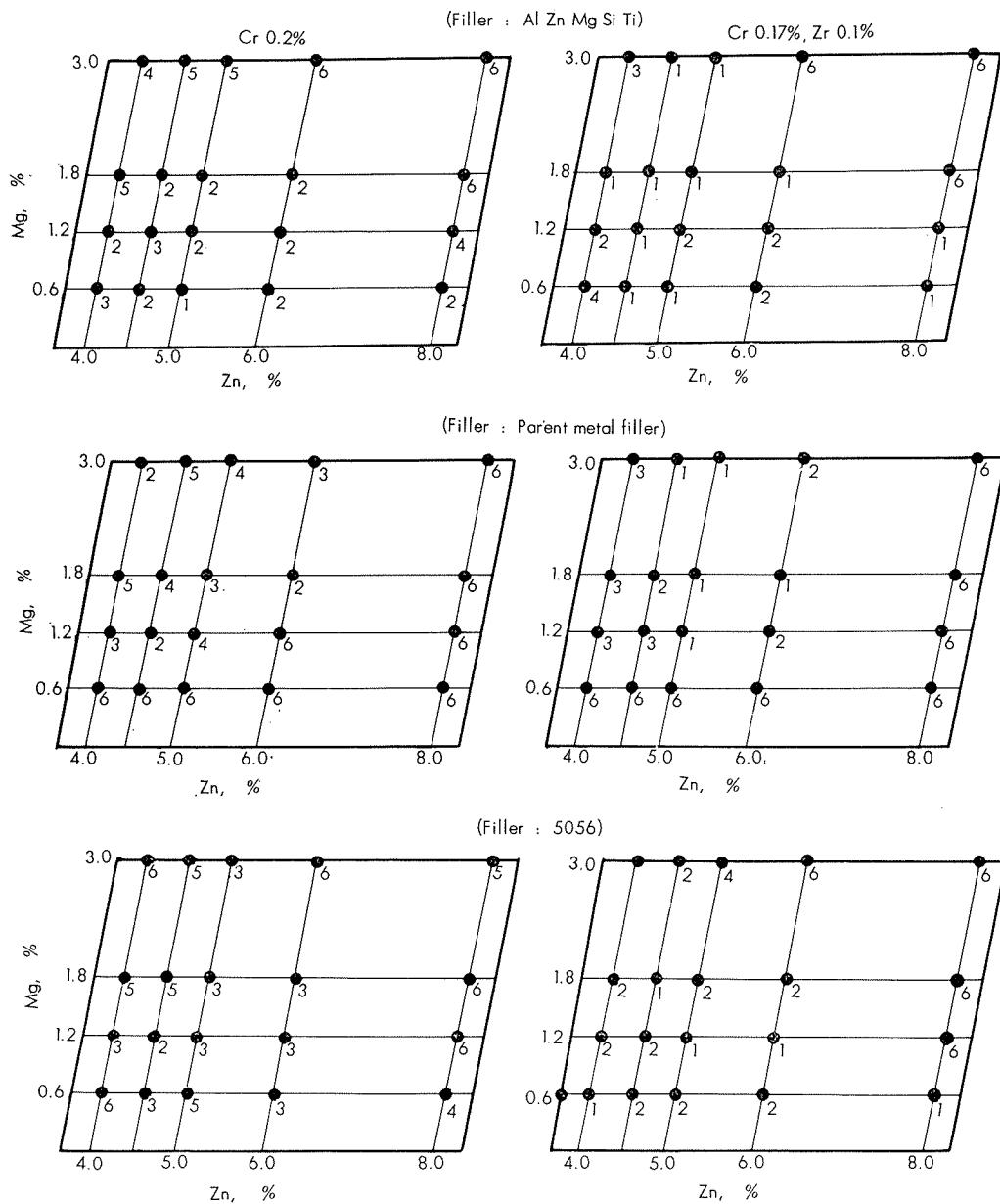


Fig. 7 Porosities in Al-Zn-Mg alloy welds made with various filler metals by X-ray inspection. The figures are shown in a grade of JIS (Japanese Industrial Standard).

Grade of JIS	1	2	3	4	5	6
Number of defects in $10 \times 50\text{mm}$	0	<2	<4	<8	<12	>12

た傾向を示している。Fig. 19 には Mg 1.2% 含有した Al-Zn-Mg 系合金の母材、共金溶接の直後および最高強度を示した。溶接後の最高引張強さは Zn 4.5% で約  $30\text{kg/mm}^2$ 、Zn 5.0% で約  $35\text{kg/mm}^2$  である。Fig. 20 には Mg 1.8% 含有した Al-Zn-Mg 系合金の母材、共金溶接の直後および最高強度を示した。溶接後の最高引張強さは Zn 4.5% で約  $37\text{kg/mm}^2$ 、Zn 5.0% で約  $40\text{kg/mm}^2$  である。

#### 3・4 耐食性

Fig. 21～Fig. 23 は溶加材に Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金、共金および 5056 合金を使用して溶接した各種合金溶接材の曲げによる応力腐食試験結果(100日間)である。Cr 0.2% のみ添加したものは  $\text{Zn} + \text{Mg} < 6\%$  の範囲内では応力腐食割れは認められない。例外として 5056 合金溶加材で溶接した Al-4.0%Zn-1.8%Mg 合金に一部応力腐食割れが認め

られたが、これは後述のごとく、溶加材による溶接部の Mg 含有量の著しい増大によるものと考えられる。Cr 0.17% と Zr 0.10% を添加した合金は Cr のみを 0.2% 添加した合金に比して若干耐応力腐食割れ性のすぐれている傾向を有しており、溶加材のいかんにかかわらず  $\text{Zn} + \text{Mg} < 6\%$  の範囲および Al-6.0%Zn-0.6%Mg 合金では応力腐食割れは認められない。Photo. 1 および Photo. 2 は Al-4.5%Zn-1.2%Mg 系合金および Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の工場地帯における大気腐食試験後の外観状況である。12ヶ月後の最大ピット深さは無添加材は 0.04～0.06mm、Cr 添加材は 0.02～0.04mm、Cr と Zr 添加材は 0.02～0.03mm で Al-6.0%Zn-1.8%Mg 系合金の方が少し深い傾向にあるが、いずれも強度の低下は認められない。また焼入焼戻し処理(T6) および焼鈍処理(O) による腐食程

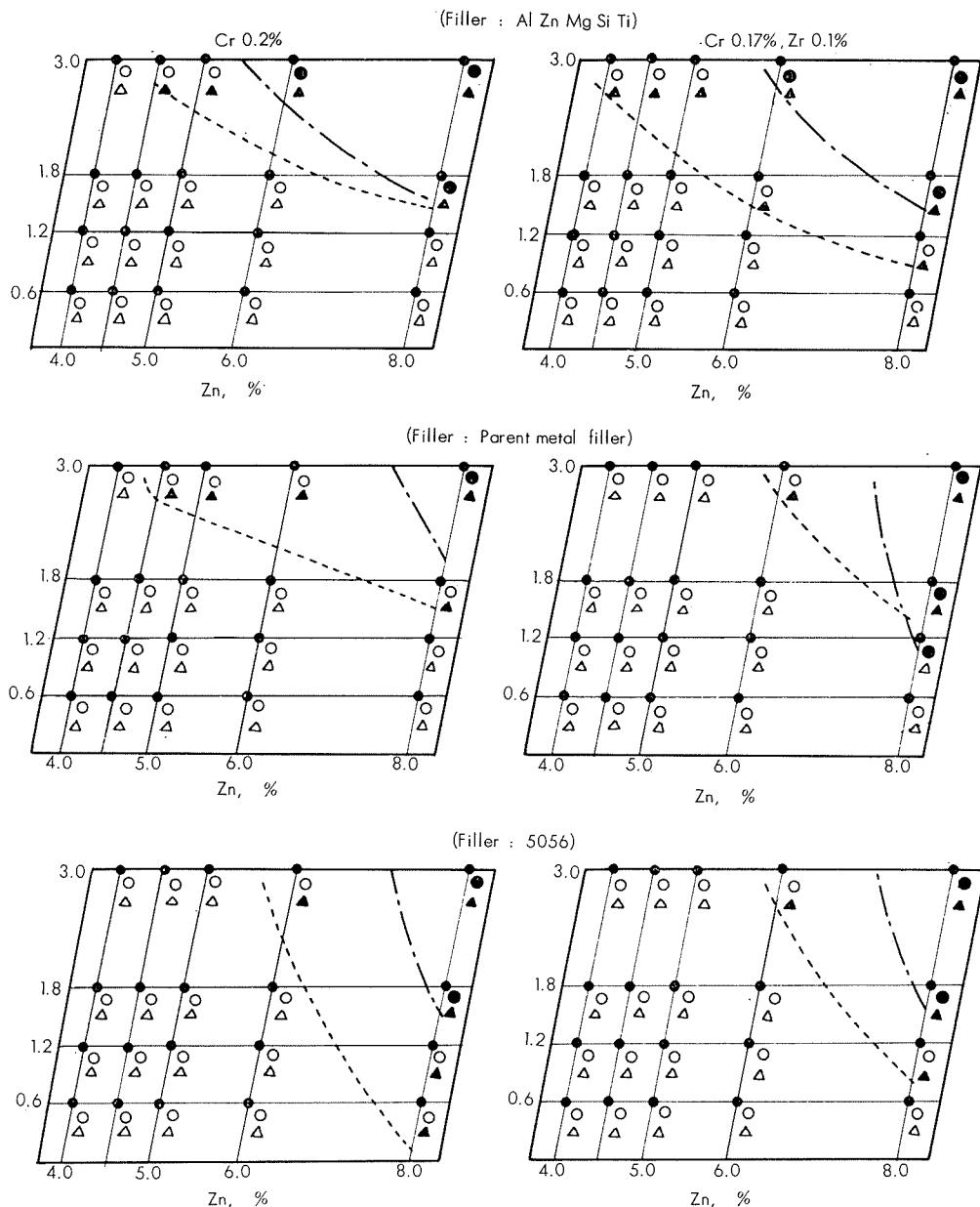


Fig. 8 Bending test of welds in Al-Zn-Mg alloy welded with various filler metals.

(○ (no crack) ● (crack): Bending radius  $r=12.5t$ ,  $180^\circ$ (△ (no crack) ▲ (crack): Bending radius  $r=6.25t$ ,  $180^\circ$ )

度の差ははっきりと認められないが、一方 Photo. 3 に示した  $50^\circ\text{C}$  水道水中における簡易腐食試験の結果では溶接金属よりもむしろ熱影響部の腐食が著しい傾向が認められる。いずれにしても本系合金の一般的な耐食性は 6061 程度と考えられ、Cr と Zr の微量添加によりかなり改善される。Photo. 4 および Photo. 5 は Al-6.0%Zn-1.8%Mg 合金の共金溶加材による溶接部の肉眼組織および顕微鏡組織である。Cr 0.17% と Zr 0.10% の添加材は Cr 0.2% の添加材に比して肉眼組織は微細であるが顕微鏡組織はこの両者にほとんど差は認められない。Photo. 6 は Al-6.0%Zn-1.8%Mg-0.2%Cr 合金の応力腐食割れ部の組織である。割れは溶接金属に近接した熱影響部に結晶粒界に沿って発生進行している。

#### 4. 考 察

溶接割れ感受性については、W. Patterson および S. Engler の Al-Zn-Mg 3 元合金の熱間割れに関する輪状金型試験<sup>3)</sup>があり、これによると Zn 7% 前後、Mg 0.5~1% 含有量の範囲で最も割れ傾向が大きく、Zn の減少、Mg の増加に従って割れ傾向が小さくなっている。われわれの溶接試験結果でも溶加材に共金を使用した場合、Mg 0.6% および Zn 8.0% のものにのみ割れが発生しており、かなり類似した結果を示している。溶加材に Al-Zn-Mg-Si-Ti および 5056 合金を使用した場合は Table 4 に示したごとく、溶接部の Zn および Mg 含有量が母体のそれと異なり従って溶接割れの傾向も共金の場合と全然異なっている。しかし fish-bone 割れ試験では共金以外の溶加材を用いた場合もやはり Mg 含有量増加に従って割れ発

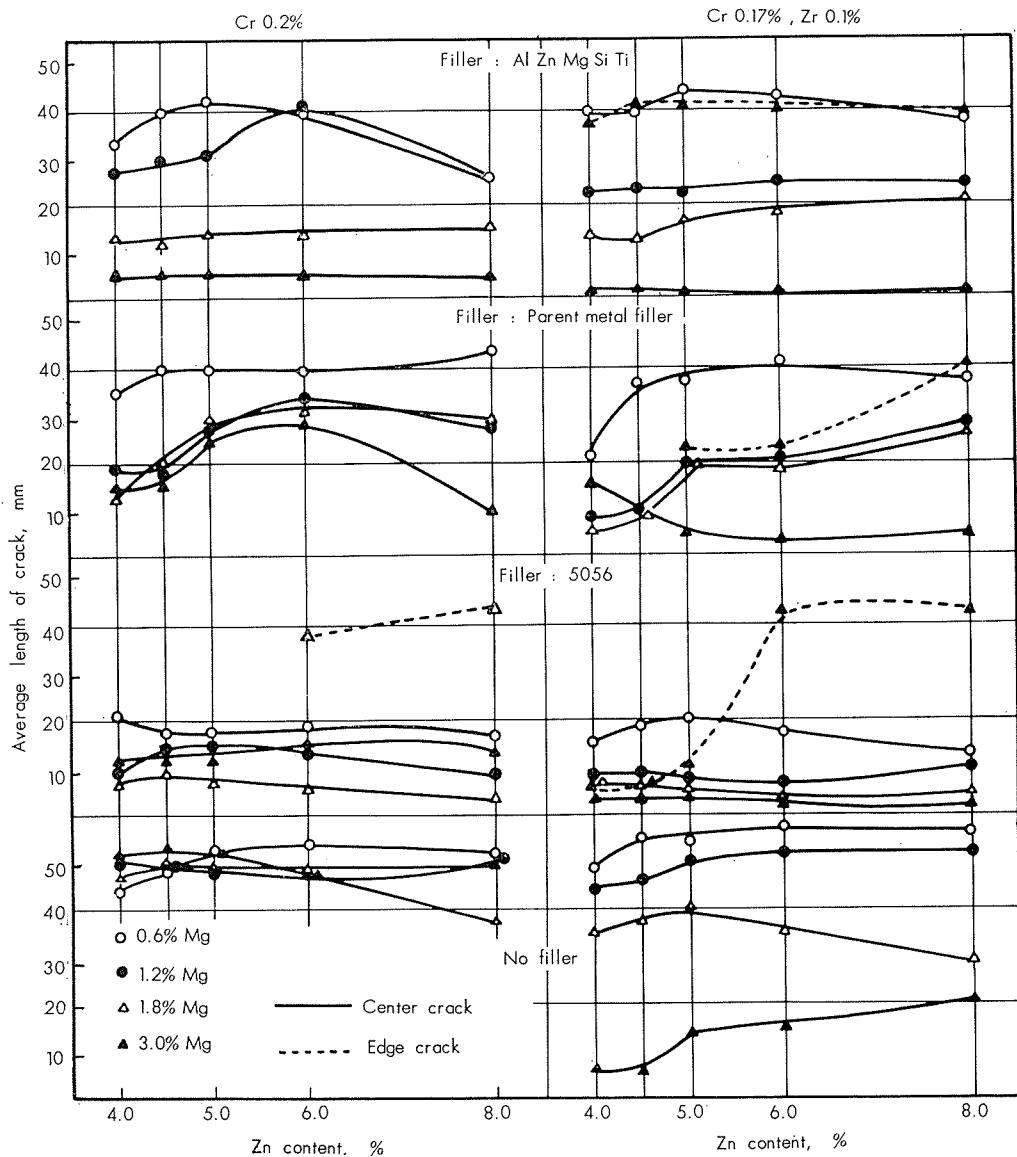


Fig. 9 Results of the fish-bone crack tests.

生の傾向が少なく現われており、結局、溶接割れ感受性の面からは Mg 1% 以下では好ましくない。一方 Mg 3% 以上では溶接部の曲げ性および耐応力腐食割れ性の点から好ましくないと思われる。次に耐応力腐食割れ性を改良するために添加する Cr などは焼入性を悪くする (Cr, Mg などを含有した Al-Zn-Mg 系合金は溶体化処理後の焼入速度が遅い場合、時効硬化能力が減退する) といわれております<sup>8)</sup>、従ってこれが溶接後の強度回復に影響することが考えられる。たとえば Al-4.5%Zn-1.2%Mg 合金は 465°C 水焼入後 120°C で 48hr 焼戻しすれば耐力 30.0kg/mm<sup>2</sup>、引張強さ 35.3kg/mm<sup>2</sup> であるが、30 分間かけて 150°C まで炉冷し、その後水冷、そして直ちに焼戻し処理したものは耐力 26.6kg/mm<sup>2</sup>、引張強さ 33.5kg/mm<sup>2</sup> の強度を有する。すなわち 465°C 水焼入材に比して耐力、引張強さはそれぞれ 89%, 95% を示している。一方これに Cr 0.2% を添加したものは上記 30 分間炉冷材は耐力 22.8kg/mm<sup>2</sup>

(75%)、引張強さ 30.5kg/mm<sup>2</sup>(86%) と水焼入材に比して一層強度低下が著しくなる。また Fig. 24 は 16φ×100mm 試片のジョミニーテストによる Al-4.5%Zn-1.2%Mg, Al-6.0%Zn-1.2%Mg および Al-6.0%Zn-1.8%Mg 合金の焼入性に対する Cr および Zr 添加の影響である。Cr 0.2% および Cr 0.17% と Zr 0.10% の添加が Zn および Mg 含有量に応じて Al-Zn-Mg 系合金の焼入性に悪影響を与える、これがまた溶接部の強度および硬さの回復低下率に対してある程度比例的関係を有しており、明らかに溶接強度低下の一因をなしていることが考えられるので、さらに焼入性をあまり阻害することなく耐応力腐食割れ性を改善する添加元素の開発が望まれる。最後に溶接材の耐応力腐食割れ性に関しては、先に示したごとく、Cr 0.17% と Zr 0.10% の添加材でも Al-6.0%Zn-1.8%Mg 合金溶接部は、いずれの溶加材を使用した場合も応力腐食割れを示したが、追加試験として行った耐力の 75% の引張

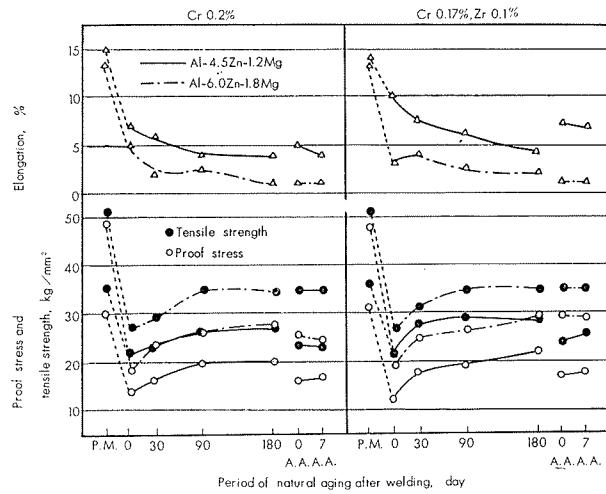


Fig. 10 Effect of aging on the tensile properties of welds in Al-4.5Zn-1.2Mg and Al-6.0 Zn-1.8 Mg alloy welded with Al-Zn-Mg-Si-Ti filler alloy.  
P.M.: Parent metal. A.A.: Artificial aging at 120°C for 24 hr after natural aging.

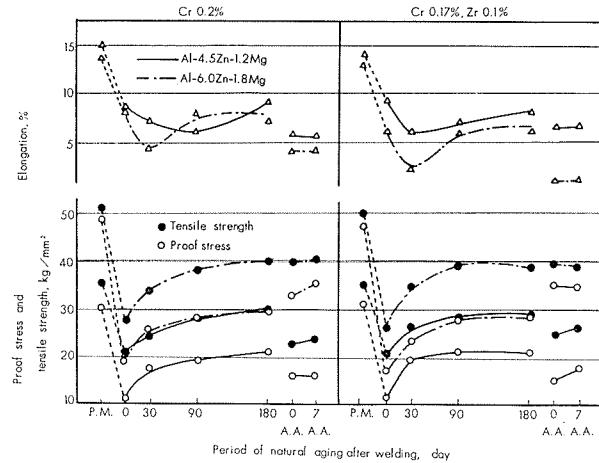


Fig. 11 Effect of aging on the tensile properties of welds in Al-4.5Zn-1.2Mg and Al-6.0Zn-1.8Mg alloys welded with parent metal filler.  
P.M.: Parent metal. A.A.: Artificial aging at 120°C for 24 hr after natural aging.

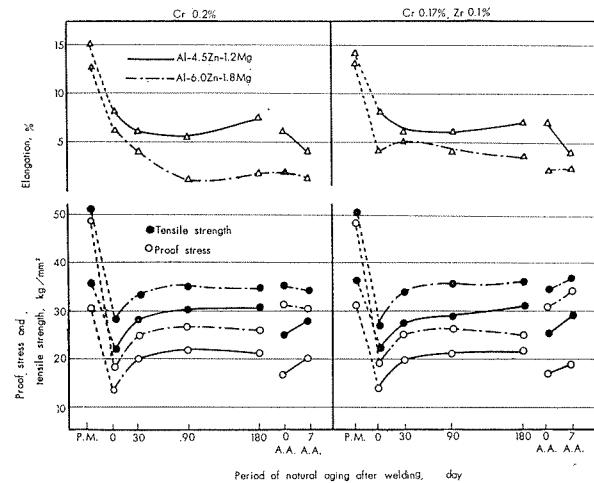


Fig. 12 Effect of aging on the tensile properties of welds in Al-4.5Zn-1.2Mg and Al-6.0Zn-1.8Mg alloys welded with 5056 filler alloy.  
P.M.: Parent metal. A.A.: Artificial aging at 120°C for 24 hr after natural aging.

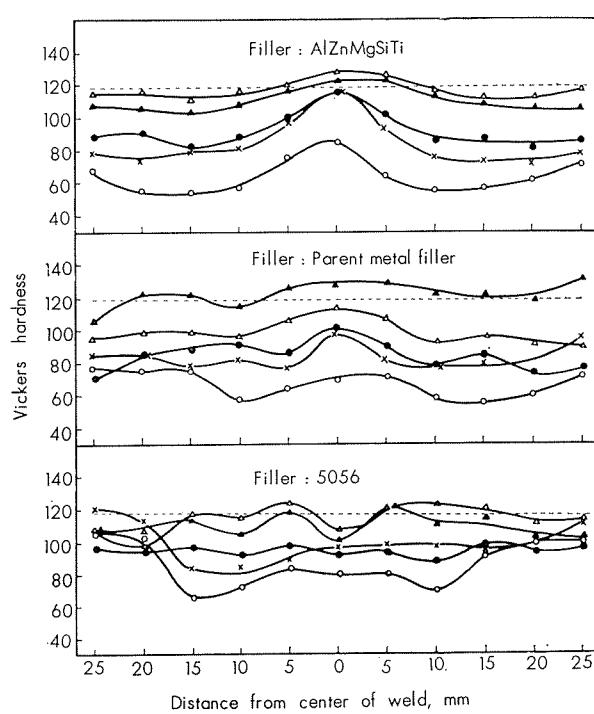


Fig. 13 Distribution of hardness for welds in Al-4.5Zn-1.2Mg-Cr alloy.  
 ○ As-welded  
 ● 30 days after welding  
 △ 90 days after welding  
 ▲ 180 days after welding  
 ✕ Artificial aging at 120°C for 24 hr after welding  
 - - - Parent metal

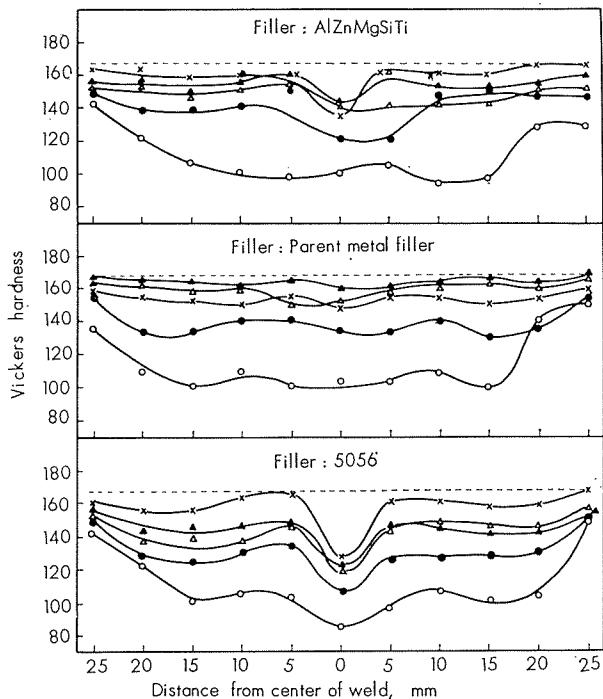
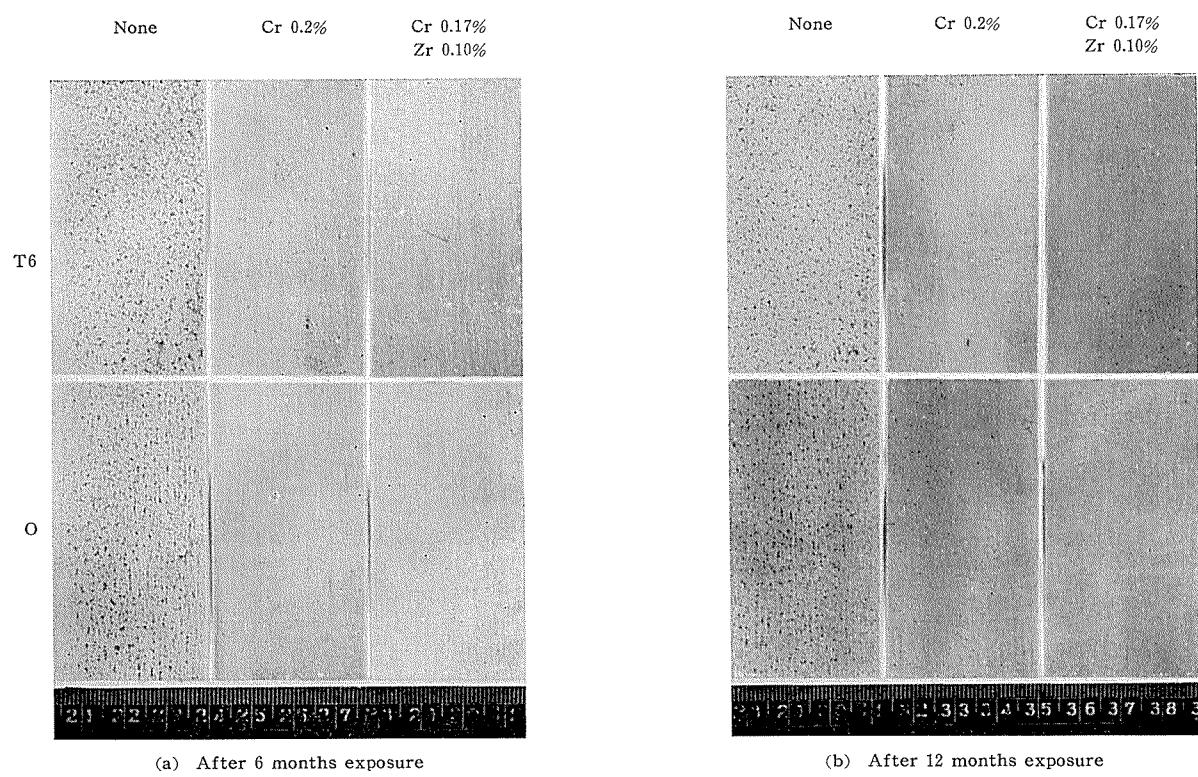
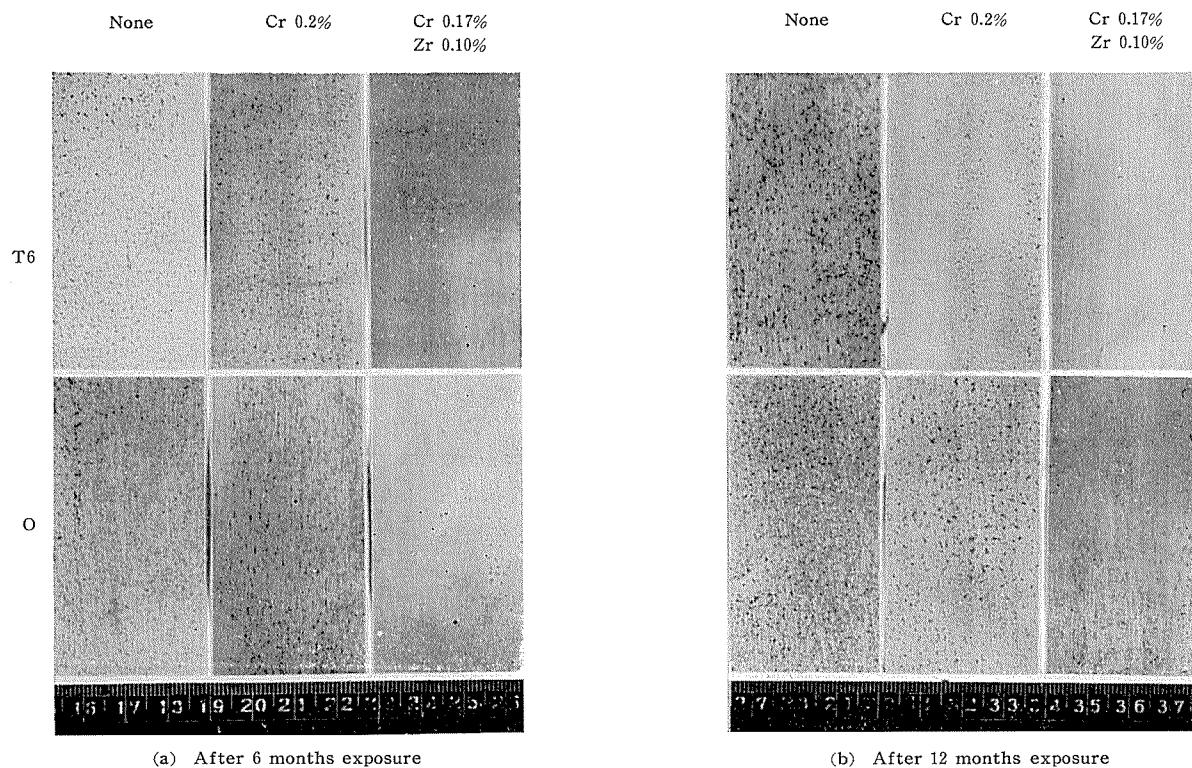


