

P

140

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

螢光X線による定量分析の研究（第5報）

黄銅中の主成分定量のためのマトリックス補正について

沢 田 敏 男
一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社

螢光X線による定量分析の研究(第5報)

黄銅中の主成分定量のためのマトリックス補正について

沢田敏男* 一柳昭成*

Investigation of Quantitative Analytical Method
with X-Ray Fluorescence (Rep.5)Correction Method of the Matrix Effect on the
Determination of Copper and Zinc in Brasses

by Toshio Sawada and Akinari Ichiryu

On the fluorescent X-ray analysis of the major alloying elements, a correction method of the matrix effect had been developed. This method was established under the following conditions: (1) The excitation effect was not arisen, or negligibly. (2) The effective wavelengths were not moved between each other samples, or negligibly. (3) A curve of the mass absorption coefficient of an element for wavelength on the log-log diagram was postulated to be linear and parallel to ones of another elements in the considered wavelength range, from the minimum wavelength of radiation X-ray to the measuring wavelength of fluorescent X-ray. So as to be capable of estimating the matrix effect, the temporary mass absorption coefficient, μ'' , was introduced. (refer to Fig.2)

This method was applied to the determination of copper and zinc in brasses. The corrected elements were iron, manganese, aluminium, silicon, tin and lead, and maximum correction value was 1.4% as copper. The results of X-ray analysis were good agreement with those of chemical analysis.

Standard deviations of X-ray analysis were obtained 0.19% at 50-75% of Cu, 0.52% at 75-100% of Cu, 0.07% at 0-25% of Zn and 0.20% at 25-50% of Zn, with 20kV as excitation voltage and about 16×10^4 as maximum total counts. In the result of comparing these actual standard deviation with calculated values by statistical counting errors, it was found that there was deviation owing to bad flatness on specimen at the sample more than 75% of copper.

1. 緒 言

黄銅の螢光X線分析としては Bareham¹⁾らが検討し、鉛、鉄等が共存した場合 $CuK\alpha$ のX線強度が低下するので、それに応じた検量線を作成することの必要性を指摘している。また、久野らは60/40~70/30黄銅について、少量成分による $CuK\alpha$ の強度変化を実測し、元素別の補正定数を求めている。一般に黄銅中の少量成分は数%に過ぎず、そのためにマトリックス補正用の標準試料を製作するのは面倒であり、すでに報告した銅ニッケル合金の主成分の定量と同様なマトリックス補正方法があれば便利である。銅ニッケル合金の場合は少量成分としてマンガン、鉄、コバルトのような測定X線に対して大きな2次吸収効果を示す元素を取扱ったが、黄銅中の少量成分には軽元素のアルミニウムがあり、また主成分の銅、亜鉛よりも原子番号の高いスズ、鉛を考えなければならない。すなわち、2次吸収効果のみでなく、1次吸収効果をも考慮しなけれ

ばならないところに銅ニッケル合金の場合と異った点がある。

1次と2次の吸収効果を補正するための手法としては、すでにその可能性について報告したところであり、二、三の仮定と理論式により計算式を導き、実測によってある定数を決定し、この定数と質量吸収係数とでマトリックスの補正を行うようにした。実用合金では含有率の平均値を使って、さらに簡便に計算できるようにした。⁴⁾

なお、スズ、鉛は当然励起効果が考えられるが、スズはX線の励起電圧を下げて励起効果を示さない条件で測定し、鉛の励起効果は無視して測定した。

2. マトリックスの補正方法

螢光X線強度と含有率の関係は毎報用いる式であるが、有効波長を明記する意味で詳しく記すこととした。

元素 a の螢光X線強度 I_a と含有率 W_a との関係は、励起効果のない場合は次式で示される。⁵⁾

$$I_a = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{edge}} \frac{K(\lambda) \cdot W_a}{\alpha \mu'(\lambda) + \beta \mu'(\lambda_f)} \cdot d\lambda \quad (1)$$

* 研究部

ここに $\mu'(\lambda)$: 照射X線の波長 λ に対する質量吸収係数
 $\mu'(\lambda_f)$: 螢光X線の波長 λ_f に対する質量吸収係数

α, β : 装置に関する定数

$K(\lambda)$: 照射X線の波長 λ の関数

λ_{min} : 照射X線の最短波長

λ_{edge} : 吸収端の波長

(1)式の積分は照射X線が連続X線の場合複雑であるから、積分に関する平均値の定理と同様にして

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{edge}} \frac{K(\lambda) \cdot W_a}{\alpha \mu'(\lambda) + \beta \mu'(\lambda_f)} d\lambda \equiv (\lambda_{edge} - \lambda_{min}) \cdot \frac{K(\lambda_e) \cdot W_a}{\alpha \mu'(\lambda_e) + \beta \mu'(\lambda_f)} \quad (2)$$

が成立するような λ_e を有効波長と名付ける。

式を簡単にするために $\mu'(\lambda_e) \equiv \mu'_e$, $\mu'(\lambda_f) \equiv \mu'_{f_s}$, $(\lambda_{edge} - \lambda_{min}) K(\lambda_e) \equiv K_e$ とすると、(1)式は(3)式になる。

$$I_a = \frac{K_e \cdot W_a}{\alpha \mu'_e + \beta \mu'_{f_s}} \quad (3)$$

試料 S と x について、測定条件が同じで同一螢光X線の強度を比較する場合、有効波長に変化がなければ

$$\frac{I_{as}}{I_{ax}} = \frac{\alpha \mu'_{ex} + \beta \mu'_{fx}}{\alpha \mu'_{es} + \beta \mu'_{fs}} \cdot \frac{W_{as}}{W_{ax}} \quad (4)$$

が成立する。この式で μ'_{fx} は計算が可能であるが、 μ'_e は λ_e が不明であるから計算ができない。したがって μ'_e をいかに求めるかが問題となる。

いま波長 λ と質量吸収係数 μ' の間には近似的に次式が成立するものとする。

$$\log \mu' = A \log \lambda + B(Z) \quad (5)$$

$B(Z)$ は元素の関数、 A は元素に関係なく定数とする。ただし、(5)式が成立するのは考慮している波長範囲に吸収端のないことが必要である。(5)式の近似式は前報でも用いたものであり、近似的に成立し得ることはすでに示した通りである。

(5)式より、元素 a, b のある波長 λ_f と λ_e での質量吸収係数間に次の関係が成立する。

$$\frac{\mu'_{fa}}{\mu'_{ea}} = \frac{\mu'_{fb}}{\mu'_{eb}} = C \quad (6)$$

ただし、 $C = A \log \lambda_f / \lambda_e$ で定数である。

黄銅中の主成分である銅、亜鉛を $CuK\alpha$, $ZnK\alpha$ の螢光X線で測定することにして、少量成分の鉄、マンガン、ケイ素、アルミニウム、鉛、スズを考えてみると、それぞれの吸収端と $CuK\alpha$, $ZnK\alpha$ の螢光X線の波長関係はFig.1になる。この場合(5)式の適用については $\lambda_{min} \sim \lambda_{CuK\alpha}$ または $\lambda_{min} \sim \lambda_{ZnK\alpha}$ を考慮すればよい。鉛、スズが CuK または ZnK に励起効果をもたらさないように照射X線の励起変化を15kV以下で測定すれば、上記の波長範囲に吸収端の存在する元素は銅と亜鉛のみである。

そこで銅、亜鉛についても(5)式が適用できるように K 吸収端よりも短波長の μ' と入る(5)式の関係を $CuK\alpha$, $ZnK\alpha$ の波長まで延長することにする。このようにして求めた仮

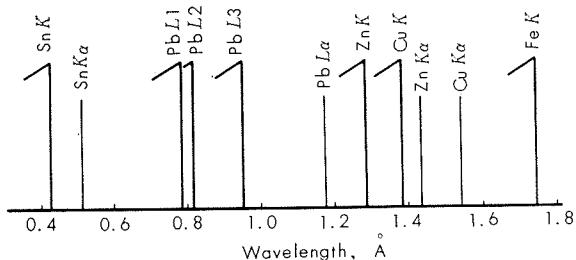


Fig. 1 Absorption edges and fluorescent 'X-rays of the elements in brasses.

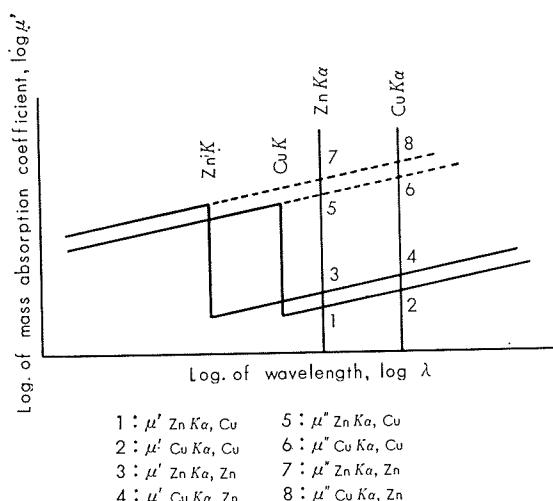


Fig. 2 Schematic diagram of temporary mass absorption Coefficients, μ'' , and wavelength.

の質量吸収係数を μ'' とし、上記の関係をFig.2に示した。

μ' と μ'' の間には

$$\frac{\mu''_{fi}}{\mu'_{fi}} = \xi \quad (7)$$

となり ξ は Jumping-Ratio にほぼ相当し、元素に関する定数である。したがって考慮している波長間に吸収端がある場合は(7)式の μ'' を用いることによって(6)式の関係が成立する。これらの関係をまとめると本報の条件では

$$\mu'_{ei} = \mu'_{fi} / C \quad (8)$$

ただし i は Fe, Mn, Al, Si, Pb, または Sn

$$\mu'_{ej} = \mu''_{ji} / C = \xi_j \mu'_{fi} / C \quad (9)$$

ただし j は Cu または Zn

(8)と(9)の関係を(4)式に代入する。この場合具体的に示すために $CuK\alpha$ の強度比を考え、試料 S を標準試料として銅-亜鉛の2元合金とする。さらに銅の含有率は同じ、すなわち $W_{CuS} = W_{CuX}$ の場合について(4)式を適用する。

$$\begin{aligned} I_{CuS} / I_{CuX} &= \{ \alpha (\mu'_{eCu} W_{CuX} + \mu'_{eZn} W_{ZnX} + \sum \mu'_{ei} W_{ix}) + \beta \\ &(\mu'_{CuK\alpha Cu} W_{CuX} + \mu'_{CuK\alpha Zn} W_{ZnX} + \sum \mu'_{CuK\alpha i} W_{ix}) \} / \{ \alpha \\ &(\mu'_{eCu} W_{CuS} + \mu'_{eZn} W_{ZnS}) + \beta (\mu'_{CuK\alpha Cu} W_{CuS} + \mu'_{CuK\alpha Zn} \\ &W_{ZnS}) \} \\ &= 1 + \sum \frac{(m \xi_{Zn} \mu'_{CuK\alpha Zn} + \mu'_{CuK\alpha Zn}) (W_{ZnX} - W_{ZnS})}{mE + F} + (1 \\ &+ m) \mu'_{CuK\alpha i} W_{ix} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{ただし } m = \frac{\alpha}{C\beta}$$

$$E = \xi_{\text{Cu}} \mu'_{\text{Cu}K\alpha} W_{\text{Cu}s} + \xi_{\text{Zn}} \mu'_{\text{Cu}K\alpha} W_{\text{Zn}s}$$

$$F = \mu'_{\text{Cu}K\alpha} W_{\text{Cu}s} + \mu'_{\text{Cu}K\alpha} W_{\text{Zn}s}$$

(10)式において計算が不可能な値は m である。したがってあらかじめ適当な試料によって m 値を決定しておけば、(10)式により元素 i による強度変化の補正が可能である。(10)式を次のように書き直す。

$$\frac{I_{as}}{I_{ax}} = 1 + \sum M(a, W_i) \quad (11)$$

この $M(a, W_i)$ を元素 a の螢光X線強度に及ぼす元素 i のマトリックスの補正項と呼ぶこととする。

以上で計算式を導いたわけであるが、ここに用いた条件および仮定をまとめて再記すると、

①励起効果は受けない範囲とする。

②有効波長 λ_e の変化しない成分範囲とする。

③ $\lambda_{min} \sim \lambda_f$ の間では μ' と λ の間には log-log で直線関係が成立し、元素によって勾配は変化しないものとする。ただし、銅と亜鉛の場合は Fig. 2 のように仮の質量吸収係数 μ'' を考え、 μ''/μ' は波長に関係なく、元素のみに関係する定数とする。

②の条件は黄銅の場合どのような成分範囲になるか詳細は不明であるが、銅一亜鉛2元合金の $ZnK\alpha$ の測定の場合では、亜鉛が 0~100% 範囲で、有効波長は 0.02 Å 变動するのみである。したがって他の元素が少量であれば有効波長は変化しないと考えて処理することにした。すなわち、 m の値は黄銅成分に関係なく一定とみなすこととした。しかし M の値は E, F の値が主成分の含有率によって変化するので、これについては考慮することにした。

①については、励起電圧を 15kV とすれば鉛の L 系列を励起することなく、満足できる測定条件であるが、本報ではすべて 20kV で測定し、鉛の励起効果は無視することにした。なおスズは 20kV では K 系列を励起しないので問題はない。

3. 検量線

銅一亜鉛の2元合金について、全範囲にわたる検量線を作成すると Fig. 3 になる。用いた装置は前報と同じで、測定条件は $CuK\alpha, ZnK\alpha$ の1次線を測定し、電圧は 20kV で行った。

Fig. 3 から銅、亜鉛ともに上に凸なる検量線となり、この定性的解釈はすでに報告したところであり、これに従えば理解することができる。すなわち、銅と亜鉛は原子番号が隣り合っており、亜鉛は励起効果を受けず、1次および2次吸収効果は銅と亜鉛では大差がないので、亜鉛の検量線はほぼ直線関係になる。しかし、厳密には1次および2次吸収効果とも銅より亜鉛の方が大きくて差があることから、上に凸なる検量線となるわけである。一方銅の検量線は亜鉛の場合と同様に考えられることのほか、 $ZnK\beta$ によ

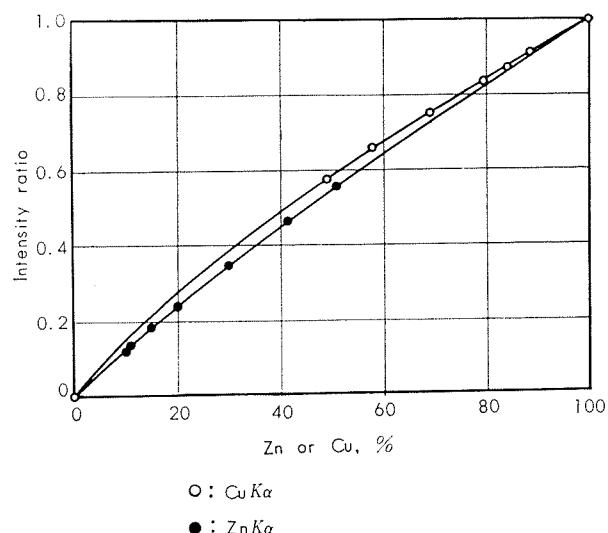


Fig. 3 Calibration curve for copper and zinc in plain binary copper-zinc alloy.

る励起効果を受けることがあり、上に凸なる検量線となる。（銅の場合の詳細については文献 5 の IIb 型を参照されたい。）

次に実用合金について、検量線との関係をみると Fig. 4 5, 6, 7 になる。ほとんど銅一亜鉛2元合金の標準試料による検量線上に乗るが、少量成分によるマトリックス効果を補正しないと正確な定量分析とはいえない。また、銅、亜鉛の検量線とも曲線であるから、銅 50~75%, 75% 以上、亜鉛は 25% 以下、25~50% と含有率によって分けて定量することにした。

なお、試料表面はペーパー (#400) で仕上げた。

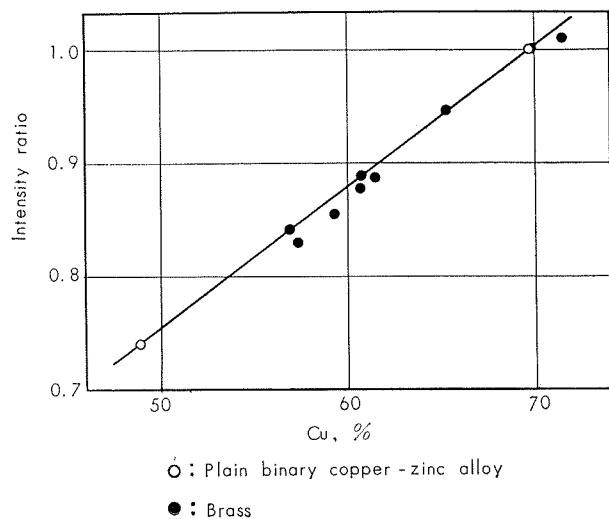


Fig. 4 Calibration curve for 50 - 75% of copper in brasses.

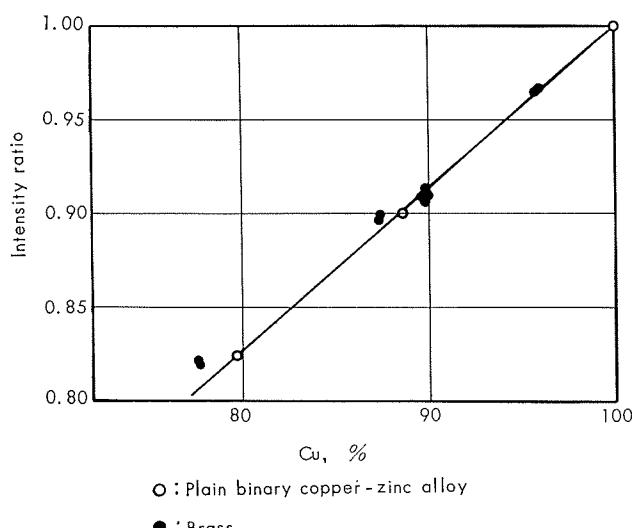


Fig. 5 Calibration curve for 75 - 100% of copper in brasses.

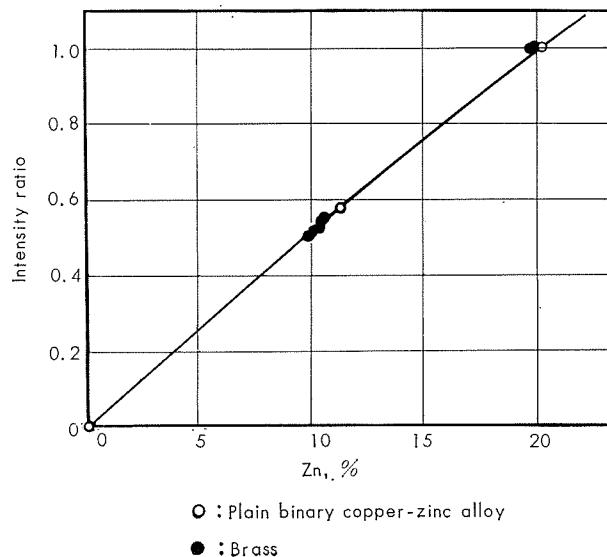


Fig. 6 Calibration curve for 0 - 25% of zinc in brasses.

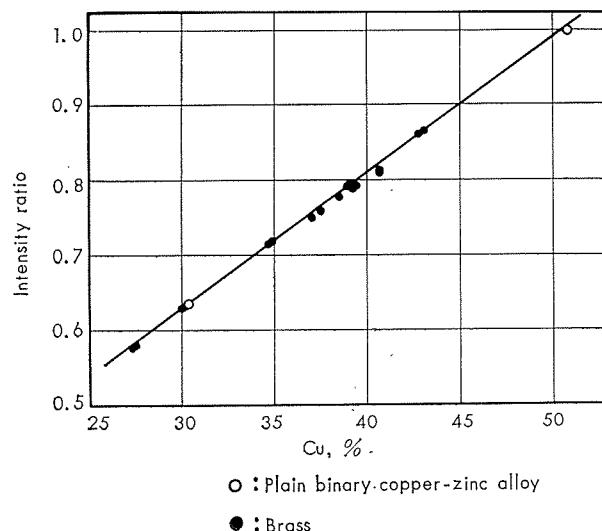


Fig. 7 Calibration curve for 25 - 50% zinc in brasses.

4. 銅 の 定 量

用いた材質は Table 1 に示したように A～Nまでの12種類で、そのうちNは黄銅ではなくアルミ青銅であるが、本報の方式で同様に定量できるのでつけ加えた。また、JとKにはヒ素が0.1%以下、Nにはカドミウムが0.1%以下共存しているが、マトリックス効果の補正には無視することにした。

測定条件は $\text{Cu}K\alpha$ の1次線を用い、電圧20kVで行った。バックグランドの測定には純亜鉛を使用した。(バックグランドに関しては5に詳記する。) また、3に述べたように主成分の含有率によって標準試料を使い分けたので、A～IとJ～Nを別々に定量した。

Table 1 Chemical composition of samples.

Sample	Chemical composition, %							
	Cu	Fe	Mn	Al	Si	Pb	Sn	Zn
A-1	57.15					0.04		42.78
A-2	56.94					0.04		43.00
B-1	57.36	0.47	0.90	0.55				40.70
B-2	57.36	0.50	0.93	0.50				40.69
C-1	59.35					2.08		38.52
C-2	58.70					1.93		39.32
D-1	60.74						0.76	38.44
D-2	59.95						0.71	39.28
E-1	60.76							39.14
E-2	61.02							38.92
F-1	61.50						1.05	37.50
F-2	61.79						1.11	37.05
G-1	65.12							34.85
G-2	65.26							34.70
H-1	69.85							30.13
H-2	69.86							30.12
I-1	71.41						1.14	27.44
I-2	71.49						1.14	27.35
J-1	77.67			2.03	0.25			19.97
J-2	77.76			2.12	0.25			19.76
K-1	87.52			1.95				10.39
K-2	87.50			1.84				10.53
L-1	89.90							10.07
L-2	89.67							10.30
M-1	90.08							9.89
M-2	89.94							10.04
N-1	95.84				2.95		1.08	
N-2	96.00				2.85		1.03	

Table 2 Mass absorption coefficients.

λ^f	Mass absorption coefficient									
	$\mu'' f_{Zn}$	$\mu'' f_{Cu}$	$\mu' f_{Zn}$	$\mu' f_{Cu}$	$\mu' f_{Fe}$	$\mu' f_{Mn}$	$\mu' f_{Si}$	$\mu' f_{Al}$	$\mu' f_{Sn}$	$\mu' f_{Pb}$
$CuK\alpha$	466	423	59.0	52.7	324	284	60.3	48.7	265	241
$ZnK\alpha$	385	349	49.3	42.0	270	234	49.5	40.0	230	202

$\mu' f_i$: Mass absorption coefficient of element i for the wavelength, λ^f .

$\mu'' f_i$: Temporary mass absorption coefficient of element i for the wavelength, λ^f .

4・1 m 値の決定

m 値を決定するために、第三元素の比較的多い材質 B, C, F, I の試料を用いて(10)式により計算して m 値を求めた。 $I_{Cu\alpha}$ の強度は、標準試料として銅-亜鉛 2 元合金の ZN3(Cu : 69.62%) と ZN5 (Cu : 48.90%) を使い、この間の検量線は直線とみなして求めた。⁸⁾

質量吸収係数は Sagel の表を使用し、仮の質量吸収係数 μ'' は(6)式の関係を用いて

$$\mu''_{CuK\alpha} = \mu'_{MoK\alpha} \times \mu'_{CuK\alpha Co} / \mu'_{MoK\alpha Co} \quad (12)$$

により決定した。ただし、 μ' は Cu または Zn。本報で用いた質量吸収係数を明記すると Table 2 になる。

実測して得られた m 値は Table 3 に示す。この m 値は強度変動によって相当に変化するので平均値を用いることにした。強度変動により m 値が敏感に影響される理由は、(10) 式から推察されるように、第三元素が多量であれば分母、分子の値に差が出て、 m 値の決定には好条件となるが、有効波長の変動がないことを条件とする本法では、第三元素が多量の場合は適用できなくなり、従って m 値の変動は止むを得ない現象である。Table 3 の結果より、 m として平均値の 0.20 を使うことに決定した。

4・2 マトリックス補正項の算出

上記によって決定した m 値を用いて、(10)式により補正項

Table 3 m -value for $CuK\alpha$.

Sample	$I_{Cu\alpha}/I_{Cu\alpha}^*$	m^{**}
B-2	0.981	0.18
C-1	0.980	0.20
F-1	0.988	0.21
I-2	0.988	0.21

* $I_{Cu\alpha}$: $CuK\alpha$ intensity of brass sample.

$I_{Cu\alpha}$: $CuK\alpha$ intensity of sample without minor constituents.

** m : Defined constant by equation (10).

M を求めた。この場合、 E と F は主成分の含有率によって左右されるので、含有率に応じた補正項を算出しなければならない。Table 2 の質量吸収係数を用いて、第三元素が 1% 含まれた時の補正項を計算し、Table 4 に示した。次に各材質について、その平均成分を考えて補正項の計算を行うと Table 5 になる。ここに得られた M 値を用いて(11)式より

$$I_{Cu\alpha} = (1+M) I_{Cu\alpha} \quad (13)$$

となり、マトリックス効果を補正した強度 $I_{Cu\alpha}$ が求まり、したがってマトリックスを考慮した定量値が得られるわけである。

4・3 50~75% Cu の定量

材質 A ~ I について、前記の標準試料 ZN3 と ZN5 を使い、日をかえて 3 回測定し、その結果を Table 6 に示した。化学分析値との差の平均、 \bar{d} と、蛍光 X 線分析値の最大と最小値の差、 R についても示した。R の平均値 \bar{R} は 0.324% になり、これより蛍光 X 線分析のバラツキを計算すると、標準偏差は 0.19% となる。一方 \bar{d} の値と比較すると、C-2, D-1, D-2 はカタヨリがみられる。これについては後記する。

Table 4 Correction coefficients for copper with 1% of minor constituents.

Cu	Correction coefficient, $\times 10^{-2}$					
	Sn	Pb	Fe	Mn	Al	Si
100%	1.208	0.998	1.723	1.374	-0.683	-0.615
90	1.195	0.987	1.705	1.359	-0.676	-0.608
80	1.182	0.977	1.687	1.344	-0.668	-0.602
70	1.169	0.966	1.669	1.330	-0.661	-0.596
60	1.157	0.956	1.652	1.316	-0.655	-0.589
50	1.145	0.946	1.635	1.303	-0.648	-0.583

Table 5 Correction coefficients for copper about materials.

Material	F	D	B	C	I	J	K	N
$M_* \times 10^{-2}$	1.157	0.868	1.683	1.913	1.344	-1.487	-1.351	-0.637

* M : Matrix correction coefficient for copper.

マトリックス効果補正の銅相当量はB: 1.13%, C: 1.33%, D: 0.64%, F: 0.82%, I: 1.08%であり、本法の補正方法が良好であることがわかる。

4.4 75%以上のCuの定量

I~Nの試料について測定し、Table 7の結果が得られた。材質Nは黄銅ではないが、同様に処理できるので定量

した。

Table 7の \bar{R} は0.807%でX線分析の標準偏差は0.52%となる。補正の銅相当量はJ: -1.31%, K: -1.40%, N: -0.66%であり、マトリックス効果の補正は良好と思われるが、X線分析の変動が大きかった。

Table 6 Determination of copper at 50-75% level in brasses.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis						\bar{d}^{**} , %	R^{***} , %
		Cu, %	d*, %	Cu, %	d*, %	Cu, %	d*, %		
A-1	57.15	57.25	+0.10	57.52	+0.37	57.07	-0.08	+0.13 ^o	0.45
A-2	56.94	56.99	+0.05	57.44	+0.50	57.00	+0.06	+0.20 ^a	0.45
B-1	57.36	57.86	+0.50	57.55	+0.19	57.34	-0.02	+0.22 ^a	0.52
B-2	57.36	57.80	+0.44	57.18	-0.18	57.21	-0.15	+0.03 ^a	0.62
C-1	59.35	59.57	+0.22	59.20	-0.15	59.26	-0.09	-0.00 ^a	0.37
C-2	58.70	59.39	+0.69	59.51	+0.81	59.42	+0.72	+0.74 ^o	0.12
D-1	60.74	60.41	-0.33	60.09	-0.65	60.14	-0.60	-0.52 ^a	0.32
D-2	59.95	60.22	+0.27	60.33	+0.38	60.43	+0.48	+0.37 ^a	0.21
E-1	60.76	60.98	+0.22	61.22	+0.46	60.80	+0.04	+0.24 ^o	0.42
E-2	61.02	61.00	-0.02	61.19	+0.17	60.57	-0.45	-0.10 ^o	0.62
F-1	61.50	61.47	-0.03	61.44	-0.06	61.41	-0.09	-0.06 ^o	0.06
F-2	61.79	61.90	+0.11	61.75	-0.04	61.51	-0.28	-0.07 ^o	0.39
G-1	65.12	65.11	-0.01	65.19	+0.07	65.38	+0.26	+0.10 ^a	0.27
G-2	65.26	65.06	-0.20	65.20	-0.06	65.32	+0.06	-0.06 ^a	0.26
H-1	69.85	69.81	-0.04	69.69	-0.16	69.82	-0.03	-0.07 ^a	0.13
H-2	69.86	69.71	-0.15	69.65	-0.21	69.76	-0.10	-0.15 ^a	0.11
I-1	71.41	71.25	-0.16	71.20	-0.21	71.34	-0.07	-0.14 ^a	0.14
I-2	71.49	71.31	-0.18	71.45	-0.04	71.59	+0.10	-0.04 ^o	0.28

*d : Difference from the result of chemical analysis.

**d : Mean of difference.

***R : Range of the results with X-ray analysis.

Table 7 Determination of copper at 75-100% level in brasses.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis						\bar{d}^* , %	R*, %
		Cu, %	Cu, %	d*, %	Cu, %	d*, %	Cu, %		
J-1	77.67	77.40	-0.27	77.17	-0.50	77.75	+0.08	-0.23 ^o	0.58
J-2	77.76	77.15	-0.61	77.17	-0.59	77.73	-0.03	-0.41 ^o	0.58
K-1	87.52	86.61	-0.91	87.15	-0.37	88.32	+0.80	-0.16 ^o	1.71
K-2	87.50	87.04	-0.46	87.03	-0.47	87.95	+0.45	-0.16 ^o	0.92
L-1	89.90	89.82	-0.08	89.70	-0.20	89.24	-0.66	-0.31 ^a	0.58
L-2	89.67	89.66	-0.01	89.78	+0.11	89.63	-0.04	+0.02 ^o	0.15
M-1	90.08	90.64	+0.56	89.59	-0.49	90.01	-0.07	0	1.05
M-2	89.94	90.59	+0.65	89.54	-0.40	89.57	-0.37	-0.04 ^o	1.05
N-1	95.84	95.39	-0.45	95.41	-0.43	95.78	-0.06	-0.31 ^a	1.10
N-2	96.00	95.31	-0.69	95.29	-0.71	96.39	+0.39	-0.33 ^a	0.39

*Refer to Table 6.

5. 亜鉛の定量

真の蛍光X線強度を求めるためにはバックグランドを測定しなければならない。このバックグランドの測定には、測定する波長の近傍で、すなわちゴニオメーターの角度をずらして測定する方法と、測定する元素を含まない他の試料で波長を変えることなく測定する方法が考えられる。この点を検討するために、励起電圧20kV、Integral方式でCuK α の1次、2次線、ZnK α の1次、2次線を測定した。電流は適当にかえて最大強度で約1300×128cpmまたは、1300×64cpmになるようにし、60秒の定時法で行った。この結果はTable 8である。

Table 8 Intensities of fluorescent X-ray and background.

Measuring line	2θ at goniometer	Intensity				Intensity unit
		Zn3 *	B—2 *	Zn5 *	Zn *	
CuK α (1)	45°	1351	1126	1000	24	—
Background	49°	14	14	14	17	—
CuK α (2)	100°	1256	1054	943	52	—
Background	104°	40	38	40	48	—
ZnK α (1)	42°	791	1024	1265	—	22
Background	49°	14	14	14	—	13
ZnK α (2)	91°	780	998	1243	—	37
Background	94°	47	51	52	—	38
*Sample composition		Cu, %		Zn, %		
ZN 3		69.62		30.38		
B—2		57.36		40.69		
ZN 5		48.90		51.10		
Zn		—		100		
Cu		100		—		

Table 8 の結果では CuK α 、ZnK α とも1次線のSN比は2次線よりも小さくて測定条件としてすぐれている。純亜鉛、純銅のK α 線とバックグランドに差が生じる原因是、X線管のタンクステンターゲット中の不純物、試料ホルダーのマスク材からの汚染、あるいは他の蛍光X線の混入等が考えられ、真の蛍光X線強度を求めるには、この測定元素を含まない試料のK α 線とバックグランドの強度差をも考慮しなければならない。1次線を用いる場合では、Table 8 からわかるように、測定元素を含まない試料でK α 線の強度を測定するのみで充分であり、波長をかえてバックグランドを測定する必要はない。したがって1次線を用いれば、CuK α 、ZnK α とも比較的容易に真の蛍光X線強度が求められる。

以上の理由で亜鉛の場合も1次線を使うのが賢明であるが、ここでは敢えて2次線を使って測定してみることにした。この場合、Table 8 の純銅のZnK α 2次線強度とバックグランド強度は同じと考えてよい、すなわち純銅について測定する必要はないが、試料ごとにバックグランドを測定することが必要である。測定ごとにゴニオメーターを移動させることになったので、ZnK α 2次線をゴニオメーターの91°に合わせ、94°でバックグランドの測定を行うこと

にした。その他の測定条件は銅の場合と同じで、表面仕上げは#400によるペーパー仕上げ、電圧20kV、Integral方式で行った。

5.1 m値の決定

黄銅中の亜鉛についての励起電圧20kVのm値を決定するため、材質BとFの試料を用い、標準試料としてA-2(Zn:43.00%)とG-2(Zn:34.70%)を使用して、この間の検量線は直線とみなした。m値を(10)式によって求めると、測定ごとにかなり変動がみられたので計20コの実測m値から平均値をとることにした。平均値は0.26±0.057となり、m値は0.26と決定した。この時の強度比とm値はTable 9に示した。m値の変動しやすい理由は4.1の銅のところで述べた通りである。

Table 9 m-value for ZnK α .

Sample	I_{Znx}/I_{Zns}^*	m *	Sample	I_{Znx}/I_{Zns}^*	m *
B—1	0.992	0.39	F—1	0.988	0.27
	0.990	0.34		0.987	0.24
	0.985	0.25		0.984	0.19
	0.987	0.29		0.984	0.18
	0.985	0.24		0.988	0.27
B—2	0.984	0.24	F—2	0.987	0.25
	0.987	0.31		0.992	0.36
	0.985	0.27		0.987	0.24
	0.986	0.20		0.987	0.25
	0.984	0.25		0.983	0.17

*Refer to Table 3.

5.2 マトリックス補正項の算出

銅の場合と同様に、決定したm値を用いて第三元素が1%含まれた時の補正項を計算し、Table 10に示した。また各材質別の補正項はTable 11に示した。

5.3 25%以下のZnの定量

標準試料としてZN1(Zn:11.34%)とZN2(Zn:20.20%)の2元合金を使った。なお、亜鉛の含有率は銅その他他の成分を化学分析して、残分を亜鉛量とした。J~Mまで

Table 10 Correction coefficients for zinc with 1% of minor constituents.

Zn	Correction coefficient, $\times 10^{-2}$					
	Sn	Pb	Fe	Mn	Al	Si
0%	1.183	0.917	1.563	1.221	-0.620	-0.397
10	1.169	0.906	1.543	1.206	-0.613	-0.392
20	1.154	0.895	1.524	1.191	-0.605	-0.388
30	1.140	0.884	1.506	1.177	-0.598	-0.383
40	1.127	0.874	1.488	1.163	-0.591	-0.378
50	1.113	0.863	1.471	1.149	-0.584	-0.374

Table 11 Correction coefficients for zinc about materials.

Material	F	D	B	C	I	J	K
$M^* \times 10^{-2}$	1.127	0.845	1.495	1.747	1.254	-1.307	-1.225

* M : Matrix correction coefficient for zinc.

Table 12 Determination of zinc at 0-25% level in brasses.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis						\bar{d}^* , %	R^* , %
		Zn, %	Zn, %	d*, %	Zn, %	d*, %	Zn, %		
J-1	19.97	19.78	-0.19	19.98	+0.01	19.77	-0.20	-0.127	0.21
J-2	19.76	19.96	+0.20	19.87	+0.11	19.90	+0.14	+0.159	0.09
K-1	10.39	10.30	-0.09	10.34	-0.05	10.34	-0.05	-0.068	0.04
K-2	10.59	10.26	-0.27	10.40	-0.13	10.38	-0.15	-0.188	0.14
L-1	10.07	10.20	+0.13	10.12	+0.05	10.21	+0.14	+0.107	0.09
L-2	10.30	10.28	-0.02	10.28	-0.02	10.29	-0.01	-0.017	0.01
M-1	9.89	10.02	+0.13	9.92	+0.03	9.99	+0.10	+0.087	0.10
M-2	10.04	9.98	-0.06	9.96	-0.08	10.15	+0.11	-0.001	0.19

*Refer to Table 6.

の試料を測定して Table 12 の結果を得た。 \bar{R} は 0.109% となり、 螢光 X 線分析の変動は標準偏差で 0.07% とみなされる。マトリックス効果補正の亜鉛相当量は J : -0.28%, K : -0.14% であった。

5・4 25~50% Zn の定量

標準試料として前記の G-2 と A-2 を用いて定量し、 Table 13 の結果を得た。 \bar{R} は 0.342% で、 X 線分析の標準偏差は 0.20% となる。補正の亜鉛相当量は B : 0.67%, C : 0.75%, D : 0.36%, F : 0.47%, I : 0.39% であった。

以上 Table 6, 7, 12, 13 と化学分析と螢光 X 線分析を比較し、本法のマトリックス効果の補正が良好であることをみたが、なかにはカタヨリのみられるデータがあった。試料表面をベルト湿式研磨機で仕上げたため、表面の平滑度 (roughness) は充分満足されるものであったが、平坦度 (flatness) の点で充分でなく、なかには 0.1mm 以上の高低差があった。もし試料面が 0.1mm 上下すると、本報で用いた装置では強度が 1.4% 変動することになり、平滑度のみでなく、この平坦度にも充分注意する必要がある。特に高含有量の定量には絶対誤差として大きくなるので目立つ現象となる。

また、これと関連して用いた装置では、試料を下から上へペネで持ち上げるようになっているので、試料を挿入する時注意しないと、試料面が規定の位置より下がることがある。このような原因により、カタヨリやバラッキが大きくなるのではないかと解釈している。

6. 考 察

螢光 X 線分析の精度、 m 値の変動、マトリックス効果補正の文献との比較について考察を加えた。

6・1 精度について

螢光 X 線分析は、その迅速性、簡便性についてしばしば発光分光分析と比較されるのであるが、前者の統計的変動が推定できる利点は見逃がされがちである。螢光 X 線分析の精度は X 線強度のゆらぎのみでなく、装置の安定性や、5.4 で述べた試料表面の状態、試料の装置状態等いろいろの要因がある。しかし、強度変動のみを考えた理論変動と実測して得られる変動について、現在当社で行っている種々の試料の数カ月あるいは数年にわたる測定値をもとに比較したところ、実測変動は理論変動の 1~2 倍内に入ることがわかった。そこで本報の黄銅中の主成分定量の精度について理論変動を計算してみることにした。この計算の基礎は次の通り。

① X 線の全計測数を N とすると、その標準偏差は \sqrt{N} で与えられる。¹⁰⁾

② x_1, x_2, \dots, x_n が互に独立変数で、 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の関数である y の分散 $V(y)$ は

$$V(y) = \left(\frac{\delta f}{\delta x_1} \right)^2 V(x_1) + \left(\frac{\delta f}{\delta x_2} \right)^2 V(x_2) + \dots + \left(\frac{\delta f}{\delta x_n} \right)^2 V(x_n) \quad 11)$$

が成立する。

いま S_1, S_2 の標準試料を用いて、この間の検量線は直線とみなすことにして、この直線上にのる試料 x の強度 I と含有率 W との間には次式が成り立つ。

$$W_x = \frac{I_s - I_{s2}}{I_{s1} - I_{s2}} (W_{s1} - W_{s2}) + W_{s2} \quad (14)$$

この(14)式はマトリックス効果を補正する必要のない場合で、したがってバックグラウンドを測定する必要もない。マトリックスを補正する場合には、バックグラウンドを考慮す

Table 13 Determination of zinc at 25-50% level in brasses.

Sample	Chemical analysis	X-ray analysis						$\bar{d}^*, \%$	$R^*, \%$
		Zn, %	Zn, %	d*, %	Zn, %	d*, %	Zn, %		
A-1	42.78	42.74	-0.04	42.78	0	42.83	+0.05	+0.00 ^a	0.09
B-1	40.70	40.71	+0.01	41.10	+0.40	41.04	+0.34	+0.25 ^b	0.39
B-2	40.69	40.44	-0.25	40.88	+0.19	41.00	+0.31	+0.08 ^a	0.56
C-1	38.52	38.63	+0.11	38.96	+0.44	38.63	+0.11	+0.22 ^b	0.33
C-2	39.32	39.55	+0.23	39.72	+0.40	39.94	+0.62	+0.41 ^c	0.39
D-1	38.44	38.42	-0.02	38.37	-0.07	38.53	+0.09	0	0.16
D-2	39.28	38.86	-0.42	39.07	-0.21	39.21	-0.07	-0.23 ^a	0.35
E-1	39.14	39.13	-0.01	38.88	-0.26	39.25	+0.11	-0.05 ^a	0.37
E-2	38.92	39.22	+0.30	39.10	+0.18	39.03	+0.11	+0.19 ^c	0.19
F-1	37.50	37.08	-0.42	37.13	-0.37	37.68	+0.18	-0.20 ^a	0.60
F-2	37.05	36.81	-0.24	36.78	-0.27	37.33	+0.28	-0.07 ^c	0.55
G-1	34.85	34.97	+0.12	34.79	-0.06	34.95	+0.10	+0.05 ^a	0.18
H-1	30.13	29.90	-0.23	30.21	+0.08	30.04	-0.09	-0.08 ^b	0.31
H-2	30.12	29.94	-0.18	30.12	0	29.87	-0.25	-0.14 ^a	0.25
I-1	27.44	27.58	+0.14	27.22	-0.22	27.77	+0.33	+0.08 ^a	0.55
I-2	27.35	27.27	-0.08	27.01	-0.34	27.38	+0.03	-0.13 ^b	0.37

*Refer to Table 6

る必要があつて、銅の場合には純亜鉛によって $CuK\alpha 1$ 次線の強度を測定した。これを I_B とし、(13), (14)式から

$$W_x = \frac{(1+M)I_x - I_{x2} - MI_B}{I_{s1} - I_{s2}} (W_{s1} - W_{s2}) + W_{s2} \quad (15)$$

亜鉛の場合は、試料ごとにバックグラウンドを測定しているので、この強度を I_b で表示すると

$$W_x = \frac{(1+M)(I_x - I_{bx}) - (I_{s2} - I_{bs2})}{(I_{s1} - I_{bs1}) - (I_{s2} - I_{bs2})} (W_{s1} - W_{s2}) + W_{s2} \quad (16)$$

上述の①②の計算により分散を求めるとき、(14)式の場合は

$$V(W_x) = \left(\frac{W_{s1} - W_{s2}}{I_{s1} - I_{s2}} \right)^2 \left\{ I_x + \left(\frac{I_x - I_{s1}}{I_{s1} - I_{s2}} \right)^2 I_{s2} + \left(\frac{I_{s2} - I_x}{I_{s1} - I_{s2}} \right)^2 I_{s1} \right\} \quad (17)$$

銅の定量の場合の(15)式では

$$V(W_x) = \left(\frac{W_{s1} - W_{s2}}{I_{s1} - I_{s2}} \right)^2 \left[(1+M)^2 I_x + M^2 I_B + \frac{(1+M)I_x - I_{s2} - MI_B}{(I_{s1} - I_{s2})^2} I_{s1} + \frac{(1+M)I_x - I_{s1} - MI_B}{(I_{s1} - I_{s2})^2} I_{s2} \right] \quad (18)$$

(18)式で $M \ll 1$ として M の項を無視すれば(17)式となる。同様に、亜鉛の定量の場合も M が小さいことを考慮すれば、(17)式で計算しても誤差は小さい。したがっていずれの場合も(17)式で考えることにする。

次に分散の最小値を求める。(17)式において、標準試料の強度は与えられた数値を使う場合、 I_x あるいは W_x によって分散値は変動する。この分散の最小値を V_{min} とすれば

$$V_{min} = \left(\frac{W_{s1} - W_{s2}}{I_{s1} - I_{s2}} \right)^2 \frac{12I_{s1} \cdot I_{s2} - (I_{s1} - I_{s2})^2}{4(I_{s1} + I_{s2})} \quad (19)$$

となる。

(17)と(19)式を用い、 I_{s1} , I_{s2} の実測強度から本報の理論変動を求めるとき Table 14 になる。もちろん、Table 14 の結果は I_{s1} , I_{s2} の強度によって左右されるものであり、実測の一例をもって示したものである。

Table 14 Estimated standard deviation of X-ray analysis.

