

汚染水による復水器管の腐食について(第6報)

硫化物による腐食の機構について

田 中 礼 次

住友軽金属工業株式会社

論文

汚染水による復水器管の腐食について（第6報）

硫化物による腐食の機構について

田中礼次*

Corrosion of Condenser Tubes with Polluted Water(Rep. 6)

Mechanism of Corrosion by Sulfide Action

by Reizi Tanaka

Sulfide action is the most dominant factor for the corrosion of condenser tubes with sea water. Therefore, in this paper the mechanism of corrosion by sulfide action is discussed in detail.

Severe corrosion of copper alloys in the circumstances containing hydrogen sulfide has been well known on petroleum refining industry and others.

But the mechanism of corrosion in polluted sea water is difficult to connect to the simple action on Cu-H₂S-H₂O system, because in polluted sea water only trace sulfide affects on copper alloys in a short period in a day. Then this investigation chiefly consists with the corrosion behavior after sulfide scale has deposited.

The results obtained were as follows:

(1) Hydrogen sulfide has a large affinity to copper alloys and is reduced to cupric or cuprous sulfide which increases cathodic reaction remarkably. This cathodic reaction decreases very slowly in clean sea water, and keeps high level for long period, therefore accelerates the corrosion.

In this way deposits of cupric or cuprous salts as corrosion products thicken, and react with trace of hydrogen sulfide in polluted sea water. Then sulfide of copper salts accumulates on the copper alloys in polluted sea water.

Corrosion by sulfide action in sea water progresses not only by producibility of sulfide but by the action of sulfide film.

(2) When acid such as HCl and cupric compound such as CuCl₂ accumulate on anode in sea water, they have large cathodic action, which results self-corrosion and growth of new anode.

The cathodic reaction is regarded discharge of hydrogen ion in some cases.

In the case of corrosion by sulfide action such a cell it is not certain whether is stable, but it seems that the construction local concentration cells may be possible.

When aluminium brass once contacts with CuCl₂, formation of oxide film is difficult for long period.

(3) In the case of corrosion by sulfide action, alkali is not always concentrated on the cathode. If it concentrates on the cathode, corrosion potential tends to negative at the early stage, then changes to noble in a few days. Therefore the cathodic action may be active.

1. 緒言

汚染水腐食の要因として考えられるものは、硫化物とくに微量の硫化水素およびこれによって生成した硫化銅の作用、微生物とくに硫酸塩還元バクテリヤの作用、有機物とくに有機イオウ化合物の作用などであるが、これらのうち腐食の支配的な要因となるのは一般に硫化物とみられる。この硫化物生成の基となる硫酸塩還元バクテリヤについては第3報にかなり詳しく報告したので、ここでは主として

硫化物による腐食機構を考察する目的で実験した結果を報告する。

2. 腐食の過程

汚染水腐食を生じたアルブラック管には通常厚いスライム質のスケールが付着しており、スケールの外層は黒色で多量の硫化物が含まれている。しかし、スケールの内層は一般に白色～淡青色であり、銅の含有率は高いが必ずしも硫化物を主成分とするものではない。この内層スケールの組成はX線回折によって調べてもはつきりしないが、Cu

* 研究部

Cl^- に近い回折線も認められている。銅のイオン、塩化物、酸化物などは硫化水素ときわめてよく反応するが、内層スケールにこの種の緻密な構造を有しない銅の化合物がみられるのは、汚染水中の硫化水素がきわめて微量であり、かつ、その存在する機会の少いことを示しており、さらに腐食は硫化水素のない状態で進行する可能性を示している。また、硫化水素との反応によって生じた銅の硫化物はきわめて安定であり、金属表面に緻密に生成したときには腐食が抑制される。

これらの点から汚染水腐食の過程としては一般に初期の硫化水素などの作用に引続いて腐食の抑制過程があり、その後、銅の硫化物などによる腐食の進行過程に入るものと考えられる。

3. 初期の腐食

この過程における主反応は硫化水素などによる銅の硫化物の生成である。材料が硫化水素のない時期から使用されていたとすると、主として金属のほかそのイオン、塩化物、酸化物などと硫化水素の反応が考えられる。

Table 1 は $\text{Cu}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 系を対象として代表的な関連反応を想定し標準化学ポテンシャルから酸化還元電位や平衡恒数を求めた結果であり、pH に関しては Fig. 1 のような関係にある。これらによると、銅は硫化水素とよく反応するが、そのイオン、酸化物、塩化物などはさらに著しく親和性が大きい。

硫化水素の解離については Table 1 に示したが、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} の存在比は pH により Fig. 2 のような関係にある。すなわち、水溶液中の微量の硫化水素は pH 6 以下では主として H_2S 、pH 8 以上では HS^- として存在し、 S^{2-} はほとんど無視できる。

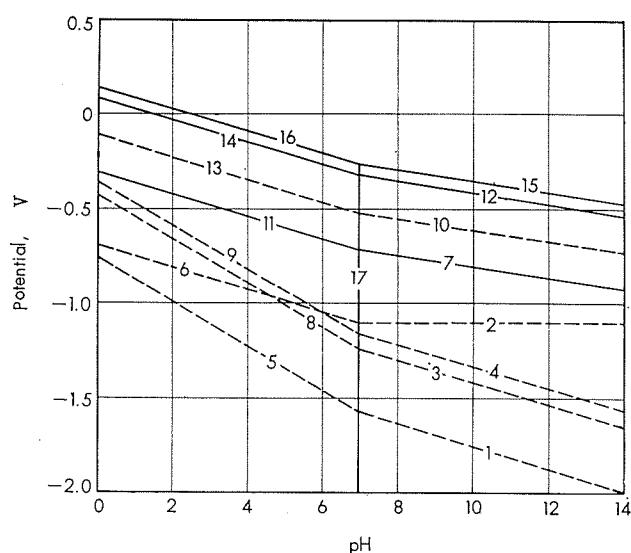


Fig. 1 Potential-pH diagram on $\text{Cu}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system.

Fig. 3 は陰極反応における電位-pH 図を示す。銅の硫化物生成反応は酸素のない環境においても、水素イオンの放電によって進行し得るが、汚染海水のごとく微量の H_2S では駆動力は小さい。Fig. 1 の破線にみられる 1 値の銅化合物から CuS を生成する反応は、かなり還元性の領域で進行し得るが、Table 1 からみて明らかに Cu_2S の生成が優先する。また、2 値の銅化合物から Cu_2S を生成する反

Table 1 Principal reaction on $\text{Cu}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system.

No.	Reaction	E
1	$\text{Cu}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}^+ + e$	-1.156 - 0.0591pH
2	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons 2\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-1.105
3	$\text{CuCl}_2^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + e$	-0.827 - 0.0591pH
4	$\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+ + e$	-0.749 - 0.1182pH
5	$\text{CuCl} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + e$	-0.740 - 0.0591pH
6	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuS} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0.694 - 0.0591pH
7	$2\text{Cu} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ + 2e$	-0.512 - 0.0296pH
8	$\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + e$	-0.421 - 0.1182pH
9	$\text{CuCl} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + e$	-0.351 - 0.1182pH
10	$\text{Cu} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}^+ + 2e$	-0.319 - 0.0296pH
11	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0.307 - 0.0591pH
12	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HS}^- \rightleftharpoons 2\text{CuS} + \text{H}^+ + 2e$	-0.125 - 0.0296pH
13	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0.113 - 0.0591pH
14	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0.080 - 0.0591pH
15	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S} + 2e$	-0.065 - 0.0296pH
16	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S} + 2e$	0.141 - 0.0591pH

No.	Reaction	$\log k$
17	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-6.95 + pH
18	$2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	14.57 + 2pH
19	$2\text{CuCl} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	21.52 + pH
20	$2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	16.94 + 2pH
21	$2\text{CuCl}_2^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Cl}^- + \text{H}^+$	23.89 + pH
22	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	26.21
23	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	33.15 - pH
24	$2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+$	28.06 + 2pH
25	$2\text{Cu}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+$	35.01 + pH
26	$\text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+$	15.51 + 2pH
27	$\text{Cu}^{++} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}^+$	22.46 + pH
28	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$	23.10
29	$\text{CuO} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$	30.05 - pH
30	$\text{Cu(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O}$	24.54
31	$\text{Cu(OH)}_2 + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O}$	31.49 - pH

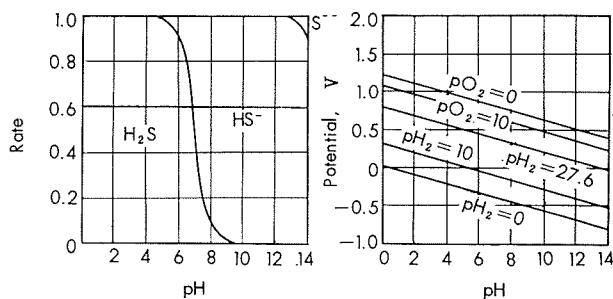


Fig. 2 Dissociation of H_2S on pH.

応は省略したが、著しく酸化性の領域にあるので考え難く CuS を生成することになる。しかし、汚染海水中では通常 Cu₂S が検出されており、2 倍として溶解したものもこの電極系または系外で 1 倍に還元されて Cu₂S を生成するのが主反応と思われる。

硫化水素などによる初期の腐食機構は比較的単純であるためか、汚染水腐食が常に H₂S などの存在下で生じるような錯覚に陥り易い。しかし、汚染水腐食においては硫化物を生じてからの腐食が重要であり、この過程を考えないと現在一般的に生じている形態の腐食の説明にはならないようと思われる。

4. 腐食抑制過程

汚染水中的硫化水素は微量であってもこの環境に置かれた銅合金には銅の硫化物（主として Cu₂S）を生じるが、これはきわめて安定であり、溶解度積も 2×10^{-47} 程度⁴⁴⁾といわれる。従って、この種の Cu₂S などがある程度緻密な皮膜を形成したときにはその後の腐食が抑制される。このことは汚染水中に銅合金を浸漬したときしばしば体験されてきた。⁴⁵⁾

Fig. 4 は硫化ナトリウムを含む食塩水中的アルブラックの分極曲線である。カソード反応は硫化物の添加量とともに著しく小さくなり、分極抵抗の増加が認められる。この合金の腐食は通常カソード支配型であり、その効果は顕著である。この種の硫化物による腐食阻止作用に着目して、鉄の硫化水素による腐食防止に銅メッキを行うことが提案されているほどである。⁴⁶⁾

このようにして生成した銅の硫化物は清浄な海水中で生じた酸化皮膜のようなすぐれた防食作用はないが、乱流による皮膜の破壊なく、また、引続いて微量の H₂S が補給されたときはかなり長時間にわたり腐食が抑制される。と

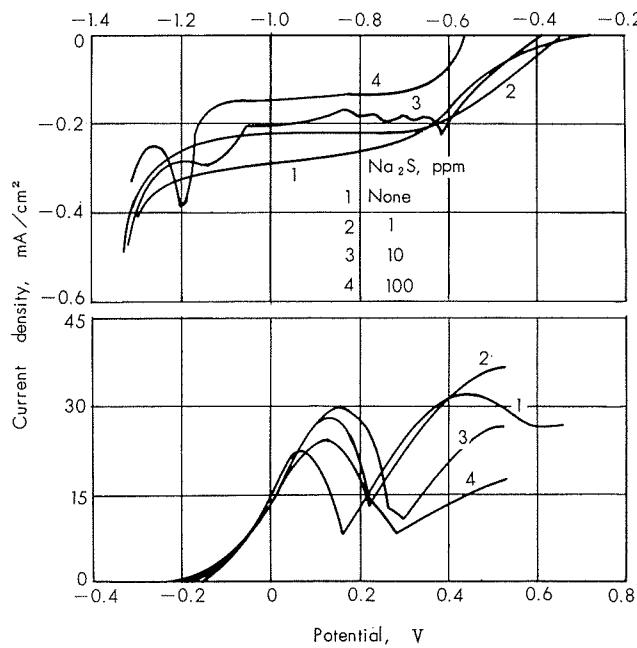


Fig. 4 Polarization curve of Albrac in 3% NaCl+Na₂S.

くに、この防食作用は塩素イオンの少い溶液中において顕著である。しかし、海水中において H₂S が引続いて存在しないか、あるいは、これが存在しても長時間経過すると、やがてカソード反応が増加し、硫化物による腐食進行過程に移る。

5. 腐食進行過程

汚染水腐食についてはかなりの研究成果が発表されているが、硫化物が生じてからの腐食については実地における腐食状況が調べられている程度で、腐食の進行過程に関する知見はほとんど発表されていない。一般に、腐食抑制過程を経てからこの過程に入るものと思われる所以腐食進行過程ということにした。汚染水腐食においては、この過程が主要な役割を果すことになるので腐食機構として最も重要なものと思われる。そこで種々の実験結果を示してこの過程を考察してみたい。

5・1 硫化物が生成したときの腐食挙動

硫化物を生じた銅合金の海水中における腐食電位は noble になるものや less noble になるものがあるが、アルブラックの場合には少くとも初期は less noble になる。

Fig. 5 は硫化ナトリウム溶液に 2 ~ 3 min づつ浸漬し、または H₂S を含む汚染海水中に長時間浸漬した試片の人工海水中における電位と腐食電流を求め、200°C において加熱酸化した場合と比較したものであり、硫化物の生成によって腐食度は著しく増加することを示している。アルブラックでは長時間汚染海水に浸漬すると noble になるが、短時間 Na₂S 溶液に浸漬した試片は less noble である。こ

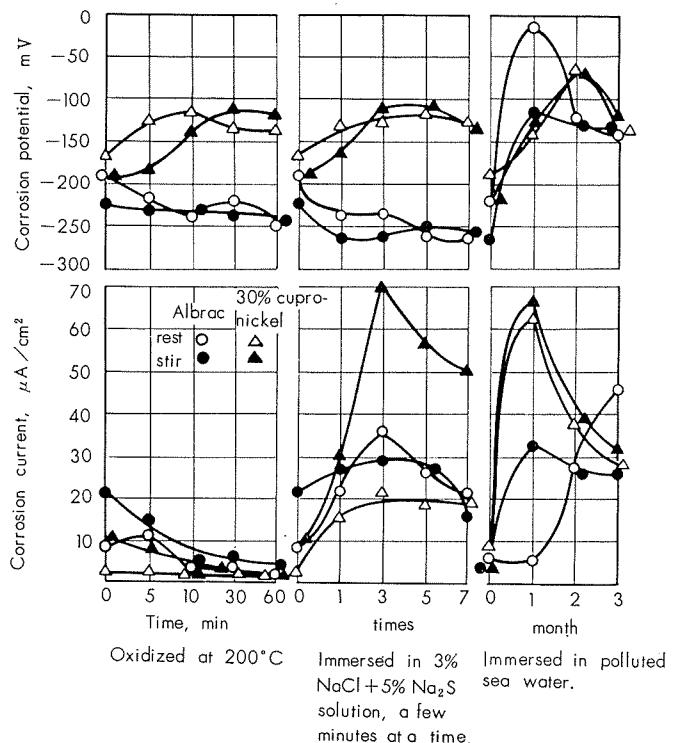


Fig. 5 Corrosion potential and corrosion current of copper alloy scaled with sulfide.

これらの腐食度の増加は主として Cu_2S などの生成によるものと思われる所以、硫化銅を懸濁させた溶液中の腐食度を調べてみた。

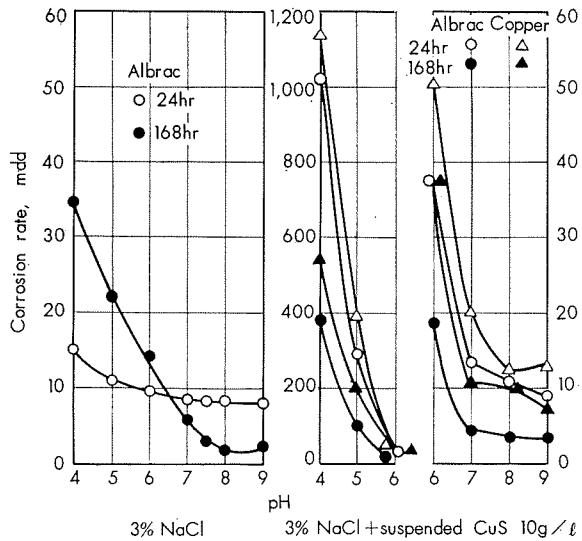


Fig. 6 Corrosion by CuS suspended solution.

Fig. 6 は硫化銅 10g/l を含む 3% 食塩水中に HCl または NaOH を加えて pH 4~9 に調節し、アルブラックの腐食度を求めた結果である。これによると、pH 6 以下における腐食度は大きいが、7~9 における値はそれほど大きいものではなく、第 3 報 Fig. 2 における硫化鉄と比較すると著しく小さい。すなわち、銅の硫化物の存在は大きな腐食促進要因ではなく、金属表面に生成したときにのみ腐食度が増加する。pH 6 以下における挙動は主として銅イオンの存在に起因するものと思われる。

Fig. 8 は $5\%\text{Na}_2\text{S}$ を含む $3\%\text{NaCl}$ 溶液中にアルブラックを $10\text{min} \sim 240\text{hr}$ 浸漬したときの食塩水中の分極曲線である。これを Fig. 7 の硫化ナトリウムを添加しない場合と比較すると時間とともにカソード反応の差が著しく大きくなることがわかる。 Na_2S 溶液に浸漬したとき、初期は 90mV ほど less noble になるが、やがて noble な値に移っていく。

Fig. 9 は同様に硫化銅 10g/l を懸濁させた食塩水 (pH 約 5) に浸漬した試片の分極曲線である。この場合のカソード反応は Fig. 8 より一層大きいが、表面に黒色スケールを生じないこと、電位が比較的初期から noble であることから、銅などの腐食生成物の堆積に基くカソード反応が大きな部分を占めている。これらの分極測定における試片の表面積は 1cm^2 、加電位速度は $0.2\text{V}/\text{min}$ であり、腐食生成物はかなりの量が反応に関与しているが、Fig. 10 のごとく -0.8V 附近まで分極させてから再び分極曲線を求めるところ、peak がほとんど消滅していることからも不安定なことがわかる。しかし、硫化物を生じた試片ではこの場合もカソード曲線に大きな変化は認められない。このときのカソード反応は一見 Cu_2S などの還元を主反応とするようみえるが、かなり持続性のあるものと推察される。

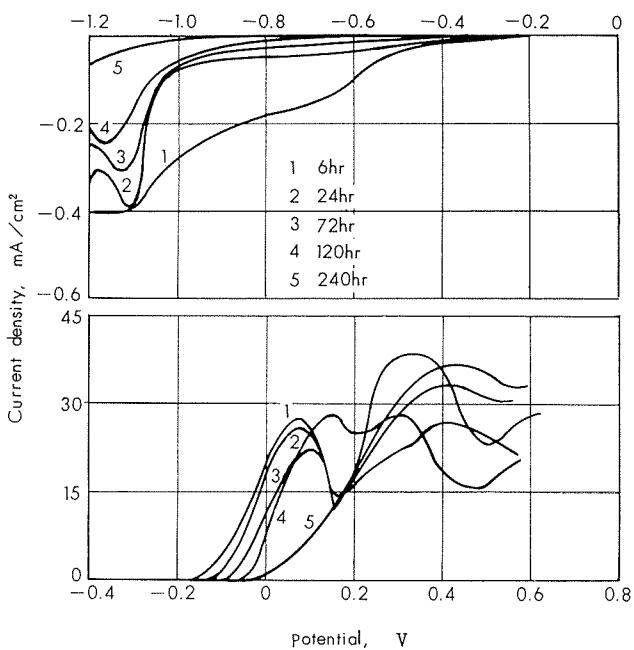


Fig. 7 Polarization curve of Albrac immersed in $3\%\text{NaCl}$ solution.

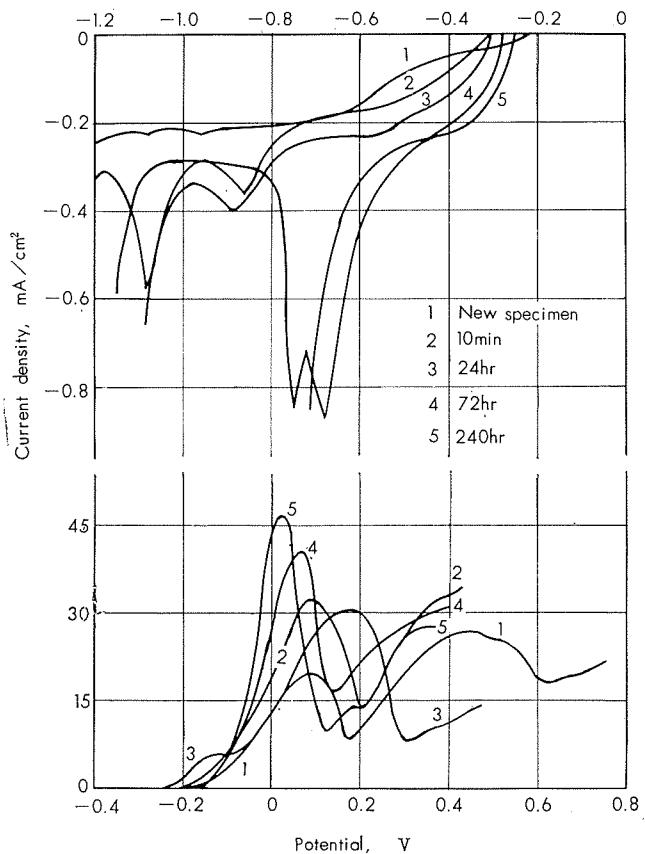


Fig. 8 Polarization curve of Albrac immersed in $3\%\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S} 10\text{g/l}$ solution, which measured in $3\%\text{NaCl}$ solution.

Fig. 11~13 は 2, 3 の実用銅合金を 3% 食塩水あるいはこれに硫化物を加えた溶液に 48hr 浸漬したときの食塩水中的分極挙動である。いずれもアルブラックと同様硫化物の生成によるカソード反応の増加が顕著である。しかし、

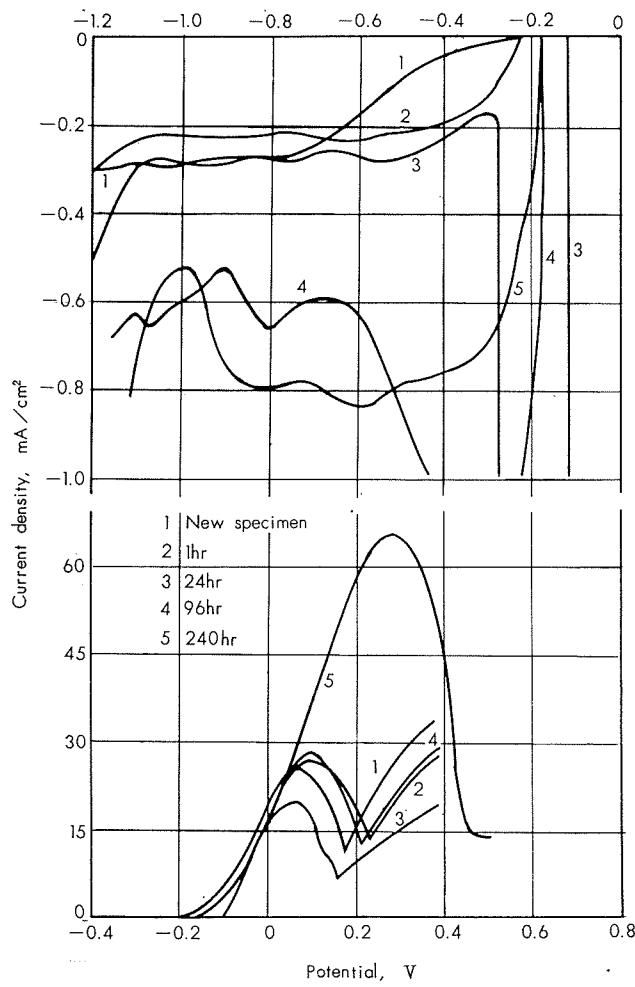


Fig. 9 Polarization curve of Albrac immersed in 3% NaCl + suspended CuS.

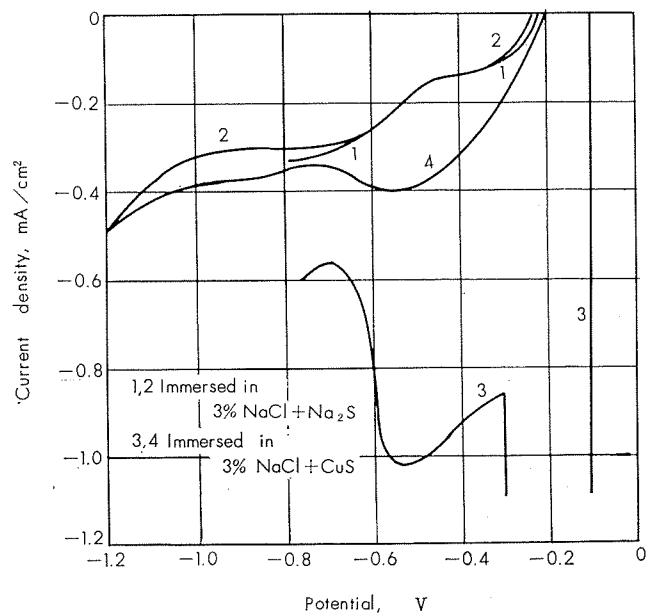


Fig. 10 Disappearance of peak in cathodic polarization curve, where curve 2 and 4 are measured after polarized to -0.8 volt.

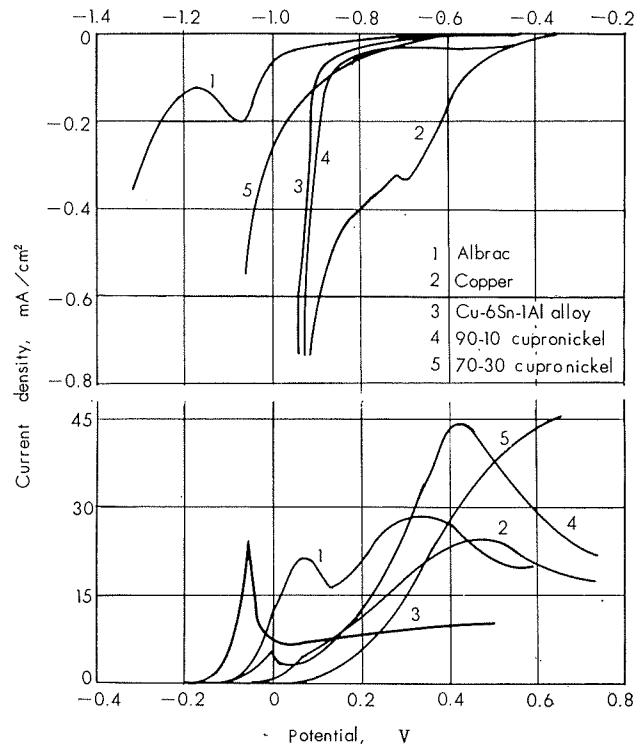


Fig. 11 Polarization curve of some copper alloys in 3% NaCl solution, immersed for 48hr.

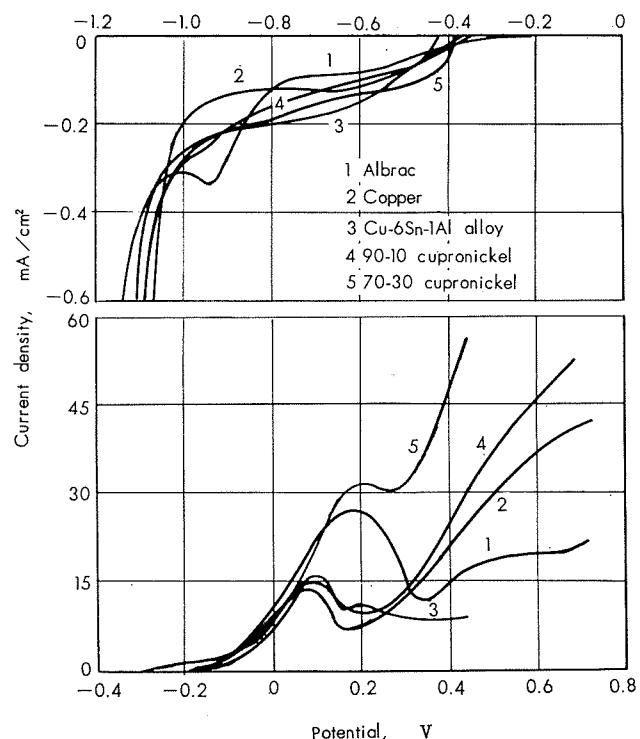


Fig. 12 Polarization curve of some copper alloys after immersed in 3% NaCl + Na₂S 10g/l for 48hr.

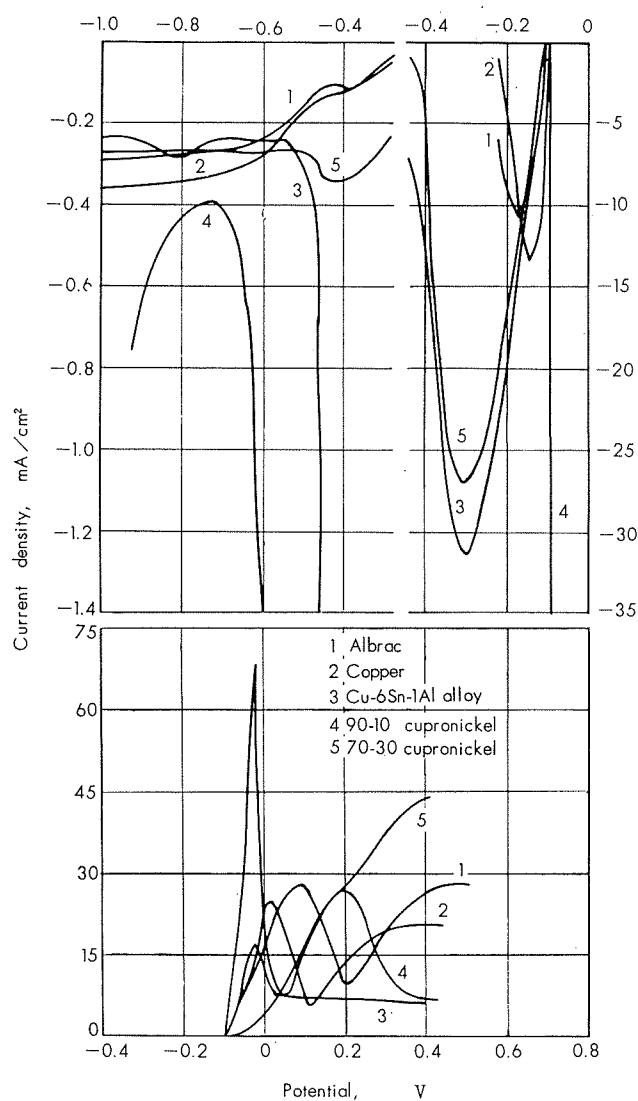


Fig. 13 Polarization curve of some copper alloys after immersed in 3% NaCl + suspended CuS for 48hr.

脱酸銅は食塩水中のカソード反応の減少が遅いので、これが相対的に硫化物を生じた場合より大きい結果もみられる。また、Fig. 13 硫化銅の場合のカソード反応は主として不安定な銅化合物の還元に基くものとすればここではほとんど関係がないが、合金の種類による銅化合物堆積の傾向を示すために掲げた。

Fig. 14 は Na₂S を含む食塩水に 48hr 浸漬したあと、食塩水中におき、分極曲線の経時変化をしたものである。カソード反応は徐々に低くなるが 240hr 経過後も Fig. 7 と比較すると著しく大きい値を示している。

Fig. 15 は食塩水中に Na₂S (5%) または CuCl (1g/l) を含む溶液に交互に浸漬、あるいは食塩水中 CuCl を含む溶液に 48hr 浸漬したのち、これらを含まない食塩水に 240hr 浸漬して分極曲線を求めた結果である。この場合も健全な皮膜の生成が妨げられ、かなり大きいカソード反応が残っている。しかし、これらの Fig. 14, 15 ともに食塩水に浸漬中、カソード反応が増加していく徴候は認められない。

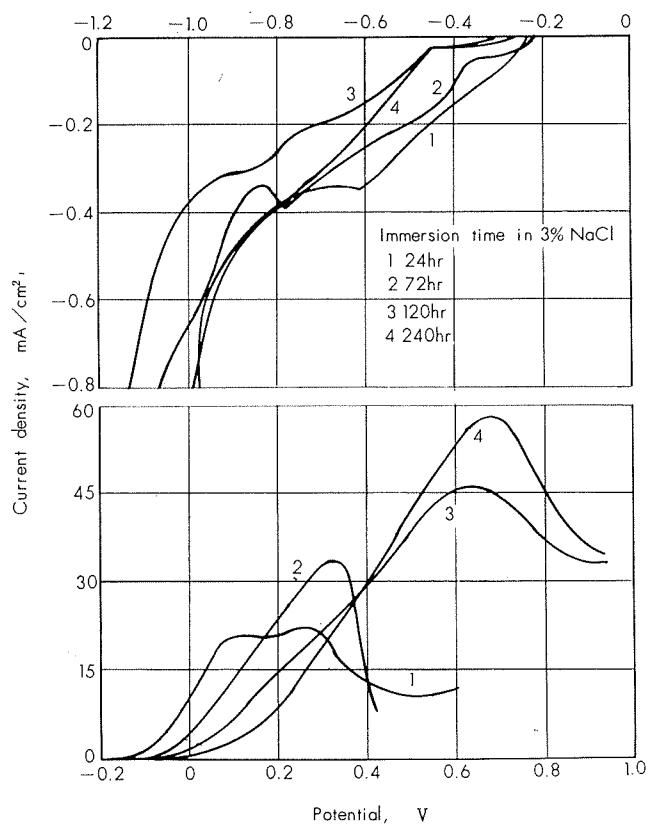


Fig. 14 Polarization curve of Albrac scaled in 3% NaCl + Na₂S 10g/l solution.

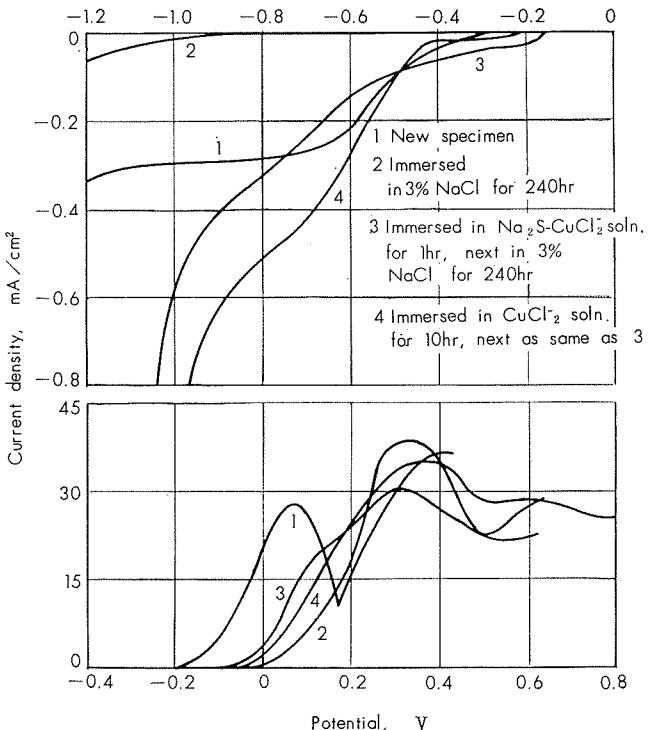


Fig. 15 Polarization curve of Albrac scaled in Na₂S-CuCl₂ solution and immersed in CuCl₂ solution.

これらの腐食はほとんどカソード支配の傾向にあるが、腐食生成物のある試片ではその還元反応がカソード反応に含まれるため分極曲線から腐食度を推定することは難しい。

そこで、溶存酸素の消費速度から腐食度を求ることを2, 3試みた。試片は5% Na₂Sを含む人工海水中に48hr 浸漬して硫化物を生成せしめ、さらに人工海水に72hr 浸漬して安定化せしめた。これを溶存酸素約2または6 ppmを含む人工海水に移し、分極測定のときと同様マグネチックスタラーによってかきまぜ、酸素の減少傾向を調べた。これによって得られた腐食度の1例をTable 2に示す。

Table 2 Corrosion rate of some copper alloys which scaled sulfide, calculated from oxygen consumption.

Specimen	Corrosion rate, mdd	
	DO 2~1 ppm	DO 6~4 ppm
Albrac	64	75
10% cupronickel	102	129
30% cupronickel	45	58
Copper	76	94

これらの結果によると、硫化物の生じた試片は人工海水中で安定化せしめてもFig. 15におけるカソード反応に対応するほどの腐食度ではなく、少くともこの分極曲線における-0.5V以下では硫化物の還元などが大きな部分を占めていることがわかる。

また、アルブラックの場合白金を対極としてカソードに分極せしめ、-400および-600mVに設定したときの溶存酸素も調べてみた。再現性に欠けるため明確なことはわからないが、酸素の関与する量は3回の実験の平均で、極間電流から得られる値の1.0~0.4%であった。すなわち、この電位まで分極せしめてもかなり大きな自己腐食が残っていることになる。この自己腐食は実験例によると約9.8mddおよび3.9mddであり、硫化物が生じると電気防食をするとしてもさらに大きくカソードに分極せしめることが必要になる。

硫化物を生じたアルブラックは初期にはless nobleで局部アノードを腐食せしめるが、やがて金属露出面より10~30mV nobleになり、これと接触したアルブラックを腐食せしめるようになる。硫化物を生じた面約20cm²、対極のアルブラック1cm²、極間距離5cmとして結び、人工海水中に置いたときのアルブラック側の腐食度は1週間の平均72mddであった。極間の電位差は小さいが硫化物側のカソード反応が大きいので、対極は大きく分極され腐食を進行せしめる。しかし、この種の硫化物を生じた試片の腐食度は60mdd程度であり、試片の面積比からこのうち3.6mdd相当分が対極のアノード反応に関与したに過ぎない。また、両極間に300mVの電圧を与えアルブラック側をアノードとし、かつ、マグネチックスタラーでかきまぜたときのアルブラック側の腐食度は250mddであった。この場合、流動および分極によりカソード反応が大きくなっているにもかかわらず、硫化物側は12.5mdd相当分の腐食に対応するカソード反応を分担したに過ぎない。硫化物側の局部アノードの分極抵抗はFig. 14によると時間とともにかなり増加しているが、それほど大きいものではなくアノ

ード支配には移行し難い。硫化物が直接アノード反応を促進させるとの考え方もあるが、少くともこの過程にはあてはまらない⁴⁷⁾。しかし、この局部アノードには海水中においては酸と銅化合物が集積し、アノード反応とカソード反応すなわち自己腐食が盛んになることを見逃してはならない。

5・2 アノードに酸が集積したときの挙動

海水中においてアノード反応が盛んになると塩素イオンの集積によって酸性になる傾向にあり、これが CuCl₂⁻の集積を招き、また腐食生成物として CuCl を蓄積せしめる。

Cu-Cl⁻-H₂O 系において想定される化学反応のうち、pH 9以下のものに限定すると Table 3 のような式が得られるが、これらの酸化還元電位や平衡恒数を求め整理してみると Fig. 16 のような電位-pH diagram が得られる。

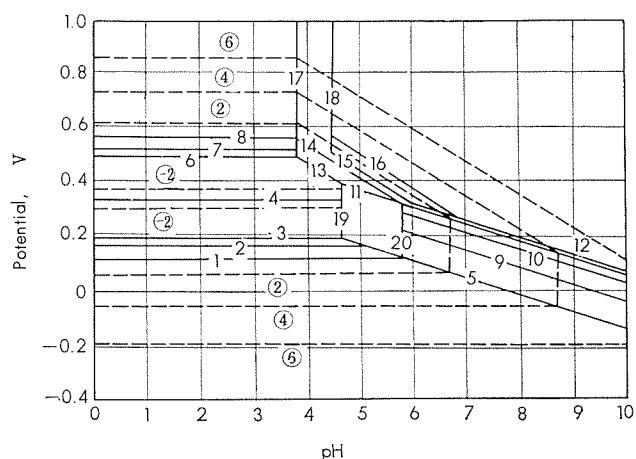


Fig. 16 Potential-pH diagram on Cu-Cl⁻-H₂O system.

Table 3 Principal reaction on Cu-Cl⁻-H₂O system.