Fig. 14 Distribution of hardness for welds in Al-6.0Zn-1.8Mg-Cr-Zr alloy.  
 ○ As-welded  
 ● 30 days after welding  
 △ 90 days after welding  
 ▲ 180 days after welding  
 ✕ Artificial aging at 120°C for 24 hr after welding  
 - - - Parent metal



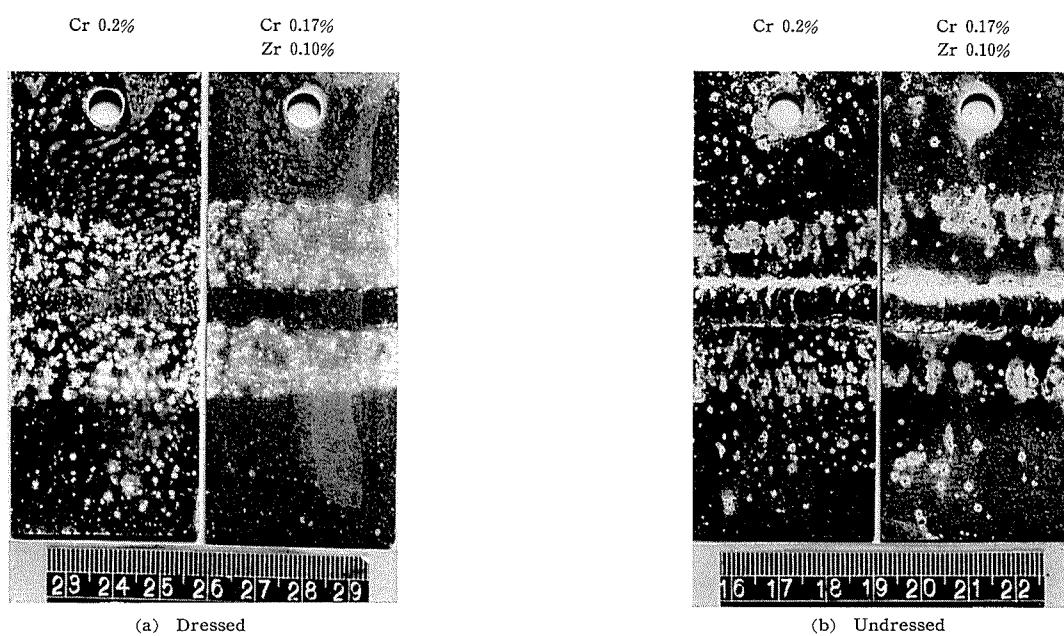
**Photo. 1** General appearance of Al-4.5%Zn-1.2%Mg alloy after exposure at an industrial region.



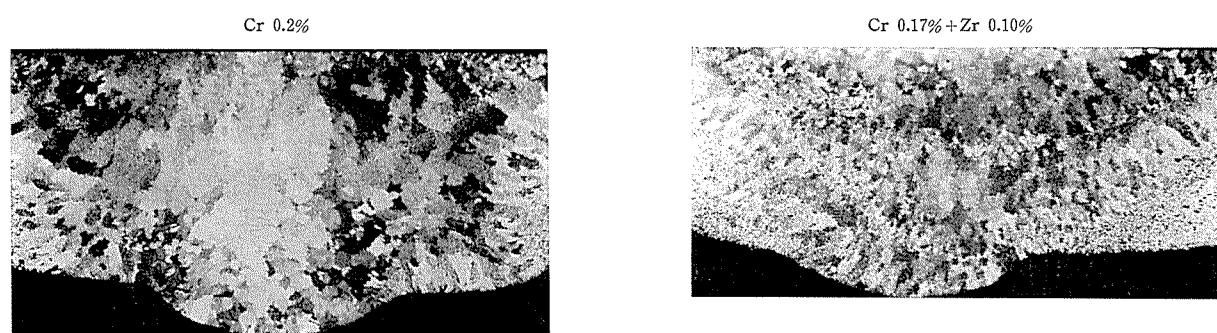
**Photo. 2** General appearance of Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloy after exposure at an industrial region.

応力をかけた応力腐食試験でも割れを生じた。一方母材自体は引張応力腐食試験結果では割れを生じなかった。このように溶接部の耐応力腐食割れ性が母材に比して劣る理由については、Table 4 にも示したように合金元素の偏析、

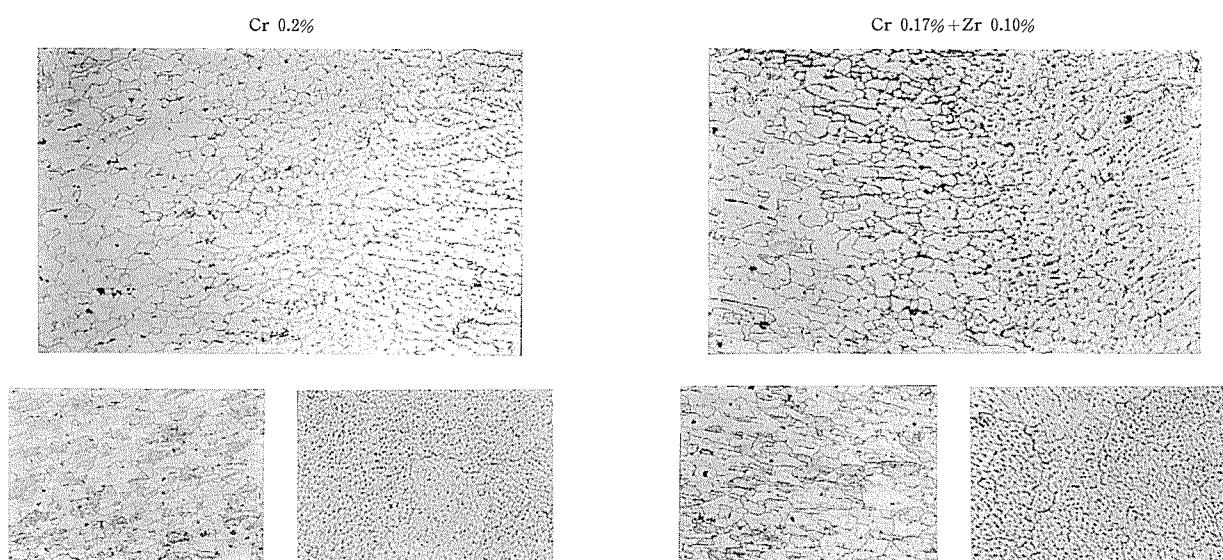
Cr, Zr などの添加元素の偏析あるいは組織の不均一など材料の不均一性というものが大きな要因をなしているものと思われる。



**Photo. 3** General corrosion of welds in Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloy welded with parent metal filler.  
Dipped into 50°C tap water for 3 days.



**Photo. 4** Macrostructures of welds in Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloy welded with parent metal filler. ( $\times 20$ )



**Photo. 5** Microstructures of weld in Al-6.0%Zn-1.8%Mg alloy welded with parent metal filler. ( $\times 100$ )

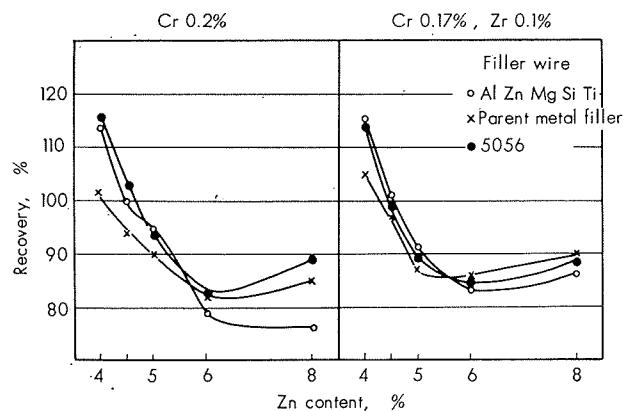


Fig. 15 Maximum recovery of the tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 0.6% magnesium.

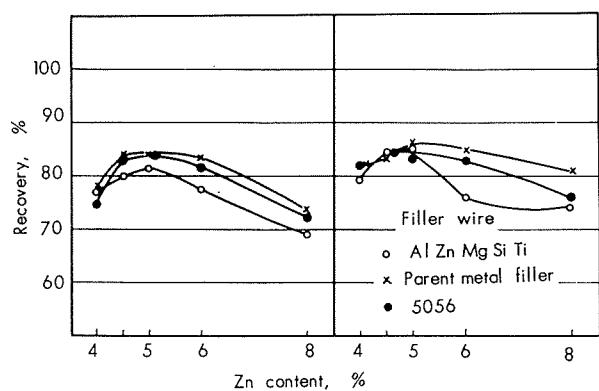


Fig. 16 Maximum recovery of the tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 1.2% magnesium.

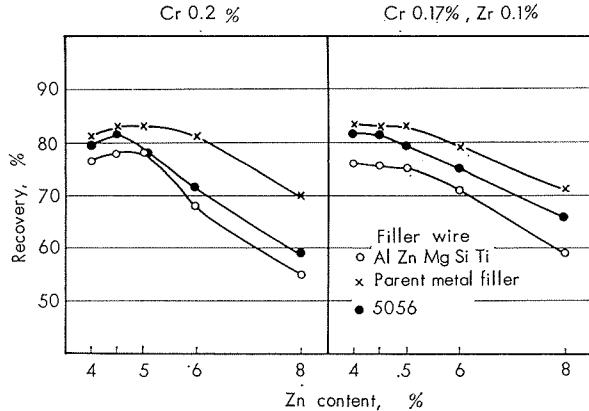


Fig. 17 Maximum recovery of the tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 1.8% magnesium.

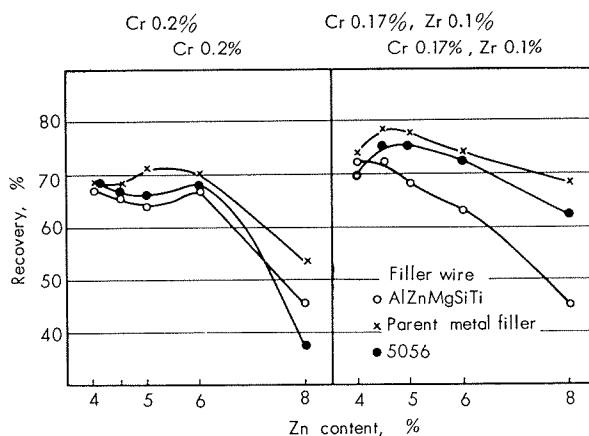


Fig. 18 Maximum recovery of the tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 3.0% magnesium.

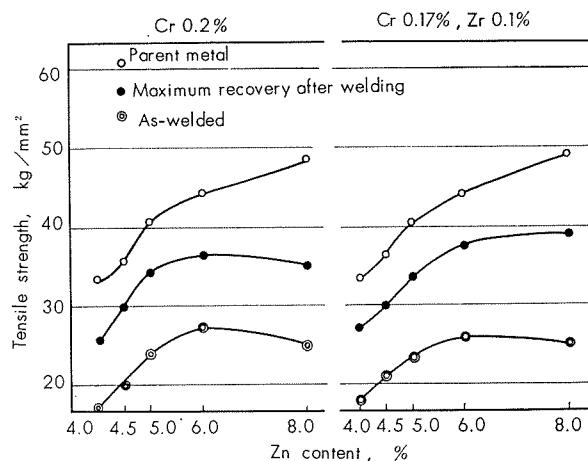


Fig. 19 Tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 1.2% magnesium. Welded with parent metal filler.

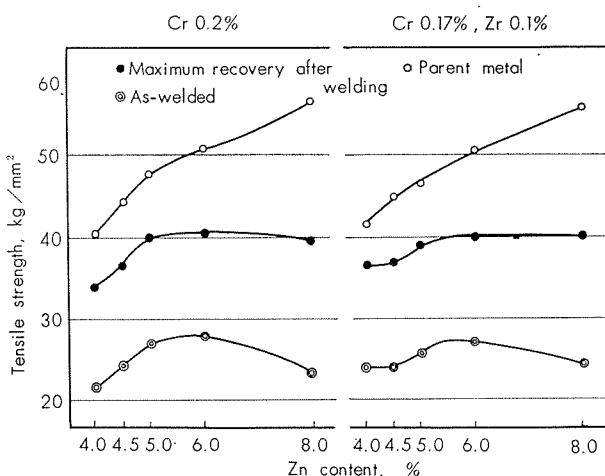
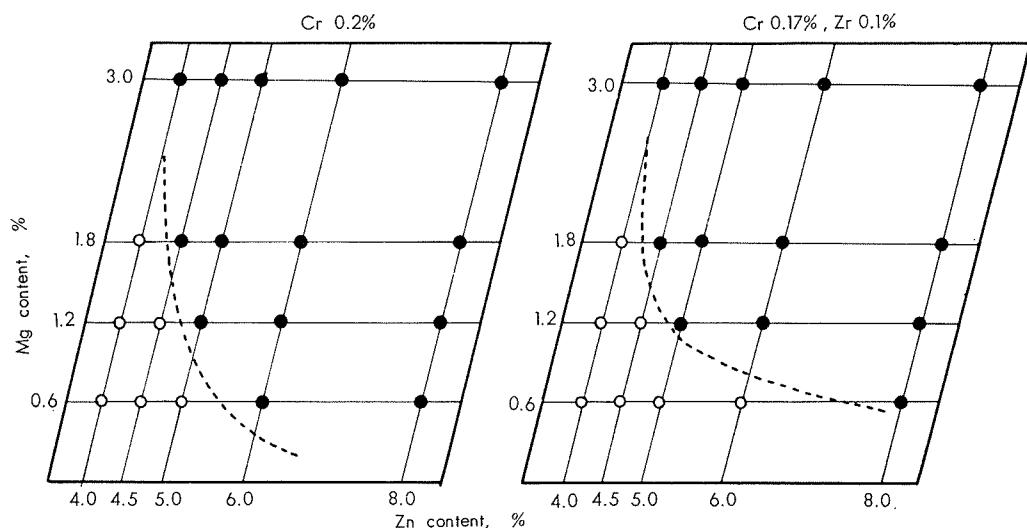
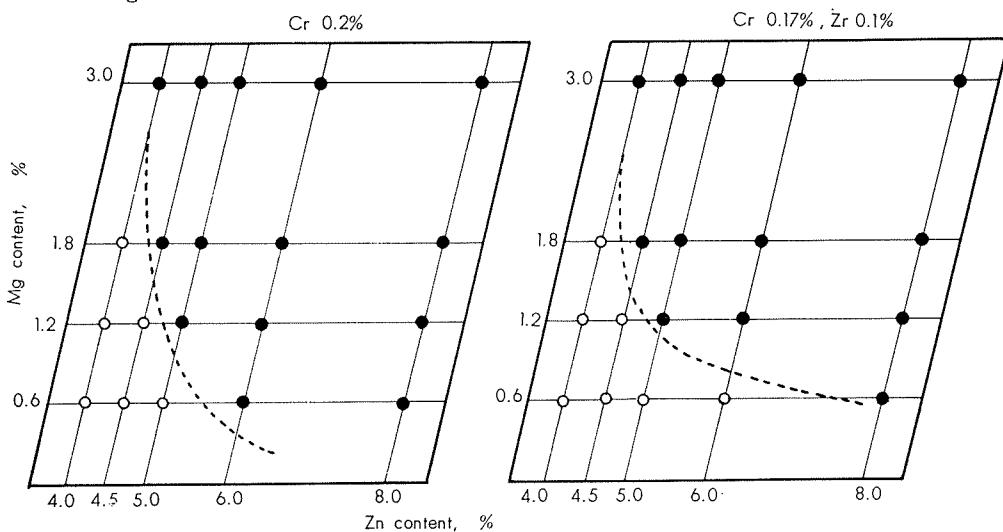


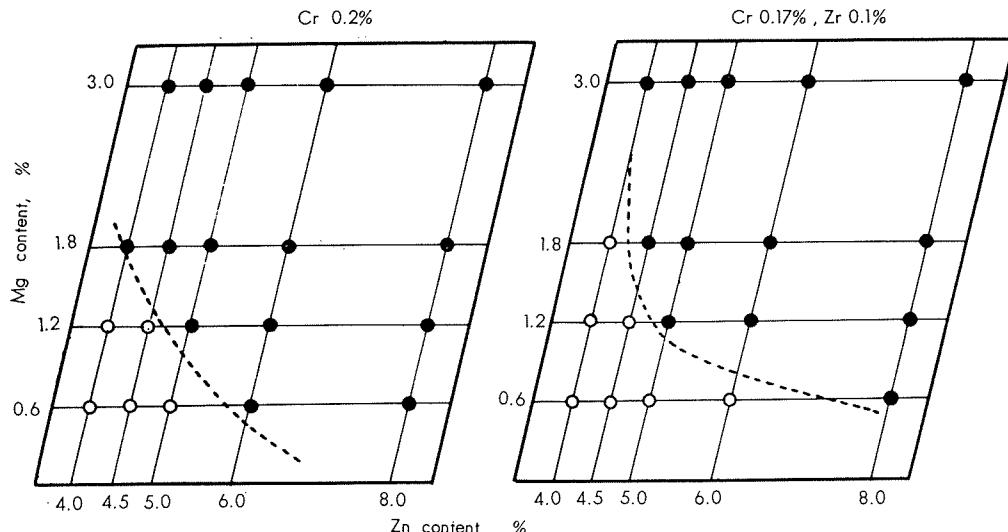
Fig. 20 Tensile strength of welds in Al-Zn-Mg alloy containing 1.8% magnesium. Welded with parent metal filler.



**Fig. 21** Stress corrosion cracking test of the welds in Al-Zn-Mg alloy welded with Al-Zn-Mg-Si-Ti filler alloy. Test specimens (2 mmmt) were dipped in 3% brine water for 100 days with the bending radius of 12.5t.



**Fig. 22** Stress corrosion cracking test of the welds in Al-Zn-Mg alloy welded with parent metal filler. Test specimens (2 mmmt) were dipped in 3% brine water for 100 days with the bending radius of 12.5t.



**Fig. 23** Stress corrosion cracking test of the welds in Al-Zn-Mg alloy welded with 5056 filler alloy. Test specimens (2 mmmt) were dipped in 3% brine water for 100 days with the bending radius of 12.5t.

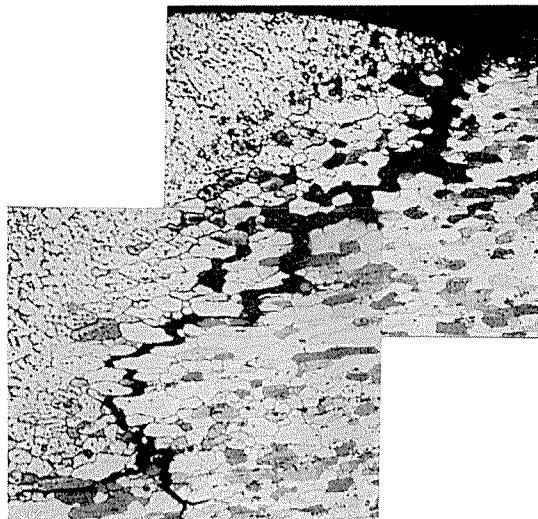


Photo. 6 Stress-corrosion cracking of welds in Al-6.0% Zn-1.8% Mg-0.2% Cr alloy. ( $\times 100$ )

Table 4 Chemical compositions of parent and weld metals made with various filler metals.

Number of samples	Parent metal		Weld metal					
			AlZnMgSiTi filler		Parent metal filler		5056 filler	
	Zn, %	Mg, %	Zn, %	Mg, %	Zn, %	Mg, %	Zn, %	Mg, %
2 4	4.52 6.21	0.56 0.57	4.45 5.47	1.16 1.18	—	—	2.65 3.43	2.19 2.16
7 9	4.51 6.10	1.21 1.19	4.40 5.34	1.12 1.16	4.38 —	1.11 —	2.83 3.53	2.28 2.27
12 14	4.52 6.21	1.81 1.81	4.57 5.07	1.72 1.72	5.95 —	1.77 —	2.96 3.63	2.73 2.99
17 19	4.60 5.93	3.08 2.94	4.48 5.04	2.54 2.50	— —	— —	2.80 3.45	3.98 3.94
27 34	4.45 6.00	1.27 1.90	4.58 5.27	1.45 2.63	4.43 5.72	1.18 1.81	2.77 3.88	2.63 2.73

## 5. 結 言

Zn 4~8%, Mg 0.6~3.0% および微量の Cr と Zr を含有する Al-Zn-Mg 系合金を 3 種類の溶加材 (Al-5Zn-2Mg-2Si-0.1Ti, 5056 合金および共金合金) を用いて溶接した場合の溶接割れ感受性および溶接部の強度、耐応力腐食割れ性などについて検討した結果、次の結論を得た。

(1) 溶加材 3 種類の中では、いずれの母材に対しても 5056 合金を使用した場合に最も割れの発生が少ない。溶加材のいかんにかかわらず、母材の Mg 含有量が少ないとほど割れ発生が多くなる傾向があり、Zn 含有量は上記範囲内では割れに対してほとんど影響しない。溶接部の曲げ試験では、高 Zn 高 Mg 域の材料が割れの傾向が強い。

(2) 溶接部は各種合金共に溶接後 90 日間の常温時効でほぼ最高の強度にまで回復する。Mg 0.6% 含有材を除いては、3 種の溶加材のうちで Al-Zn-Mg-Si-Ti 合金を使用したもののが全般に強度の回復率が悪く、共金を使用した場合の回復率が最もすぐれている。母材に対する溶接部の最高の強度回復率は Mg 1.2%, Zn 4.5~6% 系合金で 85% および Mg 1.8%, Zn 4.5~6% 系合金で 80% 前後であり溶

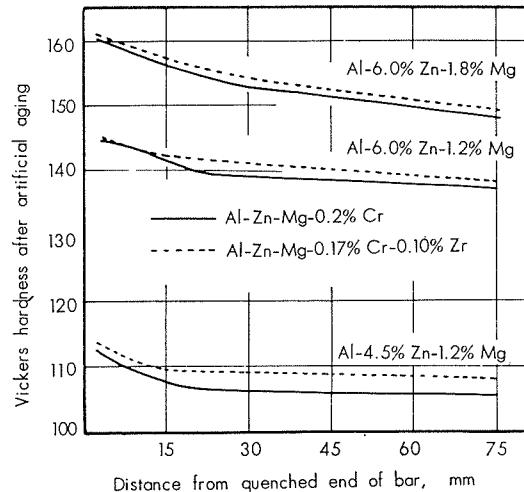


Fig. 24 Hardenability for Al-Zn-Mg alloy by Jominy end-quench test of  $16\phi \times 100$  mm bar.

接部の引張強さは  $35\sim40 \text{ kg/mm}^2$  である。

(3) 溶接部の耐応力腐食割れ性については、母材に Cr 0.17% と Zr 0.10% を同時に含有した方が Cr 0.2% のものよりも若干すぐれている。Mg 0.6~1.2%, Zn 4~4.5% の範囲では応力腐食割れの心配は全然ないが、Mg 1.2~1.8%, Zn 5~6% の範囲では Cr と Zr を同時に含有したものでも苛酷な条件下では割れる危険がある。溶接部の耐応力腐食割れ性は母材に比較して劣っているようであり、今後とも大いに検討する必要があろう。

## 文 献

- 1) P.Brenner: Aluminium, 37 (1961), 633
- 2) H.Hug: Aluminium Suisse, No. 2 (1963), 49
- 3) W.Patterson, S.Engler: Aluminium, 35 (1959), 124
- 4) P.T.Houldcroft: British Welding Journal, (1955), 471
- 5) P.T.Houldcroft: British Welding Journal, (1961), 360
- 6) P.T.Houldcroft, F.Fidgeon: British Welding Journal, (1958), 319
- 7) 馬場, 寺井: 日本金属学会誌, 28 (1964), 102
- 8) 河内: 扶桑金属, 2 (1950), 81

石油精製プラントの水添脱硫装置における  
各種金属材料の実地腐食試験の結果

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 石油精製プラントの水添脱硫装置における

## 各種金属材料の実地腐食試験の結果\*

佐 藤 史 郎\*\*

### On the Results of the Field Corrosion Test on Some Metals and Alloys in Unifiner Plant of Petroleum Refinery

by Shiro Sato

A field corrosion test has been conducted on some metals and alloys in Unifiner of Kawasaki Refining Plant of Mitsubishi Petroleum Refining Co. Metals and alloys used in this test as the specimens were deoxidized copper, aluminium brass (Albrac), 70-30 cupronickel,  $\alpha$  aluminium bronze (Al:7%), aluminium alloy (5052), titanium (ST-40), low carbon steel, type 430 stainless steel and type 304 stainless steel.