Determination range	Standard intensity and content	Estimated standard deviation
Cu, 50-75%	I_{s1}	1303×128 counts
	I_{s2}	974×128 counts
	W_{s1}	69.62% Cu
	W_{s2}	48.90% Cu
Cu, 75-100%	I_{s1}	1545×128 counts
	I_{s2}	1278×128 counts
	W_{s1}	100% Cu
	W_{s2}	79.80% Cu
Zn, 0-25%	I_{s1}	1104×64 counts
	I_{s2}	665×64 counts
	W_{s1}	20.20% Zn
	W_{s2}	11.34% Zn
Zn, 25-50%	I_{s1}	1099×128 counts
	I_{s2}	914×128 counts
	W_{s1}	43.00% Zn
	W_{s2}	34.70% Zn

σ_{min} : Minimum standard deviation.

σ_{s1} : Standard deviation of S1 sample.

σ_{s2} : Standard deviation of S2 sample.

この計算で求めたX線分析の精度と実測して得た精度とを比較すると、50~75%CuとZnについてはほぼ一致し、X線分析の精度はX線強度の変動による止むを得ないものであることがわかる。75%以上のCuでは実測精度は計算精度より悪く、5.4に述べたように試料面の状態が問題になつたものと考えられる。

6.2 *m* 値の変動について

m 値は(10)式によって求めるわけであるから、当然強度変動によって影響を受ける。6.1に述べたと同様にして計算すれば *m* 値の変動が推定できる。亜鉛の *m* 値についてB-2 試料の一実測強度より計算すると標準偏差で0.080となつた。したがつて Table 9 に示した *m* 値の変動は、強度変動によって影響されるもので止むを得ないものである。

励起電圧による *m* 値の変化について検討したが、上記のように強度変動の影響が大きくて判然とした結果が得られなかつたが、電圧が高くなると *m* 値は低下する傾向がみられた。亜鉛の場合では20kVと30kVでは差が認められなかつたが、40kVでは0.18~0.23程度の値を得た。

m 値から $C = \alpha/\beta m$ で *C* を求め、(8)式の関係によって有効波長 λ_e が推定できる。 α, β は1.22, 1.74とし、亜鉛の場合の *m* 値0.26を用いて λ_e を求めると1.0Åになる。この関係を励起電圧による *m* 値の変化にあてはめれば、電圧が高くなると有効波長は短波長に移動することになり、常識的に妥当なことである。銅一亜鉛2元合金の亜鉛は励起電圧40kVでの理論計算では0.84~0.86Åとなっているので、これより *m* 値を算出すると0.15となる。前述した値と多少差があるが、種々の仮定のもとに成り立っている本法ではいたしかたないものと考える。

励起電圧20kVの条件でも亜鉛の有効波長は0~100%亜鉛で0.02Åの変動があるとした場合、*m* 値に及ぼす影響を考えてみる。 $m_{1.00}, m_{1.02}$ を有効波長1.00Å, 1.02Åの時の*m* 値とすると、 $m = \alpha/\beta C$ と(8)式の関係より、

$$\frac{m_{1.02}}{m_{1.00}} = \frac{\mu'_{1.02,i}}{\mu'_{1.00,i}} \quad (19)$$

これに(5)の関係を代入すると

$$\frac{m_{1.02}}{m_{1.00}} = \left(\frac{1.02}{1.00} \right)^A \div 1 + 0.02A$$

となり、*A* は2.7~3程度であるから結局±0.02Åの差は*m* 値に相対誤差で6%の変動を与えることになる。この値は強度変動による *m* 値のバラッキと比較すると小さく、無視できるものである。

次に *m* が6%変動した時のマトリックス効果補正項 *M* に与える影響を計算すると、当然元素によって異なり Si: 11%, Al: 10%, Fe: 2%, Mn, Pb, Sn は1%以下の相対的变化をもたらす。これらの数値は第三元素が少量であることから、無視して定量してさしつかえないといえる。

以上のように *m* 値は、強度変動、励起電圧、有効波長の変化によって影響を受けるので、これらを考慮したうえで適用することが肝要である。

6.3 マトリックス効果補正項の比較

マトリックス効果の補正項は主成分の含有率によって変化するものであるが、適当な範囲をきめておけば一定とみなすこともできる。久野らは60/40~70/30黄銅の銅定量の際、補正の銅相当量を実測して求めているのでこれと比較してみる。

M を銅相当量に直す場合は検量線の勾配が必要になるが、本報で行った実測値を使って計算すると Table 15 になる。

Table 15 Converted values of correction coefficient to copper content.

Cu	Sn, 1 %	Pb, 1 %	Fe, 1 %	Mn, 1 %	Al, 1 %
70 %	0.93%Cu	0.77%Cu	1.33%Cu	1.06%Cu	-0.53%Cu
50 %	0.68 //	0.56 //	0.96 //	0.77 //	-0.38 //
60~70%*	0.94 //	0.59 //	1.77 //	0.47 //	-0.33 //

* Quoted values from reference (2).

銅の含有率50%と70%について計算したので、これを比較すると補正の銅相当量は含有率によって大きく変化することがわかる。文献値は30kVで測定した時の値で、本報の20kVとは多少の差があるのは止むを得ない。文献値と比較して、鉛、スズはほぼ一致するが、鉄とマンガンに大差がある。この点について追試しなかつたが、45kVの文献値で Fe: 1.79%, Mn: 0.82%という数値が示されているので、これからみると30kVのマンガンで0.47%の値は低くすぎのではないかと思われる。

7. 総括

主成分の蛍光X線分析する時の、マトリックス効果の補正方法を案出した。この方法は次の条件の下に成立する方法である。(1)励起効果が生じないか、生じても無視できる程度であること。(2)有効波長は試料間で変動しないか、変動しても無視できる程度であること。(3)log-logグラフ上で質量吸収係数は波長との間に直線関係があり、元素間には平行関係が成立すると仮定する。ただし、考へている波長範囲、すなわち、照射X線の最短波長から蛍光X線の測定波長までの間で成り立つものとする。マトリックス効果を計算でき得るようにするために、仮の質量吸収係数 μ'' を導入した。(Fig 2を参照)

この方法を黄銅中の銅、亜鉛の定量に応用した。補正元素はFe, Mn, Al, Si, Sn, Pbであり、補正值の最高は銅量にして1.4%であった。X線分析の結果は化学分析値とよく一致した。

測定条件として励起電圧を20kVとし、最高計測数は約 16×10^4 カウントの強度を用いた。この場合のX線分析値の変動を実測値と統計的に計算した値とを比較したところ75%以上の銅の定量では変動が大きく、試料面の平坦度に問題があったものと考えられた。

文 献

- 1) F. R. Bareham, J.G.M. Fox : *J. Inst. Metals*, **88**(1959), 344
- 2) 久野雄一郎, 染谷富市: 伸銅技術研究会誌, **4**(1965), 34
- 3) 沢田敏男, 一柳昭成: 本誌, **5**(1964), 22
- 4) 沢田敏男, 一柳昭成: 本誌, **5**(1964), 181
- 5) 一柳昭成, 沢田敏男: 分析機器, **3** (1965), No.2, 12
- 6) 一柳昭成: 社内研究報告, **65-19**(1965)
- 7) 沢田敏男, 一柳昭成: 本誌, **3**(1962), 260
- 8) K. Sagel : *Tabellen zur Röntgen spektral analyse, Springer*, (1959)
- 9) 一柳昭成: 社内研究報告, **64-4**(1964)
- 10) H. A. Liebhafsky et al : *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons. Inc., (1960), 270
- 11) 石川馨: 化学と工業, **14**(1961), 677
- 12) 沢田敏男, 一柳昭成: 本誌, **6**(1965), 62

P

141

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

α 黄銅の応力腐食ワレに関する電気化学的研究

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

α 黄銅の応力腐食ワレに関する電気化学的研究*

田 部 善 一**

Electrochemical Study on Stress Corrosion Cracking of α Brass

by Zen-ichi Tanabe

Stress corrosion cracking is a failure that results from the simultaneous effect of stress and certain corrodants.

Many reports for stress corrosion cracking have been published, with various suggestions for its mechanisms. But no definite process has been established.

This paper describes a study on stress corrosion cracking of α brass exposed in ammoniacal copper sulfate solution at various potentials and pH values. The results indicate that the process is governed by reduction reactions from $Cu(NH_3)_4^{++}$ to Cu_2O which forms a surface film on the alloy, and selective corrosion susceptibility. Therefore, the process of stress corrosion cracking depends upon the presence of ammonia, redox potential and pH of corrodants.

1. 緒 言

黄銅はアンモニアおよびその誘導体が存在するような腐食環境において、応力腐食をおこすことは古くから知られていることである。

この応力腐食の機構についてはいろいろの説が出されているが、必ずしも確定的な理論はないようである。しかしながらいずれにしても引張応力とアンモニア性腐食環境が必要であり、これに溶存酸素や $Cu(NH_3)_4^{++}$ が影響するということがいわれている。

この応力腐食ワレは粒界ワレが多く、Edeleanu^{1),2)} によって研究された強アンモニア中の貫粒ワレは、実際に見出される現象を代表するものではない。³⁾

Mattsson⁴⁾ は U 字状に曲げた 62.8% Cu-37.2% Zn 合金の試片を用い、 NH_3 , Cu^{++} , SO_4^{--} を含む pH=2~11 に調整した薄い液の中で試験し、粒界ワレは主として pH = 6.3~7.7 の範囲でおこり、特に pH=7.1~7.3 の範囲で速かにおこることを示した。そしてこの範囲では Cu_2O の固着性の黒い皮膜を生じ、その存在が粒界腐食を促進すると考えた。

α 黄銅の応力腐食ワレが特別の試薬および特別の電気化学的条件に対して敏感であるということは、この機構の一部または大部分が電気化学的であるということの有力な証拠であろう。そのために応力腐食ワレを電位-pH ダイアグラムと関係づけて研究することは、有力な基礎的知見を与えてくれるものと考えられる。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of specimen.

Chemical composition, %					Tensile strength, kg/mm ²	Yield point, kg/mm ²	Elongation, %
Cu	Zn	Fe	Pb	Sn	30.7	10.4	51.0
69.8	R	0.03	0.01	0.02			

* 第12回腐食防食討論会（昭和40年11月名古屋）にて一部講演、日本金属学会誌、30 (1966), 237 に一部掲載

**研究部

したがって著者は 70%Cu-30%Zn 合金について NH_3 , Cu^{++} , SO_4^{--} を含む溶液中の応力腐食ワレに対する電位ならびに pH の影響を研究した。

2. 試料ならびに実験法

試料は Table 1 に示すような成分のものを、大気中溶解金型铸造し、熱間および冷間圧延にて 0.5mm の厚さにし、これを Fig. 1 に示すような形に加工後、620°C で 1hr 烧鈍し、カーボランダム研磨紙 #240 を用いて最終ペーパー仕上後脱脂洗净し中央部を前後側面で計 1 cm² 残し、他をビニール塗料で覆って用いた。この試料の機械的性質は Table 1 のごとくである。

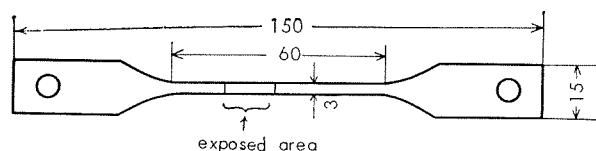


Fig. 1 Form and dimensions of specimen.

溶液は 0.1mol の $CuSO_4$ と 1mol の NH_3 を含むような NH_4OH と $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液を適当に混合して pH 3.3~11.8 の水溶液を作り、またこれに H_2SO_4 を加えて pH 2~3.2 の水溶液を作った。

引張応力は引張強さの約 1/4 に相当する 10.6 kg/mm² を加えた。

電位の設定は Fig. 2 に示すような電解槽の中で 10⁻⁴ sec

の応答速度を有するゲリッシャー型のポテンショスタット（電流容量120mA, 入力抵抗 $10M\Omega$ 以上のもの, および電流容量10mA, 入力抵抗 $5M\Omega$ のもの）を数台用い, 電流は記録計で記録させた。

温度は $22 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ に保持した。

溶液のpHの測定にはガラス電極を用いて, また酸化還元電位の測定には白金電極を用いて, いずれも日立堀場製P型pH計にて測定した。

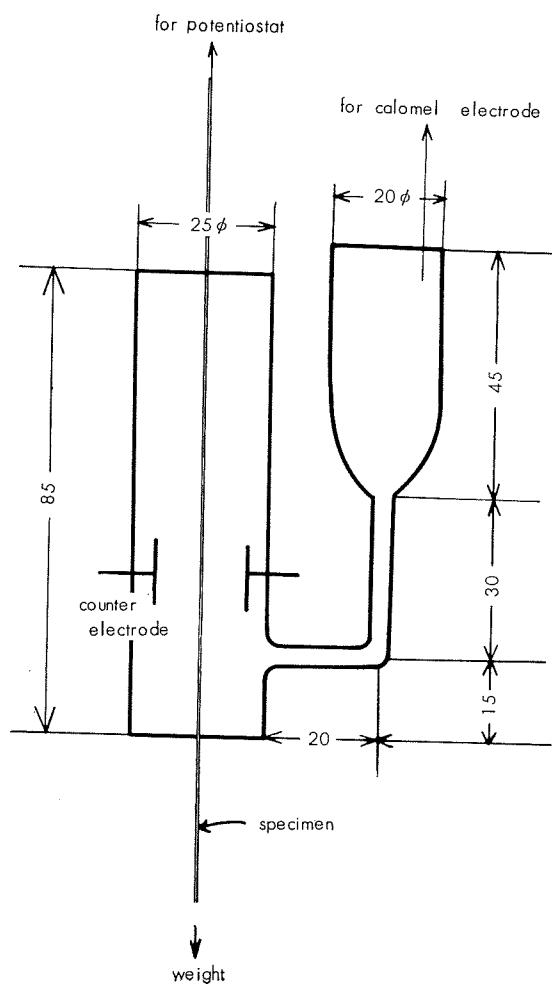


Fig. 2 Electrolytic cell.

3. 実験結果ならびに考察

溶液の色はpH=7以上では $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ の存在を示すような深青色を示していた。またpH=5以下では Cu^{++} の存在を示すような淡青色を示していた。pH=6では, その中間の色を示していた。溶液の酸化還元電位もFig. 3に示すようにpH=7付近に屈曲点があり, これによつても溶液中のイオンの形態に差があることを示している。

また, これらの溶液中の試料の自然電極電位もpH=7付近に屈曲点が認められ, 腐食機構がこれを境にして変化するものであろうことを示している。

試料の破断時間におよぼす電位ならびにpHの影響はFig. 4に示すようであつて, 自然電極電位においてはpH

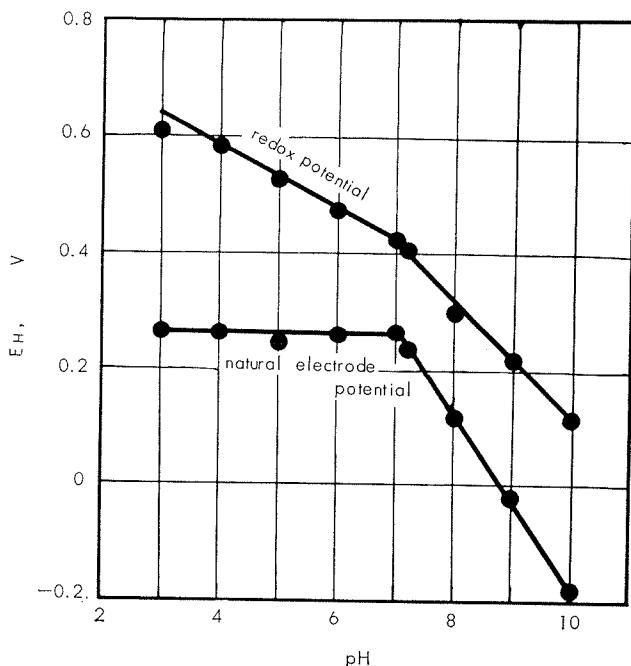


Fig. 3 Effect of pH on redox potential and natural electrode potential.

=7.0~7.2の範囲が最も破断時間が短い。

設定電位を自然電極電位より noble にすれば, いずれも破断時間は短くなるが, pH=8以上の場合には電位をより noble にすると再び破断時間が増加し再び減少する形となる。これは最初の電位上昇で腐食が全面腐食型になり, ワレの進行をおくらせるものと考えられ, 再び破断時間が短くなるのはこの全面腐食の進行速度が増加するためと考えられる。この場合の試料を流れる電流密度をFig. 5に示す。この場合負記号をつけてあるものは試料が陰極となる方向に電流が流れたことを示すもので, 記号のないものは陽極電流密度である。(また●で示したもののは表面に一様に固着性の酸化皮膜が認められたものである。)

この場合陰極電流の流れたものは当然破断時間が増加しており, 陰極防食効果のあることが認められる。

ここに流れる陽極電流密度と破断時間の関係を図示するとFig. 6のごとくなり, 対数座標で直線にならぶものが多い。しかしながら表面に固着性の酸化皮膜が存在する範囲のものの陽極電流密度と破断時間の関係はこの直線から大きくずれる。

陽極電流密度と破断時間の関係が対数座標で直線で, しかも勾配が-1であるということは, 一定の外部電気量で切れるということである。もちろん実際の腐食は外部電流と内部電流(局部電流)の総和で進行するが, 一定の外部電気量で切れるということは, 腐食が全面均一におこつてこの肉厚減少によって破断すると仮定すると, 内部電流は外部電流に比し非常に小さいことを示すものである。しかしながら酸化皮膜(電子廻折により Cu_2O と CuO が認められた—Photo. 2)の存在する範囲では, この直線関係からはずれ, 非常に小さな外部電気量で破断しているから, この場合は選択腐食性が著しいか, 結果として Cu_2O を

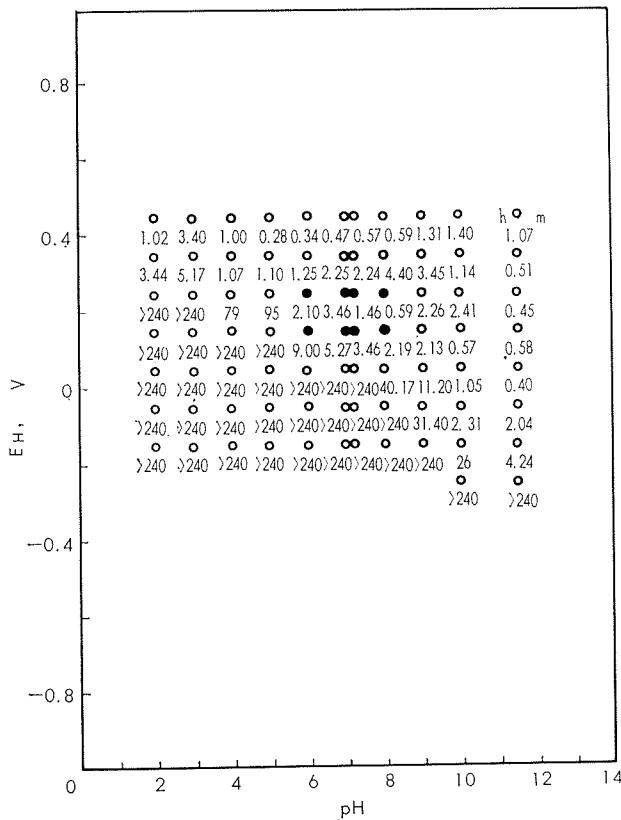
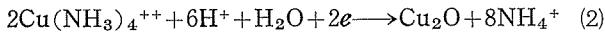


Fig. 4 Time to fracture at various potential and pH value.

生成させるような陰極反応によって陽極反応を増大させるような、内部電流が大きいか、 Cu_2O や CuO の存在によって局部電池を形成してこれによって内部電流が大きくなるのかのいざれかである。そこで Cu_2O の影響を見るために 0.1 mol の CuSO_4 水溶液中において、 NH_3 を含まずに Cu_2O の生成する範囲（電位-pH図⁵⁾より設定）において実験を行うと Fig. 6 の直線の中に入る。このことは Cu_2O の存在によっておこる $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Metal}$ 間の局部電池の作用による腐食の増大は少ないことを示しており、 NH_3 を含む化合物（おそらく $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ であろう⁴⁾の還元反応によって腐食が著しく促進されるのであり、その還元反応の結果によって Cu_2O が認められるようになるのであろう。このときおこる反応は次式のようなものがあると考えられるが、



この(1)式および(2)式の平衡電位は 25°C において標準化學ポテンシャルより計算すれば、 $\mu^\circ_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}} = -27.36 \text{ kcal}^{10}$ 、 $\mu^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}} = -34.98 \text{ kcal}^{11}$ 、 $\mu^\circ_{\text{NH}_3} = -6.36 \text{ kcal}^{12}$ 、 $\mu^\circ_{\text{NH}_4^+} = -19.00 \text{ kcal}^{13}$ であるから、

(1)式は

$$E_H = -0.551 + 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}] - 0.2364 \log[\text{NH}_3] \text{ (volt)}$$

(2)式は

$$E_H = 1.641 - 0.1773 \text{ pH} + 0.0591 \log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}] - 0.2364 \log[\text{NH}_4^+] \text{ (volt)}$$

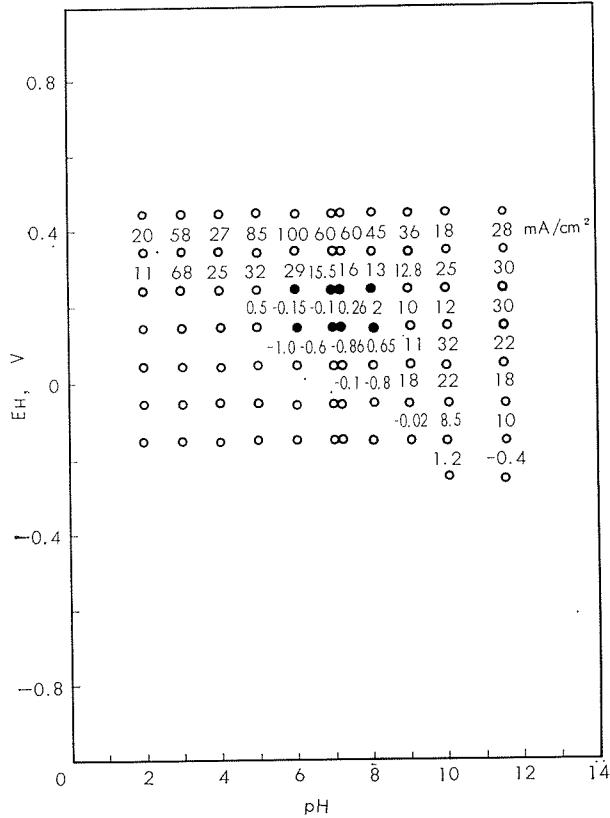


Fig. 5 Outer current density at various potential and pH value.

となる。

したがって Fig. 6 の範囲の酸化皮膜は(1)式ではなく(2)式によって生成され、そしてこの反応による内部電流が腐食を著しく促進させているのであろう。このことは Fig. 3 の勾配によっても、ある程度推測できる。

顕微鏡組織をみると、酸化皮膜を形成している範囲では粒界腐食であり、酸化皮膜の認められないものでは粒内腐食で比較的浅い。(Photo. 1) これらのこととは選択腐食の場所となるのが表面皮膜の欠陥であり、これは粒界に最も多いと考えられるので、酸化皮膜による腐食の集中と考えられる。

また NH_3 を含む同じ水溶液中で純銅の応力腐食ワレを検討してみると、その陽極電流密度-破断時間の関係は α 黄銅のものより外部電気量が大きい方向へずれ、しかも直線関係を保つ。(勿論この場合の応力は純銅の引張強さの約 $1/3$ を加えているが) この場合も酸化皮膜の存在しているものは直線関係からずれるが α 黄銅のように著しくはない。

したがって α 黄銅の破断は純銅に比して小さい外部電気量でおこることを示しており、前記の全面均一な腐食反応で破断しているという仮定は誤りで、まだ選択腐食性があることを示している。また酸化皮膜が存在することによって直線関係からずれる割合が純銅に比して著しいことは、腐食の集中のみでなく陽極反応に差があることを示すものである。

ここで考えられるのは亜鉛の選択腐食で、これが応力腐食性に影響を与えることが考えられる。

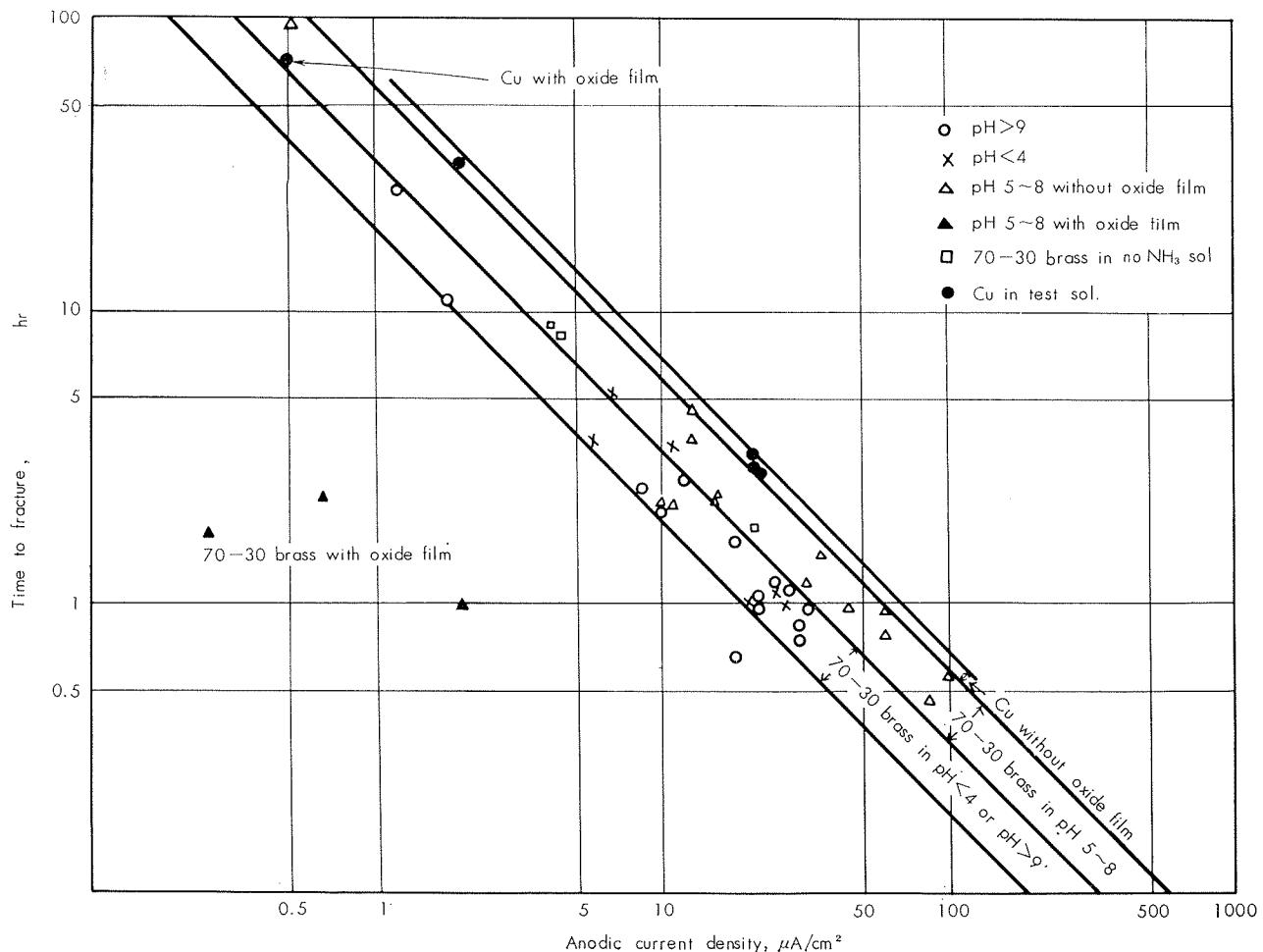
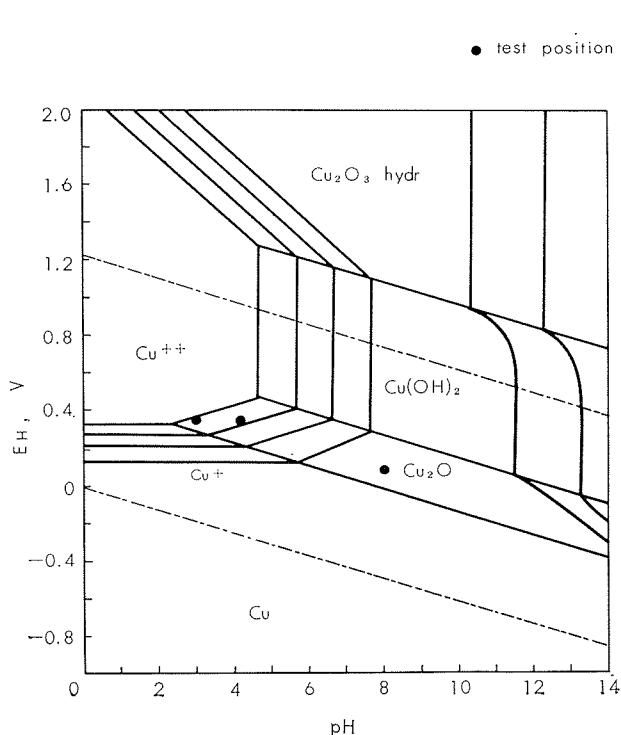
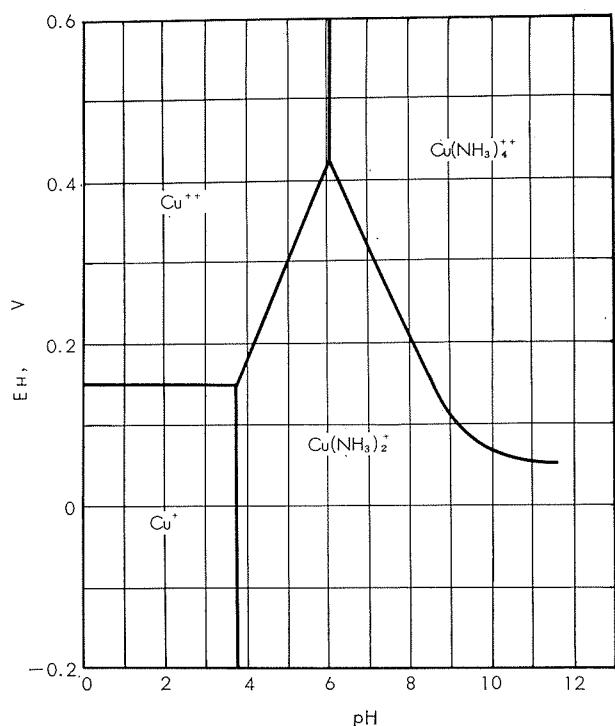
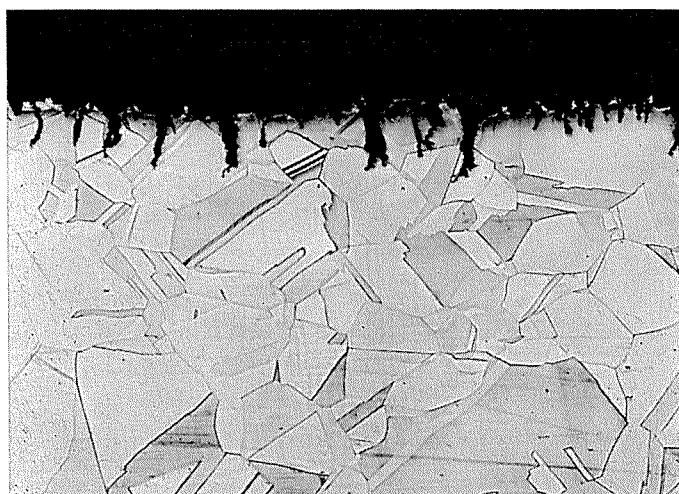
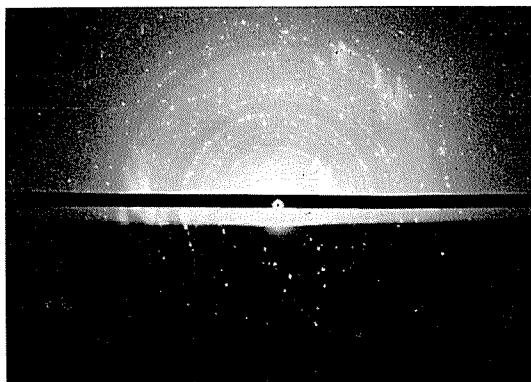
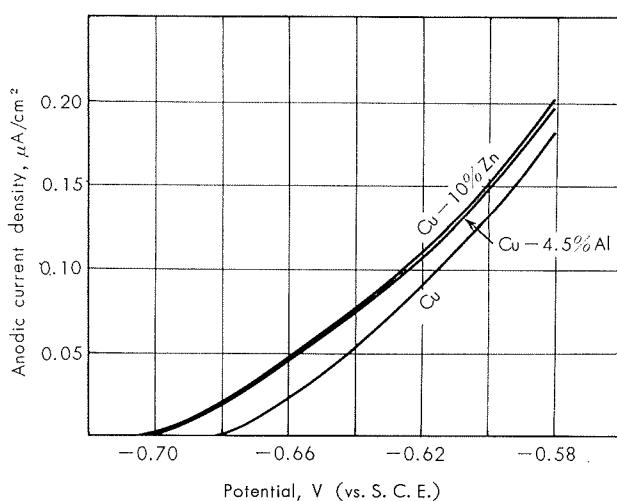


Fig. 6 Relation between outer anodic current density and time to fracture.

Fig. 7 Potential-pH diagram of Cu-H₂O system⁽⁵⁾ and test position.Fig. 8 Potential-pH diagram showing regions for different states of dissolved copper in a water solution with 1 mol NH₃ and 0.1 mol Cu.⁺⁺

a) pH=7, $E_H=0.25$ V, with oxide filmb) pH=10, $E_H=0.25$ V, without oxide film**Photo. 1** Stress corrosion cracks in α brass. ($\times 100$)

Measurement		Numerical index of diffraction pattern A. S. T. M. (1963)			
		6 CuO-Cu ₂ O		Cu ₂ O	
d(Å)	I/I _{max}	d(Å)	I/I _{max}	d(Å)	I/I _{max}
4.01	W	4.04	20		
3.11	W	3.13	20		
		2.90	40		
2.56	M			3.02	9
2.49	SS	2.50	100	2.47	100
2.12	M			2.14	37
1.90	S	{ 2.05	60		
		{ 1.88	20		
1.61	M	1.58	80	1.74	1
1.53	M				
1.44	W	{ 1.45	60	1.51	27
		{ 1.44	60		
1.30	W			1.28	17
1.25	W	{ 1.25	80		
		{ 1.24	40		

(strong \leftarrow SS>S>M>W \rightarrow weak)**Photo. 2** Electron diffraction pattern obtained from corrosion product formed on the surface of α brass at $E_H=0.25$ V in test solution of pH=7.**Fig. 9** Anodic polarization of Cu, Cu-10% Zn, Cu-4.5% Al alloys in conc NH_4OH aq.

いま concNH_4OH 水溶液中の Cu, Cu-10%Zn, Cu-4.5%Al 合金の陽極分極曲線を示すと Fig. 9 のごとくであり、選択腐食性は Cu の溶解電位以下の合金の電流密度から Cu の電流密度を差引いたものに比例するから⁸⁾（もちろん選択腐食される成分の原子価に反比例する）この選択腐食速度比は大略 3:2 になる。またこれらの合金の応力腐食ワレの破断時間も大略 2:3 であり、ある関係があると考えられる。

他方 NH_3 存在の下で亜鉛が腐食されやすい pH<4 や pH>9 のものと、亜鉛が比較的腐食され難い pH=5~8 のもの (Fig.10) とでは、表面に酸化皮膜の存在しない範囲で電流密度一破断時間の関係に差が認められ、亜鉛の腐食されやすい pH 領域のものは外部電気量が小さくて破断されていることからも、亜鉛の選択腐食が応力腐食に関係することが考えられるであろう。

このことは同様な選択腐食性を有する他の合金にもその感受性に従って応力腐食感受性のあることを推察させる。

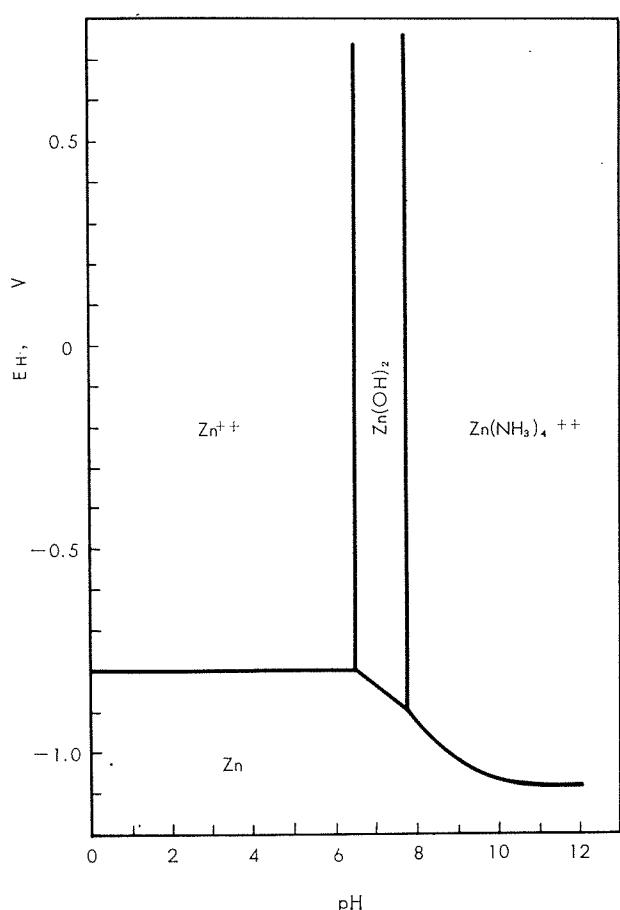


Fig. 10 Potential-pH diagram for a system of zinc and a water solution with 1.0 mol of ammonia partly as ammonium sulphate and 0.01 mol of dissolved zinc, at 25°C⁽⁴⁾.

4. ま と め

以上の実験により次のようなことがいえる。

すなわち、 α 黄銅のアンモニアによる応力腐食ワレは、応力のほかに $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の還元反応、酸化皮膜の存在による腐食の集中、脱亜鉛腐食のような選択腐食性によって影響をうける。したがってこれらに影響を与えるところのアンモニア濃度、溶液の酸化還元電位（したがって金属イオンや溶存酸素の存在）、pH 等によって影響される。前三者のいずれを欠いても応力腐食ワレは少なくなる。

文 献

- 1) C. Edeleanu, A. J. Forty: Phil. Mag., 5 (1960), 1029
- 2) A. J. Forty: *Recent Advance in Stress Corrosion*, (1961), 22
- 3) T. P. Hoar: Corrosion, 19 (1963), 331t
- 4) E. Mattsson: *Electrochim Acta*, 3 (1961), 279
- 5) R. Delhez, C. Depommier, J. V. Muylder: Rapport Technique RT 100 du CEBELCOR (1962)
- 6) H. E. Johnson, J. Leja: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 638

- 7) W. M. Latimer: *Oxidation Potential*, 2nd Ed, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1952)
- 8) Z. Tanabe: *Corrosion Science*, 4 (1964), 413
- 9) 田部: 本報, 4 (1963), 59
- 佐藤: 未発表

P

142

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

銅合金の焼鈍脆化現象の研究（第2報）

α 黄銅の焼鈍脆化現象に影響する因子について

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

銅合金の焼鈍脆化現象の研究（第2報）

α 黄銅の焼鈍脆化現象に影響する因子について*

佐藤 史郎**

On the Embrittling Phenomenon of Copper Alloys During Annealing (Rep. 2)

Factors Affecting the Embrittlement of α Brass During Annealing

by Shiro Sato

In a previous paper, the author reported the result of the survey on the phenomenon of embrittlement during anneal encountered in the manufacturing process of aluminium brass tube. This paper reports the result of the experimental investigation on the factors affecting the embrittlement of 70-30 brass during anneal. The factors investigated in this experiment were the level of tensile stress, keeping temperature, the duration of keeping in the limited temperature range, and the grain size. The experiments were conducted by annealing the specimens under the various stress condition by fixing the specimen to the bending block and extending the specimen by tension bolts.