No.	Reaction	E
1	Cu + Cl ⁻ ⇌ CuCl + e	0.124
2	Cu ⁺ ⇌ Cu ⁺⁺ + e	0.167
3	Cu + 2Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂ ⁻ + e	0.194
4	Cu ⇌ Cu ⁺⁺ + 2e	0.344
5	2Cu + H ₂ O ⇌ Cu ₂ O + 2H ⁺ + 2e	0.468 - 0.0591pH
6	CuCl ₂ ⁻ ⇌ Cu ⁺⁺ + 2Cl ⁻ + e	0.496
7	Cu ⇌ Cu ⁺ + e	0.522
8	CuCl ⇌ Cu ⁺⁺ + Cl ⁻ + e	0.566
9	Cu + H ₂ O ⇌ CuO + 2H ⁺ + 2e	0.569 - 0.0591pH
10	Cu + 2H ₂ O ⇌ Cu(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e	0.612 - 0.0591pH
11	Cu ₂ O + H ₂ O ⇌ 2CuO + 2H ⁺ + 2e	0.671 - 0.0591pH
12	Cu ₂ O + 3H ₂ O ⇌ 2Cu(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e	0.756 - 0.0519pH
13	CuCl ₂ ⁻ + H ₂ O ⇌ CuO + 2Cl ⁻ + 2H ⁺ + e	0.945 - 0.1182pH
14	CuCl + H ₂ O ⇌ CuO + Cl ⁻ + 2H ⁺ + e	1.015 - 0.1182pH
15	CuCl ₂ ⁻ + 2H ₂ O ⇌ Cu(OH) ₂ + 2Cl ⁻ + 2H ⁺ + e	1.030 - 0.1182pH
16	CuCl + 2H ₂ O ⇌ Cu(OH) ₂ + Cl ⁻ + 2H ⁺ + e	1.100 - 0.1182pH
No.	Reaction	log k
17	Cu ⁺⁺ + H ₂ O ⇌ CuO + 2H ⁺	-0.759 + 2pH
18	Cu ⁺⁺ + 2H ₂ O ⇌ Cu(OH) ₂ + 2H ⁺	-9.03 + 2pH
19	Cu ₂ O + 4Cl ⁻ + 2H ⁺ ⇌ 2CuCl ₂ ⁻ + H ₂ O	9.27 - 2pH
20	Cu ₂ O + 2Cl ⁻ + 2H ⁺ ⇌ 2CuCl + H ₂ O	11.64 - 2pH
21	CuCl + Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂ ⁻	-1.23

これによると汚染または清浄海水の pH 7 ~ 9において銅は主として $\text{Cu}(\text{OH})_2 \sim \text{CuO}$ (緑色~黒色) や $\text{CuOH} \sim \text{Cu}_2\text{O}$ (黄褐色~橙色~赤色) を生成することになるが、pH の低い領域においては Cl^- が多いと CuCl_2^- や CuCl (白色) を生成することになる。

$\text{CuCl}_2^- \sim \text{CuCl}$ の挙動については一部成書にもみられるが⁴⁸⁾⁴⁹⁾半定量的に 1, 2 調べてみた。Fig.17 はこの結果であり、温度の上昇とともに pH は低下、 CuCl の溶解度は増加、銅合金の腐食度は増加し、また pH が低くなるとアルブラックの腐食度は著しく大きくなる。なお、 CuCl は塩素イオンのない水にはほとんど溶解しないが、塩分の濃度の増加とともに著しく溶解度を増すことが平衡関係から明らかである。従って、腐食部に Cl^- の集積量が少なければ CuCl_2^- も少ないことになる。

銅化合物の比較的少いときの海水中におけるアルブラックの腐食度は Fig.18 に示すように小さくなるが、これらを加えないときと比較すればかなり大きい腐食度を示す。 Cu^{++} も少量の場合は同様の傾向を示すが、いずれの場合も塩分がないと腐食度は著しく小さい。 Cu^{++} の場合はまた陽イオンであるからアノードに集積するのは CuCl_3^- とみなければならない。しかし、Fig.16 からみると Cu^{++} の生成より CuCl や CuCl_2^- の生成が優先し、少なくともこれらの塩化物が安定な領域ではこれが主反応になるようと思われる。

Fig.19 は CuCl_2^- や Cu^{++} を含む食塩水中のアルブラックのカソード分極を調べた一例であり、いずれも著しくカソード反応を増加せしめる。この種のカソード反応は銅の析出を基とする以上腐食にあまり関係しないようにも思われる。

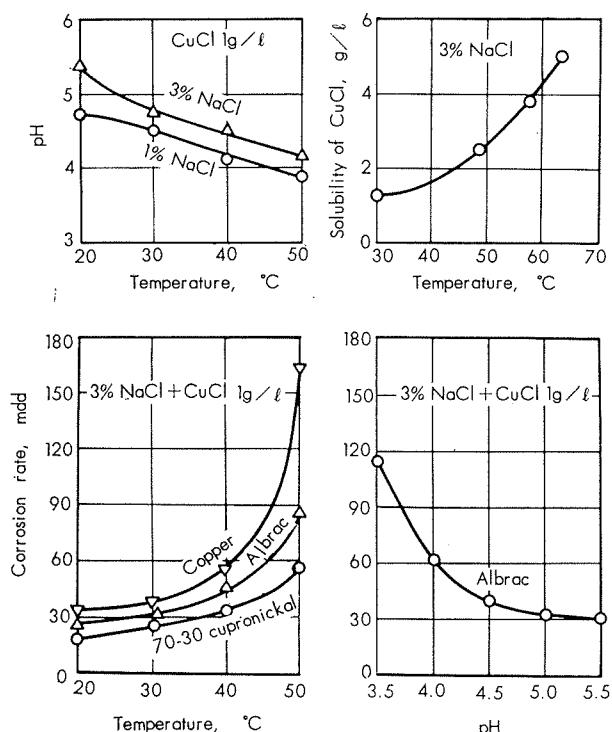


Fig. 17 Some behavior on CuCl or CuCl_2^- .

れるが、実験の結果は皮膜の生成を妨げ、著しく腐食度を増加せしめることを示している。

CuCl_2^- を含む食塩水と接した極の挙動を調べるため、アルブラックを用い 1 cm^2 当り $10 \sim 12 \mu$ の細孔 196 個 (14×14) を有する厚さ約 100μ のポリエチレン膜でおおい、この中に $\text{CuCl} 1 \text{ g/l}$ を含む食塩水約 0.2 cc を入れた電極を作つてみた。この極を食塩水中に置いたときのアルブラックの腐食度は 1 週間後に $32 \sim 48 \text{ mdd}$ を得たが、これに露出面 1 cm^2 のアルブラックを結び、極間距離 5 cm として海水中に置いたとき、 CuCl_2^- (アルブラック) 側 15 mdd 、アルブラック側 65 mdd を得た。カソード (CuCl_2^- 側) には銅の樹枝状析出が認められたが、カソード反応はこの析出や、酸素復極から推定される値よりかなり大きい。

この点をさらに詳しく解析するため、初期 28 hr の極間電流を調べてみることにした。極間電流の一例は Fig. 20a に示し、少なくとも 24 hr 、 $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上を示すものが

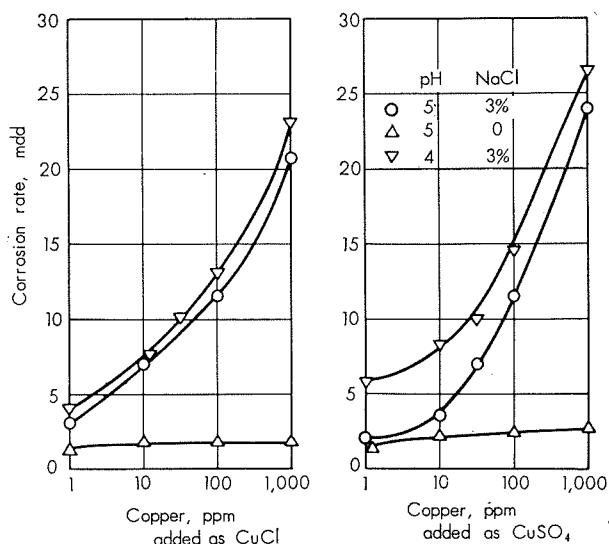


Fig. 18 Effect of cupric or cuprous compound on corrosion of Albrac.

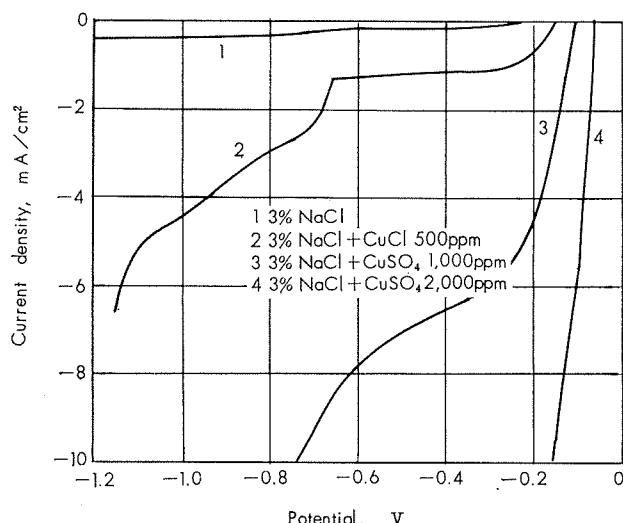


Fig. 19 Cathodic polarization curve of Albrac in 3% NaCl + cuprous chloride or cupric sulfate.

あり、これに対応するカソード反応は CuCl_2^- から Cu の析出する反応の10倍以上である。膜中には酸素を少なくするよう細心の注意を払っており、また膜を通る酸素拡散も Fick's law によりさらに室温まで温度補正をしても、ほとんど反応量から無視できる程度である。すなわち、ここにおけるカソード反応は主として水素イオンの放電に基くものとみなされる。同様の現象は黄銅に限らず、Fig. 20b に示すように銅を対象とした $(\text{Cu})\text{CuCl}_2^-$ -Cu 系においてもみられる。Fig. 16の電位-pH diagram からみると $[\text{CuCl}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ が小さく、かつ、pH の低いところに水素発生領域があるが、黄銅ではこの領域がやや広くなるように思われる。

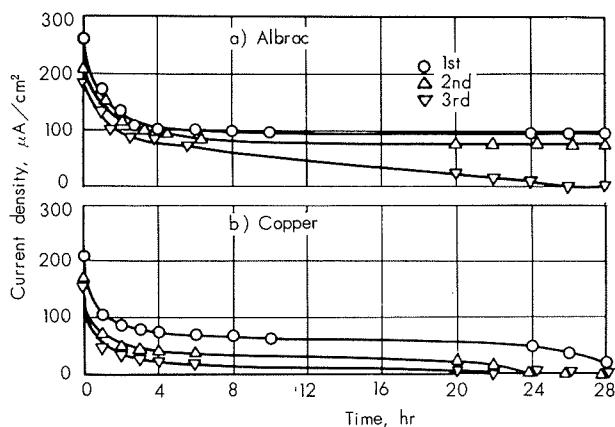


Fig. 20 Corrosion current on (Metal) CuCl_2^- - Metal system.

この実験におけるアノードのアルブラックの腐食減量は極間電流から計算される値より50%以上大きい。このことはアノード反応が激しく進行している腐食部においては酸や銅化合物の集積の影響を受ける可能性を示しており、ここにおいて大きなカソード反応を併発して自己腐食が進行しているか、または電極反応において CuCl や CuCl_2^- を生成するごとく大半の銅分が1価の状態で溶出していることを示す。

このような（アルブラック） CuCl_2^- セルは電位 $-0.08 \sim -0.10$ V であり、実際に硫化物腐食において生じるかどうかは不確実である。アルブラックに既述の細孔をもったポリエチレン膜をとりつけ、適当な電極と結んで酸や可溶性銅化合物の集積を定性的に調べた結果は次のようである。

(1) Cu_2S を生じたアルブラックと結んだとき

硫化物側約 20cm^2 、アルブラック側約 1cm^2 、極間距離 5cm とし人工海水中に置いた場合、アルブラックの電位は初期の $-0.35 \sim -0.40$ V から 1週間で $-0.20 \sim -0.21$ V まで移動したに過ぎない。膜のないアルブラックは短時間で $-0.24 \sim -0.25$ V になって安定するので、明らかに noble になっているが、酸や可溶性銅化合物の集積は微量と思われる。

(2) 膜内に CuCl_2^- を含む食塩水を入れたアルブラックと結んだとき

電位は2日で $-0.20 \sim -0.22$ V、7日で $-0.16 \sim -0.18$ V まで移動した。このときの酸などの集積は(1)ほど微量では

ないが少量に過ぎないように思われる。

(3) 白金極をカソードとし極間に電圧を与えたとき 極間電圧 0.15 , 0.30 および 0.45 V とし、電解してみた。極間電流はそれぞれ $20 \sim 5$, $50 \sim 14$, $98 \sim 43\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、時間とともに減少した。この場合の電位は3日でそれぞれ -0.16 , -0.13 , -0.12 V を示し、ある程度の酸や可溶性銅化合物が集積したものと判断された。この極を新しいアルブラックと結び、Fig. 20a と同様にして極間電流をみると、 $10 \sim 50\text{min}$ は明らかに強力なカソードとしての性質を示す。

これらの結果硫化物による腐食においてアノードに濃厚な酸などが蓄積するとは考え難く、アノード面に集積する程度と推定されるが、腐食生成物として酸化物、水酸化物などがあれば CuCl に変って蓄積される可能性がある。また定性的みて、この種の環境では電極反応において CuCl , CuCl_2^- を生成することが必ずしも主反応ではなく、 Cu^{++} として溶出している比率がかなり高いように思われる。

Fig. 20a から想定される水素イオンの放電は、アルブラックと結んだことにより僅かながらカソードに分極されたことも1つの要因であろう。実際に腐食部において CuCl_2^- と接した場合、必ずしも激しい水素発生があるとは考え難く、その場合も優先的に電極系外において2価のCuの還元に費されるであろう。またこのカソード反応が比較的小さい範囲では、電極反応において CuCl , CuCl_2^- として直接1価の化合物を生じて腐食が進行するとみなし得る場合もある。硫化物を生じた試片のアノードにおいても通常水素発生を伴うほど酸が集積するとは考え難いが、局部的には腐食部においてこのようなカソード反応が起つても不可解なことではない。また、長時間このような腐食が進行した結果として白色のスケールが蓄積したものでは、主成分が CuCl とすれば Cl^- によって可溶性であり、自己腐食およびカソード反応の持続性はかなり大きいものとみなければならない。Rep. 5 の Fig. 8～10 において硫化物を生じたときのアルブラックの腐食は溶存酸素がないと進行し難く、カソード反応は主として酸素復極に基くようにもみえるが、少量であっても酸素があるときは意外に腐食度が大きいことからみて、酸素の拡散支配ではなく溶存酸素が電極反応で生じた水素過電圧を除くのに費されているような機構を推定せしめる。清浄な海水中におけるアルブラックのカソード反応は明らかに酸素の拡散支配であり、限界拡散電流はほぼ溶存酸素量と比例するが、この種の硫化物を生じたアルブラックの腐食においては疑問があり、水素拡散が腐食生成物に妨げられ、腐食度はその拡散に支配されると考えると説明し易い。

5・3 カソードにアルカリが集積したときの挙動

海水中においてはアノードに酸などが集積するとともにカソードにアルカリが集積することも考えられる。

Fig. 21 は3%食塩水またはこれに CuCl または CuSO_4

を Cu として 1g/l 加えたものに NaOH または HCl を加えて pH 4~12 に調節し、アルブラックの腐食電位を測定した結果である。既述のように銅の化合物が溶解した酸性溶液においては noble であるが、pH の高いときには著しく less noble なものがみられる。この結果、カソードにアルカリが集積すると初期にはカソードとして作用し難いが、24hr 経過したときはアルカリ性溶液においてもかなり noble になる。

Fig. 22 は同様の銅化合物を含む溶液を pH 10 または 12 に調節し、アルブラックまたはこれに硫化物の沈着した試片を浸漬し、腐食電位の経時変化をみた結果である。これによるとアルカリ性溶液中では、初期は less noble であったとしても徐々に noble になって安定化し、やがてここがカソードとなり得ることがわかる。このような腐食電位に大きな変化をきたす原因はよくわからないが、時間とともに腐食生成物と金属間に CuO_2H^- あるいは CuO_2^{--} のごときイオンが集積するためかと思われる。

このアルカリの集積は局部アノードと比較してカソード面積が大きい以上、ほとんど無視すべきものと思われるが、仮りに局部的にアルカリが集積したとしても、硫化物の生じた部分がカソードとしての電位を失うわけではない。

6. 考察

ここにいう腐食の進行過程における問題は、硫化物によってカソード反応が増加するとともにアノードに酸性の銅化合物を生じることである。腐食部に酸や CuCl_2^- のような銅の化合物が集積するとここにおいてカソード反応が盛んになり、激しい自己腐食を推進せしめる。これらのカソード反応は実験の結果によると酸素復極に限らず、場合によっては水素イオンの放電を主反応とみた方が妥当であり、この場合の溶存酸素は水素過電圧を除くのに消費されているようにも思われる。硫化物が生じてからのカソード反応は硫化水素が引続いて補給されないと徐々に減少して行くが、その持続性はきわめて大きい。とくに、白色のスケールを蓄積しているものでは、さらに大きい腐食の持続性を考えておかねばならない。この種のアノードとして発達した腐食部は通常それほど多くの酸などが集積するとは考えられないが、局部的に多く集積するとアノード反応よりカソード反応が優位になり、自己腐食を促進せしめるとともにカソードとして作用し、硫化物スケールの欠陥部に新しいアノードを起生せしめるようと思われる。汚染海水中においてアルブラックが、海水中のステンレスのごとく針穴

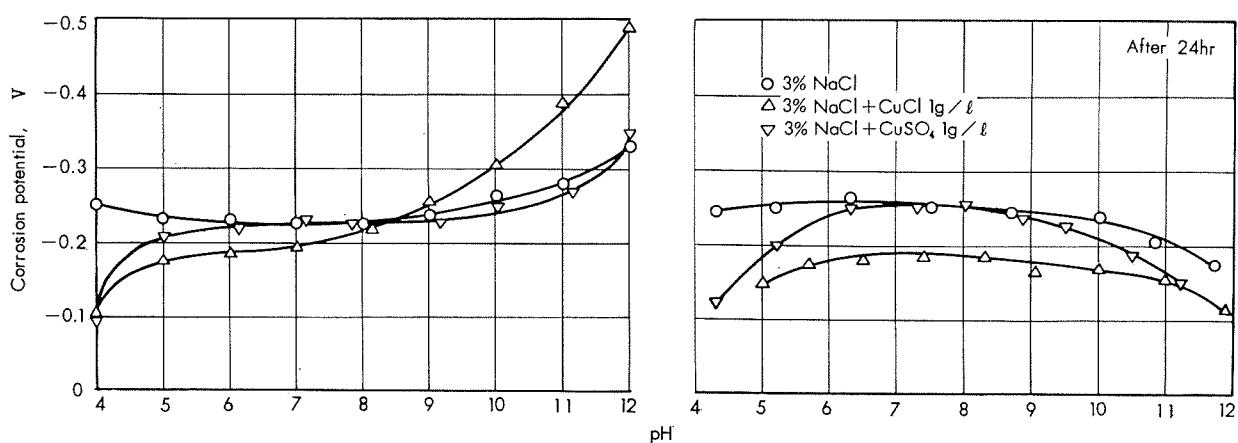


Fig. 21 Effect of pH on corrosion potential of Albrac.

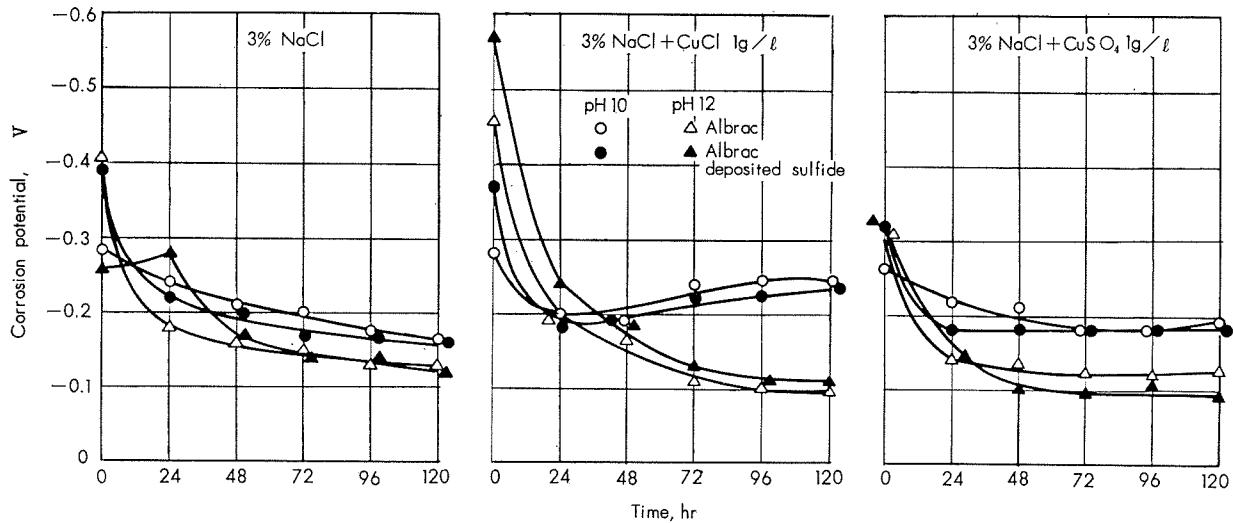


Fig. 22 Variation of on pH 10 and 12, used Albrac and which scaled with sulfide.

状の点食を生じないで痘痕状の腐食を生じているのは、このように腐食部が常にアノード反応を主反応としているのではなく、カソードとしても働く要因を持っているためと推察される。このように考えると海水中の微量の硫化水素、硫化鉄などにより、またこれらの硫化物がごく限られた短時間に導入されるに過ぎない場合も激しい condenser corrosion を生じることが理解できる。硫化物の生成によって腐食を促進せしめ、この結果として生成した銅の化合物は次に微量の硫化水素などが導入されたとき銅の硫化物を蓄積し易い素地を作る。すなわち、このときの復水器管は脱硫装置のごく硫化水素を蓄積せしめ、やがて激しい腐食の進行過程に移る。Rep. 4 では海水の汚染指数を提案したが、このときの汚染海水の定義は従来環境衛生的に慣用されているものと比較して著しく厳しくとっている。この理由は環境衛生的にはごく軽度の汚染であっても、既述の腐食過程によって復水器管に激しい腐食を生ぜしめるためである。

なお、腐食の進行過程は汚染海水中で最も多く生じている厚いスケールを沈着する型の腐食に対して考察したものであり、まれには乱流による局部潰食に類似した孔食を生じことがある。しかし、この場合は硫化物および銅の化合物の集積によってカソード反応が大きくなり、潰食孔のアノード反応を促進せしめるとして容易に説明できる。また、浚渫などにより一時的に硫化物を生じたあと、清浄な海水になった場合の同類の腐食においてはカソード反応が徐々に減少して行くようにも思われるが、衝撃部が less noble になるのでカソード反応は大きく、局部腐食を発達せしめる要因はそろっている。

7. ま と め

汚染水腐食において支配的な要因をなすとみられる硫化物による腐食機構とくにアルブラックに硫化物を生じてからの腐食挙動について研究し、つぎの結論を得た。

(1) 硫化水素は銅合金に対する親和性が大きく、汚染海水中においてはカソード反応を増加せしめる硫化銅を生じる。このカソード作用は清浄な海水中においては徐々に弱くなるが、長時間にわたって高い水準を保ち、腐食によって生じた銅の化合物は次に導入された硫化水素などにより硫化銅の蓄積を招く。

(2) 海水中においてアノードに酸や銅化合物が蓄積すると大きなカソード作用を持ち、自己腐食や新しいアノードの成長を招く。このカソード反応は酸素復極や銅化合物の還元に限らず、ある場合には水素イオンの放電が主反応とみなされる。硫化物による腐食においてこのようなセルの構成は不確実であるが、実験の結果によると局部的には充分生成し得るようと思われる。

(3) 硫化物による腐食においてカソードにアルカリが濃縮されるとは限らないが、仮にアルカリが蓄積したとしても初期は less noble であるが 2,3 日で noble な電位に

安定し、カソードとしての作用を失なわないであろう。

文 献

- 44) 日本化学会編：化学便覧
- 45) 田中礼次：本誌，6(1965), 71
- 46) S. P. Ewing : Corrosion, 11(1955), 497t
- 47) U. R. Evans : Metallic Corrosion, Passivity and Protection (1946)
- 48) J. W. Meller : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III (1922)
- 49) 日本化学会編：実験化学講座 9, 無機化合物の合成と精製, (1958)

AI-Mg-Si 系合金の研究(第8報)
本系合金の耐食性におよぼす Mg/Si 量比と
二,三の添加元素の影響について

寺 井 士 郎
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

Al-Mg-Si 系合金の研究(第8報)

本系合金の耐食性におよぼす Mg/Si 量比

と二、三の添加元素の影響について

寺井士郎* 馬場義雄**

Study on the Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy (Rep. 8)

Effect of the Mg/Si Ratio and Some Additional Elements
on the Resistance of Al-Mg-Si Ternary Alloy to Corrosion

by Shiro Terai and Yoshio Baba

In the previous works, the influence of Mg/Si ratio and additional elements to Al-Mg-Si alloys upon the electric conductivity, strength, weldability and heat-treating characteristics were investigated. In this experiment, a systematic study of the influence of Mg/Si ratio and some additional elements of Zr, Fe, Cu or Cd on the corrosion behavior for Al-Mg-Si alloy has been carried out. The results are as follows:

- (1) It is more desirable to use the alloy in the excess Si region for electric conductor than to use in the excess Mg region, because the former absolute value of strength is superior to the latter regardless of Al-Mg-Si alloy having a little inferiority to the corrosion resistance.
- (2) The addition of Fe about 0.3%, having the effect to prevent the abnormal grain growth of extruded products, does not give particular influence on the corrosion resistance of Al-Mg-Si alloy in the state of T-6 treatment.
- (3) Corrosion behaviors of Al-Mg-Si alloy are little influenced by the addition of small amount (0.1~0.5%) of Zr and Cd.
- (4) The additions of Cu accelerate greatly the corrosion rate of Al-Mg-Si alloy, especially in the state of T-6 treatment. Therefore, despite of its strengthening effect the use of alloy containing of Cu is not recommended for electric conductor.
- (5) It might be concluded that Al-1% (Mg+Si) alloy containing about 0.3% Fe in the excess Si region is suitable for the electric conductor.

1. 緒言

Al-Mg-Si 系合金は耐食性の良好な合金であり、JISにおいても熱処理可能な耐食合金の代表として、耐食アルミニウム合金第4種あるいは第5種などが規格化されている。すでに前報^{1)~7)}までに、主として電導材料としての Al-Mg-Si 合金について、Mg/Si 量比および微量添加元素と電気伝導性、強力性、溶接性および熱処理特性の関係を述べてきたが、本研究では耐食性の検討を行うこととした。

従来の Al-Mg-Si 系合金の耐食性に関する研究結果はわが国においても上記 JIS 耐食アルミニウム合金第4種(6061)および第5種(6063)の関係においてかなりよく検討^{8)~12)}されており、過剰ケイ素側の合金は過剰マグネシウム側の合金に比較して耐食性は劣っており、また微量添加元素の影響のうち、特に鉄および銅の添加は耐食性を著しく低下

せしめるので好ましくないとされている。

一方電導材料として要求される電気伝導度ならびに強度の面からは過剰ケイ素側がすぐれており、あまり電気伝導度を低下せしめることなく強度を増す元素としてジルコニアおよび銅の添加は効果的であり、また押出材の結晶粒の異常成長の防止に対して鉄の添加は効果がある。かくのごとく各種微量元素の影響もそれぞれの特性と関連して実用的な見地から総合的に判断される必要があり、著者達はこの点を明らかにすべくマグネシウム過剰側の合金とケイ素過剰側の合金をつくりそれ自体の耐食性を調査するとともに、すでに本系合金の研究第4報にて報告したジルコニア、鉄、銅およびカドミウムの 0.1~0.5% の範囲の添加による影響を調査することとした。

2. 実験材料

実験材料として、鉄以外の元素添加の影響を調査するためには純度 99.7% アルミニウム地金を基材に、鉄の影響を

* 研究部 工学博士

** 研究部

調査するためには、純度 99.9% アルミニウム地金を基材に使用し、ジルコニウム添加には Al-5%Zr 中間合金を、鉄の添加には Al-5%Fe の中間合金を、銅の添加には Al-50%Cu 合金を、カドミウムの添加には純度 99.98% のカドミウムを使用した。

3. 実験方法

今回の実験は耐食性について成分的な影響の概略をつかむという目的であるから、押出材を使用せずに板試料を用いた。板試片の方が表面における腐食孔の観察等に便利であるからである。

Mg/Si 量比の耐食性におよぼす影響を調査する目的には Table 1 に示したように Mg₂Si の量を 0.5~2.0% まで 0.5% おきに増加した試料について過剰マグネシウム側および過剰ケイ素側の 2 通りを溶製し、厚さ 30mm 程度の金型に約 2kg の溶湯を鋳込んだ。この鋳塊を両表面 2.5mm 切削後 → 540°C × 6 時間均質化熱処理 → 420°C 热間圧延

Table 1 Chemical composition of test specimens for research in effects of magnesium and silicon weight ratio on the corrosion behavior of the Al-Mg-Si ternary alloy.

No.	Chemical composition, %					
	Mg	Si	Mg ₂ Si	Excess		
				Si	Mg	
1	0.30	0.28	0.48	0.10	—	
	0.40	0.18	0.48	—	0.10	
2	0.60	0.51	0.96	0.15	—	
	0.75	0.36	0.96	—	0.15	
3	0.90	0.74	1.44	0.20	—	
	1.10	0.54	1.44	—	0.20	
4	1.20	0.97	1.94	0.25	—	
	1.45	0.72	1.94	—	0.25	

6mm → 途中焼鈍なしに 1mm まで冷圧した板を試片とした。微量添加元素の耐食性を調査する目的のためには Table 2 に示した成分のものを上記の方法で 1mm 板に仕上げたものを用いた。

以上の板を、加工のままの状態、520°C で 30 分間溶体化処理後常温時効 2 週間ならびに 15 ヶ月行ったものおよび同上溶体化処理後 175°C で 8 時間焼モドシを行い、強度の調査には JIS 5 号試片に、腐食減量、腐食孔の調査のためには 20mm × 30mm の試片に成型加工を行った後、MIL H6088 指定の液で洗滌を行った後、充分乾燥したものを用いた。

腐食環境には、人工海水 5% NaCl + 0.3% H₂O₂ 水溶液に 12 ヶ月浸漬および大気曝露 15 ヶ月を行い、腐食前後の引張強さの変化、重量減少、腐食孔の深さならびに外観調査などを行った。本系合金は溶体化処理後の常温時効はかなり長期におよぶことが知られているので、焼入常温時効材は

Table 2 Chemical composition of test specimens for research in effects of small addition of Zr, Fe, Cu and Cd on the corrosion behavior of the Al-Mg-Si ternary alloys.

Specimen	No.	Chemical composition, %					
		Mg	Si	Zr	Fe	Cu	Cd
Al-Mg-Si + Zirconium	7	0.78	0.35	0.11			
	8	0.75	0.36	0.28			
	9	0.75	0.39	0.32			
	10	0.70	0.48	0.12			
	11	0.70	0.48	0.30			
	12	0.68	0.46	0.52			
Al-Mg-Si + Iron	13	0.58	0.58	0.12			
	14	0.62	0.55	0.30			
	15	0.62	0.58	0.51			
	16	0.78	0.39		0.17		
	17	0.79	0.36		0.35		
	18	0.78	0.39		0.55		
Al-Mg-Si + Copper	19	0.67	0.47		0.17		
	20	0.70	0.48		0.35		
	21	0.71	0.47		0.53		
	22	0.59	0.57		0.17		
	23	0.59	0.56		0.30		
	24	0.57	0.59		0.55		
Al-Mg-Si + Cadmium	25	0.79	0.36			0.12	
	26	0.79	0.34			0.27	
	27	0.78	0.34			0.50	
	28	0.65	0.47			0.12	
	29	0.66	0.48			0.27	
	30	0.67	0.45			0.49	
Al-Mg-Si + Cadmium	31	0.58	0.59			0.12	
	32	0.57	0.56			0.29	
	33	0.55	0.53			0.49	
	34	0.78	0.35				0.14
	35	0.78	0.34				0.25
	36	0.75	0.33				0.45
Al-Mg-Si + Cadmium	37	0.66	0.46				0.08
	38	0.67	0.43				0.35
	39	0.67	0.45				0.45
	40	0.55	0.54				0.09
	41	0.57	0.55				0.28
	42	0.55	0.52				0.53

かなり長期にわたって時効させた後に腐食試験を実施すべきであろうが、本実験では腐食試験開始時 2 週間の時効であるためさらに腐食期間中常温時効を続行させたものをつくり、これらの試片と腐食試験後の試片との差をもとめ、常温時効材の腐食による性質劣化の判断をした。

4. 実験結果

4.1 外観の変化について

Photo. 1 a~d にジルコニウム、鉄、銅およびカドミウムを添加した材料の塩水浸漬後の外観を示した。この系合金は一般に耐塩水性は良好で大きな腐食孔によって貫通する程度の腐食はいずれの試験片にも認められなかった。ジルコニウムあるいはカドミウムを本実験の範囲内で添加した試料は、ほとんど耐食性を劣化させる傾向は示さなかつたがジルコニウム量 0.3% 以上で熱処理をした材料は塩水浸漬後の表面が黒変化している。鉄および銅を添加した試料は、前者に比べいずれも 0.5% の添加で腐食の程度はきつくなっている。特に銅を添加した試料はその傾向が著しい。マグネシウム過剰側あるいはケイ素過剰側での耐食性の変化の差はあまり見受けられない。Photo. 2 a~d には大気曝露後の外観を示したが、15ヶ月程度の期間ではまだ腐食の初期で全体的にざらついた観を呈し、部分的なよごれを示しているようである。写真では明瞭ではないが、この場合特に銅の含有量 0.3% 以上のものが他の試片に比べ腐食孔のできかたが早いようである。なお腐食試験後の孔食はごく浅いものであり、いずれの試片も重量増加を示し

た。

4.2 Mg_2Si 量と Mg/Si 比が耐食性におよぼす影響について

Fig. 1 に Mg_2Si 量をえた Al-Mg-Si 合金の過剰マグネシウム側および過剰ケイ素側試料の塩水浸漬による機械的性質の変化を示した。加工のままの状態では、過剰マグネシウム側の試料が過剰ケイ素側の試料に比較してやや強度が劣っているが、腐食による強度の低下は少ない傾向を有している。焼入後常温時効および焼モドシを行った試料も過剰ケイ素側では腐食による強度低下がわずかに大きいようであるが、強度の絶対値は過剰マグネシウム側よりすぐれている。特に 520°C 焼入後 175°C × 8hr の焼モドシを行ったものはその差が 5kg/mm² にもおよんでいる。

Fig. 2 は大気曝露試験の結果である。この場合も塩水浸漬の場合とほぼ同様な傾向を示しているが、腐食による強度の低下が更に少なく実用上ほとんど問題にならないものと考えられる。

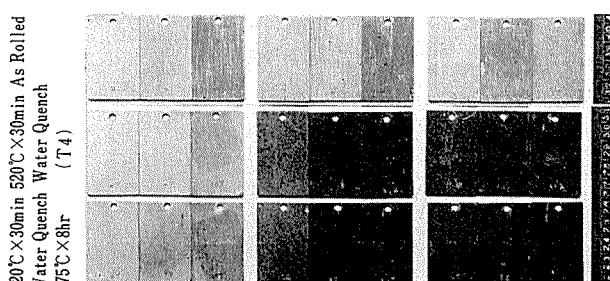
4.3 微量添加元素の耐食性におよぼす影響について

4.3.1 加工のままの状態における影響

Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ微量元素を添加した試料の塩水浸漬および大気曝露前後の機械的性質の変化を示し

Zr

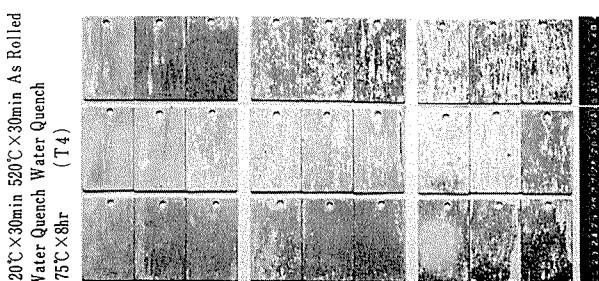
	0.1	0.3	0.5
Mg	0.8	0.7	0.6
Si	0.3	0.42	0.5



1-(a)

Cu

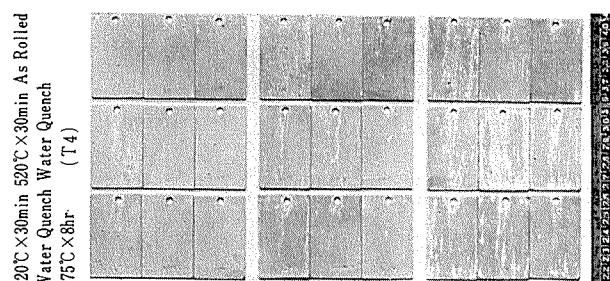
	0.1	0.3	0.5
Mg	0.8	0.7	0.6
Si	0.3	0.42	0.5



1-(c)

Fe

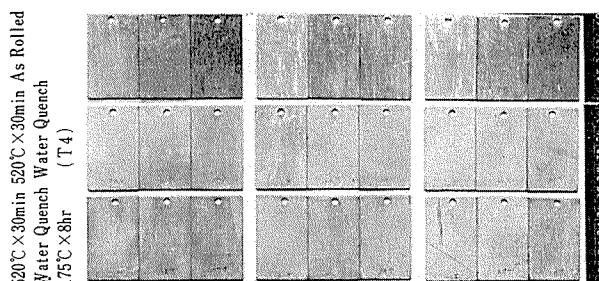
	0.1	0.3	0.5
Mg	0.8	0.7	0.6
Si	0.3	0.42	0.5



1-(b)

Cd

	0.1	0.3	0.5
Mg	0.8	0.7	0.6
Si	0.3	0.42	0.5



1-(d)

Photo. 1 General view of Al-Mg-Si alloys after corrosion test in the brine water (5% NaCl) for 12 months.

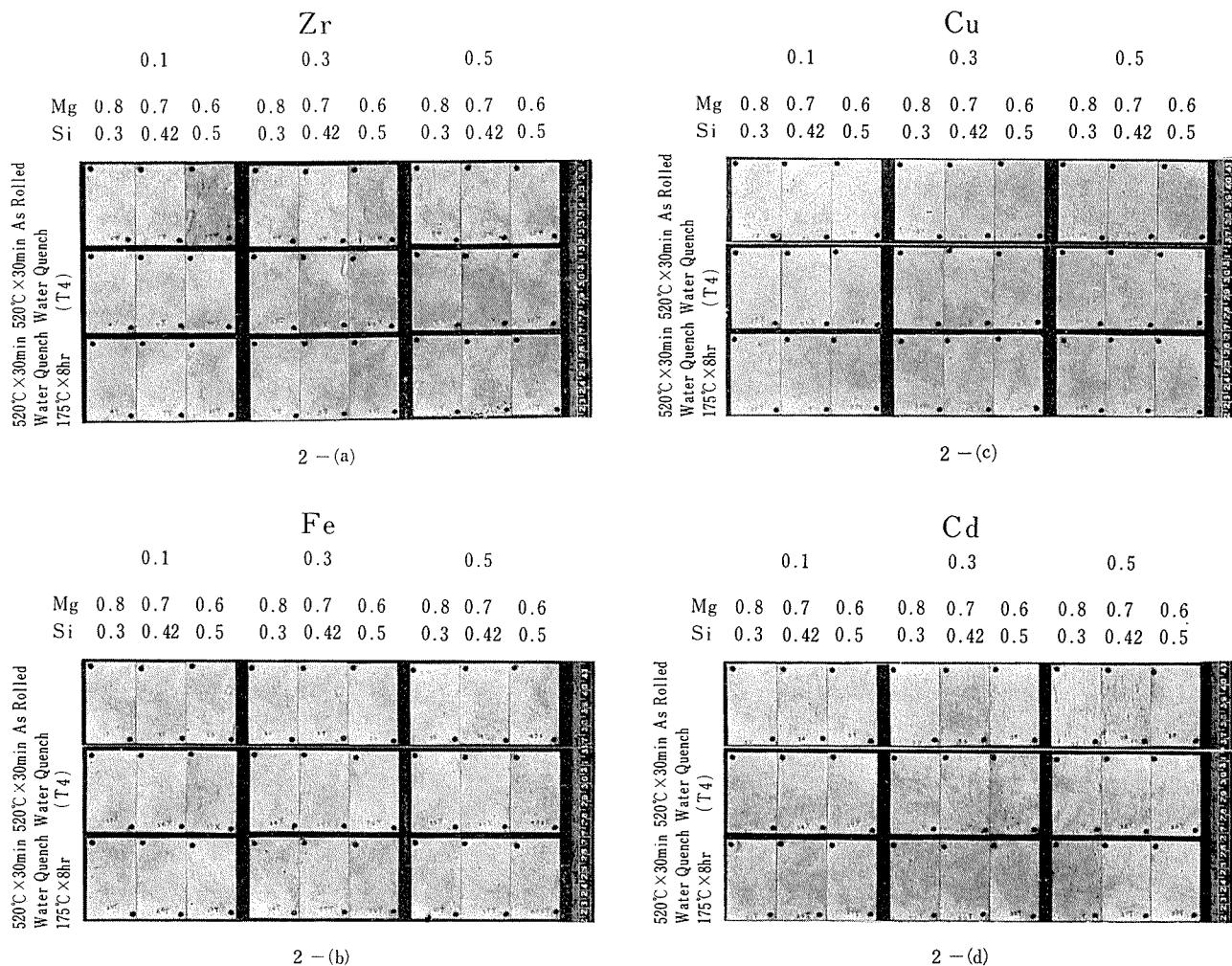


Photo. 2 General view of Al-Mg-Si alloys after corrosion test in the atmosphere (Sumitomo Light Metal Industry) for 15 months.