The specimens were fixed in the three different heat exchanger A, B and C (A:heat exchanger for charging oil at 190~230°C, B: heat exchanger for product oil of 170°C containing excess of hydrogen gas and hydrogen sulfide, C:heat exchanger for over head products).

After the exposure for 6,480 hours in heat exchanger A and B and for 19,000 hours in heat exchanger C, the specimens were taken out and examined. From the results of the examination, the typical corrosion reactions in Unifiner Plant were considered as follows:

- (1) Corrosion by sulfide, which was prominent on copper and copper alloys. Among the copper alloys the copper zinc alloy was most resistant.
- (2) Corrosion by hydrogen gas, which was observed on titanium as hydride precipitation.
- (3) Corrosion by unknown corrodent, presumably by chloride, which caused the pitting on aluminium alloy and stainless steel.

#### 1. 緒 言

石油精製装置における金属材料の腐食の問題は重要な問題として広く認識されているが、公表されたデータの多くは蒸留装置や改質、分解装置に関するものがほとんどであるように見受けられる。

ここ数年来、わが国の多くの製油所において水添脱硫装置が設置されたが、そこに使用する金属材料の腐食についてはあまりデータをみない。しかし、水添脱硫装置内におけるフン団気は腐食の観点からみれば、高温高圧であること、硫化水素がかなり多く存在すること、および水素の分圧が大であることなどの点において独特の腐食環境を形成している可能性があり、したがって他の装置におけるデータからは容易に類推できない面が多いように想像される。

本報告は三菱石油(株)川崎製油所の御好意により、昭和35年11月より昭和38年5月にかけて、同所の水添脱硫装置(ユニファイナー)の熱交換器内において各種金属材料の実地腐食試験を行わせていただいた結果に関するものである。なお、本実地腐食試験は熱交換器の管材を主な対象に考えて実施したものである。

#### 2. 試 験 方 法

##### 2.1 試 料

\* 昭和39年5月、石油学会第4回腐食研究討論会において発表。  
石油学会誌、7(1964), 805に発表。

\*\* 研究部

Table 1 に示す9種の金属および合金を試料とした。このうち、 $\alpha$  アルミニウム青銅はアルミニウム黄銅などと同様に一般耐食性や加工性ならびに機械的性質がすぐれてい るうえに応力腐食に対する感受性が黄銅に比較して低いため熱交換器用の管材として有望視されている合金である。耐食アルミニウム合金1種はアルミニウム合金のうち、最も安定した耐食性を有する合金の一つで広く利用されている合金である。

##### 2.2 試 験 片

各試料につき、厚さ 0.50 mm の板材より Fig. 1 に示す形状の試験片を採取した。これらの試験片をそれぞれの金属および合金に応じた適当な温度で焼鈍後、試験片として試験に供した。

##### 2.3 試験片の取付け

各試験片各1枚を一束にしてチタンの帯で熱交換器管に巻付けることにより取付けた。試験片と試験片の間はテフロンのリングを入れて絶縁し、金属接触を避けた。その状況を Fig. 2 に示した。

##### 2.4 試験条件

3組の試験片を用意し、これを3基の熱交換器A, BおよびCのシェル側に取付けた。これら3基の熱交換器のシェル側流体の概要は Table 2 のようなものである。すなわち、Aの熱交換器は加熱炉から反応塔を経てきたガスと原料油との熱交換器(コンバインドフィード熱交換器)で

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

No.	Metals and Alloys (JIS or ASTM Marks)	Cu	P	Al	Si	As	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
1	Deoxidized Copper	99.94	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium Brass (Albrac BsTF-2)	78.34	—	2.02	0.22	0.06	0.02	Tr	—	—	R
3	70-30 Cupronickel(CNTF-3)	67.65	—	—	—	—	0.71	Tr	0.52	30.09	0.71
4	Aluminium Bronze	91.90	—	6.82	—	—	—	—	—	—	—
		Al	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr		
5	Aluminium Alloy (5052)	R	0.01	0.23	0.06	2.49	Tr	0.03	0.25		
		Ti	N	O	C	H	Fe	Si			
6	Titanium (ST-40)	R	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.02			
		Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni		
7	Low Carbon Steel	R	0.06	0.04	0.29	0.014	0.012	—	—		
8	18 Cr Stainless Steel (Type 430)	R	0.03	—	—	—	—	18.09	—		
9	18-8 Stainless Steel (Type 304)	R	0.04	—	—	—	—	18.09	7.96		

Table 2 Conditions of field test in heat exchanger of Unifiner Plant.

Heat exchanger	Fluid	Temp., °C	Pressure, Kg/cm <sup>2</sup>	Duration of test, hr
A Combined feed heat exchanger	Kerosene or naphtha as charging oil containing combined sulfur	190~230	45	6,480
B Product condenser	Desulphurized oil + excess hydrogen + reactant sulfur (H <sub>2</sub> S)	170	45	6,480
C Overhead condenser	Gasoline + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	100~145	12	19,000

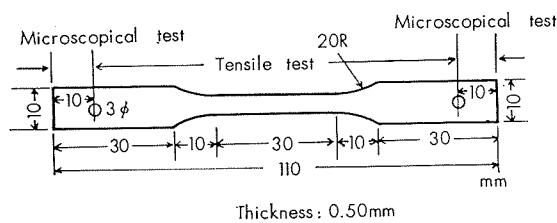


Fig. 1 Specimen.

試験片は原料油（加熱された脱硫前の灯油または軽油）と接触した。Bはプロダクトコンデンサーで、試験片は水素と反応した後の油ガスおよび余剰の水素ガスならびに反応生成物である H<sub>2</sub>S ガスの混合物と接触した。Cは硫化水素と軽質油の分離塔の塔頂コンデンサーで、試験片は硫化水素と軽質油の混合ガスおよび凝縮した軽質油と接触した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 試験片の腐食状況

Photo. 1 に各試験片の状況を示す。

##### 3.1.1 热交換器Aにおける腐食状況

脱酸銅および  $\alpha$  アルミニウム青銅は束になく回収できなかった。このことは腐食が激しく紛失したことによるものとみられる。30%キュプロニッケルおよび軟鋼にはかな

り激しい全面腐食がみられ厚い黒色のスケールが付着していた。アルミニウム合金および 18 Cr ステンレス鋼には局部的にスケールが盛り上って付着しており、その下層には孔食が生じていた。アルミニウム黄銅および 18-8 ステンレス鋼にはそれぞれ比較的軽度の全面均等腐食と少数の孔食がみられた。チタンは黒色の付着物が薄く付着していたが全く腐食していなかった。

##### 3.1.2 热交換器Bにおける腐食状況

脱酸銅、30%キュプロニッケルおよび  $\alpha$  アルミニウム青銅は回収不可能であった。これは腐食が激しかったためであろう。アルミニウム黄銅は両端部においてワレを生じていた。このワレは試験片取付け時に少しワン曲させたため、応力が発生し応力腐食ワレを生じたことによるものと考えられる。アルミニウム合金は大部分が腐食により失なわれていて、ほとんど原形を有していなかった。チタンは試験片取付け部のテフロン板との接触部の腐食が激しく、白く変色していた。しかし、それ以外の部分には肉眼的な異常はみられなかった。軟鋼は全面腐食がきわめて激しく生じており、試験片の両端部では腐食が肉厚方向に貫通しているところもみられた。18 Cr ステンレス鋼は概して腐食が軽く、ゆるい凹凸と孔食がみられた。18-8 ステンレス鋼には両端部にワレが生じており、孔食もみられた。

No.	Specimens	Heat Exchanger	Specimens	0	10	20	mm
1	Deoxidized Copper	A, B C	Corroded away				
2	Aluminium Brass (Albrac; BsTF-2)	A					
		B					
		C					
3	70-30 Cupronickel (CNTF-3)	A					
		B	Corroded away				
		C					
4	Aluminium Bronze	A, B C	Corroded away				
5	Aluminium Alloy (5052)	A					
		B					
		C					
6	Titanium (ST-40)	A					
		B					
		C					
7	Low Carbon Steel	A					
		B					
		C					
8	18Cr Stainless Steel (Type 430)	A					
		B					
		C					
9	18-8 Stainless Steel (Type 304)	A					
		B					
		C					

Photo. 1 Corrosion of the specimens exposed to heat exchanger A, B and C.

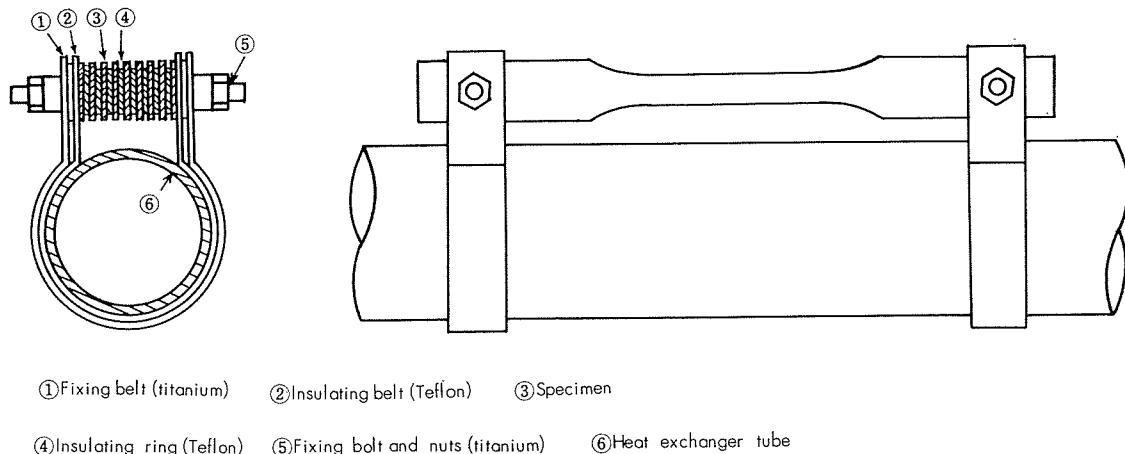


Fig. 2 Schematic representation of fixing method of specimens.

### 3・1・3 热交換器Cにおける腐食状況

脱酸銅、30%キュプロニッケルおよび $\alpha$ アルミニウム青銅は激しく腐食されて金属部は消滅しており、腐食生成物のみが残存していた。アルミニウム黄銅と軟鋼は全面に均等な腐食を受けていて、肉厚がほぼ一様に薄くなっていた。アルミニウム合金、18Crステンレス鋼および18-8ステンレス鋼は孔食を激しく受けている。チタンは全く腐食を受けていなかった。

### 3・2 腐食速度

各試験片の重量減少量から平均侵食度 mm/yr を算出した。Table 3 に示す。回収されなかった一部の銅合金の試験片を除外すれば、平均侵食度は 0.2 mm/yr 以下であり、本腐食試験の行われた環境の単純な意味における腐食性は大きなものとはみられなかった。

### 3・3 引張試験

各試験片の試験前後の引張試験結果から、引張強さおよび伸びの減少率を求めたところ Table 3 (右欄) のようであった。孔食を受けていた試験片、たとえばアルミニウム合金において引張強さの減少率に比して伸びの減少率が大きいのが目立つ。3枚のチタンのうち、Bの試験片は伸びの減少率が34%であり、脆化しているようであった。

### 3・4 腐食部の断面状況

各腐食試験片の断面状況を観察したところつぎのようであった。代表的なものを Photo. 2 に示す。

(1) アルミニウム黄銅は、A、Bにおいて全面腐食と粒界腐食を受けていたが、特にBが激しかった (Photo. 2 (b))。Cの試験片には全面腐食がみられたのみであった (Photo. 2 (c))。

(2) 30%キュプロニッケルは全面腐食型の腐食を受けていたのみであった (Photo. 2 (d))。

(3) アルミニウム合金はA、BおよびCにおけるものすべて孔食状の腐食を全域に受けていたが、Bの試験片には粒界腐食もみられた (Photo. 2 (e), (f), (g))。

(4) A、Cにおけるチタンの試験片には全く腐食がみられなかったが、Bにおけるチタンの試験片には表面層に限

らず内部にも針状の析出物がみられた。この析出物はテフロン板の下部において特に激しくみられた。析出物は結晶の粒界および粒内にみられ、外見的には異常のみられなかった試験片の中央部にも Photo. 2 (h) のように顕著にみられた。このような析出物はチタン中に水素が吸収されチタンの水素化合物が析出したものであろう。

(5) 軟鋼はいずれの試験片にも全面均等凹凸腐食によるゆるい起伏がみられるのみであった (Photo. 2 (i), (j))。

(6) 18Crステンレス鋼および18-8ステンレス鋼には孔食が生じていたが、前者のほうが概して激しく、特に熱交換器Cの試験片に激しいようであった (Photo. 2 (k) および(l))。

### 3・5 腐食生成物のX線回折分析

Cの試験片のうち比較的多くのスケールを生じていた銅合金 (アルミニウム黄銅を除く) の付着物 (腐食生成物) をX線回折分析した。腐食生成物は脱酸銅および $\alpha$ アルミニウム青銅につきいずれも Cu<sub>2</sub>S であることが明らかとなり、30%キュプロニッケルについては Cu<sub>2</sub>S, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> が検出された。このことから銅合金に対する腐食作用は硫化物 (硫化水素) による作用が主体をなしているものとみなしてよいようである。

## 4. 考察

以上の試験結果を材料の種類別にまとめ、考察を加えればつぎのようであった。

1) 脱酸銅はいずれの熱交換器においても激しく腐食され試験片は腐食生成物以外に回収されなかった。このような腐食は主として硫化物による腐食と考えられる。このことは銅が硫化物による腐食を受けやすい性質を有していることから考えて十分に考えうることである。

2) アルミニウム黄銅はBにおいてかなりの腐食を受けたがAおよびCにおいては軽い腐食を受けたのみであり銅合金の中では最も耐食性がよかった。Bにおいては粒界腐食が激しく生じており、取付け時に曲げた部分にはワレが生じていた。このような粒界腐食とそれによってひき起さ

Table 3 Results of the corrosion test.

No.	Specimens	Heat Exchanger	Corrosion rate		Degree of loss in tensile tests, %		Depth of pits ( $\times 10\mu$ )	Type of corrosion**
			mg/cm <sup>2</sup>	mm/yr	tensile strength	elongation		
1	Deoxidized Copper	A*	—	—	—	—	—	—
		B*	—	—	—	—	—	—
		C*	—	—	—	—	—	—
2	Aluminium Brass (Albrac BsTF-2)	A	25.1	0.04	39	42	—	112,000
		B	61.7	0.11	53	50	—	137,000
		C	74.0	0.04	54	45	—	136,000
3	70-30 Cupronickel (CNTF-3)	A	52.0	0.08	23	42	—	134,000
		B*	—	—	—	—	—	—
		C*	—	—	—	—	—	—
4	Aluminium Bronze	A*	—	—	—	—	—	—
		B*	—	—	—	—	—	—
		C*	—	—	—	—	—	—
5	Aluminium Alloy (5052)	A	0.3	0.00	10	86	30	495,559
		B	38.1	0.19	—***	—***	30	495,559
		C	9.3	0.02	43	83	34	445,567
6	Titanium (ST-40)	A	0	0	0	0	—	111,000
		B	4.2	0.01	0	34	—	765,244
		C	0	0	0	0	—	111,000
7	Low Carbon Steel	A	101.3	0.17	—***	—***	—	138,000
		B	60.7	0.10	6	46	—	136,000
		C	43.3	0.03	46	19	—	134,000
8	18 Cr Stainless Steel (Type 430)	A	4.4	0.01	7	30	35	465,452
		B	2.5	0.01	6	0	16	465,252
		C	5.6	0.00	5	54	39	451,424
9	18-8 Stainless Steel (Type 304)	A	1.4	0.00	17	0	18	465,252
		B	51.2	0.09	18	9	20	455,252
		C	1.8	0.00	7	21	37	451,232

\* Specimen was corroded away.

\*\* Type of the corrosion classified by the model of corrosion by JPI<sup>1)</sup>.

\*\*\* Specimen unable to do the tensile test due to severe corrosion.

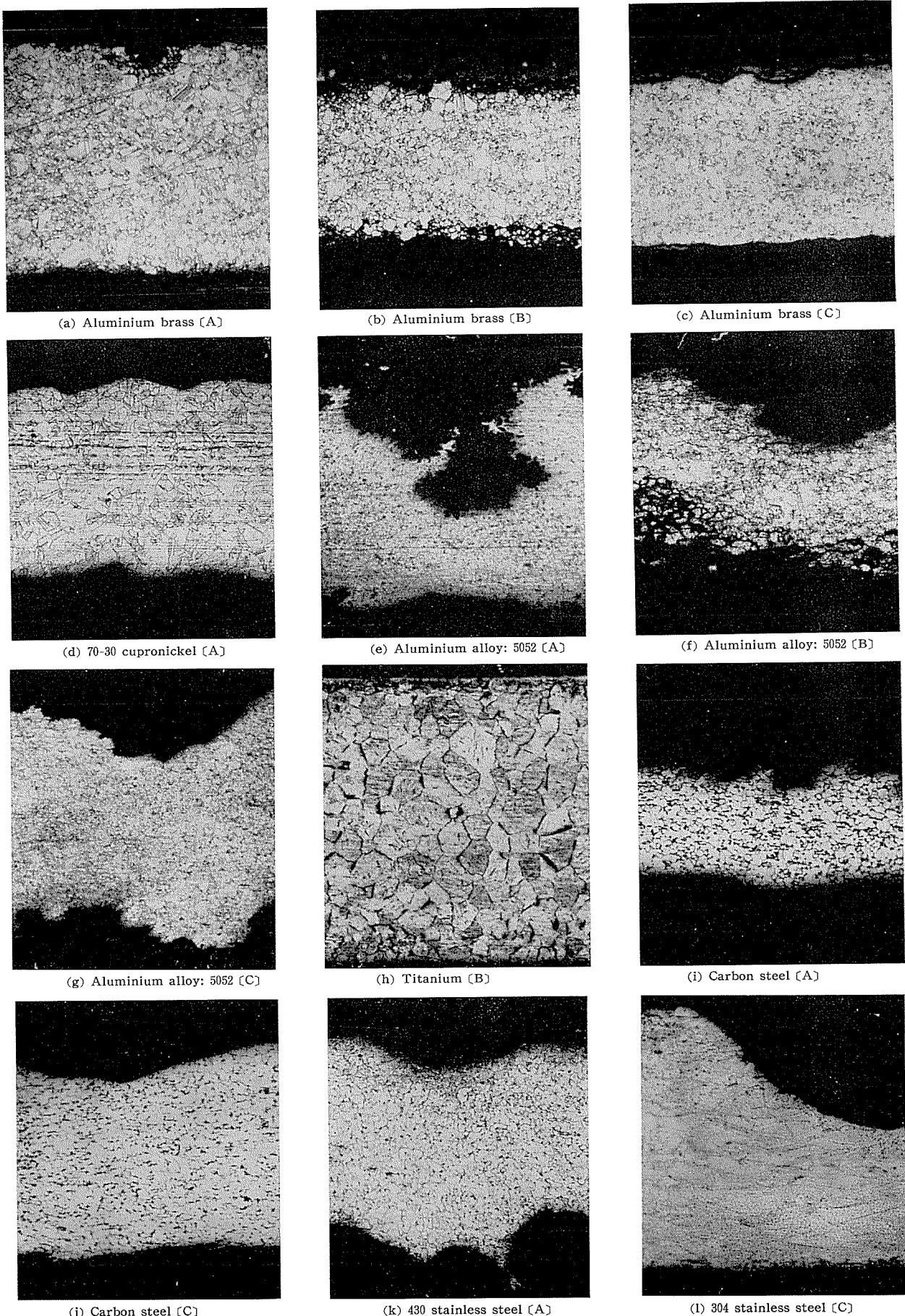
れるワレがどのような腐食媒によるものかは興味のある問題であるが、本調査からはよくわからない。本腐食試験条件下においてアンモニアの存在が考えられないと腐食状況からみて、アンモニア以外の腐食媒による粒界腐食の進行が応力の存在下において加速されワレとなったものとみられる。

3)  $\alpha$  アルミニウム青銅は激しく腐食されて、いずれの位置における試験片も回収されなかった。これはアルミニウム青銅が硫化物による腐食に対し、十分な耐食性を有していないことを示すものとみられ、その程度は脱酸銅とほぼ同一にすぎないようにみられる。このことから、アルミニウム黄銅の耐食性がすぐれているのは主としてアルミニウム黄銅が亜鉛を含有していることによると考えられる。換言すればアルミニウム青銅を応力腐食ワレに対する利点

からアルミニウム黄銅に代えて使用することは、硫化物に対する耐食性の不足を十分に考慮したうえでなされなければならないことといえる。

4) 30%キュプロニッケルはAの試験片のみが回収されたが他の試験片は回収されなかった。Aは温度の高いところであるが、硫化物の作用が他の位置よりも弱いところである。このことから30%キュプロニッケルは硫化物に対し耐食性を有していないものと考えられる。

5) 耐食性アルミニウム合金(5052)はいずれも激しく全面にわたり孔食状の腐食を受け、Bでは特に腐食が激しく試験片はほとんど原形を有していなかった。アルミニウムおよびその合金は一般に硫化物による腐食に対しては耐食性が大きいことがいわれているので、本実地試験時に生じた腐食の主要な腐食媒が何であるかよくわからない。



0 0.1 0.2 mm

Photo. 2 Micro structures of the corroded parts. [ ]: Heat exchanger A, B or C.

6) チタンはBの試験片を除き、全く腐食を受けておらず完全に耐食的であった。しかし、Bの試験片は粒界および粒内に水素の侵入を激しく受けて脆化していた。一般にチタンが水素の侵入による侵食（いわゆる *hydrogen absorption*）を受けることは知られている現象であるが、この現象は  $300^{\circ}\text{C}$  以上<sup>2)</sup> の温度において生じやすい現象のようにみられている。チタンの水素吸収現象における反応速度 ( $dW/dt$ ) は温度  $T^{\circ}\text{K}$ 、水素の分圧  $P$  において次式で示される。

$$\frac{dW}{dt} = k\sqrt{P} \exp\left(-\frac{b}{T}\right) \quad \text{ここで } k, b \text{ は定数}$$

Bのシェル側の温度は  $170^{\circ}\text{C}$  であり水素吸収の生じた温度としてはすでに公表されているデータ<sup>2)</sup>に比して、かなり低いとみられるが、水素の分圧がかなり大きかったため、一般的には水素吸収が懸念されないような温度 ( $170^{\circ}\text{C}$ )においてこのような現象が生じたとみるべきであろう。一般に石油精製装置におけるチタンの耐食性はきわめてすぐれたものであることが知られているが、この実地腐食試験例からみて、水素が多量に存在する場合、チタンは予想以上の侵食を受けることがあるので、チタンの使用に際してはこの点に留意する必要がある。チタンに水素吸収が生ずるおそれのある場合、アルミニウムを少量チタンに添加した合金は純チタンよりも水素吸収に対する抵抗性に富むことが知られており、このことは必要に応じて有効な対策となろう。

7) 軟鋼はいずれの試験片も全面腐食を受けていたのみであり、Aの試験片の腐食が最も激しくBがこれにつぎ、Cが最も軽かった。すなわち軟鋼の腐食は温度が高いところで激しく温度が低くなるにつれて軽くなっているようにもみられた。硫化物による腐食作用はAよりもBのほうが激しいようであるから、硫化物以外の腐食媒が作用したものと考えるべきではなかろうか。

8)  $18\text{-Cr}$  ステンレス鋼はいずれの試験片も重量減少量に表わされた腐食量は小さかったが、かなり激しく孔食を受けていた。孔食は特にCに激しく、一般によくいわれているように孔食が比較的温度の低いところで生じやすいことを示していた。

9)  $18\text{-}8$  ステンレス鋼は、 $18\text{-Cr}$  ステンレス鋼と同じように孔食を発生していたが、その程度は  $18\text{-Cr}$  ステンレス鋼よりも概して軽かった。Bの試験片は取付け時に曲げた部分からワレを生じていた。この原因はよくわからないがこれは塩化物を腐食媒とする応力腐食ワレによるものではないかとみられる。

## 5. 結　　び

以上において報告したユニファイナーの熱交換器におけるプラントテストの結果から、結論としてユニファイナーにおける腐食反応にはつぎのものを考慮する必要があるものと思われる。

イ) 硫化物による腐食。特に銅合金に顕著である。銅合金の中では黄銅系合金の耐食性がかなり大である。

ロ) 水素による腐食。チタンに水素吸収となって生ずる。

ハ) その他の腐食。アルミニウムやステンレス鋼に孔食を発生させる。腐食媒はよくわからないが塩化物の作用と考えるのが有力である。

## 文　　献

- 1) 石油学会編：腐食形態写真集，(1962)
- 2) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew : Trans. AIME, 185 (1949), 741
- 3) A. S. M. 編 : Metals Handbook, 1150 (1961)
- 4) 質疑応答の項参照。

## 質　疑　応　答\*\*\*

河村（藤永田エンジニアリング）：水素を吸収したチタンについて、脆化した場合の一つの特徴である硬度の上昇はみとめられたかどうか。

佐藤：硬度は調査しなかった。硬度を推定する場合、どの程度の水素が吸収されていたかが問題となる。B試験片について、引張強さに変化なく、伸びが相対値として34%低下していたことから、下記データによれば約2原子%（0.04重量%）程度の水素が吸収されていたのではないかと推定される。そうすると硬度は特に大きな変化を示さず、試験前  $H_v=178$ 、試験後  $H_v=184$  程度であったと下記データ（Fig. 3）から推定される。

石井（日本石油）：アルミニウム合金およびステンレス鋼にみられた孔食に関し、スケールの分析から腐食媒の推定はできないか。

佐藤：試験片が小さく分析をおこなううえで十分なスケールを採取することができなかつたので、分析しなかつた。

石井：分析できればおそらく  $\text{Cl}^-$  が含まれていたであろう。これは触媒の活性化のために塩化物添加をおこなったり、原料油中に含まれてくることがあるからである。

佐藤：上述の意見は極めて有益である。筆者は本実地腐食試験のフン囲気において  $\text{Cl}^-$  が存在することを知らなかったが、 $\text{Cl}^-$  が存

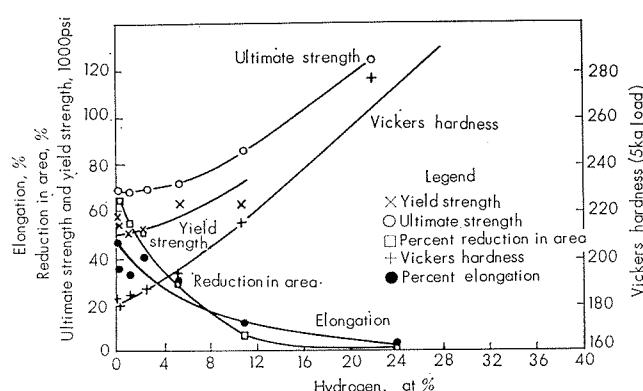


Fig. 3 Mechanical properties of commercial Ti-H alloys. (G. A. Lenning, C. M. Craighead, R. I. Jaffee: J. Metals, March 1954, 367)

在するものであれば、アルミニウム合金やステンレス鋼に孔食を生ぜしめた腐食媒は  $\text{Cl}^-$  であるとしてよく説明されうる。同様に熱交換器Bの304ステンレス鋼に生じていたワレは試験片取付時の曲げ応力（固定用ボルト孔の寸法不良による）と  $\text{Cl}^-$  の作用による応力腐食現象として説明がつく。

\*\*\*石油学会第四回腐食研究討論会において、本報告の直後およびその後引き続きおこなわれたシンポジウムの討論のときの質疑応答の要旨をもとに一部のデータを補った。

P

124

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

スズ入り黄銅の汚染水腐食に  
およぼす亜鉛およびスズの影響

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# スズ入り黄銅の汚染水腐食におよぼす亜鉛およびスズの影響\*

田 部 善 一\*\*

## Effect of Zinc and Tin on Corrosion of Tin Brass by Polluted Water

by Zen-ichi Tanabe

A reason for the widespread use of tin brass in condenser tubes may be attributed to its higher corrosion resistance than brass. Tin brass, however, suffers from polluted water corrosion at the power station using polluted water. Its corrosion occurs with sulphur compounds which are released by the action of bacteria. Therefore, the potentiostatic measurements of polarization curve for tin brass including various contents of zinc and tin were carried out in stirring 3% NaCl aqueous solution containing 1 ppm cystine.