The results obtained were as follows:

- (1) The degree of embrittlement increases with increasing of stress level and of keeping time at relaxation temperature range.
- (2) The intercrystalline voids which are the origin of embrittlement are formed at 300-350°C and hardly diffuse away during the recrystallization and grain growth, although the form of voids changes.
- (3) The susceptibility to the embrittlement of brass increases with the increasing of grain size.
- (4) The phenomenon of the embrittlement during anneal can be explained by considering the characteristics of stress relaxation and the mechanisms concerning with the phenomenon of cavitation fracture of metals by creep at elevated temperature.

1. 緒 言

¹⁾ 第1報において、アルミニウム黄銅管の製造工程において遭遇した焼鈍脆化現象について検討した結果を報告し、黄銅の焼鈍脆化現象はつぎのような現象であることを明らかにした。

(1) 脆化は再結晶前の粒界に生じた void によるものであること。

(2) void は焼鈍時の昇温途上の回復過程に生ずるものであること。

(3) 焼鈍脆化現象として焼鈍後にみられる脆化現象は再結晶前に生じた void が、再結晶後においてなお残存することによるものであること。

そして、void の発生についてつぎのように考察した。

(1) void の生成はクリープ現象において認められてい

る cavity (void といつてもよい) の生成と類似の機構によるものであると考えられること。

(2) 焼鈍脆化現象における応力源はその材料の残留応力 (冷間加工による) を主体とするものとみられること。

(3) 脆化の因となる void が生ずるための必要条件の一つはある大きさの残留応力を有する材料をある温度範囲内に必要時間以上保持することであると考えられること。

以上の結果から、黄銅の焼鈍脆化現象はつぎの4因子によって大きく支配される現象のように考えられた。

- (1) 応力、とくに残留応力としての応力の大きさ
- (2) 焼鈍温度、とくに加熱過程における温度の条件
- (3) 焼鈍時間、とくに加熱過程において昇温速度によって規定される時間の条件
- (4) 焼鈍前の結晶粒の大きさ

クリープ現象における cavity の発生は、銅合金に限らず、純銅、耐熱鋼、銀、ニッケル、マグネシウム、および

* 日本国金属学会誌、29 (1965), 41 に一部発表

** 研究部

⁷⁾ 亜鉛などにみられているものであって、cavityの発生と応力、時間、ならびに温度などの関係についてはすでにある程度のことが知られている。しかし、焼鈍脆化現象は、今日まで現象そのものがほとんど認識されていなかったことによると思われるが、⁸⁾ 単純黄銅および洋銀 ($Cu-Ni-Zn$ 合金)などの銅合金について、マクロ的な一面が報告されているのみのようであって、cavityの生成を基本とする現象としては検討されていない。

本報（第2報）においては、焼鈍脆化現象を支配しているとみられる上記の4因子、すなわち(1)応力の大きさ、(2)焼鈍温度、(3)焼鈍時間、および(4)結晶粒度、の影響について70-30黄銅板を用いて実験し、因子別に作用を検討し、その作用機構に関する考察を加えた結果を報告する。

なお、本研究において、70-30黄銅を試料に選んだ理由はクリープ現象におけるcavityの発生に関する研究が70-30黄銅についてかなりよくなされていること、および70-30黄銅は焼鈍脆化現象に対する感受性が小さくなく、合金成分および組織も単純であるうえに工業的に最も一般的な合金であるため、本研究をおこなううえで、適当な材料であると考えたためである。

2. 固定曲げによる脆化テスト

2・1 試 料

70-30黄銅板 ($Cu : 70.10\%$, $Fe : 0.01\%$, $Zn : 残部$) を用いた。試験に供した黄銅板は厚さ4.0mmの熱間圧延材をまず厚さ2.86mmまで冷間圧延し、400°Cから50°Cま

での温度でそれぞれ1hr焼鈍することにより種々の結晶粒の大きさ(Table 1)に調整してから、2.0mmまで冷間圧延（冷間圧延率：30%）したものである。試験片は長さ130mm、幅15mm、両端に10mmの固定用のボルト孔を有するもので、試験片の長手方向は板の冷間圧延方向に直角になるように採取した。

2・2 実験方法

2・2・1 応力の付加および測定

互に異なる曲率半径を有する円弧のブロックを11種類製作し、試験片が円弧に沿って完全に密着し、外周側の平面にある大きさの引張応力を生ずるようにボルトで固定した。その状況を Photo. 1 に示す。

Table 2に各円弧の曲率半径(r)とそれに取付けた試験片の最外周部に生ずる引張応力(σ_{max})の大きさを次式より求めた結果を参考までに示す。

$$\sigma_{max} = G \cdot (t/2) / r \quad (1)$$

G : 弾性係数(11,000kg/mm²), t : 試験片の肉厚,

r : 円弧の曲率半径

円弧に取付けられた試験片に生ずる真の応力の大きさは、実測した試料板の応力-ヒズミ線図をもとに、肉厚方向の各地点（中心線からの距離）における全ヒズミ量に対応する値として求めることができる。

代表例として、試料マークA, C, D, F, GおよびIの応力-ヒズミ線図を Fig. 1 に示す。用いた各試料の圧延前の結晶粒度は Table 1 に示したように大巾に変化しているが、各試料はいずれも冷間圧延材であるため、各試料の応

Table 1 Average grain size of the specimens annealed at various temperature for 1 hour before final rolling.

Mark	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Annealing temp., °C × 1 hr	400	450	500	550	600	650	700	750	800
Grain size, mm	0.035	0.038	0.055	0.07	0.15	0.33	0.45	0.60	0.75

Table 2 Radii of the bending blocks(r) and maximum stress in outer surface (σ_{max}).

r , mm	50	100	150	200	275	366	440	550	730	1,100	2,200
σ_{max} , kg/mm ²	*	*	*	*	*	30	25	20	15	10	5.0

* over yield stress

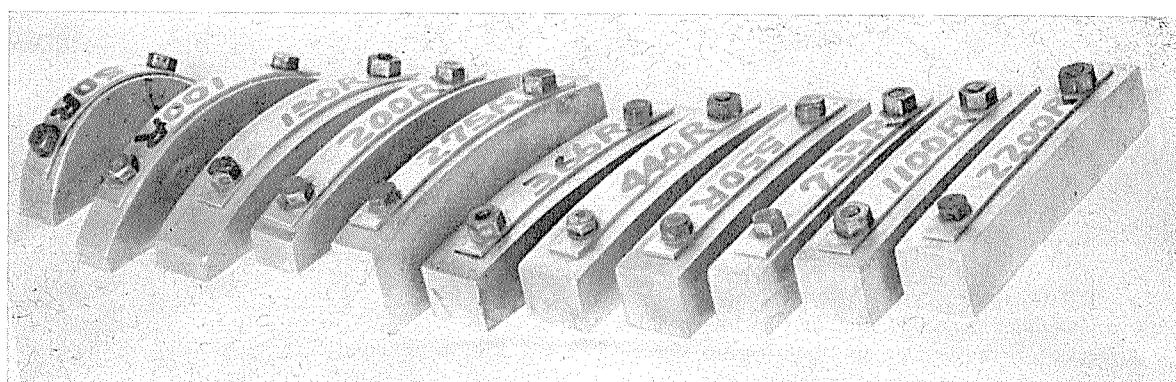


Photo. 1 Specimens fixed on the bending blocks of various radii.

力-ヒズミ線図において一定の大きさのヒズミに対応する応力の大きさの間には、焼鈍材にみられるような大きな差は存在しない。

代表例として結晶粒度0.33mmの板に30%の冷間圧延を

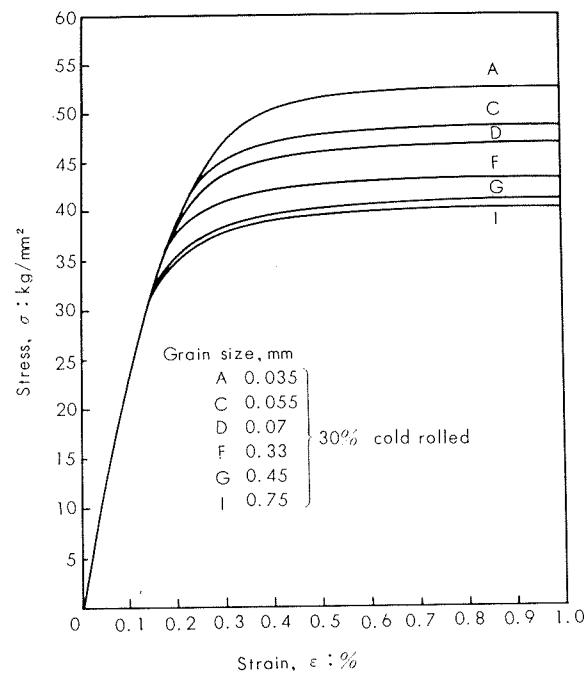


Fig. 1 Stress strain curve of the cold rolled specimens of various grain size, extend to the transverse direction to the rolling direction.

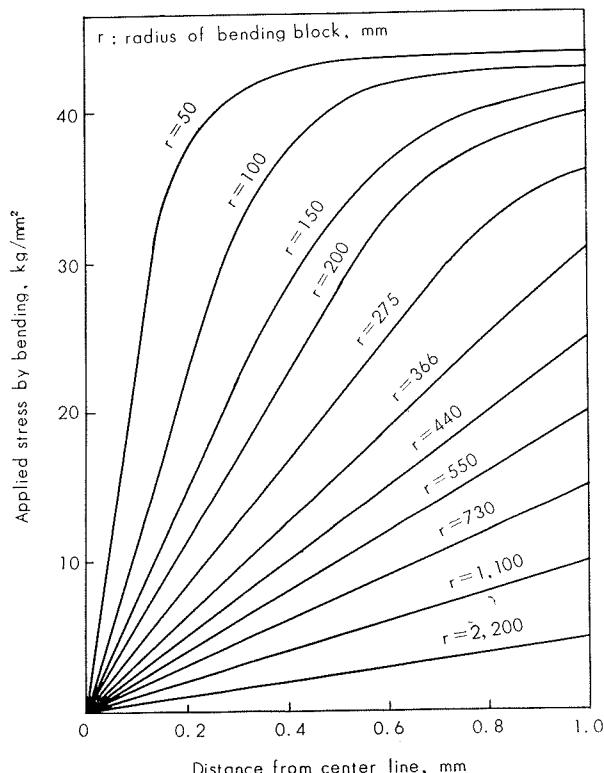


Fig. 2 An example of stress distribution in normal direction of the bended specimen (grain size: 0.33mm) fixed on the bending blocks of various radii.

施した板の試験片（試料マークF）をTable 2の各円弧に取付けたときに各試験片の外周側に生ずる応力の分布状況を、その応力-ヒズミ線図から求め、Fig. 2に示す。

本実験において、各円弧に取付けた状態の各試験片の板厚方向に対する厳密な応力分布状態を知っておくことは必ずしも必要でなく、大略の状況がわかれればほぼ目的が達せられるものと考えられる。したがって、つぎのような方法で肉厚方向の中心線より外周側の半面（引張応力側の半面）における平均付加応力値および平均除去応力値を求めた。

まず、試験片を定められた曲率半径を有する円弧に固定し（そのときの試験片の円弧の高さ h_1 ）10min放置してから解放し、試験片の弧の高さ h_2 を測定した。ついで再び円弧に固定し、一定の条件下で焼鈍をおこなった。焼鈍後、試験片を解放し弧の高さ（ h_3 ）を測定した。試験片を円弧に取付けた場合、付加されるヒズミは曲率半径の小さい（ $r=440\text{mm}$ 以下）弧の場合には塑性ヒズミも加わったものであるので、外周部の最大弾性ヒズミの大きさをAnderson, Fahlman の式からただちに求めることは不适当である。しかし、中心線から外周部の層（引張ヒズミの作用している層）における弾性ヒズミ（有効引張応力）の平均値はFig. 3に図示したような考え方から、Anderson, Fahlman の式に焼鈍前の解放後の塑性変形量の補正（ h_2 による補正）

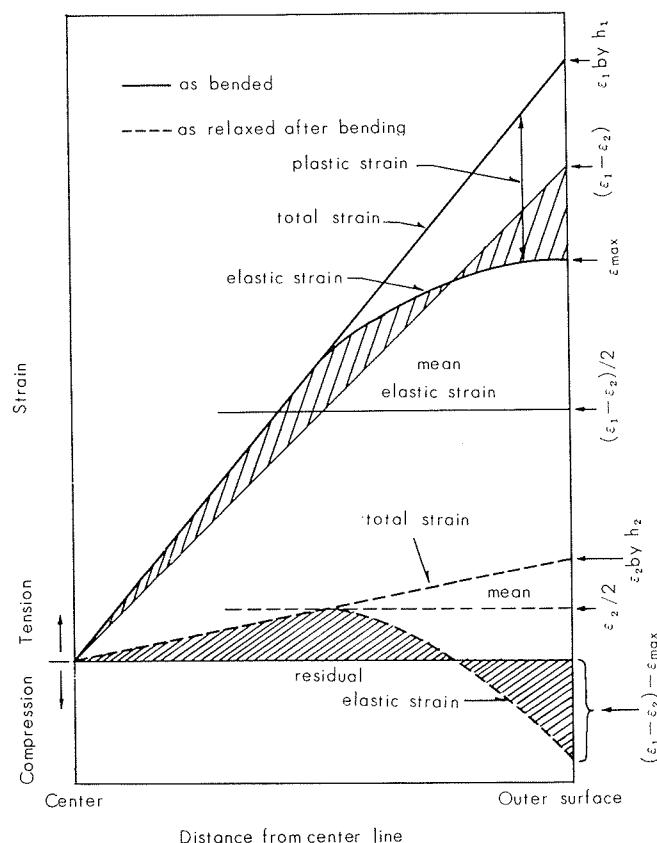


Fig. 3 Schematic representation of the stress distribution in normal direction on the fixed bending test.

をおこなうことにより、与えられる最外周部の見掛け上の最大引張ヒズミ量($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$)の $1/2$ である。したがって、曲げにより付加された平均引張弾性ヒズミの大きさ ε_a および焼鈍により除去された弾性ヒズミの大きさ ε_r は近似的に次式で簡単に求めることができる。

$$\varepsilon_a = (1/2) \{t(h_1 - h_2) / (1 - \nu^2) \cdot (l/2)^2\} \quad (2)$$

$$\varepsilon_r = (1/2) \{t(h_3 - h_2) / (1 - \nu^2) \cdot (l/2)^2\} \quad (3)$$

t : 板厚, ν : ポアソン比, l : 試験片の長さ

2・2・2 焼 鈍

円弧に試験片を取付けたまま焼鈍した。恒温焼鈍時は塩浴炉(250°C以上)または油浴炉(200°C以下)を用い、低速加熱時にはあらかじめ昇温速度を調節した空気炉を用いた。

2・2・3 焼鈍脆化の判定

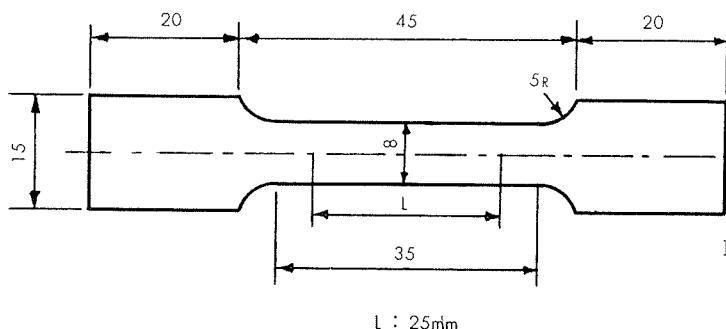


Fig. 4 Tensile specimen for bending test.

焼鈍完了後、試験片から板状の小型引張試験片(Fig. 4)を切り出し、引張試験をおこない、脆化の程度を示す指標として、破断部の幅の収縮率を求めた。幅の収縮率は曲げて焼鈍したときに外側になっていた面、すなわち張力側の破断部の先端につき引張試験前の幅に対する破断後の幅の減少量の比率(%)として表わした。この幅収縮率は当然のことながら、焼鈍時に生じた脆化の程度に応じて減少する。

2・3 実験結果

2・3・1 応力の大きさと焼鈍脆化の関係

結晶粒度が 0.15, 0.33, 0.45mm および 0.75mm の各試験片を曲率半径 50~2,200mm の固定台に取付け、200°C の空気炉に投入後、100°C/hr の加熱速度で 550°C まで加熱し、550°C で 1 hr 保持した。脆化の程度をみるため幅収縮率を求め、付加平均応力値との関係を図示した結果、Fig. 5 のようであった。結晶粒度が 0.45mm 以上の試験片に 15kg/mm² 以上の平均付加応力が与えられた場合に顕著な幅収縮率の低下がみられた。一例として結晶粒度 0.75 mm の試験片を種々の曲率半径の円弧に取付けて焼鈍し、引張試験をおこなったときの試験片の破断状況を Photo. 2 に示す。Photo. 2 において、焼鈍時に与えられていた曲げ応力が 10kg/mm² 以下の試験片に亀裂はみられないが、曲げ応力が 15kg/mm² 以上の試験片には小さな亀裂が多数生じており、各所に脆化が起つことを示している。とくに右端、曲げ応力 34.5kg/mm² の試験片は脆化が著しく

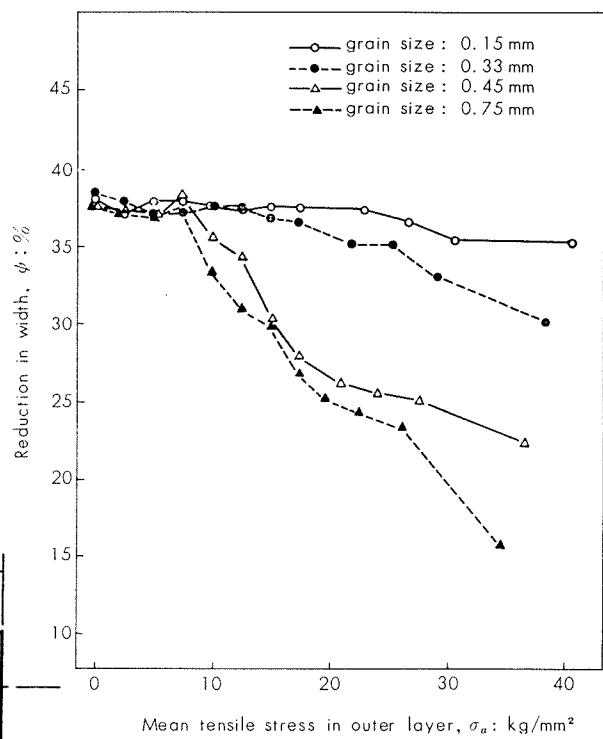


Fig. 5 Effect of tensile stress by bending on the embrittlement during annealing. The specimens of different grain size were fixed on the blocks of various radii and annealed in slow heating rate from 200°C to 550°C. (200°C→550°C : 100°C/hr, 550°C×1 hr)

生じており、破断部近傍の収縮量が著しく小さい。また、Photo. 3 (a) にみるように亀裂は曲げたときの外面側(引張応力側)にのみみられ、裏面(曲げたときの圧縮応力側)にはみられず、脆化が引張応力側にのみ生ずる現象であることを示していた。また、断面観察をおこなったところ、破断は再結晶前の粒界と思われる位置において生じており、void も観察された (Photo. 3 (b)~(d))。この状況は前報において報告した焼鈍脆化現象の実例の検討結果と同様であった。したがってこの脆化現象は、前報における考察を導入すれば、二つの基本的な現象すなわち脆化の起源である再結晶前の昇温過程における void の発生および再結晶後における組織ならびに void の変化の結果としてみられたものであり、本研究の発端となった工場における中間焼鈍時の脆化現象と同質のものであるとみられる。¹⁾

2・3・2 焼鈍時間と焼鈍脆化の関係

曲率半径 100mm の円弧に結晶粒度 0.15, 0.45 および 0.75 mm の試験片を取付け、void の生じやすい温度とみられる 300°C において 10, 30, 60 および 120min 焼鈍して後、円弧より取外し 550°C で 1 hr 焼鈍した。このとき、焼鈍前の各試験片の曲げによる平均付加応力の大きさは各結晶粒度の試験片についてそれぞれ 30.6, 27.6 および 26.3kg/mm² であった。void の生じやすい温度(300°C)に保持した時間と脆化の進行状況ならびにその間における応力除去の進行状況を Fig. 6 に図示した。Fig. 6 より焼鈍脆化は

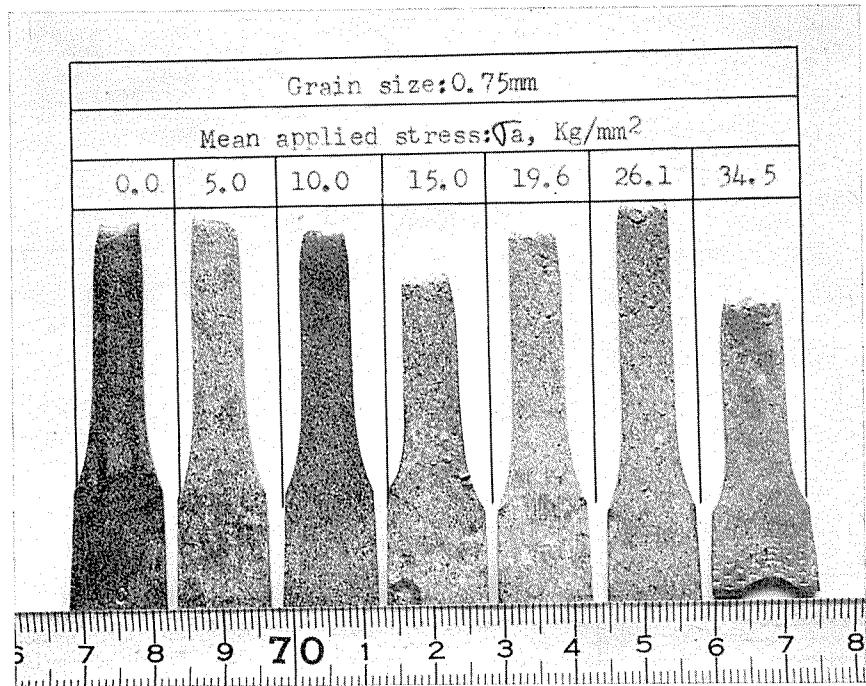


Photo. 2 Result of the tensile test, showing the effect of applied stress on the embrittlement of 70-30 brass during annealing. The specimens were fixed on the blocks of various radii to give the each specimen the different level of stress and then annealed in slow heating rate.

300°Cにおける焼鈍時間が長くなるにつれて単調に進行し、結晶粒の大きい試験片において顕著であること、およびその進行速度は応力除去の進行速度に比較して遙に緩慢であることがわかった。すなわち、脆化の進行と応力除去の進行の間には一次的な関係が認め難いようであった。

2・3・3 焼鈍温度と焼鈍脆化の関係

焼鈍脆化の原因となる void の発生と温度の関係を知るため、結晶粒度 0.45mm の試験片を曲率半径 100mm の円弧に取付け、50°C きざみで 150°から 500°Cまでの温度においてそれぞれ 1 hr ずつ焼鈍した。この試験片と曲げ応力を与えずに同一条件で焼鈍した試験片について焼鈍温度と幅収縮率の関係、および焼鈍温度と応力除去量の大きさの関係を図示したところ Fig. 7 のようであつた。

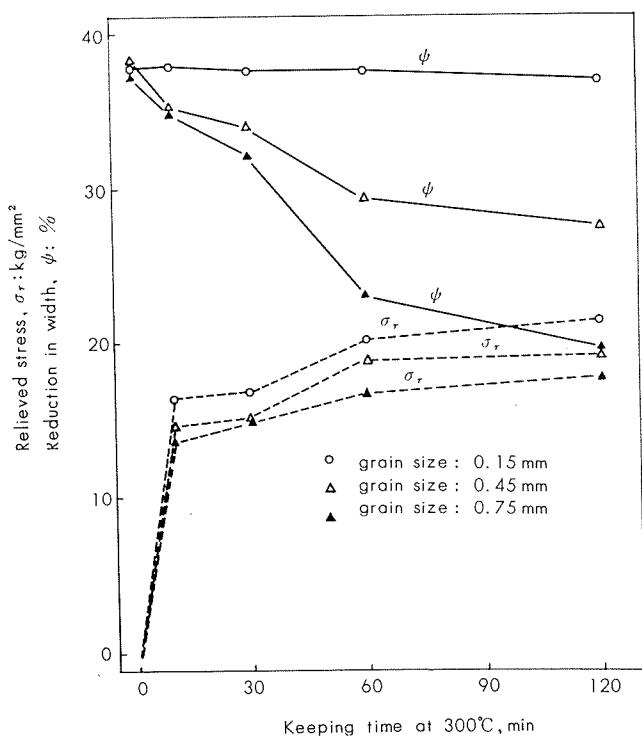


Fig. 6 Effect of keeping time at embrittling temperature (300°C) on the embrittlement of 70-30 brass. The specimens were recrystallized at 550°C for 1 hour in relaxed condition after keeping in stressed condition by fixing on the block of radius 100mm at 300°C for various period.

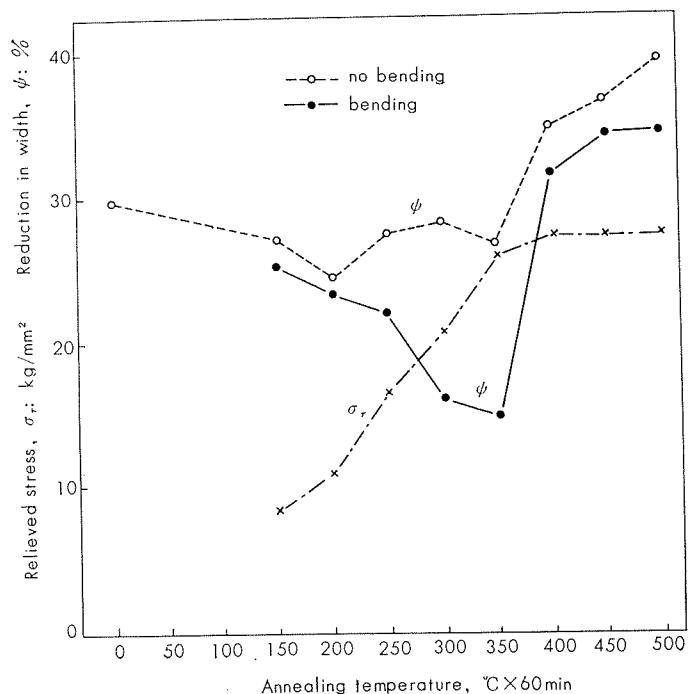


Fig. 7 Effect of the annealing temperature on the embrittlement during annealing of 70-30 brass stressed by fixing on the block of radius 100mm. Grain size of specimens : 0.45mm, σ_a : 27.4kg/mm².

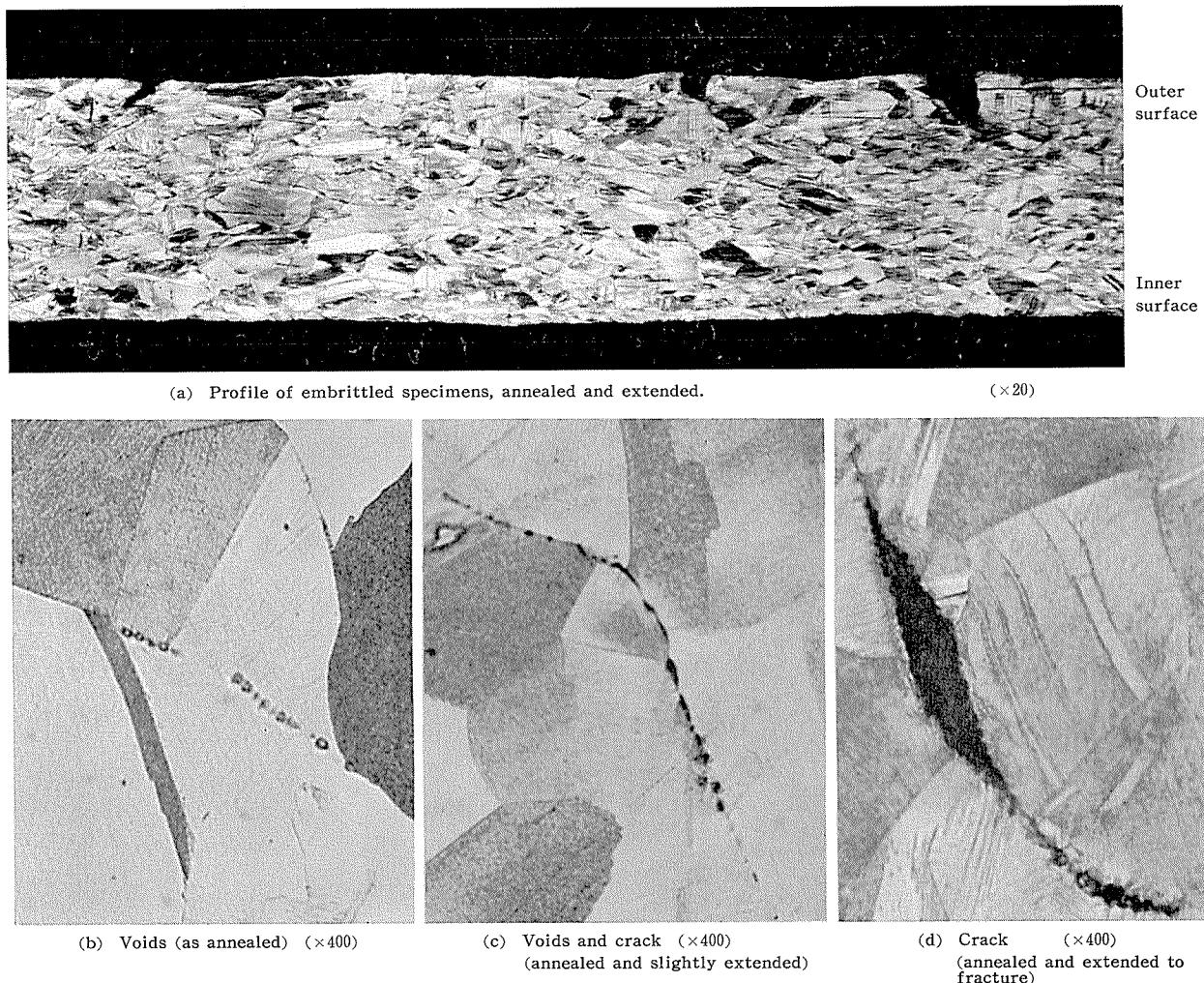


Photo. 3 Cross sections of specimens shown in Photo. 2.
(Grain size: 0.75 mm, σ_a : 34.5 kg/mm²)

た。脆化生のじやすい温度は 300°～350°C であり、脆化の進行と応力除去の進行との間に直線的な関係はみられなかった。

2・3・4 結晶粒度と焼鈍脆化の関係

Table 1 に示した各結晶粒度の試験片を曲率半径 100 mm の円弧に取付け、300°C および 350°C で 1 hr 焼鈍した。この試験片と曲げ応力を与えずに同一温度で焼鈍した試験片について結晶粒度と幅収縮率の関係を求めたところ Fig. 8 のようであり、結晶粒が大きくなるにつれて脆化が生じやすくなることがわかった。

3. 固定引張りによる脆化テスト

前節の実験は曲げによる応力を与えた条件下でなされた。この実験はきわめて容易におこないうる点において優れていたが、曲げによって応力を付加しているため、応力の分布は板厚方向に一様でなく、内周側から外周側へ向って、圧縮応力から引張応力へ変化しているものであった。最も単純な応力条件下、一軸方向の応力条件下、で焼鈍脆化テストをおこない、脆化の進行と応力条件の変化の関係をみるために以下のテストを実施した。

3・1 試 料

結晶粒度 0.15mm、厚さ 2.0mm の 70-30 黄銅板の 30% 压延材から、压延方向に対し直角に板を切出し、長さ 100 mm、幅 20mm、平行部の幅 10mm、平行部の長さ 35mm の試験片に仕上げた (Fig. 9)。

3・2 実験方法

Photo. 4 のような装置を 18-8 ステンレス鋼を用いて製作した。本装置において試験片は 3 本の固定用のボルトをナットでしめあげることにより引張荷重を受ける。試験片に一定荷重が生じてから、固定台に取付けられている試験片はそのままの状態で塩浴中に浸漬され、焼鈍がなされる。そしてその引張荷重の大きさの変化、換言すれば応力除去の進行程度は試験片に直結している荷重測定棒の平行部 (15mm²) に貼付されたストレインゲージにより連続的に測定される。焼鈍後、試験片を取り外し、主として引張試験をおこなって幅収縮率から脆化の進行程度を判定した。この場合、荷重測定部における引張荷重の変化は塩浴中に浸漬されて温度上昇したことによって、試験片の弾性ヒズミが塑性ヒズミへ変化することによるもの（すなわち、応力除去によるもの）以外に、誤差として試験片の弾

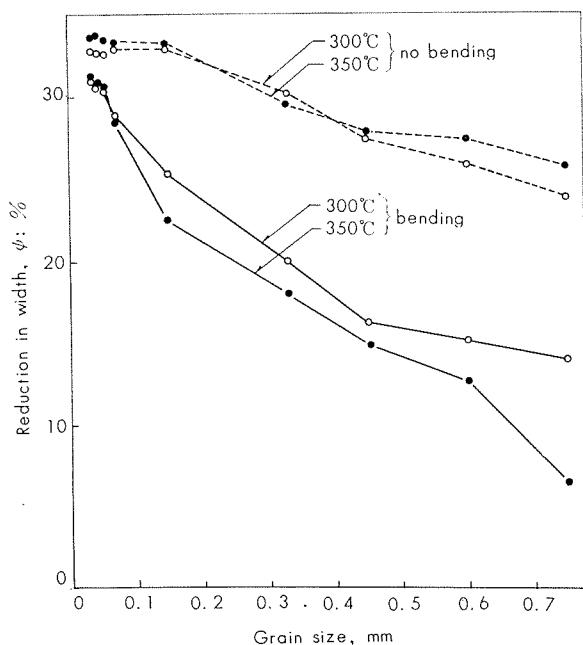


Fig. 8 Effect of grain size on the embrittlement of 70-30 brass during annealing at 300°C or 350°C for 1 hour in stressed condition by bending on the block of radius 100 mm and in non stressed condition.

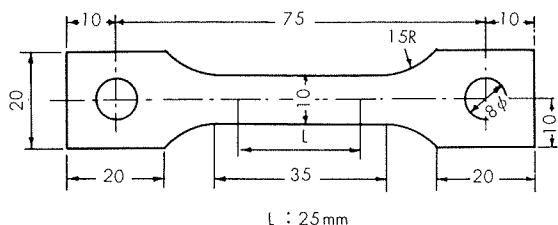


Fig. 9 Specimens for fixed extension test.

性係数が変化することによるものおよび試験片（黄銅）と固定ボルト（18-8ステンレス鋼）の熱膨張係数の差にもとづく長サの変化によるものの影響を受ける。この誤差のうち、前者はほとんど無視しうる程度のものであるが、後者は黄銅の熱膨張係数が18-8ステンレス鋼のそれよりも $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ だけ大であるため、補正が必要となる。したがって、補正として常温で付加した応力値からこの大きさの応力値を差引いた値をもって真の付加応力をとした（補正の大きさは、たとえば、300°Cの場合 6.1kg/mm^2 に相当する）。

3・3 実験結果

Fig.10は試験片にほぼ降伏点応力を与えて300°Cおよび350°Cに加熱したときにみられた応力除去-時間曲線である。試験片が加熱されると試験片に付加されている応力はまず急速に大幅な低下を示し、その後時間の対数に比例して低下する。

Table 3はFig.10に代表されるような応力除去の過程のある時点において、試験片を固定台より取外して引張試験をおこない、幅収縮率の変化にみられる脆化の進行状況と各試験片において実測された応力除去量の大きさを示した

ものである。この実験結果からつぎのことがわかる。(1)短時間、たとえば3 minの焼純（Test No: 1）においては付加されていた応力のうち、すでにかなりの大きさの応力が除去されているにもかかわらず脆化がみられない。し

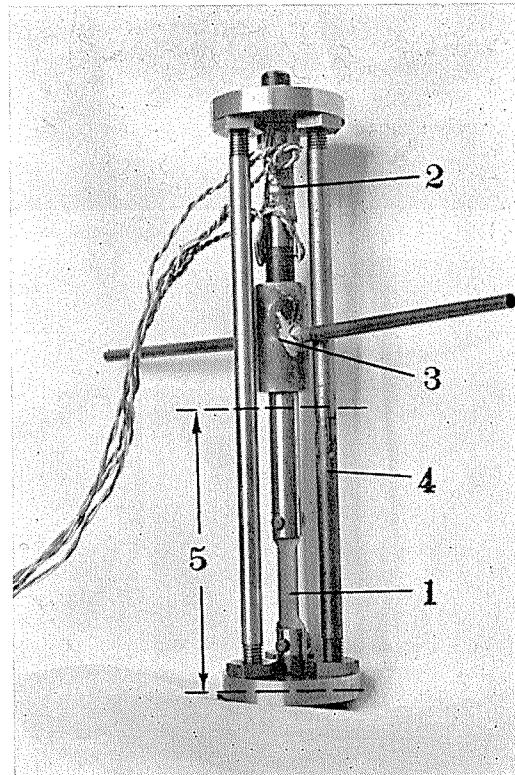


Photo. 4 Apparatus for fixed extension test.

- 1. specimen
- 2. strain gauge
- 3. water jacket
- 4. compression belt
- 5. heating zone

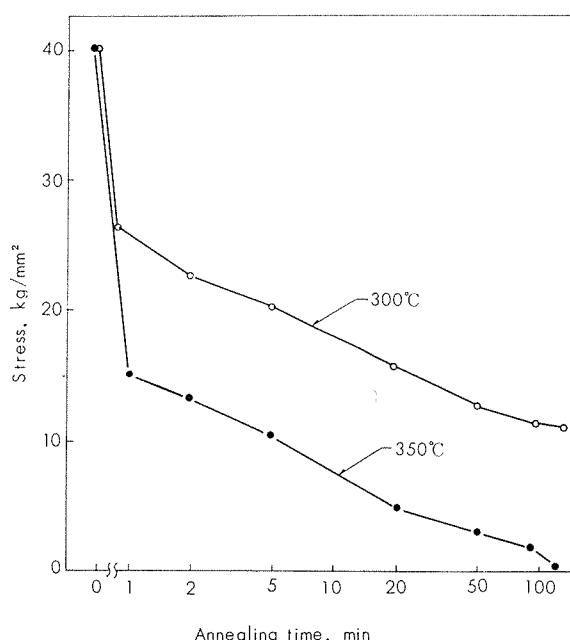


Fig. 10 Stress relaxation curve for 70-30 brass by fixed extension test.

Table 3 Results of the annealing embrittlement test by the fixed extension at 300°C.

Test No.	Annealing condition		Results of annealing	
	Time, min	Tensile stress, kg/mm ²		Stress relieved, kg/mm ²
		initial	final	
1	3	33.9	22.0	11.9
2	30	33.6	15.5	18.1
3	90	33.1	13.4	19.7
4	180	33.9	12.6	21.3
5	120	17.9	7.8	10.1
6	120	24.8	10.2	14.6
7	60	13.3	6.4	22.0
	160	22.5	7.4	34.2

かし、焼鈍時間が長くなるにつれて脆化は顕著になる。すなわち、脆化には時間が必要である。(2)まず13.3kg/mm²の応力を与えて60min焼鈍し、引続き22.5kg/mm²の応力を与えて再び60min焼鈍した場合(Test No: 7), その全応力除去量は22.0kg/mm²であり、33.9kg/mm²の応力を与えて180min焼鈍した場合(Test No: 4)の応力除去量21.3kg/mm²とほとんど同等である。そして、300°Cに保持された時間は120minであるから、脆化を生ずるための時間として不足ではない。しかし、Test No: 7の幅収縮率は34.2%であり脆化の進行は顕著でない。すなわち、脆化の進行における応力条件は応力除去量の大きさのみによって決るものでなく、初期の応力の大きさによって影響される性質があるようにみられる。

4. 考察

以上の実験結果から、黄銅の焼鈍脆化はつきのような条件下において生じやすいことがわかった。(1)大きな引張応力が存在すること。(2)脆化の原因となるvoidの発生する温度範囲内、すなわち再結晶前の主として回復の生ずる300°~350°Cにある時間以上保持されること。(3)材料の結晶粒度が大きいこと。このうち、(1)および(2)はすでに焼鈍脆化の実例の検討結果(前報)からもある程度明らかにされたことである。そして、脆化の原因である粒界のvoidは前報と同様に光学顕微鏡によって観察することができる。

工業的な見地からみれば、焼鈍脆化現象は回復過程のみにおける現象ではなく、その後の再結晶後においてみられる脆化現象にも関するものである。この見地から、焼鈍脆化現象についてvoidの発生現象と別に再結晶およびその後の結晶粒成長過程におけるvoidの変化の過程を考えることが必要である。Photo. 5において、(a)は固定引張テストにより回復過程(300°C)で生じたvoidの断面であり、(b)~(d)は(a)の試料を再結晶温度およびそれ以上の温度に60min焼鈍したときにみられたvoidの変化の状況を示すものである。300°Cにおいて粒界に生じたvoidはほとんど連なっており、再結晶直後(Photo. 3(b))においては連点状にはば3μの間隔でvoidが残存し、結晶粒成長に対する障害物になっているようにみえる。これらのvoidは焼鈍温度が高くなるとPhoto. 3(c)および(d)のように粗大化

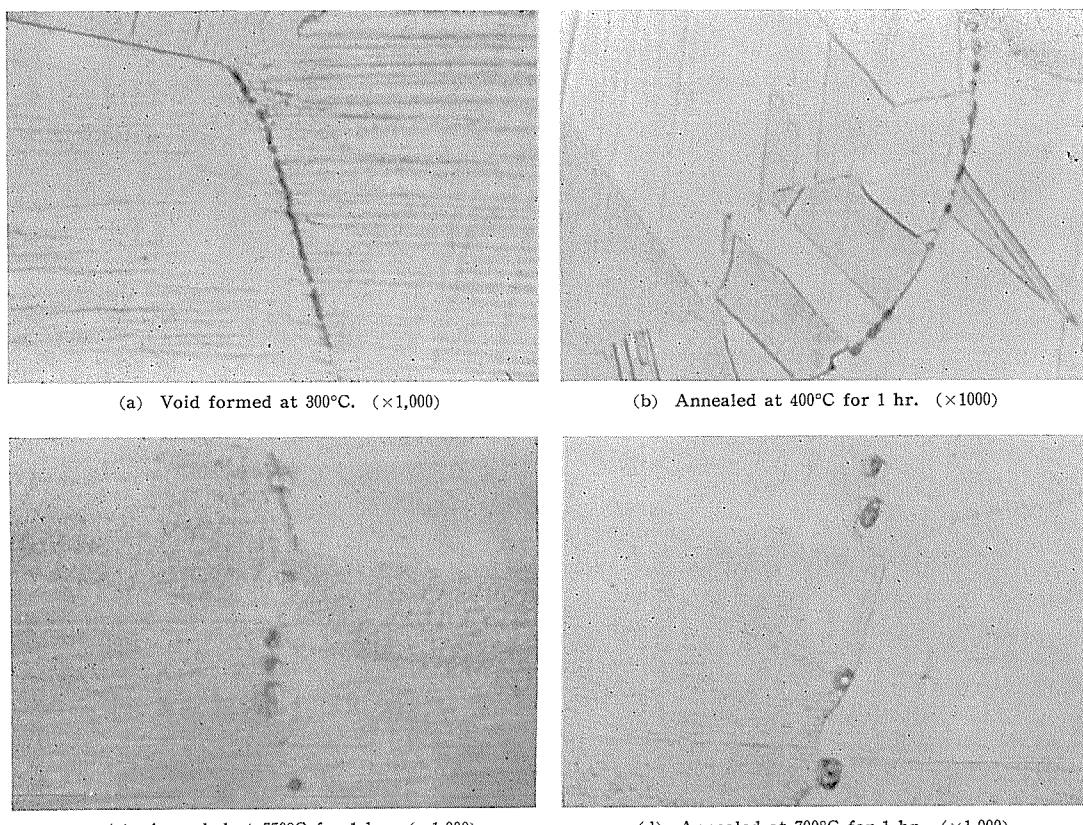


Photo. 5 Effect of annealing at high temperature on the shape of voids formed during the annealing at 300°C for 1 hour under stressed condition.