た。大気曝露試験では強度の低下はほとんど認められない。一方塩水浸漬では、ジルコニウムはMg/Si量比に関係なく上記添加範囲内ではほとんど耐食性に影響を与えていない。鉄およびカドミウムは過剰ケイ素およびマグネシウム側でその添加量が0.3~0.5%のとき若干強度低下に影響を与えるようである。銅はMg/Si量比にかかわらずその添加量0.1%以上で耐食性を低下せしめる傾向をもっている。

4・3・2 焼入常温時効の状態における影響

本系合金は常温での時効が長期にわたることが認められるので、腐食環境におかずにはじめに腐食期間時効させた試料との比較を主体に、焼入後2週間常温時効させた試料の3者を比較してみることとした。その結果をFig.5およびFig.6に示した。塩水浸漬および大気曝露の両者においてはもちろん腐食程度の差はあるが、傾向としてはほとんど変りがない。ジルコニウムおよびカドミウムの影響は比較的少ない。鉄は0.5%程度の添加で耐食性を低下させる傾向を有するが銅の添加による耐食性低下の影響よりは少ないので認められた。Mg/Si量比との関係においては銅を添加した過剰ケイ素側の合金の耐食性の低下が最も顕著である。

4・3・3 焼入焼モドシの状態における影響

520°Cで溶体化処理後175°C×8hrの焼モドシ処理を行った試料の腐食試験結果をFig.7およびFig.8に示した。Fig.7には塩水浸漬試験の結果をFig.8には大気曝露試験の結果を示す。焼入焼モドシ材の腐食傾向は焼入常温時効材とほとんど変わらないが、その程度が著しく強度低下の割合が大きい。ジルコニウムおよびカドミウムの影響は比較的小なく、鉄は0.5%程度の添加で耐食性を低下せしめる。銅は最も耐食性を阻害し、特に0.3~0.5%程度の添加で強度の低下が顕著である。

5. 結果に対する検討

本系合金の耐食性については、過剰マグネシウム側が過剰ケイ素側に比較してわずかにすぐれている。これは常温附近におけるケイ素の固溶度がマグネシウムにくらべて非常にすくなく、したがってケイ素およびケイ化マグネシウムなどの析出物の量が多くなっていることによるものであろう。もちろん過剰ケイ素側では強度の絶対値において著しくすぐれているので少々の腐食では強度的な問題はない

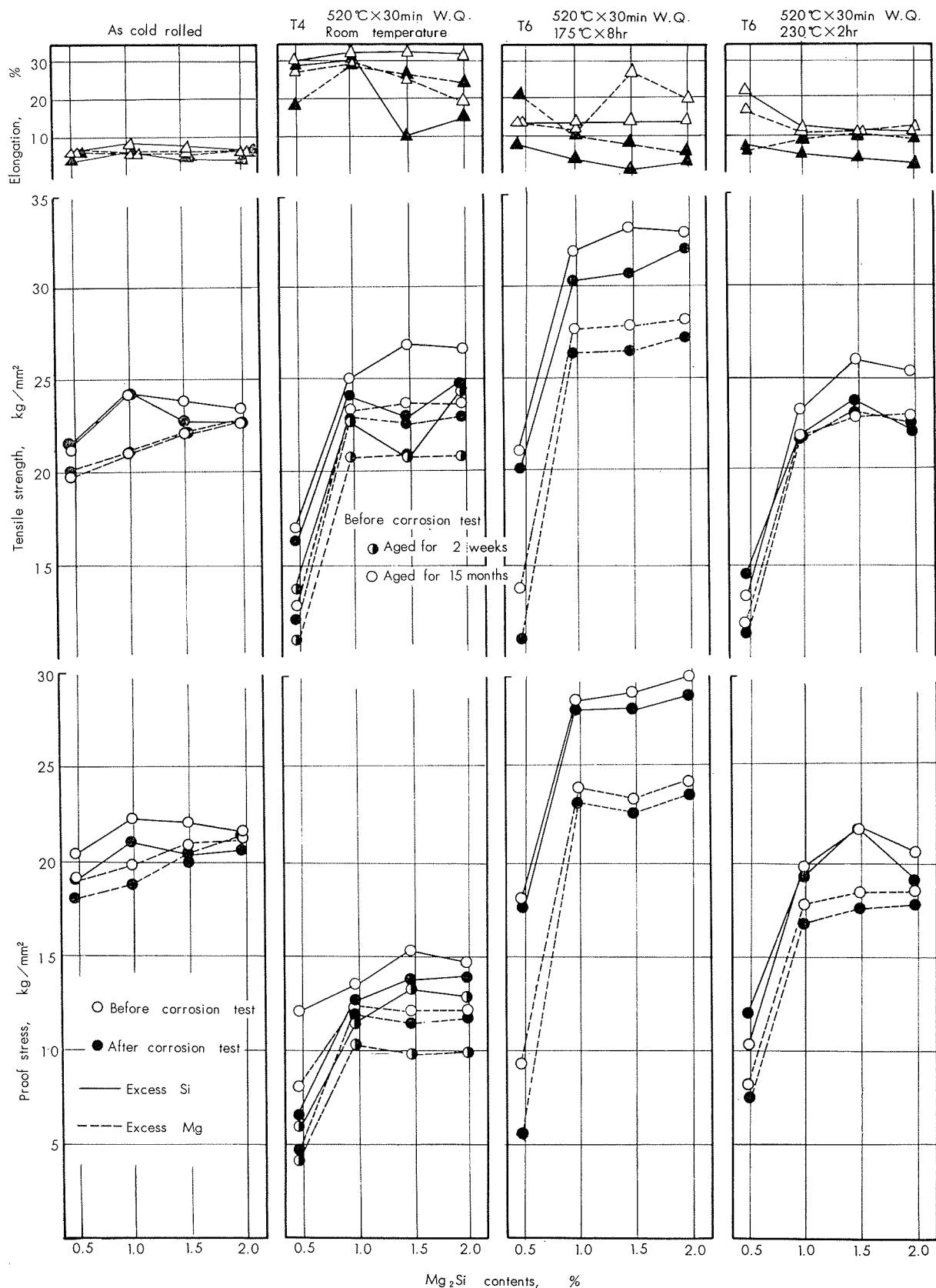


Fig. 1 Effect of the amount of Mg_2Si , Mg/Si ratio and heat-treatment on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloys in the brine water for 12 months.

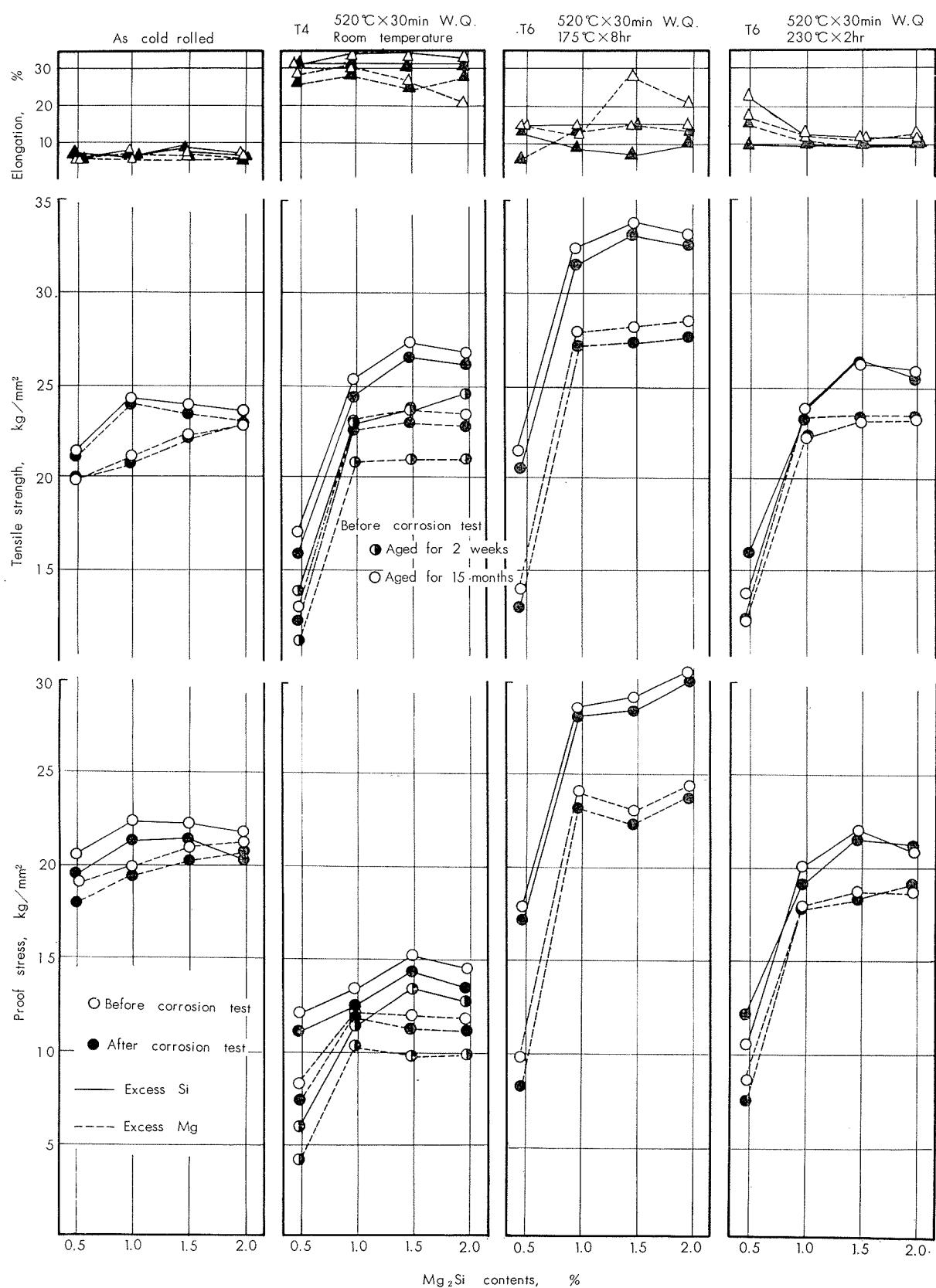


Fig. 2 Effect of the amount of Mg₂Si, Mg/Si ratio and heat-treatment on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloys in the atmosphere for 15 months.

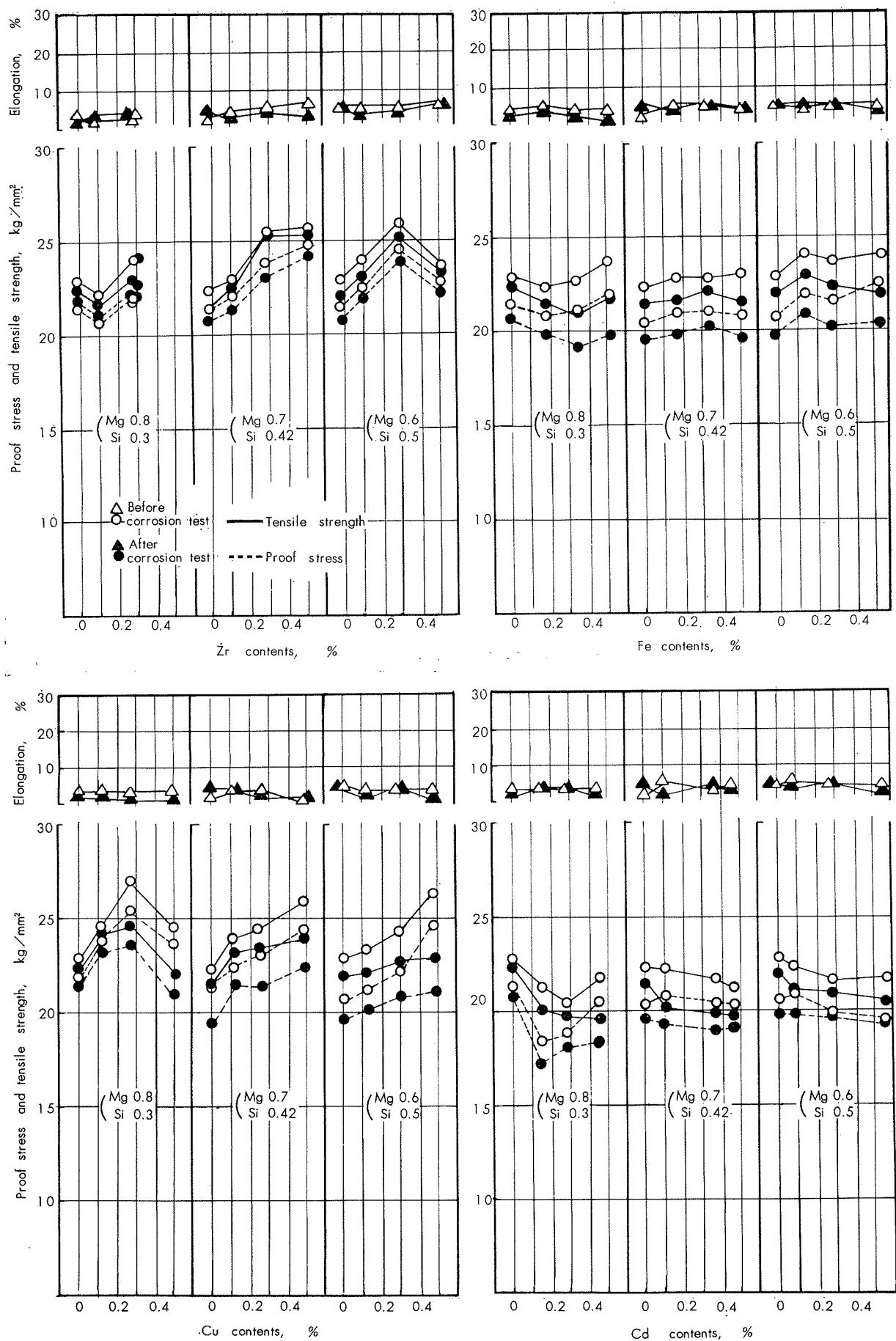


Fig. 3 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the brine water for 12 months.
As cold rolled sheet.

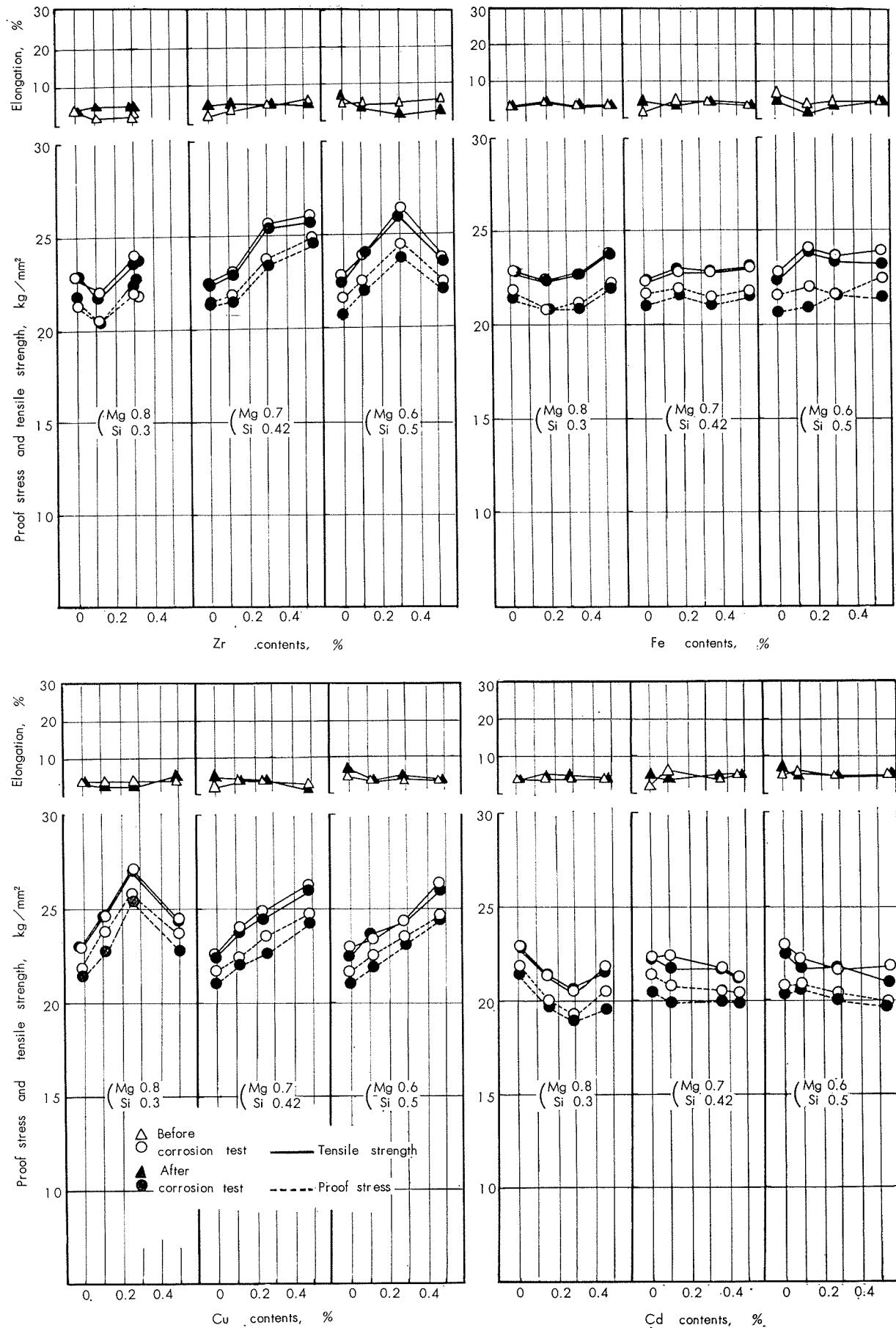


Fig. 4 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the atmosphere for 15 months.
As cold rolled sheet.

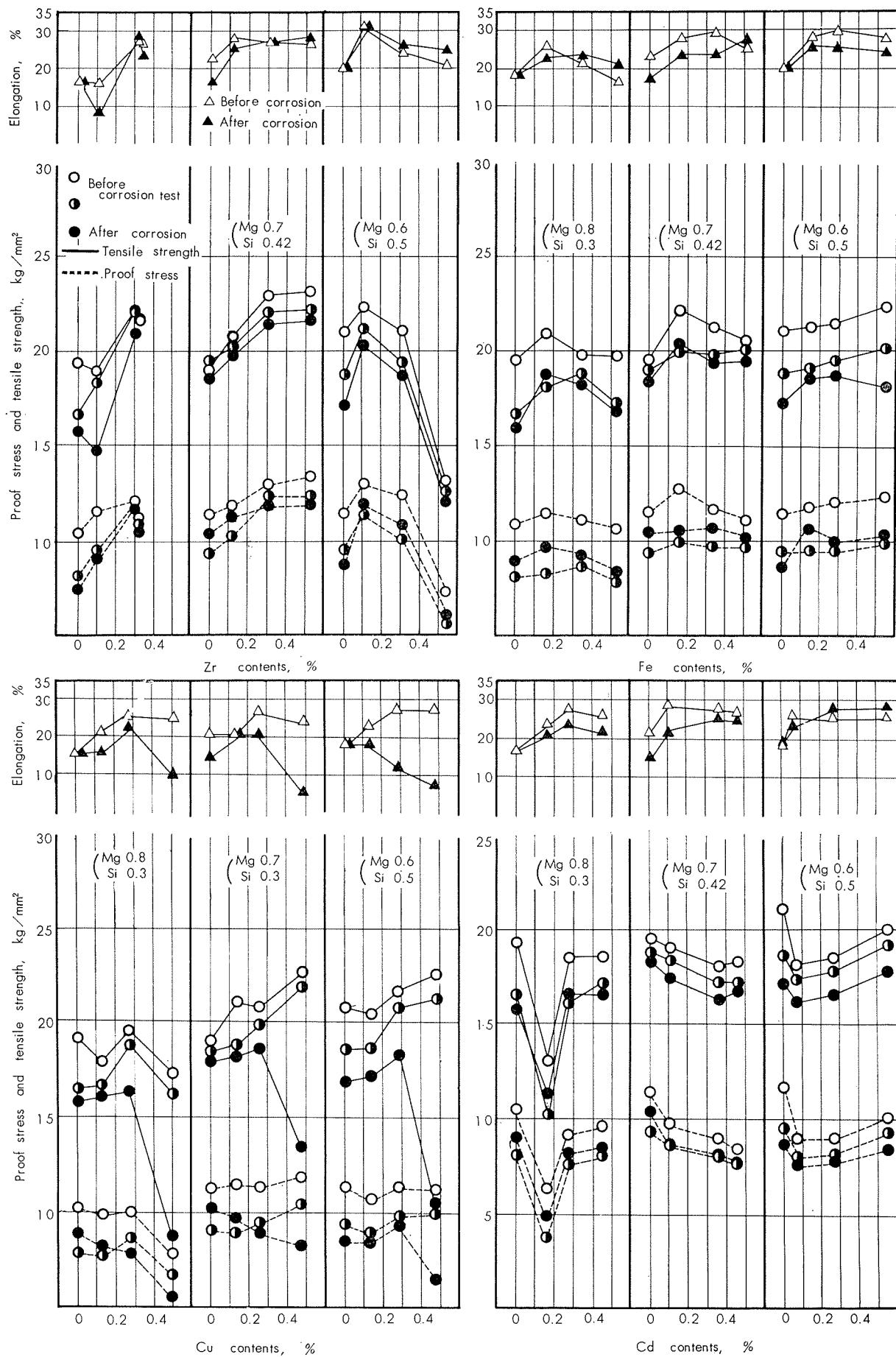


Fig. 5 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the brine water for 12 months.
Solution heat-treated and aged at room temperature (T 4).

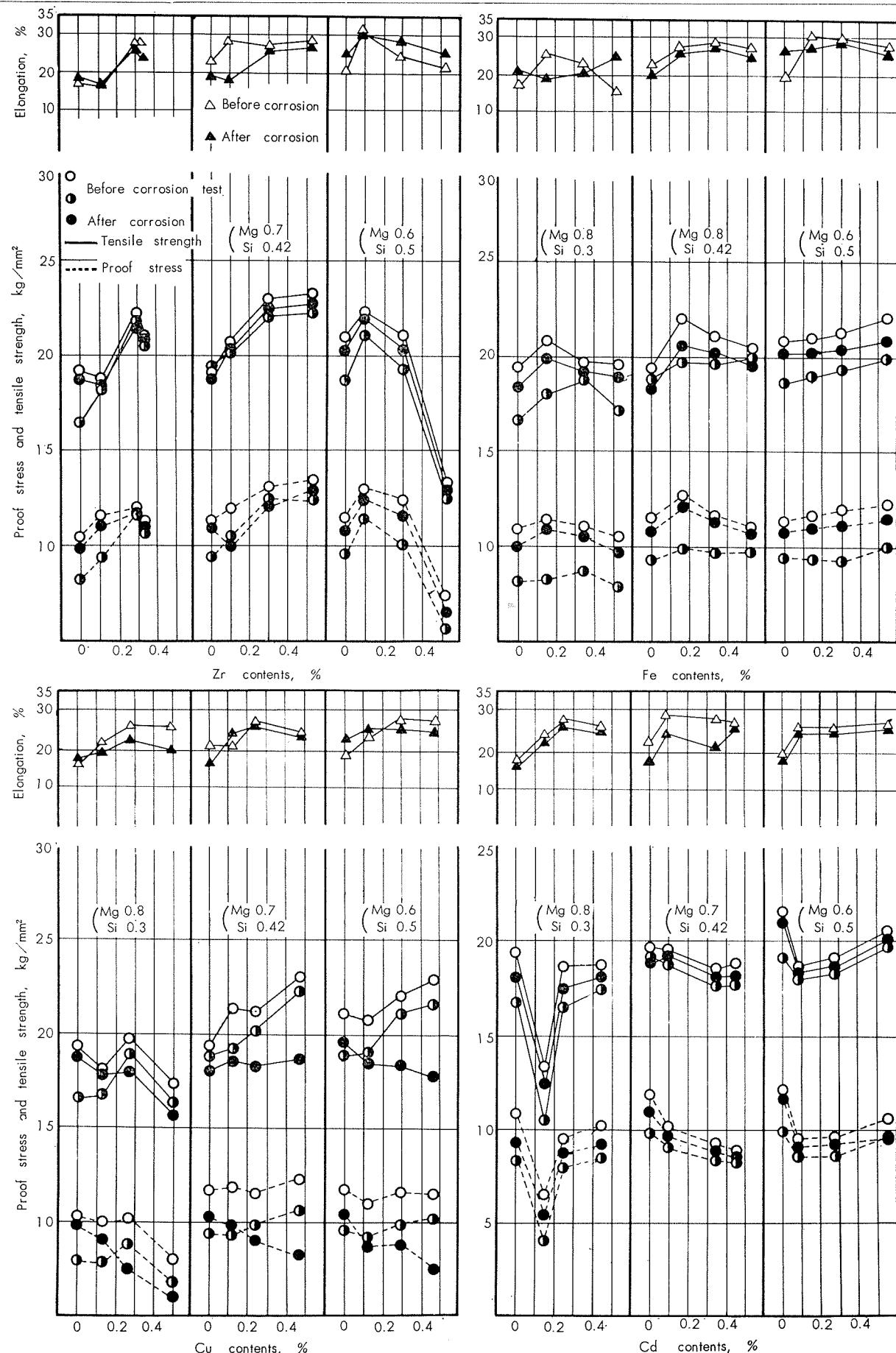


Fig. 6 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the atmosphere for 15 months.
Solution heat-treated and aged at room temperature (T 4).

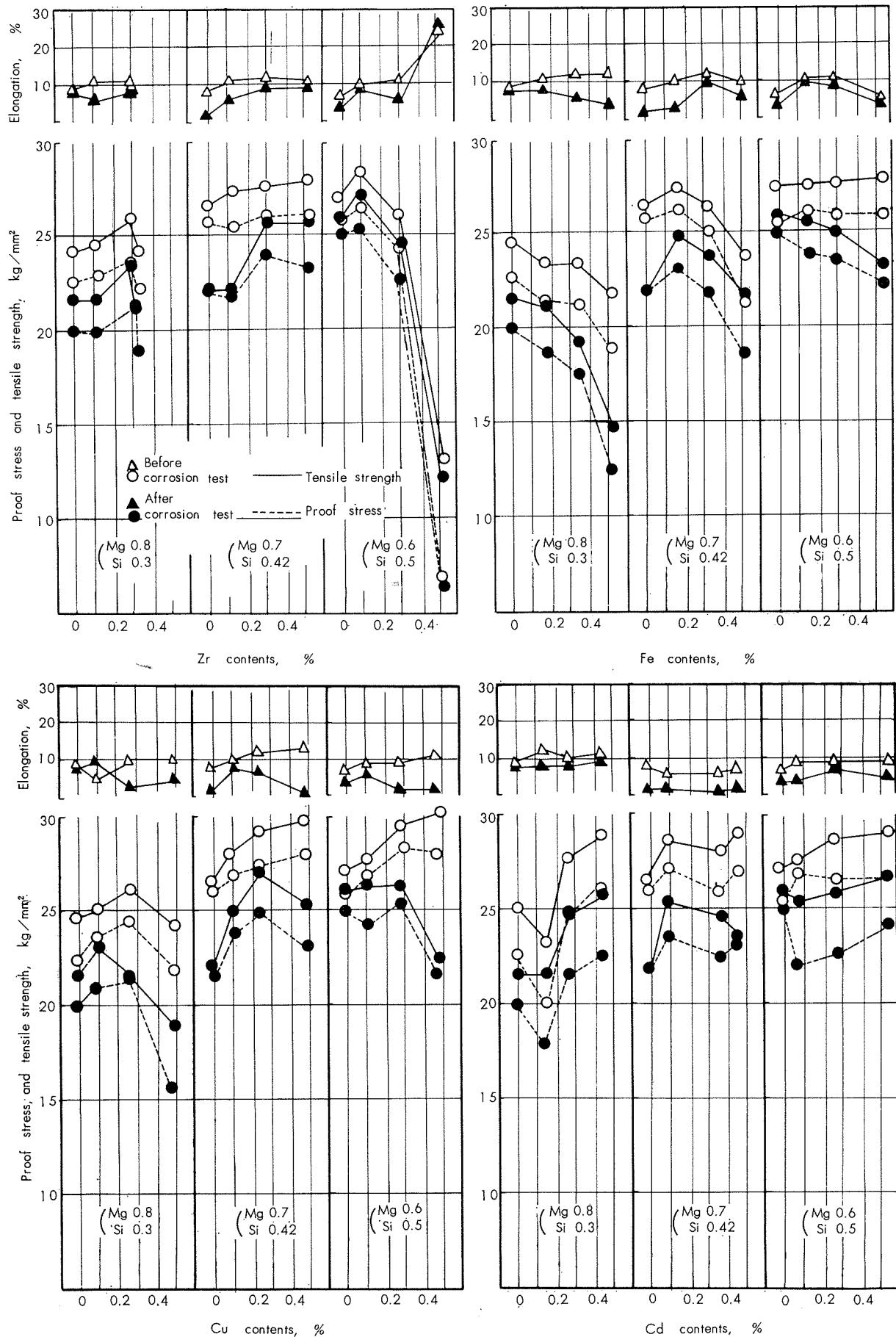


Fig. 7 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the brine water for 12 months.
Solution heat-treated and aged at 175°C for 8 hr (T 6).

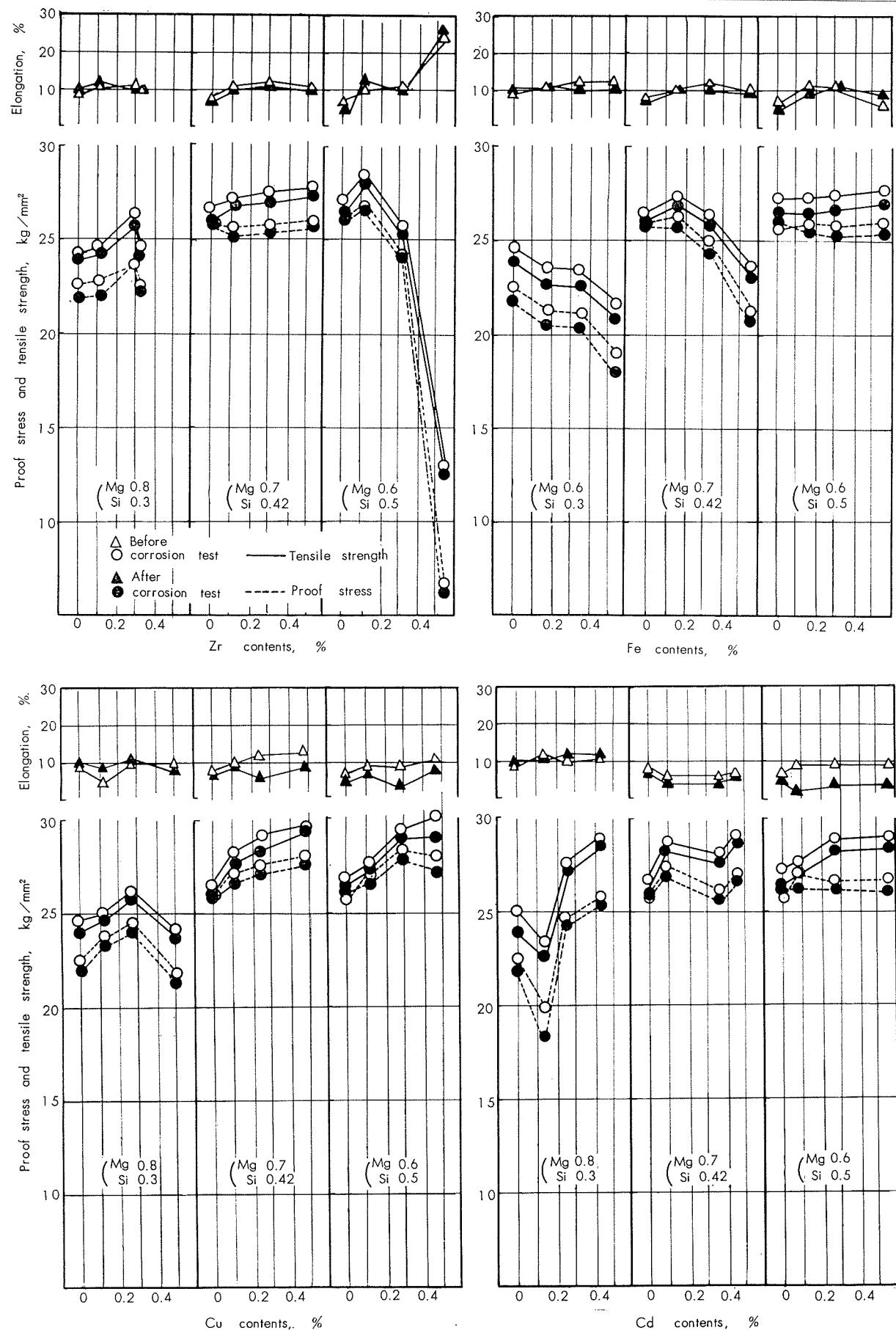


Fig. 8 Effect of additional elements on the corrosion behavior of Al-Mg-Si alloy in the atmosphere for 15 months.
Solution heat-treated and aged at 175°C for 8 hr (T 6).

ものと思われる。

ジルコニウムあるいはカドミウムは今回の実験の添加範囲では、Al-Mg-Si合金の耐食性におよぼす影響は少ない。ただFig.5などからも明らかにごとく、過剰ケイ素側の合金でZr 0.5% 添加したものに腐食試験前から強度の著しい低下が認められるが、これは鋳造時ジルコニウムが巨大化合物として晶出したりあるいは過剰のケイ素がケイ化ジルコニウムを形成したためと考える。またCd 0.1% 添加材の強度低下はAl-Cu合金に対するCdの常温時効阻害作用と類似の効果によるものであろう。銅の添加は従来の文献通り強化作用を有する添加量0.2~0.3%以上では耐食性を劣化せしめるので電導材料としては好ましくないが、鉄の添加はその量が0.5%では耐食性低下に影響するが、0.3%程度では0.1%のものに比べて特に腐食が著しいわけでもなく、また前報で述べたごとく比較的電気伝導度の低下も少ないので、押出材の結晶粒の異常成長防止には効果的と考えられる。

以上の結果とこれまでの報告を総合すると、電導材用Al-Mg-Si合金としては、過剰ケイ素側の合金でマグネシウムとケイ素の総量はその時効硬化能が飽和点に近づく約1%で、それに必要に応じて結晶粒の異常成長防止に効果的な鉄0.3%程度添加したものがよさそうである。

6. 結 言

Al-Mg-Si系合金の研究第8報として、本系合金の耐食性におよぼすMg/Si量比と二、三の添加元素すなわちジルコニウム、鉄、銅およびカドミウム0.1~0.5%の影響を調査して次のとき結果を得た。

- (1) 過剰ケイ素側の合金は過剰マグネシウム側の合金に比較してわずかに耐食性は劣っているが強度の絶対値がすぐれているので電導材料としては好ましい。
- (2) 鉄の添加はその量が0.5%では若干耐食性の低下に影響するが、0.3%程度では0.1%のものにくらべて特に腐食が著しいこともなく、従って結晶粒の異常成長防止などのためには効果的と考えられる。
- (3) ジルコニウムとカドミウムは本系合金の耐食性に与える影響は少ない。
- (4) 銅の添加は強化作用を有する添加量0.2~0.3%以上では耐食性を著しく劣化せしめるので電導材料としては好ましくない。
- (5) 最後に、電導材用Al-Mg-Si系合金としては0.3%程度の鉄を含有した過剰ケイ素側のAl-約1% (Mg+Si)合金が適当と思われる。

文 献

- 1) 寺井、馬場：本誌、4(1963), 13
- 2) 寺井、馬場：本誌、4(1963), 94
- 3) 寺井、馬場：本誌、4(1963), 245
- 4) 寺井、馬場：本誌、5(1964), 37
- 5) 寺井、馬場：本誌、5(1964), 110

- 6) 寺井、馬場：本誌、5(1964), 210
- 7) 寺井、馬場、高島：本誌、6(1965), 33
- 8) 小林、浜田：軽金属、5(1952), 50
- 9) 田中、長久保：軽金属、6(1953), 46
- 10) 加藤、佐々木、武谷：軽金属、6(1953), 56
- 11) 潮田、吉村、鳥山：軽金属、8(1953), 47
- 12) 加藤、佐々木、石川：軽金属、14, (1955), 32

P

129

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No. 3 JuLy 1965

褐色アルマイド用 Al-Cr-Mn 合金の研究

寺 井 士 郎
網 谷 俊 男
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

論文

褐色アルマイト用 Al-Cr-Mn 合金の研究

寺井士郎* 網谷俊男** 馬場義雄***

Study on the Brown Anodizable Al-Cr-Mn Alloys

by Shiro Terai, Toshio Amitani and Yoshio Baba

Lately, the colored anodizing aluminium alloys have often been used as the building materials. As a study on the brown anodizable Al-Cr-Mn alloys, the present experiments were carried out to investigate the relation among the color of oxide film after anodizing in sulfuric acid solution, the contents of Cr and Mn added to Al alloys of various purities and the heat treatment.

The results obtained are as follows:

Al-Cr-Mn alloys containing of $\text{Cr} \geq 0.2 \sim 0.3\%$ and $\text{Mn} \geq 0.2 \sim 0.3\%$ show brown or bronze color after the anodizing treatment in the single phase state. In this case the brown color became clearer with the Cr and Mn contents, but the alloys present black color when large amounts of the intermetallic compounds of Al-Cr-Mn precipitated from the super saturated solid solution of the alloys. This might be attributed to the light of incidence which are absorbed or scattered by these compounds retained in the oxide film after anodizing.

Al-Cr-Mn alloys produced by the aluminium of lower purity show a dull brown color after anodizing, because the impurities facilitate the precipitation of Cr and Mn and also cause the scattering of the light of incidence.

1. 緒 言

純アルミニウムおよび通常のアルミニウム合金は硫酸浴中で陽極酸化処理を行うと銀白色を呈し、生地の色調とはほとんど変わらないことが知られている。一方ある種のアルミニウム合金、たとえば Al-Si 系合金および Al-Cr 系合金は陽極酸化後、前者は黒色、後者は黄色を自然に発色するものとして広く知られており、特に前者においては建築用として 4043 合金の実用化とも関連して、Si 析出状態¹⁾⁽²⁾と色調の関係について詳細に研究されている。陽極酸化後、黑白以外の中間色を発色する合金の研究についても二、三の文献が最近認められるようになったが、著者達も茶褐色あるいはブロンズ色を発色する Al-Cr-Mn 合金の研究において、Cr, Mn 含有量、アルミニウムの純度および熱処

理などが、陽極酸化後の色調にいかなる影響をおよぼすかを調査した。

2. 実験方法

99.99% Al 地金を基材とし、これに Cr 0.1~1.1%, Mn 0.1~1.1% および Cr 0.2~0.5% と Mn 0.2~0.7% を同時に添加した合金、さらにアルミニウム純度の影響を調査するために 99.99% Al~99.4% Al 各種地金に Cr 0.3%+Mn 0.3% および Cr 0.3%+Mn 0.7% を添加し、塩素処理後 700°C で研究用小型チル鋳型 (25×180×180mm) に鋳造した。Cr および Mn の添加はそれぞれ Al-5%Cr および Al-7%Mn 母合金を用いて行い、Cr 0.75% 以上の添加合金のみ巨大金属間化合物の晶出を防ぐために、750°C で鋳造した。各種鋳塊の分析結果を Table 1 および Table 2

Table 1 Chemical composition of test specimens¹⁾.