The results obtained were as follows:

- (1) Cystine accelerates cathodic and anodic reaction rates.
- (2) Effect of zinc content on electrochemical properties relates linearly to zinc equivalent. There is discontinuity at precipitation of  $\beta$  phase, below which cathodic critical current decreases and anodic current increases with zinc equivalent, but above which these currents increase with zinc equivalent respectively.
- (3) Effect of tin content on electrochemical properties relates at precipitation of  $\delta$  phase, below which cathodic critical current decreases and anodic current increases with tin content, but above which cathodic current does not decrease and anodic current increases with tin content respectively.

## 1. 緒 言

スズ入り黄銅は単純な黄銅に比して優れた耐食性を有し、復水器用銅合金としてひろく使用されているものであるが<sup>1)</sup>、近年臨海工業地帯では、冷却水として使用されている海水の汚染によって、今までに見られなかったような腐食があらわれてきている。これについて著者は、アルミニウム黄銅の腐食についてさきに発表し、汚染因子の一つであるシスチンの含有により、その陰極反応が増加することを認めた。本研究では、このようなシスチンを含有した海水中で、スズ入り黄銅がいかなる腐食作用をうけるか、またこの合金の成分である亜鉛およびスズの量が変化した場合に、いかなる影響があるかを電気化学的に研究した。

## 2. 試料および実験法

試料は Table 1 に示すような成分のものを高周波炉で大気中溶解、金型鋳造し、鍛造冷延後 500°C × 2 hr 加熱水冷したものを 240 番のペーパーまで研磨して用いた。溶液は 1 ppm のシスチンと 2000 ppm の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む 3% NaCl 水溶液を用い、21°C に保持した。分極測定は  $10^{-4}$  sec の応答速度を有するグリッシャー型のポテンショスタットを用い（電流容量 120mA、入力インピーダンス  $10M\Omega$  以上）、測定精度を向上させるために C・R 回路により鋸歯状波を発生させて電位変化速度を精密化し、 $1/2$  V/min の送り速度で自然電極電位より電位を移動さ

せ、X-Y レコーダーで記録させた。溶液の攪拌は試料表面で流速 50 cm/sec になるように調節した。また両極反応のパラメーターとして陰極分極曲線から限界拡散電流を自然電極電位まで外挿した値をとり、陽極分極曲線からは最初の極大電流をとった。<sup>3)</sup> 亜鉛当量の計算は Guillet の亜鉛当量係数を使用した。<sup>4)</sup> <sup>5)</sup>

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 シスチン添加の影響

3% NaCl 水溶液および 1 ppm のシスチンを含む 3% NaCl 水溶液中の陰極分極曲線および陽極分極曲線を示すと Fig. 1 および Fig. 2 のようであって、シスチンの添加によって両極反応速度は共に増加している。従ってシスチンは両極反応速度を共に増加させて、その腐食速度を増加させる作用をするが特に陰極反応を増加させる作用が著しいことがわかる。

### 3・2 スズ入り黄銅中の Zn および Sn の影響

スズ入り黄銅は一般に 7:3 黄銅、4:6 黄銅の Zn 1% を Sn に置き換えたものが使用されているが（前者はアドミラルティームタル、後者はネーバルプラスと呼ばれてひろく使用されている）、このような 1% Sn を含む Cu-Zn-Sn 合金のうち Zn を 20~42% の範囲で変化させたものの陰極反応速度を、その合金の亜鉛当量との関係として図示すると Fig. 3 のごとくであって、約 34% Zn eq. を最小値として亜鉛当量がどちらに変化しても反応速度は増加する。また陽極反応速度は亜鉛当量の増加に従って増加

\* 1964年4月日本金属学会（第54回）東京大会にて講演

\*\* 研究部

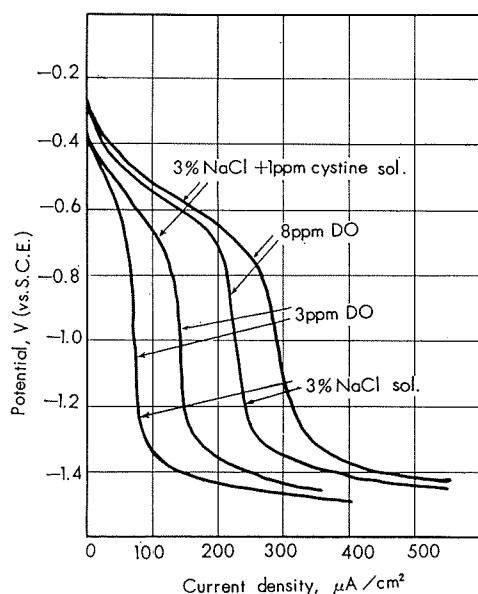


Fig. 1 Cathodic polarization curve of specimen No. 5.

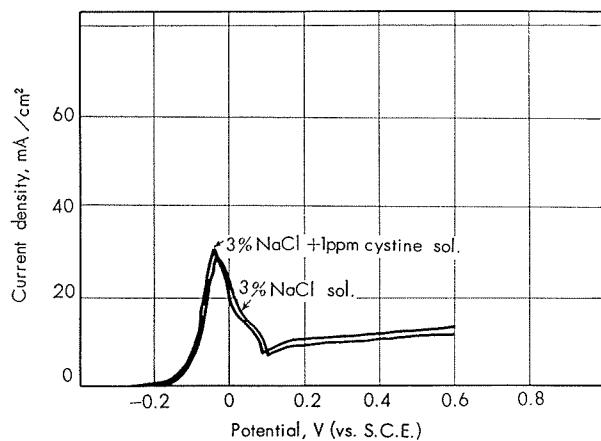


Fig. 2 Anodic polarization curve of specimen No. 5.

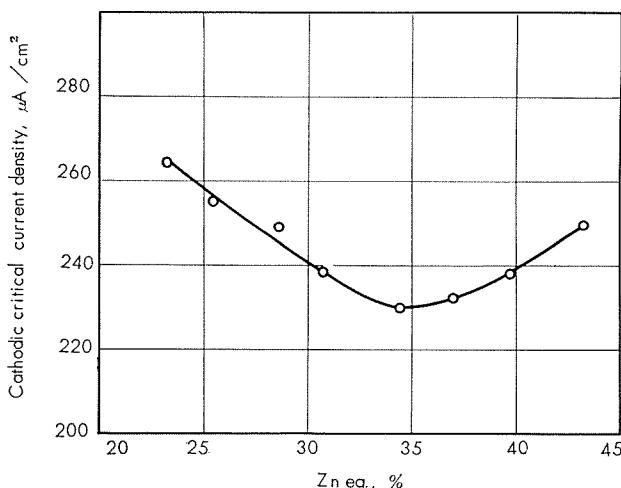


Fig. 3 Relation between cathodic critical current density and Zn eq. on Cu-Zn-1%Sn alloys.

し、約34% Zn eq. を屈曲点として、これ以上亜鉛当量が増加すると反応速度の増加の傾向が著しくなる (Fig. 4)。

また Zn を約29%に固定して Sn 量を変化させた場合には、陰極反応速度は Sn 含有量の増加に従って減少するが、2%以上ではあまり変化はない (Fig. 5)。陽極反応速度は Sn の増加に従って僅かに増加の傾向にあるが、約2% Sn 以上になると反応速度の増加の傾向が著しくなる (Fig. 6)。

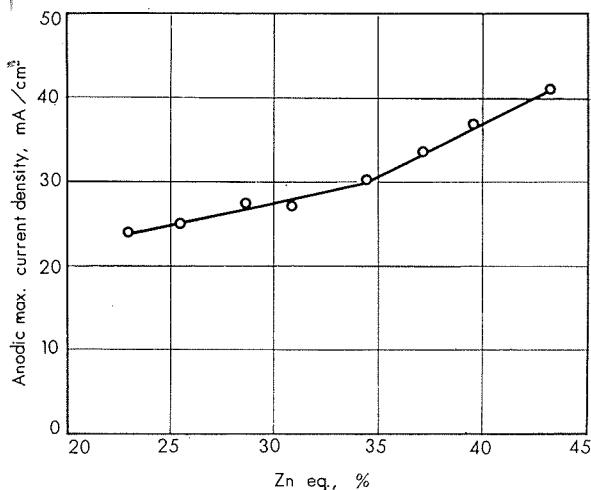


Fig. 4 Relation between anodic max. current density and Zn eq. on Cu-Zn-1%Sn alloys.

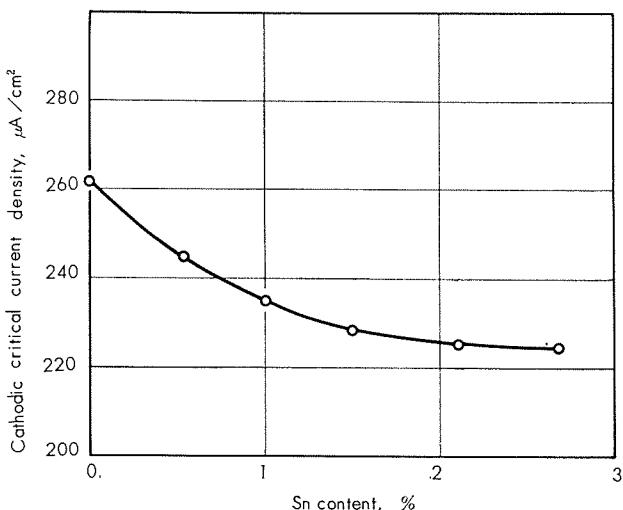


Fig. 5 Relation between cathodic critical current density and Sn content on Cu-29%Zn-Sn alloys.

これらの屈曲点の生ずる理由として考えられるのは、その屈曲点の亜鉛当量より考えて異相の析出と考えられ、これを試料の電気抵抗から求めると前者は Fig. 7 のごとくであり、後者は Fig. 8 のごとくなつて、分極曲線から求めた反応速度の屈曲点は電気抵抗における屈曲点と一致している。これは異相の析出によるものであると考えられ、前者は  $\beta$  相の析出が、後者は  $\delta$  相の析出が認められる (Fig. 9)。

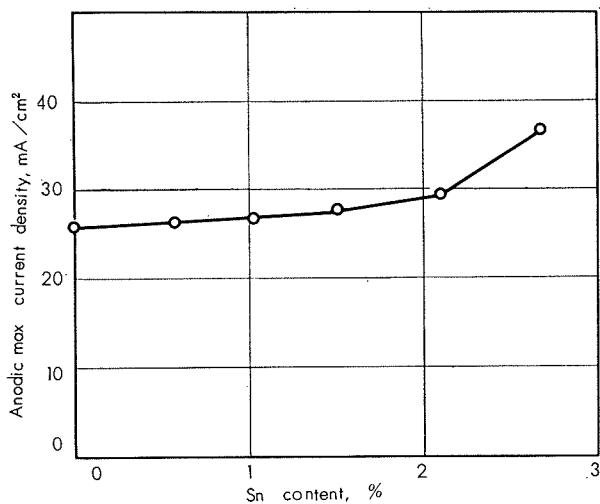


Fig. 6 Relation between anodic max. current density and Sn content on Cu-29%Zn-Sn alloys.

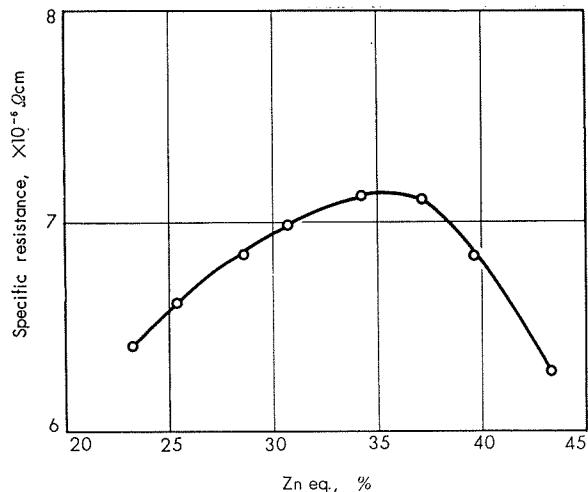


Fig. 7 Relation between electric resistance and Zn eq. on Cu-Zn-1%Sn alloys at 20°C.

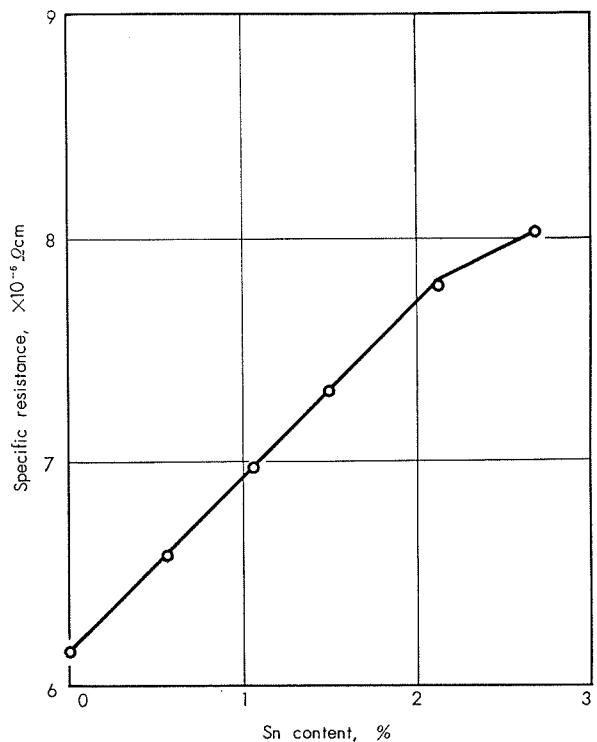


Fig. 8 Relation between electric resistance and Sn content on Cu-29%Zn-Sn alloys at 20°C.

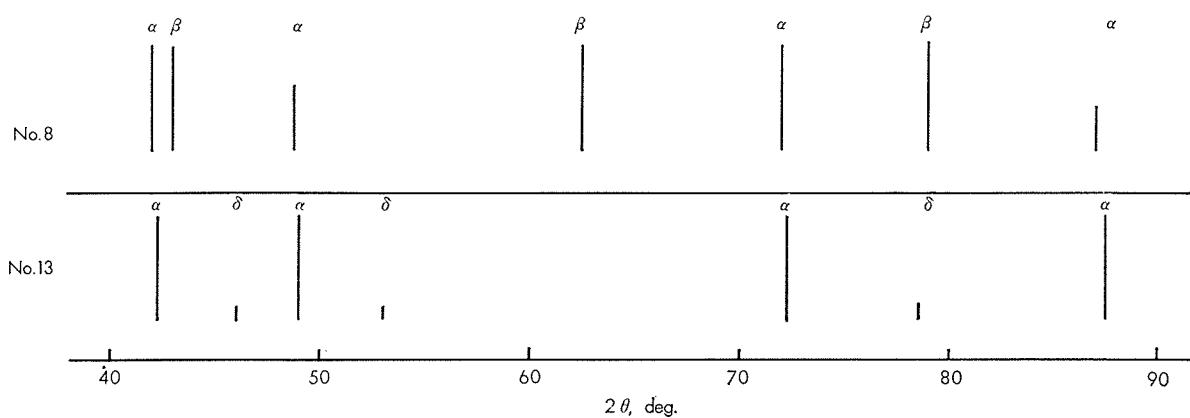


Fig. 9 X-ray diffraction chart of specimens No. 8 and No. 13.

しかしながらこの屈曲点は Guillet の係数による亜鉛当量の計算値より少し小さい値にある。

また不純物としての Fe が多い場合（約 0.5% 程度入っ

た場合）では Zn 15~35%に変化させて、すなわち亜鉛当量で 19~39% Zn eq. (Sn 2%) の範囲で変化させた場合には、陰極反応は Fig. 10、陽極反応は Fig. 11 のように

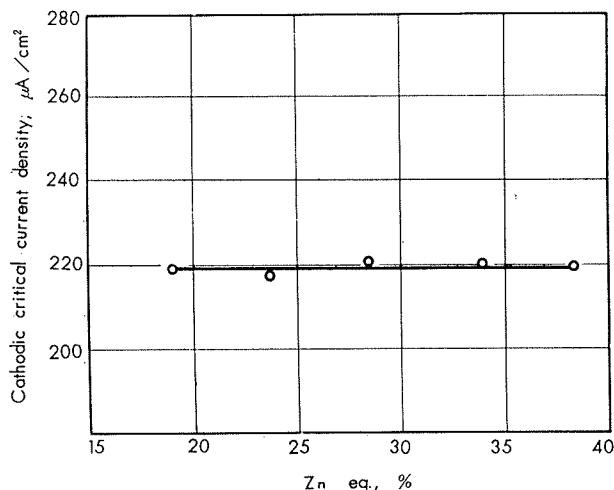


Fig. 10 Relation between cathodic critical current density and Zn eq. on Cu-Zn-2%Sn-0.5%Fe alloys.

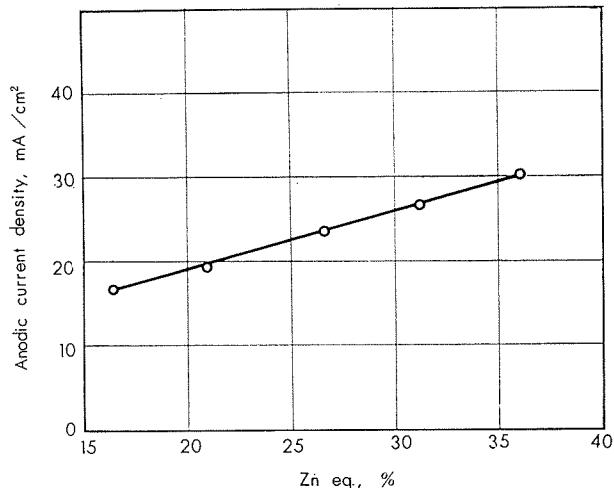


Fig. 11 Relation between anodic max. current density and Zn eq. on Cu-Zn-2%Sn-0.5%Fe alloys.

Table 1 Chemical composition of alloys.

No.	Cu	Zn	Sn	Fe
1	77.63	R	1.07	0.003
2	75.44	R	1.07	0.001
3	72.07	R	1.01	0.003
4	70.01	R	1.02	0.002
5	66.42	R	1.04	0.003
6	63.59	R	1.00	0.002
7	61.08	R	1.06	0.001
8	57.45	R	1.05	0.001
9	70.20	R	Tr	0.001
10	68.31	R	0.57	0.003
11	68.76	R	1.63	0.001
12	68.31	R	2.09	0.001
13	67.99	R	2.67	0.002
14	82.52	R	2.13	0.51
15	78.07	R	2.23	0.49
16	73.09	R	2.23	0.49
17	67.37	R	2.13	0.51
18	62.32	R	2.18	0.50

なり、陰極反応速度は亜鉛当量によって変化されることがほとんどなくなり、陽極反応速度は亜鉛当量の増加に従って僅かに増加の傾向にある。このことは、この範囲の亜鉛当量の変化においては耐食性に著しい影響をあたえる相の変化がないか、またはあってもその作用を打ち消す表面皮膜が形成されるかのいずれかである。しかもこの場合34%Zn eq. の No. 17 の試料は  $\alpha + \text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  の組織であるが、39% Zn eq. の No. 18 の試料には  $\delta$  相の析出もあわせ認められる。しかしながら、分極曲線からでは、この合金系の反応速度は亜鉛当量との関係において明確な屈曲点を示していない。従って Fe を多く含む場合は異相析出の耐食性におよぼす影響が、Fe を含まない場合に比して小さいといふことができる。これは分極測定の初期段階に



No. 17 (34% Zn eq.)



No. 18 (39% Zn eq.)

Photo. 1 Microstructure of Cu-Zn-2%Sn-0.5%Fe alloys. ( $\times 400$ )

おいて Fe の酸化皮膜が形成されて相の影響を小さくすることによるためであろうと考えられる。

#### 4. 結論

以上の実験により次のような結論を得た。

- (1) シスチンは両極反応を共に増加させて腐食を促進させる作用をするが特に陰極反応を増加させる作用が著し

い。

(2) 合金成分としての Zn および Sn 含有量の変化による電気化学的性質の変化は異相の析出によって変化し、陰極反応速度は亜鉛の増加およびスズの増加に従って減少するが  $\beta$  相あるいは  $\delta$  相が析出すると前者では増加の傾向となり、後者ではほとんど変化がなくなる。陽極反応速度は亜鉛およびスズの増加に従って僅かに増加するが、異相が析出するとその増加の傾向が著しくなる。そしてこの屈曲点は電気抵抗の変化における屈曲点と一致している。

(3) 鉄の含有量が増加するとこの影響は小さくなる。

#### 文 献

- 1) 規格として JIS-H 3203, 3632 等多くがある
- 2) 田部：日本金属学会誌, 27 (1963), 237
- 3) 岡本, 久保田, 永山：電気化学, 22 (1954), 213
- 4) 下平, 菅原, 佐藤：住友軽金属技報, 4 (1963), 36
- 5) L. Guillet : Rev. Metallurgie, 3 (1906), 243; 10 (1913), 1130; 17 (1920), 494

P

125

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

## 酸性水溶液中のアルミニウム合金の 分極曲線測定について

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 酸性水溶液中のアルミニウム合金の 分極曲線測定について

田 部 善 一\*

## On the Polarization Measurement of Aluminum Alloys in Acid Media

by Zen-ichi Tanabe

This investigation arose from the need for sensitive method of determining the instantaneous corrosion rate of aluminum alloys in acid media.

The use of polarization measurement by rapid method in determining the corrosion rate of iron and steel has been demonstrated by Prof. Okamoto et al. The purpose of this investigation is to determine the applicability of such method on the study of corrosion of aluminum alloys.

The use of polarization data to predict corrosion rate is particularly valuable in acid system. In addition, the use of polarization method has been extended to systems such as foods which are far from simple reaction, and represents a realistic approach based on electrochemical theory. While slow polarization rates are not suitable for measurements of rapidly corroding systems, rapid polarization rates will not be satisfactory for very slowly corroding systems because of the under charge to the double layer.

There is no reason to believe that these experiments would be carried out ideally, but the results have been found satisfactory.

### 1. 緒 言

腐食現象の本質が局部電池の構成に基く電気化学的反応であることは、現在の腐食研究者のあまねく承認するところであり、従って有効な材料の選定、防食方法の立案をおこなうためには、まず問題の腐食反応すなわち局部電池のアノード反応およびカソード反応の性質を明らかにする必要がある。<sup>1)</sup>

アルミニウム合金の水溶液中における腐食速度の決定は主として重量変化によっておこなわれているが、この方法では試験に長時間を要し、その間定常状態を保持することが困難であり結果の分析に高度の熟練を要し、相当の差異が認められなければ識別困難であるなど定量的分析体系は未確立である。

分極曲線の測定が他の金属の腐食研究にはなばなしく利用されているにもかかわらず、何故にアルミニウム合金に対して利用されなかつたのであろうか。この理由として、(1)アルミニウムの表面皮膜のインピーダンスが他の合金に比して非常に高く、従来のポテンショスタットでは測定が困難であること。(2)定電流法による分極測定でも測定中に表面皮膜を成長させ、測定値が現実とかなり離れたものになってしまう。などのことによるためである。

分極曲線の測定によって金属の自然腐食時の諸挙動を判断する場合に、当然次の制約をうけねばならない。

すなわち、外部より試験片を強制的に分極させた状態に

おいて、

(1)両反応に対する金属面上の活性点の質および量が、自然腐食時のそれと変わること。

(2)両反応の形式および律速段階が自然腐食の場合と同じであること。

これらの要請が満たされない場合には、測定した分極曲線の解釈が非常に複雑となってくる。<sup>2)</sup>

これを満たすために岡本教授らによって迅速分極測定法が提案されており、 $H_2SO_4$  中の Fe の腐食の研究に応用されている。<sup>2)</sup>

これをアルミニウム合金に適するように改良することによって、この腐食速度の推定ができるばかりではなく、自然腐食時における分極抵抗の様子や、時間的に変化しつつある系のそのときどきの腐食速度、分極特性の変化の追跡、各種腐食抑制剤の効果や機構の研究にも応用できる。

特にアルミニウム合金が食品中のような酸性溶液で使用されているときに有効であり、水素発生法や重量減測定法のような直接測定法によっては正確に測定できない場合に効果的である。

### 2. 試料ならびに測定法

測定回路は Fig. 1 に示すようなものを用いた。下部の分極回路は電源 B (6 ~ 30 V) 固定高抵抗  $r_1 \dots r_n$ 、ダイヤルスイッチ D および切換スイッチ S よりなり、D を摺動することにより回路抵抗を連続的に種々の値に変え得る。この際各抵抗値は電流がほぼ対数的に変化するよう選ん

\* 研究部

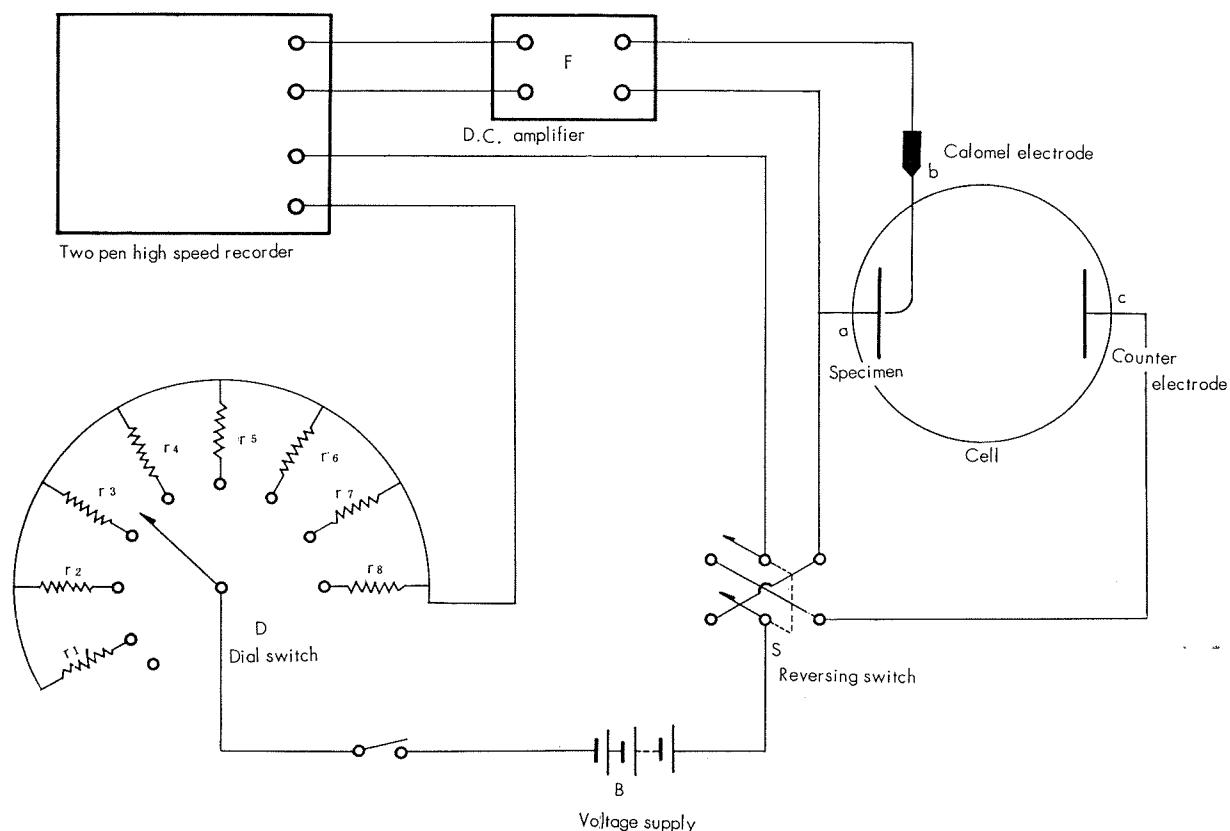


Fig. 1 Circuit for the measurement of polarization curve.