し、void の間の距離も増大している。Photo. 3 (a)～(d) にみられる個々の void が球状であるかまたは円柱状であるかはこれだけの観察からはっきりとしない。しかし、クリープ現象における cavity の発生機構に関する考えによれば、cavity (void) は滑り面と結晶粒界の交点によって構成される jog の位置に生ずるとされている。このことから Photo. 5 (a) の void は円柱状のものとみられるが、Photo. 5 (c) および (d) にみられる void は円柱状の欠陥が表面エネルギーの作用によって、球状化したり、さらには互に集合したものもあるのではないかと考えられる。すなわち、焼鈍脆化現象は回復過程に生じた void が再結晶およびその後の結晶粒成長過程において、形状を変えることはありうるが、容易に消滅せずに残存することにより現れる現象であるとみられる。

焼鈍脆化は付加された引張応力値が大きくなるにつれて生じやすくなる現象であることが明らかとなつたが、Table 3 に示した実験結果によれば、脆化の進行は除去される応力の大きさと必ずしも密接な関係はない。そして初期に大きな応力（弾性ヒズミ）が存在すれば脆化が促進されるものようである（Table 3, Test No : 3, 4 と No : 7 の比較）。

いま、焼鈍脆化現象における void の発生について、少々定量的な考察を加えてみよう。

まず、速度論の立場から与えられた応力の大きさと保持時間が void の成長におよぼす影響について考察しよう。

焼鈍脆化現象の一つの特徴はその応力 (σ) が残留応力であることである。残留応力は回復過程において、その温度に応じて時間 (t) とともに徐々に除去される傾向を有する。焼鈍時間と残留応力の除去の関係は Fig. 10 に示したように次式で示すことができる。

$t \gg 1$ において A を常数とすれば

$$\sigma = \sigma_0 (1 - A \ln t) \quad (4)$$

σ_0 : t 分後の残留応力

σ_0 : 最初の残留応力

(4)式から応力除去過程におけるヒズミの除去速度、すなわち、クリープ変形速度 ($\dot{\epsilon}$) はつぎのように表わされる。

$\dot{\epsilon} = -(1/G) \cdot d\sigma/dt$ であるから

$$\dot{\epsilon} = (1/G) \cdot (\sigma_0 A/t) \quad (5)$$

一方、クリープ現象における void の成長につき、Oliver and Girifalco⁴⁾ は Ag を用いた実験から次式の関係が成立することを明らかにしている。

$$R_{obs} = \alpha(T) \cdot t + R_0 \quad (6)$$

R_{obs} : 観察された粒界の void の半径の平均値

$\alpha(T)$: 温度 ($T^{\circ}\text{K}$) の関数としての定数

R_0 : 観察に際してエッチングをおこなったことに対する補正。

(6)式の $\alpha(T)$ につき次式の関係が与えられている。

$$\alpha(T) = [v \cdot k_1 \cdot \dot{\epsilon} \cdot D_o \exp(-E_m/kT)]^{1/2} \quad (7)$$

v : 欠陥 (vacancy) の体積

k_1 : 欠陥の発生源に対する係数

$\dot{\epsilon}$: クリープ変形の速度

$D_o \exp(-E_m/kT)$: 欠陥の拡散恒数

E_m : vacancy 移動の活性化エネルギー

(5)式を(7)式に代入

$$\alpha(T) = [v \cdot k_1 \cdot D_o \exp(-E_m/kT) \cdot A/G]^{1/2} \sqrt{\sigma_0/t} \quad (8)$$

(8)式を(6)式に代入。真の void の半径を r とすれば、

$R_{obs} - R_0 = r$ であるから、

$$r = [v \cdot k_1 \cdot D_o \exp(-E_m/kT) \cdot A/G]^{1/2} \sqrt{\sigma_0 \cdot t} \quad (9)$$

一定温度で $[v \cdot k_1 \cdot D_o \exp(-E_m/kT) \cdot A/G]$ は一定値をとるので、これを $C^2(T)$ とおけば、

$$r = C(T) \sqrt{\sigma_0 \cdot t} \quad (10)$$

すなわち、残留応力を応力源とする焼鈍脆化現象においては、定速クリープ条件下とは異なり、void は初期応力と経過時間の積の平方根に比例して成長する。

一方、平衡論の立場から、void が成長するための条件について検討を加えればつきのようである。

Cottrell, Baluffi and Seigle^{16), 17)} によれば、void が成長するときは次式の関係が満たされているときであるとされている。

$$\sigma > 2\gamma_s / r \cos^2 \theta \quad (11)$$

σ : その時点における引張応力

γ_s : 表面エネルギー

r : void の半径

θ : 引張応力と粒界の法線のなす角度

(11)式に(4)式および(10)式を代入すれば、

$$\sigma_0 (1 - A \ln t) > 2\gamma_s / (C(T) \cdot \sqrt{\sigma_0 \cdot t} \cdot \cos^2 \theta) \quad (12)$$

$$\therefore \sigma_0^{3/2} \cdot \sqrt{t} (1 - A \ln t) > 2\gamma_s / C(T) \cdot \cos^2 \theta \quad (13)$$

$$f(t) = \sigma_0^{3/2} \cdot \sqrt{t} (1 - A \ln t) \text{ とおけば、}$$

$$f'(t) = \sigma_0^{3/2} (1/2\sqrt{t}) (1 - A(\ln t + 2)) \quad (14)$$

(13)式の右辺は一定値をとるから、(14)式からみて、焼鈍脆化現象が進行するための条件式(11)は t が十分に大きくなれば成立しなくなること、すなわち、void の成長は停止することがわかる。そして、(11)式は σ_0 が大きいほど、より長時間にわたり成立することもわかる。

このようにして、焼鈍脆化現象における void の成長について、速度論ならびに平衡論的考察から、初期応力（残留応力）が大であることが void の成長を生ぜしめるものであり、それが時間を必要とするものであることが理解される。

本実験の結果、焼鈍脆化の感受性は結晶粒度が大きくなるにつれて著しく増大することがわかった。void の成長は粒内の過剰の原子空孔が応力の作用を受けて、粒界の核の位置に集積することによるものとする考えが提出されている。¹¹⁾ この考えによれば結晶粒の粗大化につれて結晶の单

位体積に対する粒界の面積は当然減少するから void が結晶粒の大きさとともに生じやすくなることは当然と考えられる。また void は特定の粒面に生ずるため、結晶粒が大きい場合には欠陥の集中度が高くなり、そのために結晶粒が小さい場合よりも脆化が生じやすくなることも当然であろう。しかし、このような理由だけでは焼鈍脆化現象における結晶粒度の極めて顕著な作用を説明することは不十分であるとみられるので、本件は別途検討を加えることにした。追って、第3報で報告する予定である。

本実験結果によれば、完全に再結晶した後において、焼鈍脆化が明瞭に検知されるものは再結晶前の結晶粒度が 0.33mm 以上の場合であった。一般に黄銅の加工工程において最も結晶粒の大きいものは押出し材であることが多いが、0.3mm 以上に達することは稀であり、ここに普通黄銅において焼鈍脆化現象が必ずしも多くは経験されていない有力な原因があるものと思う。

¹⁾ さきに報告したアルミニウム黄銅の焼鈍脆化現象は結晶粒度 0.1mm 以下の材料について再結晶後においてみられている。このことはアルミニウム黄銅の方が単純黄銅よりも焼鈍脆化に対する感受性が大きいことを示すもので、工場における経験とも一致するとともに、焼鈍脆化現象が成分の影響を受けることが少なくないことを示すものと思われる。

5. 総 括

黄銅の焼鈍脆化現象におよぼす主要因子として、応力、焼鈍時間、焼鈍温度および結晶粒度の影響について検討した。

- (1) 焼鈍脆化は焼鈍前の引張応力値が大きくなるにつれて生じやすくなる。
- (2) 脆化の原因になる粒界の void は 300°～350°C で生じやすく、この void は再結晶および結晶粒の成長過程において形状は変化するが消滅し難い。
- (3) void は 300°～350°C の温度に保持される時間が増大するにつれて時間とともに成長する。
- (4) 結晶粒度の大である材料は引張応力の作用を受けて焼鈍脆化しやすい。とくに結晶粒度 0.3mm 以上において顕著である。
- (5) 焼鈍脆化現象はクリープ現象における cavity の発生機構について提出されている考え方と残留応力除去に関する特性とを併せ考えることによりかなりよく説明できる。

文 献

- 1) 佐藤：本報，7 (1966), 3
佐藤、田中：日本金属学会誌, 26 (1962), 656
- 2) J. Intrater and E. S. Machlin : J. Inst. Metals, 88 (1959-60), 305
- 3) D. McLean : J. Inst. Metals, 85 (1956-57), 468
- 4) P. R. Oliver and L. A. Girifalco : Acta Met., 10(1962), 765

- 5) J. Sherman and M. R. Acter : Trans. AIME, 224 (1962), 144
- 6) A. E. B. Presland, R. I. Hutchinson : J. Inst. Metals, 92 (1963-64), 264
- 7) N. B. W. Thompson, R. L. Bell : J. Inst. Metals, 94 (1966), 118
- 8) F. H. Wilson and E. W. Palmer : Trans. AIME, 185 (1949), 995
- 9) E. O. Jones and E. Whitehead : Trans. AIME, 73 (1926), 843
- 10) J. N. Greenwood, D. R. Miller and J. W. Suiter : Acta Met., 2 (1954), 250
- 11) C. W. Chen and E. S. Machlin : J. Metals, 9 (1957), 829
- 12) R. Resnick and L. Seigle : J. Metals, 9 (1957), 87
- 13) R. I. Anderson and E. G. Fahlman : J. Inst. Metals, 32-2 (1924), 367
- 14) 竹内：未発表
- 15) R. D. Giffins : Acta Met., 4 (1956), 98
- 16) A. H. Cottrell : *Structural Process in Creep*, 1, Iron and Steel Institute, London, (1961)
- 17) R. W. Baluffi and Seigle : Acta Met., 3 (1955), 170
- 18) P. W. Davis and B. Wilshire : J. Inst. Metals, 90 (1961-62), 470

P

143

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

アルミニウム合金の時効現象と格子欠陥に関する研究（第2報）

Al-Zn 合金の低温時効におよぼす Cr, Mn, Zr の影響

馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金の時効現象と格子欠陥に関する研究

(第2報)

Al-Zn 合金の低温時効におよぼす Cr, Mn, Zr の影響*

馬場義雄**

On the Aging Phenomena and Lattice Defects in Aluminium Alloys (Rep. 2)

Influence of Cr, Mn, Zr on the Pre-Precipitation in Al-Zn Alloys

by Yoshio Baba

Experiments have been carried out to investigate the influence of addition of Cr (0.01~0.2 at%), Mn (0.01~0.3 at%) and Zr (0.01~0.2 at%) to Al-2.5 at% (6.0 wt%) Zn alloy on the pre-precipitation or clustering phenomenon, and the mechanism was discussed with particular attention to the role of lattice defects.

The results are as follows:

(1) The rate of clustering of Zn atoms is reduced by the addition of Cr, Mn and especially Zr, but general features of pre-precipitation in these ternary alloys are not different from those in Al-2.5 at% Zn binary alloy since these third elements in the above-mentioned range do not interact with Zn atoms.

(2) The decrement in the rate of clustering of Zn atoms increases in the order of Mn < Cr < Zr, particularly by the addition of Mn 0.2~0.3 at%, Cr 0.1~0.2 at% and Zr 0.03~0.2 at% which is characterized by the existence of insoluble compounds and the effect of grain refining.

(3) This effect can be more reasonably explained in terms of the increase in boundary area by grain refining or insoluble compounds and in dislocation density by remaining of dislocations introduced by plastic deformation which could act as sinks to cause the decrease in the concentration of quenched-in vacancies, rather than the binding energy between an atom of the third elements and a vacancy which is greater than that between a Zn atom and a vacancy.

1. 緒 言

Al-Zn 合金の低温時効現象、とくに Zn 原子の G. P. zone 形成は凍結空孔の挙動と密接な関係をもち、これに第3元素が添加された場合、たとえば Fe のごとく凍結空孔の消滅場所としての転位の密度および結晶粒の微細化により粒界の面積などを増大せしめるもの、あるいは Si のごとく空孔との結合エネルギーが比較的大きく、しかも Al 地にかなり固溶する場合は、ともに Zn 原子の G. P. zone 形成速度を遅くすることが前報で明らかにされた。

本研究では実用合金としての Al-Zn-Mg 3 元合金に対してほぼ共通の諸影響、たとえば応力腐食²⁾³⁾ ワレ防止、再結晶温度の上昇⁴⁾⁵⁾ および焼入性の低下⁶⁾⁷⁾などの影響を与える Cr, Mn および Zr の添加が Al-Zn 合金の低温時効にいかなる作用をおよぼすかを検討することとした。

従来の研究では、Bartsch⁸⁾によれば Mn 0.1 wt% の添

加は Zn 原子の G. P. zone 形成速度を若干遅くするが、太田と橋本によれば Mn 0.3 wt% の添加は影響なく、Zr 0.01 wt% の添加で G. P. zone 形成速度がかなり遅れると報告されているのみである。したがって本研究ではとくに Al-Zn 合金中における第3元素の挙動およびその存在状態を確認するとともに、これらがいかなる機構で Zn 原子の G. P. zone 形成に影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

実験合金は Al-2.5 at% (6 wt%) Zn 合金を基礎として、これに Cr, Mn および Zr をそれぞれ単独に 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2 at% (Mn のみ 0.3 at%まで) 添加したもので、分析結果を Table 1 に示す。

試料は 99.998 wt% Al, 99.999 wt% Zn, 99.9 wt% Cr, 99.9 wt% Mn および 99.9 wt% Zr 地金を使用し、上記配合で鋳造した小型鋳塊 (30×200×200 mm) から 450°C×48 hr の均質加熱後、420°Cの熱間圧延および冷

* 日本国学会誌, 29 (1965), 1177 に一部発表

** 研究部

Table 1 Chemical compositions of Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys.

Nominal value			Compositions, wt %						
Addition	at %	wt %	Zn	Cr	Mn	Zr	Fe	Si	Cu
None	(Zn 2.5)	(Zn 6.0)	6.00	—	—	—	0.001	0.002	0.001
Cr	0.01	0.019	5.87	0.019	—	—	0.001	0.002	0.001
	0.03	0.058	6.04	0.055	—	—	0.001	0.003	0.001
	0.05	0.096	5.96	0.091	—	—	0.001	0.003	0.001
	0.10	0.19	5.90	0.190	—	—	0.001	0.002	0.001
	0.20	0.38	5.89	0.360	—	—	0.001	0.003	0.001
Mn	0.01	0.020	6.15	—	0.018	—	0.001	0.002	0.001
	0.03	0.061	6.04	—	0.065	—	0.001	0.002	0.001
	0.05	0.10	6.03	—	0.13	—	0.001	0.002	0.001
	0.10	0.20	6.14	—	0.21	—	0.001	0.003	0.001
	0.20	0.41	5.93	—	0.41	—	0.001	0.002	0.001
	0.30	0.61	6.08	—	0.62	—	0.001	0.003	0.001
Zr	0.01	0.034	5.92	—	—	0.032	0.001	0.003	0.001
	0.03	0.10	6.07	—	—	0.094	0.001	0.003	0.001
	0.05	0.17	5.93	—	—	0.16	0.001	0.003	0.001
	0.10	0.34	6.04	—	—	0.28	0.001	0.004	0.001
	0.20	0.67	6.11	—	—	0.54	0.001	0.004	0.001

間圧延により作成した 2mm 厚板を使用した。硬度測定は 2×5×20mm の試験片、電気抵抗測定は 1.2mmφ×400mm の線を用い、いずれも溶体化処理、時効前に冷間加工の影響を除去するために 500°C×2 hr (Cr および Zr 添加の一部の試料については再結晶温度が高いので 600°C×2 hr) 加熱し水冷後室温に 3 日間放置の予備処理を行った。各種熱処理、室温(約15°C)におけるビッカース硬度測定、液体窒素中での電気抵抗測定および透過電子顕微鏡観察などの実験方法はすべて前報と同様である。

3. 実験結果

Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に 500°C で予備処理した

Al-2.5 at% Zn 合金を 350°C から水焼入後 20°C で時効した際の硬度変化におよぼす Cr, Mn および Zr 添加の影響を示す。焼入後 200 min まで硬度値は増大しつづける。この場合、Cr 添加量の増加とともに焼入直後の硬度値は増すが、時効硬化速度は減少する。Mn の影響は添加量が 0.05 at% 以下ではほとんど認められないが、添加量が 0.2~0.3 at% でその影響が著しく、焼入直後の硬度値の増加とは逆に時効硬化速度の減少が認められる。Zr も添加量が 0.03 at% 以上でその影響が著しく、添加量の増加とともに焼入直後の硬度値は増加するが、一方時効硬化速

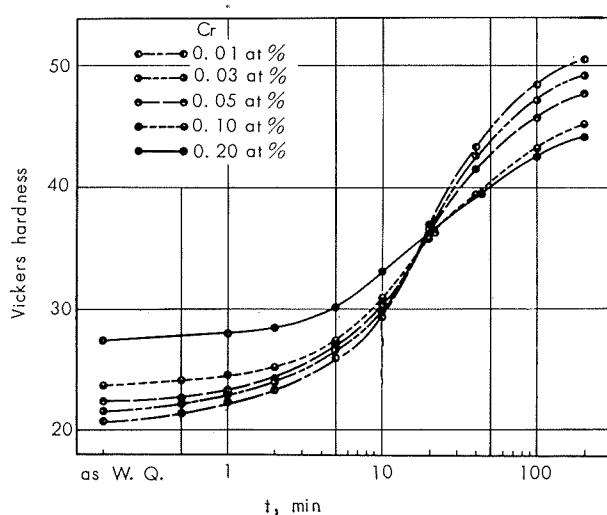


Fig. 1 Influence of Cr on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 500°C.

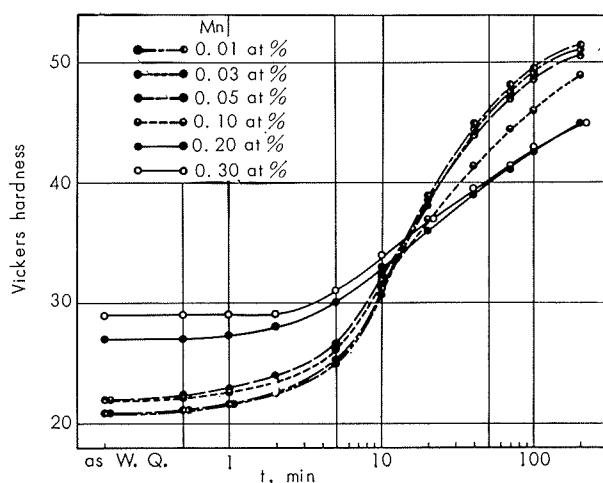


Fig. 2 Influence of Mn on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 500°C.

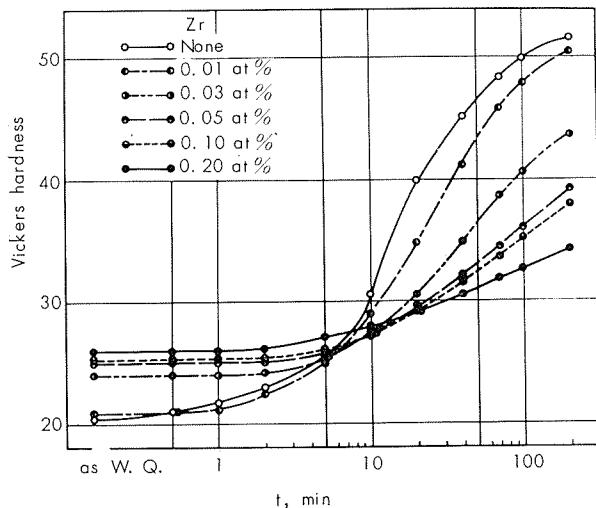


Fig. 3 Influence of Zr on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 500°C.

度は減少する。これら3種類の添加元素の中ではZrによる減少効果が最も大きい。

Fig. 4に600°Cで予備処理した試料の時効硬化におよぼすZr添加の影響を示す。500°Cの予備処理にくらべてZr添加の影響がかなり低下しているのが明らかである。

Fig. 5にAl-2.5 at% Zn合金の比抵抗測定による等温時効におよぼす第3元素の影響を示す。第3元素としてCr 0.2 at%, Mn 0.3 at%, およびZr 0.2 at%を添加しても曲線の形状は2元合金のものと変らず、したがって比抵抗は焼入後時効時間の経過とともに増大し極大に達した後減少するが、ただ比抵抗の極大に達する時間が長くなる。この場合も硬度測定の場合と同様にZr添加の影響が最も大きい。

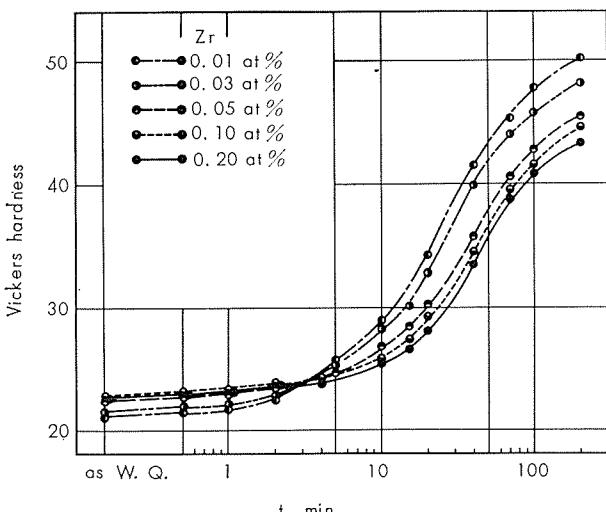


Fig. 4 Influence of Zr on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 600°C.

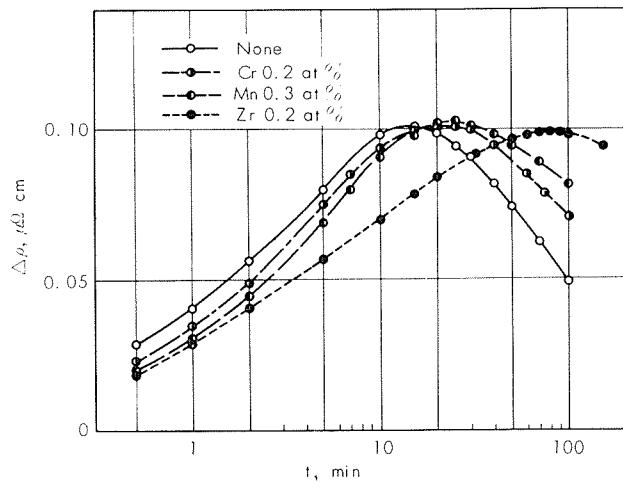


Fig. 5 Influence of Cr, Mn and Zr on the isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 500°C.

つぎにAl-2.5 at% Zn-0.1 at% Cr合金について、再結晶粒度ならびに過飽和に固溶したCrと析出したCrの時効速度におよぼす影響をしらべるために、予備処理として500°C×2 hr および600°C×2 hr 加熱後水冷の溶体化処理を行った後、400°Cで $\frac{1}{3}$ hr, 24 $\frac{1}{3}$ hrと保持時間を変え水焼入れした場合の0°Cにおける等温時効曲線をFig. 6に示す。これによると、後述のごとく結晶粒度の小さな500°C予備処理材は比抵抗の極大に達する時間(以下 t_M と略記する)が長い。これに対して結晶粒度の大きな600°C予備処理材は極大時間 t_M は短かく、400°Cにおける保持時間を長くしてCrを析出せしめた場合、いいかえれば固溶するCrの量を減少せしめた場合はわずかではあるが、さらに極大時間 t_M が短くなるのが認められる。Fig. 7はAl-2.5 at% Zn-0.03 at% Zr合金についてFig. 6と同様な結果を示す。400°Cにおける保持時間の影響はほとんど認められないが、Cr添加の場合と同様に予備処理500°Cのものは600°Cのものに比して極大時間 t_M が長くなるのが明らかに認められる。

Fig. 8は予備処理、焼入および時効温度の異なった場合について、Al-2.5 at% Zn合金の極大時間 t_M におよぼすCr添加の影響を示す。焼入温度400°Cでは0.03 at%以下のCr添加による影響はほとんど認められないが、0.05~0.1 at%以上の添加により極大時間 t_M は長くなる。とくに予備処理温度500°Cの場合に顕著である。予備処理温度500°C、焼入温度350°Cでは時効温度の低下ならびにCr添加量の増加とともに、とくに0.2 at%添加で極大時間 t_M が長くなる。Fig. 9は350°Cから焼入後-10, 0および10°Cの等温時効におけるAl-2.5 at% Zn合金の極大時間 t_M におよぼすMn添加の影響を示す。その傾向はCr添加の場合と類似しており、Mn添加量0.2~0.3 at%で極大時間 t_M は著しく長くなる。Fig. 10はZr添加の影響についてFig. 8と同様な結果を示す。予備処理500°Cのものは0.03 at%以上のZr添加により極大時間 t_M は著し

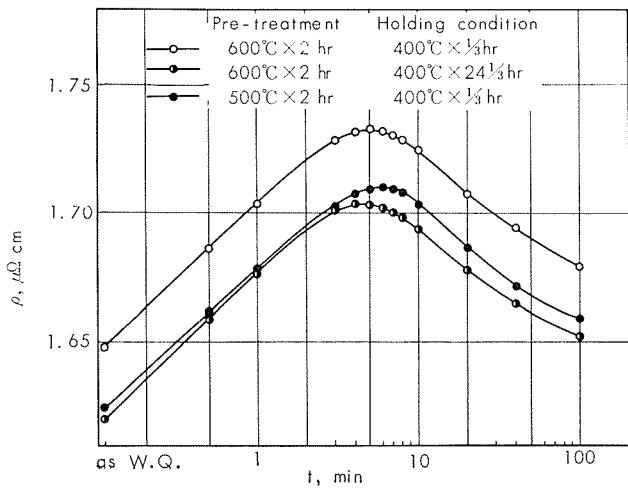


Fig. 6 Isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn-0.1 at% Cr alloy quenched from 400°C varying the holding time.

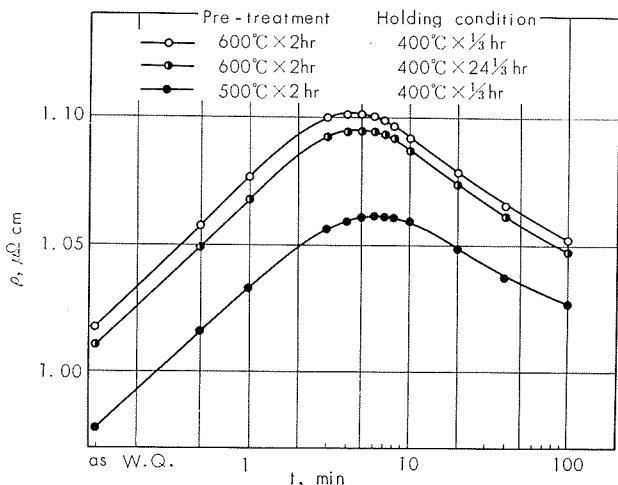


Fig. 7 Isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn-0.03 at% Zr alloy quenched from 400°C varying the holding time.

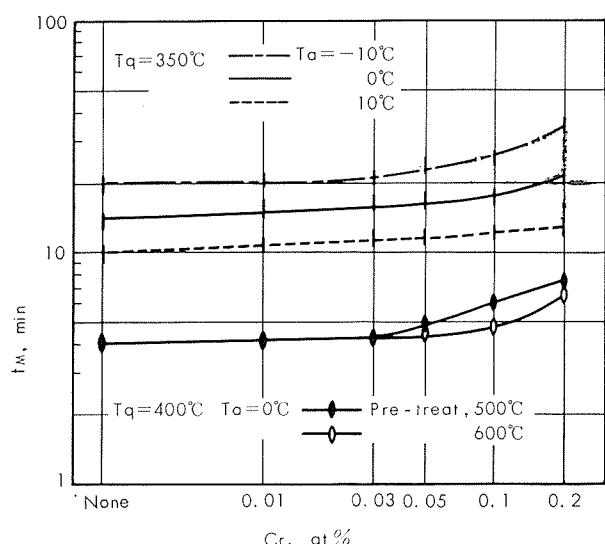


Fig. 8 Influence of Cr on the time required for maximum resistivity at several temperatures for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C and 400°C.

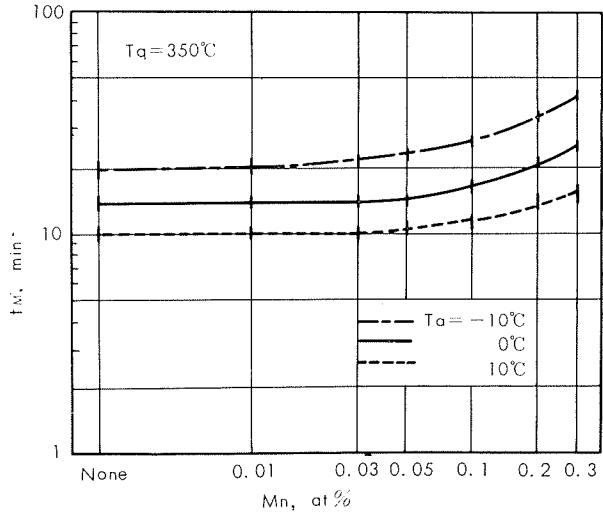


Fig. 9 Influence of Mn on the time required for maximum resistivity at several temperatures for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C. Pre-treated at 500°C.

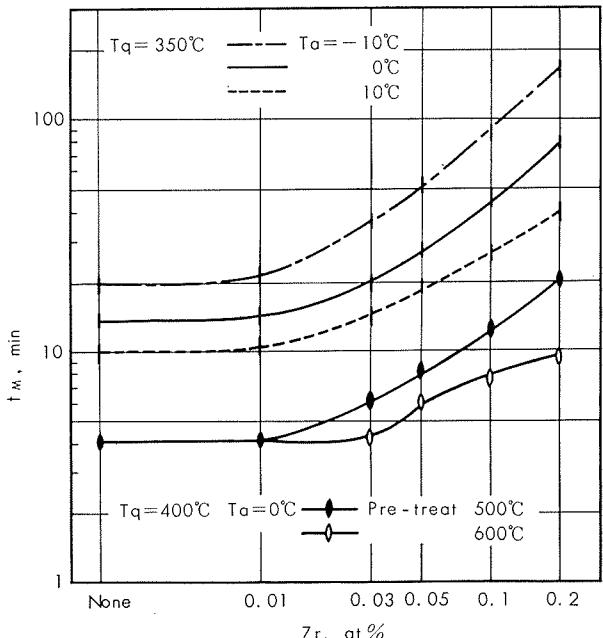


Fig. 10 Influence of Zr on the time required for maximum resistivity at several temperatures for Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys quenched from 350°C and 400°C.

く長くなるが、予備処理600°C のものはZr 添加量が0.03 at%およびそれ以下ではほとんどその影響が認められない。Cr および Mn 添加の影響と比較した場合、その傾向は変わらないが、同一添加量で程度の著しいのがZr 添加の特徴である。

4. 考 察

比抵抗の測定結果によれば、Cr, Mn および Zr をそれぞれ単独に添加したものも Al-2.5 at% Zn 2 元合金の時効曲線とその形状は変らず、ただ比抵抗の極大に達する時間が長くなるのみである。したがってこの程度の添加量では上記 3 元素とも Zn 原子とは直接相互作用を持ったり、また同時に G. P. zone を形成することはないと考えられる。一方焼入直後の硬度値が Cr 0.2 at%, Mn 0.2~0.3

at% および Zr 0.03 at% 以上の添加でかなり増大しているものが認められるが、これら添加量はいずれも 500°C の Al に対する固溶限以上で金属間化合物 (CrAl_7 , MnAl_6 ¹⁰⁾ および ZrAl_3) の存在する範囲である。したがって硬度増大の原因としては第 3 添加元素の固溶体硬化よりもむしろ Fig. 11 の結晶粒度測定結果からも明らかなごとく、主として 0.1 mm 以下の結晶粒微細化によるものと考えられる。なおビッカース硬度測定 (5 kg 荷重) の圧痕は直径 0.4~0.7 mm 程度である。

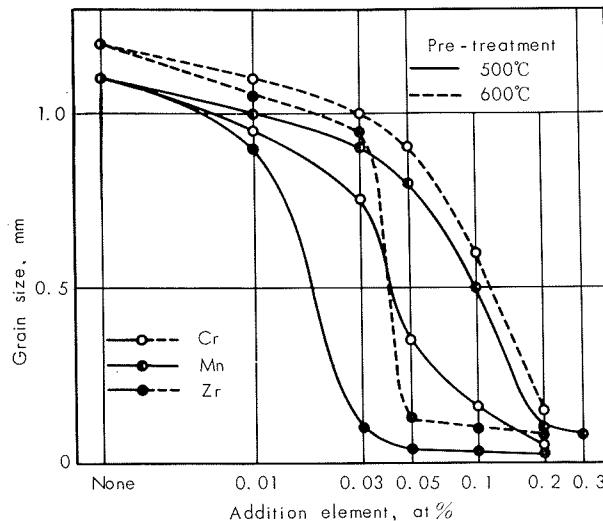


Fig. 11 Influence of Cr, Mn and Zr on the grain size of Al-2.5 at% (6 wt%) Zn alloys.

さて Cr, Mn および Zr などの第 3 元素の添加により、Al-Zn 合金の時効速度が遅くなることが硬度あるいは比抵抗の測定により明らかにされたが、これらの機構について考察してみると、前報同様その要因を [1] 空孔と溶質原子の結合エネルギーに帰するもの、および [2] 凍結空孔の恒久的な消滅場所の密度を増し、その結果凍結空孔の濃度が減少することによるものと二つにわけられる。凍結空孔の消滅場所の密度は結晶粒微細化および不溶性化合物の存在 (Photo. 1, Photo. 2) による粒界面積の増大、あるいは再結晶未完了による加工転位の残存または予備処理すでに存在している不溶性化合物のまわりに焼入時の熱応力による転位の発生などの転位密度の増大によって増大する。

Cr の影響については Cr の添加量が 0.03 at% 以下ではその影響がほとんど認められず、Cr 0.1 at% の添加材は Fig. 6 からも明らかなごとく、予備処理温度が 500°C で再結晶粒の小さなものが時効速度が最も遅く、続いて予備処理温度は 600°C で再結晶粒は大きいが、多くの Cr 原子を固溶しているものであり、時効速度の最も速いものは再結晶粒が大きく、固溶する Cr 量の少ない場合である。この結果 Cr が Al-Zn 合金の時効速度、すなわち Zn 原子の G. P. zone 形成速度を遅らせる原因として、Cr 原子と空孔の結合エネルギーが Zn 原子と空孔のそれよりも大きいこともある程度考えられるが、それ以上に結晶粒微細

化あるいは不溶性化合物の存在により凍結空孔の消滅場所としての粒界面積の増大が支配的と考えられる。

つぎに Mn の影響についてもほとんど Cr の場合と同様なことが考えられるが、さらに結合エネルギーによる効果が少ないようである。すなわち Cr 原子と空孔の結合エネルギーよりも Mn 原子と空孔の結合エネルギーはより小さいものと推定される。

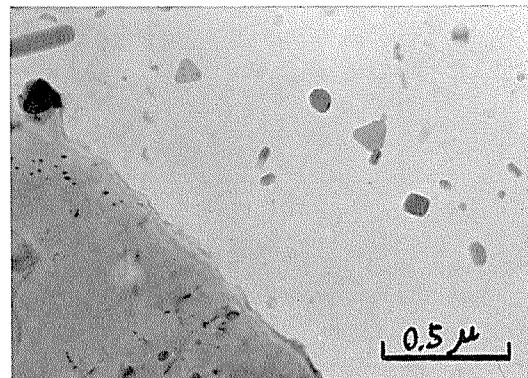


Photo. 1 Electro micro-structure of Al-2.5 at% Zn-0.2 at% Cr alloy pre-treated at 500°C.

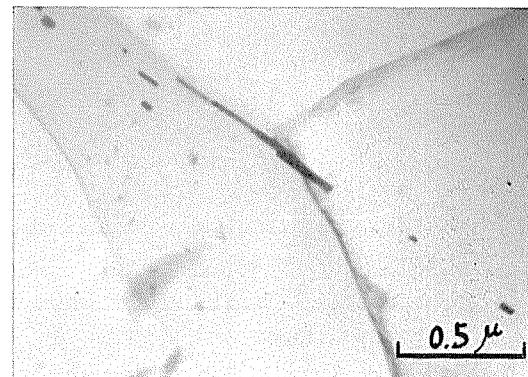


Photo. 2 Electro micro-structure of Al-2.5 at% Zn-0.1 at% Zr alloy pre-treated at 500°C.

Zr の影響については、Photo. 3 からも明らかなごとく Zr 0.05 at% 以上添加したものは 500°C の予備処理では再結晶を完了せず加工組織を残存しているが、600°C の予備処理では再結晶を完了している。一方 Zr 0.03 at% 添加材は 500°C の予備処理で完全に再結晶しているが、これを 600°C で予備処理した場合再結晶粒の成長が著しい。これらの組織と Fig. 7 あるいは Fig. 10 の比抵抗測定による時効速度の関係を調べると加工組織から再結晶組織にかかり、さらに結晶粒の成長が進行するにつれて比抵抗の極大に達する時間 t_M は短くなる。すなわち予備処理では消滅せずに残留した加工転位あるいは結晶粒界のごとき凍結空孔の消滅場所の密度増大が時効速度を著しく低下していることが明らかである。なお加工転位の残留以外に、予備処理すでに存在している不溶性化合物のまわりに焼入時の熱応力により発生する転位も転位密度増大の一因をなすことも考えられる。一方 Al 地に固溶する Zr 量は状態図¹⁰⁾

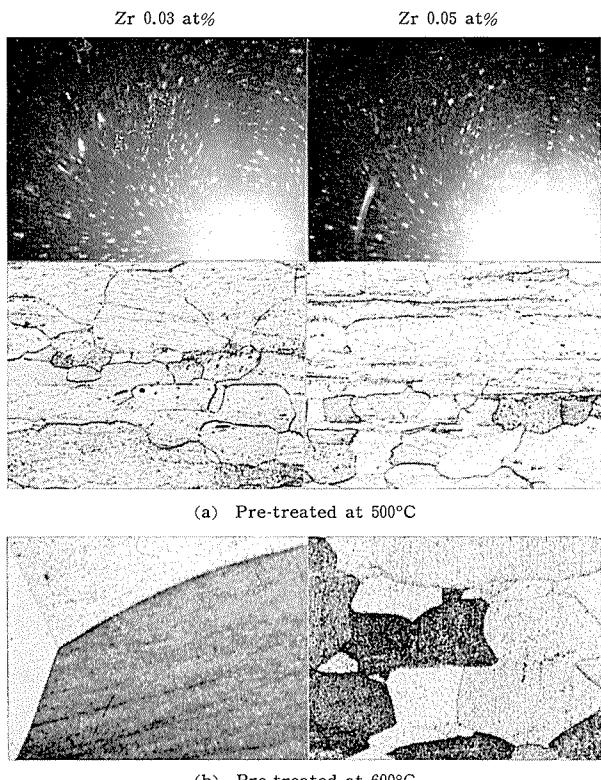


Photo. 3 X-ray diffraction pattern and microstructure ($\times 100$) of Al-2.5 at % Zn-Zr alloys.