No.	Mark	Composition, %		No.	Mark	Composition, %	
		Cr	Mn			Cr	Mn
1	Cr 0.1	0.09	—	13	Cr 0.2+Mn 0.2	0.21	0.23
2	Cr 0.2	0.22	—	14	Cr 0.3+Mn 0.2	0.34	0.22
3	Cr 0.35	0.34	—	15	Cr 0.5+Mn 0.2	0.52	0.22
4	Cr 0.55	0.54	—	16	Cr 0.2+Mn 0.3	0.22	0.31
5	Cr 0.75	0.74	—	17	Cr 0.3+Mn 0.3	0.31	0.32
6	Cr 1.1	1.09	—	18	Cr 0.5+Mn 0.3	0.50	0.32
7	Mn 0.1	—	0.12	19	Cr 0.2+Mn 0.5	0.21	0.53
8	Mn 0.2	—	0.23	20	Cr 0.3+Mn 0.5	0.29	0.51
9	Mn 0.35	—	0.34	21	Cr 0.5+Mn 0.5	0.51	0.52
10	Mn 0.55	—	0.55	22	Cr 0.2+Mn 0.7	0.21	0.71
11	Mn 0.75	—	0.74	23	Cr 0.3+Mn 0.7	0.32	0.73
12	Mn 1.1	—	1.08	24	Cr 0.5+Mn 0.7	0.48	0.72

1) 99.99% Al was used.

* 研究部 工学博士
** 開発部 理学博士
*** 研究部

Table 2 Chemical composition of test specimens. Effect of aluminium purity.

Alloy system	Purity of used Al, %	Chemical composition, %							
		Fe	Si	Mn	Cr	Mg	Zn	Ti	Cu
Cr 0.3	99.99	0.002	0.001	0.31	0.29	Tr	Tr	Tr	0.001
	99.9	0.045	0.034	0.32	0.28	0.002	0.005	0.005	0.005
	+	0.113	0.053	0.30	0.30	0.002	0.007	0.005	0.012
	Mn 0.3	0.31	0.14	0.30	0.30	0.003	0.015	0.006	0.020
	99.4	0.41	0.13	0.31	0.29	0.004	0.019	0.006	0.031
Cr 0.3	99.99	0.002	0.002	0.72	0.29	Tr	Tr	Tr	0.001
	99.9	0.045	0.035	0.69	0.29	0.003	0.005	0.004	0.004
	+	0.107	0.060	0.72	0.30	0.002	0.006	0.005	0.010
	Mn 0.7	0.32	0.14	0.69	0.29	0.003	0.017	0.007	0.021
	99.4	0.40	0.14	0.72	0.30	0.005	0.020	0.007	0.030

に示した。

鋳塊は表面切削後 2mm 厚まで冷間圧延し、そのままあるいは 450°C で 1 hr, 96 hr 加熱後空冷の熱処理後、陽極酸化処理を行い板表面の色調を観察した。陽極酸化処理条件は 15% 硫酸水溶液、液温 20°C、直流電流密度 150 A/m²、電圧 15V、電解時間 90 min である。

色調の観察と並行して、熱処理による合金元素の固溶および析出状態を電気抵抗測定により調査し、さらに合金素地の顕微鏡組織ならびに酸化皮膜の電子顕微鏡組織の観察から色調と合金相状態の関係について検討した。なお電気抵抗の測定は 2×3×200mm の試料を用いて低電圧直流電位差計により零点法で行い、測定値は電導度 IACS% (International Annealing Copper Standard を 100% とする) で表示した。

3. 実験結果

3.1 陽極酸化後の色調観察

Al-Cr 合金、Al-Mn 合金および Al-Cr-Mn 合金の冷間圧延まま、あるいは 450°C で 1 hr および 96 hr 热処理した板の陽極酸化後の色調を Table 3 に総括した。これによると Al-Cr 合金の Cr 0.1% 材では熱処理の有無にかかわらず全然発色せず、圧延のままでは Cr 0.2~0.35% 材で薄黄色、Cr 0.55~1.1% で鮮明な黄色が認められる。なお Cr 1.1% 材には一部灰色の筋模様が認められる。一方熱処理材は、450°C で 1 hr 热処理したものは全体に濁った黄色の色調を示し、96 hr 热処理により Cr 0.55~1.1% 材は灰色あるいは暗灰色になる。Al-Mn 合金は熱処理の有無にかかわらず、Mn 0.1~0.35% 材には全然発色が認められないが、Mn 1.1% 材に圧延のままで若干薄い桃色が認められる。Mn 0.55~1.1% 材は 450°C の熱処理で暗灰色あるいは黒色を示す。Al-Cr-Mn 合金は圧延のままで Cr あるいは Mn 含有量増加に伴い、洋白色、黄色、薄い褐色および美麗な褐色を示すが、いずれも熱処理により濁色あるいは黒色になり、この黒色化の傾向は Cr および Mn 含有量の多いほど顕著である。

Table 4 は Al-Cr-Mn 合金の冷間圧延のまま、および

Table 3 Color* of test specimens after anodizing.

No.	Mark	As cold rolled	Heat-treated at 450°C for 1 hr	Heat-treated at 450°C for 96 hr
1	Cr 0.1	CL	CL	CL
2	Cr 0.2	LY	DY	DY
3	Cr 0.35	LY	DY	DY
4	Cr 0.55	Y	DY	G
5	Cr 0.75	Y	DY	DG
6	Cr 1.1	Y (grey streak)	DY	DG
7	Mn 0.1	CL	CL	CL
8	Mn 0.2	CL	CL	CL
9	Mn 0.35	CL	CL	CL
10	Mn 0.55	CL	DG	B 1
11	Mn 0.75	CL	B 1	B 1
12	Mn 1.1	LP	B 1	B 1
13	Cr 0.2+Mn 0.2	WB	DLB	DLB
14	Cr 0.3+Mn 0.2	Y	DY	G
15	Cr 0.5+Mn 0.2	Y	DY	DG
16	Cr 0.2+Mn 0.3	WB	DLB	G
17	Cr 0.3+Mn 0.3	WB	DLB	G
18	Cr 0.5+Mn 0.3	Y	G	B 1
19	Cr 0.2+Mn 0.5	LB	B 1	B 1
20	Cr 0.3+Mn 0.5	LB	B 1	B 1
21	Cr 0.5+Mn 0.5	LB	B 1	B 1
22	Cr 0.2+Mn 0.7	LB	B 1	B 1
23	Cr 0.3+Mn 0.7	B	B 1	B 1
24	Cr 0.5+Mn 0.7	B	B 1	B 1

* CL: Colorless

G: Grey

WB: White Brown

LY: Light Yellow

DG: Dark Grey

LB: Light Brown

Y: Yellow

LP: Light Pink

B: Brown

DY: Dull Yellow

B 1: Black

DLB: Dull Light Brown

450°C で 96 hr 热処理した板の陽極酸化後の色調によれば使用 Al 地金純度の影響を調査した結果である。これによると Al-0.3%Cr-0.3%Mn 合金は、冷間圧延のままで薄褐色を示すが、Al 純度低下とともに透明さが少くなり 99.5~99.4%Al では濁った薄褐色を示す。これを熱処理した場合、純度低下に伴い灰色から暗灰色を示す。Al-

Table 4 Effect of Al purity on the color of Al-Cr-Mn alloys after anodizing.

Alloy system	Purity of used Al, %	Color*	
		As cold rolled	450°C × 96 hr
Cr 0.3%	99.99	WB	G
	99.9	WB	G
	99.8	WB	G
	99.5	DLB	DG
Mn 0.3%	99.4	DLB	DG
	99.99	B	B 1
	99.9	B	B 1
	99.8	B	B 1
Cr 0.7%	99.5	DB	B 1
	99.4	DB	B 1

0.3%Cr-0.7%Mn 合金の場合は、冷間圧延のままでは美麗な褐色を示すが、やはり Al 純度低下とともに透明さが少なくなり、99.5~99.4%Al では濁った褐色を示す。熱処理したものはいずれも黒色化を示している。

3・2 電導度の測定

Fig. 1 は Al-Cr 合金の電導度における Cr 含有量および熱処理の影響について調査した結果である。冷間圧

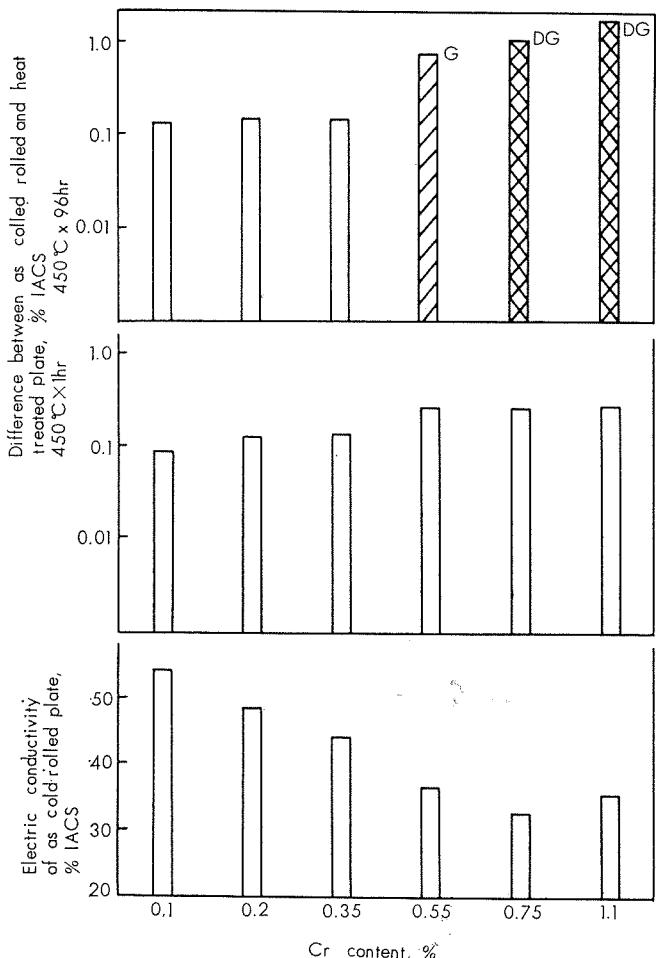


Fig. 1 Effect of the Cr content and heat treatment on the electric conductivity of Al-Cr alloys.

延のままでは Cr 含有量の増加に伴い電導度の低下が認められ、Cr 0.75%で最低値に達する。すなわち Cr 0.75%程度まではほとんどの Cr がアルミニウム生地に固溶し、Cr 1.1%では一部 Cr が巨大化合物として晶出したために電導度の低下がみられなくなったことを示している。450°C で 1hr 热処理したものは圧延のままのものに比して、加工組織の消滅あるいは Cr の析出による電導度の回復が、0.1~0.3%認められる。96 hr の熱処理により Cr 0.55~1.1%材は1~2%程度の電導度の回復を示し、後述の顕微鏡組織とも関連してかなりの量の固溶 Cr の析出を示している。

Fig. 2 は Al-Mn 合金の電導度における Mn 量および熱処理の影響について調査した結果である。冷間圧延のままでは Mn 1.1%まで固溶 Mn 量の増加により電導度が低下している。450°C の熱処理による電導度の回復は Al-Cr 合金に比して顕著であり、Mn 0.55~1.1%材は 1hr の熱処理で 2~5%，96 hr の熱処理で 10% 前後の回復を示している。

Fig. 3 は Al-Cr-Mn 合金の電導度と Cr, Mn 含有量および熱処理の関係である。熱処理すなわち主として固溶合金元素の析出による電導度の回復は Cr よりも Mn による効果が大きいようである。

Fig. 4 は Al-0.3%Cr-0.3%Mn 合金の電導度における

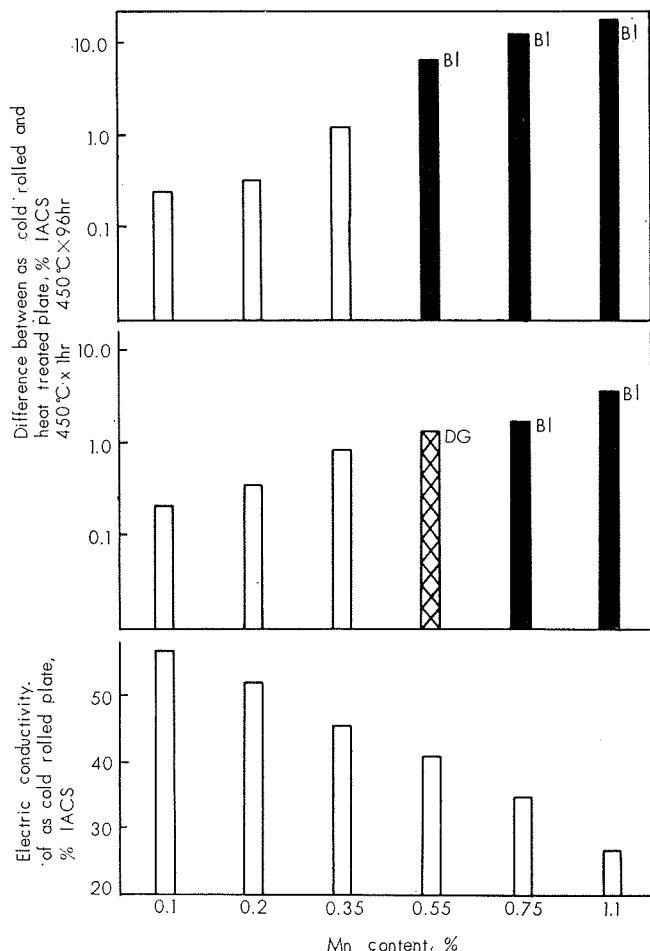


Fig. 2 Effect of the Mn content and heat treatment on the electric conductivity of Al-Mn alloys.

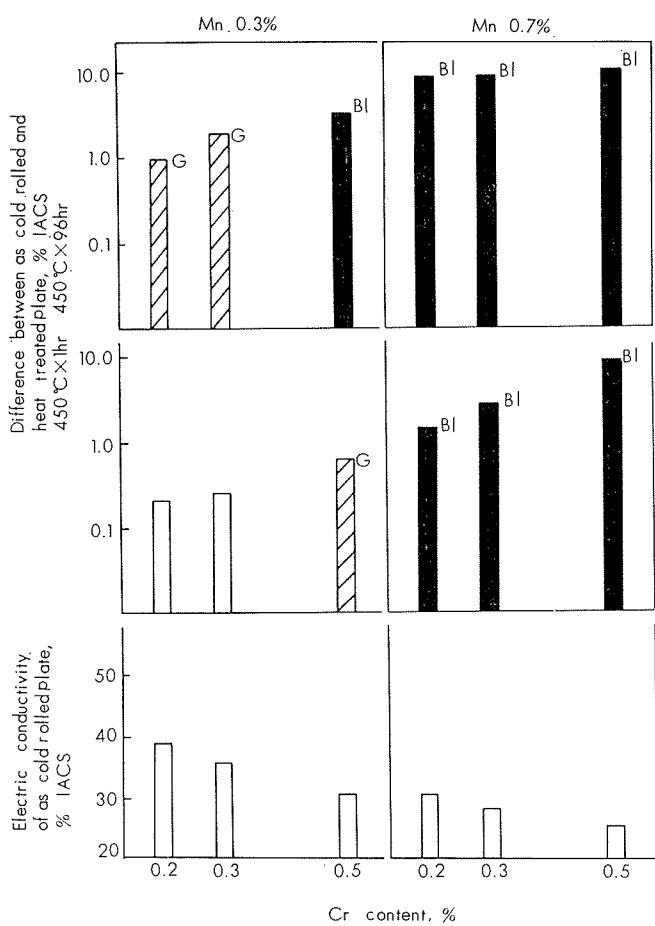


Fig. 3 Effect of the Cr, Mn content and heat treatment on the electric conductivity of Al-Cr-Mn alloys.

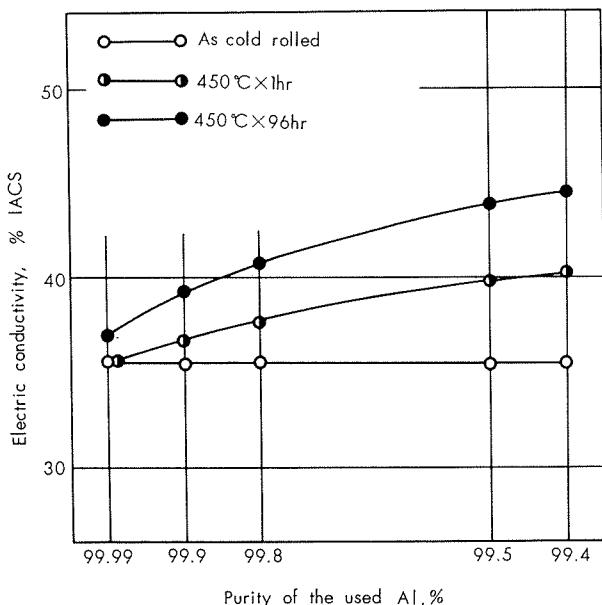


Fig. 4 Effect of the purity of Al and heat treatment on the electric conductivity of Al-0.3%Cr-0.3%Mn alloys.

す使用 Al 地金純度の影響を調査した結果である。冷間圧延のままでは Al 純度のいかんにかかわらず 電導度は一定であるが、熱処理による電導度の回復は高純度ほど少ない。

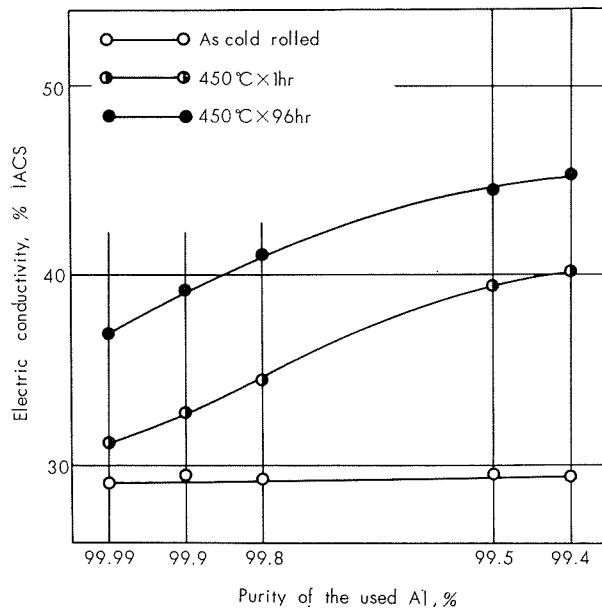


Fig. 5 Effect of the purity of Al and heat treatment on the electric conductivity of Al-0.3%Cr-0.7%Mn alloys.

すなわち Al 純度が低下するほど、Cr および Mn の Al に対する固溶限が減少し、熱処理による析出量の増加が著しくなることを示している。

Fig. 5 は Al-0.3%Cr-0.7%Mn 合金について Fig. 4 と同様な結果を示したが、この場合も Al-0.3%Cr-0.3%Mn 合金と類似した傾向を示している。

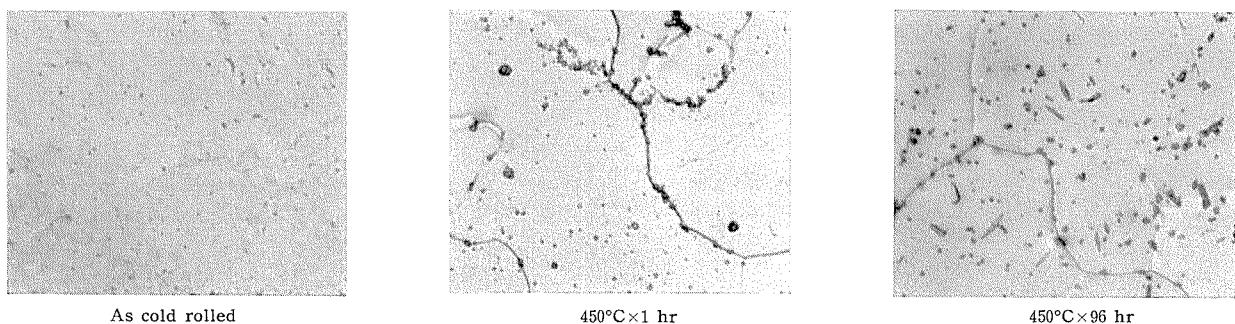
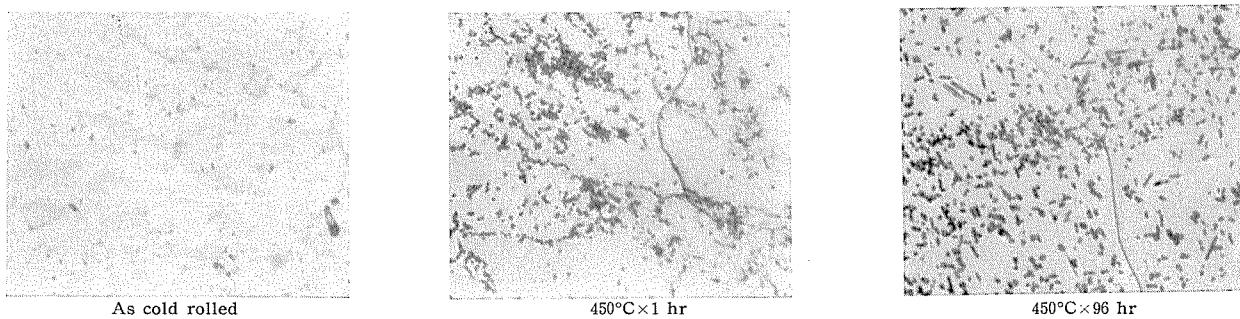
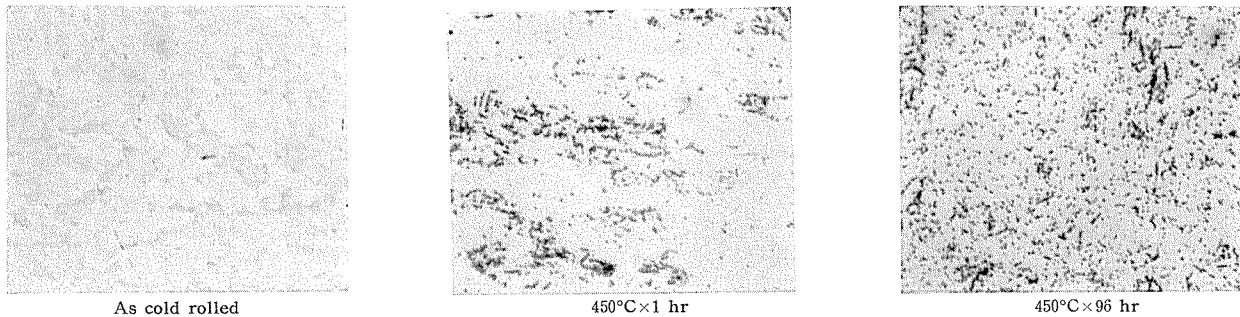
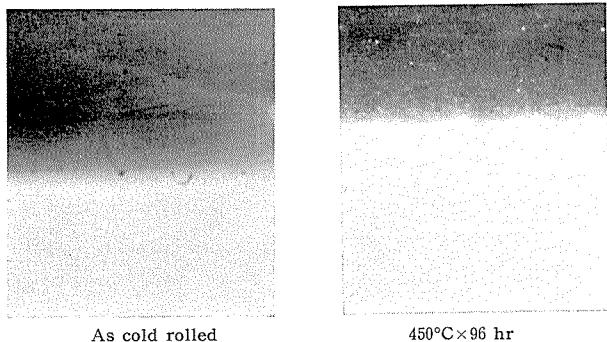
3. 顕微鏡組織の観察

Photo. 1 および Photo. 2 に Al-0.75%Cr および Al-1.1%Mn 合金の顕微鏡組織を示した。いずれの場合も、冷間圧延したままでほとんど析出物らしきものは認められないが、450°C で 1hr 热処理したものは粒状の CrAl₇⁶⁾ および MnAl₆ と考えられる析出物が認められ、さらに 96 hr の熱処理を行ったものには棒状に成長した析出物が全面に認められる。

Photo. 3 に Al-0.3%Cr-0.7%Mn 合金の顕微鏡組織を示した。2 元系合金の場合と同様に冷間圧延したままでほとんど析出物は認められないが、450°C で熱処理したものに、主として Al-Cr-Mn 3 元化合物と考えられる析出物が多数認められる。同じ試料について陽極酸化皮膜断面の写真を Photo. 4 に示した。450°C で熱処理を行ったものには皮膜中に析出物が散在しているのが認められる。さらに Photo. 5 にカーボンレプリカ法による陽極酸化皮膜裏面（母材との接合面）の電子顕微鏡写真を示した。熱処理材にのみ大きさ 0.5~1μ 程度の Al-Cr-Mn 系化合物が認められる。

4. 結果に対する考察

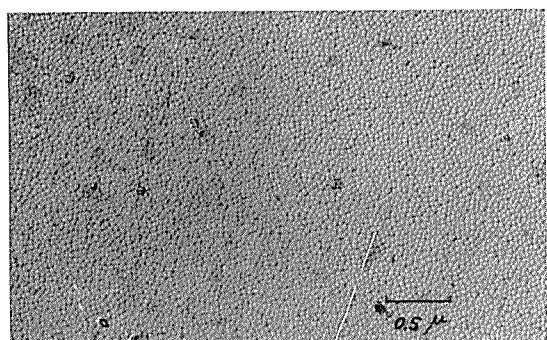
铸造冷却のままのものは陽極酸化後美麗な褐色発色を示すが、450°C で熱処理したものは Al-Cr-Mn 3 元化合物

Photo. 1 Micro-structures of Al-0.75%Cr alloy plate. ($\times 400$)Photo. 2 Micro-structures of Al-1.1%Mn alloy plate. ($\times 400$)Photo. 3 Micro-structures of Al-0.3%Cr-0.7%Mn alloy plate. ($\times 400$)Photo. 4 Cross section of oxide film on Al-0.3%Cr-0.7%Mn alloy plate. ($\times 600$)

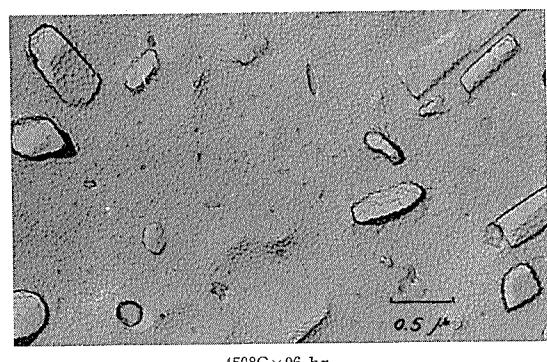
の析出にともなう電導度の増加とともに黒色化を生ずる。これをさらに 600°C で 96 hr 溶体化処理したものは Table 5 から明らかなごとく、電導度、陽極酸化後の色調とともに再び元の冷間圧延のままのものと同じようになる。したがって鋳造冷却のままのものは Cr および Mn が過固溶状態で存在し、熱処理により Al-Cr-Mn 3 元化合物として析出するために黒色化を生ずることが明らかである。³⁾ これら析出物は比較的 Al 地よりも溶解され難いためか、Photo. 6 に示した酸化皮膜の透過顕微鏡写真からも明らかなるごとく、化合物としてほとんどそのまま酸化皮膜中に残存し、これが入射光を吸収したり、散乱の原因となり、結果的に黒色化の現象を示すものと考える。

Table 5 Effect of heat-treatment on the electric conductivity and anodized color of Al-Cr-Mn alloy.

No.	Alloy system	Properties	As cold rolled	Heat-treated at 450°C for 96 hr	Solution heat-treated at 600°C for 96 hr
17	Cr 0.3% + Mn 0.3%	Electric conductivity % IACS	35.42	37.07	35.89
		Anodized color	WB	G	WB
23	Cr 0.3% + Mn 0.7%	Electric conductivity % IACS	29.02	37.06	29.36
		Anodized color	B	B 1	B



As cold rolled



450°C × 96 hr

Photo. 5 Electron micrograph of the back of oxide film on Al-0.3%Cr-0.7%Mn alloy plate.

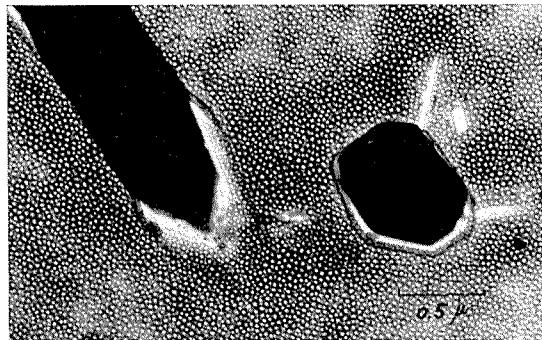


Photo. 6 Electron micrograph of the oxide film on Al-0.3%Cr-0.7%Mn alloy heat treated at 450°C for 96 hr.

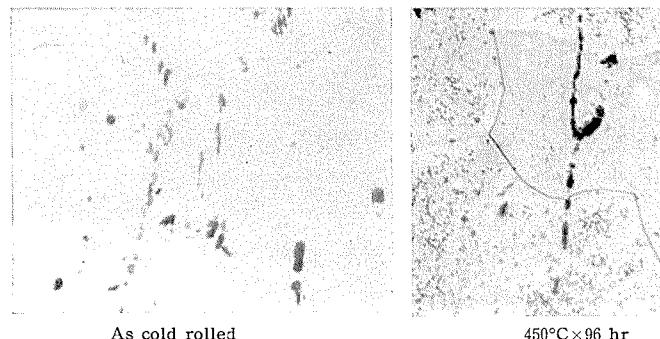


Photo. 7 Micro structures of 99.4%Al plate. ($\times 400$)

さて純度の影響であるが、低純度のアルミニウム地金を使用した場合、Cr, Mn の Al に対する固溶限が減少するために析出する金属間化合物が多くなり、陽極酸化後の黒色化の程度が著しくなるのは当然である。この場合 0.15%

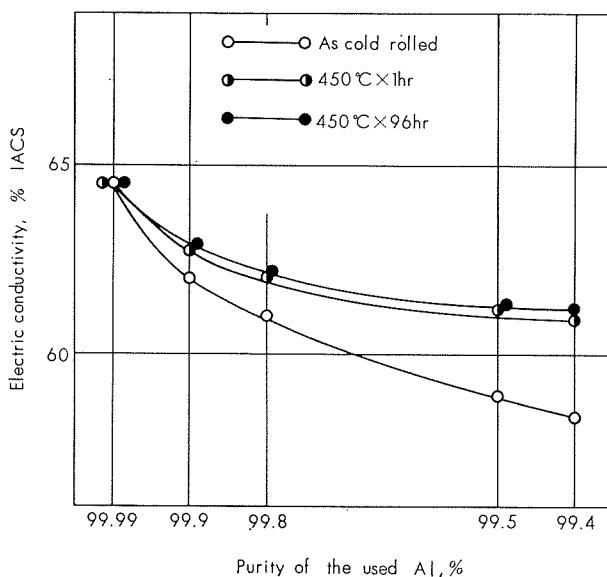


Fig. 6 Effect of purity and heat treatment on the electric conductivity of the used Al.

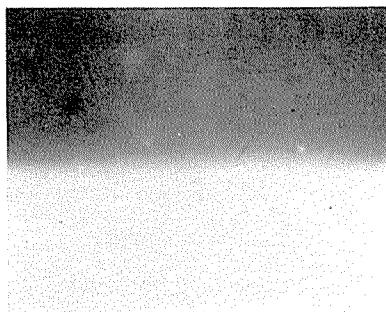


Photo. 8 Cross section of oxide film on 99.4%Al plate heat treated at 450°C for 96 hr. ($\times 600$)

以下の Si よりもむしろ Fe の影響が顕著であると推察される。⁸⁾一方 Cr, Mn を含まない純アルミニウムのみの場合でも、Photo. 7 の顕微鏡組織および Fig. 6 の電気伝導度の測定結果からも明らかなるごとく、低純度のアルミニウムでは 450°C の熱処理により非常に微細な析出現象が認められる。この状態のものを陽極酸化しても、若干透明度が悪くなり、濁るのみで黒色化の現象は認められない。これについては Photo. 8 の皮膜断面写真からも明らかなるごとく、 FeAl_3 あるいは $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ などの金属間化合物がそのまま酸化皮膜中には残存せず、むしろそのぬけ殻のみが残り、これが入射光の散乱の原因をなし濁った色調を呈するが、黒色化にまではおよばないのでないかと考える。もちろん、析出物が微細で析出量のわずかなことも黒色化に至らない原因をなしているものと思われる。

5. 結 言

陽極酸化後茶褐色に自然発色する Al-Cr-Mn 系合金に

について、Cr, Mn 含有量、アルミニウム地金の純度および熱処理と色調との関係を調査した結果、

Cr \geq 0.2~0.3% および Mn \geq 0.2~0.3% を同時に固溶状態で含有した Al-Cr-Mn 系合金は陽極酸化処理後茶褐色あるいはブロンズ色を発色する。この場合、Cr および Mn 含有量が多いほど鮮明な茶褐色を示すが、過飽和固溶体の Al 合金から大きさ 0.5~1μ 程度の Al-Cr-Mn 系金属間化合物が大量に析出した状態では黒色を呈する。黒色化の原因としては、陽極酸化後も酸化皮膜中に残存したこれらの金属間化合物により入射光が吸収あるいは散乱されるためと思われる。

低純度のアルミニウム地金を使用して製造した Al-Cr-Mn 系合金は陽極酸化後濁った茶褐色を示す。これら不純物は Cr および Mn の析出を容易にするとともに、それ自身が入射光の散乱の原因となすからであろう。

文 献

- 1) H. Richaud: Mém. Sci. Rev. Mét., **56** (1959), 30
- 2) H. Voßkühler u. H. Zeiger: Aluminium, **38** (1962), 291
- 3) B. Ström u. P-O. Aronson: Aluminium, **38** (1962), 35
- 4) 中山: 昭和34年特許出願公告第6106号
- 5) 綱谷, 鶴見: 昭和34年特許出願公告第16218号
- 6) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys
- 7) G. V. Rayner and K. Little: J. Inst. Metals, **71** (1945), 83
- 8) Hanemann und Schrader: Ternäre Legierungen des Aluminiums, 104, 144

R54

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No. 3 JuLy 1965

チタニウム製プレート式熱交換器について

三 浦 忠
鈴 木 僕 二 郎

住友軽金属工業株式会社

チタニウム製プレート式熱交換器について

三浦 忠* 鈴木脩二郎**

1. 緒 言

チタニウムの用途は年々広範囲にわたってきているが、その中でも、特に、その使用量が飛躍的に多くなっているプレート式熱交換器の特徴、用途、使用上の注意事項について、ここに解説を試みた。

プレート式熱交換器は、厳密に言えば、渦巻状の熱交換器と板状の熱交換器の2種に大別できるが、今回は、一般的な表現に従って後者の板状のものを対象にする。

現在この種の熱交換器は、特に液一液系の熱交換に適した最新式のものとして注目されているが、実用に供されたのは、比較的古く、1920年代にさかのぼる。

当初、北欧を中心として発達したプレート式熱交換器は、砲金製の伝熱板に限られ、その性能も現在のものに比べると数段劣るものであったが、ステンレス、チタニウムなどの新しい耐食性材料の開発、加工技術の向上、化学工学の発達につれて、大きく進歩し、場合によっては、総括伝熱係数が $4,000 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ を越す優秀な熱交換器となった。従って、初期には欧州各国の酪農、パルプ工業に限られた用途も、現在は世界各国の一般化学工業、食品工業、医薬品工業、パルプ工業、機械工業、船舶用等広範囲にまたがり、その需要量も年々増大している。

プレート式熱交換器のメーカーも古くはスエーデンのローゼンプラッド社、セパレーター社、イギリスの APV 社に限られていたが、最近では欧州各国はもちろん、アメリカ、オーストラリア、日本等各国で製作販売されている。

わが国では、第二次世界大戦後の牛乳、ビール用に前記の APV 社、セパレーター社から輸入していたが、その性能の優秀性が認められ、1955年頃から日阪製作所、日本蒸溜工業、黒瀬工作所等の数社が製作を始めている。

ここでは黒瀬・ローゼンプラッド型を中心にして、プレート式熱交換器の構造、伝熱板、伝熱係数、特徴、用途、使用上の注意について述べる。

2. 構 造

プレート式熱交換器の構造上の主な要素は伝熱板、すなわち、プレートである。Photo. 1 及び Photo. 2 に示すように、多数のプレートを上下2本のガイドバーに懸垂し、固定盤と遊動盤によってプレートに装填したガスケットパッキングを介して、強く締めつけて使用される。

プレート式熱交換器を同時に2種またはそれ以上の用途に使う時には、プレートを中間盤で仕切ることによってその目的を達成する。

プレートには、流体の外部への漏洩と相互の混入を防ぐ

* (株)黒瀬工作所 技術部長

** 研究部

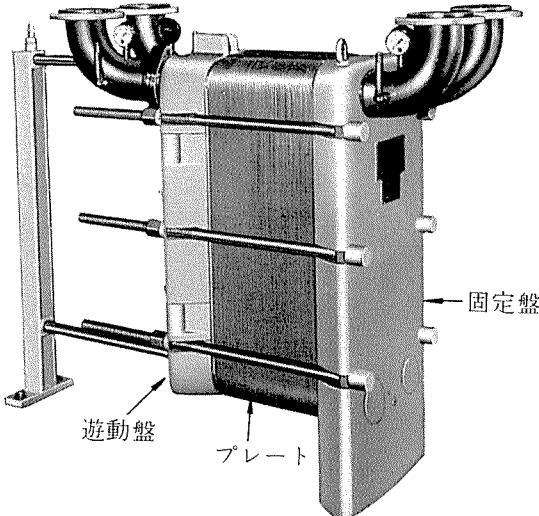


Photo. 1 プレート式熱交換器の外観（黒瀬・ローゼンプラッド型）

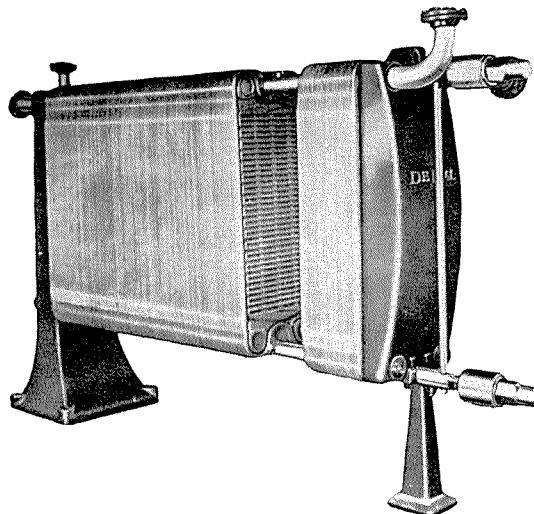


Photo. 2 プレート式熱交換器の外観（セパレーター社型）

ためと同時に、締めつけた時のプレート間隔を一定にする目的を兼ね合せて、ガスケットパッキングを装填してある。

通常、一方の上部から入った高温流体は、他方の下部から入った低温流体と向流に熱交換しながら下降し、集めて他方の下出口から冷えて出てゆく。Fig. 1 に示すように、プレートの外周及び通路孔についているガスケットパッキングは、1枚おきに反対向きについている。

すなわち、プレートの向きを交互に変えて組合せることによって、高温流体と低温流体とがその狭い流路間隙を向流に熱交換しながら流れる構造になっている。

3. 伝 热 板（プレート）

プレートの形状、寸法は各社各様であるが、いずれも1mm内外の薄板を、乱流の程度を上げることと板の強度を

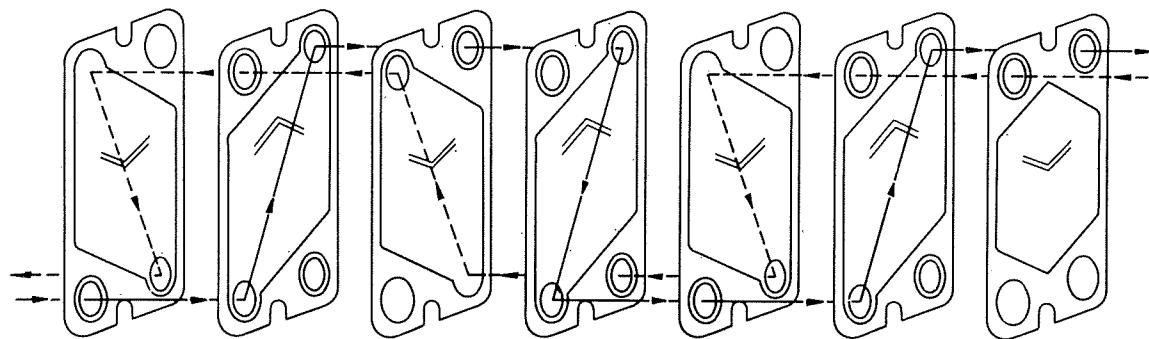


Fig. 1 流路構成図

増すことを目的として、適当な形にプレスしたものである。

3・1 プレートの形状

プレートの一例を Photo. 3 および Photo. 4 と、Fig. 2 に示すように、0.6mm 厚の板を独特的のヘリンボーン状にプレスしたもので、溝深さはそれぞれ 3mm, 5mm、伝熱面積は共に 1 枚当り 0.32m^2 である。