でおく。<sup>2)</sup> S は試料 a にあたえる電流を切換えるために用いる。電位測定部は試料 a と飽和甘汞電極 b との電位差を直流増幅器 F の入力端子に入れ、その出力を高速記録計で記録させる。ここで使用する直流増幅器は、アルミニウム合金の場合には入力抵抗を  $100 \text{ M}\Omega$  以上にすることが望ましい。また高速記録計は岡本らは電磁オッショグラフを使用しているが、アルミニウム合金の場合は電気二重層の充電に必要とする電気量のためその必要がなく高速 2 ペン記録計（応答速度、フルスケール  $1/4$  秒）で充分であり、これを用いて分極電流も同時に測定した。

試料は当社市販品を  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  の混合溶液で化学研磨し、脱脂洗滌後使用した。

電解槽は通常使用されているものを使用し、これらの溶液を入れて後 20 分間  $\text{N}_2$  を吹込み、その後  $\text{N}_2$  を吹込みながら測定した。IR ドロップはアルミニウム合金の場合無視できないから、チップの径や位置に充分注意しなければならない。

### 3. 実験結果および考察

Acetate buffer ( $\text{pH}=4.6$ ) 中の 3003 アルミニウム合金の水素発生量と重量減は Fig. 2 のごとくであって、測定された水素発生速度は本質的に Al の重量減と当量であることがわかる。

3003-Al の pH による電位変化は Fig. 3 のごとく直線

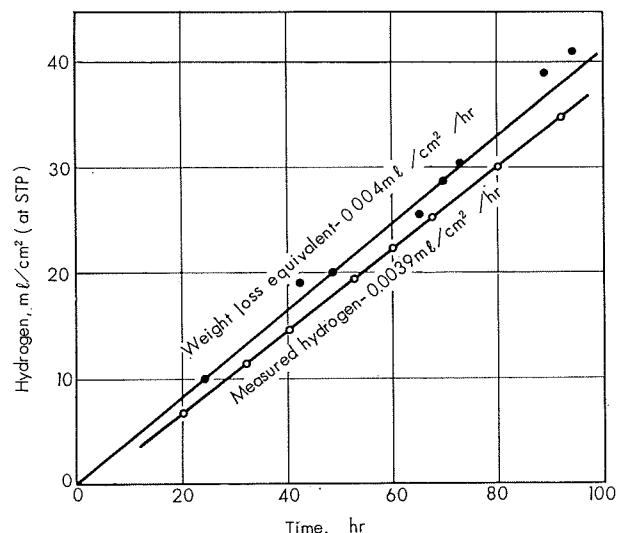


Fig. 2 Rate of hydrogen evolution from 3003 aluminum in acetate buffer together with the hydrogen equivalent of the aluminum weight loss. (37.8°C)

関係にあり、水素電極の電位もまた pH に対して直線関係にあることがわかる。同じ溶液中においてアルミニウムはこの示された範囲内で同一の pH で水素電極より  $300 \text{ mV}$  less noble である。<sup>3)</sup>

Evans と Koehler によれば各種酸性溶液中の 3003 アルミニウム合金の腐食を水素発生法で求め、これと過電圧

外挿法および分極抵抗法によって求めた腐食電流とを比較し、よく一致することを認めている。これを Table 1 に示す。

また N/200-HCl 水溶液中の各種アルミニウム合金の分

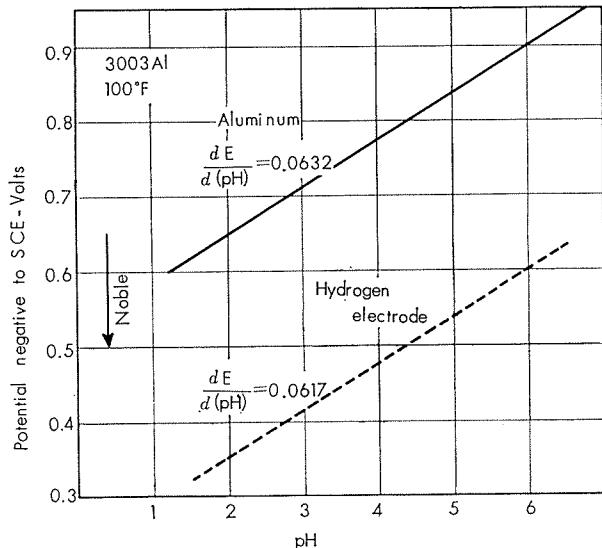


Fig. 3 Effect of pH on the corrosion potential of 3003 aluminum in hydrogen-flushed citrate buffer solutions. (37.8°C)

Table 1 Corrosion rates of 3003 aluminum alloy in hydrogen-flushed acid media.

Test solution	Hydrogen evolution rate, ml/day/cm <sup>2</sup> (STP)	Corrosion current, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
		Overvoltage intercept method	Polarization resistance method
Acetate buffer (pH=4.6)	0.0915	8.2	8.1
Citrate buffer (pH=4.3)	0.0076	0.68	0.71
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 wt%	0.352	29	27
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 wt%	0.744	67	68
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 wt%	1.23	—	101
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.01M	0.233	26	23
Malate buffer (pH=4)	0.0112	1.1	1.0

極挙動は Fig. 4 に示すようであって、一点約 1 秒の迅速分極の測定によって充分 Tafel 線を示しており、その外挿による腐食電流はファラディーの法則によって腐食速度と当量である。これによつても高純度のアルミニウムは耐食性が優れ、高力合金は著しく劣つてゐることがわかる。

オレンジジュース中の分極曲線は Fig. 5 に示すようであつて、同様な測定によって Tafel 線を求めることができるが、電流印加時間がやや大きくなる。これは小さな腐食系には電気二重層の充電に必要な電気量のために分極速度をおそくする必要があるためで、大きな腐食速度の系で

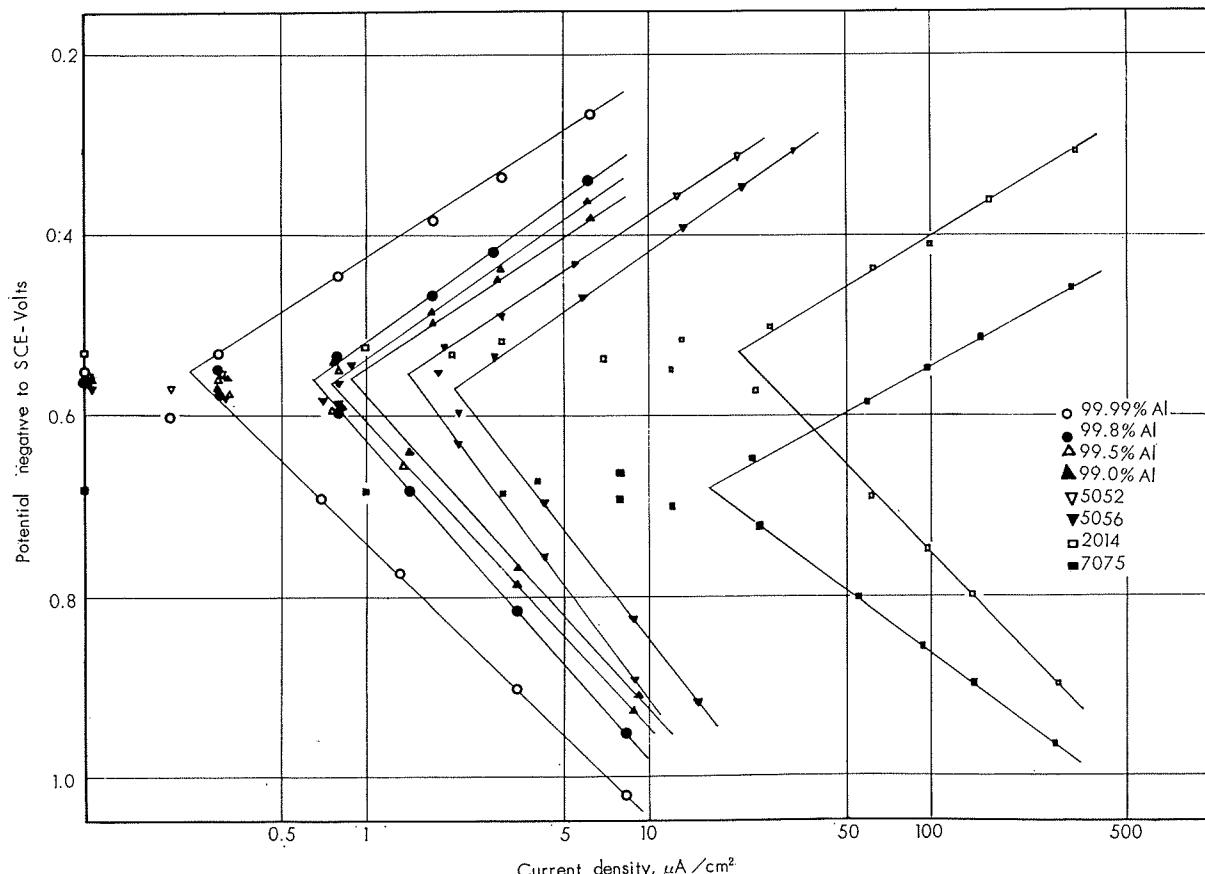
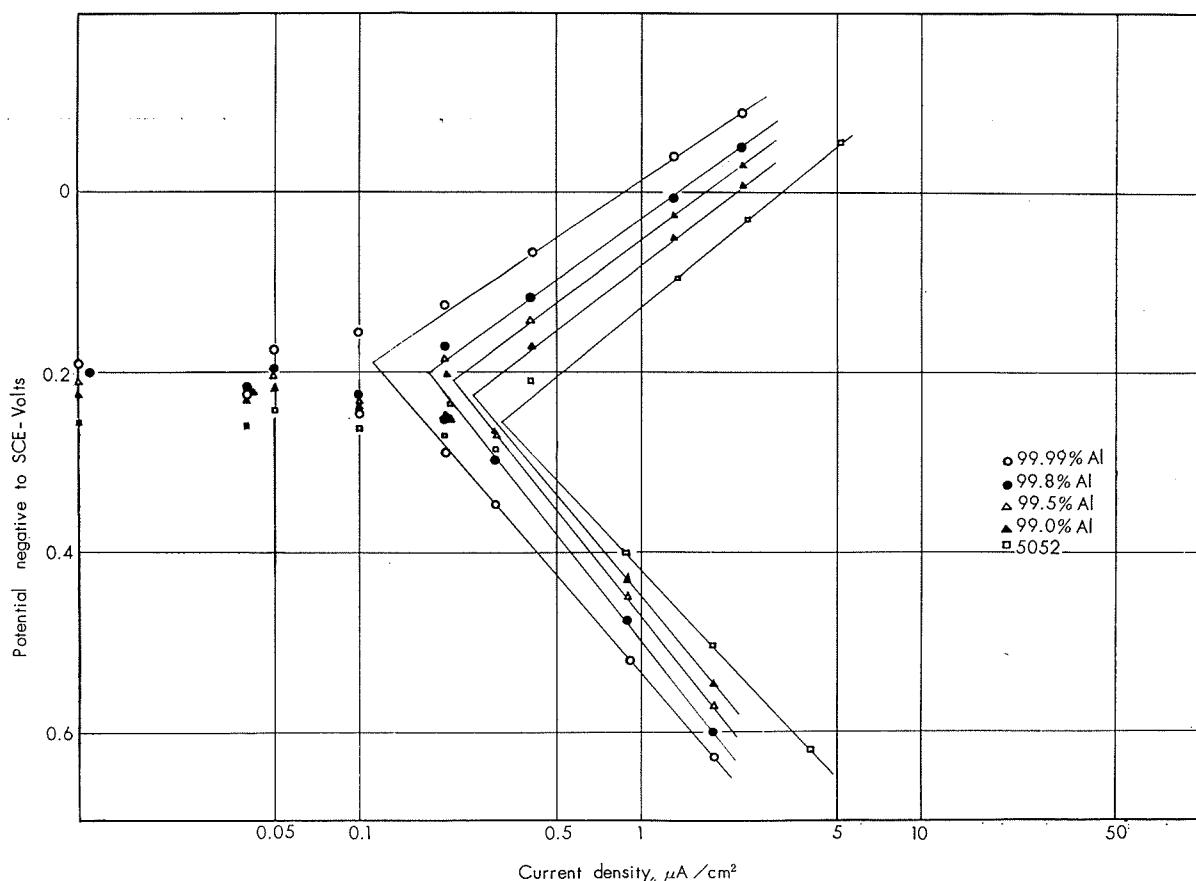


Fig. 4 Polarization curves of Al alloys in N/200-HCl solution. (22°C)

Fig. 5 Polarization curves of Al alloys in orange juice. ( $\text{pH}=2.8, 22^\circ\text{C}$ )

は分極速度は大きくしてよく、この場合には分極速度を小さくすると、試料表面の変化やガスの吸着など他の有害な作用が入ってくるため、必要以上に分極速度を小さくすることは誤差の原因となる。また分極速度が大きすぎることは電気二重層の充電の終了以前に電流を止めることとなり、また誤差の原因になる。この分極速度は回路常数によっても異なるので一様に決定することはできないが、記録されてゆく高速記録計の電位-時間曲線を見れば容易に判断できる。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  中の Fe のような高速の腐食系では電磁オシログラフを使用して一点  $1/10$  秒位で測定するのが正確であるよう<sup>2)</sup>で、この場合は測定中に電位-時間曲線を見ることができないが、アルミニウム合金の場合は通常腐食速度が小さいので電位-時間曲線を見ながら測定することができ、かなり満足な分極速度が得られたと考えられる。

銅合金の流动海水中の分極測定においてもペンオシロを使用して同様なことがおこなわれており、charge up

曲線の電位変化の遅れが 2 秒前後までは大きいので、これがある程度安定してからとられている。<sup>4)</sup>

この測定法を用いて N/10 citrate acid に加えられた塩素イオンの 1100 アルミニウム合金の腐食におよぼす影響を示すと、Fig. 6 および Fig. 7 のごとく塩素イオンの増加によって腐食速度は著しく増加しており、水素発生法による腐食速度と一致している。

このような比較的腐食速度の大きい場合は、重量法や水素発生法でも測定できるが、さきのオレンジジュース中のような場合は水素発生を直接測定するには小さすぎるし、重量減法でも長い時間かかりすぎる、再現性が悪いなどのために適用し難い。従ってこのような場合には分極測定法のみが有効になってくる。いまこの分極測定結果とアルミニウム合金製缶中にオレンジジュースを密閉して、9 ヶ月後に重量減を測定した結果（これは分極測定条件と少し異なるが）と比較しても、Fig. 8 のごとく略々直線関係を得る。

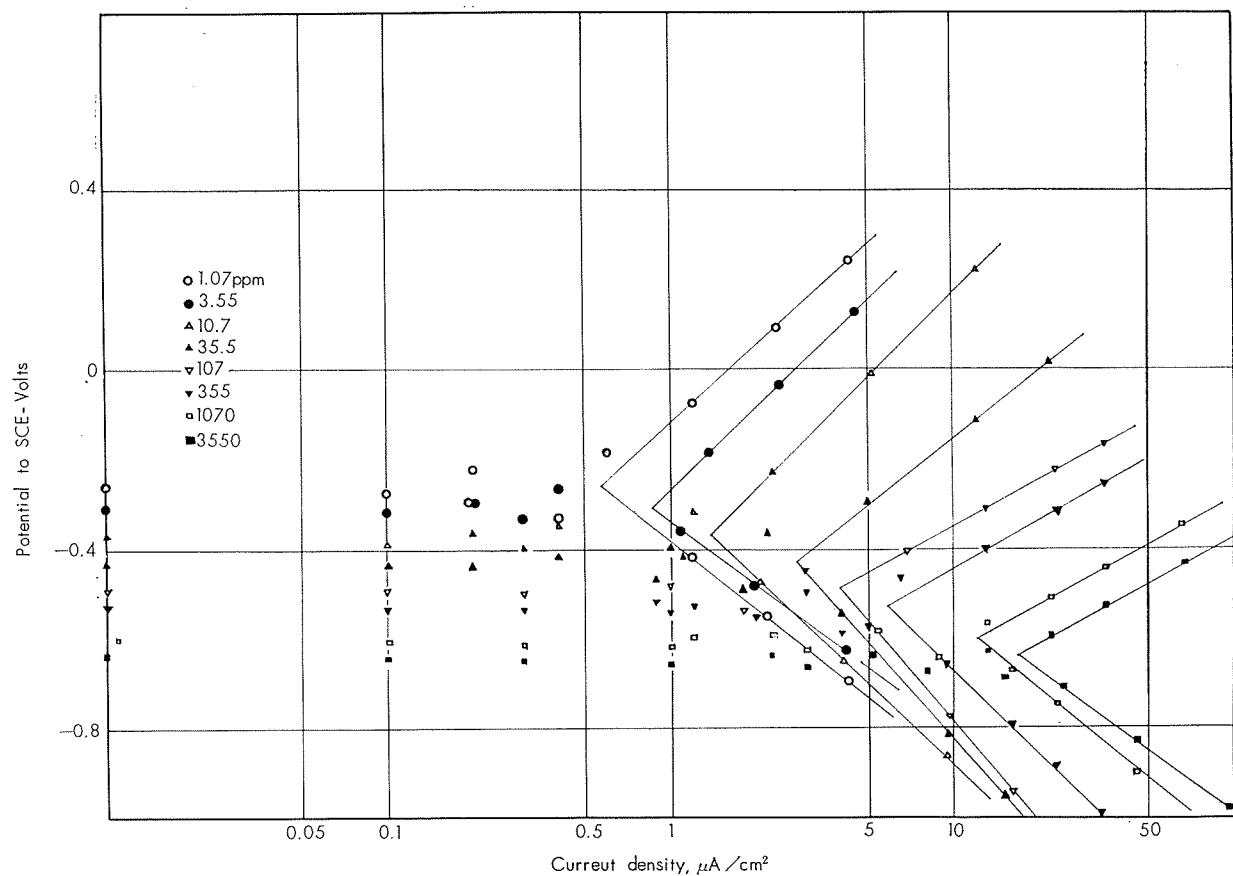


Fig. 6 Effect of  $\text{Cl}^-$  ion on polarization of 1100 aluminum in N/10-citrate acid. ( $22^\circ\text{C}$ )

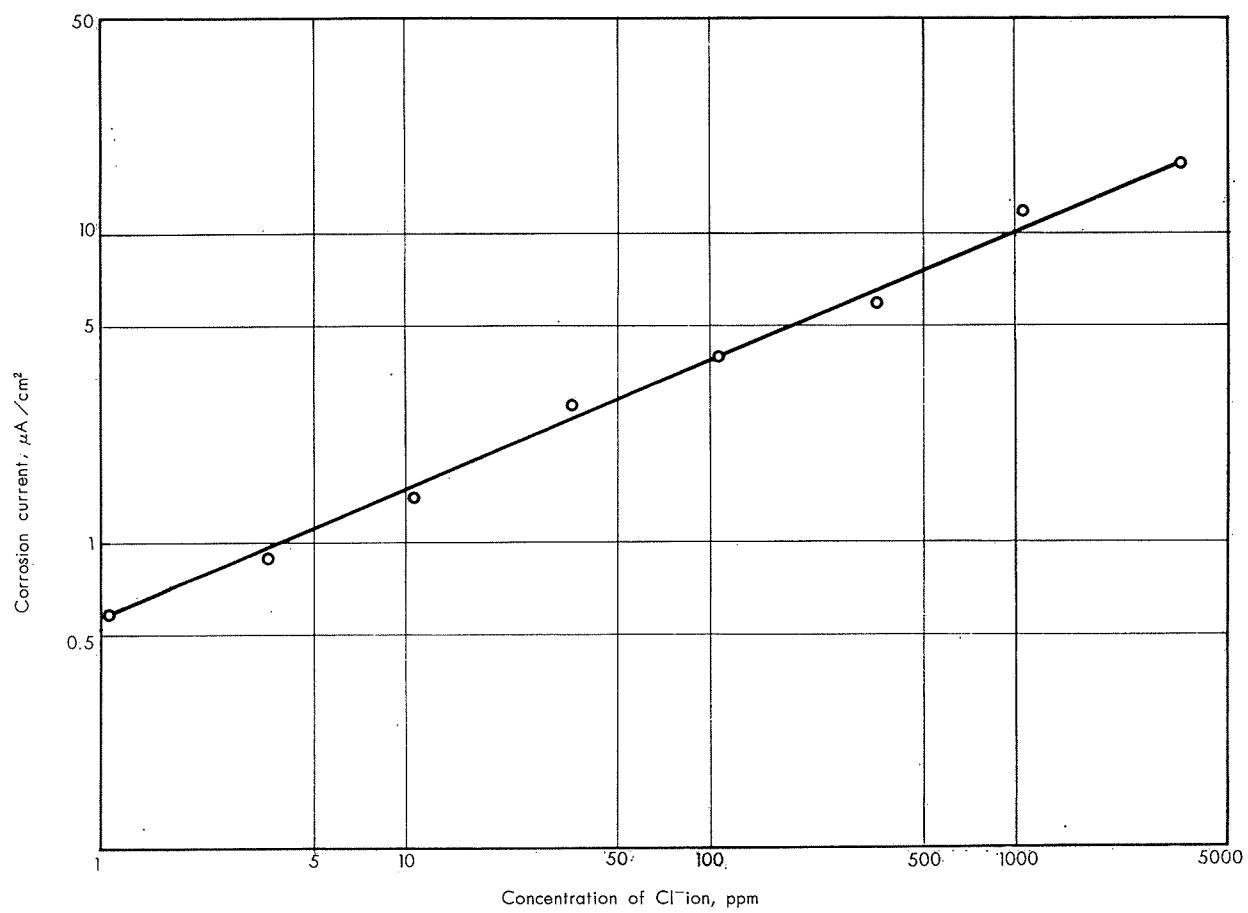


Fig. 7 Effect of  $\text{Cl}^-$  ion on corrosion rate of 1100 aluminum in N/10-citrate acid.

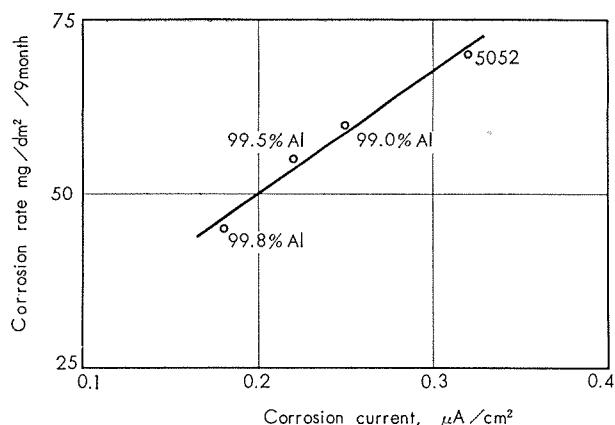


Fig. 8 Relation between corrosion current and corrosion rate of aluminum alloys in orange juice. (pH=2.8)

#### 4. 結 び

一般に分極測定は定常法によっておこなわれていることが多いが、このような場合腐食系を攪乱させるような反応を引きおこし、(1) Tafel 直線を示さない、(2)  $\beta_c$  が大きすぎる、(3)不安定、といった作用がでてくる。

他の考え方でも界面においておこる不都合な反応は、試料を通過する全クーロン数に左右されることが考えられ、急速な腐食系には急速な分極速度が必要であり、比較的遅い腐食系には電気二重層の充電に必要なある分極速度が必要なわけである。本実験においてこの点を充分満足できたと信ずる理由はないが、この実験結果からはかなり安全な実験であろうということができる。

#### 文 献

- 1) 岡本、永山：電気化学，25 (1957), 238
- 2) 岡本、佐藤、永山：電気化学，25 (1957), 166
- 3) S. Evans, E. L. Koehler: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 509
- 4) 佐熊：電気化学，28 (1960), 588

P  
126

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

冷間加工による銅および  
銅合金の構造変化について

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 冷間加工による銅および銅合金の構造変化について

広 沢 栄 一\*

## Structural Changes in Coppers and Copper Alloys During Cold Rolling

by Eiichi Hirosawa

A X-ray study has been made of the structural changes that occur in tough pitch copper, deoxidized copper, cartridge brass, yellow brass and Muntz metal on cold rolling with reductions ranging from 20 to 90% and on subsequent annealing.

During cold rolling an apparent increase of lattice parameter was observed for alpha brasses but there was very little change in lattice parameter for deoxidized copper, while no change was detected for tough pitch copper.

Formation of stacking faults increases with Zn content as well as cold reduction, reaching the probability of one stacking fault in every 14 (111) planes for cartridge brass at 90% cold reduction.

A small diffraction peak with  $d=1.7\text{\AA}$  which corresponds to (111) diffraction line of ordered  $\beta'$  phase was detected for 90% cold rolled brasses with more than 30%Zn content, and lattice parameter of  $\beta'$  phase formed during cold rolling increases with Zn content. The fact that the phase was related with (111) plane of matrix and vanished when recrystallized suggest the formation of  $\beta'$  phase on deformation fault with solute atom segregation thereon.