あるいは焼入直後の電気抵抗測定結果から推察すると 0.01~0.02 at% 以下であり、この範囲内の Zr 原子の影響については、たとえば焼入温度 350°C の場合 Zr 0.01 at% の添加で時効速度の減少が若干認められる。この影響の程度は上記の凍結空孔の消滅場所の密度増加によるものと比較するとはるかに小さいが、前記の固溶状態にある Cr および Mn 原子の影響と比較した場合はわずかながら大きく、この結果から空孔との結合エネルギーは Mn < Cr < Zr の順に大きいことが推察される。

従来から Cr, Mn および Zr は実用合金 Al-Cu, Al-Zn-Mg 系の諸性能の改良に添加されるのであるが、その量は Cr 0.1~0.2 at%, Mn 0.2~0.3 at% および Zr 0.03~0.05 at% であり、いずれも本実験で丁度結晶粒微細化に有効な範囲であり、また Zn 原子の G. P. zone 形成速度を著しく遅らせる範囲である。したがってこの結果から推察する限りでは、Cr, Mn および Zr などを含む時効性 Al 合金の低温時効性は、これら元素と空孔の結合エネルギーの関係よりもむしろ凍結空孔の消滅場所としての粒界面積の増大あるいは転位密度の増大の関係から解釈される方が妥当と思われる。

5. 結 言

Al-2.5 at% (6wt%) Zn 合金の低温時効現象、とくに Zn 原子の G. P. zone 形成におよぼす Cr(0.01~0.2 at%), Mn (0.01~0.3 at%) および Zr(0.01~0.2 at%) 添加の影響をしらべつぎの結果を得た。

(1) Zn 原子の G. P. zone 形成速度は Cr, Mn および Zr の添加により低下する。しかし上記範囲内では、第 3 添加元素が溶質原子の Zn と相互作用を持ったり、Zn 原子とともに G. P. zone を形成することができないので、これら 3 元合金の低温時効の一般的様子は Al-2.5 at% Zn 2 元合金と変わらない。

(2) この速度の低下は Mn < Cr < Zr の順に増大し、とくに不溶性化合物の存在およびその結晶粒微細化効果が特色となる Mn 0.2~0.3 at%, Cr 0.1~0.2 at% および Zr 0.03~0.2 at% の添加において顕著である。

(3) 以上の結果は、第 3 元素の原子と空孔の結合エネルギーが Zn 原子と空孔の結合エネルギーよりも大きいことで解釈されるよりも、むしろ結晶粒微細化あるいは不溶性化合物による粒界面積の増大および加工転位の残存による転位密度の増大が凍結空孔の消滅を促進し、その濃度を減少することにより解釈される方が妥当である。

本研究を行うにあたり、有意義な御助言御指導をいただいた京都大学村上陽太郎教授ならびに高村仁一教授に心からなる謝意を表する。

文 献

- 1) 馬場：本誌，7 (1966), 70
- 2) 五十嵐、北原：住友金属，3 (1939), 1
- 3) 馬場、寺井：日本金属学会誌，28 (1964), 102
- 4) A. Kelly and R. B. Nicholson : *Progress in Materials Science Vol. 10, Editor: B. Chalmers, Pergamon Press Ltd.*, (1963), 218
- 5) 三島：軽金属，19 (1956), 41
- 6) 河内：扶桑金属，2 (1950), 81
- 7) 馬場：Trans. JIM に投稿中
- 8) Bartsch : Aluminium, 40 (1964), 176
- 9) 太田、橋本：日本金属学会誌，29 (1965), 93
- 10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958) および H. Hanemann und A. Schrader: *Ternäre Legierungen des Aluminiums*, (1952)

アルミニウムおよびその合金と水との腐食について

その1 アルミニウムと水との腐食の原理と水質の 問題について

寺 井 士 郎
田 部 善 一
萩 原 理 樹

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムおよびその合金と水との腐食について

その1 アルミニウムと水との腐食の原理と水質の問題について

寺井士郎* 田部善一** 萩原理樹**

1.はじめに

水はわれわれの日常生活に欠くことができず、また工業材料としても重要な物質である。その用途は飲料水をはじめとして、冷却、加工、ボイラ、運搬、廃物処理など広範にわたっている。これらを取扱う物質として、金属材料、合成樹脂材料、陶磁器材料、木材などこれまた多岐にわたっている。アルミニウムおよびその合金ももちろんこれら水を取扱う材料として使用されてきているが、最近では、より積極的に使用されんとしている。ところが、水とアルミニウムは一見すればほとんど問題のないように思われるが、やっかいな腐食問題がつきまと、この種の研究¹⁾で1920年に公表された Seligman および Williams の水の硬度とアルミニウムの腐食に対する研究がなされてよりまだ、これなら大丈夫といえる材料は見出されていないし、また水の性質を考えた場合材料的に万能であるといったような事は望みがないかもしれないというやや悲観的な見解を出さざるを得ないのが現状である。そこでアルミニウムを水に使用する場合どのような考え方をすればよいか？この点について本解説で従来文献、使用実績ならびに当研究部で実施している実験データをもとにして若干の解説を行った次第である。

2. 水質とその特徴

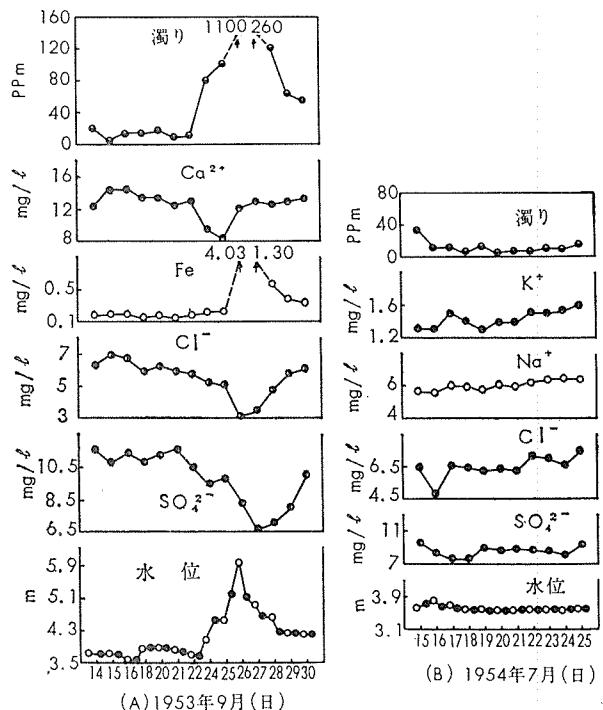
2-1 降水

大気中に存在する水には、水蒸気、雲、霧、霞などがあるが工業的に利用価値のあるものは雨や雪などとして地表に降ってくる降水 (atmospheric precipitation) である。降水は大気中の水蒸気が凝縮したもので、天然の蒸留水ともいるべきものであるが、決して蒸留水のようにきれいなものばかりではなく、一般には大気中のガスが飽和している以外に大気中の各種の不純物を洗浄溶解しており、炭酸ガスのために pH 5.5~7 を示すことが多く、降り初めと降り終りで塩類濃度が異なり、また工業地帯の降雨中には亜硫酸ガスが認められ海岸地帯では塩素イオン濃度が高いのが普通である。

2-2 河川水

河川水は降水や氷、雪が集って地表を流れている水であり、その組成に関しては同一地点の河川水の組成も時間的

にまた季節的に変化するので単一の化学組成の一時期、一地点の測定ではほとんど問題にならぬことが多い。たとえば岩崎および新田らによる多摩川の水質の降雨による変化の一例を第1図に示した。採取時期における水質変化の一



第1図 多摩川における降雨による化学組成の変化の模様

端が理解できよう。さらに河川水の水質は場所によっても変化する。そのため一つの水系の平均化学組成といった提唱も生れてくるわけで岩崎らは、河川の水質を比較する定点として海水の影響のない最下流の水か、支流ならば本流に合流する直前をとればよいとしている。しかし前述の時期的影響の問題から毎月1回測定で約3年間、すなわち36回ぐらいの測定で濁りや、Fe、KMnO₄消費量のような成分変化率の多いものをのぞいて、推計学的には80%以上の正確さで平均値が推定できるのではないかとしている。⁴⁾第1表には世界の河川の平均化学組成と三宅が求めた日本の河川50の平均値を示した。これによると日本の河川水は塩素、ナトリウムがいくぶん多く、また半谷の調査した日本の河川281と地下水272の試料について平均組成を求めた第2表によると日本の河川水の $\text{Cl}^- / (\text{SiO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-})$

* 研究部 工学博士

** 研究部

第1表 淡水の平均化学組成

	北米	南米	欧洲	アフリカ	アジア	世界平均値	日本の河川の平均値
CO ₃	33.40	32.48	39.98	32.75	36.61	35.15	33.9
SO ₄	15.31	8.04	11.97	8.67	13.03	12.14	14.9
Cl	7.44	5.75	3.44	5.66	5.30	5.68	8.8
NO ₃	1.15	0.62	0.93	0.58	0.98	0.90	1.6
Ca	19.36	18.92	23.19	19.00	21.23	20.39	12.9
Mg	4.87	2.59	2.35	2.68	3.42	3.41	4.5
Na	7.46	5.03	4.32	4.90	5.98	5.79	8.2
K	1.77	1.95	2.75	2.35	1.98	2.12	2.5
(Fe, Al) ₂ O ₃	0.61	5.74	2.40	5.52	1.96	2.75	0.3
SiO ₂	8.60	18.88	8.70	17.89	9.51	11.67	12.4
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

第2表 日本の河川および地下水の平均化学組成

	地下水	小河川	河川
Ca (meq/l)	0.77±0.04	0.49±0.04	0.51±0.07
Mg (meq/l)	0.47±0.03	0.39±0.02	0.31±0.06
SiO ₂ (meq/l)	0.63±0.04	0.50±0.03	0.41±0.09
Cl (meq/l)	0.43±0.02	0.29±0.02	0.29±0.06
SO ₄ (meq/l)	0.27±0.02	0.23±0.02	0.28±0.06
蒸発残留物 (mg/l)	115±6	77±5	79±10
Cl/(SiO ₂ +SO ₄)	0.4	0.4	0.4
Ca/Mg	1.6	1.6	1.6

注) 世界の河川の平均 Cl/(SiO₂+SO₄)=0.25 Ca/Mg=3.6

と Ca/Mg の値は世界河川水のそれと比較して前者は大きく後者は明らかに小さい。なお河口近くでは潮流の影響を受けるし、最近では産業廃水によって汚濁されることが多くなり、有機物を含む工場廃水で汚濁された水には微生物が繁殖しやすく送水管の閉そくなどを起した腐食についても新しい問題を呈示している。

2・3 湖沼水

湖沼は天然の沈殿池ともいいくもので、湖沼水中には懸濁物含量は比較的少なく、工業用水としても適していることが多い。深い湖沼では深度によって水温や溶存物質が著しく異なる場合がある。表層水は溶存酸素を多く含み、鉄、マンガンなどの含量は低いが、深層水では溶存酸素が不足するため還元性となり、Fe⁺⁺やMn⁺⁺が安定となり、また硫酸塩還元菌のため硫化水素を含むことがある。

2・4 地下水

地下水は水が通過されて清澄になり、細菌類が少なく、水温も比較的一定している。しかし岩石や土壤との接触時間が長いため一般に地表水より溶解塩類が多く、地質環境によって水質が異なる。地中で有機物が分解されれば、酸素を消費して炭酸ガスを発生する。したがって地下水には炭酸ガスや重炭酸イオンを多量に含み、溶存酸素をあまり含まないものがある。このような環境ではFe⁺⁺が安定に存在し得るので地下水には鉄を含むものがある。

2・5 海水

海水は溶解塩類が多いので多くの場合工業用水としては

不適当で、ほとんど冷却用に限られるが、量的にはきわめて多量使用されている。海水中の溶解塩類の濃度は場所によりかなり異なるが、含まれる無機成分相互の割合はほとんど一定であるから、塩素イオン濃度だけを測定すれば他の成分の量をかなり正確に推定することができる。海水中の溶解成分の平均化学組成を第3表に示した。海水を使用する場合には微生物や貝類の発生。スケール生成により水路閉そくや金属の腐食に悩まされることが多い、また汚濁した海水には硫酸塩還元菌が繁殖して硫化水素を生成し、金属の腐食が促進されることも多い。本解説では、淡水によるアルミニウムの腐食を取りあげ海水による腐食については別に報告したいと考えている。

第3表 海塩の化学組成

	平均値(77個)	Baltic海	紅海
Cl	55.292	55.01	55.96
Na	30.593	30.47	30.31
SO ₄	7.692	8.00	7.49
Mg	3.725	3.53	3.65
Ca	1.197	1.67	1.22
K	1.106	0.96	1.06
CO ₃	0.207	0.14	0.13
Br	0.188	0.13	0.18
Fe, SiO ₂ , PO ₄	—	0.05	—
合計	100.000	100.00*	100.00

*Rb=0.04 を含む

2・6 各種用水の水質規準

2・1～2・5には自然水の性質の概要について報告したが本項では各種用水の水質規準に若干ふれておくこととする。

(1) 飲料水

わが国においては上水道に対して第4表に示したように水道法（昭和33年7月16日厚生省令第23号）によって規定されており、また一般飲料水に対しても判定標準案が作成されている。日本における水道水源101個所の水質分析を⁶⁾ 蔵田がまとめておりその表より各成分の最高、最低ならびに平均値を第5表に示した。この分析値には残念ながらア

ルミニウムの腐食に比較的影響の多い銅イオンの分析値が示されていない。もちろん水源の分析値が使用末端における水質とはかなり異なるので実際の使用場所における分析は、回数多く採取する必要があろうかと思われるが、われわれの分析の2~3の例では、0.02~0.09ppm程度の銅イオンが分析されている。

(2) 工業用水

工業用水の水質許容限度は工業の種類および用途によって異なり飲料水基準のように一律に規定することは困難であるが、用水はなるべく無色透明で、腐敗、腐食性がなく、有機物を含まず、溶解固形物が少なく、なかでも鉄、マンガンの存在は好ましくないとされているが、アルミニウムの場合には塩素イオン、銅イオンの存在も好ましくないとされる。第6表に各種工業用水の水質制限値をA.S.T.M.⁷⁾の例にならって示した。

以上、水の組成は水源により採取場所によりまた時期により種々変化するものであり、一定濃度の酸またはアルカ

第4表 飲料水の基準

項目	水道法による基準	一般飲料水判定基準案
一般細菌（普通寒天培地に集落を形成し得る生菌を云う）	1ml中100以下	1ml中100以下
大腸菌群（グラム陰性の無芽胞性的桿菌であって乳糖を分解して酸とガスを形成するすべての好気性または通気性嫌気性の菌を云う）	50ml中に検出しないこと	50ml中に検出しないこと
NH ₄ -N および NO ₂ -N	同時に検出しないこと	検出しないこと*
NO ₃ -N	10 ppm以下	10 ppm以下
過マンガン酸カリウム消費量	10 ppm以下	10 ppm以下
塩素	200 ppm以下	200 ppm以下*
臭味	異常な臭味がないこと	異常な臭味がないこと
色度	5度以下	ほとんど無色透明であること
湯度	2度以下	
蒸発残留物	500 ppm以下	500 ppm以下
pH	5.8~8.6の範間にあること	5.8~8.6の範間にあること
シアン、水銀および有機リン	検出しないこと	検出しないこと
銅	1 ppm以下	1 ppm以下
鉄	0.3 ppm以下	0.3 ppm以下
フッ素	0.8 ppm以下	0.8 ppm以下
鉛	0.1 ppm以下	0.1 ppm以下
亜鉛	1 ppm以下	1 ppm以下
ヒ素	0.05 ppm以下	0.05 ppm以下
マンガン	0.3 ppm以下	0.3 ppm以下
クロム	0.05 ppm以下	0.05 ppm以下
フェノール類	0.005 ppm以下	0.005 ppm以下
カルシウム、マグネシウムなど（硬度）	300 ppm以下	300 ppm以下

* 原因が汚染によると認められない場合または十分に消毒されている場合は存在してもよい。

第5表 日本の水道水源水質分析結果

	pH	RpH	DiSO ₄ cc/l	Free CO ₂ ppm	HCO ₃ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Na ⁺ ppm	Fe ⁺⁺⁺ ppm	Fe ⁺⁺ ppm	Ca ⁺ ppm	Mg ⁺⁺ ppm	全硬度*	SiO ₂ ppm	KMnO ₄ ppm	P ppm
Max	8.2	8.2	7.33	24.2	373.2	203.0	23.5	63	1.3	6.5	68.2	9.03	3.00	65	16.7	129.4	121	42.6	
Mean	7.0	7.3	3.4	7.2	87.7	12.7	0.2	8	0.4	2.0	12.2	0.80	0.50	14.4	4.5	30.5	32.7	5.9	0.84
Min	6.0	6.1	0.00	0.0	14	2.1	0.00	0	0.0	0	4.0	0.00	0.00	3.1	1.1	0.0	5.2	0.3	

* 硬度は CaO の含有量として算出表示してある。

リのように、定まった条件下でとらえることのできない点に、水による腐食現象追及の困難が存在するともいえよう。

3. アルミニウムの水による腐食形態

3・1 アルミニウムの酸化皮膜

アルミニウムの耐食性はその酸化皮膜によって得られるものであるから、まず酸化皮膜の化学的性質あるいは物理的性質について若干ふれることとする。3・2項でアルミニウムと水との電位-pHダイアグラムについて述べるがこの場合にも“hydrargillite,”とか“böhmite,”とか酸化物の名称が出てくるのでその意味においてもあらかじめ酸化皮膜にふれておく方が理解しやすいと考えた次第である。⁸⁾ 第7表にアルミニウム酸化物の性質をまとめた。

⁹⁾ Tragertによると

(a) gibbsite (hydrargilliteとも称する) Al₂O₃·3H₂O

多くのボーキサイトの主要構成物で、バイアーフ法の沈殿工程にもできる。自然産あるいは合成物はほとんど理想に近い形をとっている。gibbsiteは最も安定した生成物であり、したがって最も溶解し難い水酸化物であるとされている。一般には腐食生成物または表面酸化皮膜中には存在しないが、HatcherおよびRaeはカナダの原子炉NRUの重水冷却(22~71°C)中のアルミニウム燃料シリーズ管の腐食生成物中に認められたと報告している。¹⁰⁾

(b) bayerite Al₂O₃·3H₂O

これはgibbsiteと同様の成分であるが天然には産出しない。実験室あるいはバイアーフ法の沈殿工程のある種の条件下で生成する。bayeriteは比較的低い温度(85°C以下)の水中で一般的な腐食生成物であり特に長時間経過したものはbayerite形になることが多い。

(c) böhmite Al₂O₃·H₂O

ペーマイト処理などで名前が一般的であり、多くのボーキサイト中に存在しており、合成も可能である。たとえば、gibbsiteの熱分解によってできるし、水中にアルミニウムを浸漬した場合85°C以上で生成する水酸化皮膜の大半はböhmiteである。

(d) diaspore Al₂O₃·H₂O

これも若干のボーキサイト中に含まれている。しかし実験室的に合成することは困難であり、一般的アルミニウム腐食生成物または表面酸化皮膜中には含まれていない。

これらアルミニウムの酸化皮膜の生成に関してHunter¹¹⁾およびFowleはアルミニウムを空気中で酸化させた場合あるいは陽極酸化皮膜処理によって得た酸化皮膜は二重構

第6表 工業用水の水質製限値

	濁度 ppm	色度 ppm	鈷素消費量 ppm	溶存酸素 ml	空気 ガス	全硬度 CaCO ₃ ppm	全アルカリ度 CaCO ₃ ppm	pH	全固形分 ppm	Ca ppm	Fe ppm	Mn ppm	Fe+Mn ppm	Al ₂ O ₃ ppm	SiO ₂ ppm	Cu ppm	F ppm	CO ₃ ppm	HCO ₃ ppm	OH ppm	CaSO ₄ ppm	Na ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃	備考
空気調和用 製パン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A,B C	
ボイラーグ水 0~150 (lb/in ²)	10	10	2	—	—	75	8.0+ 3000~ 1000	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	5	40	—	—	200	50	50	—	1:1
150~250	10	40	50	0.2	—	40	8.5+ 2500~ 500	—	—	—	—	—	0.5	20	—	—	—	100	30	40	—	2:1	
250以上	5	5	10	0	—	8	9.0+ 1500~ 100	—	—	—	—	—	0.05	5	—	—	—	40	5	30	—	3:1	
ビール醸造 淡色	10	—	—	—	少	—	75	6.5~ 7.0	500	100~ 200	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	—	100~ 200	—	C,D
暗色	10	—	—	—	少	—	150	9.0	1000	200~ 500	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	—	200~ 500	—	C,D
醸造 豆	10	—	—	—	少	25~75	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
一般	10	—	—	—	少	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
炭酸飲料	2	10	10	—	0	250	50	—	850	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
糖菓製造	—	—	—	—	少	—	—	—	100	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A,B
冷却水	50	—	—	—	—	50	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
食品製造一般	10	—	—	—	少	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
製氷	1~5	5	—	—	—	—	30~50	—	300	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
洗タク	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プラスチック (無色)	2	2	—	—	—	—	—	—	200	—	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
バルブおよび 紙	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A
碎木バルブ	50	20	—	—	—	180	—	—	—	—	1.0	0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クラフトバ ルブ	25	15	—	—	—	100	—	—	300	—	0.2	0.1	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ソーダおよび 亜硫酸バルブ	15	10	—	—	—	100	—	—	200	—	0.1	0.05	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B
光沢紙	5	5	—	—	—	50	—	—	200	—	0.1	0.05	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ビスコースレ イヨン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
バルブ生産	5	5	—	—	—	8	50	—	100	—	0.05	0.03	0.05	8.0	25	5	—	—	—	—	—	—	—
製造	0.3	—	—	—	—	—	55	—	7.8~ 8.3	—	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
皮ナメシ	20	10~ 100	—	—	—	50~135	135	810	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
織物製造	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	0.25	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
一般	5	20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
染色	5	5~20	—	—	—	20	—	—	—	—	0.25	0.05	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
洗毛	—	70	—	—	—	20	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
綿布	5	5	—	—	—	20	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

A : なるべく腐食性のないことが望ましい。 B : スライムの生成のこと。 C : 飲料水基準に適合していること。 D : NaCl 275 ppm

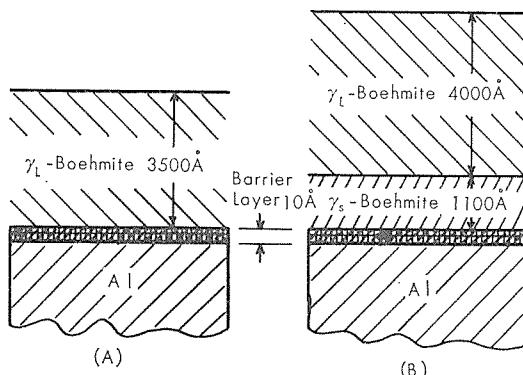
第7表 アルミニウム酸化物の性質

鉱物学的名称	系統的名称	結晶系	比重 g/cc	Refractive Index
gibbsite (hydrargillite)	α -trihydrate	monoclinic	2.42	α 1.568, β 1.568, γ 1.587
bayerite	β -trihydrate	monoclinic	2.53	average. 1.583
böhmite	α -monohydrate	ortho-rhombic	3.01	1.649, 1.659, 1.665
diaspore	β -monohydrate	ortho-rhombic	3.44	1.702, 1.722, 1.750

造となっており金属アルミニウムに直接接している薄い層 barrier 層(活性層)と、より多孔質な bulk 層(多孔層)とからなっているとしている。これら2層のうち barrier 層は急速に最大厚みに達しこの時の速度は大気中の酸化の場合には生成温度に依存し(陽極酸化の場合には電圧による)。その最大厚さは酸素中でも乾燥空気中あるいは陽極酸化の場合でも変らない。Troutner¹²⁾は高温水でできるアルミニウムの barrier 層の厚さはただ温度のみに依存し空気中と同じ傾向を示すことを報告している。しかし空気中でできる酸化皮膜は barrier 層の部分が多いのに対して、

アルミニウムの均一な腐食速度は bulk 層によって制御され bulk 層の厚さは腐食環境が barrier 層に達する速さをきめるものであろう。腐食環境が barrier 層と反応すると bulk 層に変換することが考えられ、この層の変換はかなり急速なもので速度制御はできないとされている。異なる水溶液の環境での異なる腐食速度は bulk 層…腐食成層…の溶解度に依存することとなる。

一般にペーマイト処理の名称で知られているペーマイト皮膜の構造について若干ふれておく。Altenpole¹³⁾によると、ペーマイトには二つの異なる形態がありその一つは、第2図Aで示すように barrier 層 + γ_L böhmite であり他の一つは B で示すように barrier 層 + γ_S böhmite + γ_L böhmite で蒸留水中で1時間あるいは5時間の煮沸によ



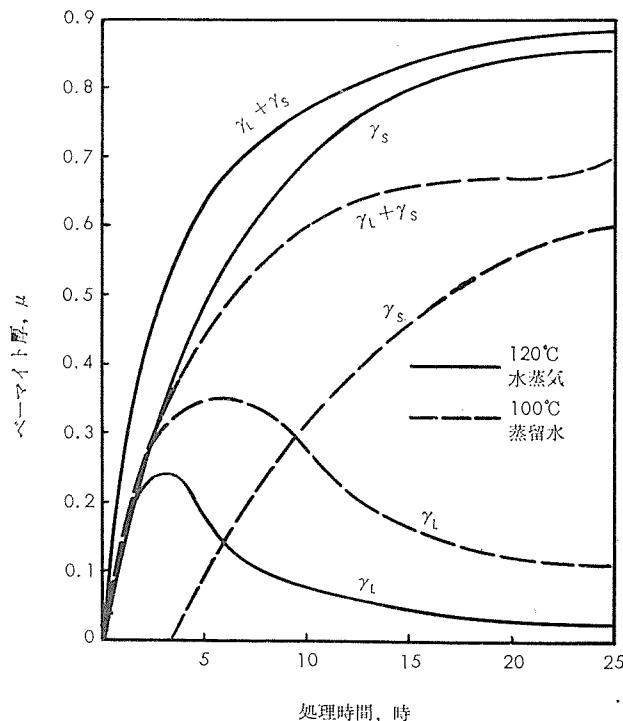
第2図 アルミニウム上のペーマイト皮膜断面模型
(A) 沸騰水中 1時間
(B) 沸騰水中 5時間

って得られる。Altenpole は böhmite 皮膜を20分間磷酸35cc (85% 濃度のもの)・クローム酸20gr を1l の蒸留水に添加した溶液中で煮沸することにより容易に溶解する böhmite 皮膜を böhmite γ_L としその液では溶けず Werner の報告している臭素法によって溶解される böhmite 皮膜を, böhmite γ_S としている。これらの皮膜の生成条件を 99.45% アルミニウムを 120°C の水蒸気および 100°C の蒸留水中で処理した場合についてまとめると第3図に示す結果が得られる。 γ_L および γ_S の生成速度が水蒸気中および沸とう水中で異なっている点御注意していただきたい。

このような酸化皮膜の熱力学的な生成機構、あるいは構造などに関しては数多くの文献があり、これらの酸化皮膜の問題だけでもなお充分解説を加えたいところであるが、本解説よりよこみちにそれる傾向が強いのでこの程度にしておく。

3・2 Al-H₂O系 (25°C) の電位-pH ダイアグラム

すべての化学反応を考える場合、熱力学的な平衡論を基礎にして充分考察する必要がある。水溶液中の腐食現象を考える場合もこの立場は大切である。平衡論を実際の問題に適用していくのに必要な手段として、Pourbaix の電位-pH ダイアグラム¹⁵⁾というものがあり、Pourbaix およびその協同研究者たちは、この状態図を用いて腐食反応理論を



第3図 アルミニウム合金(1145)のペーマイト皮膜の成長

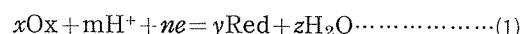
確立しつつある。この手段は、水溶液内での反応をとりあつかう分野においてきわめて有用なもので分析化学、電気冶金学などにも広く用いられている。

そこで 25°C における、Al-H₂O 系の電位-pH ダイアグラムについての成果を中心にして、アルミニウムの腐食の平衡論的考察を紹介しよう。

3・2・1 電位-pH ダイアグラムの作り方

水の中で物質 A が B に変化するという反応は、その物質以外はたかだか H₂O, H⁺, 電子の三者だけが関与するという形でかきあらわせる。(他の物質があってもそれが全然反応に関与しなければ同様に取り扱って差支えない。)

この場合の反応は、どのような場合でも次の般式であらわせる。



ただし Ox, Red は物質の酸化型、還元型を示している。

(1)式の変化に伴う Gibbs の自由エネルギー変化は、熱力学の法則を適用すれば次のとくなる。

$$\begin{aligned} -\Delta G &= x\mu_{ox} + m\mu_{H^+} + n\mu_e - y\mu_{red} - z\mu_{H_2O} \\ &= nEF \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで μ は、それぞれの物質の化学ポテンシャル (部分モル自由エネルギー), F はファラデー恒数, E は平衡電位である。

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

の関係を用いて、標準化学ポテンシャル μ° の項と活量 a の項とに分けてかくと、

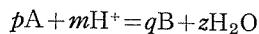
$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{nF} (x\mu_{ox}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ + n\mu_e^\circ - y\mu_{red}^\circ - z\mu_{H_2O}^\circ) \\ &\quad + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_x^e \cdot a_m^{H^+}}{a_y^{red} \cdot a_z^{H_2O}} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで E は標準水素電極を基準にとるから $\mu^{\circ}_{H^+} = 0$, 電池の両極のターミナルに同一金属を用いるから電子の化学ポテンシャルは相殺できるので $\mu_e = 0$ となる。pH = $-\log \alpha_{H^+}$, $F = 23060 \text{ cal/V}$ を用い、取扱う系の多くは、希薄水溶液であるから、水の活量を $\alpha_{H_2O} = 1$ とすれば、

$$E = E^\circ - 0.0591 \frac{m}{n} \text{pH} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{\alpha_{ox}^x}{\alpha_{red}^y} \dots\dots\dots (4)$$

$$E^\circ = \frac{x \mu_{ox}^{\circ} - y \mu_{red}^{\circ} - z \mu_{H_2O}^{\circ}}{23060 n} \dots\dots\dots (5)$$

これからわかるように反応種および H_2O の μ° が知れば(1)式の平衡条件を E と pH の関数としてあらわすことができる。もし電子が関与しないときは、次のように pH のみに依存する。



$$K = \frac{\alpha_A^q \times \alpha_{H_2O}^z}{\alpha_A^p \times \alpha_{H^+}^m}$$

$$-\Delta G^\circ = 2.3RT \log K = p\mu_A^\circ + m\mu_{H^+}^\circ - q\mu_B^\circ$$

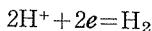
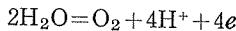
$-z\mu_{H_2O}^{\circ}$ の関係に入れれば

$$\text{pH} = \frac{1}{m} \frac{p\mu_A^\circ - q\mu_B^\circ - z\mu_{H_2O}^{\circ}}{1363} - \frac{1}{m} \log \frac{\alpha_B^q}{\alpha_A^p} \dots\dots\dots (6)$$

このようにして A~B の組合せについて定めれば、平衡条件が、電位と pH を軸とした図に直線であらわされる。

3・2・2 水の安定性

腐食反応には、つねに水が関与しているから、この水の安定を知ることが最も大切である。水が O_2 および H_2 に分解する反応は次の 2 式であらわされる。



平衡条件はそれぞれ(4)式より

$$E = 1.228 - 0.0591 \text{pH} + 0.0148 \log pO_2 \dots\dots\dots (7)$$

$$E = -0.0591 \text{pH} - 0.0295 \log pH_2 \dots\dots\dots (8)$$

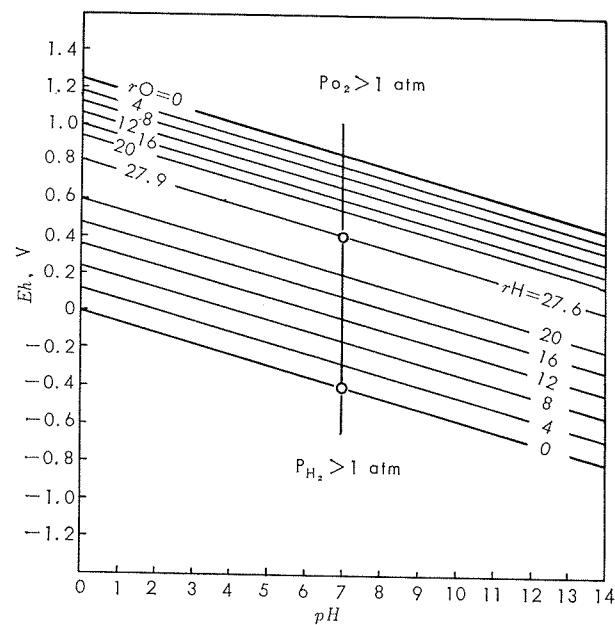
(7)(8)の式を電位-pH ダイアグラムで示すと、第4図のごとくである。多くの直線が引いてあるのは、酸素圧および水素圧をいろいろ変えたときのそれに応ずる関係直線を示したもので、 $-\log pO_2 = rO$ 、 $-\log pH_2 = rH$ の記号で示してある。 $r=0$ より高い E では、 O_2 圧が 1 気圧より大で、 $rH=0$ より低い E では、 H_2 圧が 1 気圧より大であるから、 $25^\circ C$ 、1 気圧のもとでは、 $rO=0$ 、 $rH=0$ の直線にはさまれた区域内でのみ水は熱力学的に安定であり、その外では、水は分解して酸素または水素を遊離する傾向をもつことを示している。

3・2・3 Al-H₂O 系の電位-pH ダイアグラム

Deltombe と Pourbaix による $25^\circ C$ における Al-H₂O 系の電位-pH ダイアグラムを紹介する。この場合の関与物質の標準化学ポテンシャルは Latimer によって示されており、これらを参考になると次のごとくである。

反応関与物質

H ₂ O	- 56,690 cal
H ⁺	0
OH ⁻	- 37,595

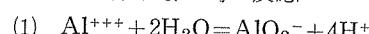


第4図 H₂Oの電位-pH 平衡図

Al ⁺⁺⁺	-115,000
AlO ₂ ⁻	-200,710
H ₂ AlO ₃ ⁻	-257,400
Al	0
Al(OH) ₃ amorphous	-271,900
Al ₂ O ₃ corundum	-376,770
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O böhmite	-435,000
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O bayerite	-552,470
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O hydrargillite	-554,600

この系におこる諸反応と、その平衡条件を求める下のごとくである。簡単のため活量を()で表わした。

(A) 酸化を伴わない均一反応



$$\log \frac{Al^{+++}}{(AlO_2^-)} = 20.30 - 4pH$$

(B) 2 固相を含み酸化を伴う多相系反応



$$E = -1.471 - 0.0591 \text{pH}$$



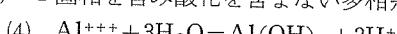
$$(a) corundum \quad E = -1.494 - 0.0591 \text{pH}$$

$$(b) böhmite \quad E = -1.505$$

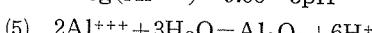
$$(c) bayerite \quad E = -1.535$$

$$(d) hydrargillite \quad E = -1.550$$

(C) 1 固相を含み酸化を含まない多相系反応



$$\log (Al^{+++}) = 9.66 - 3pH$$

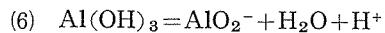


$$(a) \log (Al^{+++}) = 8.55 - 3pH$$

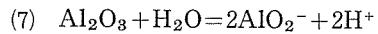
$$(b) = 7.98$$

$$(c) = 6.48$$

$$(d) = 5.70$$



$$\log(AlO_2^-) = -10.64 + pH$$



$$(a) \quad \log(AlO_2^-) = -11.76 + pH$$

$$(b) \quad = -12.32$$

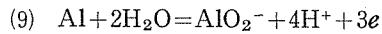
$$(c) \quad = -13.82$$

$$(d) \quad = -14.60$$

(D) 酸化を伴う反応

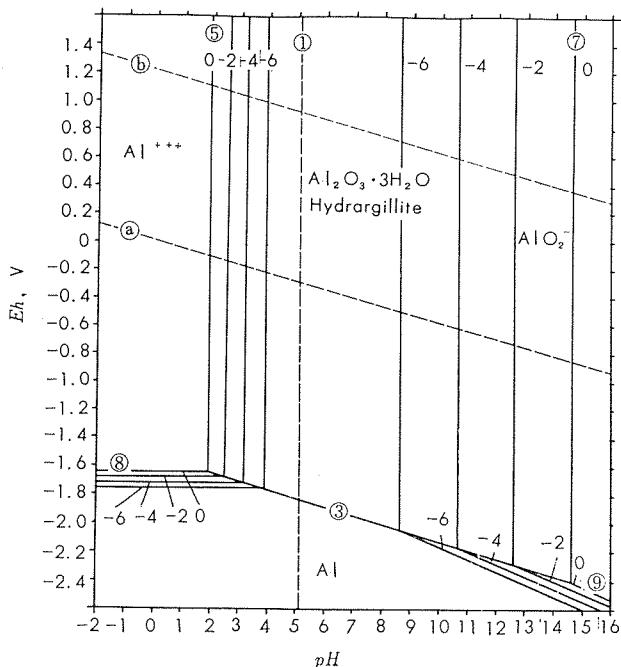


$$E = -1.663 + 0.0197 \log(Al^{+++})$$



$$E = -1.262 - 0.0788pH + 0.0197 \log(AlO_2^-)$$

固相として Al と $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hydrargillite), 溶解物質として, Al^{+++} と AlO_2^- を想定して総合ダイアグラムを作成すると, 第5図のごとくなる。hydrargillite はアルミニナ水和物中最も安定なものとされている。



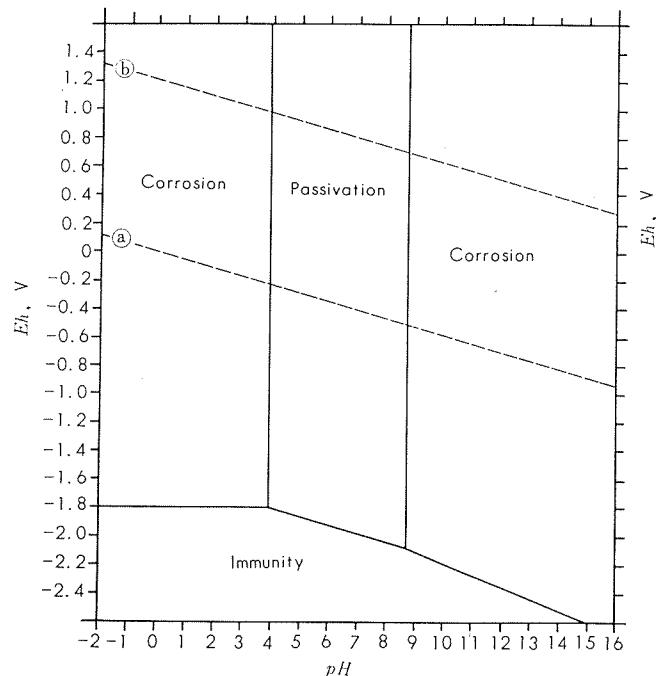
第5図 Al-H₂O系の電位-pH平衡図

そしてこの電位-pHダイアグラムにはまずアルミニウムの安定域が示されている。ここでは、熱力学的にみて腐食が絶対におこらないと考えられるので、これはimmunity(不感性)領域と呼ばれる。また金属酸化物の安定域では、金属面に反応生成物としてその化合物が生ずるが、溶解度が 10^{-6} モル以下のときには、保護皮膜の形成がおこって腐食が停止するとみなせば、指標-6の線を境として腐食(corrosion)領域と区別できる。この領域を passivation(受働態化または、不働態化)領域といふ。

また、このダイアグラムにおいて示されるpHは、環境の平均のpHではなく金属表面に接した薄層のpHであるから、一般に陽極反応は界面のpHを増加させる作用があるため、酸性側の corrosion 領域でも比較的耐食性を保

つ場合があるが、一般にpH 4~8の範囲においては、アルミニウムの腐食は極めて少ないと示している。

このようにして3つの領域を区別したものを、corrosion diagramと呼んでいる。第6図にそれを示した。保護皮膜は、その生成条件によって常に緻密な保護皮膜になり得るとは限らないので、このpassivation領域のこの区別は厳密さをかくが、およその判断には、これで充分であろう。ゆえにその皮膜の欠陥などに起因するような諸現象は、この領域内においてのみおこり得ることで、孔食などはこの領域内でおこる現象である。



第6図 Al-H₂OのCorrosion diagram

したがって皮膜が存在する可能性はこのダイアグラムで決定することができるが、その皮膜が保護性であるか否かは、その反応生成物の核生成の数と、その結晶、および他のイオンの存在等によって決まる、孔食は、必ずpassivation領域内でおこり、腐食反応が不完全に抑制されたために生じたものである。

この場合の保護皮膜は化学量論的な Al_2O_3 の水和物ではなく defect の多い n型半導体であり、したがって電位を上昇させても酸素の発生は見られず皮膜が成長する。

(Fe, Cr, Ni 等の passivation filmは p型半導体で、電位の上昇で酸素が発生し、皮膜は非常に薄い。)

これを、有効に利用したのがアルマイド処理である。

3・2・4 電位-pH-pL ダイアグラム

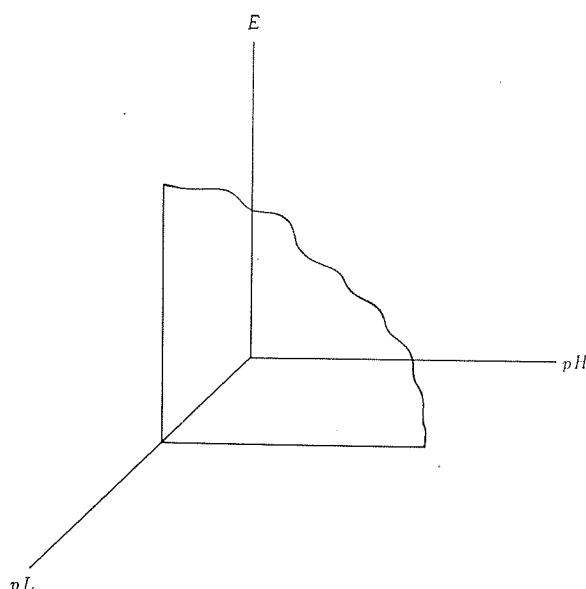
実際の腐食現象では、第三物質の存在によって錯イオンが形成されたり、または、不溶性塩ができたりして、これがその後の腐食に大きな影響をもつことが多い。このような場合には、この第三物質の活量の軸も新たに作って、三元系を考えればよいことになる。

第三物質の活量 α_3 はそのままでなく、pHと同様に、

$$pL = -\log a_L$$

という量を、第7図に示すごとく第三の軸にとる。

不溶性塩の形成により passivation 領域がひろがる例は、CO₂ または、SO₄²⁻ 存在下の Pb でみられ、また、Cl⁻の存在による passivation 領域の変化は、Znについて報告されているが、Al については、ほとんど研究されていない。今後の発展がまたれる次第である。



第7図 potential-pH-pL 図への拡張

3・2・5 電位-pH ダイアグラムの示すもの

金属の腐食は、金属が電子を放出してイオンとなって溶解する反応であるから、腐食が進行するためには、その自然電極電位が常に溶出反応の平衡電位よりも、貴でなければならない。また一方、自然電極電位が常に溶出反応の平衡電位よりも貴なる平衡電位を有する反応によって、吸い上げられなければならない。

アルミニウムが、水素を放出しながら Al^{+++} となって溶ける反応は、第5図の線⑧と $rH=0$ の線に囲まれた領域のみでおこり得る。

しかし、電位-pHダイアグラムはあくまでも平衡論に基いて作成したものであるから、その領域で、どのような反応がおこりやすいかはわかるが、外的条件、pH、溶液の redox potential 等が与えられても、腐食速度がどのようになるかはわからない。しかし腐食環境が変化した場合には、腐食が減少するか増大するかの傾向についてはわかるので、pH調整や試料の電位を変化させることによって腐食反応を control することができる。

したがってアルミニウム合金の粒界腐食についての理論にしても、粒界における析出物の有無および析出物の電位とマトリックスの電位との関係が粒界腐食性の大小をきめる因子と考えることは的確ではない。なるほど析出物単独の電位がマトリックスの電位より貴であれば粒界近傍がアノードとなって腐食され現象論的には妥当である。しかし

ステンレス鋼の粒界腐食試験法にとり上げられているよう¹⁸⁾に、活性態においては電位の上昇に従って、 δ 相、 γ' 相、 γ 相の順に、また過不働態域では、 δ 相、 σ 相の順に選択腐食され、その粒界腐食は大いに異なる。このように粒界腐食が生ずる条件が電気化学的手段によって control されるようになったので初期の電気化学的腐食機構は、さらに動力学によって精密化されるにいたっている。¹⁹⁾現在のところアルミニウム合金の粒界腐食は、粒界析出相、白帯およびマトリックスが、一定電位に設定され、その時の各腐食速度が異なることによって、すなわちアノード分極特性の相違によって説明されるのであり、各相の間を流れる電流は結果であって原因でないということに注目しなければならない。