3・2 特 徴

このプレートの特徴は、

(1) 伝熱係数が大きい。

反対向きのヘンリボーンによって構成された通路断面は流体の流れを著しく乱し、スケールの沈降が少なく、しかも板厚が薄いので、他形式に比べて伝熱係数を大きくとれる。

(2) 渋れがなく、強度が大きい。

パッキング溝が特殊な構造で外から抱くようになっており、板はヘリンボーン状にプレスされているために、プレート同志の接触点が多い。従って薄板にもかかわらず、流体によるたわみが少なく、渋れなしに使用圧力を大きくとれる。

(3) 取付け、取外しが便利である。

プレート上部及び下部の特殊なハンガーが、ビスで取付けられていて、これによってガイドバーに懸垂されているので、どの部分からでも着脱自在である。

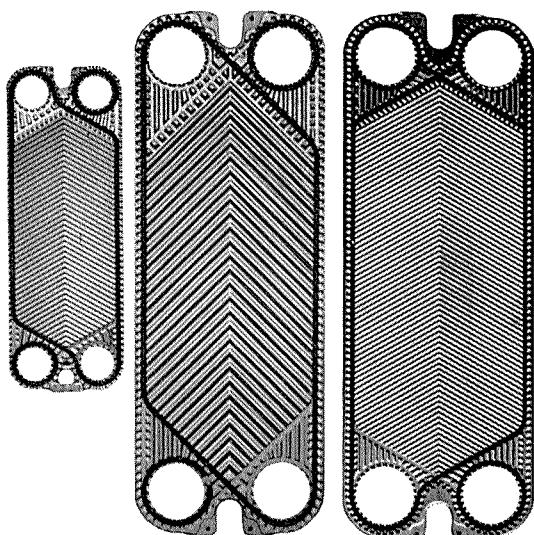


Photo. 3 波型プレート（黒瀬工作所）

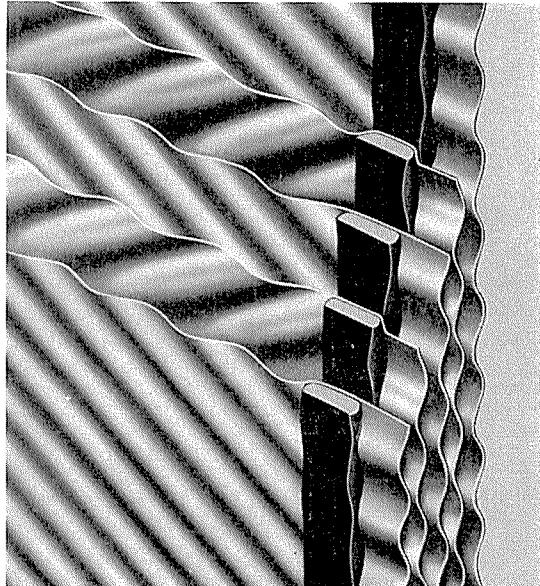
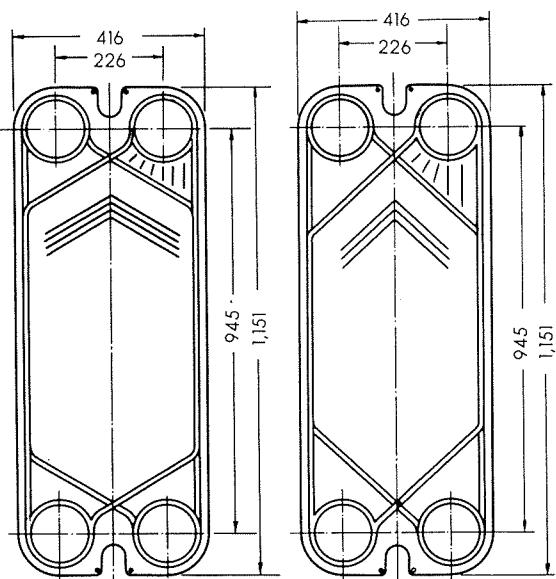


Photo. 4 組合せパッキング部の詳細



(a)31型 (山=3mm)

(b) 32型(山=5mm) 単位:mm

Fig. 2 プレートの寸法

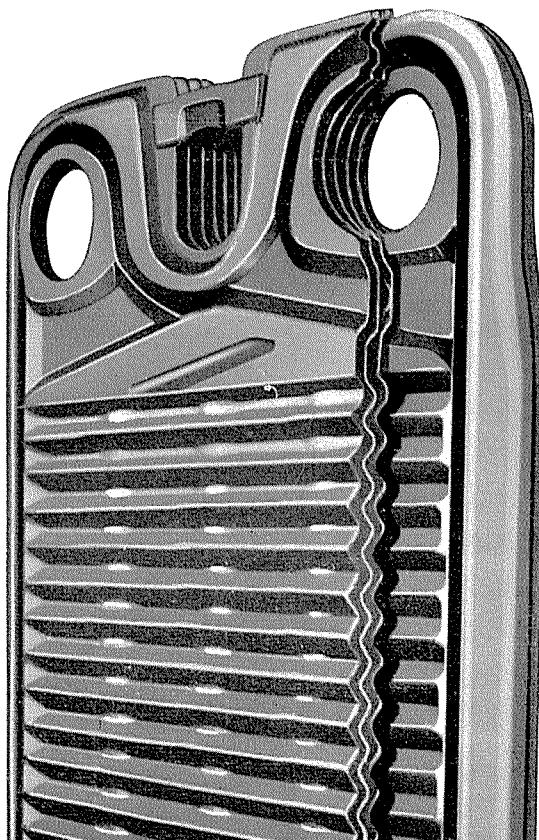


Photo. 5 横縞型プレート (セバレーター社)

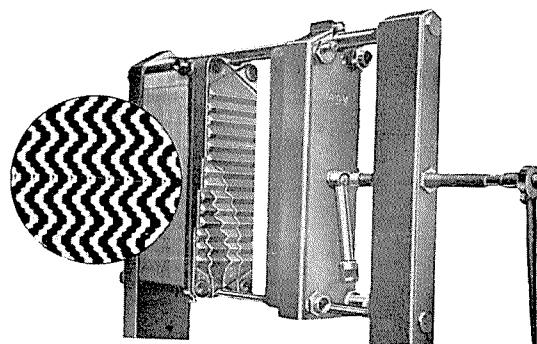


Photo. 6 横縞型プレート (APV社)

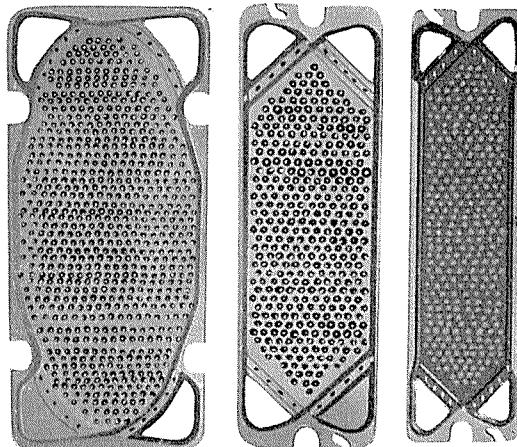


Photo. 7 瘤型プレート (チェリーバレル社)

3・3 プレートの材質

プレートの材質としては、チタニウムの他に各種ステンレス鋼、ハスティロイ、アルミニウム、アルミニウム黄銅、軟鋼、などがあり、標準板厚は 0.6mm であるが、チタニウムとアルミニウム黄銅には、プレスの問題で 0.8mm 以上の厚さのものが採用されている。

黒瀬・ローゼンブラッド型のプレートは他の形式のものと比べると、伝熱係数が大きい代りに、その形状は最も複雑であり、従ってプレスに要する力は最大である。

すなわち両面金型で 2,500ton、片面ゴム型で 8,000ton、現在採用している片面特殊材料型で 4,000ton をかけて所定の溝深さが得られる。

両面金型を使用すれば、プレスは小さくてすむが、どうしても表面の状態が荒く良質の製品を得られない。ましてチタニウムは、ステンレス鋼にくらべて絞り加工性が劣るため、板厚を 0.8mm に上げただけでは亀裂の心配が残る。そこでわれわれは種々実験を重ねた結果、現在では特に性能のすぐれた ST-40 材に合理的な加工法を施して、亀裂のないチタニウムプレートを出すことに成功した。

3・4 パッキング

ガスケットパッキングは多数の薄板を同時にしめつける

関係で、ゴム状の弾性体以外は使用できない。

そのために耐食性、耐溶媒性、耐熱性に制限を受けることが、プレート式熱交換器の一つの欠点となっている。流体の性質、温度によって、ネオプレン、ブチルゴム、シリコンゴム、ハイパロン、3 フッ化エチレン、バイトンなどを適宜選定して用いられている。

3・5 プレートの種類

プレートの形状は製作社によっておのとの違うが、大別すると次の 3 種類になる。

(1) 波 型

ローゼンブラッド社、黒瀬工作所、ヒートリクレイミング社

(2) 横縞型

セバレーター社 (ド・ラヴァール)、APV 社、日本蒸溜工業、日阪製作所。Photo. 5, 6 にこれらの例を示す。

(3) 瘤 型

チェリーバレル社、日阪製作所。

Photo. 7, 8 にこれらの例を示す。

おのの多くの接触点を作つて板の耐圧を上げることと、流れの状態を乱すことによって境界膜係数を大きくすることを共通の目的としているが、詳細にわたっては次のような利害得失がある。

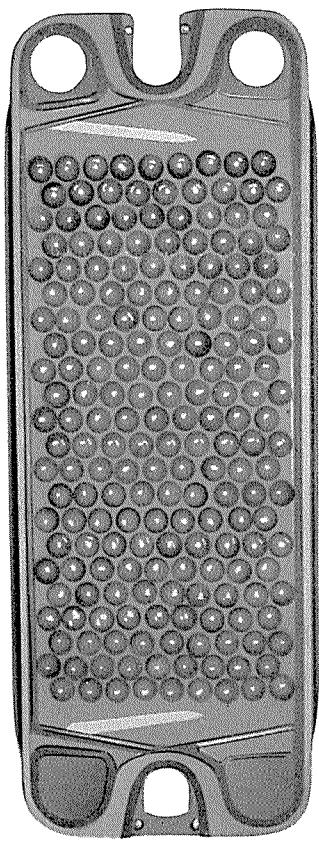


Photo. 8 瘤型プレート
(日阪製作所)

(a) 境膜係数

波型は流路が最も長くかつ複雑で、見掛けの流速が大きいから境膜係数は最大である。横縞型、瘤型がこれに次ぐ。

(b) 着 堀

実用熱交換器では、汚れ抵抗が非常に大きな役割をしあることが間々あるが、波型の場合は見掛けの流速が大きいために、沈降度が小さく、スケールが着きにくい利点がある。瘤型の場合は渦流の状態によっては瘤に沈着することがある。

(c) 板 厚

プレートの板厚は型によって差は認められないが、ほとんど1~1.2mmで、黒瀬・ローゼンブラッド型は、0.6~0.8mmを採用しているので有利である。

(d) 圧 損失

化学工学の当然の帰結であるが、境膜係数を大きくとるほど圧損失が大きくなる。すなわち同一条件では波型が最も大きく、瘤型が最も小さい。

4. 伝 热 係 数

プレート式熱交換器が他型式のものに比べて最もすぐれている点は、伝熱係数が大きく、かつデッドスペースなしに全面を有効に使えることである。

対流传熱において、一般に総括伝熱係数は

$$1/U = 1/h_1 + 1/h_2 + 1/h_s + l/\lambda \quad (1)$$

U ; 総括伝熱係数 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$

h_1 ; 一方の境膜係数 k

h_2 ; 他方の境膜係数 k

h_s ; 汚れ係数 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$

l ; 板厚 m

λ ; 板の熱伝導率 $\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$

で表わされる。

いま水一水系の対流传熱について在来の熱交換器の代表である多管式熱交と対比しながら考えてみる。

4.1 境膜係数

境膜係数は Mc. Adams によれば

$$h_d/\lambda = 0.0225(d\mu/\mu)^{0.8}(C_p\mu/\lambda)^{0.4} \quad (2)$$

すなわち

$$(Nu) = C(Re)^{0.8}(Pr)^{0.4} \quad (3)$$

h ; 境膜係数 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$

d ; 相当直径 m

λ ; 熱伝導率 $\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$

u ; 流 速 m/sec

ρ ; 密 度 kg/m^3

C_p ; 比 熱 $\text{kcal}/\text{kg} \cdot {}^\circ\text{C}$

μ ; 粘 度 $\text{kg}/\text{hr} \cdot \text{m}$

(Nu) ; ヌッセルト数 無次元

(Re) ; レイノルズ数 \AA

(Pr) ; プラントル数 \AA

でこの式については、いまさら云々する必要はない。

多管式熱交換器の場合でも管内側の流速は比較的大きくとれるが、管外側は一般に非常に小さな値になる。すなわち境膜係数を左右するレイノルズ数が小さいので、管外の境膜係数に支配されて総括伝熱係数を大きく設計することが不可能である。

これに反して、プレート式の場合は両流体側が同一条件にあるので、共に大きな境膜係数をとることができる。

さらに多管式の管外では往々空気溜り、または流体のショートパスのためにデットスペースを生じて、計算上の境膜係数を採用できないことが多いが、プレート式では流体が全面を一様に流れるのでそのような考慮を払う必要がない。この状況を Photo. 9 に示す。

4.2 汚れ係数

普通の熱伝達の過程では、完全に清澄な溶液同志の熱交換で、汚れ、あるいは着堀の抵抗を考えなくてよいような場合は全くない。特に最近の化学工業界では水源の不足のために、循環排水、汚染海水をも冷却水として使用しているので、汚れ係数が熱伝達の支配抵抗になることすらある。

本邦の化学工場でも、多管式熱交換器の汚れ係数に、 $1,000 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ 以下の値を探ることが再々である。

この点プレート式熱交換器では、Photo. 9 にも示すように非常に良好な乱流状態を呈し、淀みや停滯する場所がないのでスケールの沈降は少ない。

普通の冷却水で、 $5,000 \sim 10,000 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ 、海水、清水の場合では、 $10,000 \sim 20,000 \text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ のように高い値がとれるのは、このためである。

また万ースケールがついた場合を考えると、多管式では管外側の掃除に問題があるが、プレートでは、簡単に清掃

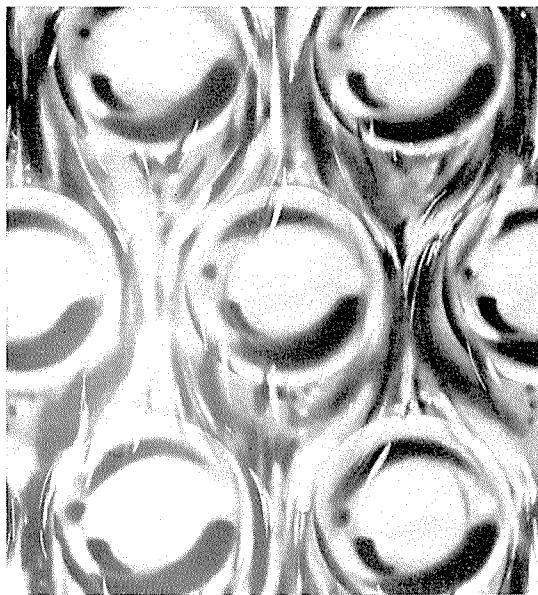


Photo. 9 流体の流れ状況

して元の状態にもどすことができる。ただし、プレートの溝深さは普通3~5mmであるから、大きな結晶、あるいは成長しやすい長纖維物質が含まれるような場合は、入口または接触部を閉塞するおそれがあり、プレート式熱交換器の使用は適切といえない。

4・3 壁抵抗

境界膜係数、汚れ係数とともに総括伝熱係数を支配する第3の項は壁抵抗である。

(1)式で l/λ の項に示しているが、 $\lambda \text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ はプレートの熱伝導率で使用材料によって一定値を示すから、分子の板厚 l が小さいほどこの抵抗は小さい。

黒瀬・ローゼンプラッド型のプレートが、独特のヘリンボン状で板が互いに補強しあう構造になっているために、1~1.2mmという他社の板厚に対して約半分近い0.6mm~0.8mmですませることは、大きな利点といわねばならない。ちなみにSUS-27の板では、壁抵抗は $23,000 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ である。

さらに板厚についていえば、時々腐食代を云々されることがあるが、プレート式熱交換器は薄板を使えることが利点の一つになっており、かつどの型式を選んでも常識的な腐食代、すなわち1.0mmをとれる板厚でないことを考えれば、腐食代をみなければならぬような材料の選び方に問題があることは自明の理である。

4・4 総括伝熱係数の実例

プレート式熱交換器の総括伝熱係数はこの章に述べた諸々の理由で多管式熱交換器で採用される数値に比べると、普通3~5倍の大きな値になる。

黒瀬・ローゼンプラッド型のプレートは、比較的粘度の高い液体を扱う場合でも他型式の熱交換器ほど効率は低下せず、レイノルズ数が300以上あれば乱流の計算式が適用でき、レイノルズ数が100以下でも使用できる利点がある。

いまその実例を掲げると

熱交換例	総括伝熱係数, $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$
清水一海水	2,500~4,000
清水一ブライン	2,000~3,000
有機液一清水	1,500~2,500
有機液一有機液	1,000~2,000
潤滑油一海水	300~800
油一油	150~500

4・5 計算例(チタニウム製)

毎時50tonの飽和塩素水を 65°C より 40°C まで冷却し、同時に毎時60tonの清水を 30°C より昇温したい。両流体とも入口圧力は $3\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 以上を要する。

伝熱板は材質はチタニウム(ST-40)とする。

(1) 仕様

簡単のため、飽和塩素水の物性は水と同程度とみなし、記号および単位を次のように決める。

飽和塩素水	清水
流量 $W_a = 50\text{T/hr}$	$W_b = 60\text{T/hr}$
入口温度 $T_1 = 65^\circ\text{C}$	$t_1 = 30^\circ\text{C}$
出口温度 $T_2 = 40^\circ\text{C}$	t_2
比重 $\rho_a = 0.988$	$\rho_b = 0.995$
比熱 $C_a = 1.0\text{kcal}/\text{kg} \cdot {}^\circ\text{C}$	$C_b = 1.0\text{kcal}/\text{kg} \cdot {}^\circ\text{C}$
熱伝導率 $\lambda_a = 0.5\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$	$\lambda_b = 0.5\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$
粘度 $\mu_a = 0.5C_p$	$\mu_b = 0.8C_p$

(2) 伝熱量 q および清水出口温度 t_2

$$\begin{aligned} q &= W_a C_a (T_1 - T_2) \\ &= (50,000)(1.0)(65 - 40) \\ &= 1,250,000\text{kcal/hr} \end{aligned}$$

プレート式の場合、放熱量は普通1%以下であるため無視する。

$$\begin{aligned} t_2 &= t_1 + q/W_b C_b \\ &= 30 + 1,250,000/(60,000)(1.0) \\ &= 30 + 20.8 \\ &= 50.8^\circ\text{C} \end{aligned}$$

(3) 対数平均温度差

$$\begin{aligned} \Delta t/m &= \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} \\ &= \frac{(65 - 50.8) - (40 - 30)}{2.3 \log \frac{(65 - 50.8)}{(40 - 30)}} \\ &\doteq 12^\circ\text{C} \end{aligned}$$

(4) 流路構成

飽和塩素水側 35 Channel \times 2 Pass
清水側 35 Channel \times 2 Pass} とすると

所要伝熱枚数 N

$$N = (35 \times 2) + (35 \times 2) + 1$$

$$= 141\text{枚}$$

有効伝熱面積

$$A = (141 - 2)(0.32) = 44.8\text{m}^2$$

(5) 流速

(1) Channel を通過する容量速度 ℓ/min で表わす)

飽和塩素水側

$$V_a = W_a / (\rho_a) (60) (35) = (50,000) / (0.988) (60) (35)$$

$$\approx 24.1 \text{ } \ell/\text{min}$$

清水側

$$V_b = W_b / (\rho_b) (60) (35) = (60,000) / (0.995) (60) (35)$$

$$\approx 28.7 \text{ } \ell/\text{min}$$

(6) 伝熱係数

(2) 式を補正した実験式より

飽和塩素水側境膜係数

$$h_a = 11,500 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$$

清水側境膜係数

$$h_b = 13,200 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$$

伝熱板厚サ

$$l = 0.8 \text{ mm} = 0.0008 \text{ m}$$

伝熱板熱伝導率

$$\lambda_w = 14 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$$

$$\therefore \text{汚れなき場合の総括伝熱係数 } U_c$$

$$U_c = 1 / h_a + 1 / h_b + \lambda / l$$

$$= 1 / 11,500 + 1 / 13,200 + 14 / 0.0008$$

$$= 4,540 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$$

汚れ係数 $h_s = 10,000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ (U_c の約 45%)とし、総括伝熱係数 U

$$U = 1 / (1 / U_c + 1 / h_s)$$

$$= 1 / (1 / 4,540 + 1 / 10,000)$$

$$\approx 3,120 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$$

(7) 所要伝熱面積 A_o

$$A_o = q / \Delta t \cdot l \cdot m \cdot U = (1,250,000) / (12) (3,120) = 33.4 \text{ m}^2$$

実際の伝熱面積 4) より $A = 44.8 \text{ m}^2$

安全率

$$S = (A - A_o) / (A_o \times 100) = (44.8 - 33.4) / (33.4) \times 100$$

$$\approx 34\%$$

(8) 圧力損失は 1 Channel 当りの容量速度に対する実測図表より求める。

飽和塩素水側

$$\Delta P_a = (5.5) (0.988) (2 \text{ Pass}) \approx 11 \text{ mAq}$$

冷却されるため 10% 増とし $11 \times 1.1 = 12.1 \text{ mAq}$

$$\approx 1.2 \text{ kg/cm}^2$$

清水側

$$\Delta P_a = (8.5) (0.995) (2 \text{ Pass}) \approx 17 \text{ mAq}$$

加熱されるため 10% とし $17 \times 1.1 = 15.4 \text{ mAq}$

$$\approx 1.6 \text{ kg/cm}^2$$

プレート式熱交換器はその形状が一定であるため、流路の断面形状も定っており、各社とも伝熱係数、圧力損失は各流速に対する実測値を図表にして計算を簡略化している。4 項以下は試算法となるため、実際の設計に当っては許容された圧力損失内で所要伝熱面積が実際の伝熱面積以内になるよう、Channel 数 Pass 数を変化して検討する必要がある。

5. 特 徴

前述の様にプレート式熱交換器は、多管式その他の形式のものに比べて数々の特徴を持っており、特に液一液系の熱交換では他の追随を許さないものがある。

いまこの特徴を列記すると

(1) 総括伝熱係数がすぐれている。

他の熱交換器の数倍の値を出すことができるが、特にヘリンボン型にプレスされた黒瀬・ローゼンプラッド型のプレートでは、乱流の程度、汚れ係数、板厚の各項で他のプレートを凌駕するので $1,500 \sim 4,000 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{C}$ の値をうることができる。

(2) 伝熱面積の増減が容易である。

プレートの分解、組立が容易であり、取除き、追加が自由にできるので、用途変更、生産量増減に簡単に対応できる。

(3) 清掃が簡単で、保守点検が容易である。

分解、組立が容易にできるため、汚染あるいは残留物を嫌う場合に最適である。また点検修理も楽で、板あるいはガスケットパッキングの損傷に際しても、簡単に取換ができる。

(4) 漏洩なしに 15 kg/cm^2 まで使用できる。

黒瀬・ローゼンプラッド型のプレートは 2 枚の板がお互いに補強し合っているので、薄板にもかかわらず 15 kg/cm^2 まで使用に耐え、しかも周辺の凹凸でうまくガスケットパッキングを抱いているので、外部へはもちろん、両流体間の漏れも起りえない。

(5) コンパクトである。

伝熱係数が大きいので伝熱面積は他形式のものより小さくてすみ、しかも構造がプレートの積層とフレームだけという至極簡単なものであるから、コンパクトで据付面積が小さい。

(6) 1 台で 2 台以上の働きができる。

コネクティングプレートを挟むことにより、1 台で 2 種以上の流体の加熱、冷却に使用できる。

(7) 原価償却が早い。

6. 用 途

昔は酪農用から発達したが、先覚者の研究と開発の結果、現在ではその用途が広範囲に跨がり、多管式熱交換器の堅を脅かす勢いである。次に主な用途を記す。

(1) 化学工業

電解、肥料、石油、石油化学、製糖、製薬等すべての化学工業の加熱、冷却の諸工程に利用範囲が広く、かつ威力を発揮している。

(2) 繊維工業

化繊原液、紡浴、染色、漂白液、ビスコース等の加熱冷却、廃熱回収に用途が広い。

(3) パルプ製紙工業

蒸解釜黒液冷却、漂白廃液、ドライヤードレンの熱回収等に使われる。

(4) 食品工業

古くから使われている乳製品、酪農工業はいうに及ばず、醸造、醸酵、その他食品の加熱、冷却、殺菌の工程には欠くべからざる存在である。

(5) 機械工業

最近では焼入油、エンジン油、潤滑油の冷却など、機械工業、伸銅関係にも利用の道が開けている。

(6) 船舶、発電工業

船舶、パワープラントの水、油の冷却は多管式熱交換器の独壇場であったが、近い将来にはプレート式熱交の優秀な性能と、チタニウム、アルブラック等の材料の開発と相俟って必ずそのユニークな存在を示す日が来ることになるであろう。

7. 計画時の諸注意

熱交換器の計画、選定に当つて先ず第一にその型式を決めなければならない。代表的な3種類の熱交換器について考えてみると、その用途別の利用範囲は

- 多管式 液体一液体、気体一液体、気体一気体
(気体および液体の加熱、冷却、蒸発、凝縮)
- 渦巻式 液体一液体、気体一液体、気体一気体
(気体および液体の加熱、冷却、蒸発、凝縮)
- プレート式 液体一液体、気体一液体
(気体および液体の加熱、冷却、蒸発)

用途別にみると、プレート式の使用範囲は多管式、渦巻式より劣り、ほとんど液一液熱交換に限られるが、ローゼンプラッド社ラメラ型のように特殊なプレートは蒸発器としても非常に優秀なものである。

液一液系の熱交換では先にも述べたようにプレート式は、境膜係数が大きいこと、汚れ抵抗が小さいこと、板厚が薄いこと、完全な向流を得られること、デッドスペースがないことなどの理由でその性能は断然他の熱交換器を圧している。

従つて液一液の熱交換器の場合は、原則的にはプレート式を採用するのが最も望ましいが、次に掲げるようなケースではプレート式を使わぬ方が得策である。

(1) 計画上どうしてもプレートに必要な圧損が許されない場合。

(2) 流量が大きい割合に伝熱量が小さくて、伝熱係数から算出した伝熱面積に対して、圧損の関係で非常に余裕のある伝熱面積を探らざるをえない場合。

(3) ゴム状のガスケットパッキングが溶解あるいは、腐食する流体の熱交換を行う場合。

(4) ガスケットパッキングが耐えられない高温、あるいは超低温を扱う場合。普通150°C以上では見合はせる方が無難である。

(5) 結晶或は長纖維状の物質が多量に入っていて、プレートを閉塞するおそれのある場合。

(6) プレートの耐圧限界をこえるような運転圧力を採用しなければならない場合。

通常のプレートの耐圧は5~7kg/cm²程度であり、特に圧力が偏在する場合は差圧2~5kg/cm²どまりである。しかし黒瀬・ローゼンプラッド型は耐圧15kg/cm²、差圧10kg/cm²までは支障なしに使用できる。

これらの場合は、その条件に応じて有利なスパイラル式あるいは多管式を選択すべきである。この6項の中で(1)(2)(6)項以外ではスパイラル式を採用するのが望ましい。

また、蒸気の凝縮を伴う場合のように、形式のいかんにかかわらず境膜係数を大きくとれる時は、プレート、スパイラル、多管式にとらわれず、使用条件、価格によって判断すればよい。

8. 価 格

熱交換器を計画するにあたつての技術的な注意事項を前章に述べたが、いま一つ購入価格についても充分考慮しなければならない。

プレート、スパイラル、多管式の3種類の熱交換器について考えると、まず同一伝熱面積に対しての製作費はプレートが最も高く、スパイラル、多管式の順であるが、大容量になるにつれてプレートと多管式の順が逆になる。SUS-27の標準的な仕様条件では10~20m²近辺が転移点になる。しかし同一伝熱面積に対する価格の比較は大して意味がなく、当然同一伝熱量に対する価格を比較しなければならない。この場合は先ほどの順が逆になり、普通の液一液熱交換ではプレートが最も安くなる。これによつても、プレート式の総括伝熱係数がいかに大きいか御了解いただけると思う。なお材質が変れば、当然この想定はくずれるが、プレート式は他型式に比べると、高級材料を使うほど相対価格が安くなる。標準のフレームと、標準のプレートと、ガスケットパッキングの接着だけで仕事がすむことを思えば当然の帰結である。

購入価格の他に、運転、保全の費用も考える必要がある。プレート式は他型式に比べて若干圧損が大きいので、動力費が少し高くつく不利があるが、冷熱媒の量が少なくてすむこと、掃除、取換が簡単で長時間を要しないこと、据付面積が極端に小さいことなどを考えあわせれば、総合価格としては最も安いものになる。

9. 結 語

プレート式熱交換器が化学工業分野で注目をあびるようになってまだ日が浅いので、現在最も広範囲に利用されている多管式に比べて製作台数は非常に少ない。

多管式の利用範囲の約半分の領域、すなわち液一液、および低圧蒸気と液の熱交換の分野では、今までに詳述したように性能、価格、据付面積、保全のどの面でも圧倒的な強みを示しているにもかかわらず、単になじみが薄いという理由で忘れられ勝ちになっているのは誠に遺憾の極みである。

一方、プレートの領域ではプレートほどの威力を示さないが、多管式に比べれば数等すぐれおり、しかも多管式

に匹敵するほどの利用範囲を持っているスパイラル式の熱交換器をあわせて考えると、これらは製作台数、使用範囲の面で飛躍的な増加をみなければならない運命にある。

その用途については第6章に述べたが、最近の化学工業においては、使用薬品に対する耐食性の要求がますます厳しく、また他方では冷却水に海水、あるいは汚水を利用する傾向があるので、チタニウムの用途はふえる一方であるが、ステンレス鋼、アルミニウム黄銅を使用することによっても、その前途は洋々としている。

特にパワープラント、船舶のように冷却水として海水を利用し、据付面積の減少が大きな影響を持つ場合は、プレート式を採用することによる利益は測り知れないものがある。

以上拙文を掲げましたが、プレート式熱交換器の優秀さを再確認していただくことをお願いして擱筆します。

R55

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No. 3 JuLy 1965

光輝性アルミニウム合金の自動車への応用について

寺 井 士 郎
西 邑 弘

住友軽金属工業株式会社

光輝性アルミニウム合金の自動車への応用について

寺井士郎* 西邑 弘**

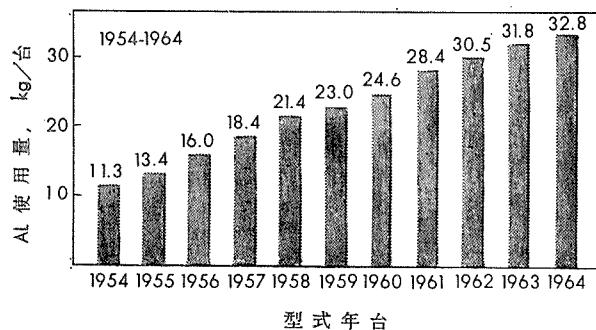
1. 緒 言

戦前アルミニウムおよびその合金は航空機への利用が主体となって急速に発展した。戦後耐食性アルミニウム合金の開発とともにその軽量、耐食性および美観の特性が認められ、建材、車輌をはじめ各方面への利用が急速にのびてきつつある。とくに最近の自動車工業の発達は高速道路の整備によりその高速性の要求などの機能の向上に伴い、あるいは価格低減の目的からアルミニウムおよびその合金の利用が年々増加する傾向になってきた。

自動車へのアルミニウムおよびその合金の利用は海外で1950年頃より始まり、その実績が認められるとともに年々第1図に見られるように使用量が増加しつつあり、最近の報告では自動車1台当り約35kgの使用量をみるに至っている。

現状のアルミニウム材料使用の代表例は第1表に示す通り、大別してエンジン関係にアルミニウム合金鋳物、装飾品関係にアルミニウム合金板、形材が利用されている。

とくに最近発達した光輝性アルミニウム合金*は光輝表



第1図 1954~1964乗用車1台当りのAl使用量(U.S.A.)

第1表 Al, Al合金の64' Plymouth Sport Fury
使用分野

使 用 個 所	重 量, kg
ミッショングケース	19.5
ピストン	4.9
車外装飾品	4.5
電装部品	2.7
チエンケースカバー	1.6
動力部品	0.9
ブレーキ関係	0.4
燃料ポンプ	0.3
車内装飾品	0.1
合 計	43.9

* 研究部 工学博士

** 開発部 開発課

面処理により従来のクロームメッキと同様の光輝性を得ることができ、耐食性の良好、価格の低減によって自動車の車内、車外の装飾品に非常に多く利用されるようになった。

本稿ではとくにアルミニウム材料のうち光輝性アルミニウム合金を取り上げ自動車への応用について解説する。

2. 光輝性アルミニウム合金の種類と特性

一般に金属の光沢は不純物の少ないものほど良好であり、アルミニウムおよびその合金の場合も高純度のものを使用すればその光沢は非常にすぐれたものとなる。古くから知られているRaffinal(99.99%純度のアルミニウム)あるいはReflectal(99.99%純度のアルミニウムにマグネシウムを微量添加した合金)などがあり、これら材料の研磨した面は反射率95%以上のものが得られる。このような高純度系の材料は工業的には、純度管理、成形加工性、強度あるいは価格の問題など製造上の難点があって大量に用いられるには至らなかった。そこで光輝性は多少犠牲にしても、すなわち純度を若干下げたアルミニウムを基材に用いることにより、強さ、成形性を改善すべく開発された合金が米国アルミニウム協会記号の57シリーズの合金である。これらの合金の基材アルミニウム純度は99.8%~99.85%程度のもので工業的な純度管理、取り扱いの容易さなどから、自動車部品のクローム鍍金装飾品におき代り、前述のごとく急速にその使用度が拡がっていったわけである。本解説では自動車用の光輝性アルミニウムにしほられるのである程度の強度、加工成形性などの面から高純度アルミニウムを除き合金について報告する。

2.1 Al-Mg 合金

アルミニウムにマグネシウムを添加した場合その光輝性は、鉄あるいはマンガンなどに比較して低下の割合が少ない。

また一般にこの種合金は4~6μ程度の陽極酸化皮膜処理後使用することが多いが、皮膜の透明度の低下または陽極処理中の発色も硫酸浴電解では少ないことが知られている。またマグネシウムの添加とともに、強度の増加が認められるので自動車用の部品としては有望である。第2表にAl-Mg合金系の光輝合金を示した。ドイツ系の合金が不純物の規制のきびしいのに反し、アメリカ系の合金が不純物の規制がそれほどきびしくないことに注目していただきたい。

*ここでいう光輝性アルミニウム合金とは bright anodized aluminium alloy のことをいう。すなわち、陽極酸化皮膜処理後も地質の光輝性を低下することが少なく、クロムメッキ部品等の代りに光輝性の面で充分対応できるアルミニウム合金。

第 2 表 Al-Mg 系 光 輝 合 金

国 名		化 学 成 分 , %			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	ブリネルカタサ, 10/500
		Mg	不 純 物					
ド イ ツ	AIRMg0.5	0.4~0.6	Fe+Si+Cu+Zn+Ti<0.02	特に Ti+Fe<0.005	O 7~11 H 13~17	3~5.5 8~4	35~20 35~44	20~27 35~44
	AIRMg1	0.8~1.2	〃	<0.02	O 10~13 H 16~22	3.5~6 14~21	35~20 7~3	28~35 45~55
	AIRMg2	1.5~2.5	〃	<0.02	O 13~17 H 21~28	6~8 18~27	30~20 6~3	32~40 55~70
フ ラ ン ス	Al9G1	0.8~1.7	Fe+Si<0.05					
	Al9G3	2.8~3.8	〃	0.05				
英 国	SP 11	0.5標準			O <10.8 H >15.5			
	SP 12	1.0標準			O <15.5 H >20.2			
イタリー および スイス ア メ リ カ	レフレクタール	0.5~2.0						
	5257	0.2~0.6	Fe,Cu<0.1 S<0.08 Mn,Cr<0.03		O 11.2 H 14		22 6	23 43
	5357	0.8~1.2	他に Mn 0.14~0.45 Fe<0.17 Si<0.12 Cu<0.20		O 15.4 H 18.9		20 4	32 55
	5457	0.8~1.2	他に Mn 0.14~0.45 Fe<0.10 Si<0.08 Cu<0.20		O 15.4 H 18.9		20 4	32 55
	5557	0.4~0.8	他に Mn 0.10~0.40 Fe<0.12 Si<0.10 Cu<0.15		O 14 H 17.5		20 5	28 50
	5657	0.6~1.0	Fe<0.10 Mn<0.03 Cu<0.10 Zn<0.03		O 14 H 17.5		20 5	28 50
	5252	2.2~2.8	Fe<0.10 Mn<0.10 Cu<0.10 Si<0.08		O 20.3 H 26.6		20 3	46 75
	5757	0.6~1.0	他に Cu 0.05~0.15 Cr 0.05~0.15 Fe<0.10 Si<0.08 Ti<0.02		O 12.7 H 16.2		22 13	

O : 烧ナマシ材 H : 加工硬化材

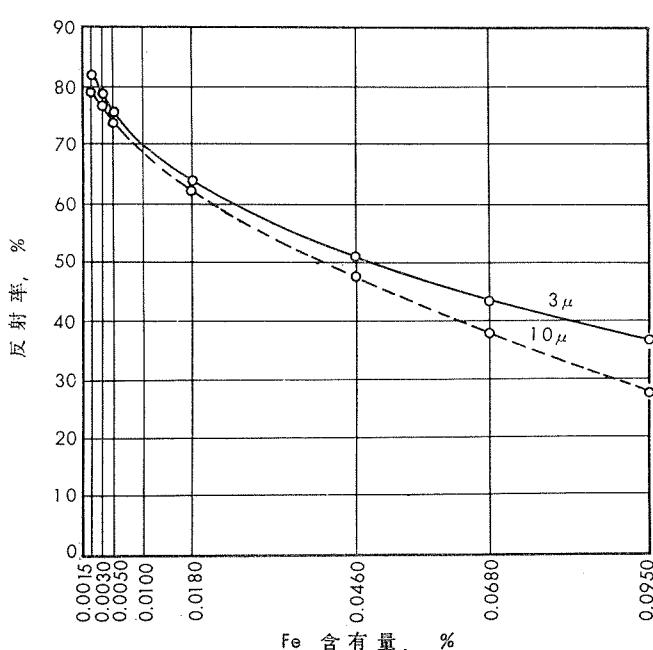
い。弊社では、アルミニウム基の光輝性良好な合金をグロリアロイと称しているが、グロリアロイ 157S および B52S はこの系統に属する合金である。各純度アルミニウムとグロリアロイの陽極酸化皮膜厚さの変化にもとづく反射率の変化の様子は 4.4 表面処理の項で詳述する。この系合金に対する第 3 元素の光輝性あるいは成形加工性におよぼす影響については、以下に述べる各合金系に対してもほぼ同様の影響をもたらすので本項に第 3 元素の影響を列記しておく。

“鉄”，鉄の増加はアルミニウムの光輝性を悪くする。とくに陽極酸化皮膜処理後の皮膜の透明度を低下させ白くにごらす。第 2 図には鉄量を 0.095% まで増加させた場合の

反射率を陽極酸化皮膜厚さ 3 μ および 10 μ の場合について¹⁾ 実験した Helling および Neunzig の結果を示した。この実験は、Erftwerk 法でフッ化アンモニウムおよび硝酸を主成分とした化学研磨液を使用しているが、この研磨液はリン酸を主成分とした R 5 系の研磨液より不純物による光沢の低下度がはげしく、この液を主として使用するヨーロッパでの光輝合金の不純物規制がきびしいことの原因の一つもここにあるのではないかと思われる。米国および我が国ではリン酸を主成分とした研磨液が主として使用される関係上、鉄 0.06% 程度の含有で 5 μ 程度の皮膜厚さで反射率約 70% 程度となる。鉄は、成形加工上の面では焼鈍処理後の再結晶粒度を微細にし加工後の肌あれ防止の面からは好ましい元素であるが、光輝性を主体とした本系合金の場合その含有量は 0.06% 程度にとどまるので結晶生長がはやく焼鈍処理は結晶粒の粗大化に注意して実施しなければならぬ。