### 1. 緒 言

面心立方晶の固溶体たとえば $\alpha$  黄銅に冷間加工を与えた場合、結晶組織の内部にいかなる変化が起るかは色々と研究されている。<sup>1)</sup> Barrett はつとに面心立方晶金属を塑性加工した場合、(111) 面に積層欠陥が作られることを指摘し、その後 Patterson は面心立方晶の (111) 面に積層欠陥が生じたとき X 線回折像にいかなる変化が生ずるかを論じている。<sup>2)</sup> また Warren と Warekois は Patterson とは異った方式で積層欠陥の存在確率を求める計算式を導き、Cu-Zn 合金について実験を行い、回折線のピークの移動から変形による積層欠陥の生ずる確率を求めた。一方鈴木(秀)は積層欠陥へ溶質原子が偏析することを論じ、この考えに従って Willis は積層欠陥に溶質原子の偏析が生じた場合の回折理論を展開し、これを用いて中島は Cu-Al について実験し、Al が積層欠陥に偏析しているのを確めた。従って  $\alpha$  黄銅に強加工を与えると積層欠陥が生じ、そこに Zn 原子が偏析するといわれている。<sup>3)</sup> それゆえ多結晶体において強加工した場合、格子定数の変化とともに積層欠陥への溶質原子の偏析が進行してなんらかの形の集合体(あるいは析出物)のごときものが生ずる可能性もあると思われる。以下の実験は冷間加工に伴う格子定数の変化と積層欠陥の形成ならびに析出物の出現について調べたものである。

### 2. 実 験 方 法

試料としてタフピッチ銅 Cu-0.04O, 磷脱酸銅 Cu-0.02

\* 研究部

P, 7-3 黄銅 Cu-30Zn, 65-35 黄銅 Cu-35Zn, 60-40 黄銅 Cu-40Zn を取り上げた。いずれも工場製のものであるが、それらを焼純して完全に再結晶させたものを用いた。これらを出発点として冷間加工(圧延)および焼純を施して、それらによる X 線回折図形の変化を求めた。冷間加工度は 20%, 50%, 90% とし、90% 加工度のもののみ焼純を施した。焼純温度は 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C × 1hr である。

X 線回折図形はディフラクトメーターを用いて自動記録させ、格子定数、各回折線の強度、ならびに(111)と(002)回折線の間隔を測定した。また圧延による析出相の出現の有無も検討した。

格子定数の測定は各回折線ごとに行い、系統的誤差を消すため Nelson-Riley<sup>6)</sup> の外挿法を用いた。各回折線は加工による積層欠陥の形成のため本来の位置よりずれているが、Patterson の式によりそのズレの方向と量がわかるため補正を加えて外挿した。なお front side で  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\text{K}\alpha_2$  が分れていないものは波長として  $\text{K}\alpha_1$ ,  $\text{K}\alpha_2$  の強度の加重平均を取った  $\text{K}\alpha$  を用い、back side で  $\text{K}\alpha_1$ ,  $\text{K}\alpha_2$  の分れているものは波長として  $\text{K}\alpha_1$  を用いた。back side でも加工により  $\text{K}\alpha_1$ ,  $\text{K}\alpha_2$  の分れていないものは前記の  $\text{K}\alpha$  を用いた。

### 2. 実 験 結 果

#### 3.1 格子定数の変化

各回折線より計算した値を Nelson-Riley 関数に従ってプロットして外挿した値から各材質、各処理の格子定数が求められる。これを用いて各材質について加工ならびに

焼鈍による格子定数の変化を示すと Fig. 1 のごとくになる。Fig. 1 によると Cu-0.04O は加工ならびに焼鈍により格子定数は変わらない。

焼脱酸銅 Cu-0.02P では 50%までの加工度では格子定数の変化は見られぬが、90%に加工すると  $0.002\text{\AA}$  程度の格子定数の増加が見られ、 $100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  の焼鈍により  $0.0015\text{\AA}$  ほど回復し、 $400^\circ\text{C}$  で再結晶することにより更に  $0.0005\text{\AA}$  小さくなつてものとの格子定数に戻る。

Cu-30Zn, および Cu-35Zn では 20% の加工度を超えるところから格子定数の増加が見られ、いずれも 90% 加工度で  $0.0045\text{\AA}$  ほど大きくなっているが、Zn 量の増加とともに低い加工度で変化が起きる傾向を示す。90% 加工度のものを焼鈍するといずれも  $100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  の処理で格子定数はほとんど回復し再結晶により完全に通常の値に戻る。

Cu-40Zn は 20% の加工度すでに格子定数の変化が最高となり、90% 加工度ではむしろ 20% より減少気味であるが測定値のバラツキが大きく確実ではない。90% 加工度のものを焼鈍すると、 $100^\circ\text{C}$  ではあまり変化しないが、 $200^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$  で格子定数の回復が見られ、 $300^\circ\text{C}$  および  $400^\circ\text{C}$  では最初の値より低くなっている。 $500^\circ\text{C}$  で再結晶が完了すると格子定数も通常の値に戻る。

### 3・2 集合組織

圧延および焼鈍による集合組織の変化を概略知るために (111), (002), (022) の 3 line について強度測定を行つた。line 強度は積分強度ではなく peak intensity でもって表わした。

Fig. 2, 3, 4, 5, 6 は各材質の加工度ならびに焼鈍に対する強度変化を示すもので、圧延集合組織ならびに再結晶集合組織に対応するものが示されていると考えてよい。

Cu-0.04O では圧延が進むと圧延面に (022) と (002) 面が集り、(111) が遠去かる。再結晶させると (002) のみが残つて cube texture を作る。

Cu-0.02P は加工度が大きくなると (022) のみが圧延面に集まる。再結晶後は (022) は多少減少し、(002) が増えて random texture に近づくようである。

Cu-30Zn, Cu-35Zn, Cu-40Zn は加工および焼鈍に対して同じ傾向を示し、圧延が進むと (022) と (111) が圧延面に集まる。再結晶すると (022) と (002) 面が圧延面に平行になる。

以上の記述は圧延集合組織および再結晶集合組織の変化の傾向を示すもので、精確なことは極点図を描かねばわからない。

### 3・3 積層欠陥の形成

Warren および Warekois<sup>3)</sup> によると f.c.c. では焼鈍状態と加工状態における (111) と (002) line の間隔の変化は加工による積層欠陥の生成に結びついているという。積層欠陥の存在確率を  $\alpha$  とすると、そのときの回折線の動きはつぎの通りになる。

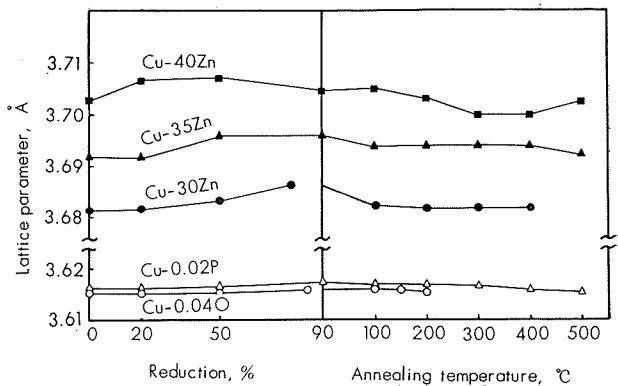


Fig. 1 Variation of lattice parameters for several cold rolled and annealed Cu alloys.

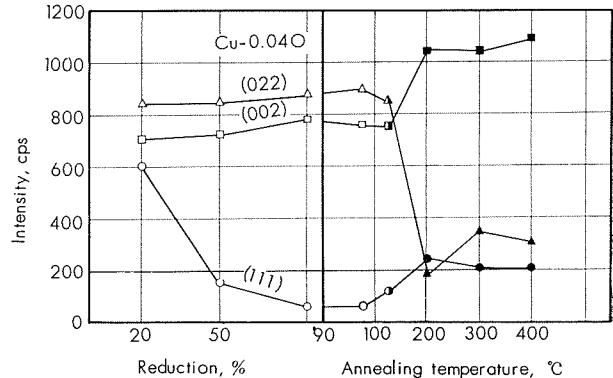


Fig. 2 Variations of intensities of diffraction lines during cold rolling and annealing of tough pitch copper.

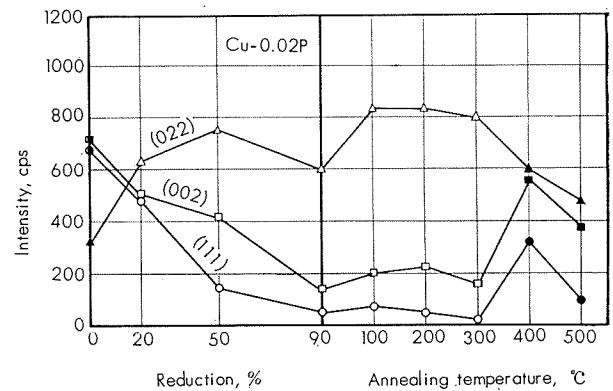


Fig. 3 Variations of intensities of diffraction lines during cold rolling and annealing of deoxidized copper.

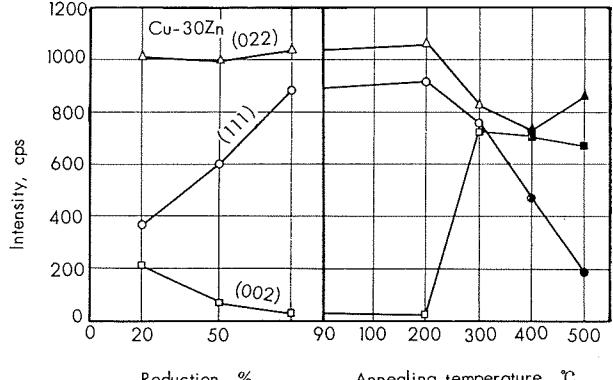


Fig. 4 Variations of diffraction lines during cold rolling and annealing of cartridge brass.

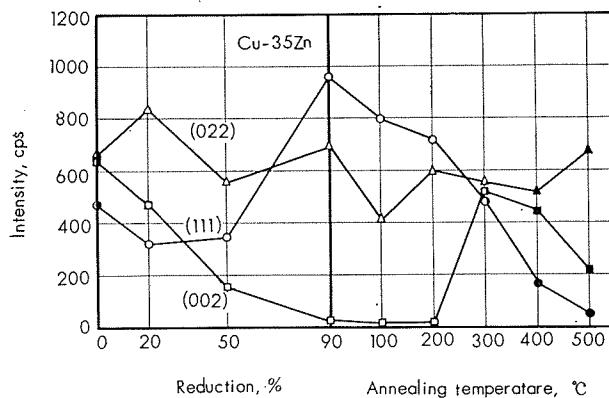


Fig. 5 Variations of diffraction lines during cold rolling and annealing of yellow brass.

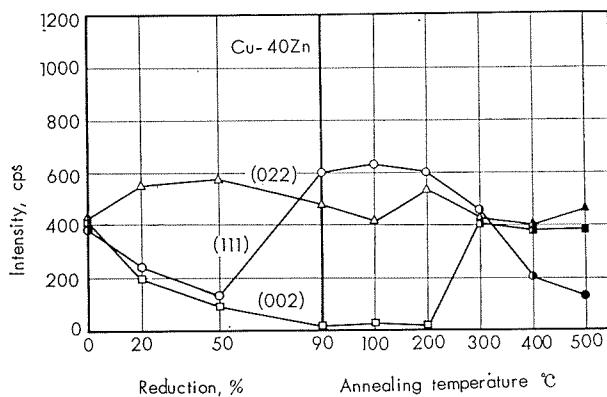


Fig. 6 Variations of diffraction lines during cold rolling and annealing of Muntz metal.

$$(111) : \Delta(2\theta_{111}) = +\alpha \tan \theta_{111} \frac{45\sqrt{3}}{2\pi^2}$$

$$(002) : \Delta(2\theta_{002}) = -\alpha \tan \theta_{002} \frac{45\sqrt{3}}{\pi^2}$$

すなわち積層欠陥ができると (111) は  $2\theta$  の + 側に、(002) は - 側にピークがずれる。従って (111) と (002) の回折線の間隔の変化は

$$\Delta(2\theta_{002} - 2\theta_{111}) = -\alpha \frac{45\sqrt{3}}{\pi^2} (\tan 2\theta_{002} + \frac{1}{2} \tan 2\theta_{111})$$

で与えられる。Cu-K $\alpha$  を用いたときは

$$\Delta(2\theta_{002} - 2\theta_{111}) = -5\alpha$$

となる。

各材質につき加工と焼鈍の際の (111) 回折線と (002) 線との間隔を示したのが Fig. 7 である。

Cu-0.04 と Cu-0.02P は加工および焼鈍により (111) と (002) の間隔はほとんど変わらない。

Cu-30Zn と Cu-35Zn はほぼ同数の変化をし、90% 程度の強加工を行うと (111) と (002) の間隔が狭まり、焼鈍による回復とともに間に隔ももともに戻る。

Cu-40Zn も同じような挙動を示すが、多少不規則である。

Fig. 7 の結果を用いて積層欠陥の存在確率  $\alpha$  を求めてみると Table 1 のごとくである。Warren と Warekois のデータと比較すると Table 2 の数値は少し大きくて

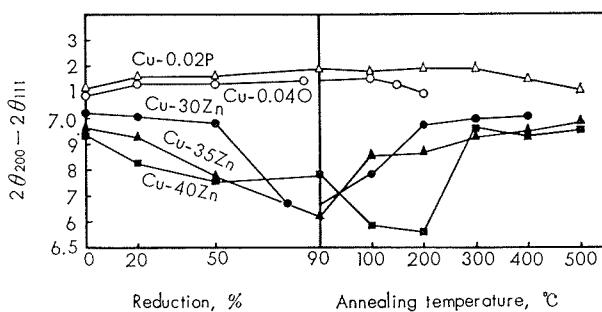


Fig. 7 The  $2\theta$  separation between (111) and (200) for coppers and copper alloys.

Table 1. Probability of deformation stacking faults in severely cold rolled Cu and Cu alloys.

Alloy	Probability	Alloy	Probability
Cu-0.04O	0.005	Cu-35Zn	0.075
Cu-0.02P	0.007	Cu-40Zn	0.078
Cu-30Zn	0.070		

Table 2. Crystal structure of  $\beta'$  Cu-Zn (1 : 1) intermetallic compound.

hkl	I/I <sub>1</sub>	d, Å	2θ, deg.
001*	6	2.94	30.4
011	100	2.0	45.3
111*	1	1.70	53.9
002	15	1.47	63.2
012*	2	1.32	71.4
112	29	1.20	79.9
022	5	1.04	95.6
122*	1	0.98	103.6
013	8	0.93	111.8
113*	1	0.89	119.9
222	5	0.85	130.0

\* indicate ordered diffraction line.

いるが、Cu-30Zn でいえば、(111)について14枚ごとに積層欠陥ができていることになる。

### 3・4 析出相の検出

冷間加工によりできた積層欠陥の所にはいわゆる鈴木の化学作用によって溶質原子の Zn が集ってくると通常いわれている。このような場合には X 線の回折にも影響があり、いわゆる非対称な回折線の拡がりを生ずるわけであるが、Cu と Zn は原子番号が隣接しており (Cu は29番、Zn は30番)、従って X 線の原子散乱因子があまり変わらないので回折線の形に大きな影響はでてこない。従ってここでは回折線の形の非対称性の検討は行わなかった。

積層欠陥への Zn 原子の集合状態は回折線の拡がりから検出できないが、その集合状態が更に進んで新しい結晶構造を有するような相に発達するならば、X 線回折で新しい回折線の出現として新相を検出することができる。 $\alpha$ -黄銅の場合期待し得る相としては  $\beta$  または  $\beta'$  がある。

$\beta$  は高温で安定な相で、体心立方の A2 型構造をなし、871°C で Cu で飽和されたものは  $a=2.9907\text{\AA}$  である。 $\beta'$  は低温で安定で、 $\beta$  と同じく b.c.c. ではあるが、B2 型の規則格子をなしており、47.66at% Zn の場合  $a=2.9539\text{\AA}$  である。従って order の  $\beta'$  の方が disorder の  $\beta$  より格子定数が約 10%ほど小さくなっている。

さて各合金の 90% 圧延のまま、およびそれを 400°C × 1hr 烧鈍して再結晶したものの X 線回折図形を Photo. 1 に示す。図形中には各回折線に対して指数付けを行ってあるが、各 pattern について matrix の  $\alpha$  以外の回折線を探して見ると Cu-30Zn では  $20\pm 54.2^\circ$  の所に、Cu-35Zn では  $20\pm 53.9^\circ$  の位置に小さな peak が存在する。

一方  $\beta$ -Cu-Zn (1:1) の回折結果は ASTM Card No. 2-1231 によると Table 2 の通りである。※印は order の場合に新たにつけ加わる回折線で、いずれも disorder のときすでに出ていている線に比べて強度がきわめて弱い。事実  $\beta'$  相の存在する Cu-40Zn の回折図形を見ても order を示す線はきわめて弱く background にほとんどかくれている。

Table 2 の結果より Photo. 1 で現われた小さな peak は  $\beta'$  の  $20\pm 53.6^\circ$  の (111) line に相当するものと思われる。またこれら peak の出る位置は Zn 量によってわずかではあるが異り、Zn 量が増えると peak の位置が 20 の一側すなわち格子定数の増加する方向に動いている。この事実は下記の Beck and Smith<sup>7)</sup> の結果と一致するもので、かれらによると  $\beta'$  の Zn% による格子定数はつぎの通り変化する。

at%Zn	$a$ in $\text{\AA}$ , at 29.8°C
45.06	2.9490
45.95	2.9502
46.77	2.9523
47.66	2.9535

すなわち  $\beta'$  の格子定数は Zn 量の増加とともに大きくなる。従って Cu-30Zn を圧延加工して現れる  $\beta'$  は Cu-35Zn あるいは Cu-40Zn の場合に比べて構成原子の Zn が少く格子定数も小さいことになる。

$20\pm 54^\circ$  の peak は Cu-0.04O ならびに Cu-0.02P では見られず、また Cu-30Zn や Cu-40Zn でも加工度の低い 20%, 50% では現れず、90% 加工したものにのみ現れている。また焼鈍して再結晶させるとこの peak は Photo. 1 に示すごとく消失する。

加工ならびに焼鈍による peak の高さの変化は Fig. 8 に示す通りである。Fig. 8 には peak の強度と同時に matrix の (111) line の強度変化も同時に表示した。これによると  $20\pm 54^\circ$  の peak は matrix の (111) line の強度変化と同じような挙動を示している。すなわち matrix の強度が大きくなると  $20\pm 54^\circ$  の peak も大きくなり、また再結晶により texture が変って matrix の (111) が減少すると peak も消滅する。従って peak の

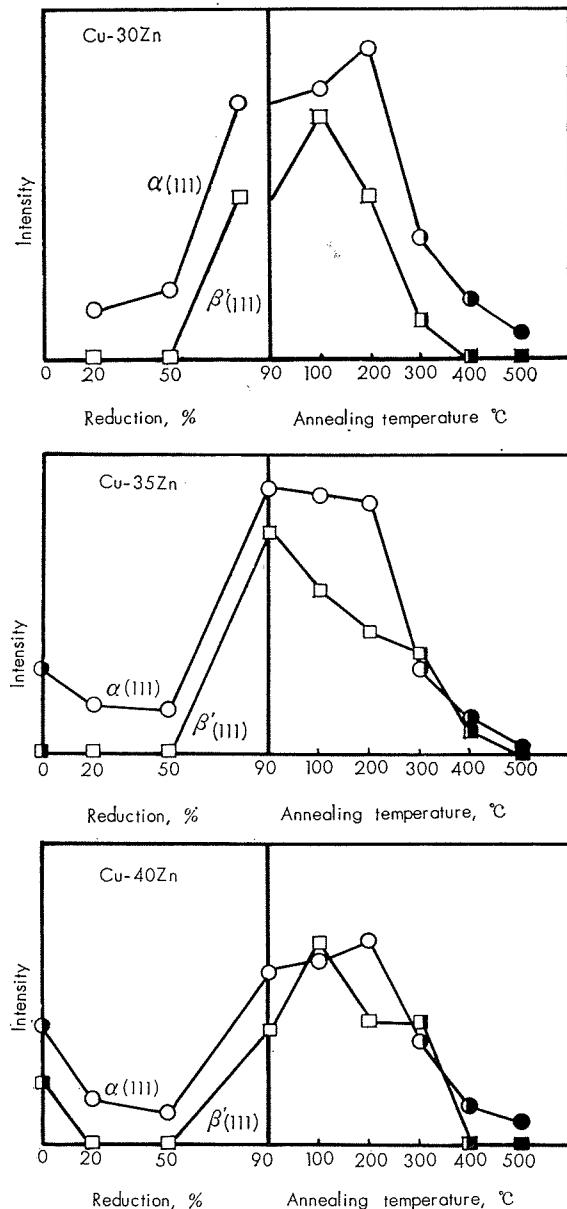


Fig. 8 Intensities of (111) diffraction line of  $\beta'$  phase. Intensity scale is not equal for  $\alpha$  and  $\beta'$ , but scale ratio  $\alpha$  (111)/ $\beta'$  (111) is 20.

存在は matrix の (111) 面と結びついているように思われる。

#### 4. 考 察

本研究で特に問題となるのは析出相の出現と考えられる  $20\pm 54^\circ$  の peak の解釈であろう。加工および再結晶による集合組織の変化や積層欠陥の出現と消失はよく知られたことで特に問題にはならない。加工による格子定数の変化は色々で、加工により格子定数の減少するもの、増大するものがある。Cu-Zn 合金については Otte<sup>8)</sup> が格子定数の増加を報告している。格子定数の増加の原因としては残留応力による見掛け上のものか、あるいは加工により生じ

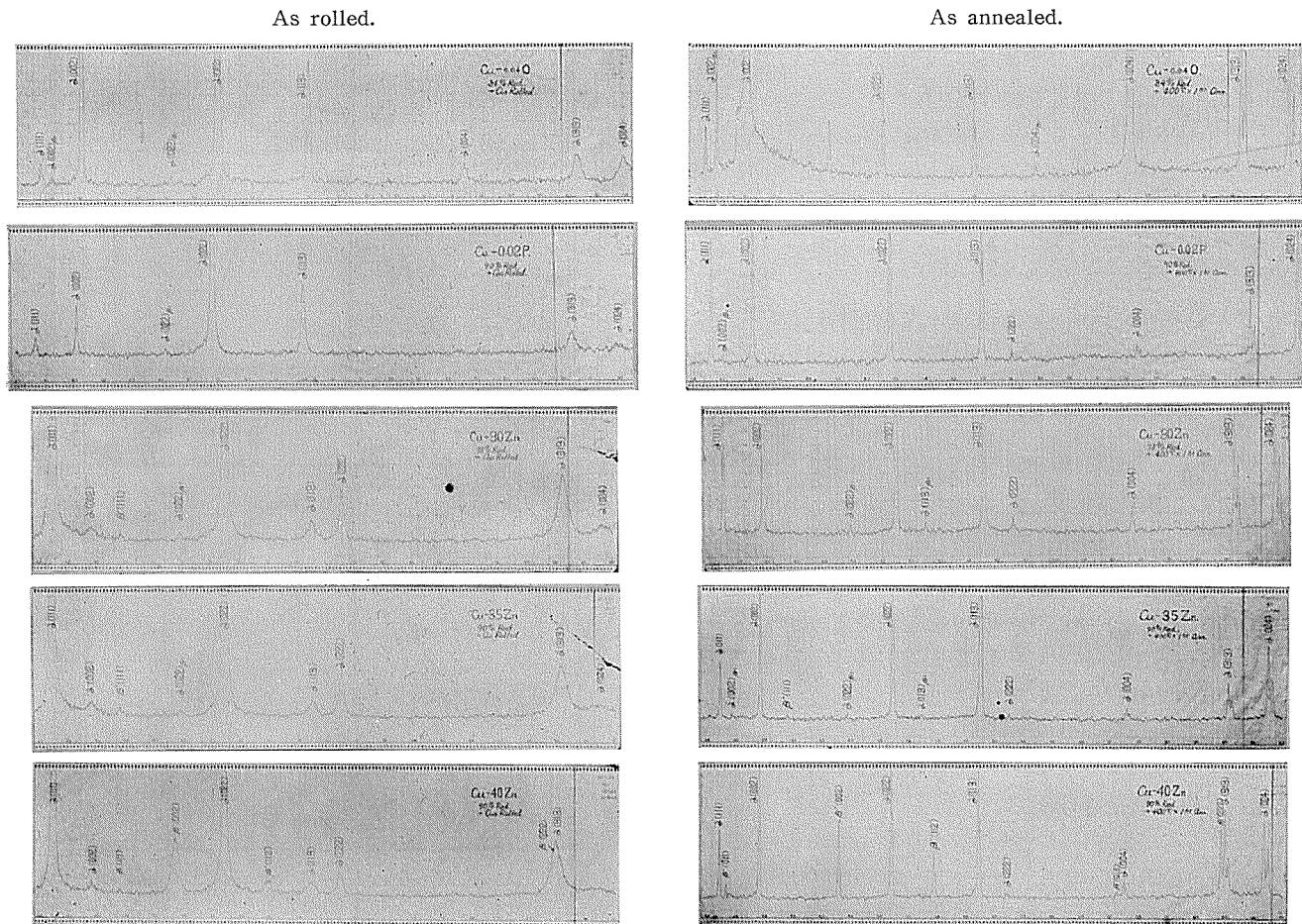


Photo. 1 X-ray diffraction patterns of cold rolled and annealed coppers and copper alloys.

た空孔や転位等の格子欠陥に起因する構造的なものかははつきりしない。この点については更に研究の余地がある。

Cu-30Zn や Cu-35Zn を加工した際に現れる  $20 \div 54^\circ$  のピークは大体  $\beta'$  の (111) に相当する面間隔をもっているが、Table 2 からもわかるごとく、この (111) 回折線は order になって始めて出現する線であるから、強度が非常に弱いはずである。実際の回折図形ではこの弱いはずの回折線が出て、他の強い回折線が見当らないのははなはだ奇異に感ずるが、diffractometer による回折は圧延面を回折面としているため、matrix がある集合組織を有し、かつ析出相が matrix とある方位関係を持つ場合、析出相のある特定面のみが回折面に平行になり、それによる peak のみが観測されるということも考えられる。Fig. 8 から析出相は matrix の (111) 面に結びついていると考えられるが、別の見方をすれば  $\beta'$  は加工の大きさに関係するのみで、matrix の (111) の変化は附随的なものとも考えられる。この点については加工度 90% の Cu-30Zn について回折面を圧延面だけでなく種々変えて  $\beta'$  の強度を測定したところ、回折面の位置により  $\beta'$  の強度が異り、matrix の (111) 面と結びついていることが判明した。

一方 matrix の (111) にできた積層欠陥に Zn 原子が偏析するとするとその際生ずる析出物の取り易い結晶構造

は底面を matrix の (111) と共有する 6 方晶系となるが、これに該当する回折線とは一致しない。従って析出物の生成過程や結晶構造には未だ疑問の点も多いが、加工により ordered b.c.c. なる  $\beta'$  相が matrix の (111) 面の積層欠陥をもとにして形成されたものと考えられる。

## 5. 結 び

Cu-0.04O, Cu-0.02P, Cu-30Zn, Cu-35Zn, Cu-40Zn につき加工および焼鈍処理を行い、それらのX線回折图形に及ぼす変化を追求し、つぎの結果が得られた。

(1) 加工度を増すとともに圧延集合組織が作られるが、Cu-0.04O と Cu-0.02P はそれぞれ異った圧延集合組織となる。Cu-Zn 合金は上記の銅とは異った圧延集合組織を形成するが、お互の間では変わらない。

(2) Cu-Zn 合金は冷間加工を加えることにより格子定数が大きくなる。Cu-0.02P は Cu-Zn 合金に比べて増加の程度はきわめて小さい。Cu-0.004O はほとんど変化が認められない。

(3) 冷間加工による積層欠陥の在存の確率は Zn 量が増えるほど増大する。Cu-30Zn では 78% 加工度のもので (111) 面の 14 枚目ごとに存在する確率が得られた。

(4) Cu-30Zn, Cu-35Zn では 90% 近くまで加工すると

$d=1.7\text{\AA}$  の小さな回折線を生ずる。この peak は再結晶すると消失する。またこの peak は面間隔からすると ordered b. c. c.  $\beta'$  の (111) に相当するが、 $\beta'$  の他の強い線は見当らない。この peak は matrix の (111) 面と結びついており、また Zn 量によって位置が変り、Zn が増加すると析出物の格子定数は大きくなる。

## 文 献

- 1) C.S. Barrett : Trans AIME, **188** (1950), 123
- 2) M.S. Patterson : J. Appl. Phys., **23** (1952), 805
- 3) B.E. Warren and E.P. Warekois : Acta Met., **3** (1955), 473
- 4) B.T.M. Willis : Acta Cryst., **12** (1959), 683
- 5) K. Nakajima : Trans. JIM, **2** (1961), 21
- 6) J.B. Nelson and D.P. Riley : Proc. Phys. Soc. (London), **57** (1945), 16
- 7) L.H. Beck and C.S. Smith : J. Metals, **4** (1952), 1079
- 8) H.M. Otte : J. Appl. Phys., **33** (1962), 1436

R52

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

竹内勝治  
田中英司

住友軽金属工業株式会社

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

## 1) 2014-T6 押出棒

第1表 化学成分

材質		化学成分, %								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
2014-T6	JIS H4164	3.9~5.0	0.20~0.8	0.40~1.2	0.50~1.2	<1.0	<0.10	<0.15	<0.25	残
	試材	4.36	0.35	0.85	0.80	0.22	<0.01	0.01	<0.01	残