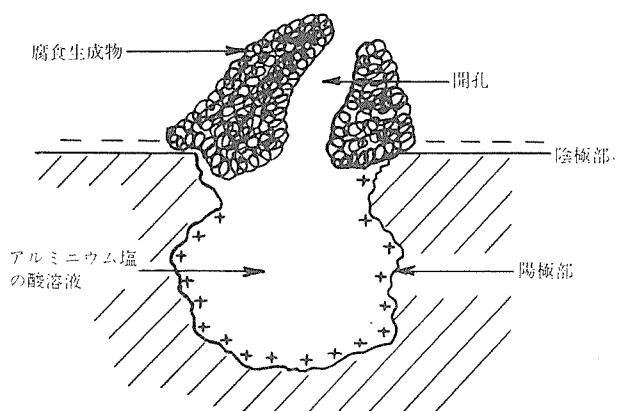
以上アルミニウムの水溶液中の平衡論について説明したが、腐食現象の推察にかなり役立つものと考えられる。

腐食反応の速度論的解説は良著書が多いのでここでは割愛したが、腐食の速度論的研究は、ポテンショスタットの発展によって他の金属の分野においては非常に発展している。しかし、アルミニウム合金の測定は特に中性溶液中において満足すべき装置がすくないため、その研究は非常にすくない。今後の発展が期待される次第である。

3・3 孔食 (pitting corrosion) の発生

3・3・1 孔食の機構

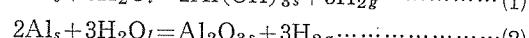
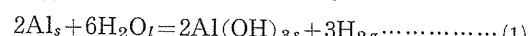
アルミニウムの水による腐食は孔食形 (pitting corrosion type) である。孔食の発生核がどのような機構によるものかは現在明確ではないが、酸化皮膜の部分的欠陥がその一因となっていることは充分推定されよう。²¹⁾ Aziz はアルミニウムの孔食の機構について、孔食部分は陽極、孔食をとりまく金属表面部分は陰極となり図式的には第 8 図に示したような形態となる。この場合の反応を(a)酸素が

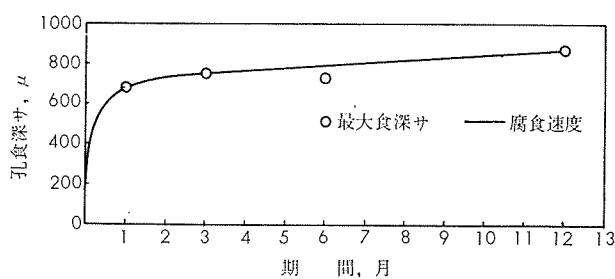


第8図 自然腐食孔図

ない場合、(b)酸素を飽和させた場合の二つに分けて、Warner が発表している反応式を利用。

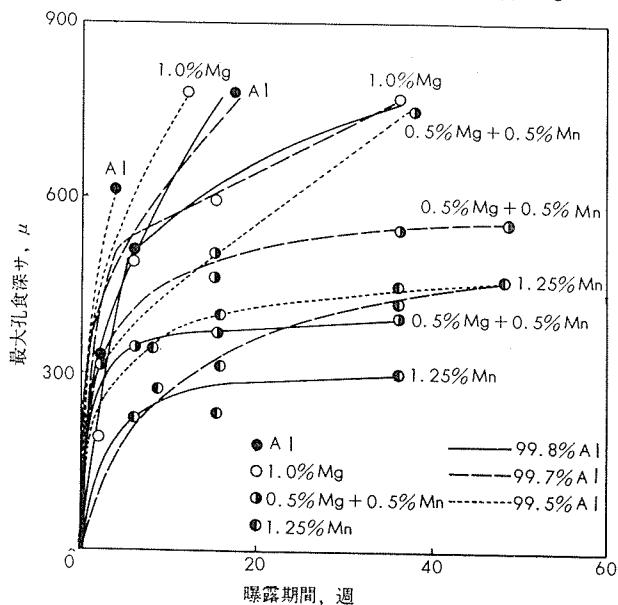
(a)の場合





第10図 孔食進行速度 (Alcam-2 SO材)

Aziz²²⁾ はこれ以外に純アルミニウムに対する鉄およびケイ素の孔食に対する影響、マンガンおよびマグネシウムの影響などを発表しているが、孔食確率については、鉄もケイ素もほぼ同様な傾向を示し 99.75% 純度のアルミニウムでは、鉄およびケイ素量 0.7% 程度まで特にめだった影響を示さなかったとしているが、孔食進行速度の面では、鉄もケイ素も進行を加速し、高純アルミニウムの場合 0.1% 程度の添加でもかなりはげしい孔食進行を認めたとしている。しかし 0.3%~0.7% の添加では、0.1% の添加で認められたようなはげしい進行は認められなかったとしている。マグネシウムおよびマンガン添加による孔食の進行速度についての実験の一例を第11図に示したが、進行速度のみについては、いずれの純度のアルミニウムの場合でもマンガ



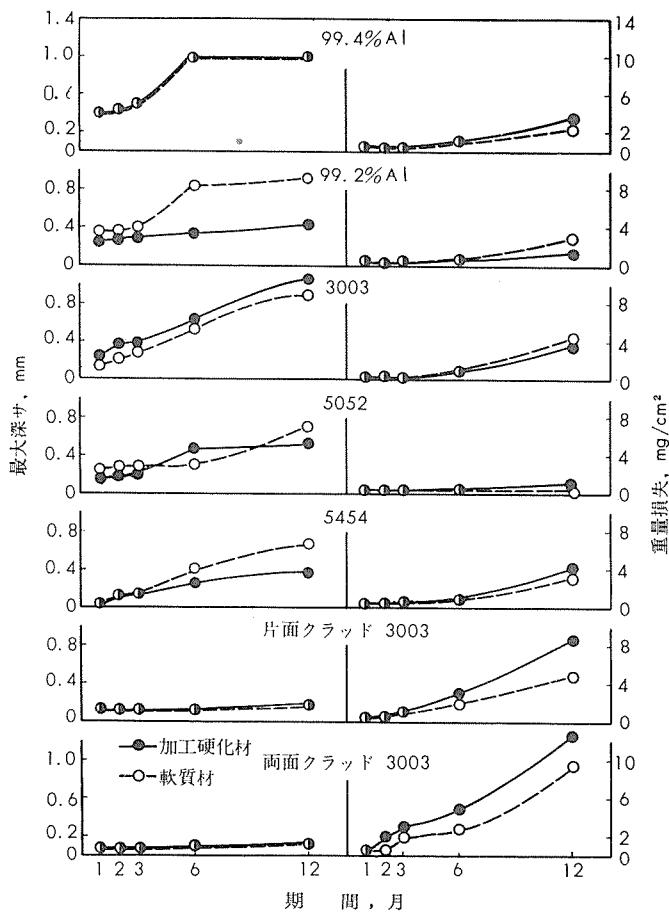
第11図 腐食速度と成分の関係

ン 1.25% (3003 合金) の合金が進行速度がおそいことが認められる。以上はいずれも Kingston の水道水の場合で水質が異なるとまた異なった結果を示す。たとえば筆者らの一人が第9表に成分を示した水道水で純度の異なったアルミニウムおよび二、三のアルミニウム合金を 1 年間にわたって浸漬試験した結果では、第12図に示すように 3003 合金試料 (マンガン 1.14% を含む) はかなり早い孔食の進行速度を示している。孔食のできる頻度 (pitting probability) およびその進行速度 (pitting rate) の関係については、明確なことはいえないが、一般には pitting proba-

bility の多い材料では pitting rate が低いことが定性的に認められるようである。

第9表 水の分析値 (水道水)

pH	6.45
メチルオレンジによるアルカリ度 CaCO_3	ppm 10.5
全硬度 (CaCO_3)	ppm 22.0
SO_4^{2-}	ppm 7.2
NH_4^+	ppm 0.05
SiO_2	ppm Tr
$\text{Fe}^{++}+\text{Fe}^{+++}$	ppm 0.04
Cu^{++}	ppm Tr
Cl^-	ppm 4.95
蒸発残留物	ppm 41.5



第12図 最大孔食深さと重量損失の変化

4. 孔食におよぼす諸因子の影響

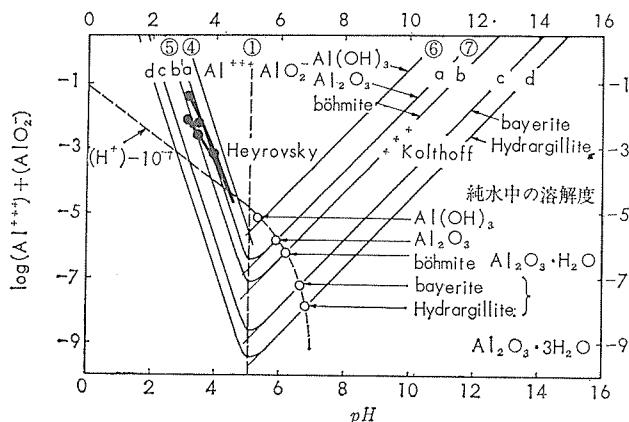
4.1 水質の問題

水質の問題についてはすでに報告¹したように同一水源においてもその成分は変化し簡単な測定結果ではややもすると結果の判定をあやまることがあるかもしれないが従来の文献あるいは筆者らの実験の結果をまとめてみた。

1) pH

水の pH とアルミニウムの腐食の関係については思ったより報文はすくない。電位-pH ダイアグラムによれば、25°C 程度の水温では、pH 4~9 の範囲が passivation 域

で平衡論的には比較的耐食的であるはずである。すでに述べたアルミニウムの表面酸化皮膜のpHの異なる水溶液中の安定性について Deltombe および Pourbaix のまとめた結果を第13図に示した。この結果では各酸化皮膜とも



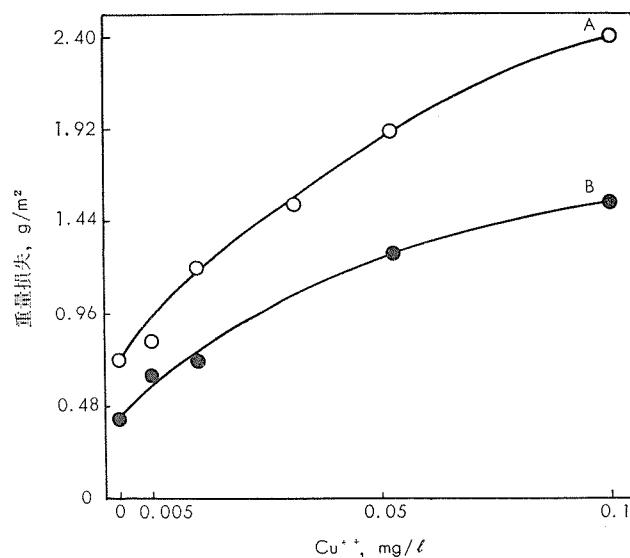
第13図 Al_2O_3 とその水和物の溶解度におよぼすpHの影響 (21°C)

pH 5 が溶解度が最低値を示している。また酸化皮膜の種類では、hydrargillite が最も安定であることがわかる。²⁵⁾

Wei は pH 7.0 から pH 値がはなれるにしたがって、すなわち酸性側またはアルカリ性側においては孔食の進行は速くなると述べている。Draley によると、50°Cの純水において pH を増加させると初期の腐食を急激に増加させるけれど孔食速度曲線上には大きな影響をあたえていないと報告している。Draley はさらに pH 範囲が 4.5~7 の間では腐食速度におよぼす流速の影響は少ないが、pH がこの範囲外ではすなわち酸性側あるいはアルカリ性側の両側では腐食に対する流速の影響は著しくなると報告している。

2) 銅

銅はアルミニウムの孔食には比較的影響が多いことが知られている。自然水中の銅イオンの含有量はたかだか 0.2 ppm 程度であるがこの程度の微量の銅が孔食を促進すると考えられる場合がしばしばおこる。銅イオンの影響もその水の pH 値、塩素イオン濃度、硫酸イオン濃度などの相互作用があるのでこれらの関係を文献より集めて見ると、Sverpa は Cl^- および $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の存在する pH 6.4 および 8.1 の水で Cu^{++} の量を変化させて重量減少と孔食深さの関係を調査している。その結果を第14図に重量減少を第10表に孔食深さについて示した。これによると重量減少では B 水 (20 mg/l Cl^- , $116 \text{ mg/l Ca}(\text{HCO}_3)_2$, pH 8.1) の方がすくないが、孔食の深さでは B 水の方が大きい。 Cu^{++} の增加はいずれの水の場合においても重量減少および孔食の深さの両方を増加させる。また Davies も Sverpa と同様な実験を行っており、彼の実験結果の一部を第15図に示した。この種の水では Cu^{++} の影響はかなりはげしく、0.06 ppm 程度の存在で重量減少は Cu^{++} の存在しない水における数10倍の腐食を示している。このデータでは孔食の深さに対しての報告がないのが残念であるが、前述の Sverpa の実験を考慮に入れるとほぼ同様の傾

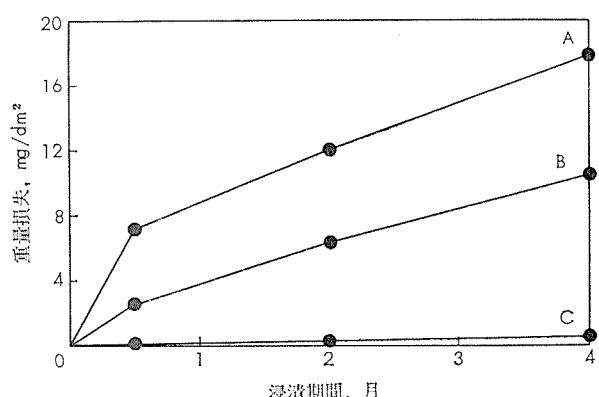


第14図 Cu^{++} 量と重量損失との関係

第10表 Cu^{++} 量と孔食

	濃度 $\text{Cu}^{++}, \text{mg/l}$	孔食数 /48 cm²	面積 $\text{mm}^2/48\text{cm}^2$	最大深さ, mm
A	0.00	2	1	0.10
	0.01	4	2	0.10
	0.05	12	12	0.10
	0.10	11	18	0.20
B	0.00	0	0	0
	0.01	1	0.5	0.10
	0.05	4	4	0.15
	0.10	10	10	0.23

A : 一定濃度 20 mg/l Cl^- , $115 \text{ mg/l Ca}(\text{HCO}_3)_2$ pH 6.4
B : x 20 mg/l Cl^- , $116 \text{ mg/l Ca}(\text{HCO}_3)_2$ pH 8.1



第15図 重量損失と溶解銅との関係

A $\text{Cl}^- 50 \text{ ppm}$ $\text{Ca}^{2+} 80 \text{ ppm}$ $\text{Cu}^{2+} 0.2 \text{ ppm}$
B $\text{Cl}^- 50 \text{ ppm}$ $\text{Ca}^{2+} 80 \text{ ppm}$ $\text{Cu}^{2+} 0.06 \text{ ppm}$
C $\text{Cl}^- 50 \text{ ppm}$ $\text{Ca}^{2+} 80 \text{ ppm}$

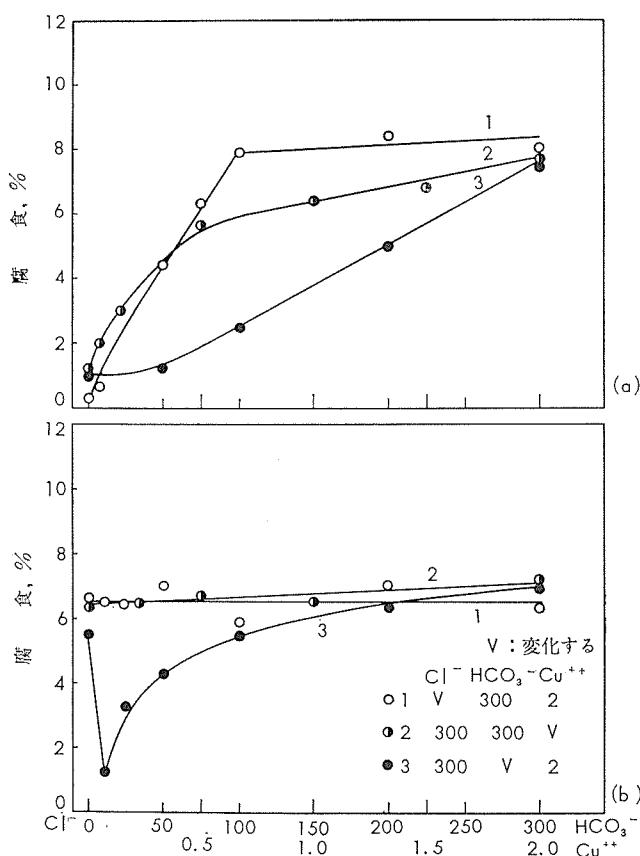
²⁹⁾ 向を示しているものと想像される。Rowe および Walker は腐食度の測定を試験片の腐食前後の電気伝導度測定によって実施している。すなわち、

$$\text{腐食パーセント} = (\text{C}_0 - \text{C}) / \text{C}_0 \times 100$$

ここで C_0 : 初期の伝導度 (腐食前)

C : 腐食をある期間進行させた場合の伝導度

で表わし、この方法によってアルミニウムの腐食に対する銅の影響を調査した。結果の二、三の例を第16図に示す。



第16図 Cl⁻-HCO₃⁻ および Cu²⁺ を含む水中でのアルミニウムの腐食
(a) 26°C 72時間浸漬 (b) 71°C 72時間浸漬

RoweおよびWalkerは蒸留水をベースとして Cl⁻, HCO₃⁻ および Cu²⁺ を添加して実験を行っている。第16図aは 26°C の上記イオンを含有した水での72時間の浸漬後の結果で Cl⁻, HCO₃⁻ の両者に比較して Cu²⁺ の影響の大きいことがわかる。第16図bは同様の実験を 71°C の場合について示したもので、この場合には各イオンの傾向は明らかでないが、HCO₃⁻ イオンは初期の微量添加で腐食の抑制作用を示している。またこの場合には孔食はおこらず、生成皮膜の増加のみが認められている。

3) 炭酸ガス (CO₂), 重炭酸イオン (HCO₃⁻) および炭酸カルミウム (CaCO₃) など

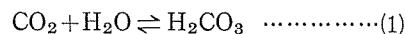
大気と平衡にある水の炭酸ガス含量はきわめて少ない。第11表に一例を示す。しかし有機物の分解によって炭酸ガ

第11表 大気と平衡にある蒸留水中の CO₂ 含量 [mg/l]

大気中の CO ₂ (vol %)*	0	5	10	15	20	25	30
0.030	1.00	0.83	0.70	0.59	0.51	0.44	0.38
0.033	1.10	0.91	0.76	0.65	0.56	0.48	0.42
0.044	1.47	1.22	1.02	0.87	0.74	0.64	0.56

* 大気中の CO₂ 濃度としては 0.030 % という値が採用されているが工業の発展に伴い次第に増加している。

スが供給されるような環境では、はるかに多くの炭酸ガスを含む。炭酸ガスが水に溶けると水の pH によりいろいろな形をとるが、それらの間には次の関係がある。すなわち、



式(2)と式(3)について質量作用の法則を適用すれば

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$K_1 \text{ の値は } \text{p}K_1 = 3405/T + 0.0328T - 14.84 \quad (6)$$

ただし T は絶対温度

と与えられるが、式(1)の反応で生じた H₂CO₃ の濃度はきわめて小さいのでみかけの解離定数

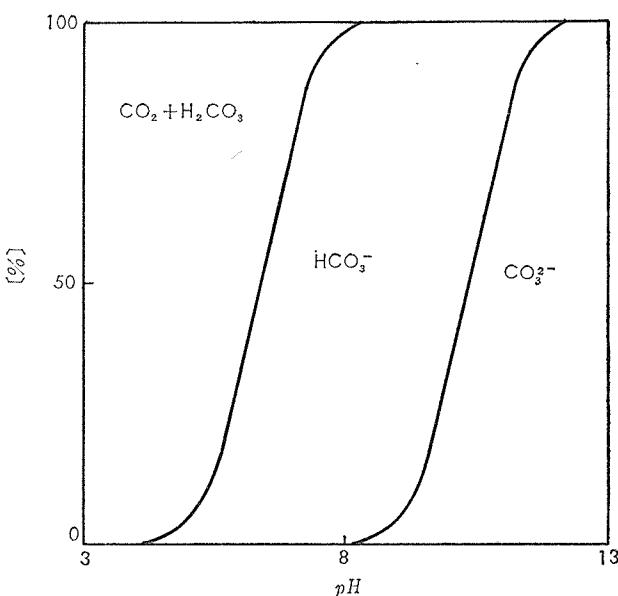
$$K_1' = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2 \text{ 全量}] \quad (7)$$

で一般に示している。[CO₂ 全量] は化学分析で求めた遊離炭酸濃度、すなわち [CO₂] + [H₂CO₃] である。K_{1'} の値を第12表に示す。また McInness の測定によれば K₂

第12表 炭酸のみかけの解離定数

温度, °C	K _{1'}	pK _{1'}
0	2.65 × 10 ⁻⁷	6.58
5	3.04 × 10 ⁻⁷	6.52
10	3.43 × 10 ⁻⁷	6.46
15	3.80 × 10 ⁻⁷	6.42
20	4.15 × 10 ⁻⁷	6.38
25	4.45 × 10 ⁻⁷	6.35

の値は 25°C では 5.61 × 10⁻¹¹ (pK₂ = 10.251), 38°C では pK₂ = 10.220 で温度による変化はきわめて小さい。K_{1'} および K₂ がわかれば各 pH における [CO₂ 全量][HCO₃⁻] および [CO₃²⁻] の割合を計算によって求めることができる。これを第17図に示す。すなわち、炭酸ガスは水の pH



第17図 pH と炭酸ガス、重炭酸および炭素イオンの割合

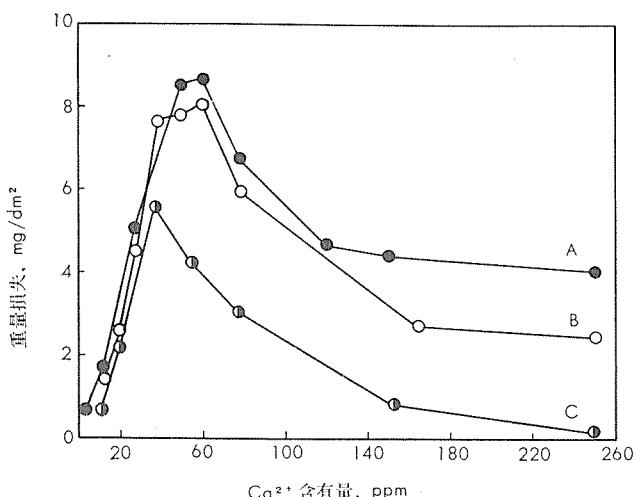
によって種々の形をとるわけである。炭酸カルシウムの含量は硬度として示されるもので、CaCO₃[mg/l] で硬度を

示すことが多い。すなわち重炭酸イオンは煮沸すると分解し、



となり炭酸カルシウムの形で沈殿する。このような炭酸ガス、重炭酸イオンがアルミニウムの水での腐食にどのような影響をもたらすかについては比較的の調査は少ない。²⁸⁾

Davies は 30, 245 あるいは 457ppm の重炭酸を含む水では孔食にはほとんど影響をあたえないと述べ、さらに重炭酸と銅、重炭酸と塩素の両者共存下でもその影響はすくないが三者が共存した場合孔食が発生することを認めた。すなわち 0.2ppm の銅を含む水で CaCO_3 (Ca^{++} で 0~260 ppm) を変化させたところ、第18図に示すごとく Ca^{++} 濃



第18図 重量損失における Ca^{++} と Cl^- の比の効果

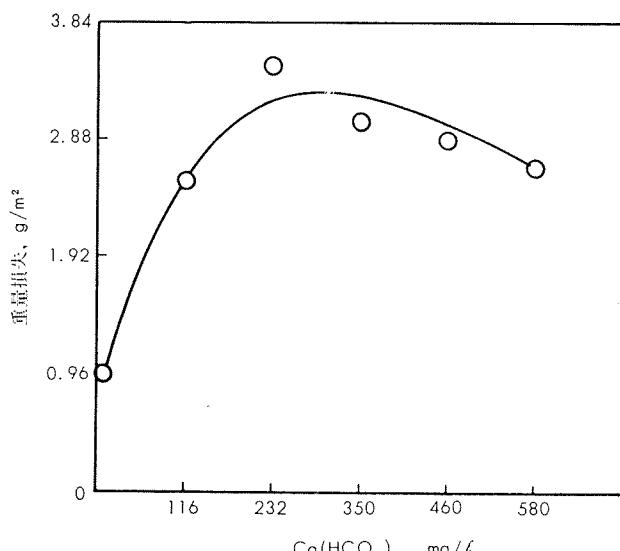
A $\text{Cl}^- 50\text{ppm}$ $\text{Cu}^{2+} 0.2\text{ppm}$
B $\text{Cl}^- 30\text{ppm}$ $\text{Cu}^{2+} 0.2\text{ppm}$
C $\text{Cl}^- 10\text{ppm}$ $\text{Cu}^{2+} 0.2\text{ppm}$

度で 60ppm 程度のところに重量減少の最大値を示し、150ppm 程度で重量減少は再び減少することを認めている。²⁹⁾ Rowe および Walker も重炭酸 300ppmまでの実験ではアルミニウムの腐食を増加させることはなかったが、300 ppm の塩素、2ppm の銅を含んだ場合には重炭酸 300ppm までの添加で腐食はほぼ濃度に比例して増加している。(前第16図参照) 温度を 26~71°C に上昇させた場合第13表に示したように孔食は起らず皮膜が厚くなつたと報告している。Sverpa も銅および塩素の共存化で重炭酸カルシウム添加による腐食の実験を行い第19図に示した結果を得ているが、重量減少の曲線では 230mg/l

第13表 炭酸塩を含む液中のアルミニウムの腐食に及ぼす温度の影響

炭酸塩濃度	72時間での腐食パーセント				
	26°C	41°C	56°C	64°C	71°C
0	0.98*	2.70*	3.92	4.43	5.50
5	1.02*	4.33*	3.28	1.00*	0.93*
300	7.65	7.14	7.00	7.43*	6.94*

* 孔食なし



第19図 重炭酸カルミニウムによる腐食

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ で最大値を示すが、孔食の発生傾向としては $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の増加とともに幅の広い点状の腐食より孔食形に変化し、24日間で 0.26mm 程度に達し、さらに Na および Mg の重炭酸塩も Ca のそれとほぼ同様の結果を示したとしている。

4) 酸 素

溶存酸素はふつうの表流水の場合には飽和状態に近く、たいてい 15°C で 7cc/l 前後を示している。したがって普通の水の場合には特に酸素が変化する要因は考えられないが、すでに報告したように溶存酸素は水質によってかなり異なる場合もあり得る。アルミニウムの腐食の場合、溶存酸素が鉄の場合のように著しい腐食を示すものかどうかは、あまり報告がないので明確ではないが、溶存酸素を完全に脱いた水ではアルミニウムの腐食は著しく少なくなるのではなかろうかと Godard は推定している。Godard によると、溶存酸素を脱いた Kingston の水ではほとんど孔食の発生は認めなかったが酸素を飽和させた水では、孔食のはじまりがかなり激であったとしている。³¹⁾

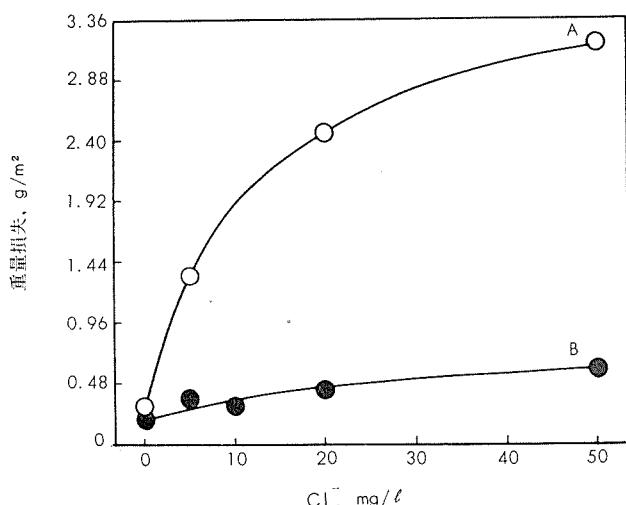
5) 塩 素

²⁸⁾ Davies の実験では、10, 30 および 50ppm の Cl^- の添加は腐食にほとんど問題は認められなかった。また Rowe および Walker の実験では $\text{Cl}^- 300\text{ppm}$ の添加では特に腐食を促進することはなかった。イオンの組合せの結果たとえば $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$, $\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^{--}$ および $\text{HCO}_3^{--} + \text{Cl}^-$ などの組合せでは特に腐食に大きな影響を与えないが、 $\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^{--} + \text{Cl}^-$ の三者の組合せでは特に著しい影響を与えたとしている。300ppm の重炭酸と 2ppm の銅を含む水では塩素量 100ppm までは急激に腐食は進行するが、さらに 300ppm まで増加させた場合の腐食の増加はほとんど問題にならない。

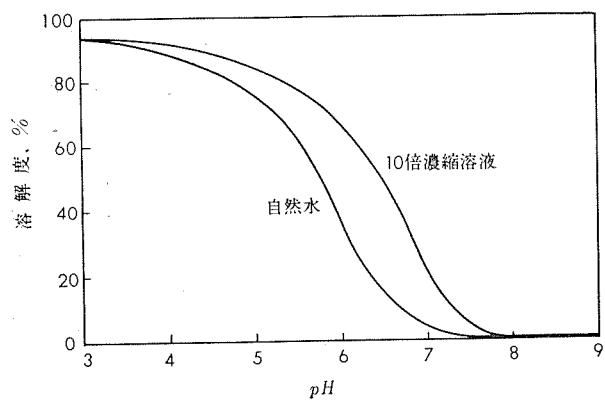
塩化物単独の蒸留水への添加は 71°C 付近で腐食を増加させることはない。高温で銅と塩化物の組合せは悪い影響

を示す。2ppm の銅の含有は塩化物の量が 100ppm に達するまではアルミニウムの腐食はほぼ一定である。この量以上では腐食の割合は上昇する。200ppm 以上で孔食は起る。²⁷⁾ Sverpa は、116ppm の重炭酸塩を含む水で塩化物が 0 から 50ppm に増加した場合孔食の数は増加するが、孔食の深さは無視できる。0.1ppm の銅の増加による腐食量の増加は第20図に示す。10ppm の塩化物と 116ppm の重炭酸カルシウムの存在下で pH 8.0 の場合ほんの僅かの腐食であるが同一 pH でも 50ppm の塩化物、重炭酸塩が 232ppm に増加した場合、孔食深さは 0.1mm に達する。pH 6.4 の場合には 20ppm の銅および 116ppm の重炭酸カルシウムの存在下でも腐食は目立ってくる。

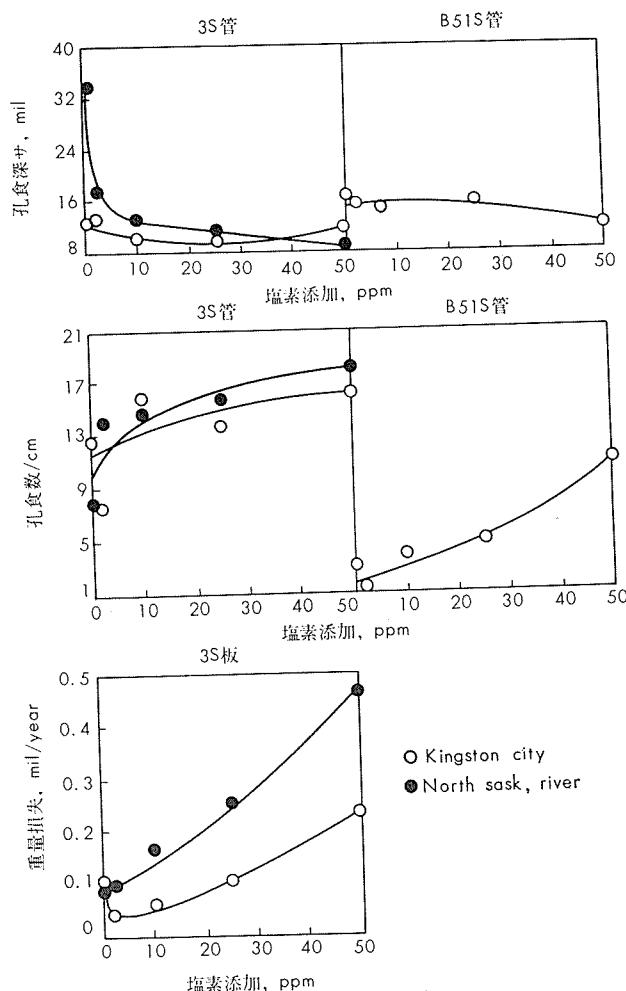
pH 値と銅イオンの溶解度に関して Haygood および Minford³²⁾ の実測では第21図に示すようにアルカリ側では銅の溶解度はきわめて少ない。このことは、水の pH がアルカリ側では孔食が比較的少ない事実とかなりよく合っているように思われる。



第20図 Cl^- による腐食におよぼす Cu^{++} の影響
A $0.1\text{mg/l}\text{Cu}^{++}$ $116\text{mg/l}\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{pH} 6.4$
B $116\text{mg/l}\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{pH} 7.3$



第21図 水中の銅の溶解度と pH の関係 (5 ppm Cl^- 添加)
水の塩素処理が滅菌などの目的からなされることがしばしばあるが、これらの塩素ガスの添加がアルミニウムの水による腐食にどのような影響をもたらすかについて Doyle および Godard が Kingston 市水道および North sask



第22図 アルミニウムの腐食におよぼす塩素の影響

河水に 180 日間浸漬した場合の実験のデータの一部を第22 図に示した。これによると 3S あるいは B51S の両者ともに、塩素量の増加にともなって孔食深さは減少し孔食の数は増加する傾向を示す。すなわち孔食の深さでは塩素量の増加とともに減少することから、貫通によるもれに対しては塩素の影響はさほど重視する必要はないものと思われる。

6) 硫酸塩

Draley²⁶⁾によれば 50°C および 70°C の水の硫酸塩(カリウム塩)の存在は腐食速度を減少する。これは単に水の抵抗の影響だけではない。なぜならば、沃化カリで同程度の抵抗にした水での腐食はこのような減少は認められない。²⁹⁾

Rowe と Walker²⁷⁾によれば硫酸塩単独で 300ppm までの添加はアルミニウムの腐食に影響をあたえない。銅を 2ppm、塩化物を 300ppm 含有した水溶液(71°C)中に硫酸塩を加えても塩化物の添加において認められるような腐食の増加は認められなかった。Wei²⁵⁾は孔食の増加は、硫酸塩/塩化物比に若干の影響があるとしている。

7) その他の塩類

Sverpa²⁷⁾は 50ppm の塩化物を他の陰イオンにおきかえた場合腐食におよぼす影響は次の順で減少することを認めた。すなわち

塩化物
臭化物
弗化物
硫酸塩
硝酸塩
磷酸塩

の順となる。0.1ppm の銅と共に存在した場合には、塩化物より臭化物の方がより部分的な腐食を少なくするし、他の塩類では特にそのような傾向は認められなかった。²⁶⁾

Draley²⁶⁾ は 70°C の酸素を飽和した水に 100ppm の磷酸塩を添加した場合、[Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, pH 6.8] 腐食の速度は著しく減じることを認めている。

8) 水銀

水銀はごくまれに井戸水または廃棄された工場排水中にある程度認められることがあるが、水銀のアルミニウムに対する腐食の程度はきわめてはげしい。水銀による腐食の例は、著者らが99%純度のアルミニウムに数 ppm 程度の塩化第一水銀を作用させた場合の腐食の例を写真1に示す。このように底部が丸みを帯びた深いクサビ形の腐食をおこす。De Hales³⁵⁾ も水銀の影響についての調査を行っている。かれはColumbia 河水で硝酸水銀の形で 100ppm の水銀を含んでいるものについて、75°C で流速 8.20 および 30f.p.s の条件で実験を行っているが、底部の丸い孔食が



写真1 99.78% アルミニウム管の外面に 100 ppm (塩化第2水銀の形) 程度の水銀を含んだ蒸気による腐食。

発生し流速を増加した場合孔食の数は増加し平均の孔食の大きさは減少したとしている。

9) ニッケル、鉛、錫、およびマグネシウム Sverpa によれば 0.1ppm のニッケル、鉛、錫およびマグネシウムの存在は同一量の銅に比較して孔食の増加はほとんど認められない。

以上水質の問題について化学成分的なものを主体に取りあげたみた。アルミニウムの腐食形態は水質によってかなり広範囲に変化するものであることが御理解いただけたら幸いである。次号では主として物理的な要因たとえば水温、水速などが腐食形態にどのような影響をもつかを述べ、さらに水にアルミニウムを使用する場合の早期腐食形態の発見法など、また防食法にはどのような方法があるかを述べたいと思う。

(以下次号につづく)

文 献

- 1) R. Seligman, P. Williams : J. Inst. Met., **23** (1920), 159
- 2) 岩崎、新田：日化, **75** (1954), 548
- 3) 岩崎、樽谷：地球化学討論会講演 (1951)
- 4) 三宅：気象集誌Ⅱ, **22** (1944), 47
- 5) T. Hanya : International Association of Hydrology, Brusell's Assembly, August (1951)
- 6) 蔵田：水道協会誌 288 (1958), 38
- 7) A.S.T.M.: Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water, **1** (1959), 24
- 8) M.A. Barrett, A.B. Winterbottom : First International Congress on Metallic Corrosion, London, April (1961), 657
"Film Formation on Aluminium under Various Electrochemical Conditions in Aqueous Electrolytes"
- 9) W.E. Tragert : Concerning the Mechanism of Aluminium Corrosion in High Temperature Water-Aqueous Corrosion of Reactor Materials, U.S. A.E.C. TID, 7587 (1960), 121~133
- 10) S.R. Hatcher, H.K. Rae : Nuclear Sci. Eng., **10** (1961), 316
- 11) M.S. Hunter, P. Fowle : J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 482
- 12) V.H. Troutner : AEC. Hanford Rep., HW-51849 Sept. (1957), 30
- 13) D.G. Altenpole : Corrosion, **18** (1962), 143t
- 14) O. Werner : Z. Anal. Chemie, **121** (1941), 385
- 15) M. Pourbaix : *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solution* (1949)
解説として森岡：金属学会誌, **19** (1955), A-199, A-225 がある
- 16) E. Deltombe, M. Pourbaix : Corrosion, **14** (1958), 498t
- 17) K.G. Latimer : *Oxidation Potential* (1952)
- 18) 岡本：日本金属学会第46回大会講演概要 (1960)
- 19) S.J. Kecham, F.H. Haynie : Corrosion, **19** (1963), 242t

- 20) H.H. Uhlig : *Corrosion and Corrosion Control* (1963)
- 21) L.L. Schreir: *Corrosion Vol. 1, Corrosion of Metals and Alloys* (1963) などがある
- 22) P.M. Aziz : Corrosion, **12** (1956), 495t
- 23) P.M. Aziz, H.P. Godard : Corrosion, **10** (1954), 269
- 24) P. M. Aziz, H.P. Godard: Industrial and Engineering Chemistry, **44** (1952), 1791
- 25) 寺井, 馬場: 本報 **2**, (1961), 39
- 26) M. Wei : *Aluminium Laboratories Limited, Kingston, Unpublished Work* (1961)
- 27) J.E. Draley : U.S. A.E.C. T.I.D., (1960), 7587
- 28) O. Sverpa: Werkstoffe und Korrosion, **9**, (1958), 533
- 29) D.E. Davies : J. Appl. Chem., **9** 1959), 651
- 30) L.C. Rowe, M.S. Walker: Corrosion **17** (1961), 353
- 31) McInness : J. Amer. Chem. Soc., **65** (1943), 2030
- 32) H.P. Godard : *Handbook of Aluminium Corrosion, Unpublished Work* (1962)
- 33) A.J. Haygood, J.D. Minford: Corrosion, **15** (1959), 20
- 34) D.P. Doyle, H.P. Godard : Oil in Canada June (1962), 14
- 35) 寺井, 高島: 未発表
- 36) A.J. De Hales : U.S. A.E.C. Report, H.W. 28129, May (1953), 25

R72

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

ロケット用金属材料としてのチタニウムについて

鈴木脩二郎
下野三樹雄
浜田淳司

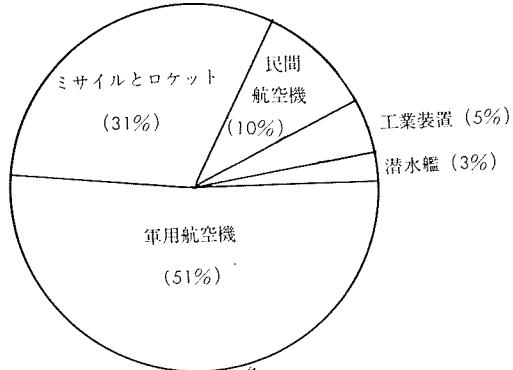
住友軽金属工業株式会社

ロケット用金属材料としてのチタニウムについて

鈴木脩二郎* 下野三樹雄* 浜田淳司*

1. 緒 言

我国のチタニウム展伸材は、主として化学工業装置の耐食用金属材料として用いられているので、その90%以上が純チタニウムであり、チタニウム合金については僅かに耐圧機器、高圧バルブあるいは一部特殊な用途に鍛造材として使用されているにすぎない。しかし、米国におけるチタニウムの用途は、第1図に示すように、航空機およびロケット関係が主で、工業装置への使用が少ないので、チタニウム合金の生産が主力を占めている。それゆえ、チタニウム合金の研究ならびに製造技術もわが国に比べて非常に進歩している。¹⁾



第1図 米国におけるチタン展伸材の用途別使用割合

ところで、我国の宇宙開発は、昭和30年東京大学生産技術研究所のペンシル・ロケットの発射以来着実な進歩を遂げ、今秋には米国、ソ連、フランスに次ぐ第4番目の人衛星打上げ国になるまでに生長してきており、この水準の向上のために上記述べた米国の状況同様、チタニウム合金の開発および製造技術の向上が一層望まれている。

当社は、東京大学のロケット・チャンバー用の軽合金およびチタニウム合金を生産し、その性能の向上に大いに寄与している。特に、チタニウム合金製の球型ロケット・チャンバーの製作に当っては、三菱重工業㈱および日本油脂㈱の協力のもとで開発をすすめ、ラムダ用の480mmφはもちろん、来年度打上げを予定される科学衛星用の780mmφ半球を完成した。