“マンガン”，および“クロム”，マンガンおよびクロムは鉄に比較して光輝性を低下させる割合は少ない。マンガンの場合には微量が固溶された状態にあるときは、光沢は添加していないものよりもむしろすぐれていることもある。しかし、マンガンが固溶された状態にあるときは、再結晶粒が異常な生長を起すために肌あれ現象を起すので通常は鋳塊熱間加工前に 510°C 程度の温度で予備加熱を行いマンガンを析出させてから加工する必要がある。このため光沢はマンガンのないものに比較し低下する傾向を有する。しかしこのようにマンガンを析出させた材料は再結晶粒の生長を抑制し加工性を改善する傾向があるので、米国の本系合金には微量のマンガンを添加したものが多い。クロムはマンガンとほぼ似た傾向を有するが、陽極酸化皮膜処理後の皮膜がうすく黄色をおびることがあるので注意を要する。

“ケイ素”，ケイ素は、Al-Mg 系合金の場合にはマグネシウムと Mg₂Si なる金属間化合物を形成する。Mg₂Si は

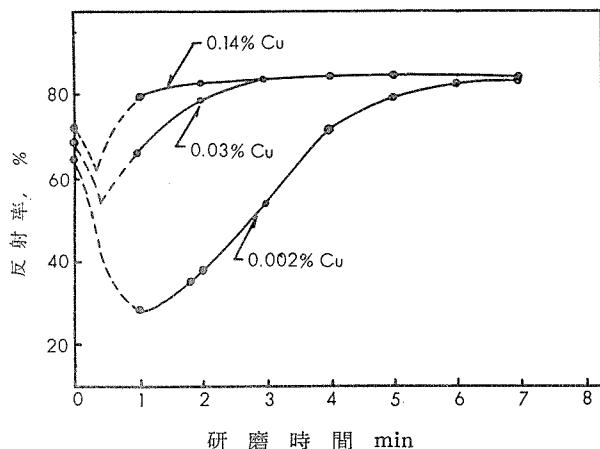


第 2 図 化学研磨、陽極酸化後のアルミニウムの反射率におよぼす鉄含有量の影響（銀鏡を 100% とする）

アルミニウムに固溶するが、 Mg_2Si 量がアルミニウムの固溶限に入りければその光輝性はあまり低下しない。したがって次に述べるAl-Mg-Si系の光輝合金として実用化されているわけである。ケイ素単独での効果は、鉄ほど急激に光輝性を低下させないが、陽極酸化皮膜の透明性を悪くすることが認められており、ケイ素量の増加とともに灰色一黒色に変化していく。したがってケイ素は、Al-Mg合金のごとくマグネシウムと共に添加するといった使い方をする必要がある。

“銅”、銅はアルミニウムの光輝性に興味ある効果を与える。前にも少し述べたが、最近の光輝合金の表面研磨の大半は化学研磨法によることが多い。この方法には前述のErftwerk法とR5法とがあるが、R5法はアルミニウムの不純物の影響が比較的少ないとされている。このR5法で研磨する際に、微量の銅イオンの添加が、光輝性の改善にかなりの効果を与えることがわかっている。通常1g/l程度の硝酸銅を添加することが多い。そこで、光輝合金に微量の銅を添加した場合その光沢はどう変化するであろうか。E. CookeおよびC. Spoonerの実験の結果を第3図に示したが、銅の含有量が0.14%程度で化学研磨に要する時間は2min程度で安定した状態となり、銅の含有量の少ないものに比較して作業性は良好である。微量銅添加が以上のような特性を与える機構については現在のところ決定的なものは現れていない。

“チタニウム”、チタニウムは铸造結晶粒度を微細化する特性があり、铸塊組織の均一化によく利用される。この系



第3図 銅含有量の異なるAlcanX1086の反射率におよぼす化学研磨時間の影響 (R5化学研磨液中の浸漬時間)

合金も铸塊が大型化するにつれ、铸造組織の微細化を行うが、0.02%程度の添加量まではアルミニウムの光輝性をさほど低下させない。これ以上の添加では陽極酸化皮膜にごりを生ずるので好ましくない。

2・2 Al-Mg-Si合金

前述のAl-Mg系合金が主として板材の形で用いられるのに反し、Al-Mg-Si系の光輝合金は押出材として用いられることが多い。この系合金はAl-Mg₂Siの凝二元合金と考えられMg₂Siのアルミニウムに対する固溶度の差を利用して、焼入時あるいは押出後の時効により15kg/mm²前後の引張強さを得ることができる。光沢性についてはMg₂Siがアルミニウムに固溶している状態すなわち焼入処理をしたもののが最もよく、焼モドシ処理を行うにしたがって光沢は減少する。工業的にはbalanced Mg₂Siをねらって製造するのがよいだろう。本系合金には6463合金が代表的なものである。第3表には光輝合金として使用されるAl-Mg-Si合金を示した。弊社ではグロリアロイGS04およびGS07が相当する。

2・3 Al-Mg-Zn合金

以上報告したアルミニウム光輝合金はいずれも引張強さが20kg/mm²程度であってさらに強度を要求される場合には適当でない。そこで開発されたのがAl-Mg-Zn合金である。本合金はAl-MgZn₂なる凝二元合金として考えられ、アルミニウムにかなりの固溶範囲をもっており、化学研磨のままあるいは陽極酸化皮膜処理を行った場合の光輝性の低下も少なく、4μ程度の陽極皮膜処理後の光輝性も70%以上を保持することができ、溶体化処理後の常温における時効処理で引張強さが30kg/mm²前後のものが得られる。なおこの場合においても微量の銅の光輝性に与える効果はすぐれたものとHowittおよびJenksは述べている。³⁾この系合金の代表的な成分の一例を第4表に示した。弊社のグロリアロイZG44もこの系統の合金である。

以上報告したように光輝性のよいアルミニウム合金はいずれも99.8~99.85%程度のアルミニウムにマグネシウムあるいはMg₂SiあるいはMgZn₂等を添加したものでアルミニウムに対する固溶度がかなりあるものが使用されていることがわかる。この系統の合金の光輝性は成分および化学研磨処理方法によってきまるところが多いが、熱間加工、冷間加工、焼鈍の条件によってもその光輝性は変化す

第3表 Al-Mg-Si系光輝合金

国名		化 学 成 分, %			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %
		Mg	Si	不純物			
イギリス	BT 3	0.5~0.9	0.2~0.5	Fe<0.15 Cu<0.20 Mn<0.05	F 10.8 T4 14.0 T6 18.6	7.8 15.5	15 18
	BT 6	0.5~0.9	0.2~0.5	Fe<0.01 Cu 0.2~0.4	T6 23.3		12
アメリカ	6463	0.45~0.9	0.20~0.60	Fe<0.15 Cu<0.20 Mn<0.05	T4 22 T6 35	13 31	10 20
	6563	0.35~0.7	0.20~0.45	Fe<0.15 Cu<0.15 Mn<0.05	T4 22 T6 28	11 23	12 20

F: 製造のまま T4: 烧入常温時効材 T6: 烧入焼モドシ材

第4表 Al-Mg-Zn系光輝合金

国名		化 学 成 分, %				
		Cu	Fe	Mg	Si	Zn
カナダ	CA-X1148	0.1	0.13	1.0	0.06	4.0
ALCAN	10301	0.1	0.08	1.4	0.06	3.3
	10317	0.1	0.08	1.8	0.06	4.3
						0.1

るところが多く製造にあたっては十分なる管理を必要とすることはいうまでもない。

3. 光輝性アルミニウム合金の自動車への応用

光輝性アルミニウム合金は従来の自動車装飾品 front grill, side trim, wheel cap, head lamp, tail lamp, door sash および車内装飾品に使われていた鉄-クロムメッキ、黄銅-クロムメッキ、亜鉛ダイキャスト-クロムメッキに代り使用されてきている。

これら光輝合金が自動車に応用されるようになった理由としてはつぎの3点が考えられる。

- (1) 軽量化……比重が鉄、銅合金に比し少である。
- (2) 耐食性……耐食性が良好であり、赤錆の発生なく美麗である。
- (3) 価格……アルミニウム材料は鉄に比し価格が大であるが、加工費のうちとくに表面処理費はクロムメッキに比し安く、十分材料費が補えるものであり安くなる。

最近入手した海外自動車部品の代表製品を確性試験した結果は第5表に示す通りであり、各用途に板製品、押出製品がその加工法に応じて採用されている。

3.1 grill

front grill, rear grill は自動車部品のうち最も大きい装飾品であり、その光輝性とデザインによる剛性が要求される。grill は一般に Al-Mg 系光輝合金(5357, 5457, 5557, 5657 etc.)の板材からのプレス成形が多く使用され、その加工性からナマシ材の 0.8~1.2 厚さが一般に使用されている(写真1~3)。

なおデザインにて deluxe さを加味するため 6463 等の押出形材を加工し板材プレスでは作れない sharp な grill を製作されているもの(写真4, 5)があり、これらは従来の亜鉛ダイキャスト-クロムメッキに代り使用されている。

その他 grill にはデザインにより厚板のプレス加工、および組立て加工のもの(写真6)があり、また大型 grill についてはその剛性を加えるため鉄製-塗装の補強材を付けたものが見られる(写真7)。

これら grill についての光輝アルミニウム合金の採用はこの材料の特性が認められ現在ほとんどの自動車に採用され、ほとんど加工上または使用上の問題がない。

3.2 head lamp, tail lamp

head lamp, tail lamp には光輝性とともに形状からの

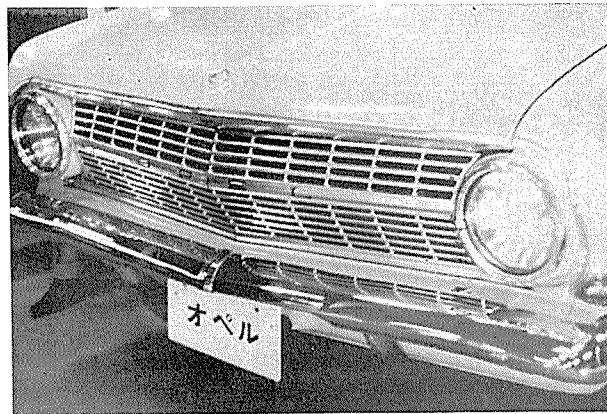


写真1 オペル



写真2 マツダファミリア



写真3 ダイハツ・ハイライン

プレス加工性のよい材料が要求され、Al-Mg 系光輝合金が採用されて多くの車種の自動車に使用されている(写真8, 9)。

3.3 door sash

door sash についてはまだその使用例が少ないが、従来の鉄-塗装、鉄-不銹鋼張付に代り光輝アルミニウム合金押出形材を使用し一段と deluxe さを加えているものがある。現在、欧米車では Lambra, Opel, Taunus, 国内車では Crown-8 等に光輝性アルミニウム合金形材が採用されている(写真10, 11)。

第5表 外車部品確性試験結果

No.	調査試料			化学成分, %					機械的性質*			概当材料	加工方法	表面処理 アルマイト ト旗厚, μ	備考		
	車種	部品名	形状	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	耐力, kg/mm ²	引張強度, kg/mm ²	伸び, %	カタサ (HV)		
1	Impala	Front grill	(1t) 	0.05	0.08	0.06	1.01	0.15	Tr	0.02	Tr	42.5~45.4	5457-0	Press	1.5	Steel 強	
2	Chevy II	Front grill	(1t) 	0.06	0.06	0.08	0.90	0.17	Tr	0.05	0.01	40.1~42.0	5457-0	Press	7.0		
3	Corvair	Head lamp	(0.9t) 	0.08	0.07	0.10	1.02	0.15	Tr	0.01	0.02	46.8~48.8	5457-H24	Press	4.5		
4	Chevelte	Rear lamp	(1t) 	0.06	0.07	0.05	1.07	0.12	0.01	0.01	<0.01	54~60	5457-H24	Press	2.5		
5	Ford	Head lamp	(1t) 	0.06	0.05	0.07	1.04	0.18	<1.01	0.01	0.02	14.2	17.3	5	5457-0	Press	6.3
6	?	Side trim	(0.75t) 	0.05	0.06	0.09	1.06	0.19	<0.01	<0.01	0.02	16.3	19.8	9	5457-H24	Press	5.0
7	Taunus	Window trim	(1t) 	0.02	0.04	0.01	0.60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.0	9.8	9	5005-0 (99.9Base)	Press	5.0
8	Ford	Tail lamp	(0.9t) 	0.05	0.07	0.06	1.04	0.14	<0.01	<0.01	0.02	9.7	13.0	20	5457-0	Press	—
9	Lambra	Door sash	(3.3t) 	0.12	0.25	0.18	0.54	0.02	0.01	<0.01	<0.01	—	—	—	6463-T5	Extrusion	10.0
10	Taunus	Door sash	(T) 	0.07	0.08	<0.01	0.94	<0.01	0.03	4.52	0.02	21.5	29.3	16	—	Extrusion	5.0
11	Opel	Window trim	(P) 	0.03	0.08	<0.01	0.55	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	—	—	5005-H24 (99.9 Base)	Roll form	8.8
12	〃	Door sash	(T) 	0.06	0.07	<0.01	0.44	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	—	—	5005-H24 (99.9 Base)	Roll form	5.0
13	〃	Door sash	(T) 	0.06	0.07	<0.01	1.0	<0.01	0.01	4.0	0.03	—	—	—	99~110	Extrusion	2.5
14	〃	Side trim	(C) 	0.017	0.027	0.001	0.58	0.001	<0.001	0.007	<0.001	13.0	14.8	6	5005-H24 (99.9 Base)	Press	6.0
15	Rambler	Front grill	(T) 	0.15	0.31	0.12	0.67	<0.01	0.01	0.01	0.01	7.6	17.7	20	6463-T5	Extrusion	10.0
16	Triumph	Bumper	(B) 	0.11	0.39	0.10	0.65	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	15.8	20.2	16	6463-T5	Extrusion	8.2

* 加工品の機械的性質



写真4 トヨペットコロナ

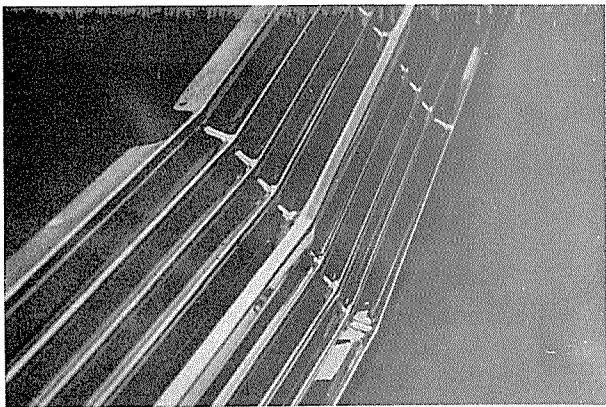


写真7 シボレーインパラーグリル

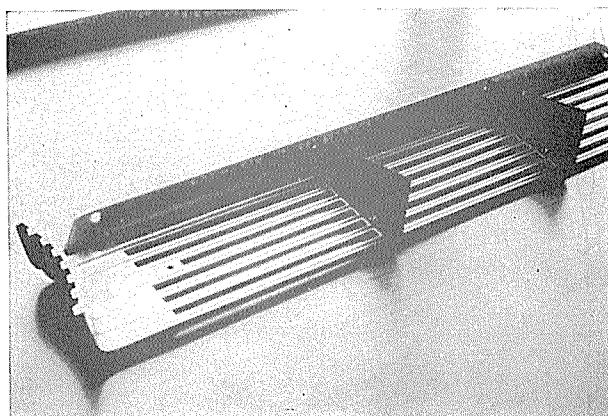


写真5 ランブラーングリル



写真8 三菱ミニカ

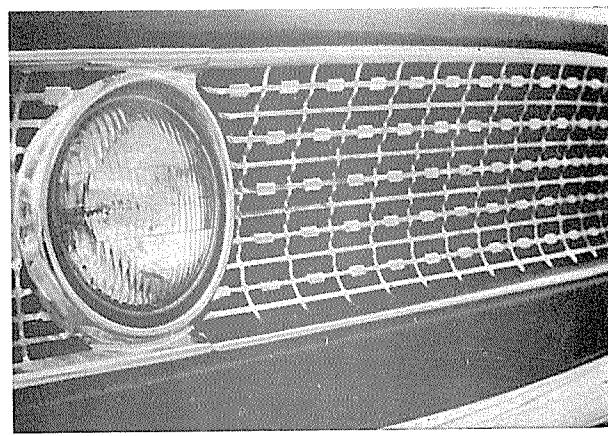


写真6 フォード

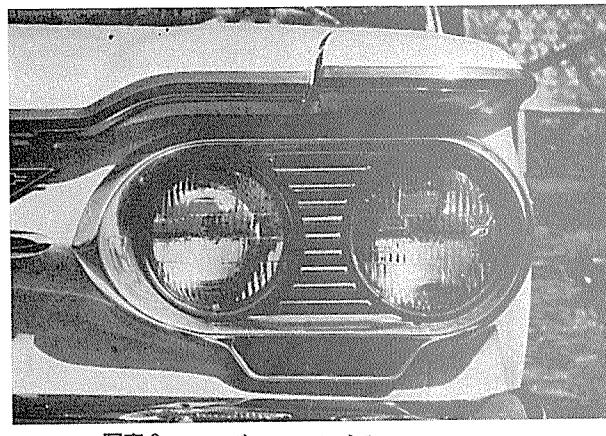


写真9 シボレーユルベア

材質的には欧州車には Al-Zn-Mg 系の高力光輝合金が用いられ、薄肉の断面形状で十分その使用条件を満足している。またその他については Al-Mg-Si 系光輝合金が使用されている。

加工方法としては押出形材をプレスまたはベンダーで曲げ、corner は flash batt 溶接が採用されている。Taunus 車に見られる door sash の組立て構造は写真12 および第4図に見られるように上部のみ光輝アルミニウム合金を、下部は鉄-亜鉛メッキを、その他部品に Al-10% Mg ダイキャスト部品を組合わせて使用されている。

3・4 bumper

bumper としてはその光輝性と強度的要 求が多く、比較的光輝性アルミニウム合金の利用がおそかったが、bumper の軽量化が車軸にかかる荷重の軽量化に非常に有効であることから、乗用車およびバス関係に光輝性合金 bumper がかなり利用されるようになった。

光輝アルミニウム合金 bumper は鉄製 bumper より車軸に対する軽量化、また衝突に際してより大きなエネルギー吸収能力があること、さらに耐食性の良好な点が認められている。

bumper の加工としては鉄製同様の プレス加工とアル

ミニウム合金の特性を利用した押出形材曲げ加工の2方法があり、前者にはAl-Mg系(5457, 5252, 5053)また後者にはAl-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系の比較的強度の強い材料が採用される。

強度的問題については断面形状の設計によりかなり補強することができる。とくに押出形材 bumper については板製品でできない断面の設計ができ、またデザイン的にも興味ある設計が考えられる。写真13、第5図に Triumph Vitesse 6 の押出形材 bumper を示す。

3.5 side trim, window trim

side trim, window trim には鉄-クロムメッキ、不鏽鋼の roll forming または press 加工で製作されているが、これらにも光輝性アルミニウム合金がかなり多く使用されている。これらについては従来 Al-Mg系(5457)が使用されてきたが最近のニュースでは変形抵抗を大きくするため 5252, 5053 等の比較的強度の高い光輝合金が、

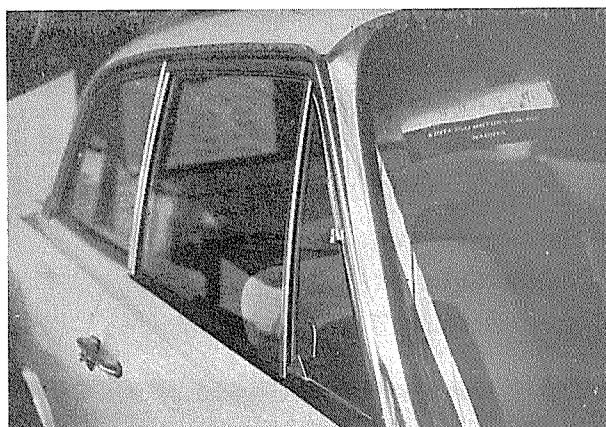


写真10 ターナス

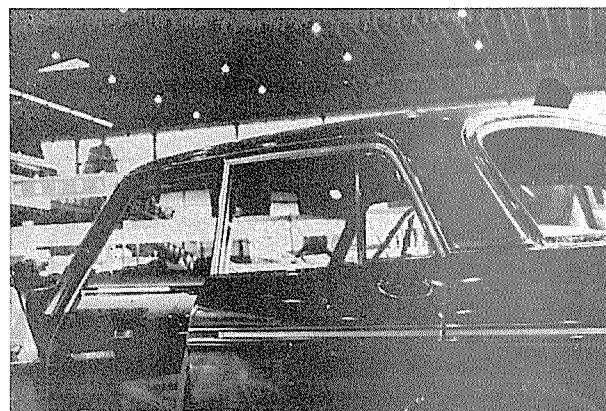


写真11 トヨペットクラウン8

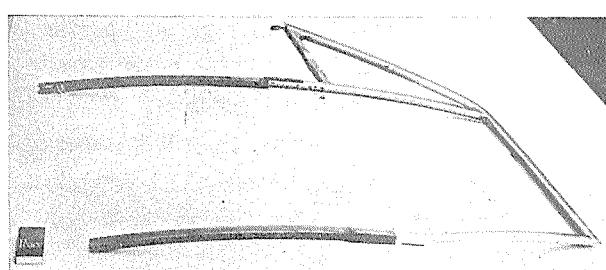


写真12 ターナスドアサッシュ

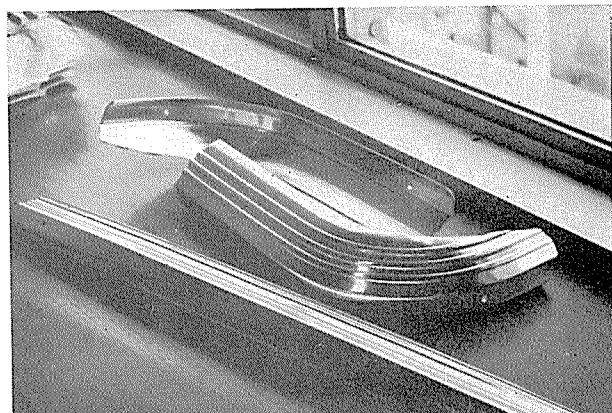
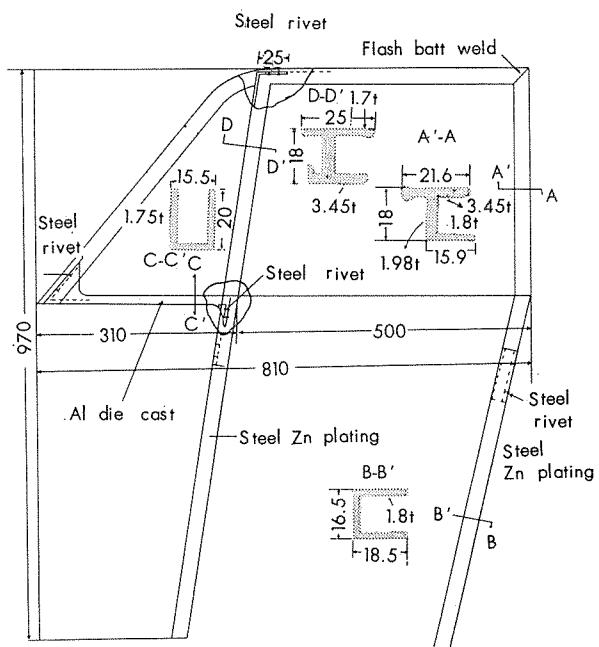
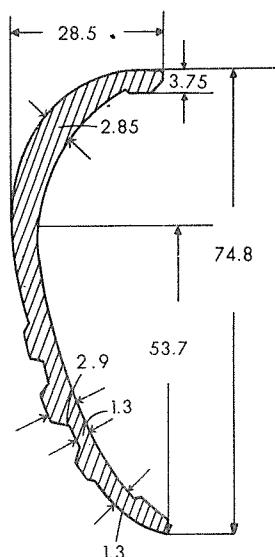


写真13 トライアンフバンパー



第4図 ターナスドアサッシュ組立構造



第5図 Triumph の bumper 断面

Falcorn, Cometes, Rumbler 等に採用され好成績を上げている。

side trim, window trim は直接塗装車体につけられる関係上これらの塗装膜が衝撃できずついた場合, trim材と車体鉄板との間に galvanic action による腐食が生ずる。

この点不鏽鋼, 鉄-クロムメッキ trim は車体の赤銹を助長する傾向があり, 光輝合金 trim では逆電位となり車体赤サビ発生を抑制する特性がある。

3・6 その他

その他光輝性アルミニウム合金の自動車部品への利用については wheel disk, rear panel, door trim, その他車内装飾品等多くに使用されている。これらに Al-Mg 系の光輝性のよい材料が用いられ, emboss, etching 等の特殊表面加工が数多く使用される(写真14)。

4. 住友光輝合金「グロリアロイ」の種類とその加工について

4・1 グロリアロイの種類およびその性質

住友光輝合金「グロリアロイ」は板, 形材の 2 つに大別され, 第 6 表に示す。

4・2 成形加工

光輝性アルミニウム合金を自動車部品に使用する場合, プレス加工, ヘラ絞り, ロールホーミング, 曲げ加工, 鍛造加工等が行われるがいずれも加工性が良好である。一般に grill, head lamp など張出性の大きい成形に対しては O 材, また, ロールホーミング加工する trim 材には H24, H34 の質別のものが多く用いられる。

住友光輝合金「グロリアロイ」および一般アルミニウム材の成形性比較は第 7 表に示す通りである。

自動車部品に従来使用されている鉄鋼材と比べ, ヘラ絞り, ロールホーミング, 曲げ加工, 鍛造加工性は光輝アル

ミニウム合金がすぐれているが, grill, head lamp 等の張出シプレス性についてはつぎの諸点について注意が必要である。

(i) 板厚の検討:

鉄鋼材より 1.0~1.2 倍の厚さが適当。

(ii) シワ押エ力の検討:

シワ押エを鉄鋼プレスより少なくとる。ブランク形状を検討する必要あり。

(iii) 潤滑材の検討:

できるだけ粘性の高い油を使用する。

(iv) プレス型の検討:

キズつき防止の点から型の仕上げを丁寧にする(硬質クロムメッキが最も望ましい)。できるだけ絞り込みを多く考える(適当な肩 R をとる)。

(v) 材料の取扱いの検討:

鉄鋼材に比し, 取扱いのキズつき, 変形が多いだけ丁重な取扱いが必要。

自動車部品はいずれも複雑な形状が多く成形後のバフ加工が困難, また最近合理化のためバフ加工省略の傾向がありキズつき防止対策として高分子薄膜をつけてプレスが行

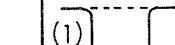
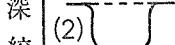
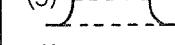


写真14 トヨペットクラウン

第 6 表 住友光輝合金「グロリアロイ」の種類と特性

形 状	住友 材料マーク	合 金 系	質 別	機 械 的 性 質			反 射 率, % 化研-4μ陽極酸化	特 長	
				引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸 長 %			
板	グロリアロイ G0	Al-Mg系	H24	15	10	16	65	紋理性良好 光輝合金普及材	
			O	11	4	28			
	グロリアロイ 157S		H24	17	12	18	75 ~ 80	光輝性良好	
			O	13	5	23			
形 材	グロリアロイ B52S	Al-Mg-Si系	H34	23	14	15	65 ~ 70	力が強い	
			O	19	9	21			
	グロリアロイ GS07		F	14	10	18	60 ~ 70	光輝性-強度中間	
			T5	17	14	14			
	グロリアロイ GS04		F	11	8	20	65 ~ 75	光輝性良好	
			T5	14	9	18			
	グロリアロイ AG44		F	26	15	20	65 ~ 70	力が強い	
			T5	31	22	15			

第7表 各種材料の成形性の比較

成形質別区分	材料	住友の絞り用材 1100 (A30)			住友光輝合金 グロリアロイ G0	住友光輝合金 グロリアロイ 157S	住友光輝合金 グロリアロイ B52S	アルミ キルド 軟 鋼	純 鉄	7:3 黄銅板
		O	H24	H14	O	O	H24			
※深絞り性	(1)  曲げのきびしい絞り	良	良	可	良	良	良	優	優	優
	1.88	1.83	1.77	1.87	1.86	1.86	1.85	1.94	1.91	18.9
	(2)  純粹深絞り	良	優	良	優	優	秀	優	優	秀
異方性	2.03	2.11	1.96	2.06	2.06	2.24	2.08	2.15	2.06	2.15
	(3)  張り出シ絞り	良	可	可	秀	優	可	優	秀	優
	2.06	1.89	1.77	2.15	2.09	1.94	2.12	2.27	2.15	2.20
張り出シ性		なし	あり	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし
	11.1	8.3	8.3	10.9	9.9	7.1	9.9	11.3	10.1	12.1
	(5)  伸ビフランジ性	良	可	可	良	良	可	良	秀	優
曲げ性	59	18	15	55	47	27	47	170	86	
		良	良	良	良	良	良	良	優	良
										良

(1) パンチ R=1.5 限界絞り比 (2) パンチ R=5 限界絞り比 (3) パンチ R=16.5 限界絞り比

(4) エリクセンチ値(mm) (5) フランジ成形の伸率(%)

われることが多い。

現在この高分子薄膜としてフィルム貼着型（日東電気 SPV-2），塗布型（関西ペイントスリップガード，鐘淵化学カネパック）が用いられている。

これらの薄膜はいずれも十分な延性があり，薄膜破断の心配なく，またダイス面にこの薄膜を利用するこことにより薄膜の潤滑効果で第6図のように限界絞り比が非常に向上する傾向がありこれら自動車部品の成形性に大いに推められる。

4.3 溶接加工

光輝性アルミニウム合金は一般にアルミニウム材料に応用される溶接法，すなわち MIG，TIG，Spot，Flash，Stud，Gas および一般ロー付けを使用することができる。

ただこれらの光輝性アルミニウム合金は装飾的な用途が非常に多いため陽極処理加工で溶接部を目立なくすることが必要であり，設計的に溶接部を目立ない所にもっていく，溶接およびロー付けの際溶着棒 (filler metal) の十分なる選択が必要である。光輝性アルミニウム合金への適当溶着棒は第8表のものが推められる。また代表的溶接法の溶接強度は第9表，第10表，第11表に示す通りである。

4.4 表面処理加工

光輝性アルミニウム合金は一般に成形後化学研磨，電解研磨等の光輝処理および陽極酸化処理による防錆加工を組合せることにより，従来のクロムメッキ，不銹鋼研磨に比べ劣らないすぐれた光輝性を得ることができる。住友光輝合金の光輝性は第12表に示す通りである。

第8表 光輝アルミニウム合金 溶接溶加材

母材	溶接溶加材	
	表面露出する個所	表面に露出しない個所
Al-Mg系	共材 または 1070~1080	5056~5356 4043
	5056~5356 1070~1080	5056~5356 4043
Al-Mg-Si系	共材 または 5056~5356	5056~5356
	4043	4043
Al-Zn-Mg系	共材 または 5056~5356	5056~5356
	4043	4043

第9表 衝合セ溶接強度(グロリアロイ 157S)

溶接法	ビードのまま			ビード仕上げ				
	耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	熱効率, %	耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	熱効率, %
TIG	7.5	11.9	6	70	7.7	12.0	5	71
MIG	7.7	12.5	5	74	8.1	11.8	5	70
ガス溶接	4.4	11.4	9	67	5.0	11.0	6	65

母材: グロリアロイ 157S-H24 0.8t (引張強さ 17.0kg/mm²)

溶加材: 1070

第10表 抵抗スポット溶接(せん断の際の荷重)

測定値, kg	平均, kg
110 ~ 135	125

母材: グロリアロイ 157S-H24 0.8t

第11表 スタッド溶接(引張の際の荷重)

スタッド径	3φ	6φ
測定値	65~75kg	140~178kg
平均値	69	158

母材: グロリアロイ 157S-H24 0.85

スタッド材: 1100 3φ×20 6φ×30

第12表 住友光輝合金グロリアロイ反射率測定結果

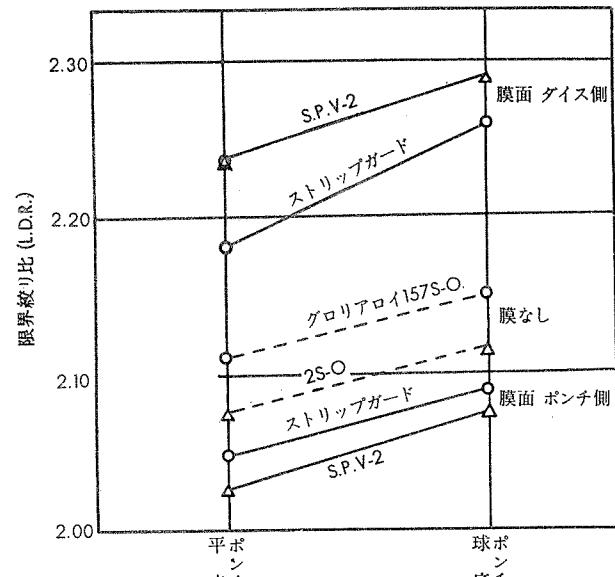
形狀	合 金	仕 様	化 学 研 磨 4μ陽極処理	電 解 研 磨 4μ陽極処理
板	グロリアロイ G0	O	65	70
	グロリアロイ 157S	H24	80	85
		O	75	80
	グロリアロイ B52S	H34	70	75
型材	グロリアロイ GS04	T5	75	80
	グロリアロイ GS07	T5	70	75
	グロリアロイ ZG44	F	70	75

光輝性アルミニウム合金は表面処理により耐食性が良好であり、第13表塩水噴霧試験の成績に見られるように従来のクロムメッキに比し良好な耐食性があり、かつ赤錆発生

なく非常に美麗である。

またこの光輝性アルミニウム合金の表面処理は従来のクロムメッキに比べ加工費が安く、アルミニウム材料費の素材費の割高も表面処理費用を考えれば十分補われ、総合価格では価格低減の傾向があり、自動車工業への利用の大きい要因となっている。各種表面処理費の概算価格は第7図に示す通りで他種材料に比し価格低減が見られる。

なほ海外の自動車部品の表面処理については前処理から仕上げ処理までの工程を自動機(第8図)を使用しこれらの合理化を図っている。



第6図 薄膜のプレス絞り比への影響

第13表 光輝アルミニウム合金
陽極処理—塩水噴霧試験結果

(材料グロリアロイ 157S)

膜厚	2μ	4μ	6μ
噴霧時間			
96hr	変化なし	変化なし	変化なし
192hr	わずか白色斑点	〃	〃
250hr	〃	わずか白色斑点	〃

塩水噴霧条件: NaCl 5% 噴霧圧力 0.9kg/mm²
温度35°C 噴霧量1.03ml/hr

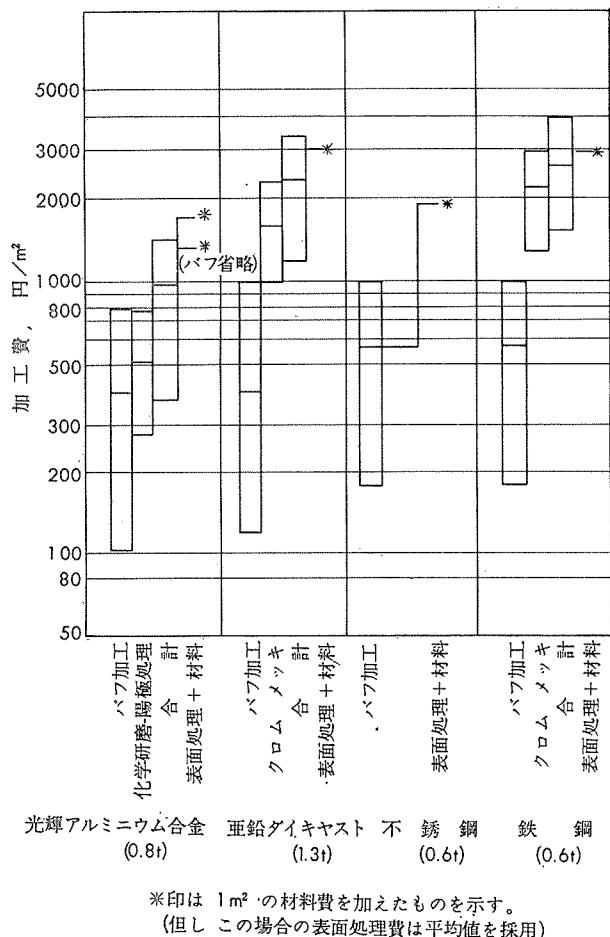
一般に自動車部品に応用される表面処理工程は第9図に示す通りである。

(i) 機械研磨(バフ研磨)

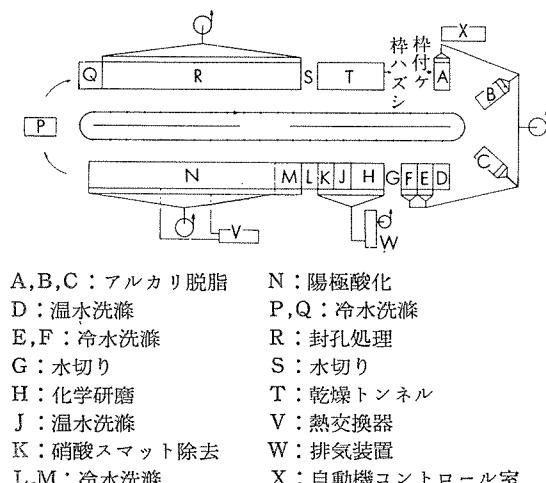
一般に加工中のキズを除去するためバフによる研磨が行われる。光輝アルミニウム合金の成形品のバフ研磨は従来の鉄、不銹鋼成形品と同様の方法で行われるが、大型成形品については研磨圧力で変形し易い傾向にあることから写真15に見られるような plastic, 木型等の裏当てをし自動機で研磨することが推められる。

(ii) 光輝処理

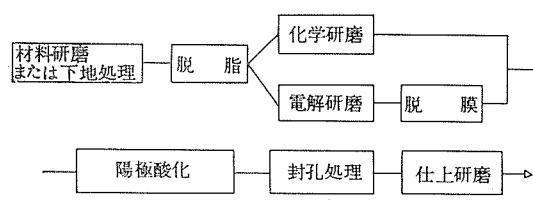
光輝性アルミニウム合金の光輝処理については化学研磨法、または電解研磨法のいずれかが採用される。前者は電



第7図 各種材料自動車部品における表面処理加工費概算比較



第8図 自動車部品自動表面処理設備



第9図 表面処理一般工程



写真15 グリル表面研磨機

源の不用、大型部品での作業性にすぐれ、現状 grill, bumper 等の大型部品に採用されている。また後者は光輝性にすぐれ車内部品および小型部品に適用されている。

化学研磨法は一般にリン酸-硝酸系、リン酸-硫酸-硝酸系が使用され 100°C 前後で 1 ~ 5 分間処理される。従来化学研磨は研磨時の悪臭ガス発生および化学研磨浴管理の欠点があったが、最近各薬品メーカーで研究され、ガス (NO_2) 発生防止、研磨浴の管理が改良され、自動車部品表面処理、とくに自動機に多く使用されるようになった。

現在市販品として N.F.B. (モンサント化学), ラサプライ (ラサ工業), クリンブライ (鱗化学), ホスピライ (アルブライト・ウイルソン社) が推められる。

これら化学研磨浴はリン酸-硝酸系でこれに光沢改良材, Cu イオン, NO_2 ガス発生抑制剤が添加されている。

また研磨浴管理を容易にすべく HNO_3 濃度管理機器をも併せ販売しているものがある。

一般的な化学研磨の条件を第14表に示した。

電解研磨法は一般にリン酸、およびリン酸-硫酸-クロム酸系の第15表の条件が採用される。

電解研磨法は電流密度が高く、大きい電源設備の必要、また大型成形品での電流分布性等むつかしい問題があるが光沢性は非常に良好である。

自動車部品の電解研磨の応用についてはリード付けの完

第14表 化学研磨条件

No.	研磨浴組成	条件
1	リン酸(75%) 5 l 硝酸(62%) 1 l 硫酸(98%) 1 l 硫酸銅または硝酸銅 0.5g/l	100~110°C 1~4min
2	リン酸(75%) 90 l 硝酸(62%) 1 l 硝酸銅 0.5g/l	100~110°C 1~4 min
3	リン酸(75%) 6 l 硝酸(62%) 2 l 酢酸(50%) 2 l	110~120°C 1~4 min

第15表 電解研磨条件

No.	研磨浴組成	条件
1	リン酸(75%) 1l クロム酸 30~200g 水 0.2 l	60~100°C 20~30V 30~50A/dm ² 1~4 min
2	リン酸(75%) 1l 硫酸(98%) 0.1~0.2 l クロム酸 30~200g 水 0.1 l	60~100°C 15~30V 30~50A/dm ² 1~4 min

全化、電極配置等の電流分布性の検討、十分な振動等の注意が必要である。

なお電解研磨後は表面にリン酸皮膜が生成することから陽極処理前に第16表に示す皮膜剥離を実施することが推められる。

第16表 剥離条件

No.	浴組成	条件
1	リン酸(85%) 300~400cc クロム酸 20~50g 水 700cc	90°C 30 sec~5 min
2	NaOH 20~40g 水 1000cc	50°C~70°C 5 sec~30 sec