第2表 機械的性質

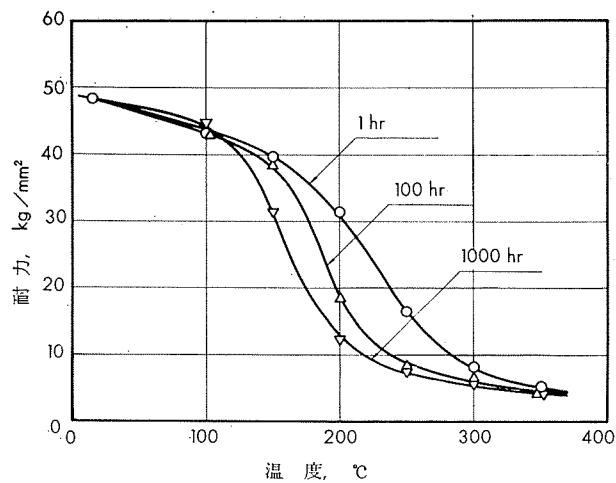
材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>					力 タ サ		シャルピー衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真断続強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	繊り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
2014-T6	20	595°C×1hr 水冷後 170°C×12hr 空冷	(>38) 48.2	(>45) 54.6	(-) 66.4	(>8) 13	(>8) 28	(-) 115	(-) 82	(-) 2.2

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

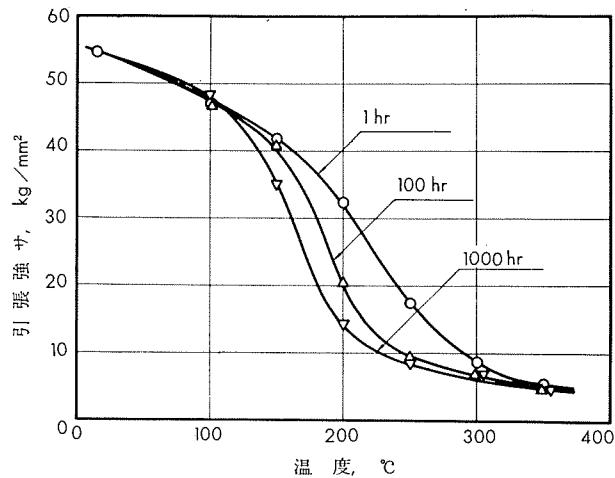
2) ( ) 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第3表 高温引張性質<sup>1)</sup>

試験温度, °C	1hr 保 持			10hr 保 持			100hr 保 持			1000hr 保 持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	43.1	47.0	16	43.6	47.2	15	43.6	46.9	17	44.7	48.3	16
150	39.7	41.8	19	40.0	42.5	17	38.3	41.1	17	31.2	34.9	20
200	31.2	32.3	19	28.7	31.2	21	18.8	20.5	27	12.0	14.1	38
250	16.3	17.4	28	11.6	12.6	32	8.4	9.5	41	7.6	8.6	46
300	8.1	8.7	35	7.4	8.0	42	6.5	7.1	51	5.7	6.5	48
350	5.2	5.4	42	4.7	5.1	47	4.5	4.8	55	4.1	4.7	58

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 49.5kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 54.6kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 11%である。

第1図 2014-T6 押出棒の温度と耐力の関係



第2図 2014-T6 押出棒の温度と引張強さの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.2)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 2) 2017-T4 押出棒

第 4 表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
2017-T4	JIS H4164	3.5~4.5	0.20~0.8	0.40~1.0	<0.8	<1.0	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	4.10	0.65	0.56	0.34	0.35	<0.01	0.01	0.02	残

第 5 表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>1)</sup>				力 タ サ		シャルピー 衝撃 値 (JIS 3号), kg-m/cm <sup>2</sup>	
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ビ, %	絞 り, %	ブリネル 10/500/30		
2017-T4	20	505°C×1hr水冷	(>22) 37.1	(>38) 53.7	(—) 66.6	(>12) 17	(—) 21	(—) 101	(—) 73	(—) 4.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

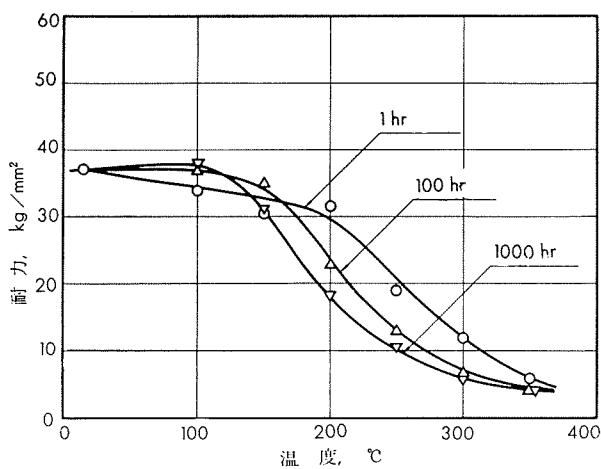
2) ( ) 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第 6 表 高 温 引 張 性 質<sup>1)</sup>

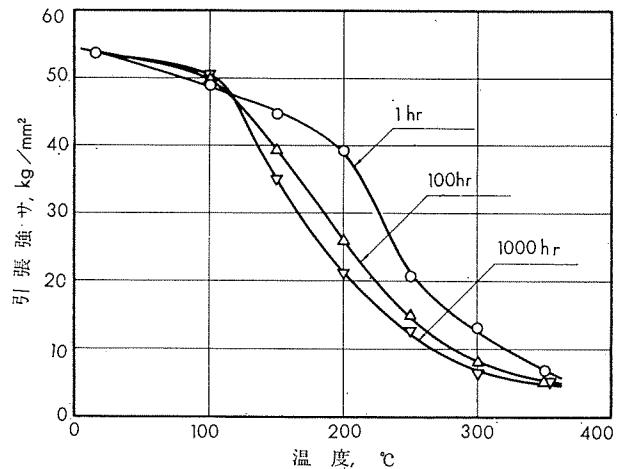
試 験 度 °C	1 hr 保 持			10hr 保 持			100hr 保 持			1000hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ビ, %									
100	33.8	48.9	16	33.8	48.7	14	36.9	50.0	16	38.2	50.3	18
150	30.5	44.6	16	32.6	46.2	17	35.2	39.6	19	31.1	34.8	20
200	31.7	39.2	16	29.1	31.0	21	23.0	26.0	24	18.2	20.9	30
250	19.0	20.7	24	16.0	17.8	30	13.2	15.0	37	10.5	12.6	40
300	11.9	12.9	32	9.8	11.0	44	7.0	8.2	44	5.6	6.6	63
350	5.8	6.7	42	4.7	5.5	60	4.4	5.2	65	3.9	5.0	81

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 34.4 kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ 51.7 kg/mm<sup>2</sup>, 伸ビ 15% である。



第 3 図 2017-T4 押出棒の温度と耐力の関係



第 4 図 2017-T4 押出棒の温度と引張強サの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治司  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.3)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 3) 2018-T6 押出棒

第 7 表 化学成分

材質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2018-T6	JIS H4131	3.5~4.5	0.45~0.9	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試材	4.34	0.67	2.19	0.58	0.23	0.02	0.01	0.01	0.01	残

第 8 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>					カタサ		
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール
2018-T6	18	510°C×1hr 湯冷後 170°C×12hr 空冷	(>28) 31.4	(>38) 40.7	(-) 48.5	(>10) 12	(-)	(>100) 117	(-) 142	(-) 76

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

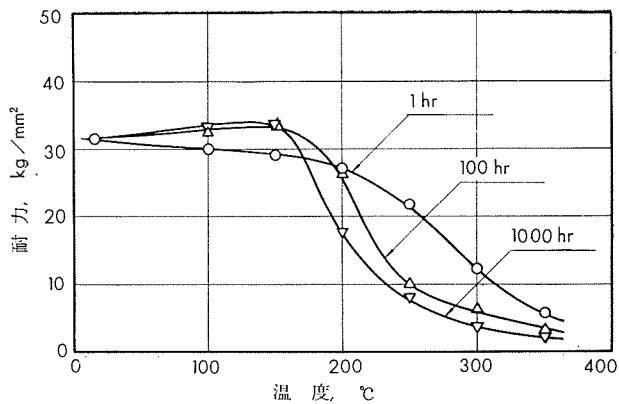
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値(鍛造品)を示す。

第 9 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

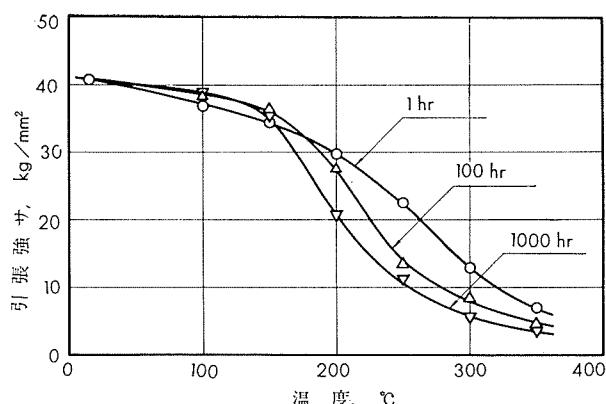
試験温度 °C	1hr 保持			10hr 保持			100hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	29.9	36.8	16	31.7	37.9	15	32.6	38.5	13	33.3	38.9	12
150	29.0	34.5	16	29.7	34.8	16	33.7	36.5	12	33.8	35.1	—
200	27.1	29.8	13	29.8	31.2	11	26.8	27.4	12	17.7	20.6	15
250	21.7	22.4	10	17.2	19.3	15	10.0	13.6	24	7.9	11.0	26
300	12.2	12.8	—	8.2	9.9	16	6.5	8.2	24	3.6	5.2	38
350	5.6	6.8	37	3.1	4.6	39	3.3	4.6	51	2.3	3.3	68

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温引張性質は、耐力 30.6kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 40.8kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 12%である。



第 5 図 2018-T6 押出棒の温度と耐力の関係



第 6 図 2018-T6 押出棒の温度と引張強さの関係

(昭和40年4月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (6-2.4)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 4) 2018-T6 鍛造棒

第 10 表 化学成分

材質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2018-T6	JIS H4131	3.5~4.5	0.45~0.9	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試材	4.35	0.78	2.11	0.55	0.32	0.02	0.01	0.01	0.06	残

第 11 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>					カタサ			シャルピー衝撃値 (JIS3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール,	
2018-T6	20	515°C×1hr 湯冷後 180°C×10hr 空冷	(>28) 36.9	(>38) 45.2	(-) 55.1	(>10) 11	(-) 20	(>100) 124	(-) 155	(-) 80	(-) 1.2

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

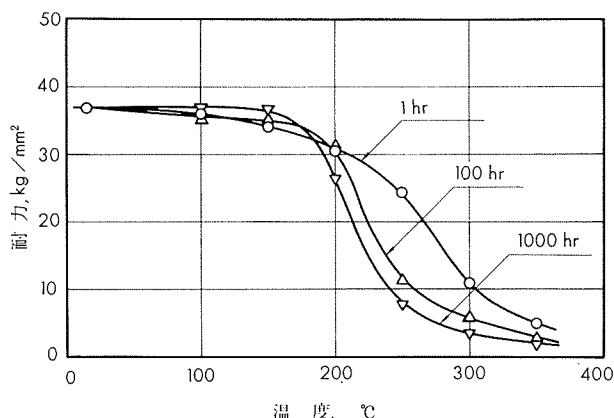
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値を示す。

第 12 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

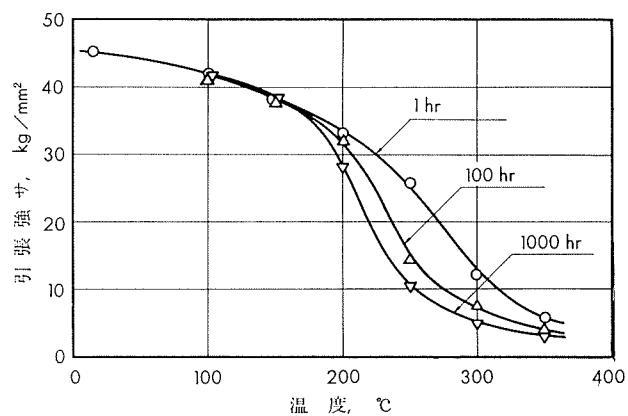
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	36.1	41.9	14	35.2	41.3	15	37.5	42.1	14	36.7	41.7	16
150	34.1	38.0	16	35.2	37.9	17	36.6	38.2	12	36.6	38.4	16
200	30.5	33.1	19	31.1	32.0	16	28.2	29.3	14	26.2	28.0	16
250	24.4	25.7	19	11.4	14.7	35	7.6	10.1	40	7.4	10.3	45
300	10.8	12.1	29	5.9	7.7	52	3.8	5.6	—	3.4	4.9	72
350	4.8	5.7	45	2.9	3.9	85	2.1	2.9	88	1.8	3.2	88

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 36.4kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 44.3kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 13%である。



第 7 図 2018-T6 鍛造棒の温度と耐力の関係



第 8 図 2018-T6 鍛造棒の温度と引張強さの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.5)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 5) 2218-T6 鍛造棒

第 13 表 化学成分

材質		化成分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2218-T6	JIS H4131	3.5~4.5	1.2~1.8	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	—	<0.25	残
	試材	4.01	1.42	2.10	0.80	0.31	0.01	痕跡	0.01	0.03	残

第 14 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>				カタサ			シャルピー衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>	
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10g		
2218-T6	20	510°C×4hr 湯冷後 170°C×12hr 空冷	(>28) 29.5	(>38) 41.5	(—) 53.9	(>10) 17	(—) 27	(>100) 107	(—) 137	(—) 72	(—) 1.4

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

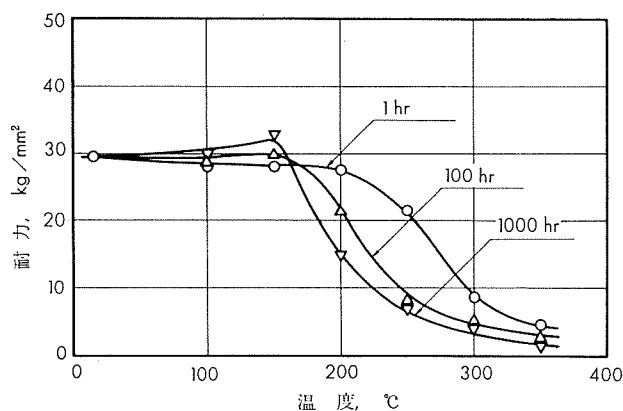
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値を示す。

第 15 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

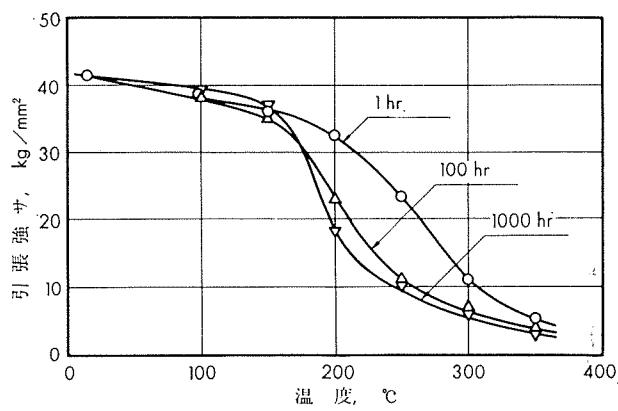
試温 °C	1 hr 保持			100 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %
100	27.9	38.3	18	28.7	38.2	18	29.8	39.2	18
150	28.0	35.9	17	30.0	34.8	18	32.7	36.6	16
200	27.4	32.4	16	21.7	22.9	20	14.7	18.0	20
250	21.4	23.2	19	8.3	11.1	39	6.8	9.7	36
300	8.5	11.0	37	5.5	7.0	60	3.8	5.4	50
350	4.5	5.1	57	2.9	3.8	106	1.5	3.0	125

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 28.9kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ, 41.0 mm<sup>2</sup> 伸び 18% である。



第 9 図 2218-T6 鍛造棒の温度と耐力の関係



第 10 図 2218-T6 鍛造棒の温度と引張強さの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.6)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 6) 2218-T7 鍛造棒

第 16 表 化学成分

材質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
2218-T7	JIS H4131	3.5~4.5	1.2~1.8	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	—	<0.25	残
	試材	4.01	1.42	2.10	0.80	0.31	0.01	痕跡	0.01	0.03	残

第 17 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>				力 タ サ			シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm <sup>2</sup>	
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	真断強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg		
2218-T7	20	510°C×4hr 湯冷後 240°C×7hr 空冷	(>20.4) 30.6	(>26.7) 36.6	(-) 43.9	(>8) 10	(-) 23	(>85) 95	(-) 125	(-) 63	(-) 0.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

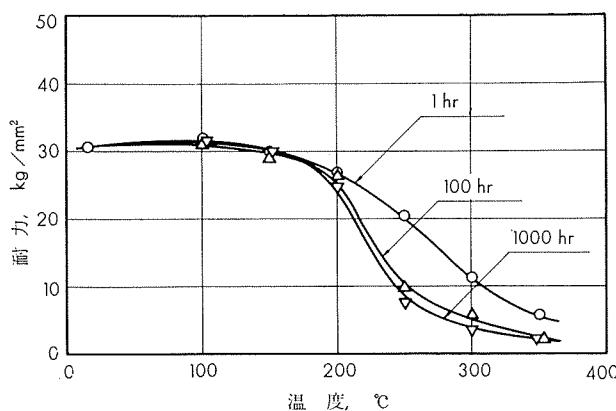
2) ( ) 内は SAE J457b の規格値を示す。

第 18 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

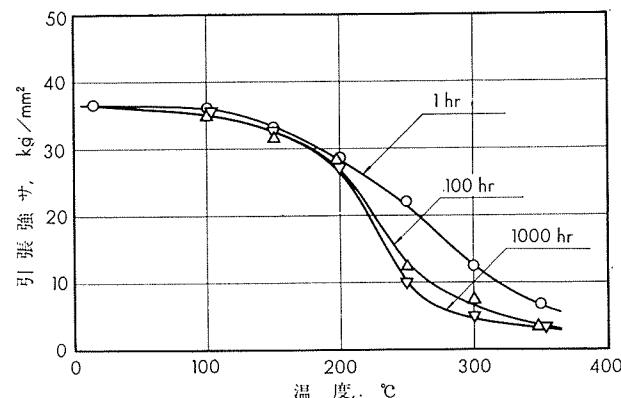
試験温度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %
100	32.0	36.0	12	31.3	35.0	12	31.7	35.5	12
150	29.8	33.1	14	29.0	31.7	15	29.8	32.8	14
200	26.7	28.5	18	26.5	28.4	16	24.7	27.1	16
250	20.3	22.0	18	9.9	12.4	33	7.2	9.8	43
300	11.1	12.3	20	5.8	7.4	51	3.3	4.9	62
350	5.6	6.6	39	1.8	3.3	102	1.8	3.0	104

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 31.9kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ, 37.5kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 10% である。



第 11 図 2218-T7 鍛造棒の温度と耐力の関係



第 12 図 2218-T7 鍛造棒の温度と引張強サの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

竹内勝治  
田中英司

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

## 7) 2024-T4 押出棒

第 19 表 化学成分

材質		化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
2024-T4	JIS H4164	3.8~4.9	1.2~1.8	0.30~0.9	<0.50	<0.50	<0.10	—	<0.25	残
	試材	4.60	1.43	0.62	0.33	0.26	<0.01	0.01	0.01	残

第 20 表 機械的性質

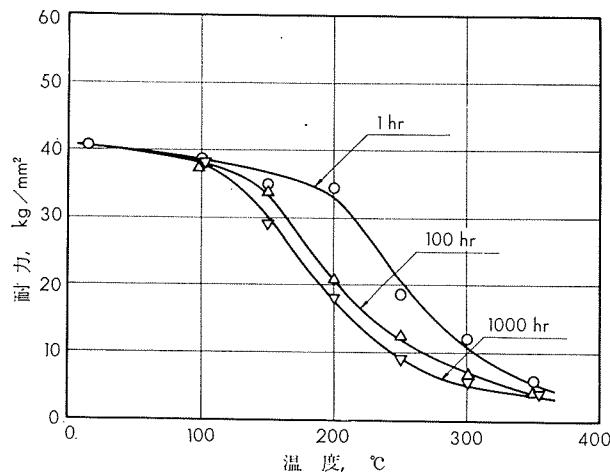
材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>				カタサ			シャルビー衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>	
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び %	絞り %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg		
2024-T4	20	495°C×1hr 水冷	(>27) 40.7	(>44) 58.5	(-) 70.0	(>12) 15	(-) 17	(-) 119	(-) 152	(-) 80	(-) 3.0

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

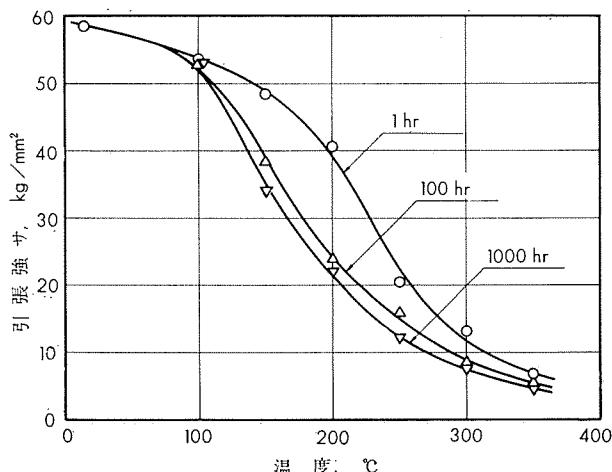
2) ( ) 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第 21 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

試験温度, °C	1 hr 保 持			10 hr 保 持			100 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び %
100	38.6	53.5	15	38.4	53.3	15	37.6	52.8	14	38.4	52.8	16
150	34.9	48.3	16	35.7	48.7	15	33.9	38.6	20	28.9	33.8	20
200	34.4	40.5	18	26.4	29.7	23	20.8	24.2	22	17.9	22.0	24
250	18.6	20.3	28	15.7	17.8	31	12.6	15.9	34	8.8	12.1	38
300	11.9	13.1	31	9.3	10.8	44	6.8	8.6	45	5.6	7.5	64
350	5.7	6.8	53	5.0	6.3	54	4.2	5.4	66	3.8	4.8	94

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 39.7kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 57.5kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 16% である。

第 13 図 2024-T4 押出棒の温度と耐力の関係



第 14 図 2024-T4 押出棒の温度と引張強さの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.8)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 8) 4032-T6 鍛造棒

第 22 表 化学成分

材質		化成分, %									
		Si	Mg	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
4032-T6	JIS H4131	11.0~13.5	0.8~1.3	0.5~1.3	0.5~1.3	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試材	12.53	1.21	1.03	0.87	0.61	0.05	—	0.02	0.07	残

第 23 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>				カタサ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm <sup>2</sup>	
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル 10/500/30		
4032-T6	20	510°C×1hr 湯冷後 170°C×10hr 空冷	(>29) 30.9	(>36) 36.6	(-) 39.6	(>5) 6	(-) 11	(>115) 117	(-) 73	(-) 0.4

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

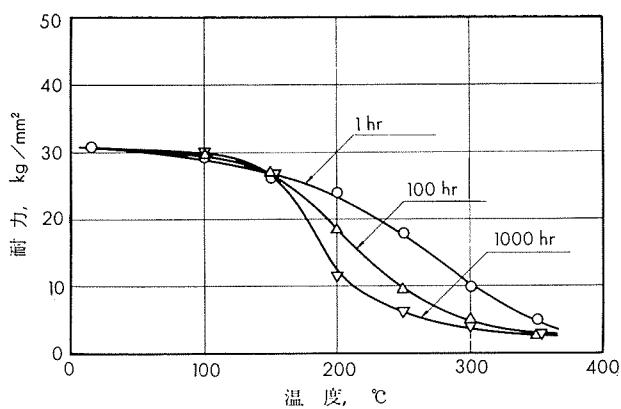
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値を示す。

第 24 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

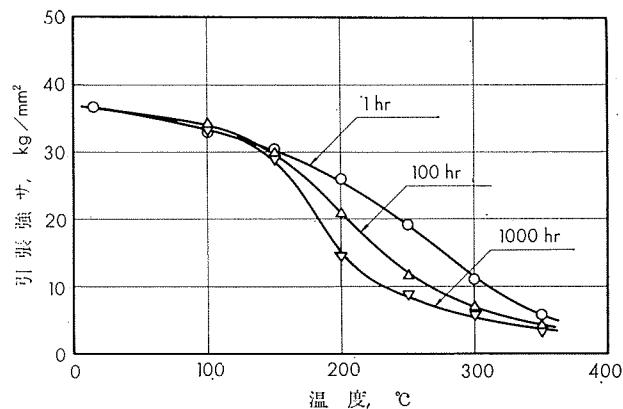
試験度, °C	1hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	29.1	32.8	7	29.6	33.9	8	28.7	35.6	8	30.1	33.2	8
150	26.2	30.3	7	27.1	29.9	8	28.6	30.5	7	26.9	28.8	7
200	23.8	25.9	9	18.6	20.8	8	14.2	16.4	10	11.3	14.3	16
250	17.6	19.0	10	9.4	11.6	25	6.8	8.8	30	6.0	8.3	28
300	9.6	10.9	21	4.9	6.9	35	4.1	5.7	42	3.8	5.3	46
350	4.7	5.6	36	2.6	4.0	54	2.5	3.4	68	2.5	3.3	78

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 30.6kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 36.5kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 7% である。



第 15 図 4032-T6 鍛造棒の温度と耐力の関係



第 16 図 4032-T6 鍛造棒の温度と引張強さの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治

田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.9)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 9) 7075-T6 押出棒

第 25 表 化学成分

材質		化 学 成 分, %								
		Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Mn	Ti	Al
7075-T6	JIS H4164	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.18~0.40	<0.50	<0.7	<0.30	<0.20	残
	試材	5.49	2.47	1.58	0.25	0.16	0.21	0.03	<0.01	残

第 26 表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>					力 タ サ			シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール	
7075-T6	20	480°C×1hr 水冷後 120°C×24hr 空冷	(>47) 61.0	(>54) 66.5	(-) 75.8	(>6) 9	(-) 13	(-) 156	(-) 199	(-) 93	(-) 1.5