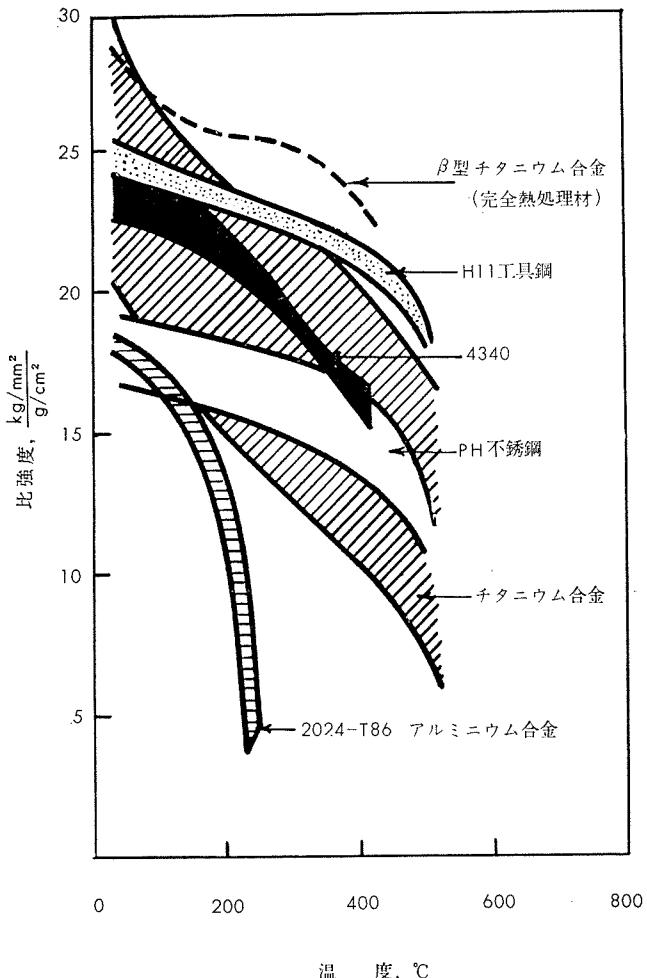
この機会に、ロケット用チタニウムおよびチタニウム合金の特徴、爆発成形による実例、およびロケットへの応用について紹介する次第である。

2. チタニウムの種類と特性

2.1 ロケット材料としての条件

ロケットの性能向上のためには、極度の軽量化が要求さ

れるので、軽く、強く、靱性に富み、しかも耐熱性を有する²⁾材料が要求される。ところでチタニウム合金は、第2図に示すように高い比強度を有し、超高度のような空気加熱の問題の少ない所では、上段のロケット・チャンバー用材料として使用する場合、十分その特性が発揮でき、各種合金鋼より有利な地位を占める。



第2図 各種金属材料の高温比強度

東京大学のロケットのように固体燃料を使用する場合、³⁾ロケット・チャンバー用の、材料に要求される条件は、

- (i) 推進薬燃焼の際の内圧に耐えること。
- (ii) チャンバーとしての強度と剛性を持つこと。
- (iii) 空気加熱と推進薬燃焼による熱に耐えること。

などが考えられるが、上記したごとくチタニウム合金はこれらの条件を十分満足するものである。

しかし、チタニウム合金が上記のように最も適した材料であっても、ロケット・チャンバーに製作することができなくてはならない。それゆえ、チタニウム合金は、次のよ

* 研究部

うな特性を具備していなくてはならないものと考えられる。

- (i) 適当な強度を有すること。
- (ii) 板材として製造できること。
- (iii) 成形性の良いこと。
- (iv) 溶接性の良いこと。
- (v) 熱処理によって強度が向上できること。

等である。

しかし、これらの条件を満足するチタニウム合金は、今までに開発された多数の合金の中では限られたものしかない。その中、比較的上記諸条件を満足するものがロケット用に用いられている。現在ロケットに使用されているチタニウム合金は、第1表、第2表に示すとき成分および機械的性質を有するものである。

2・2 ロケット用チタニウム合金

(1) 高力純チタニウム

ST-80は、高力純チタニウムで、国産のF104ジェット戦闘機に使用されている。米国ではAMS4901C規格のものがこれに相当する。これは酸素により強化されているので、準チタニウム合金として工業用純チタニウムと区別される場合がある。その機械的性質は、引張強さ 56kg/mm^2 以上、耐力 49kg/mm^2 以上で、純チタニウムとしては最も強い材料である。この高力純チタニウムは、チタニウム合金に比べ、延展性が良く、またその成形性も良いが、第3図に示すように、その高温強度はあまり良くない。それゆえ 150°C 以上の所では、チタニウム合金が使用される。

(2) Ti-2Al-2Mn

本合金は高力チタニウム合金と純チタニウムとのちょう

第1表 純チタニウムおよびチタニウム合金の化学成分

材 質	適 用 規 格 ⁽¹⁾		化 學 成 分, %											
	ASTM ⁽²⁾ B265-58T	AMS ⁽³⁾ 4901C	合 金 元 素						不 純 物				Ti	
			Al	Mn	V	Sn	Cr	Mo	O	N	H	C	Fe	
高力純チタニウム (ST-80) ⁽⁴⁾	Gr. 4	—	—	—	—	—	—	—	<0.45	<0.07	<0.015	<0.15	<0.50	残
Ti-2Al-2Mn (ST-A90) ⁽⁴⁾	—	—	1.5 ~2.5	1.5 ~2.5	—	—	—	—	<0.45	<0.07	<0.015	—	<0.50	残
Ti-6Al-4V	Gr. 5	4911A	5.5 ~6.75	—	3.5 ~4.5	—	—	—	<0.30	<0.07	<0.015	<0.10	<0.40	残
Ti-5Al-2.5Sn	Gr. 6	4910	4.0 ~6.0	—	—	2.0 ~3.0	—	—	<0.30	<0.07	<0.020	<0.10	<0.50	残
Ti-8Mn	Gr. 7	4908A	—	6.5 ~9.0	—	—	—	—	<0.30	<0.07	<0.015	<0.15	<0.50	残
Ti-13V-11Cr-3Al	—	4917	2.5 ~3.5	—	12.5 ~14.5	—	10 ~12	—	<0.20	<0.08	<0.025	<0.05	—	残
Ti-7Al-4Mo	—	—	6.5 ~7.3	—	—	—	—	3.4 ~4.5	—	<0.05	<0.125	<0.08	<0.25	残

(1) 板

(2) アメリカ材料試験協会規格

(3) アメリカ航空材料規格

(4) 住友材質記号

第2表 純チタニウムおよびチタニウム合金の代表的機械的性質

材 質	引 張 強 り, kg/mm ²	耐 力, kg/mm ²	伸 ピ, %	限界曲げ半径, 105°	比 重, g/cm ³		
						①	②
高 力 チ タ ニ ュ ム (ST-80)	66.5	56.2	25	2.5t~3.5t	4.50		
Ti-2Al-2Mn (ST-A90)	73.0	60.0	22	3.5t~4.5t	4.52	①	②
	99.8	85.2	7	—	—		
Ti-6Al-4V	94.5	84.0	11	4.5t~6.0t	4.43	①	③
	119	105	7	—	—		
Ti-5Al-2.5Sn	87.5	84.0	18	3.5t~4.5t	4.46	①	
Ti-8Mn	96.5	87.5	15	3.0t~5.0t	4.73	①	
Ti-13V-11Cr-3Al	94.5	91.0	16	3.0t~3.5t	4.85	①	④
	126	119	6	—	—		
Ti-7Al-4Mn	112	105	15	—	4.48	①	⑤
	133	122.5	12	—	—		

注 ① 焼鈍材

② 900°C×30min W.Q.

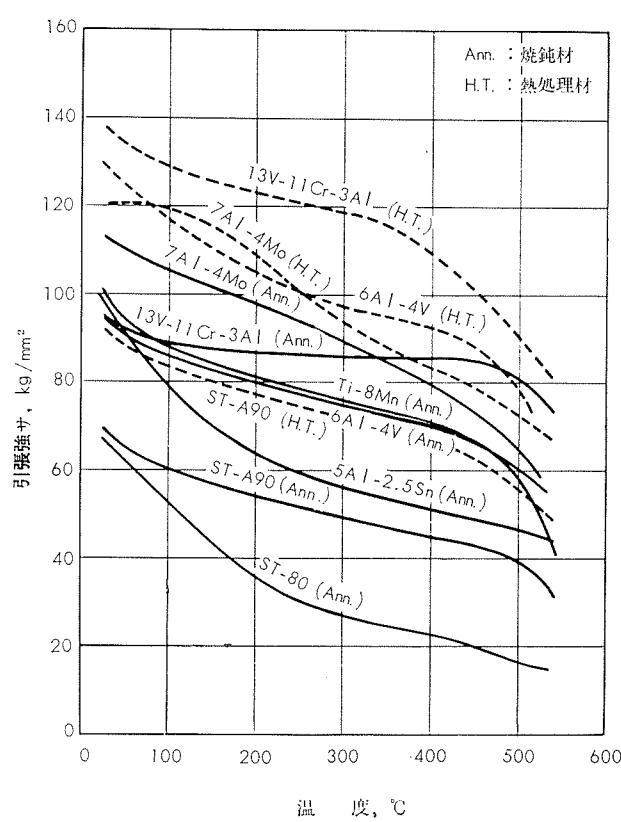
③ 930°C×20min W.Q.→520°C×8hr A.C.

④ 760°C×30min A.C.→480°C時効

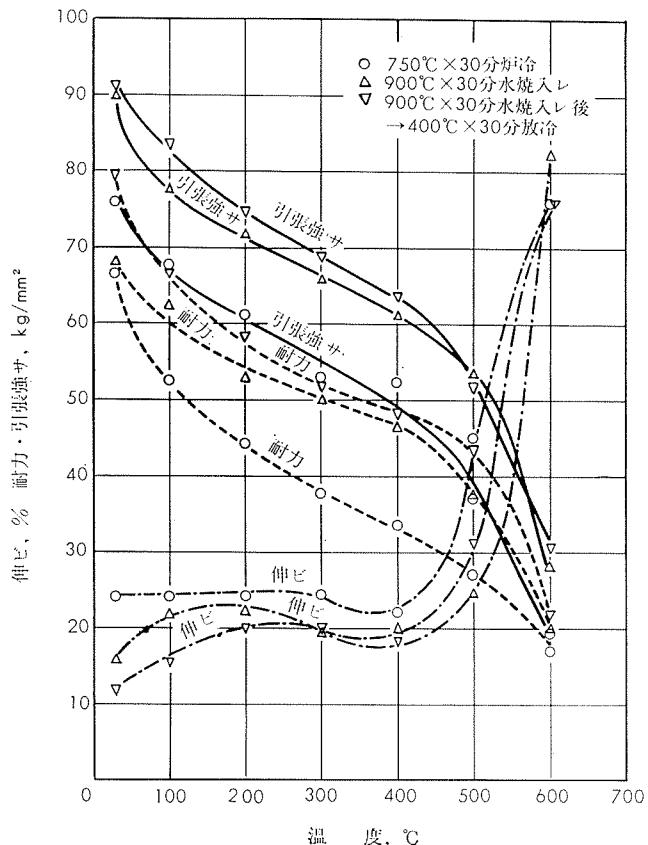
⑤ 900°C×20min W.Q.→480°C×16hr A.C.

ど中間の強度を有する $\alpha+\beta$ 型チタニウム合金で、当社における基礎的研究から生れた実用合金で、現在、耐食性材料その他多方面に使用されている。本合金と同成分のものが、英国のI.M.I.*によって314Cとして発表され、英國航空機材料規格の中にDTD5043Aとして採用されている。ST-A90の機械的性質を第3表に示す。米国においては宇宙開発用の材料には切欠靱性の試験が規定されており、本合金について、第4図に示すASTM切欠試験片によって引張試験をした結果、その切欠強度比は略々1で、切欠靱性も優れている。また溶接材の引張試験結果は、溶接効率100%以上有し、優れた溶接性を有することがわかる。なお、鈴木、下山、浜田らの報文においても本合金の溶接部強度は母材以上であると記されている。また、本合金は、熱処理によって強度を高くすることができる。第5図に、熱処理材の高温引張強さを焼鈍材とともに示した。この熱処理をしたもののは、第3図からもわかるようにTi-6Al-4V焼鈍材と同等の強度を有する。それゆえST-A90は、上記

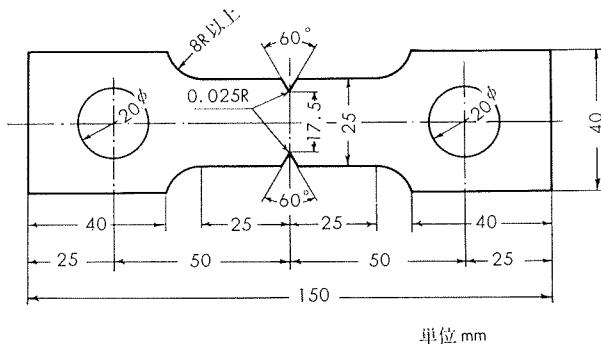
* I.M.I. : Imperial Metal Industry Ltd.



第3図 チタニウム合金の高温強度



第5図 ST-A90 の高温引張性（棒、平行部6mm, G.L. 25mm）



第4図 ASTM 切欠引張試験片形状

第3表 Ti-2Al-2Mn(ST-A90) の各種引張試験結果

項目	引張方向	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸 び, %	切欠強度比 $\frac{N\sigma_b^{(4)}}{\sigma_b^{(3)}}$	溶接効率		
						$\frac{W\sigma_b^{(5)}}{\sigma_b}$	$\frac{W\sigma_{0.2}^{(6)}}{\sigma_{0.2}}$	$\frac{W\delta^{(7)}}{\delta}$
引張試験	L ⁽¹⁾	72.3	59.7	23	—	—	—	—
	C ⁽²⁾	71.7	70.0	22	—	—	—	—
引張試験 切欠	L	70.8	—	—	0.98	—	—	—
	C	80.5	—	—	1.12	—	—	—
引張試験 溶接材	L	73.1	60.3	14	—	1.01	1.01	0.61
	C	73.5	71.2	12	—	1.03	1.02	0.55

注 (1) ロール方向試験片

(2) 直角方向試験片

(3) 引張強さ

(4) 切欠引張強さ

(5) 溶接材引張強さ

(6) 溶接材耐力

(7) 溶接材伸び

(4) Ti-5Al-2.5Sn

本合金は、 α 型チタニウム合金の代表的合金で、特に、溶接性が優れ、400°Cまでのクリープ特性が、Ti-6Al-4V合金より優っているが、熱間鍛造性がやや悪い。その上強度は第2表および第3図に示すとく米国の実用合金の中で最も強度の低い合金である。しかし、Ti-6Al-4Vに次いで多く、使用され、全生産量の約25%を占めている。

(5) Ti-13V-11Cr-3Al

本合金は、 β 型チタニウム合金の代表的合金で、溶体化処理後(焼鈍)後、高温で時効すると α 相および細かいTi-Cr₂の金属間化合物が析出し、焼鈍材の1.5倍以上の強度を得ることができる。第3図に示したように、その熱処理材の高温強度は、実用合金の中で最も優れている。また、この合金は、焼鈍材および熱処理材とも溶接性を有している。

(6) Ti-8Mn

本合金は $\alpha+\beta$ 型チタニウム合金で、強力チタニウム合金として最も板材に製造しやすい合金であるが、溶接性が良くないこと、また、熱処理によって脆化相が出やすい等の欠点がある。しかし、早く開発された実用合金であるので、現在でもTi-6Al-4VおよびTi-5Al-2.5Snとともに多方面に使用されている。

(7) Ti-7Al-4Mo

本合金は、500°Cまで熱的に安定な合金で、特に高温強度およびクリープ特性が、Ti-6Al-4Vより優れている新しい鍛造用合金である。

3. 国産球形ロケット・チャンバーの製作

我国のラムダー・ロケットおよびミュー・ロケットの最上段のロケット・チャンバーは、ST-A90(Ti-2Al-2Mn⁶⁾合金)製で、球形である。この理由は、ロケットが空気層を抜ける間は、方向性が問題になるので円筒形のチャンバーが用いられる。しかし、超高層では真空であるので、燃料重量に比し、機体重量が最も軽くできる球型ロケットが有利である。

米国においては、逆推進用のロケットに球形ロケットが用いられており、これは、鍛造素材を機械加工によって、約1mm厚さの半球を作り、溶接して球形にしたものである。しかし、この方法では、素材が多く必要で、その上多額の加工費がかかるので非常に不経済である。⁸⁾

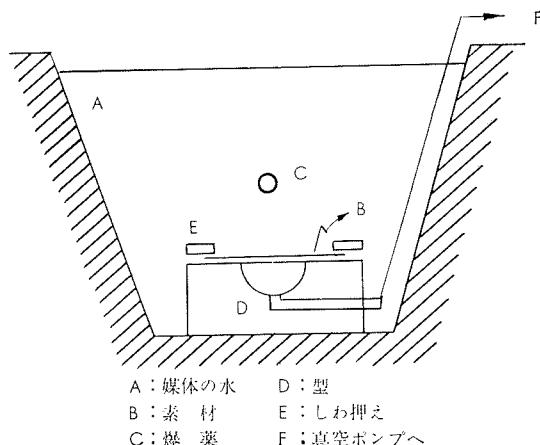
- そこで、われわれは、下記に記すような特徴、すなわち、
- (i) 硬い金属材料でも成形できる。
 - (ii) 組織に熱影響がない。
 - (iii) 成形が型に対して忠実である。
 - (iv) より深い絞り加工が可能である。
 - (v) ダイスのみでポンチが不要で、治工具費が安い。
 - (vi) 成形後のスプリング・バックが少ない。

などの特徴を持つ爆発成形法が、チタニウム合金のようなスプリング・バックの大きく、比較的硬い材料に対して有効である上、製作箇数の少ないロケット・チャンバーの成

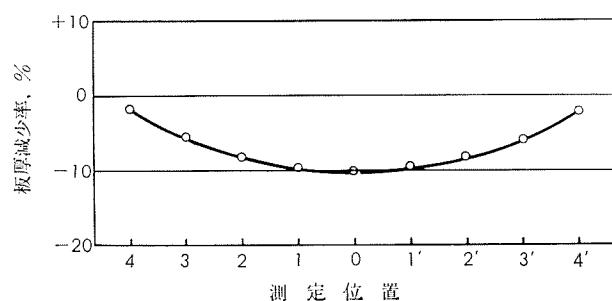
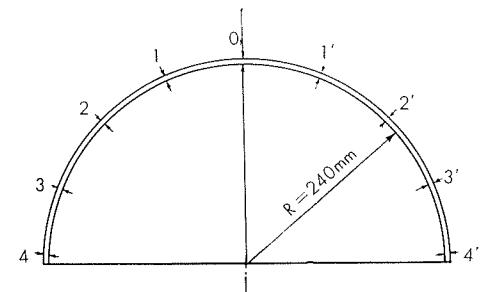
形法に爆発成形法が適していると考え、これを採用した。⁸⁾

球形ロケット・チャンバーの爆発成形は、第6図の概略図に示すように、型の上にチタニウム合金の薄板を置き、水中で火薬を爆発させることを繰返し、順次、深く絞り加工を行う方法である。780mm ϕ 球形ロケット・チャンバーの爆発成形工程の一部を写真1に示す。今までにこのようにして成形されたものは、写真2に示す200mm ϕ ⁹⁾のカッパー10Hで打上げられたもの、480mm ϕ のラムダー・ロケット用のもの、および、780mm ϕ のミュー・ロケット用のものがあり、いずれも完全な半球である。

なお、この爆発成形により製作した板厚1.6mm、480mm ϕ の半球の板厚変化は、第7図に示すとく、10%以下であり、前記の米国の機械加工で仕上げられた半球の公差(+0.16mm, -0mm)より小さく、優れた精度を有するものである。



第6図 爆発成形法

第7図 480 ϕ 爆成後の板厚の変化

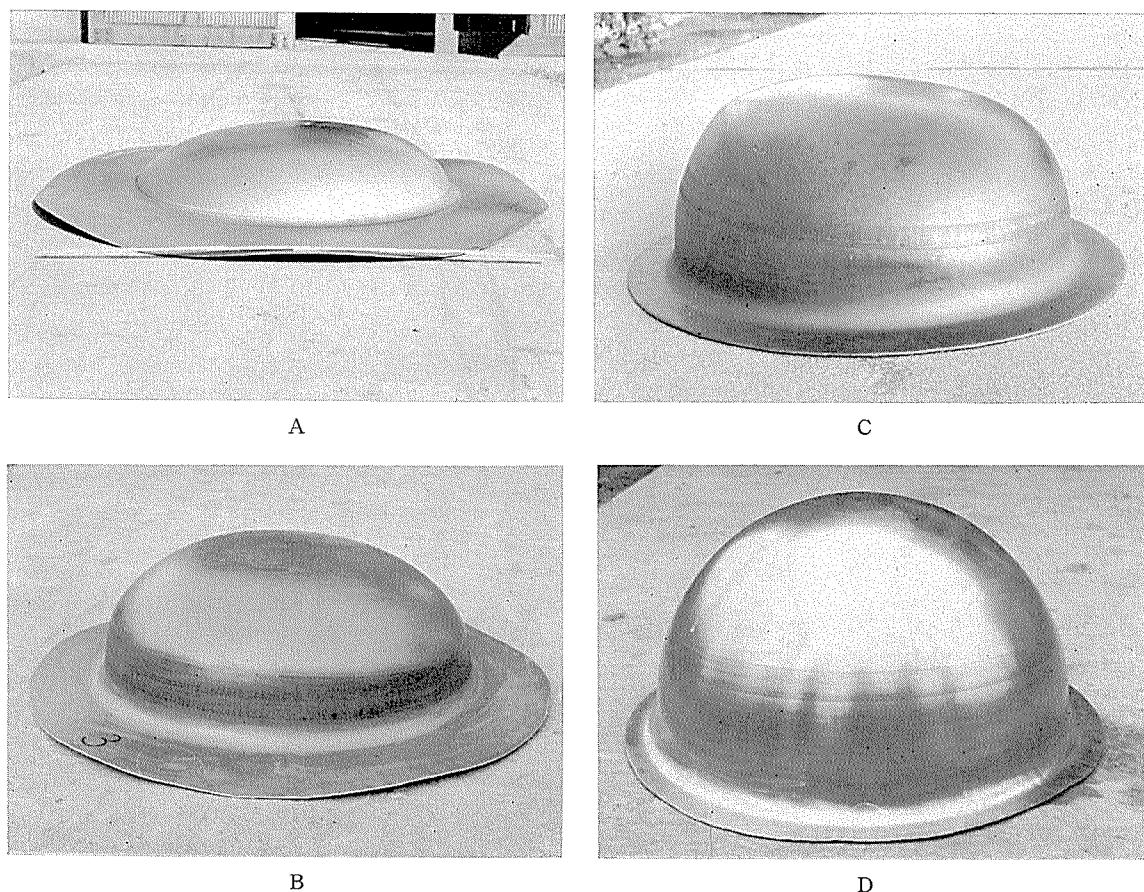


写真 1 爆発成形によるチタン合金の深絞り



写真 2 爆発成形によるチタニウム合金半球

4. 実用例

わが国においては、チタニウムがロケットに応用された例が、米国に比べると少ない。しかし、小型観測用ロケット PT-200 の円筒チャンバーは、ST-80 よりなり、その底部鏡板は ST-A90 で製作されている。またテスト用の 200 mm ϕ 球形ロケットにも ST-80 および ST-A90 が使用され、その一部はカッパー 10H で打上げられ共に好結果を得ている。写真 3 は、昭和 40 年 8 月 23 日鹿児島県内之浦の東京大学宇宙空間観測所で発射された PT-200-2 号機の発射状況である。

さらに、新聞、テレビなどで報道されているように、今

秋打上げを予定されているラムダー・ロケットは、最上段に写真 4 に示す観測機器と ST-A90 製 480 mm ϕ ロケット・チャンバーが搭載し、成功すればわが国最初の人工衛星になるといわれている。その次に計画されている科学衛星ミュー・ロケットにも ST-A90 製 780 mm ϕ の球形ロケット（写真 2 参照）が使用され円軌道に科学衛星をのせ得るといわれている。

米国では、前記の各種合金が、人工衛星、ロケットなどに多量に使用されており、その使用箇所は、人工衛星のカプセル、圧力容器、逆推進ロケット、ロケット・モーターケース・アンテナ、パラシュートの骨、着地用支柱などである。

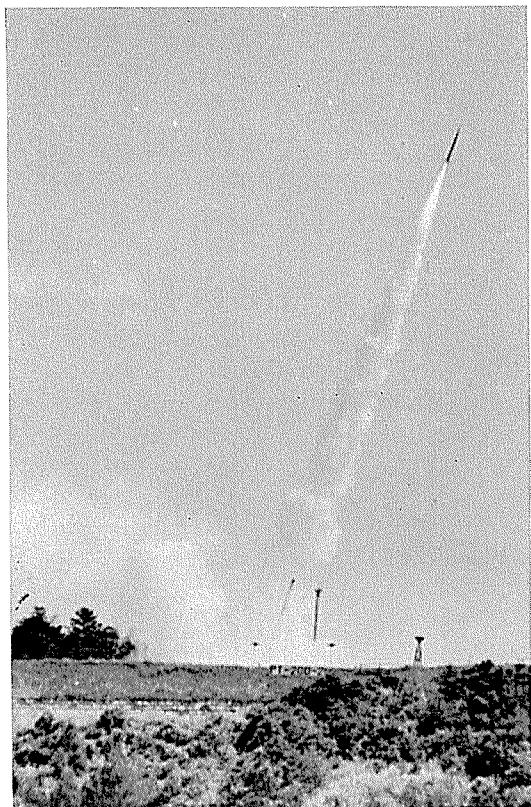


写真3 PT-200-2号機発射状況

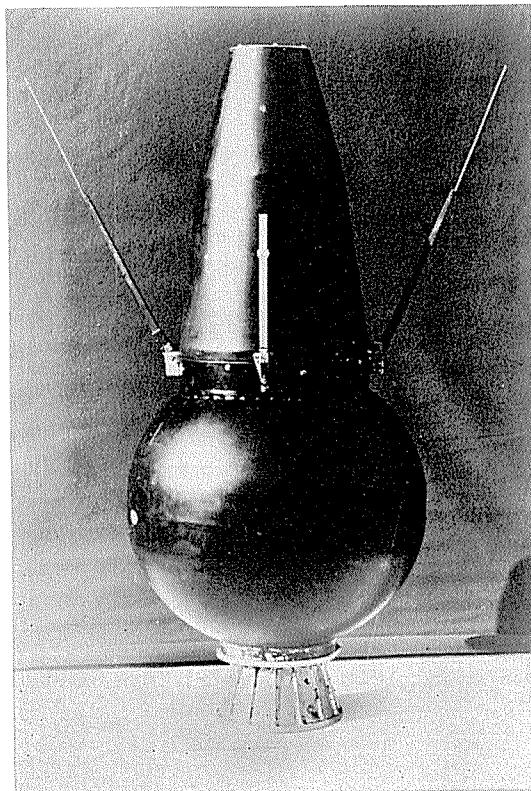


写真4 ラムダ-4Sの4段ロケットチャンバーおよび塔載機器（東京大学宇宙航空研究所提供）

写真5は、人工衛星マーキュリー・カプセルで、最近たびたび打上げられるジェミニー・カプセルと同様、そのフレームには、Ti-5Al-2.5Snが、内張には、AMS4901C

規格の高力純チタニウムが用いられ、その他 Ti-6Al-4V,
⁷⁾
 Ti-8Mn が使用されている。写真6は、人工衛星乗員室の
 空気調節用酸素ボンベで、容量は約 2.5 立、圧力 210kg/
 cm²、重さ約1.6kg のものである。一般にチタニウム製圧
 力容器には Ti-6Al-4V あるいは Ti-13V-11Cr-3Al が
 用いられている。写真7に示す球形ロケットは、Ti-6Al-
¹²⁾
 4V が用いられている。写真8は、大陸間弾道弾タイタンなどに用いられるロケット・モーター・ケースで、Ti-6Al-
¹¹⁾
 4V の熱処理材が使用されている。写真9は、ロケット・モ
 ーター・ケースの一端に使用されている Ti-6Al-4V の鍛
 造・成形品である。Ti-7Al-4Mo は着地用支柱として用い
 られている。

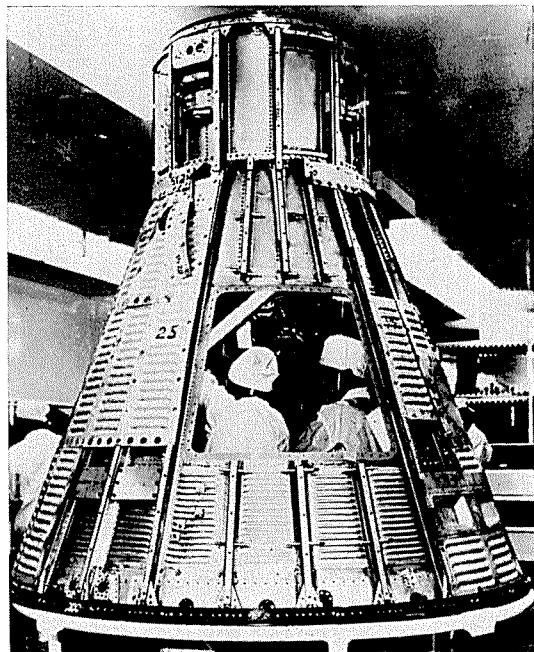


写真5 人工衛星カプセル

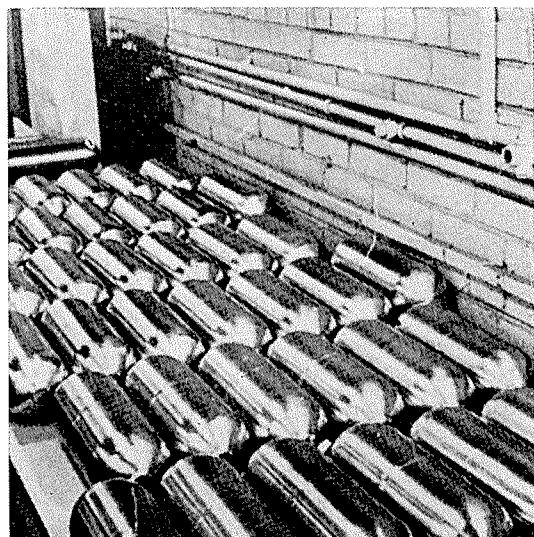


写真6 酸素ボンベ

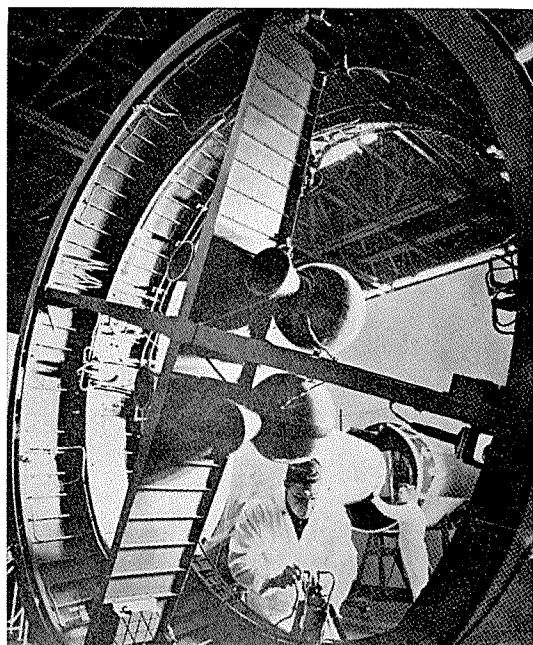


写真7 逆推進用球形ロケット

5. 結 び

上記のごとく、チタニウムは、人工衛星あるいはロケットの重要な構成材料であるので、今後ますます多く使用されるものと考えられる。我国の宇宙開発も本格的になってきたので国産のチタニウムが我が国のロケット開発の上に重要な地位を占める日が近いであろうと期待される。

終りに、球形ロケット製作に際し、御指導、御協力を賜った東京大学森教授、秋葉助教授、三菱重工業神戸造船所高木調査役ならびに爆発成形を御担当下さった日本油脂㈱武豊工場桜井爆成研究課長、金本爆成課長に深く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Michael L. Yaffee : Aviation Week and Space Tech., Dec. 2(1963),48
- 2) Metals Handbooks Vol. 1 8th Ed., (1961)
- 3) 秋葉、高木、寺本：三菱重工技報, Vol. 3. No.1(1966)

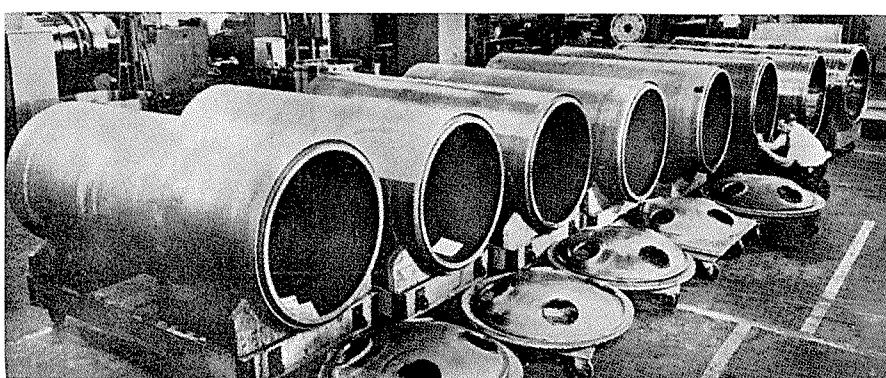


写真8 ロケット・モーター・ケース

- 4) J. L. Shannon, Jr and W.F. Broun, Jr : ASTM Proceedings, 63(1963),809
- 5) 鈴木、下山、浜田：三菱重工技報, Vol. 2. No.3 (1965)
- 6) 安藤：チタニウム, Vol. 13, No. 2 (1965), 20
- 7) Homer Dotts : Metal Progress, march, 1963, 66
- 8) 桜井、金本：マシナリー, Aug. 15, 1964
- 9) 鈴木(脩), 下野, 浜田: 社内研究報告, NoTi 66-3
- 10) J.J. Obrzut : Iron Age, Jan. 13, 1966, 49
- 11) P.D. Frost, R.A. Wood, and R.I. Jaffee : BMI Report "Recent Progress in the Titanium Industry"
- 12) Titanium Metals Co. of America : Titanium Data for the Aero-Space Industry

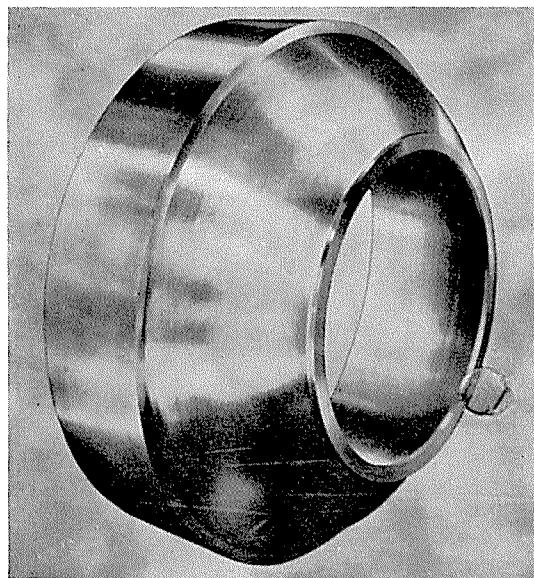


写真9 ロケット・モーター・ケース用鍛造品

R73

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 3 July 1966

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質（その2）

竹内勝治
田中英司

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET (7-3. 1)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

1) アルミニウム特2種板および押出材 (1070)

第1表 化学成分および引張性質

質別		化学成分(1) %					引張性質(2)		
		Cu	Si	Fe	Cr	Zn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²
熱間圧延のまま(10mm板)	JIS H4101	<0.02	Si+Fe<0.30	—	—	>99.7	>3	>6	>11
	試材	0.004	0.052	0.179	0.001	0.002	99.760	7.5	8.9
1/2硬質(5mm板)	JIS H4101	<0.02	Si+Fe<0.30	—	—	>99.7	>6	>9	>6
	試材	0.003	0.055	0.156	0.002	0.003	99.779	9.9	11.0
押出のまま (厚さ16mm×幅200mm)	(JIS H4161) ⁽³⁾	(<0.02)	(Si+Fe<0.30)	(—)	(—)	(>99.7)	(—)	(<9)	(>25)
	試材	0.004	0.075	0.174	0.003	0.001	99.741	4.2	6.1

(1) 各試材は Mn 0.001%, Mg 0.001% を含んでる。

(2) 試験片は JIS Z2201, 5号試験片。

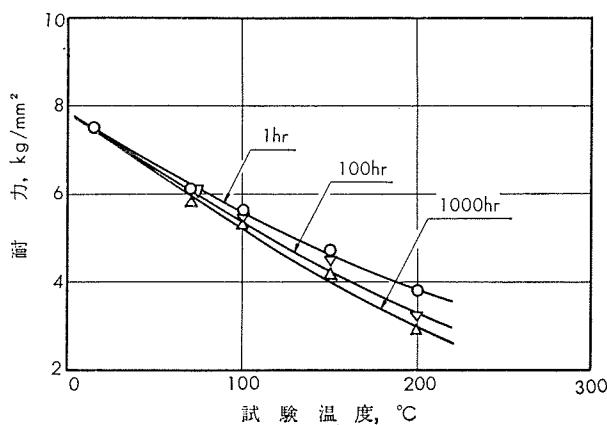
(3) () 内はアルミニウム棒特2種の規格値を示す。

第2表 热間圧延板の高温引張性質⁽¹⁾

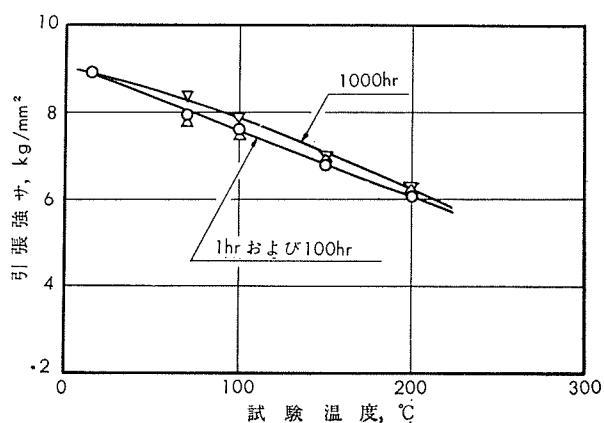
試験温 度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000hr 保 持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
70	6.1	7.9	60	5.8	7.8	58	6.2	8.3	56	6.1	8.4	50
100	5.6	7.6	58	5.3	7.5	58	5.4	7.3	60	5.5	7.9	48
150	4.7	6.8	55	4.2	6.9	54	4.7	6.7	52	4.5	7.0	40
200	3.8	6.1	54	2.9	6.2	52	3.2	5.9	52	3.2	6.3	40

(1) 小型試験片(平行部幅 12.7mm, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 7.0kg/mm², 引張強さ 9.1kg/mm², 伸び 62%である。



第1図 アルミニウム特2種熱間圧延板の温度と耐力の関係



第2図 アルミニウム特2種熱間圧延板の温度と引張強さの関係

(昭和41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

(7-3. 2)

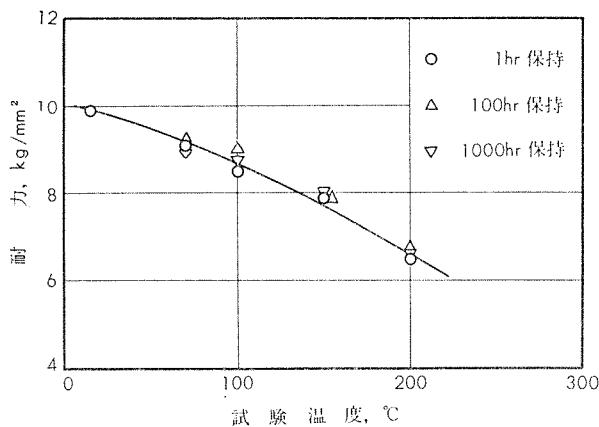
アルミニウム合金展伸材の高温引張性質（その2）

第3表 $\frac{1}{2}$ 硬質板の高温引張性質⁽¹⁾

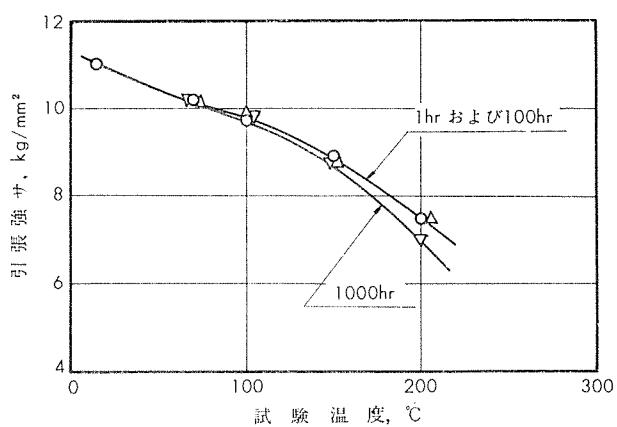
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %
70	9.1	10.2	26	9.2	10.1	26	9.1	10.0	26	8.9	10.2	26
100	8.5	9.7	26	9.0	9.9	24	8.3	9.5	26	8.7	9.8	24
150	7.9	8.9	28	7.9	8.8	24	7.9	8.8	25	8.0	8.8	23
200	6.5	7.5	30	6.8	7.5	—	6.8	7.2	30	6.6	7.0	26

(1) 小型試験片(平行部幅 12.7mm, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 9.9kg/mm², 引張強サ 11.0kg/mm², 伸び 27% である。



第3図 アルミニウム特2種 $\frac{1}{2}$ 硬質板の温度と耐力の関係

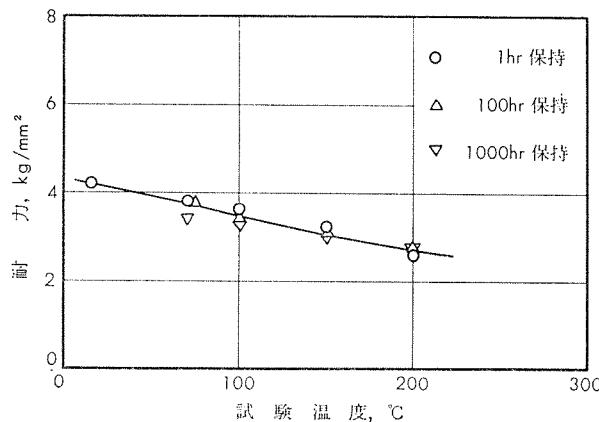


第4図 アルミニウム特2種 $\frac{1}{2}$ 硬質板の温度と引張強サの関係

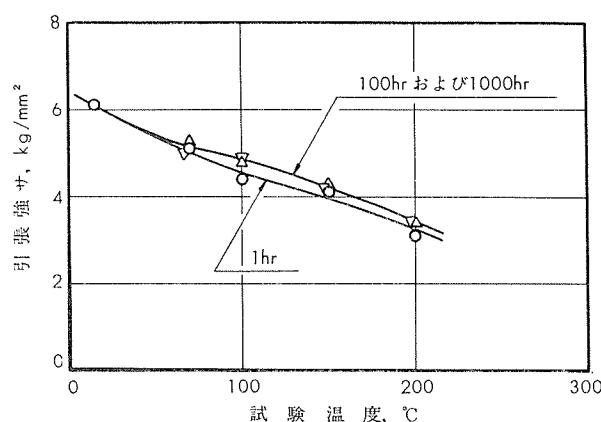
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %
70	3.8	5.1	49	3.8	5.3	50	3.6	4.9	46	3.4	5.0	48
100	3.6	4.4	52	3.4	4.8	52	3.3	4.8	52	3.3	4.9	52
150	3.2	4.1	52	3.1	4.3	52	3.0	4.3	58	3.0	4.2	56
200	2.6	3.1	56	2.8	3.4	—	2.8	3.4	54	2.8	3.4	48