(iii) 陽極酸化皮膜

光輝処理後の陽極酸化皮膜は一般に硫酸直流電解法が採用される。

光輝性アルミニウム合金は陽極酸化皮膜により耐食性が向上するが膜厚の増加により多少光輝性が低下する傾向があり(第10図)、その耐食性および光輝性の点から自動車部品の陽極酸化処理としては5~8 μの皮膜加工が適当であり、H₂SO₄ 15%, 20°±2°C, 1A/dm², 20~30分が標準条件として推められ、十分自動車部品としての耐食性

が得られる。

(iv) 封孔処理

陽極処理後の耐食性改良として封孔処理は重要な因子で蒸気処理および沸騰水処理が採用される。

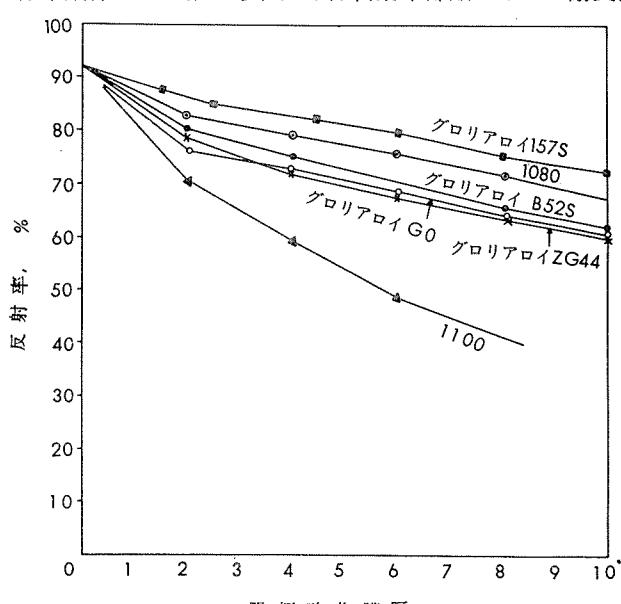
海外での自動車部品の陽極処理後の封孔処理としては、沸騰水処理 98°C 以上15分で十分な耐食性があり、かつ封孔処理に使用する水についてリン酸塩、ケイ酸塩の存在が表面に白濁の悪害があると報告されている。

5. まとめ

光輝性アルミニウム合金は適切な合金材料の選択および加工方法の実施により自動車部品として十分機能を満足しつつ軽量化、価格低減等の利点が考えられ、今後現在までの実績から見てますます応用が拡がるものと期待される。

文 献

- 1) W. Helling and H. Neunzig : Aluminium, 28 (1952), 289
- 2) W.E. Cooke and Roy C. Spooner : J. Aust. Inst. Met., 9 (1964), 80
- 3) F. Howitt and I.H. Jenks : Metal Progress, 77(1960), 87
この外に
A.W. Brace : Metallurgia, 55(1957), 173
W.E. Cooke and B.J. Janeway : Aluminium Laboratories Limited Report No. K-1R-342-63-27-1
などを参考とした。



第10図 化学研磨-陽極酸化 膜厚反射率の関係

R56

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No. 3 JuLy 1965

アルミニウムを面材とする複合板

荒内岑也
小川三郎

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムを面材とする複合板

荒内岑也* 小川三郎*

1. まえがき

近年、建築、輸送などの分野では軽量化、プレハブ化の要求がますます盛んになっている。比較的厚くて強度の弱い芯材を、薄くて強度の大きい面材ではさんで構成される複合板は、軽くて強くしかも工場生産に適するという上記の要求によく合致するため、各所で各種のパネルが試作され、実用にも供されるようになってきた。

特に高分子化学工業の発達により、複合板の構成部材を結合する接着剤の進歩、および発泡プラスチックの生産などは、複合板の製品化に拍車をかけていることも事実である。

しかし、設計面ではまだまだ研究の途上にあり、いかなる構成の複合板にも適用できる体系化は困難のようである。また、用いられる面材や芯材の種類は非常に多く、なお、接着の条件によってパネル性能が異なることも考えられ、用途により要求性能の重点も変ってくる。

最近、当社でもアルミニウムを面材とする数種の複合板を試作し、主として強度試験をおこない、従来提出された複合板の計算式と比較解析し、その信頼性を確認したので報告する。なお、計算式の導入は各種文献に紹介されているので省略することにした。また、複合板の用途により加工性、断熱性、遮音性などの性能の明確化を必要とする場合もあるがこれらについては現在試験中であり、稿を改めることにした。

2. アルミ-アクリルフォーム複合板

積水化学が世界に先がけて開発したアクリル系の樹脂発泡体であり、特に他の発泡体にくらべ、常用150°C可能と耐熱性にすぐれている。

この照射アクリルフォームを芯材としアルミニウムを面材とした複合板は断熱性、耐熱性にすぐれているのを利用し、乾燥室の壁体パネル等に将来の利用が期待できる。

2・1 供試体

面材 アルミニウム板 3種 AO-H

芯材 照射アクリルフォーム

接着剤 エスタイン No. 274

2・2 試験方法

- i. フラットワイズ引張試験 ASTM; C297-55
- ii. フラットワイズせん断試験 ASTM; C273-53
- iii. 平面曲げ試験 ASTM; C393-57T
- iv. 衝撃試験

2・3 試験結果

- i. フラットワイズ引張強さ

表 2・1

芯材厚さ, mm	引張強さ, kg/mm ²		
6	0.047	0.047	0.035
10	0.035	0.038	0.011
30	0.039	0.018	0.023

(面材 AO-H 0.5mm)

ii. フラットワイズせん断強さ

表 2・2

芯材厚さ, mm	せん断強さ, kg/mm ²			
6	0.049	0.037	0.045	0.034
10	0.018	0.019	0.026	0.019

(面材 AO-H 0.5mm)

iii. 平面曲げ強さ

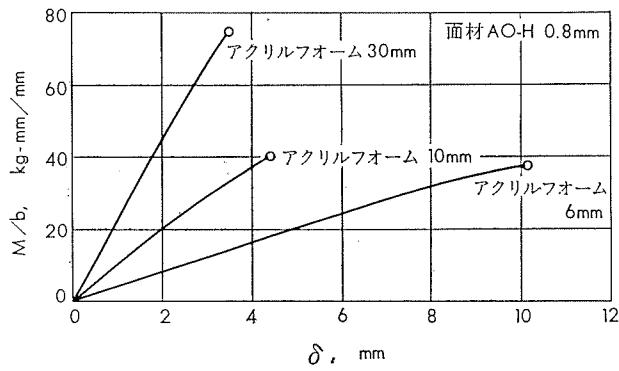
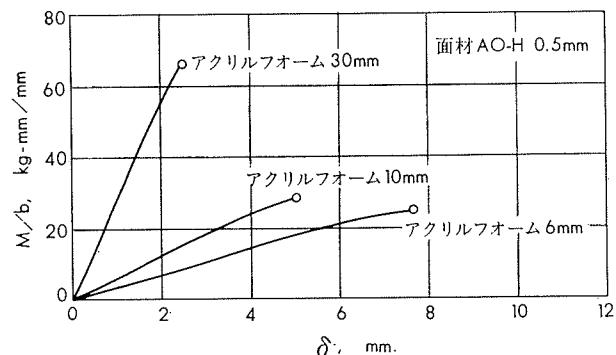
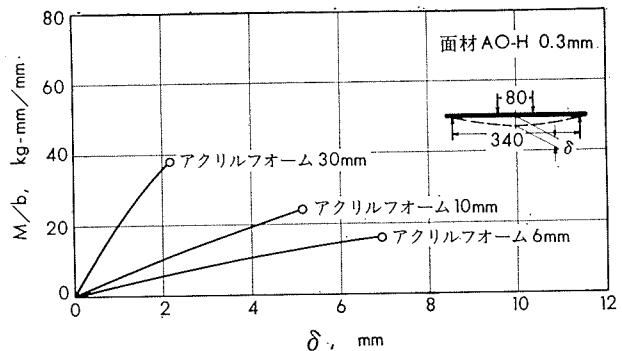


図 2-1

* 開発課

iv. 衝撃強さ

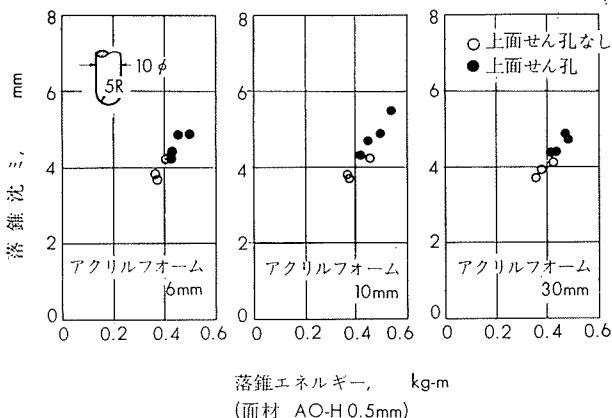


図 2.2

2.4 計算式の検討

複合板の通常の用途に関しては、最も問題になるのが曲げの問題である。これを曲げ剛性と曲げ強さについて実験値と計算値を比較し、計算式の信頼性を検討した。

i. 曲げ剛性

実験値 M , δ_b を用いて曲げ剛性 D を求める計算式。

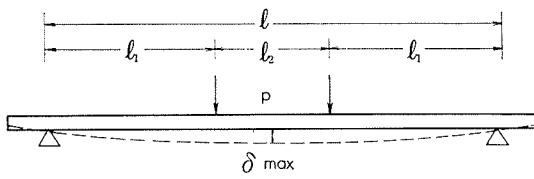


図 2.3

$$\delta = b\delta_f + s\delta_f + b\delta_c + s\delta_c$$

面材の曲げたわみ 同せん断たわみ 芯材の曲げたわみ 同せん断たわみ

$s\delta_f$ と $b\delta_c$ は小さいから省略し $\delta = b\delta_f + s\delta_c$ と考えると

$$\delta = \delta_b(1 + e \cdot h^2/l^2)$$

ただし $e = 6fc/\lambda_f h^2 \cdot E_f/G_c$

4点曲げであるから

$$\delta_b = ML/24D$$

従って $D = ML/24\delta(1 + 6fcE_f/\lambda_f l^2 G_c)$ ①

ただし $L = 8l_1^2 + 12l_1l_2 + 3l_2^2$

計算により複合板の曲げ剛性を求める計算式。

表 2 . 3

複合板		実験値による単位巾曲げ剛性, kg-mm ² /mm	計算式による単位巾曲げ剛性, kg-mm ² /mm	実験値による等価Al单板厚, mm	計算式による等価Al单板厚, mm
面材質	f, mm	c, mm			
AO-H	0.3	6	5.2×10^4	4.7×10^4	4.5
		10	14.2×10^4	12.5×10^4	6.2
		30	125.8×10^4	108.0×10^4	12.9
	0.5	6	10.6×10^4	8.3×10^4	5.7
		10	26.8×10^4	21.6×10^4	7.7
		30	250.0×10^4	183.0×10^4	16.1
	0.8	6	48.0×10^4	14.3×10^4	9.4
		10	53.8×10^4	36.5×10^4	9.7
		30	372.0×10^4	308.0×10^4	18.5

表 2・4

複合板			実験による単位巾最大モーメント, kg-mm/mm	計算による単位巾最大モーメント, kg-mm/mm	実験値による等価 Al 単板厚, mm	計算式による等価 Al 単板厚, mm
面材質	f, mm	c, mm				
AO-H	0.3	6	15.6	41.6	2.1	3.4
		10	24.7	68.0	2.6	4.3
		30	37.7	190.8	3.2	8.2
	0.5	6	25.3	66.4	2.7	4.6
		10	28.6	107.0	2.9	5.6
		30	67.0	309.0	4.4	9.7
	0.8	6	38.3	109.0	3.4	5.7
		10	39.6	173.0	3.5	7.2
		30	71.4	493.0	4.6	12.2

で与えられる。これによって各複合板の τ を求め一方フラットワイズせん断力試験より得た最大せん断応力度と比較すれば、表 2・5 に示すようにかなり大幅なバラツキはあるが、ほぼ一致していることがわかる。

表 2・5

複合板			曲げによって生じた せん断応力度, kg/mm ²	フラットワイズ せん断力試験値, kg/mm ²
面材質	f, mm	c, mm		
AO-H	0.3	6	0.019	0.037
		10	0.012	0.019
		30	0.010	—
	0.5	6	0.031	0.037
		10	0.021	0.019
		30	0.017	—
	0.8	6	0.044	0.037
		10	0.029	0.019
		30	0.019	—

また、フラットワイズせん断試験の破壊状態が芯材破壊であったことと、曲げ試験の結果が芯材破壊であったことからみてもアルミニアクリルフォーム複合板の曲げ強さは、アクリルフォームのせん断強さによって支配されるとみなされる。なお、この数値のバラツキは、一般発泡樹脂体と同じく材質的な不均一性を示すものと見てよかろう。

3. アルミ-ポリエチレン複合板

これは米国 Bell Telephone 研究所で開発されたもので、芯材にポリエチレンを用いた複合板である。この複合板の特徴はアルミニウムの特殊な表面処理により接着剤を使用することなく複合板を形成し、条件を適当に選ぶことにより曲げ、絞り、溶接、鋲接加工も可能であること等があげられる。また、ポリエチレンは芯材としての性能にすぐれているため複合板強度としては非常にすぐれた性能を示す。従って用途としてはタンク類、建築パネル、コンテナー等種々の建材や構造材料が考えられる。

3・1 供試体

面材 アルミニウム板 AO-1/2H

芯材 ポリエチレン

接着剤 不要

3・2 試験方法

- | | |
|-------------------|----------------|
| i. 板方向引張試験 | J I S Z 2201 |
| ii. フラットワイズ引張試験 | ASTM; C297-55 |
| iii. フラットワイズせん断試験 | ASTM; C273-53 |
| iv. 平面曲げ試験 | ASTM; C393-57T |

3・3 試験結果

- i. 板方向引張強さ

表 3・1

試片記号	複合板厚さ, mm	P/b, kg/mm ²
a	2.0	16.8
b	2.4	17.0
c	2.2	16.4
d	3.5	17.6
e	3.6	17.8
f	3.6	17.8
g	3.5	17.5
h	3.4	17.6

- ii. フラットワイズ引張強さ

表 3・2

試片記号	引張強さ, kg/mm ²	試片記号	引張強さ, kg/mm ²
a	1.15	e	0.83
b	0.98	f	0.79
c	0.96	g	0.94
d	0.81	h	0.82

(注) アルミとポリエチレンの接着はがれ

- iii. フラットワイズせん断強さ

表 3・3

試片記号	せん断強さ, kg/mm ²	試片記号	せん断強さ, kg/mm ²
a	0.58	e	0.70
b	0.68	f	0.68
c	—	g	0.69
d	0.67	h	—

(注) アルミとポリエチレンの接着はがれ

iv. 平面曲げ強さ

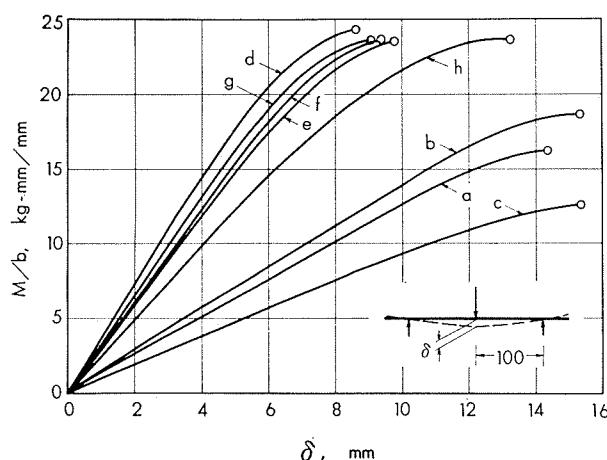


図 3-1

3-4 計算式の検討

前項と同じく、実験値と計算値を比較し、計算式の信頼性を検討する。

i. 板方向引張強さ

$$P = (1 + E_c/E_f \cdot A_c/A_f) P_f$$

$E_c/E_f \neq 0$ なるゆえ $P \approx P_f$

$$\therefore P = \sigma_f A_f$$

⑨式に基き実験値と比較する。

表 3・4

試片記号	実験値引張強さ, kg/mm	計算値引張強さ, kg/mm
a	16.8	17.0
b	17.0	17.0
c	16.4	17.0
d	17.6	17.0
e	17.8	17.0
f	17.8	17.0
g	17.5	17.0
h	17.6	17.0

表 3-4 を見て明らかなように、芯材の介在によって利する所は全くないといふ⑨式にはほぼ一致する。

ii. 曲げ剛性

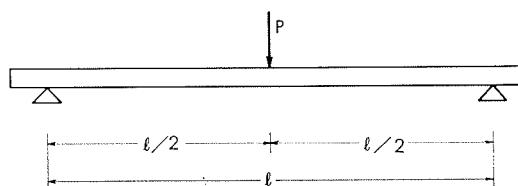


図 3-2

アルミニウムアクリルフォーム複合板と同様であるが図 3-2 のように 3 点曲げであるから

$$\delta_b = Pl^3/48D$$

$$\therefore D = Pl^3/48\delta(1 + 6f_c E_f / \lambda_f l^2 G_c) \quad ⑩'$$

表 3・5

複合板			実験値による単位巾曲げ剛性, kg-mm ² /mm	計算式による単位巾曲げ剛性, kg-mm ² /mm	実験値による等価 Al 单板厚, mm	計算式による等価 Al 单板厚, mm
試片記号	f, mm	c, mm				
a	0.5	1.4	5.2×10^3	7.5×10^3	2.1	2.2
b	0.5	1.5	6.5×10^3	8.3×10^3	2.2	2.3
c	0.5	1.0	4.3×10^3	4.7×10^3	1.9	1.9
d	0.5	2.6	1.8×10^4	2.0×10^4	3.1	3.1
e	0.5	2.6	1.7×10^4	2.0×10^4	3.1	3.1
f	0.5	2.5	1.7×10^4	1.8×10^4	3.1	3.0
g	0.5	2.6	1.8×10^4	2.0×10^4	3.1	3.1
h	0.5	2.3	1.5×10^4	1.6×10^4	2.9	2.9

表 3・6

複合板			実験による単位巾最大モーメント, kg-mm/mm	計算による単位巾最大モーメント, kg-mm/mm	実験値による等価 Al 单板厚, mm	計算式による等価 Al 单板厚, mm
試片記号	f, mm	c, mm				
a	0.5	1.4	16.0	16.2	1.8	1.8
b	0.5	1.5	17.0	17.0	1.8	1.8
c	0.5	1.0	12.5	12.8	1.6	1.7
d	0.5	2.6	24.8	26.3	2.1	2.1
e	0.5	2.6	24.6	26.3	2.1	2.1
f	0.5	2.5	24.6	25.5	2.1	2.1
g	0.5	2.6	24.6	26.3	2.1	2.1
h	0.5	2.3	24.5	23.8	2.1	2.0

他の計算式は前項と同じであり、(2)(3)(4)式を用いて表3・5に実験値と比較する。

計算値は実験値を若干上回っているが、これはポリエチレン厚がかなり大幅に異っているため最小厚さに左右され低い実験値がでたものと推定される。

iii. 曲げ強さ

前項と全く同様に(5)(6)(7)式を用いて表3・6に実験値と比較する。

実験値は計算値とほぼ一致しており、また(6)式によった計算値は図2・4(a)に示すように面材からの破壊した場合であり、これも実験破壊形態と一致する。

4. アルミ-ベニヤ複合板

アルミニウムを面材とし、ラワン合板（ベニヤ）を芯材として複合板を形成するもので、一般の発泡プラスチックを芯材とする複合板では、耐衝撃性が比較的劣る場合が多い。そこで従来面材として使用されるベニヤ板を芯材として耐衝撃性を向上させるのを目的に試作した。用途としては建材パネル、各種コンテナー等が考えられる。

4・1 供試体

面材 耐食アルミニウム合金1種 52S-1/2H

芯材 ラワン合板（ベニヤ）

接着剤 不詳

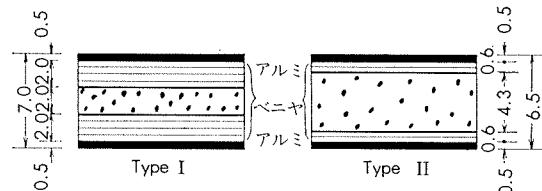


図 4.1

4・2 試験方法

- i. フラットワイヤ引張試験 ASTM; C297-55
- ii. フラットワイヤせん断試験 ASTM; C273-53
- iii. 平面曲げ試験 ASTM; C393-57T
- iv. 衝撃試験

4・3 試験結果

i. フラットワイヤ引張強さ

表 4・1

Type I		Type II	
引張強さ, kg/mm ²	平均値	引張強さ, kg/mm ²	平均値
0.136		0.113	
0.102		0.120	
0.109	0.120	0.108	
0.089		0.144	
0.130		0.141	
0.150		0.159	

ii. フラットワイヤせん断試験

表 4・2

Type I		Type II			
方向	せん断強さ, kg/mm ²	平均値	方向	せん断強さ, kg/mm ²	平均値
H	0.242 0.257	0.250	H	0.469 0.374 0.350	0.377
V	0.182 0.141 0.351	0.225	V	0.251 0.288 0.284	0.274

ここに方向V, H はベニヤ中心材の繊維に関して定めてあり、繊維方向に力を受ける場合をH、繊維に直角方向に力を受ける場合をVとする。

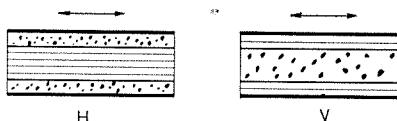


図 4.2

iii. 平面曲げ試験

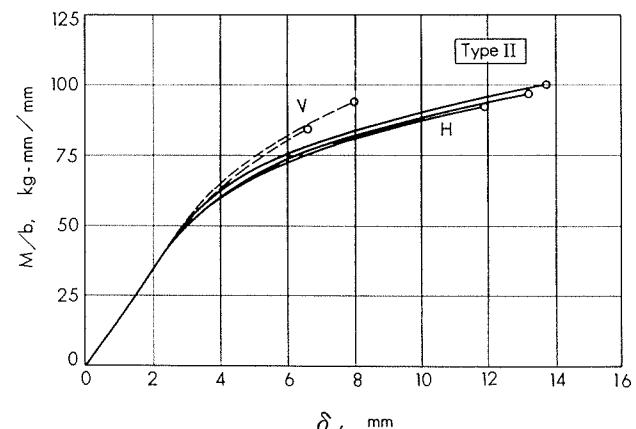
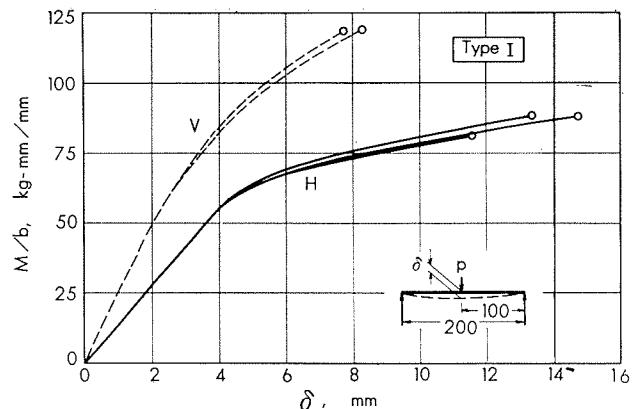


図 4.3

iv. 衝撃強さ

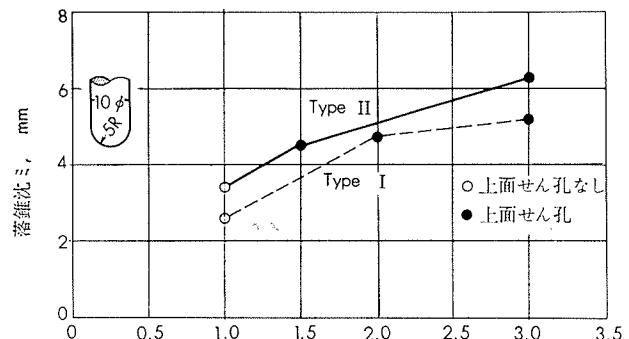


図 4.4

表 4 . 3

複合板		実験値による単位巾曲げ剛性,	計算式による単位巾曲げ剛性,	実験値による等価 Al 单板厚,	計算式による等価 Al 单板厚,
Type	方向	kg-mm ² /mm	kg-mm ² /mm	mm	mm
I	H	8.5×10^4	8.7×10^4	5.3	5.0
	V	11.3×10^4	8.7×10^4	5.8	5.0
II	H	7.4×10^4	7.4×10^4	5.0	4.8
	V	8.5×10^4	7.4×10^4	5.3	4.8

表 4 . 4

複合板		実験による単位巾最大モーメント,	計算による単位巾最大モーメント,	実験値による等価 Al 单板厚,	計算式による等価 Al 单板厚,
Type	方向	kg-mm/mm	kg-mm/mm	mm	mm
I	H	88.5	84.5	4.5	4.4
	V	122.9	84.5	5.3	4.4
II	H	97.9	78.0	4.7	4.2
	V	89.8	78.0	4.5	4.2

4.4 計算式の検討

i. 曲げ剛性

すでに前に述べた①'②③④式を用いて表 4・3 に実験値と比較する。

実験値は計算値を若干上回っているが、 G_c の測定にバラツキが多かったことと芯材がベニヤのため木材本来の不均一性によるものと思われる。

ii. 曲げ強さ

前項と同様⑥⑧⑦式を用いて表 4・4 に実験値と比較する。

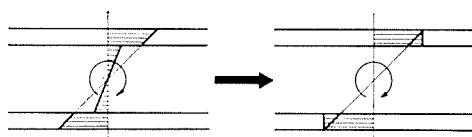


図 4.5

計算値は実験値を若干下回っているが、図 4・5 に示すように略算をとっているのが原因かと思われる。この裏づけはベニヤ板のヤング率がわかつていれば可能であるが、ここでは省略する。

5. むすび

引張強さ、曲げ剛性、曲げ強さに関し計算値と実験値の比較を前記 3 例につき検討した結果、ほぼ計算値と一致した。ここに示される実験計算式は、あくまでも近似式であり精算式ではないが、芯材の材質からくる不均一性、接着

条件の差異による強度のバラツキ等を示す複合板においては前記実用計算式を用いて設計するのが妥当であり、一方製作面においては均一性を持たせる管理について慎重を期すべきである。

〔実用計算式〕

引張強さ	$P = \sigma_f \cdot A_f$
曲げ剛性	$D = E_f / 12\lambda_f (h^3 - c^3)$
等価单板厚	$t = \sqrt[3]{h^3 - c^3}$
曲げ強さ	$M = \sigma_f \cdot f(f+c)$
等価单板厚	$t = \sqrt{6f(f+c)}$
せん断力検討	$\tau = Q/(f+c)$

〔記号の説明〕

表 5.1

記号	説明	記号	説明
h	複合板厚さ	D	等価剛性
f	面材厚さ	σ_f	面材の引張強さ
c	芯材厚さ	A_f	面材の断面積
λ_f	$1 - \nu_f^2$	A_c	芯材の断面積
E_f	面材のヤング率	P_f	面材への分担力
G_c	芯材の横弾性係数		

文 献

- 1) K. H. Pohl et al : Modern Plastics, March (1964), 119
- 2) 牧野正巳：建築用複合板の理論と実際, (1964)

R 57

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 6 No. 3 JuLy 1965

溶接構造用アルミニウム合金
ZG43 の機械的性質について

竹内勝治
田中英司

住友軽金属工業株式会社

溶接構造用アルミニウム合金 ZG 43 の 機械的性質について

竹内 勝治* 田中 英司**

1. はじめに

構造用アルミニウム合金として使用されている代表的な材質は高力アルミニウム合金 1 種(2014), 2 種(2017), 4 種(2024) および 6 種(7075), 耐食アルミニウム合金 1 種(5052), 2 種(5056), 4 種(6061), 5 種(6063), 7 種(5083) および 9 種(5154) などであるが, これらを溶接構造に用いる場合は溶接強度その他の点においてかなりの制限を受ける。すなわち, 高力アルミニウム合金は溶接性と耐食性が劣り, 耐食アルミニウム合金は溶接部の強度が低い。後者において 7 種を例にあげると, 溶接部の引張強さは 30 kg/mm^2 程度となって母材の焼鉛状態の値と大差なく, また, T 6 処理した 4 種では T 4 処理した場合と同程度, もしくは, それより若干低い強度となる。¹⁾

したがって, 溶接部の強度が高く, かつ, 溶接性のすぐれた構造用アルミニウム合金の開発が要望されていたが, 最近, Al-Zn-Mg 系合金が実用化されるようになった。すなわち, AlZnMg1, AlZnMg3, ALCOAX7005, ALCAN74S, KAISER 7039 その他であり, いずれもその化学成分は Zn3~5%, Mg1~3%, Zn+Mg⁴⁾ 量は 5.5~7% の範囲にあって小量の Mn と Cr を含有する。本邦でも, JIS 規格に高力アルミニウム合金 7 種として ALCAN74S 合金に類似の材質のものが近い内に制定される予定である。

本資料は JIS 規格案と類似な化学成分をもつ溶接構造用アルミニウム合金 ZG43(ALCAN 74S 相当品)について機械的諸性質, すなわち, 引張性質, カタサ, セン断力, 衝撃値, 180°曲げ試験内側半径, 疲労強度, -196°C ないし 400°C における引張性質ならびに衝撃値, 低温における Tear test などを測定した結果をまとめたものであり, 実験は研究部で製作した 20mmφ 押出棒, 押出形材 (T および I 型), 4mm 压延板について行なった。

2. 機械的諸性質

実験結果は項目別にデータ・シートとして次頁以下に示す。これらの結果から, つぎのことがわかる。

- 1) 代表的機械的性質は第 1 表に示すようである。
- 2) 平滑材の回転曲げ疲労強度は高力アルミニウム合金 2 種の値と同程度, もしくは, やや低いようであり, 平面曲げ疲労強度 (ペーパ仕上) は耐食アルミニウム合金 7 種および高力アルミニウム合金 2 種とくらべて高い。⁵⁾
- 3) T 6 処理材の切欠疲労強度は耐食アルミニウム合金 7 種の場合とほとんど差がみられないが, 形状係数 1.9 に

おける疲労強度は低い。また, 形状係数 1.9 および 5.8 の場合における疲労破面は他の高力アルミニウム合金押出材で見出されているような Cup and cone fracture を呈した。⁷⁾

4) 長時間加熱後の T 6 処理材の高温引張強度は 100°C をこえると急激に低下し, T 4 処理材も類似な傾向をもつが, 100°C 付近で析出硬化現象をおこす。

5) 低温における引張強度は温度が低くなるにつれて向上し, 伸びは常温の値とあまり変わらない。しかし, T 6 処理材の衝撃値は低下した。

6) Tear test における T 4 処理材の最高荷重は温度が低くなるにつれて若干向上するが, T 6 処理材の場合は低下した。Tear が発生するのに要するエネルギー W_1 および Tear が伝播するのに要したエネルギー W_2 は温度の低下と共に減少し, とくに, W_2 の減少の割合は T 6 処理材が著しい。⁸⁾ また, 最近, ALCOA 7002, A-Z5G 合金も低温で同様の性質をもつと報告されているので, 本系合金の低温度における使用については充分な検討を必要としよう。

3. 結 び

溶接構造用アルミニウム合金 ZG43 の機械的諸性質を明らかにした。

本資料では, MIG および TIG 溶接した場合の溶接強度について述べなかったが, ZG 43 合金は, (1) 溶体化処理温度が低い, (2) 冷却速度に対する感受性が鈍い, (3) 常温時効性がある, などの諸性質をもつため, 「溶接時の熱影響によって母材が軟化しても, その後の常温時効によって母材の強度に近い値まで溶接部の強度が回復する」という特長をもつ。ZG 43 合金を建築, 橋梁, 船舶, 車輛などの用途にお薦めするしだいであるが, 低温における使用については充分な検討が必要であろう。

文 献

- 1) 例えば, Modern Metals, 17-3 (1961-3), 32
- 2) J. Taylor: Metal Progress, 84-5 (1963-11), 74
- 3) Materials in Design Engg., 59-2 (1964-2), 89
- 4) 小林: 日金会報, 3-10 (1964-10), 540
- 5) 竹内, 田中: 本誌, 2-4 (1961-10), 78
- 6) 機誌: 60-460 (1957-5), 551
- 7) 例えば, 深井, 竹内: 機誌, 61-479 (1958-12), 1467
D. Mori: Alluminio, 29-6 (1960-6), 283
- 8) Light Metal Age, 23-1~2 (1965-2), 14
- 9) P. Vachet: Revue de L'Aluminium, 41-326 (1964-12), 1283

* 研究部 工学博士

** 研究部

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 1)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (1)

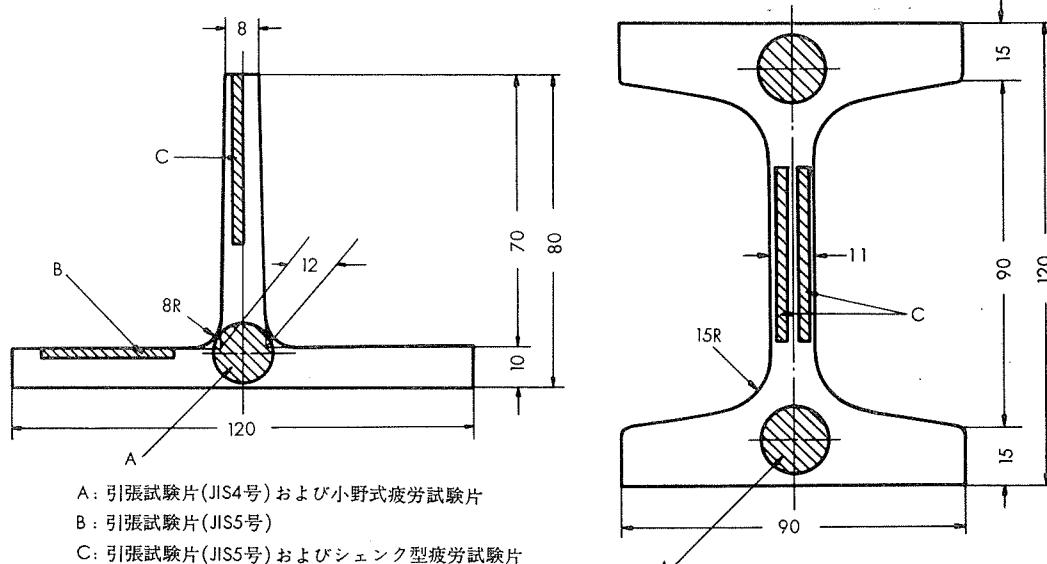
1) 引張性質, カタサ, セン断力, 衝撃値, 曲げ試験内側半径

第 1 表 代表的な機械的性質

質別	引張性質				ブリネル カタサ, 10/500/30	シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg-m/cm ²	疲労強度(10 ⁷ 回), kg/mm ²		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	弾性率, kg/mm ²			回転曲げ (小野式)	平面曲げ(シェンク型)	圧延のまま
T 4	29	41	17	7100	94	5.8	14	10.7	13.8
T 6	38	43	15		118	5.2	15	10.7	14

第 2 表 供試材の化学成分

試材	化 学 成 分, %								
	Zn	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Ti	Al
JIS 規格案(昭和40年5月現在)	3.5~5.0	1.0~2.5	0.20~0.9	<0.25	<0.30	<0.40	<0.35	<0.20	残
ALCAN 社規格(ALCAN 74S)	4.0~4.6	1.4~2.0	0.2~0.4	<0.10	<0.25	<0.40	—	—	残
当社標準	4.3	1.7	0.3	—	—	—	—	—	残
20mm ^φ 押出棒	試材 A	4.27	1.63	0.31	0.02	0.12	0.30	<0.01	—
	試材 B	4.55	1.88	0.32	0.01	0.04	0.09	<0.01	0.02
T型押出形材		4.05	1.62	0.32	0.02	0.10	0.22	<0.01	0.01
I型押出形材		4.10	1.55	0.30	痕跡	0.10	0.23	痕跡	—
4 mm 圧延板	T 4 处理材	4.33	1.85	0.30	0.05	0.04	0.11	<0.01	0.01
	T 6 处理材	4.46	1.86	0.31	0.05	0.04	0.12	<0.01	0.01



第1図 押出形材の寸法および試験片採取位置

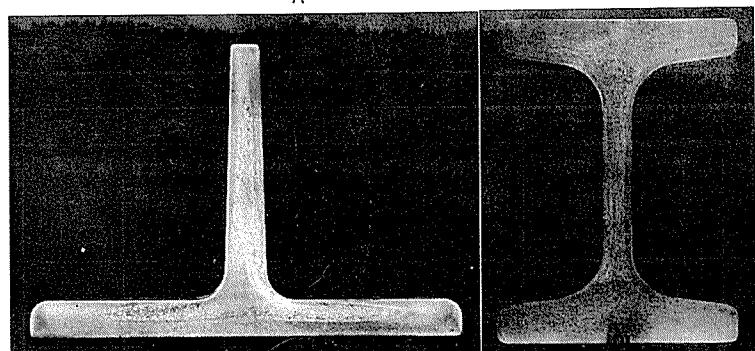


写真1 押出形材の肉眼組織

(昭和40年7月)

住友軽金属工業株式会社

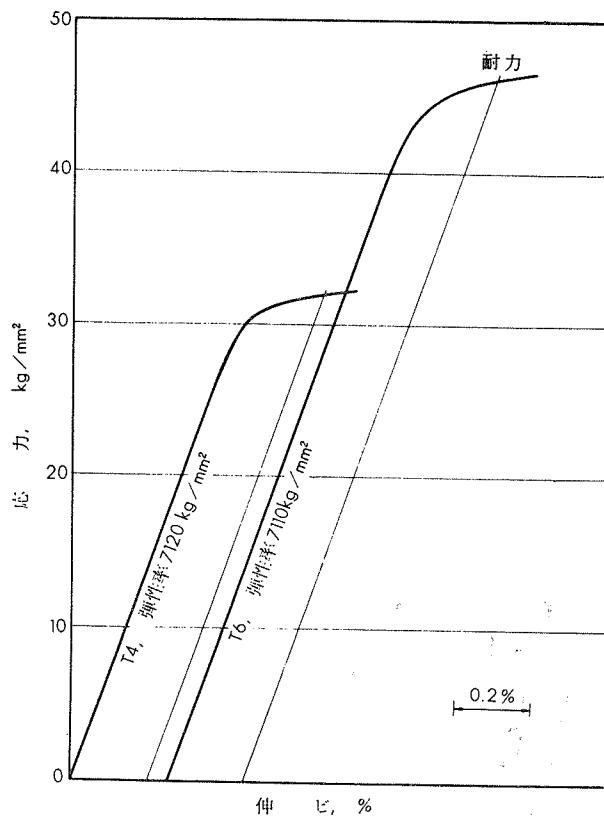
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 2)

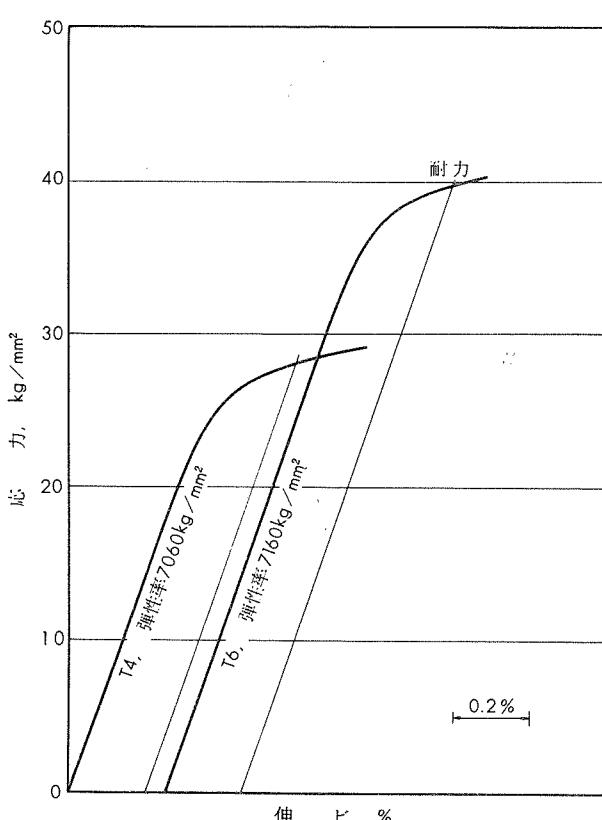
アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (2)