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

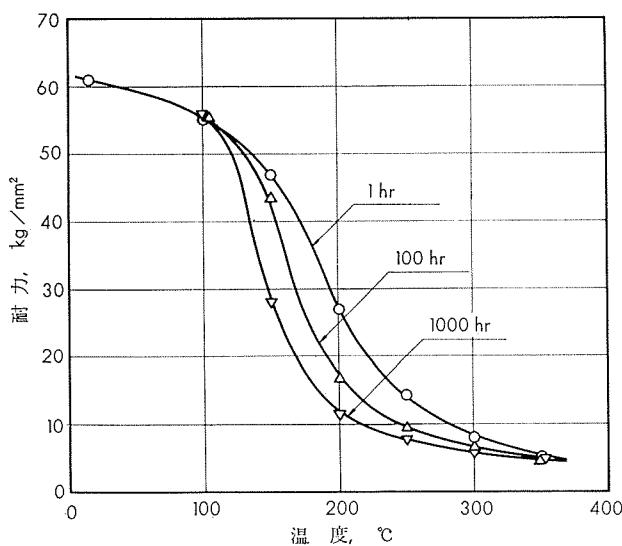
2) ( ) 内は JIS H4164 の規格値を示す。

第 27 表 高温引張性質<sup>1)</sup>

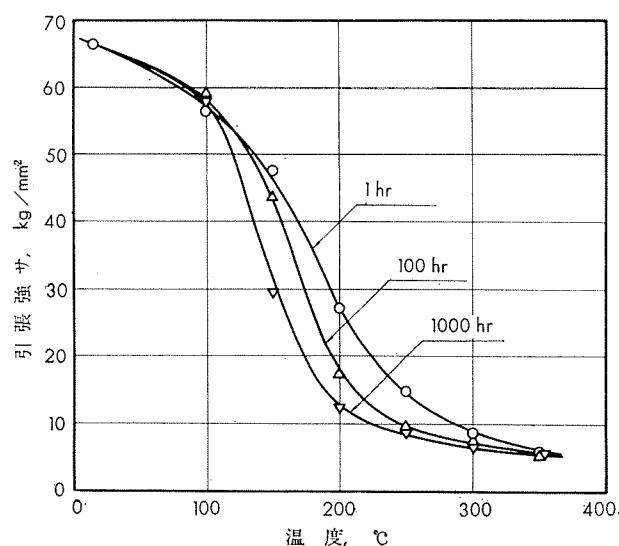
試験温 度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	55.2	56.3	14	55.3	59.3	16	56.4	59.5	16	55.9	57.8	16
150	46.8	47.6	21	43.6	44.0	22	33.9	35.3	23	28.0	29.3	24
200	26.8	27.2	23	16.8	17.5	33	13.0	14.1	47	11.2	12.2	45
250	14.2	14.6	38	9.4	9.8	54	8.4	9.2	57	7.7	8.6	62
300	7.9	8.5	46	6.6	7.3	70	4.5	7.5	85	5.8	6.6	64
350	5.0	5.8	76	4.8	5.4	75	3.3	5.3	86	4.8	5.7	74

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温引張性質は、耐力 60.8kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 66.4kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 8% である。



第 17 図 7075-T6 押出棒の温度と耐力の関係



第 18 図 7075-T6 押出棒の温度と引張強さの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.10)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 10) Hiduminium RR55 鍛造棒

第 28 表 化 学 成 分

材 質	規格	化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR55	B.S. 1472, HF12	1.8~2.8	0.6~1.2	0.6~1.4	0.5~1.3	0.6~1.2	<0.5	<0.3	<0.2	残
	試 材	2.66	0.99	0.70	1.23	1.03	0.29	0.01	0.03	残

第 29 表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>1)</sup>					カ タ サ		シャルピー 衝撃 値 (JIS 3号), kg-m/cm <sup>2</sup>
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	真破壊強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %	絞 り, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
Hiduminium RR 55	20	530°C×4hr 湯冷後 180°C×10hr 空冷	(-) 34.0	(>39.4) 44.7	(-) 52.8	(>8) 15	(-) 21	(-) 127	(-) 79	(-) 1.4

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) (-) 内は B. S. 1472, HF12-WP の規格値を示す。

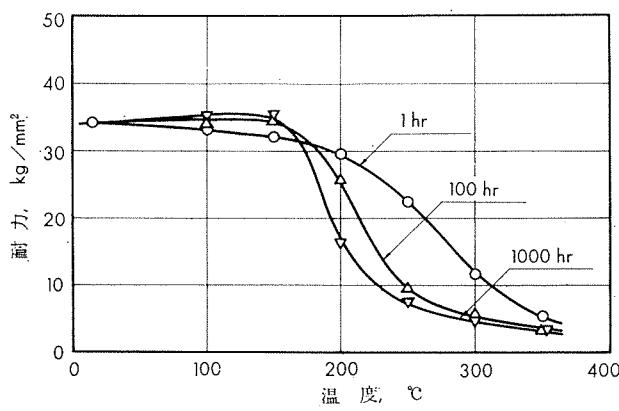
3) 0.1% の耐力は 29.9kg/mm<sup>2</sup> が規格値であり、試材の値は 32.2kg/mm<sup>2</sup> である。

第 30 表 高 温 引 張 性 質<sup>1)</sup>

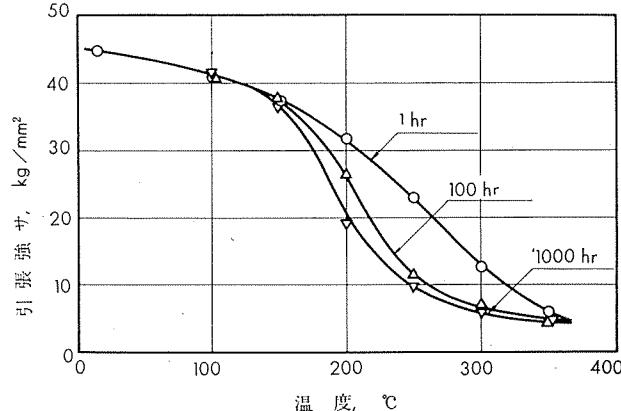
試 験 度 °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強 サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 び, %									
100	33.1	40.8	17	33.6	40.9	17	34.8	41.2	14	35.1	41.4	16
150	31.8	37.4	19	34.4	37.6	19	35.5	37.0	16	35.4	36.5	17
200	29.4	31.6	18	25.3	26.5	19	19.7	21.9	22	16.0	19.0	20
250	22.3	22.9	18	9.4	11.6	28	7.6	9.9	36	7.2	9.5	34
300	11.5	12.6	22	5.7	7.1	36	4.4	6.0	44	4.2	5.8	48
350	5.2	5.9	42	3.4	4.6	40	3.3	4.4	48	3.0	4.7	53

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 33.7kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ 44.0kg/mm<sup>2</sup>, 伸ビ 14% である。



第 19 図 Hiduminium RR55 鍛造棒の温度と耐力の関係



第 20 図 Hiduminium RR55 鍛造棒の温度と引張強サの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.11)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 11) Hiduminium RR56 鍛造棒

第31表 化学成分

材質		化 学 成 分, %							
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Ti	Mn	Al
Hiduminium RR56	D. T. D. 130A	1.8~2.5	0.65~1.2	0.6~1.4	0.55~1.25	0.6~1.2	0.05~0.15	<0.2	<0.2
	試材	2.07	0.81	1.00	0.64	0.90	0.12	0.02	0.04

第32表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>					カタサ		シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真断面強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル 10/500/30	ロックウェル Bスケール	
Hiduminium RR56	20	530°C×5hr 湯冷後 175°C×15hr 空冷	(-) 36.1	(>42.5) 44.9	(-) 56.3	(<10) 14	(-) 23	(-) 119	(-) 77	(-) 1.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) (-) 内は D. T. D. 130A-WP の規格値を示す。

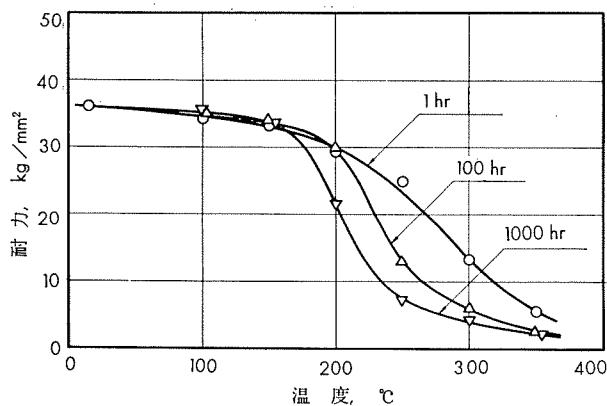
3) 0.1%の耐力は 33.1kg/mm<sup>2</sup> が規格値であり、試材の値は 34.1kg/mm<sup>2</sup> である。

第33表 高温引張性質<sup>1)</sup>

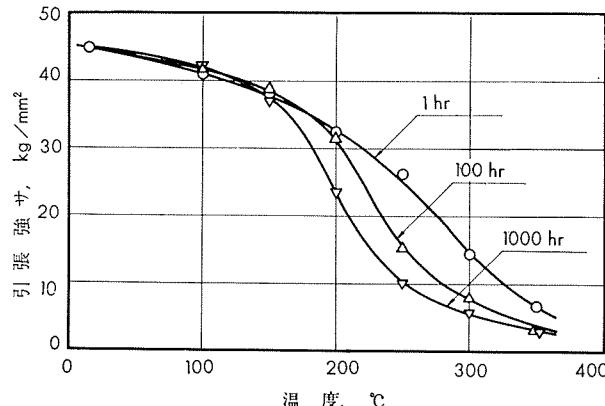
試験 温 度, °C	1 hr 保持			100hr 保持			500 hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %									
100	34.2	41.2	15	35.0	41.8	13	34.6	41.4	16	35.3	42.1	16
150	33.1	38.1	18	33.9	38.7	17	33.0	36.6	18	33.6	37.2	15
200	29.2	32.5	19	29.4	31.4	18	23.4	25.3	18	21.4	23.4	19
250	24.8	26.3	20	12.8	15.3	25	6.8	10.0	40	6.9	9.9	41
300	13.2	14.4	21	6.0	7.9	59	4.6	6.1	56	4.2	5.7	58
350	5.4	6.6	45	2.6	3.3	—	2.0	3.1	80	2.4	3.0	87

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 36.4kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 44.8kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 12% である。



第21図 Hiduminium RR56 鍛造棒の温度と耐力の関係



第22図 Hiduminium RR56 鍛造棒の温度と引張強さの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.12)

## アルミニウム合金伸材の高温引張性質

### 12) Hiduminium RR57 鍛造棒

第 34 表 化 学 成 分

材 質	化 学 成 分, %								
	Cu	Mn	Ti	Mg	Si	Fe	Ni	Zn	Al
Hiduminium RR 57	6.30	0.27	0.14	0.01	0.17	0.57	<0.01	0.05	残

第 35 表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>1)</sup>				カ タ サ		シャルビー 衝 撃 値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>	
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	真破壊強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ピ, %	絞 リ, %	ブリネル, 10/500/30	ロックウェル, Bスケール	
Hiduminium RR57	20	535°C×15hr 湯冷後 215°C×15hr 空冷	25.4	39.1	46.5	11	20	104	61	2.1

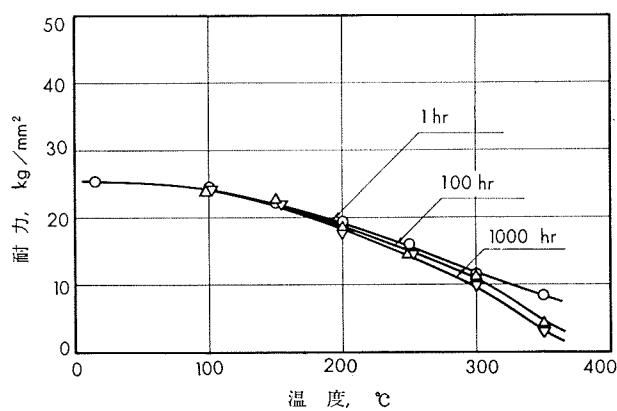
1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

第 36 表 高 温 引 張 性 質<sup>1)</sup>

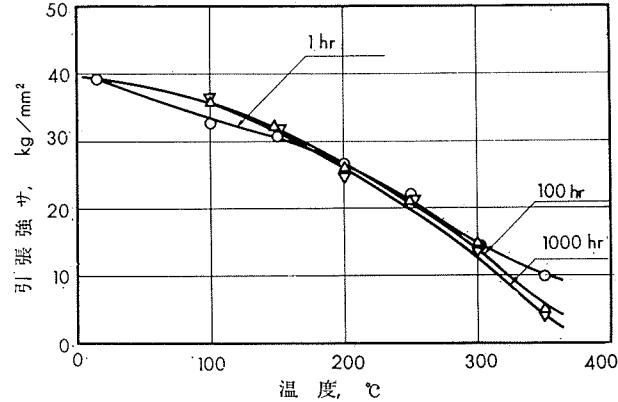
試 験 度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ピ, %	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ピ, %	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ピ, %	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 ピ, %
100	24.5	32.6	12	24.1	35.9	12	24.4	36.6	10	24.1	36.3	13
150	22.2	30.6	18	22.5	32.2	13	21.7	31.2	15	22.0	31.7	14
200	19.3	26.6	18	18.6	26.0	20	17.7	25.0	18	17.6	24.6	19
250	16.0	21.9	21	14.6	21.0	22	14.2	20.0	22	14.4	21.2	21
300	11.5	14.0	23	11.5	14.9	25	10.6	14.8	24	9.9	13.7	26
350	8.2	9.8	28	4.4	4.9	49	3.5	3.9	54	3.2	3.7	63

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 25.0kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ 38.6kg/mm<sup>2</sup>, 伸ピ 10% である。



第23図 Hiduminium RR57 鍛造棒の温度と耐力の関係



第24図 Hiduminium RR57 鍛造棒の温度と引張強サの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.13)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 13) Hiduminium RR58 鍛造棒

第37表 化学成分

材質	D. T. D. 731A	化 学 成 分, %								
		Cu	Mg	Ni	Fe	Si	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR58	D. T. D. 731A	1.8~2.7	1.2~1.8	0.8~1.4	0.9~1.4	<0.25	<0.2	<0.2	<0.1	残
	試材	2.27	1.67	1.15	0.99	0.11	0.01	0.14	0.05	残

第38表 機械的性質

材質	寸法, mm $\phi$	熱処理	引張性質 <sup>1)</sup>				力 タ サ ブリネル, 10/500/30	シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %		
Hiduminium RR58	20	530°C×24hr 湯冷後 200°C×20hr 空冷	(一) 37.4	(>44.1) 44.4	(一) 52.3	(>6) 9	(一) 22	(一) — — 1.2

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

2) ( ) 内は D.T.D. 731A-WP の規格値を示す。

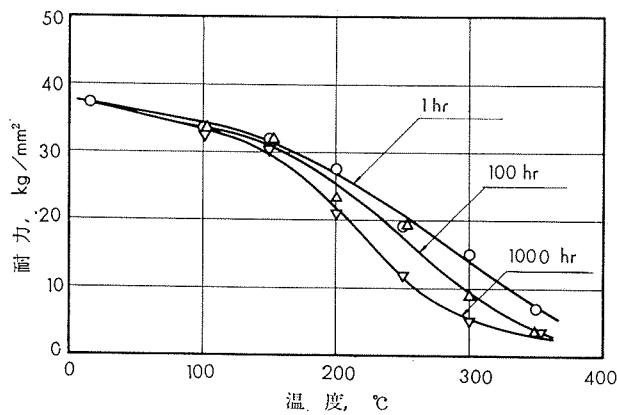
3) 0.1% の耐力は 33.1kg/mm<sup>2</sup> が規格値であり、試材の値は 35.8kg/mm<sup>2</sup> である。

第39表 高温引張性質<sup>1)</sup>

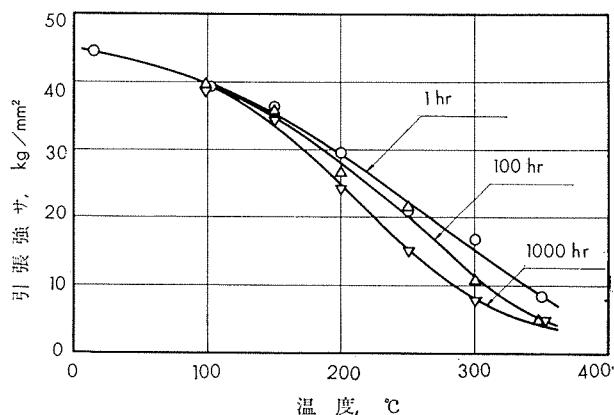
試温 度, °C	1hr 保持			100hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %
100	33.3	39.1	12	33.5	39.4	12	32.8	38.9	13
150	31.9	36.1	14	32.0	35.8	16	30.3	34.1	19
200	27.5	29.3	18	23.5	26.6	22	20.8	24.0	27
250	19.1	20.7	29	19.1	21.5	24	11.8	14.8	38
300	15.1	16.6	27	9.0	10.7	43	5.1	7.3	76
350	7.0	8.1	—	3.8	4.9	124	3.7	4.6	105

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 36.8kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 44.5kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 10% である。



第25図 Hiduminium RR58 鍛造棒の温度と耐力の関係



第26図 Hiduminium RR58 鍛造棒の温度と引張強さの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.14)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 14) Hiduminium RR59 押出棒

第 40 表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR59	JIS H4131	1.5~2.5	1.2~1.8	0.6~1.4	0.5~1.3	0.6~1.5	<0.2	—	<0.2	<0.2	残
	試 材	2.03	1.41	0.96	0.84	1.20	0.05	0.04	—	0.05	残

第 41 表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>1)</sup>				カ タ サ	シャルビー 衝 (JIS 3号), kg-m/cm <sup>2</sup>		
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ビ リ, 絞 %,				
Hiduminium RR59	20	525°C×5hr 湯冷後 165°C×15hr 空冷	(>30) 33.7	(>38) 43.0	(—) —	(>6) 11	(—) —	(>110) 119	(—) —	(—) 0.8

1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

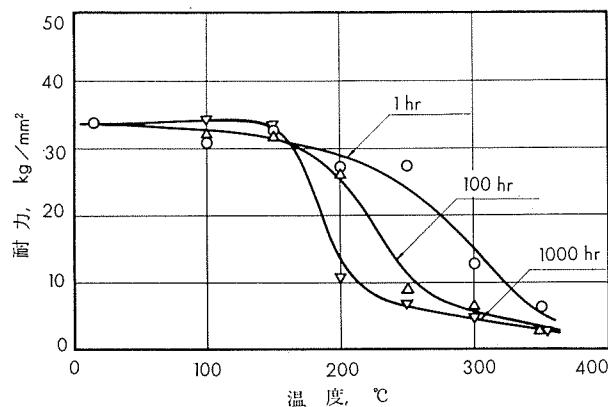
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値 (鍛造品) を示す。

第 42 表 高 温 引 張 性 質<sup>1)</sup>

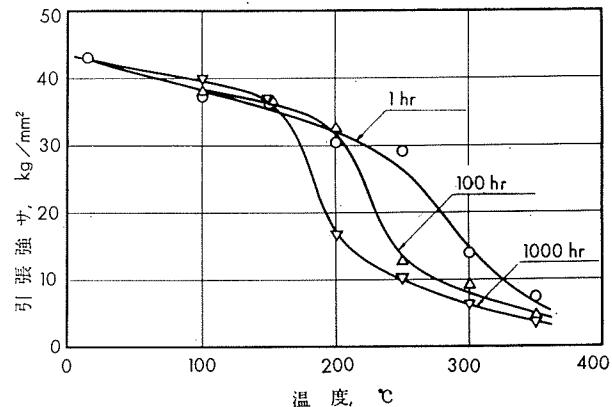
試 験 度, °C	1 hr 持 保			100 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ビ リ	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ビ リ	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ビ リ
100	30.6	37.3	14	32.1	38.0	14	34.3	39.8	12
150	32.4	36.2	14	32.2	36.4	14	33.5	36.4	10
200	27.1	30.3	14	30.9	32.6	15	10.7	16.7	20
250	27.3	29.0	10	9.1	12.7	22	6.8	10.1	32
300	12.6	13.9	19	6.6	9.0	42	4.5	6.1	64
350	6.2	7.3	41	3.2	4.3	58	2.8	3.6	62

1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による常温の引張性質は、耐力 34.0 kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ 42.4 kg/mm<sup>2</sup>, 伸ビ 10% である。



第27図 Hiduminium RR59 押出棒の温度と耐力の関係



第28図 Hiduminium RR59 押出棒の温度と引張強サの関係

(昭和40年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(6-2.15)

## アルミニウム合金展伸材の高温引張性質

### 15) コビタリウム押出棒

第 43 表 化 学 成 分

材 質		化 学 成 分, %							
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Al
コビタリウム	JIS H4131	3.0~4.0	1.2~2.0	0.2~0.5	0.6~1.0	<0.8	<0.25	<0.2	<0.10
	試 材	3.53	1.52	0.39	0.90	0.30	痕 跡	—	0.03

第 44 表 機 械 的 性 質

材 質	寸 法, mm $\phi$	熱 处 理	引 張 性 質 <sup>1)</sup>				カ タ サ	シャルピー 衝 撃 値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>		
			耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ピ,				
コビタリウム	20	500°C×1hr 湯冷後 170°C×12hr 空冷	(>28) 32.0	(>88) 43.6	(—) 56.1	(>10) 15	(—) 22	(>100) 110	(—) 74	(—) 2.5

1) 試験片はJIS Z2201, 4号試験片。

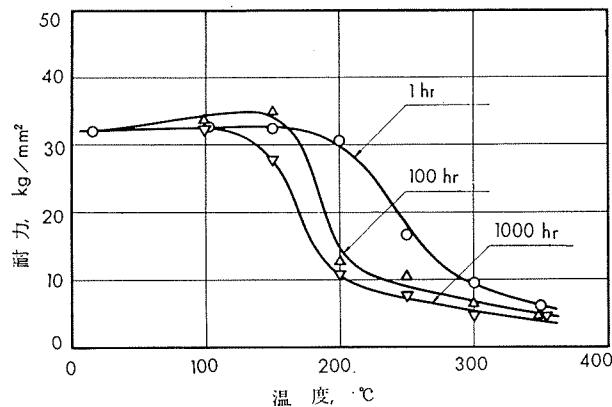
2) ( ) 内は JIS H4131 の規格値 (鍛造品) を示す。

第 45 表 高 温 引 張 性 質<sup>1)</sup>

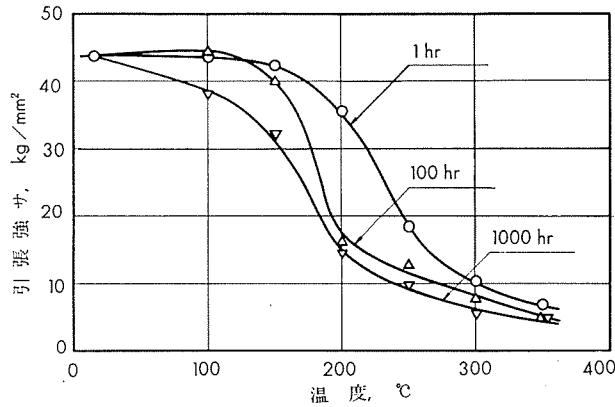
試 温 度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			1000 hr 保 持		
	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ピ,	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ピ,	耐 力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強サ, kg/mm <sup>2</sup>	伸 % ピ,
100	32.4	43.5	8	33.8	44.2	9	32.2	38.2	13
150	32.4	42.2	13	35.1	39.8	15	27.6	31.9	17
200	30.6	35.4	15	12.7	16.2	19	10.7	14.4	31
250	16.6	18.3	21	10.3	12.8	33	7.3	9.5	46
300	9.4	10.3	35	6.4	7.8	35	4.6	5.5	50
350	6.0	6.9	36	4.4	5.1	69	4.3	4.8	70

1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm $\phi$ , 標点距離 25.4mm)。

2) 小型試験片による引張性質は、耐力 33.1kg/mm<sup>2</sup>, 引張強サ 45.2kg/mm<sup>2</sup>, 伸ピ 14% である。



第 29 図 コビタリウム押出棒の温度と耐力の関係



第 30 図 コビタリウム押出棒の温度と引張強サの関係

(昭和40年4月)

◆ 住友軽金属工業株式会社

研究部

竹内勝治

田中英司

R53

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No.2 April 1965

---

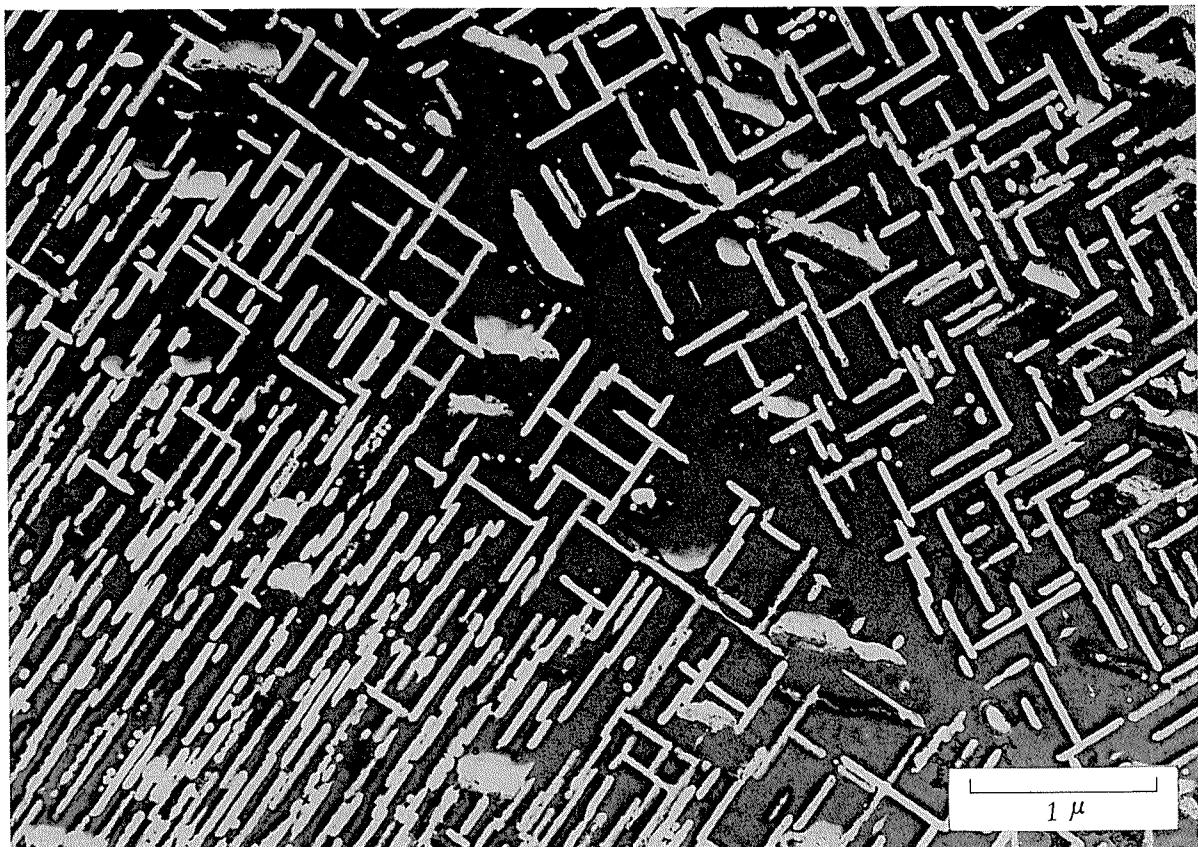
## Al-4%Cu 合金の $\theta'$ 析出物

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

## Al-4%Cu 合金の $\theta'$ 析出物

廣沢 荣一\*



×25,000

Al-4%Cu 合金を 500°C 以上の高温で十分溶体化処理したものを水焼入レするといわゆる過飽和固溶体が得られる。この状態の合金を 200°C 程度の温度に保持すると時間と共に結晶の内部に変化が生じて合金が硬化してくる。これがいわゆる高温時効といわれる現象であるが、この状態を電子顕微鏡で調べてみると Al matrix の (100) および (010) 面に沿って  $\theta'$ -CuAl<sub>2</sub> 中間相が薄い板状に析出しているのが見える。ここに示した写真は Al-4%Cu 合金を 510°C × 24hr 溶体化処理後水焼入レし、さらに 200°C × 7 days 時効させたものを電解研磨後酸化被膜レプリカを

作成して撮影したものである。結晶粒内全面にわたって薄い板状の  $\theta'$  が析出しているのが見られるが、時効時間からわかるようにこの状態は過時効になっており、 $\theta'$  中間相は大きく成長し数も沢山出ている。ここで認められる析出物は半径約 0.5~1μ、厚みは約 400Å 程度のものである。写真の中央斜めに結晶境界が走っており、これを境にして析出物の向きが異っているのがはっきりと認められる。なお粒界に認められるやや扁平の塊状析出物は平衡相  $\theta$ -CuAl<sub>2</sub> であって、粒界に優先析出したもので、時効のこの段階では粒内にはまだ析出してこない。

\* 研究部