第 3 表 引 張 性 質

試 材		質 別	熱 处 理	引 張 性 質				
				耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸 ピ, %	絞 %
20mmφ押出棒	試 材 A	T 4	465°C×1hr 水冷後30日間時効	32.0	46.1	52.4	13	16
		T 6	465°C×1hr 水冷, 14日間時効後 120°C×48hr 空冷	46.2	49.3	63.1	14	35
	試 材 B	T 4	465°C×1hr 水冷後30日間時効	28.4	40.9	51.3	17	27
		T 6	465°C×1hr 水冷, 14日間時効後 120°C×48hr 空冷	44.2	47.5	60.1	15	32
T型押出形材	採取位置 A	T 6	465°C×1hr 水冷, 7日間時効後 120°C×48hr 空冷	33.5	40.6	53.4	14	20
	採取位置 B			34.5	41.5	—	17	—
	採取位置 C			37.5	42.4	—	13	—
I型押出形材	採取位置 A	T 6	465°C×1hr 水冷, 7日間時効後 120°C×48hr 空冷	34.9	39.8	—	17	—
	採取位置 B		36.2	41.7	—	12	—	
4 mm圧延板	圧延方向に平行	T 4	465°C×1hr 水冷後30日間時効	27.8	38.7	—	20	—
	圧延方向に直角		26.5	38.5	—	19	—	
	圧延方向に平行	T 6	465°C×1hr 水冷, 7日間時効後 120°C×24hr 空冷	39.5	44.0	—	16	—
	圧延方向に直角		38.9	44.0	—	15	—	



第2図 20mmφ 押出棒（試材A）の応力 - 伸び線図



第3図 4 mm圧延板の応力 - 伸び線図（圧延方向に平行）

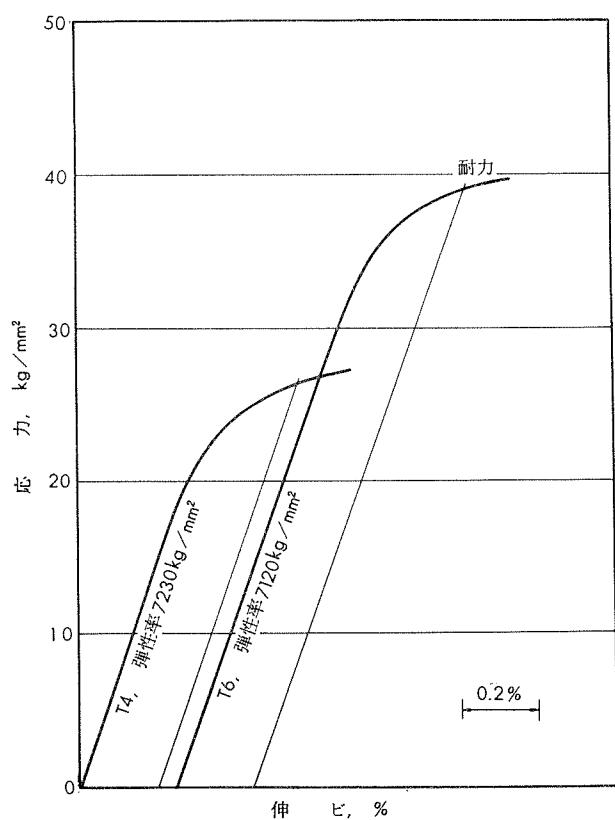
(昭和40年7月)

住友軽金属工業株式会社

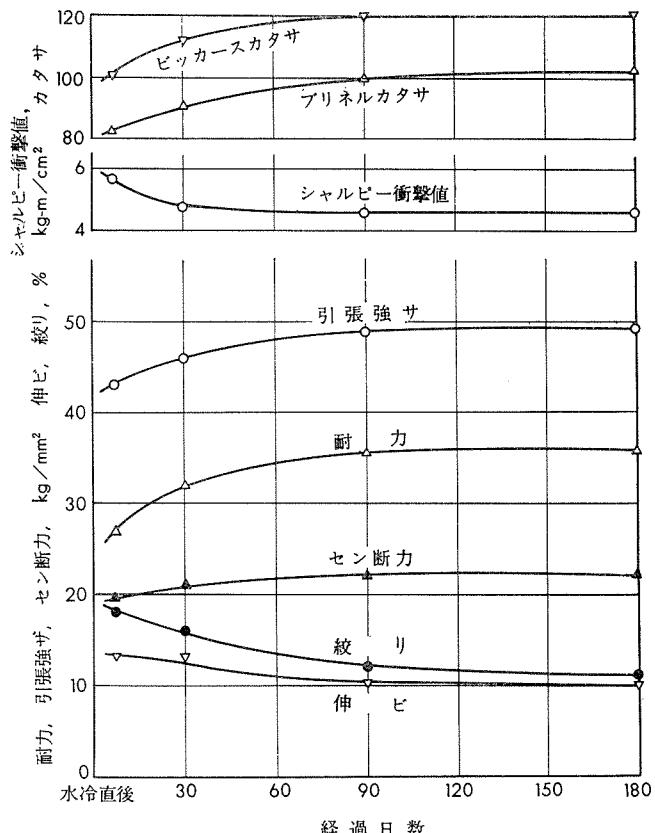
研究部 竹内勝治
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 3)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (3)



第4図 4mm圧延板の応力-伸び線図(圧延方向に直角)



第5図 20mmφ押出棒(試材A) T4処理後の経過日数と機械的性質の関係

第4表 カタサ, セン断力, 衝撃値および180°曲げ試験内側半径

試 材	質 別	カ タ サ			セ ン 断 力 (13mmφ), kg/mm ²	シャ ル ビ ー 衝 撃 値 (JIS 3号) kg-m/cm ²	180°曲 げ試 験内側半径
		ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール			
20mmφ 押出棒	試材 A	T 4	92	112	57	21.0	4.8
		T 6	116	144	77	24.7	3.5
	試材 B	T 4	88	103	50	—	6.8
		T 6	116	137	74	—	7.5
T型押出形材	採取位置 A	T 6	—	—	—	6.1	—
I型押出形材	採取位置 A	T 6	—	—	—	4.8	—
	採取位置 C	T 6	—	—	—	4.3	—
4 mm 圧延板		T 4	102	112	62	—	厚さの 1.5倍
		T 6	123	137	76	—	厚さの 2.5倍

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 4)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (4)

2) 疲 労 強 度

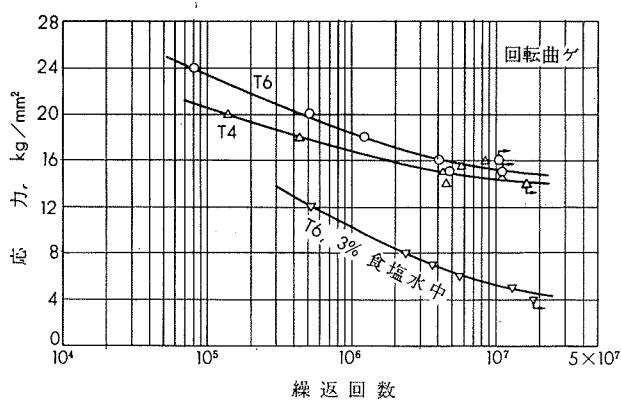
第 5 表 疲 労 強 度

区分	試材	質別	試験片 ¹⁾	疲労強度 ²⁾ , kg/mm ²			疲労比 ³⁾ (10 ⁷ 回)	
				10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回		
回転曲げ (小野式) (1700rpm)	20mmφ押出棒 (試材A)	T 4	10mmφ, ベーバ仕上	20.6	16.8	14.4	0.31	
		T 6	10mmφ, ベーバ仕上	23.4	18.4	15.2	0.31	
		T 6	同上, 3%食塩水中(150~250cc/min)	— (—)	10.3 (44.1)	5.3 (60.5)	0.11	
	T型押出形材	T 6	10mmφ, ベーバ仕上	21.0	17.0	13.8	0.34	
		T 6	10mmφ, ベーバ仕上	23.7	19.5	15.7	0.39	
平面曲げ (シェンク型) (3500cpm)	4 mm圧延板	T 6	押出方向に平行, 厚さ3mm, ベーバ仕上	21.5	14.9	13.2	0.31	
			押出方向に平行, 厚さ3mm, ベーバ仕上	—	16.0	13.3	—	
		T 4	圧延方向に平行	20.7	16.8	14.0	0.36	
			圧延のまま	18.9 (8.6)	12.9 (23.2)	10.1 (27.9)	0.26	
		T 6	圧延方向に直角	22.0	17.0	13.5	0.35	
			圧延のまま	21.0 (4.5)	15.5 (8.8)	11.3 (16.3)	0.29	
		T 6	圧延方向に平行	ペーバ仕上	—	17.7	0.35	
			圧延のまま	— (—)	13.6 (23.1)	10.3 (32.2)	0.23	
		T 6	圧延方向に直角	ペーバ仕上	25.6	17.6	14.2	0.32
			圧延のまま	26.7 (-4.3)	14.2 (19.8)	11.1 (21.8)	0.25	

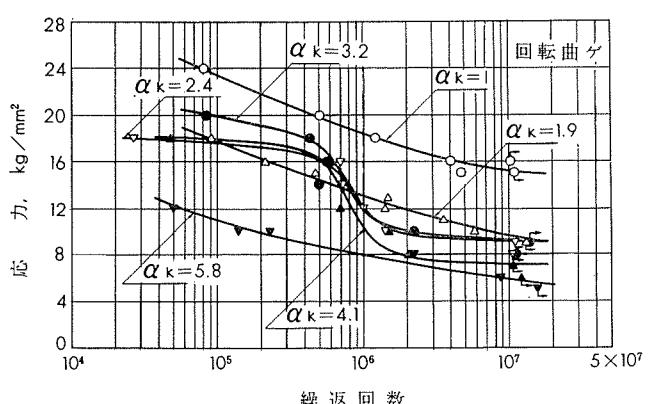
1) ベーバ仕上は理研カーボランダム研磨紙 #400仕上。

2) () 内の数値は、大気中の値、または、ベーバ仕上の値と比べた場合の減少率をそれぞれ示す。

3) 疲労比=疲労強度/引張強度



第6図 20mmφ押出棒(試材A)のS-N曲線



第7図 20mmφ 押出棒(試材A, T 6処理材)のS-N曲線

(昭和40年7月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

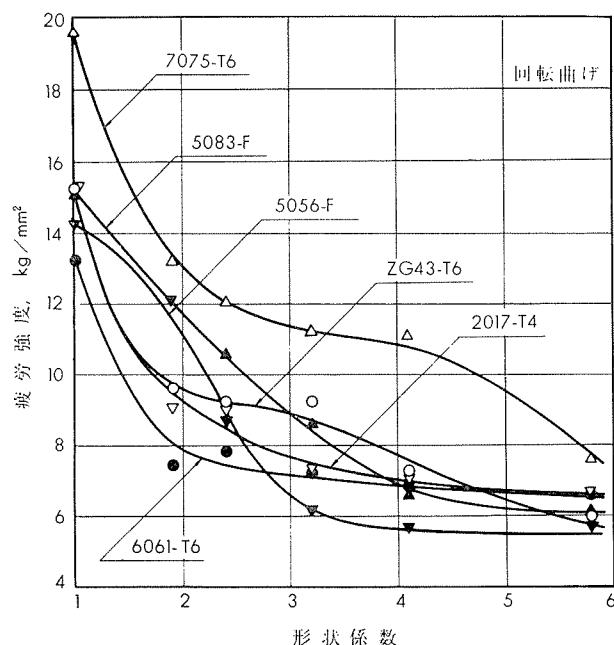
TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 5)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (5)

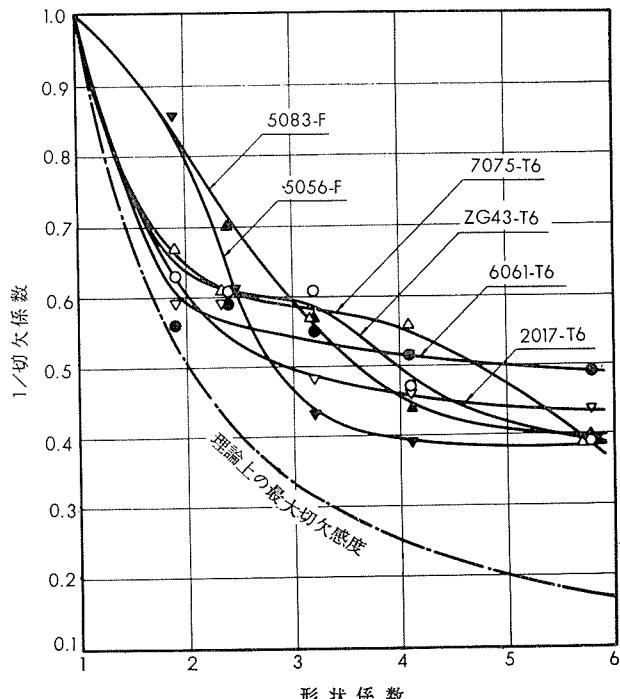
第 6 表 20mm ϕ 押出棒 (試材A, T6 処理材) の切欠疲労強度¹⁾および切欠係数

切欠底の丸み, ρ , mm	形状係数, α_k	疲労強度, kg/mm ²			切欠係数, β_k		
		10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
(∞)	(1)	(23.4)	(18.4)	(15.2)	(1)	(1)	(1)
1	1.9	17.7	13.1	9.6	1.32	1.40	1.58
0.5	2.4	17.6	12.2	9.2	1.33	1.51	1.65
0.25	3.2	19.9	11.9	9.2	1.18	1.55	1.65
0.125	4.1	17.9	10.8	7.2	1.31	1.79	2.11
0.06	5.8	10.9	8.0	5.9	2.15	2.30	2.58

1) D=12mm ϕ , d=10mm ϕ , t=1mm, $\rho=1$ mm は半円形切欠, 他は 60°-V 型切欠。

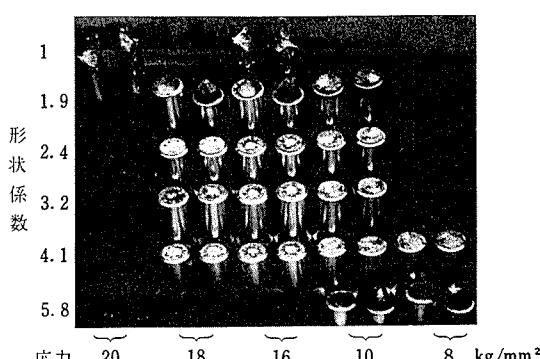


第 8 図 切欠疲労強度の比較 (10⁷回)



第 9 図 切欠感度の比較 (10⁷回)

写真 2 疲労試験片 (試材A, T6 処理材) の破面



TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 6)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (6)

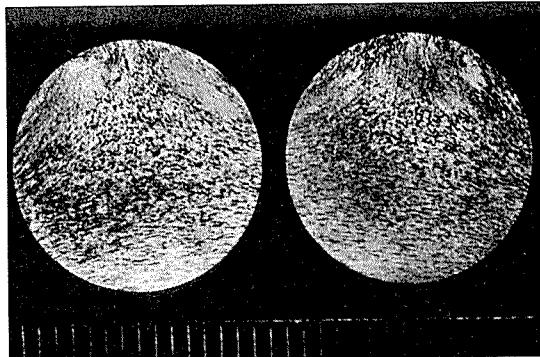


写真3 T型押出形材疲労試験片（採取位置A）の肉眼組織

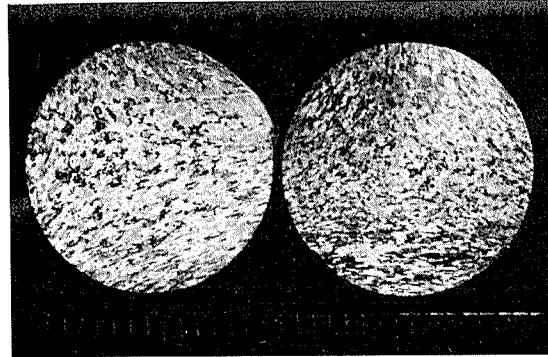
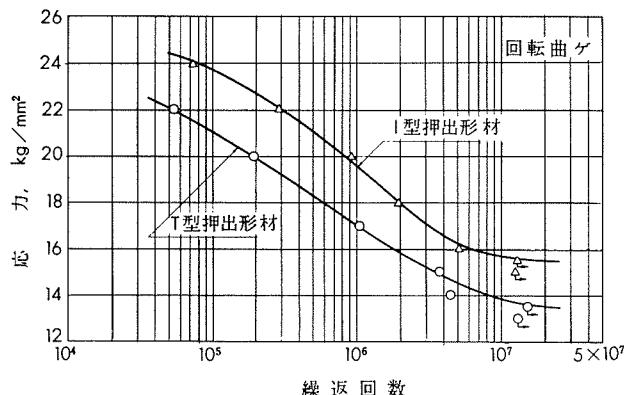
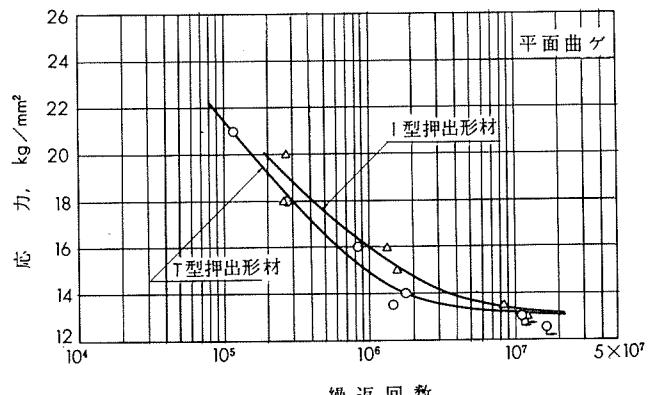


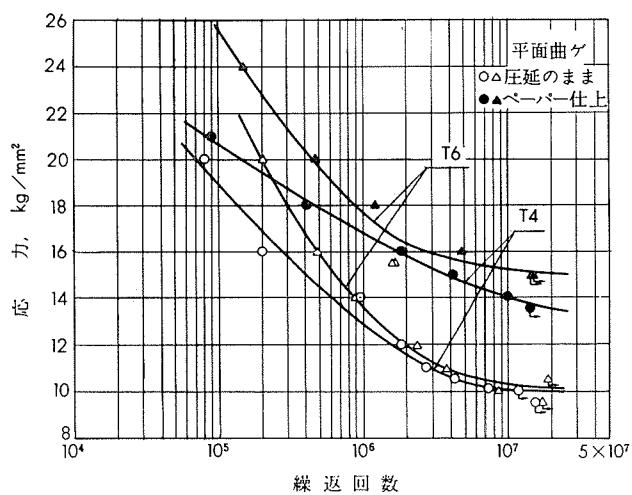
写真4 I型押出形材疲労試験片（採取位置A）の肉眼組織



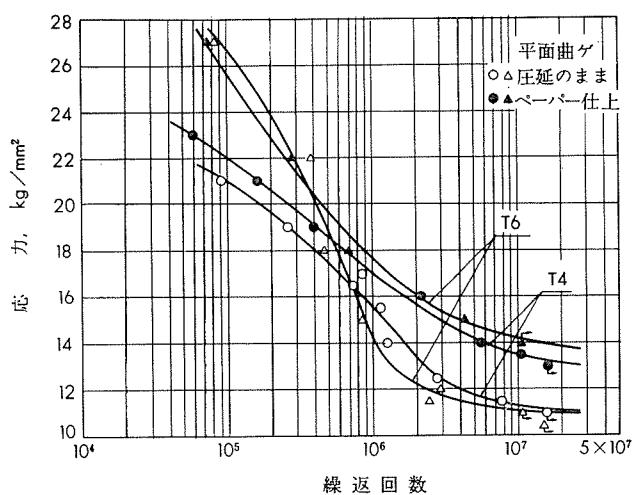
第10図 押出形材から採取した試験片（採取位置A）のS-N曲線



第11図 押出形材から採取した試験片（採取位置C）のS-N曲線



第12図 4mm圧延板のS-N曲線（圧延方向に平行）



第13図 4mm圧延板のS-N曲線（圧延方向に直角）

(昭和40年7月)



住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (6-3.7)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (7)

3) 高温、低温における引張性質と衝撃値

第 7 表 20mm ϕ 押出棒 (試材 B) の高温引張性質

質別	試験 温度, °C	1 hr 保 持			1 0 0 hr 保 持			5 0 0 hr 保 持			1 0 0 0 hr 保 持		
		耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %									
T 4	100	22.7	32.6	17	38.3	43.5	17	45.7	47.5	16	—	—	—
	150	26.7	30.1	27	30.1	31.1	24	23.4	25.1	23	—	—	—
	200	20.0	21.1	30	13.0	14.2	46	10.3	12.4	46	—	—	—
	250	11.5	12.1	44	7.5	8.5	70	6.8	7.8	63	—	—	—
	300	6.2	6.9	84	5.7	6.6	84	5.1	6.0	94	—	—	—
	350	4.5	5.2	111	3.8	4.6	115	3.8	4.6	113	—	—	—
T 6	100	40.2	42.4	17	43.5	45.6	16	43.4	45.1	18	44.6	45.7	18
	150	36.4	37.7	20	32.0	32.8	24	23.5	24.7	25	22.1	23.6	28
	200	19.8	20.5	34	13.3	14.6	42	10.2	12.3	45	9.4	11.3	53
	250	12.5	12.8	42	7.6	8.7	74	6.7	7.9	72	6.5	7.6	74
	300	6.3	7.1	88	5.7	6.4	70	5.6	6.4	98	5.4	6.3	101
	350	3.7	4.6	132	4.3	4.7	106	3.9	4.6	104	3.6	4.4	121

1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

第 8 表 20mm ϕ 押出棒 (試材 B) の高温衝撃値¹⁾

試験温度, °C	シヤルピー 衝撃 値, kg-m/cm ²						
	T 4 処理材			T 6 処理材			
	1 hr 保 持	100hr 保 持	500 hr 保 持	1 hr 保 持	100 hr 保 持	500 hr 保 持	1000hr 保 持
100	10.2	5.3	4.4	7.4	7.3	7.1	6.2
150	11.4	10.1	13.1	8.2	9.6	12.0	12.3
200	13.0	(15.8)	(14.5)	11.7	(15.6)	(14.6)	(14.2)
250	(15.1)	(13.5)	(12.1)	(15.6)	(13.1)	(12.2)	(12.3)
300	(12.8)	(12.4)	(11.7)	(12.7)	(12.1)	(12.8)	(12.0)
350	—	(12.3)	—	(12.2)	(12.0)	(11.8)	(11.6)

1) 試験片は JIS 3号試験片。

2) () 内は破断せざ。

第 9 表 20mm ϕ 押出棒 (試材 B) の低温における機械的性質

試験温度, °C	T 4 処理材				T 6 処理材			
	耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	シャルピー 衝撃 値 (JIS 3号), kg-m/cm ²	耐 力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸 び, %	シャルピー 衝撃 値 (JIS 3号), kg-m/cm ²
(常温)	(29.9)	(41.4)	(14)	(6.8)	(45.9)	(48.6)	(14)	(7.5)
-75	29.8	44.4	16	7.9	49.2	52.3	10	6.8
-196	36.2	56.1	12	6.7	61.7	67.1	12	5.4

1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(昭和40年7月)

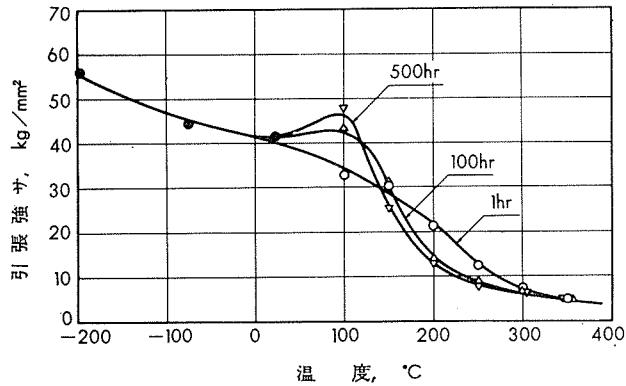
住友軽金属工業株式会社

研究部
田中英司

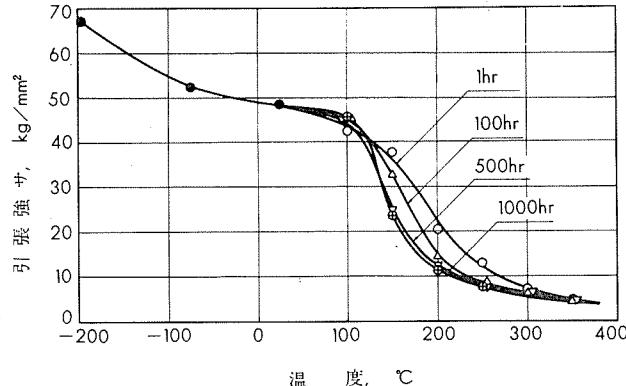
竹内勝治

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 8)

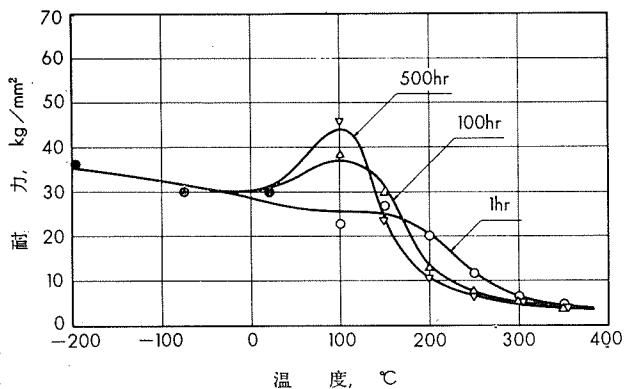
アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (8)



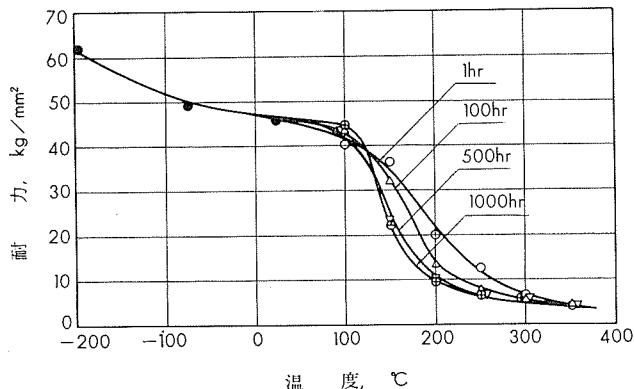
第14図 20mmφ押出棒（試材B, T4処理材）の温度と引張強サの関係



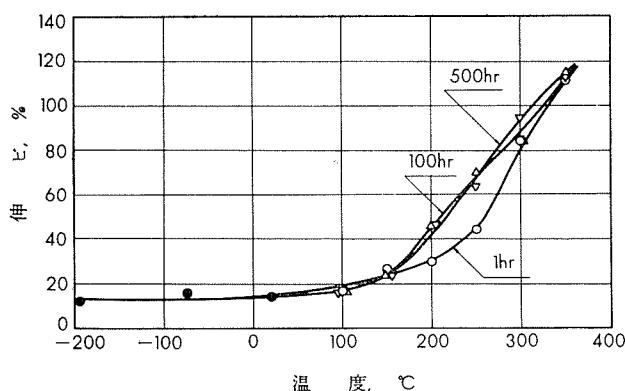
第17図 20mmφ押出棒（試材B, T6処理材）の温度と引張強サの関係



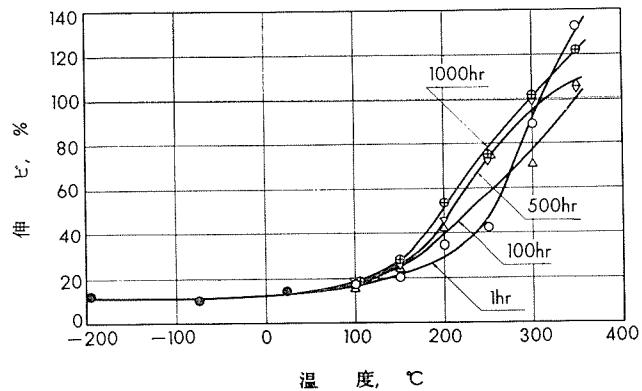
第15図 20mmφ押出棒（試材B, T4処理材）の温度と耐力の関係



第18図 20mmφ押出棒（試材B, T6処理材）の温度と耐力の関係



第16図 20mmφ押出棒（試材B, T4処理材）の温度と伸びの関係



第19図 20mmφ押出棒（試材B, T6処理材）の温度と伸びの関係

(昭和40年7月)

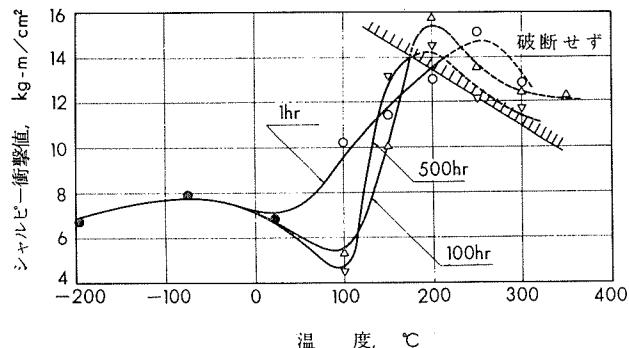


住友軽金属工業株式会社

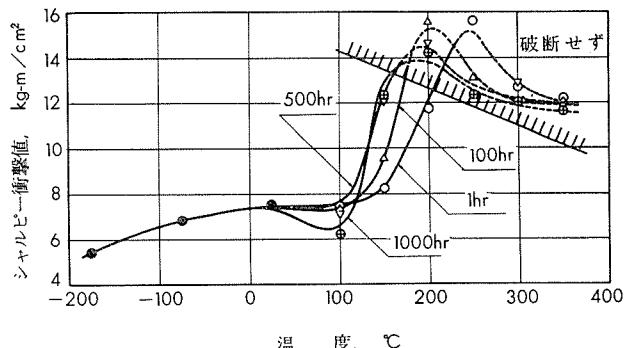
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 9)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (9)



第20図 20mmφ 押出棒（試材B, T 4処理材）の温度と衝撃値の関係



第21図 20mmφ 押出棒（試材B, T 6処理材）の温度と衝撃値の関係

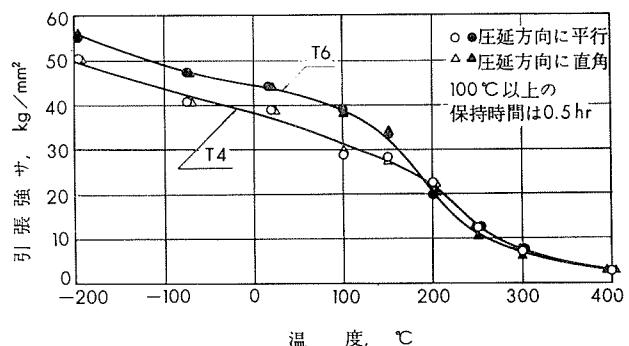
第10表 4 mm 壓延板の低温および高温における引張性質¹⁾

質別	試験温度, °C	引張性質		
		耐力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸% ビ
T 4	-196 ²⁾	33.7	50.7	25
	-75 ²⁾	28.5	40.6	23
	常温	26.6	38.8	22
	100 ³⁾	21.8	29.6	30
	150 ³⁾	22.9	27.2	32
	200 ³⁾	20.3	22.3	30
	250 ³⁾	11.6	12.4	39
	300 ³⁾	7.1	8.1	83
	400 ³⁾	2.5	3.1	108
T 6	-196 ²⁾	46.9	55.7	18
	-75 ²⁾	43.0	47.2	20
	常温	38.3	44.1	18
	100 ³⁾	34.0	38.1	22
	150 ³⁾	30.4	33.9	23
	200 ³⁾	18.9	20.4	33
	250 ³⁾	10.0	10.7	40
	300 ³⁾	5.8	6.7	102
	400 ³⁾	2.5	3.1	115

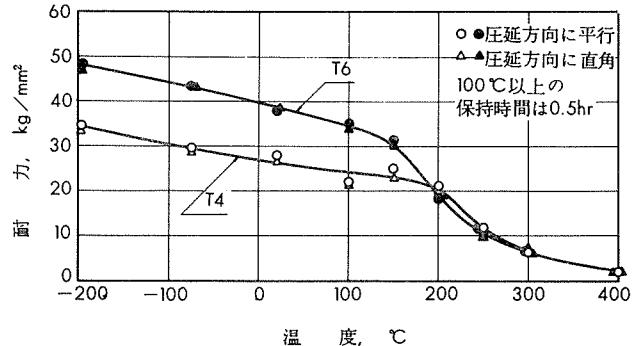
1) 壓延方向に直角に採取。平行部の幅 12.7mm, 標点距離 25mm。

2) 10 min 保持。

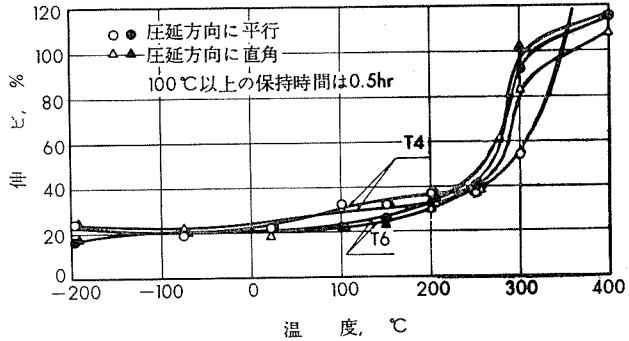
3) 30 min 保持。



第22図 4 mm 壓延板の温度と引張強さの関係



第23図 4 mm 壓延板の温度と耐力の関係



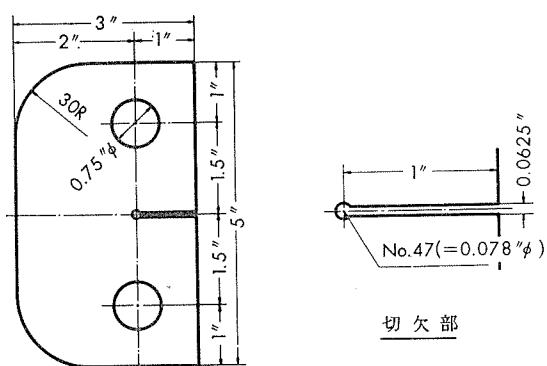
第24図 4 mm 壓延板の温度と伸びの関係



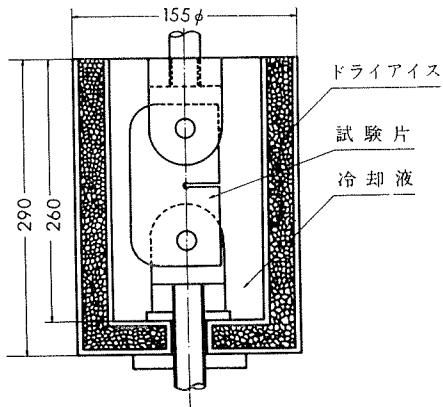
TECHNICAL DATA SHEET (6-3.10)

アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (10)

4) Tear test (4mm 压延板)



第25図 Tear test 試験片の形状



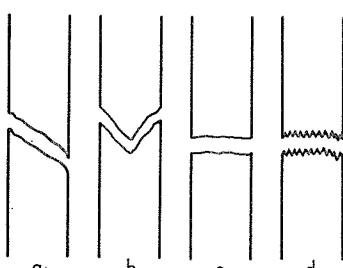
第26図 試験装置

第 11 表 Tear test の結果

質別	試験温度, °C	負荷方向	最高荷重, ton	W ₁ , ¹⁾ ton-mm		W ₂ , ²⁾ ton-mm		W ₁ +W ₂ , ton-mm		$\frac{W_2}{W_1+W_2}$ (補正值), %	破面形状 ³⁾
				測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值		
T 4	8	圧延方向	2.94	8.14	5.12	5.15	7.50	13.29	12.62	59.4	a
		直角方向	2.84	7.05	4.32	5.60	6.27	12.65	10.59	59.2	a, b
	-75	圧延方向	2.80	6.70	4.07	8.11	10.26	14.81	14.33	71.6	b
		直角方向	2.91	6.94	4.01	4.97	7.27	11.91	11.28	64.5	b, a
	-196	圧延方向	3.15	6.57	2.78	2.81	3.02	9.38	5.80	52.1	c, d
		直角方向	3.02	5.08	1.78	2.21	2.36	7.29	4.13	57.0	c, d
T 6	8	圧延方向	3.57	9.64	5.82	2.16	2.24	11.80	8.06	27.8	a
		直角方向	3.46	7.83	4.32	1.50	1.55	9.33	5.87	26.4	a
	-75	圧延方向	3.75	8.80	4.36	0	0	8.80	4.36	0	a
		直角方向	3.68	8.03	3.84	0	0	8.03	3.84	0	a
	-196	圧延方向	3.28	4.53	1.47	0	0	4.53	1.47	0	c, d
		直角方向	3.12	4.10	1.39	0	0	4.10	1.39	0	c, d

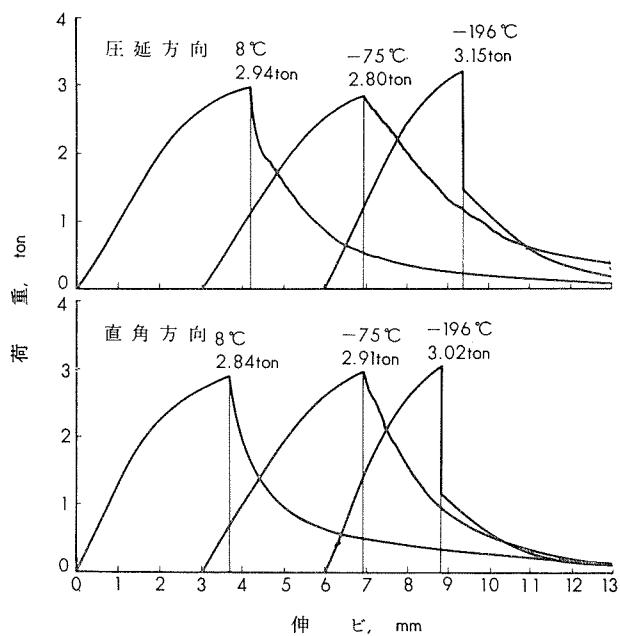
- 1) き裂が発生するまでに要するエネルギー。
- 2) き裂が伝播するのに要するエネルギー。
- 3) 第27図参照。
- 4) 試験方法の詳細は、本誌、5-2(昭39)、151参照。

第27図 破面の形状

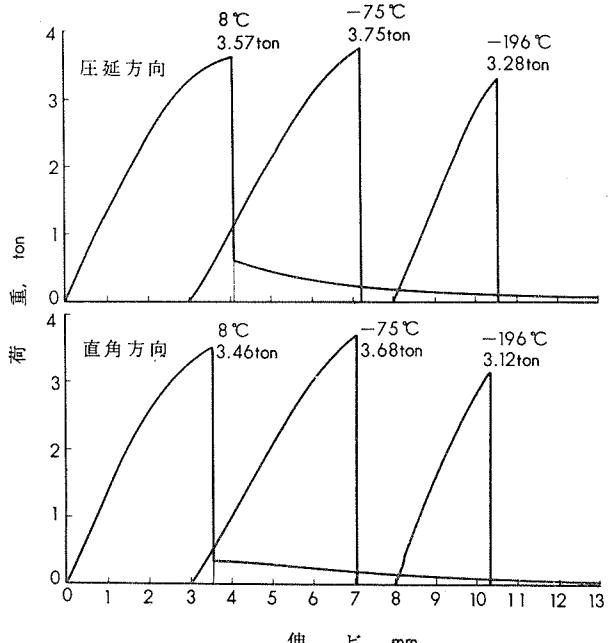


TECHNICAL DATA SHEET (6-3. 11)

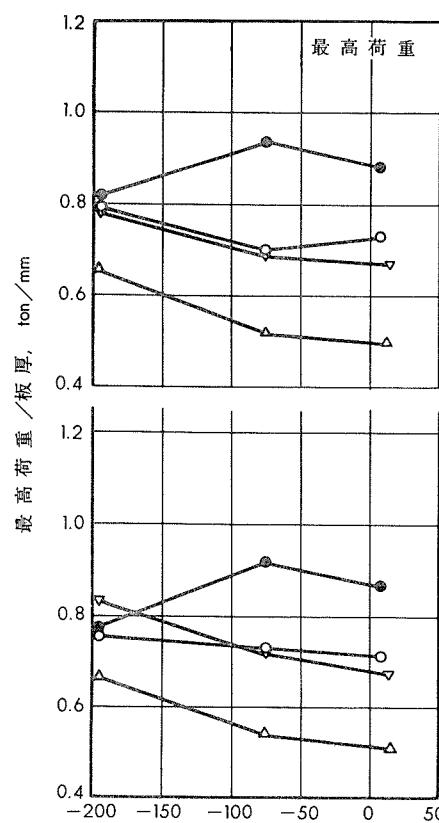
アルミニウム合金 ZG43 の機械的性質 (11)



第28図 4 mm 壓延板T 4処理材の Tear test における荷重-伸び線図



第29図 4 mm 壓延板T 6処理材の Tear test における荷重-伸び線図



第30図 Tear test の結果の比較