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mmΦ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 4.0 kg/mm², 引張強サ 5.4 kg/mm², 伸び 48% である。



第5図 アルミニウム特2種押出材の温度と耐力の関係



第6図 アルミニウム特2種押出材の温度と引張強サの関係

(昭和41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 (7-3. 3)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

2) アルミニウム1種板 (1050)

第5表 化学成分および引張性質

質別		化 学 成 分 ⁽¹⁾ , %						引張性質 ⁽²⁾		
		Cu	Si	Fe	Mg	Zn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %
熱間圧延のまま (7mm板)	JIS H4101	<0.05	Si+Fe<0.50	—	—	>99.5	>4	>7	>10	
	試材	0.016	0.09	0.29	0.003	0.007	99.583	8.8	10.7	32
1/2硬質 (5mm板)	JIS H4101	<0.05	Si+Fe <0.50	—	—	>99.5	>7	>10	>6	
	試材	0.016	0.09	0.30	0.006	0.006	99.571	11.1	12.7	20

(1) 各試材は Mn 0.010%, Cr 0.001%を含んでいる。

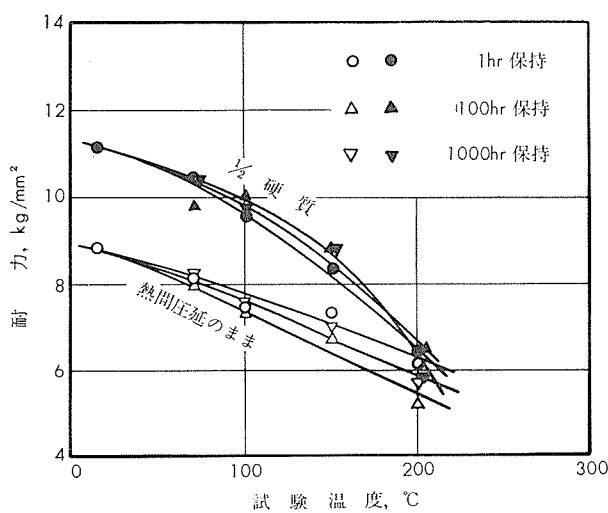
(2) 試験片は JIS Z2201, 5号試験片。

第6表 高温引張性質⁽¹⁾

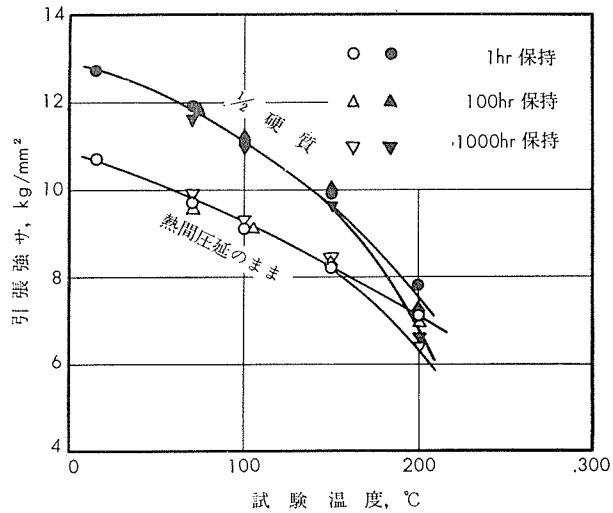
質別	試験温度, °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000 hr 保 持		
		耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %
熱間圧延のまま	70	8.1	9.7	42	7.9	9.5	44	8.5	9.7	42	8.2	9.9	43
	100	7.4	9.1	42	7.3	9.1	44	8.0	9.1	42	7.6	9.3	43
	150	7.3	8.2	42	6.7	8.3	48	6.3	8.4	38	7.0	8.4	40
	200	6.1	7.1	41	5.2	6.9	—	5.5	6.4	50	5.7	6.4	40
1/2硬質	70	10.4	11.9	28	9.8	11.8	28	10.3	11.7	26	10.4	11.6	26
	100	9.5	11.1	28	10.0	11.2	26	9.7	11.0	28	9.7	11.0	26
	150	8.3	9.9	28	8.8	10.0	—	9.0	9.7	—	8.8	9.6	26
	200	6.4	7.8	36	6.5	7.3	—	6.2	6.8	34	5.8	6.6	26

(1) 小型試験片 (平行部幅 12.7mm, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は熱間圧延板が耐力 8.9kg/mm², 引張強サ 10.9kg/mm², 伸び 42%, 1/2硬質板は耐力 11.0kg/mm², 引張強サ 12.6kg/mm², 伸び 29%である。



第7図 アルミニウム1種板の温度と耐力の関係



第8図 アルミニウム1種板の温度と引張強サの関係

(昭和41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 (7-3. 4)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

3) アルミニウム3種棒 (1100)

第7表 化学成分および機械的性質

質別	寸法, mmφ	処理	化 学 成 分 ⁽¹⁾ , %						機械的性質 ⁽²⁾			
			Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸%,	ブリネル カタサ, 10/50/30
軟質	16.7	JIS H4161	<0.20	Si+Fe<1.0	<0.10	<0.10	>99.0	—	<11	>15	—	—
		350°C 焼鈍	0.031	0.12	0.56	0.018	0.033	99.22	3.9	8.6	46	21
1/2硬質	16.7	30% 抽伸	0.031	0.12	0.56	0.018	0.033	99.22	11.3	12.1	21	34

(1) 各試材は Mg 0.002%, Cr 0.004%, Ti 0.008 %を含んでいる。

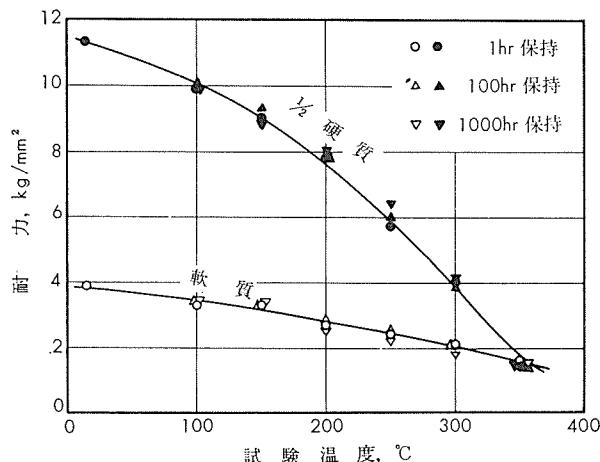
(2) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

第8表 高温引張性質⁽¹⁾

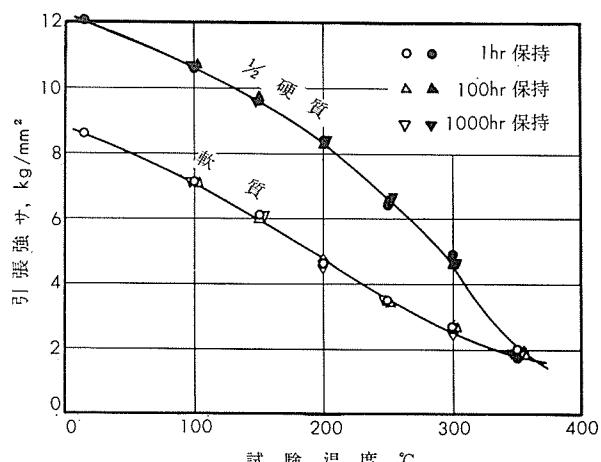
質別	試験 温 度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
		耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸%,									
軟質	100	3.3	7.1	53	3.4	7.1	50	3.4	7.1	46	3.4	7.1	54
	150	3.3	6.1	54	3.3	6.0	59	—	6.1	58	3.4	6.0	60
	200	2.7	4.6	67	2.9	4.7	63	3.1	4.8	66	2.6	4.5	60
	250	2.4	3.5	77	2.6	3.5	65	2.5	3.4	71	2.2	3.5	68
	300	2.1	2.7	—	2.1	2.7	80	2.1	2.4	74	1.8	2.4	72
	350	1.6	2.0	83	1.5	1.9	84	1.5	1.9	81	1.5	1.8	73
1/2硬質	100	9.9	10.6	21	10.0	10.7	20	10.0	10.8	20	9.8	10.7	20
	150	9.0	9.6	19	9.3	9.8	20	9.1	9.7	20	8.9	9.6	20
	200	7.8	8.4	23	7.8	8.3	20	7.8	8.3	20	8.0	8.4	20
	250	5.7	6.4	—	6.0	6.6	24	6.1	6.6	24	6.4	6.7	23
	300	4.0	4.9	30	3.9	4.6	32	4.0	4.5	37	4.1	4.6	34
	350	1.4	1.7	88	1.4	1.8	75	1.5	1.9	75	1.5	1.9	75

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mmφ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 3.7kg/mm², 引張強サ 8.6kg/mm², 伸ビ 48%, 1/2 硬質は耐力 11.6kg/mm², 引張強サ 12.2kg/mm², 伸ビ 18%である。



第9図 アルミニウム3種棒の温度と耐力の関係



第10図 アルミニウム3種棒の温度と引張強サの関係

TECHNICAL DATA SHEET

(7-3. 5)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

4) 耐食アルミニウム合金1種押出棒 (5052-F)

第9表 化学成分

質別	JIS H4163	化 学 成 分, %								
		Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
押出のまま	JIS H4163	2.2~2.8	0.15~0.35	<0.10	Si+Fe<0.45	<0.10	—	<0.10	—	残
	試材	2.48	0.24	0.01	0.09	0.25	0.01	0.02	0.02	残

第10表 機械的性質

質別	寸法, mm ^φ	引張性質(1)					カタサ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル 10/500/30	ピッカース, 5kg	ロックウェル Fスケール,	
押出のまま	20	(—) 13.0	(>18) 22.2	(—) 44.2	(—) 28	(—) 65	(—) 53	(—) 61	(—) 53	(—) 14.8 ⁽²⁾

(1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

(2) 破断せず。

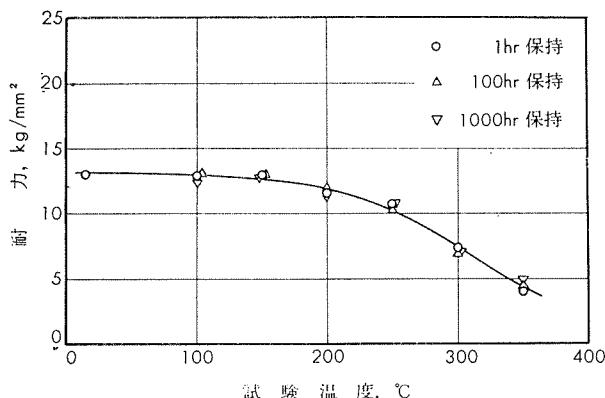
(3) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

第11表 高温引張性質(1)

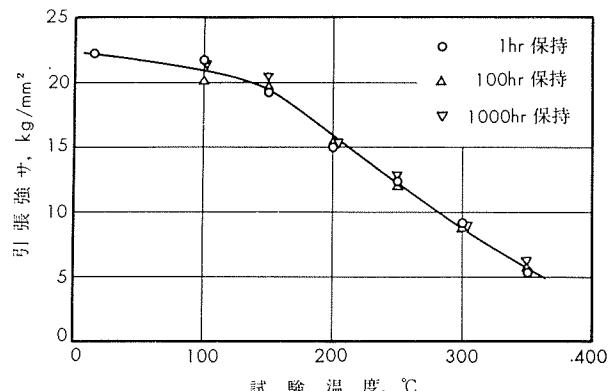
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
100	12.9	21.7	24	12.3	20.0	28	12.1	21.0	28	12.2	21.5	26
150	12.9	19.2	29	13.0	19.8	32	13.1	20.5	32	12.8	20.4	30
200	11.5	14.9	47	12.0	15.1	50	11.4	14.9	47	11.3	15.2	47
250	10.7	12.3	54	10.2	12.0	56	10.5	12.5	53	10.7	12.9	56
300	7.3	9.1	67	7.0	8.8	95	7.1	8.6	88	6.9	8.6	80
350	4.0	5.3	138	4.5	5.7	118	5.2	6.6	114	4.9	6.3	114

(1) 小型試験片 (平行部直角 6.4mm^φ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 13.0 kg/mm², 引張強さ 22.4 kg/mm², 伸び 27%である。



第11図 耐食アルミニウム合金1種押出棒の温度と耐力の関係



第12図 耐食アルミニウム合金1種押出棒の温度と引張強さの関係

(昭和41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

(7-3. 6)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

5) 耐食アルミニウム合金2種押出棒 (5056-F)

第12表 化学成分

質別		化成分, %							
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Al
押出のまま	JIS H4163	4.5~5.6	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	<0.30	<0.40	<0.10	残
	試材	4.88	0.10	0.11	0.03	0.09	0.19	0.01	残

第13表 機械的性質

質別	寸法, mm ^φ	引張性質(1)					カタサ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 5kg	ロックウェル, Fスケール	
押出のまま	20	(一) 15.2	(>25) 28.8	(一) 55.6	(一) 36	(一) 59	(一) 67	(一) 75	(一) 71	(一) 11.5

(1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

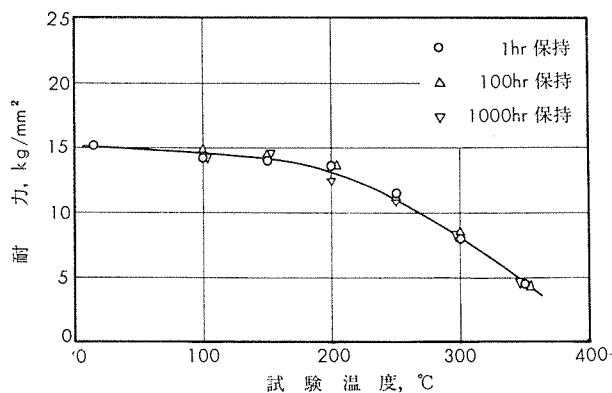
(2) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

第14表 高温引張性質(1)

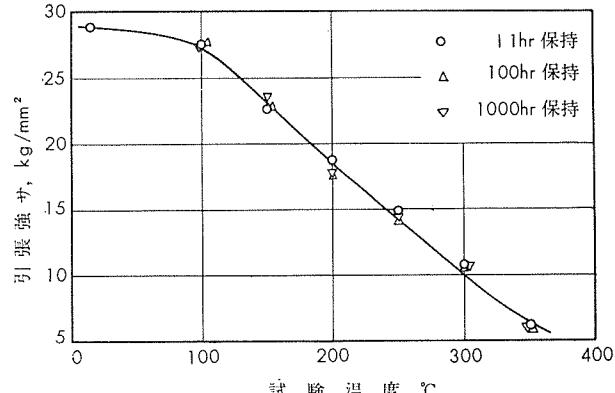
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
100	14.2	27.5	38	14.8	27.8	40	14.0	27.4	36	13.9	27.3	38
150	14.1	22.6	51	14.5	22.8	51	14.7	23.8	45	14.5	23.7	50
200	13.6	18.7	51	13.6	17.5	57	12.7	17.3	55	12.2	17.4	63
250	11.4	14.8	78	11.1	13.9	79	10.7	13.8	72	10.7	14.3	67
300	8.0	10.7	96	8.5	10.5	107	8.5	10.8	104	8.4	10.6	152
350	4.5	6.1	160	4.3	5.8	178	5.2	6.2	209	4.8	6.1	138

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm^φ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 14.8kg/mm², 引張強さ 28.9kg/mm², 伸び 34%である。



第13図 耐食アルミニウム合金2種押出棒の温度と耐力の関係



第14図 耐食アルミニウム合金2種押出棒の温度と引張強さの関係

(昭和41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

(7-3. 7)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

6) 耐食アルミニウム合金3種棒 (3003)

第15表 化学成分および機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	処理	化 学 成 分, %						機械的性質(1)		
			Mn	Cu	Si	Fe	Zn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %
軟質	16.7	JIS H4163	1.0~1.5	<0.20	<0.6	<0.7	<0.10	残	—	<14	>20
		450°C 烧鍛	1.26	0.05	0.14	0.58	0.03	残	4.4	11.1	39
硬質	16.7	JIS H4163	1.0~1.5	<0.20	<0.6	<0.7	<0.10	残	—	>14	—
		30% 抽伸	1.26	0.05	0.14	0.58	0.03	残	17.4	18.0	13

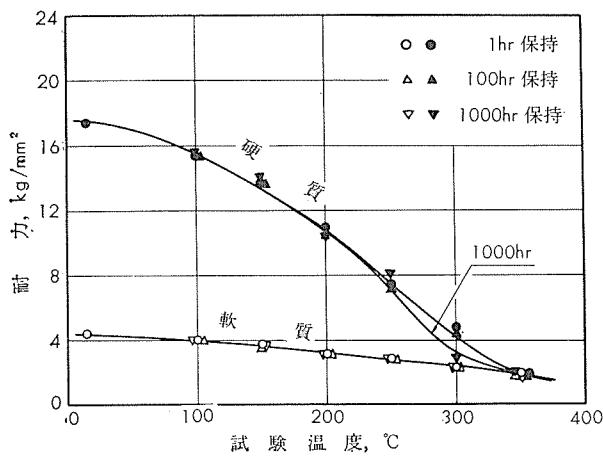
(1) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

第16表 高温引張性質(1)

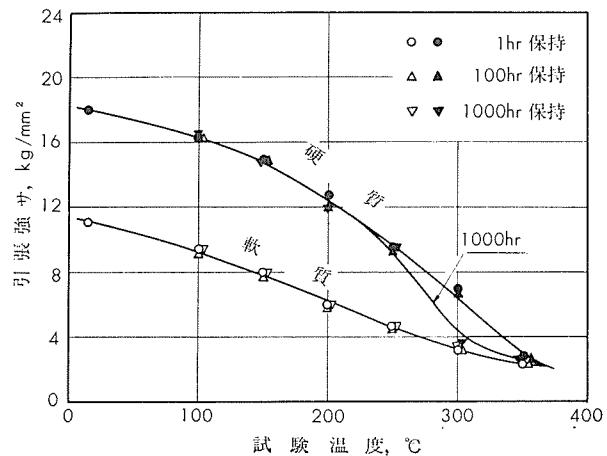
質別	試験度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
軟質	100	4.0	9.4	44	4.0	9.1	44	3.9	9.4	38	4.0	9.4	38
	150	3.7	8.0	44	3.5	7.7	46	3.6	8.0	46	3.4	7.9	46
	200	3.1	6.0	52	3.1	5.8	52	3.2	6.1	52	3.1	5.9	50
	250	2.8	4.6	52	2.7	4.5	55	2.8	4.8	60	2.7	4.7	60
	300	2.3	3.2	58	2.3	3.2	63	2.3	3.8	62	2.3	3.4	62
	350	1.9	2.3	60	1.9	2.3	60	1.9	2.7	69	1.8	2.5	62
硬質	100	15.3	16.3	12	15.3	16.3	10	15.6	16.3	10	15.6	16.4	10
	150	13.7	14.9	12	13.6	14.9	12	14.1	15.0	12	14.1	14.8	10
	200	10.9	12.7	15	10.4	12.1	14	11.2	12.3	16	10.4	11.8	14
	250	7.4	9.5	20	7.1	9.3	20	8.4	9.5	16	8.1	9.5	18
	300	4.8	6.9	23	4.3	5.5	26	3.0	4.3	36	2.9	3.6	—
	350	1.9	2.7	62	1.7	2.5	58	2.0	2.7	58	2.0	2.6	64

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 4.3kg/mm², 引張強さ 10.9kg/mm², 伸び 38%, 硬質は耐力 17.2kg/mm², 引張強さ 18.1kg/mm², 伸び 12%である。



第15図 耐食アルミニウム合金3種棒の温度と耐力の関係



第16図 耐食アルミニウム合金3種棒の温度と引張強さの関係

TECHNICAL DATA SHEET

(7-3. 8)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質(その2)

7) 耐食アルミニウム合金4種押出棒(6061-T6)

第17表 化学成分

質別		化成分, %								
		Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
T6	JIS H 4163	0.8~1.2	0.40~0.8	0.15~0.40	0.15~0.35	<0.7	<0.15	—	<0.25	残
	試材	1.05	0.56	0.31	0.25	0.28	0.03	0.04	0.02	残

第18表 機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	熱処理	引張性質(1)				力 タ サ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 5kg		
T6	20	520°C×1hr 水冷後 175°C×8hr 空冷	(>24) 34.8	(>26) 37.8	(—) 52.2	(>10) 16	(—) 42	(—) 99	(—) 116	(—) 93	(—) 6.3

(1) 試験片は JIS Z 2201, 4号試験片。

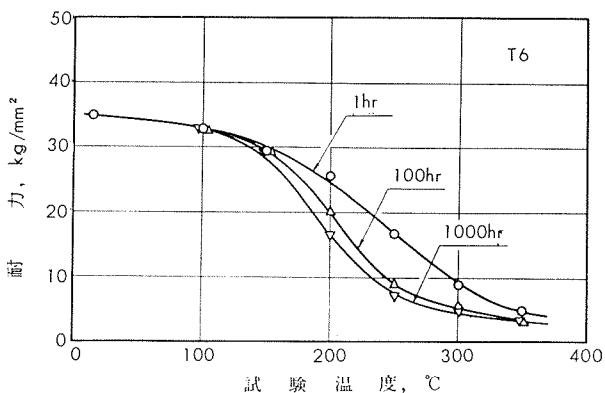
(2) () 内は JIS H4163 の規格値を示す。

第19表 高温引張性質(1)

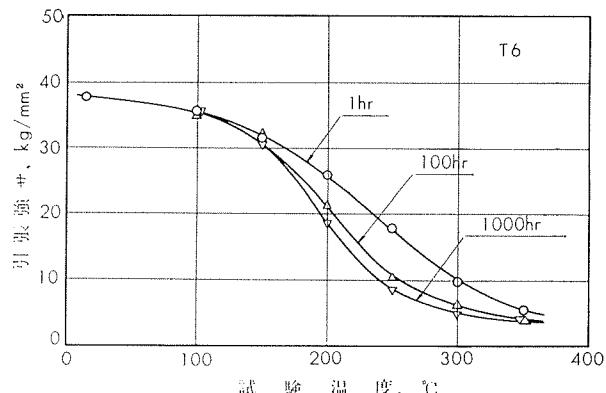
試験温度, °C	1hr 保持			100hr 保持			500hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %
100	32.7	35.7	14	32.3	34.8	16	31.4	33.9	14	32.8	35.3	16
150	29.3	31.5	19	29.7	31.8	20	29.1	31.0	20	29.3	30.6	20
200	25.5	25.9	24	20.1	21.5	24	17.0	19.2	27	16.3	18.3	30
250	16.7	17.8	28	9.1	10.5	46	7.4	9.1	46	7.1	8.6	52
300	8.8	9.8	38	5.6	6.3	52	4.7	5.1	62	4.6	5.0	68
350	4.9	5.5	50	3.4	3.8	66	3.3	4.0	64	3.4	3.9	66

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 35.0kg/mm², 引張強さ 38.0kg/mm², 伸び 14%である。



第17図 耐食アルミニウム合金4種押出棒の温度と耐力の関係



第18図 耐食アルミニウム合金4種押出棒の温度と引張強さの関係

(昭和41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 (7-3. 9)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

8) 耐食アルミニウム合金 6種押出棒 (6151-T6)

第20表 化学成分

質別	JIS H 4131	化成分, %							
		Mg	Si	Cr	Cu	Fe	Mn	Ti	Zn
T6	試材	0.45~0.8	0.6~1.2	0.15~0.35	<0.35	<1.0	<0.2	<0.15	<0.25
		0.62	0.93	0.23	0.02	0.30	<0.01	0.01	0.02
									残

第21表 機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	熱処理	引張性質(1)				カタサ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び %	絞り %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg		
T6	20	520°C×4hr 湯冷後 170°C×10hr 空冷	(>26) 35.3	(>30) 38.3	(一) 48.2	(>14) 15	(一) 33	(>90) 97	(一) 115	(一) 93	(一) 3.3

(1) 試験片は JIS Z 2201, 4号試験片。

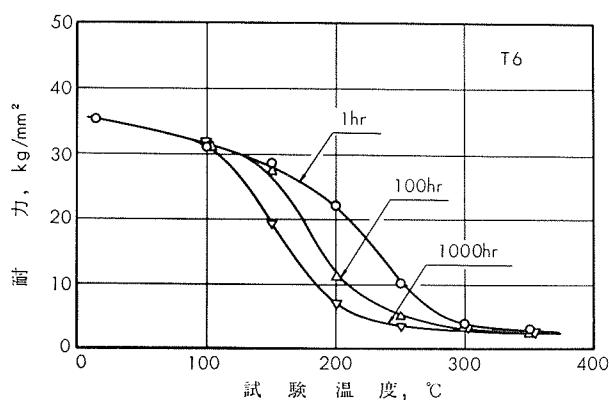
(2) () 内は JIS H4131 (鋳造品) の規格値を示す。

第22表 高温引張性質(1)

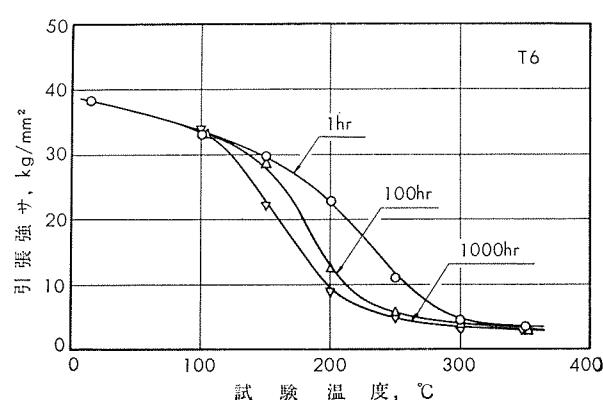
試験温, °C	1hr 保持			100hr 保持			500hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び %	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び %
100	31.0	32.9	16	30.9	33.0	16	31.6	33.8	17	31.8	34.1	20
150	28.4	29.7	18	27.3	28.4	18	23.0	24.5	18	19.2	22.0	20
200	21.9	22.7	18	11.2	12.5	25	8.3	10.1	27	6.9	8.8	36
250	10.0	10.9	25	4.9	5.7	43	3.8	4.8	46	3.6	4.5	44
300	3.8	4.5	43	3.2	3.7	55	3.2	3.7	48	2.8	3.5	54
350	3.0	3.4	50	2.5	2.8	59	2.5	2.8	54	2.6	3.0	54

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 34.5 kg/mm², 引張強さ 37.0 kg/mm², 伸び 14%である。



第19図 耐食アルミニウム合金6種押出棒の温度と耐力の関係



第20図 耐食アルミニウム合金6種押出棒の温度と引張強さの関係



TECHNICAL DATA SHEET (7-3.10)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

9) 耐食アルミニウム合金7種押出棒 (5083-F)

第23表 化学成分

質別		化成分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
押出のまま	JIS H 4172	3.8~4.8	0.30~1.0	<0.50	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.10	残
試材		4.05	0.66	0.22	0.02	0.09	0.20	0.01	0.01	残

第24表 機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	引張性質 ⁽¹⁾					カタサ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 5kg	ローツク ウェル, Fスケール	
押出のまま	20	(>13) 24.3	(>27) 36.9	(--) 48.0	(>12) 16	(--) 31	(--) 75	(--) 89	(--) 81	(--) 9.7

(1) 試験片は JIS Z 2201, 4号試験片。

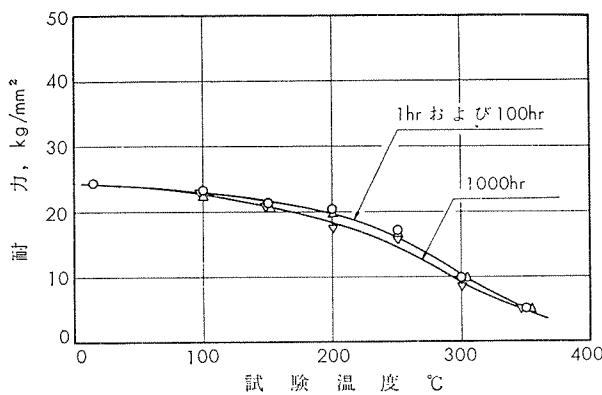
(2) () 内は JIS H4172 の規格値を示す。

第25表 高温引張性質⁽¹⁾

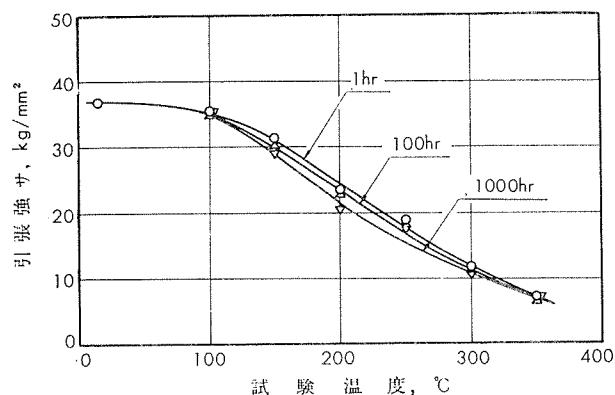
試験温度, °C	1hr 保持			100hr 保持			500hr 保持			1000hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
100	23.2	35.5	12	22.2	35.0	18	22.1	34.8	19	22.6	35.4	14
150	21.1	31.3	34	20.3	30.2	32	20.9	29.7	33	20.7	29.0	31
200	20.3	23.3	42	19.4	23.0	43	17.9	21.1	49	17.2	20.3	49
250	17.0	18.8	60	16.8	18.5	60	15.7	17.8	62	15.7	17.5	53
300	9.8	11.6	74	9.9	11.6	66	9.9	12.4	90	8.2	10.7	106
350	5.1	7.0	126	4.9	6.7	—	5.1	7.1	146	5.0	7.0	102

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 23.6kg/mm², 引張強さ 36.5kg/mm², 伸び 14%である。



第21図 耐食アルミニウム合金7種押出棒の温度と耐力の関係



第22図 耐食アルミニウム合金7種押出棒の温度と引張強さの関係

TECHNICAL DATA SHEET (7-3. 11)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

10) 耐食アルミニウム合金8種棒 (5005)

第26表 化学成分および機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	処理	化学成分, %						機械的性質 ⁽²⁾			
			Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	
軟質	16.7	360°C焼鉄	(0.50~1.1) 0.81	(<0.20) 0.04	(<0.40) 0.28	(<0.7) 0.57	(<0.20) 0.02	(残) 残	(>3) 6.1	(9~14) 11.5	(>22) 36	(—) 29
1/2硬質	16.7	30% 抽伸	0.81	0.04	0.28	0.57	0.02	残	17.6	18.4	16	55

(1) 各試材は Zn 0.03% (<0.25%), Cr < 0.01% (<0.10%) を含んでいる。

(2) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

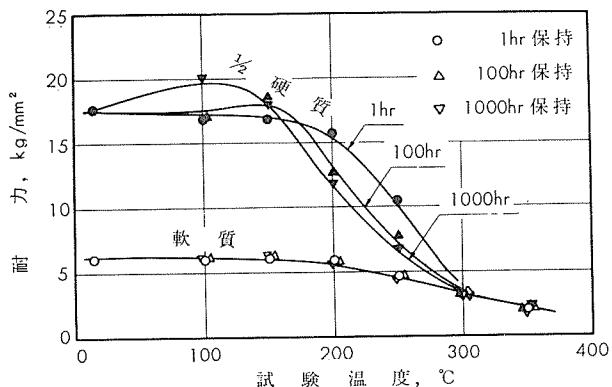
(3) () 内は JIS H4104 の規格値(板)を示す。

第27表 高温引張性質⁽¹⁾

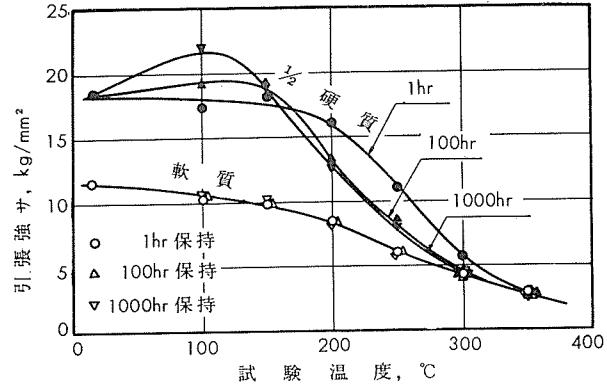
質別	試験温度, °C	1hr 保持			100hr 保持			500hr 保持			1000hr 保持		
		耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %									
軟質	100	6.0	10.2	32	6.2	10.5	30	6.2	10.7	28	6.1	10.8	26
	150	6.1	9.8	32	6.3	9.8	30	6.2	10.1	28	6.3	10.4	28
	200	5.8	8.4	46	5.8	8.4	44	5.4	8.0	51	5.6	8.0	46
	250	4.6	6.0	62	4.7	6.1	73	4.6	5.9	68	4.3	5.7	56
	300	3.5	4.3	79	3.3	4.0	87	3.2	4.1	88	3.0	4.1	73
	350	2.1	2.8	93	2.1	2.7	87	2.1	2.7	102	2.2	2.7	95
1/2硬質	100	16.8	17.3	15	17.2	19.2	15	18.7	20.1	16	19.9	22.1	16
	150	16.8	18.2	16	18.5	19.3	17	18.5	19.2	16	17.8	18.8	16
	200	15.7	16.0	22	12.7	13.3	23	12.3	12.9	24	11.8	12.5	24
	250	10.4	11.0	33	7.8	8.6	40	6.9	8.0	38	6.8	7.9	38
	300	—	5.6	58	3.1	4.4	67	3.1	4.2	78	3.2	4.2	74
	350	—	2.8	89	2.0	2.7	93	1.9	2.7	100	1.8	2.5	102

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 6.2kg/mm², 引張強サ 11.2kg/mm², 伸び 32%, 1/2硬質は耐力 17.1kg/mm², 引張強サ 18.0kg/mm², 伸び 15%である。



第23図 耐食アルミニウム合金8種棒の温度と耐力の関係



第24図 耐食アルミニウム合金8種棒の温度と引張強サの関係

(昭和41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

(7-3. 12)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

11) 耐食アルミニウム合金9種棒 (5154)

第28表 化学成分および機械的性質

質別	寸法, mmφ	処理	化学成分, %						機械的性質 ⁽²⁾			
			Mg	Cr	Cu	Si	Fe	Al	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %	ブリネル カタサ, 10/500/30
軟質	21	360°C焼鉄	(3.1~3.9) 3.66	(0.15~0.35) 0.25	(<0.10) <0.01	(Si+Fe<0.45) 0.08	(残) 0.16	(残)	(>7) 14.2	(21~29) 26.1	(>18) 29	(—) 56
1/2硬質	21	30%抽伸	3.66	0.25	<0.01	0.08	0.16	残	28.3	31.7	15	75

(1) 各試材は Mn<0.01% (<0.10%), Zn 0.01% (<0.20%), Ti 0.01% を含んでいます。

(2) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

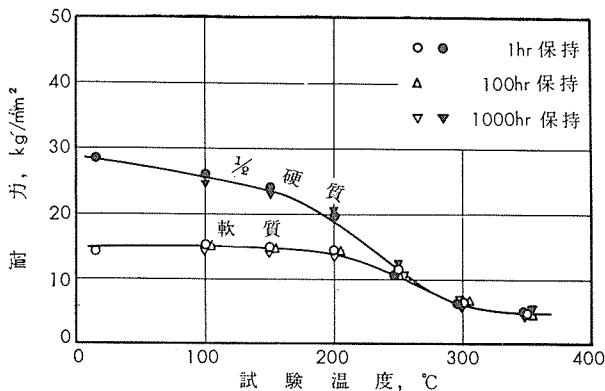
(3) () 内は JIS H4104 の規格値(板)を示す。

第29表 高温引張性質⁽¹⁾

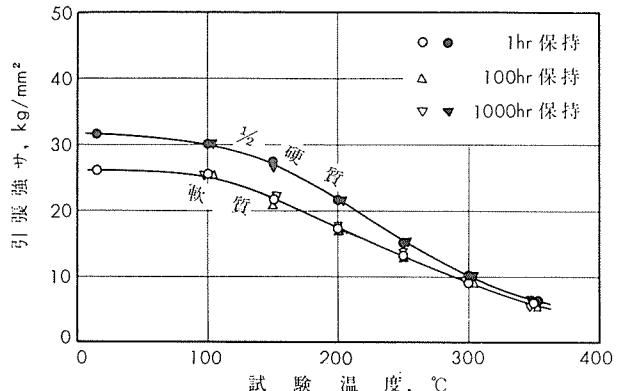
質別	試験温度, °C	1hr 保持			100hr 保持			500hr 保持			1000hr 保持		
		耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸び, %									
軟質	100	15.3	25.6	27	14.8	25.6	26	14.0	25.5	26	14.1	25.4	28
	150	14.8	21.6	38	14.5	21.0	36	14.6	22.9	29	13.8	22.0	33
	200	14.5	17.4	41	14.0	17.1	52	13.6	17.3	42	13.7	17.7	44
	250	11.3	13.4	68	10.6	13.0	—	11.1	14.8	49	10.4	13.6	—
	300	6.5	9.2	72	6.5	8.9	106	6.5	9.2	—	6.5	9.2	92
	350	4.7	6.1	136	4.5	5.4	—	4.3	5.8	118	4.2	5.4	134
1/2硬質	100	26.0	30.2	12	—	—	—	—	—	—	24.4	30.2	15
	150	23.8	27.5	20	—	—	—	—	—	—	23.0	26.8	21
	200	19.7	21.7	32	—	—	—	—	—	—	20.5	21.6	32
	250	10.5	15.2	48	—	—	—	—	—	—	12.2	15.7	47
	300	6.5	10.1	98	—	—	—	—	—	—	5.3	10.1	78
	350	4.9	6.6	132	—	—	—	—	—	—	5.2	6.8	126

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mmφ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 14.6kg/mm², 引張強サ 26.6kg/mm², 伸び 24%, 1/2硬質は耐力 27.2kg/mm², 引張強サ 32.1kg/mm², 伸び 13%である。



第25図 耐食アルミニウム合金9種棒の温度と耐力の関係



第26図 耐食アルミニウム合金9種棒の温度と引張強サの関係

(昭和41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

(7-3. 13)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

12) 5050 棒

第30表 化学成分および機械的性質

質別	寸法 mmφ	処理	化 学 成 分, (1) %						機械的性質 (2)			
			Mg	Cu	Si	Fe	Zn	Al	耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸比,%	ブリネル カタサ, 10/500/30
軟質	16.7	360°C 焼鍛 1.42	(1.0~1.8) 0.04	(<0.20)	(<0.40)	(<0.70)	(<0.25)	(残)	(一)	(<16.9)	(>25)	(一)
1/2硬質	16.7	30% 抽伸 1.42	0.04	0.16	0.56	0.04	0.04	残	5.2	15.6	33	34

(1) 各試材は Mn 0.02% (<0.10%), Cr 0.01% (<0.10%), Ti 0.01% を含んでいる。

(2) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

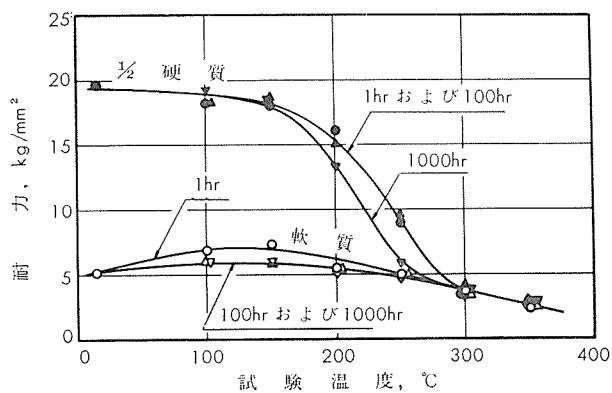
(3) () 内は Reynolds 社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。

第31表 高温引張性質 (1)

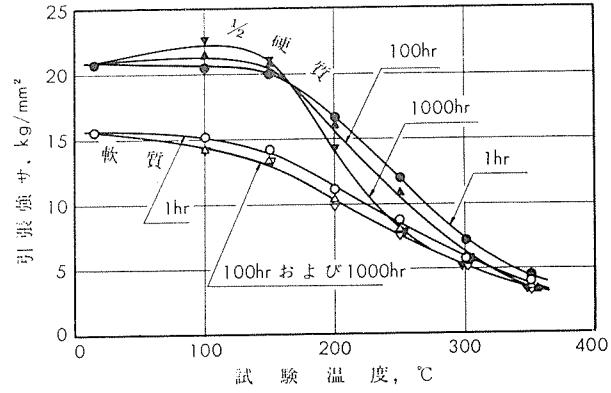
質別	試験度, °C	1hr 保 持			100hr 保 持			500hr 保 持			1000hr 保 持		
		耐力, kg/mm ²	引張強サ, kg/mm ²	伸比,%									
軟質	100	6.9	15.2	31	6.1	14.2	28	5.9	14.2	29	5.8	14.1	28
	150	7.4	14.2	31	5.8	13.6	31	6.0	13.8	31	6.0	13.3	32
	200	5.5	11.2	52	5.5	10.4	52	5.6	10.0	63	5.2	9.7	62
	250	5.0	8.7	71	5.0	8.1	84	4.9	7.7	82	4.7	7.4	—
	300	3.7	5.7	88	3.8	5.4	—	3.8	5.3	109	3.7	5.2	105
	350	2.4	3.9	118	2.6	3.4	—	2.6	3.3	139	2.6	3.2	158
1/2硬質	100	18.2	20.5	14	18.3	21.4	16	18.9	22.1	14	19.3	22.6	14
	150	18.1	20.0	15	18.9	20.7	16	18.5	20.2	18	18.4	21.0	18
	200	16.2	16.6	24	15.1	16.0	26	13.8	14.5	28	13.3	14.2	32
	250	9.0	11.9	40	9.8	10.8	50	6.7	8.2	84	5.7	7.8	80
	300	3.6	7.1	98	4.0	5.6	108	3.9	4.9	104	3.9	5.0	112
	350	2.7	4.4	127	2.9	3.4	149	2.7	3.2	160	2.8	3.3	172

(1) 小型試験片(平行部直径 6.4mmφ, 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 5.4kg/mm², 引張強サ 14.6kg/mm², 伸ビ 32%, 1/2硬質は耐力 19.4kg/mm², 引張強サ 20.9kg/mm², 伸ビ 14%である。



第27図 5050棒の温度と耐力の関係



第28図 5050棒の温度と引張強サの関係

(昭和41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 (7-3. 14)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

13) 5086-O 棒

第32表 化学成分

質別		化 学 成 分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
軟質	試材	(3.5~4.5) 4.26	(0.20~0.7) 0.46	(0.05~0.25) 0.16	(<0.10) 0.02	(<0.40) 0.11	(<0.50) 0.32	(<0.15) 0.01	(<0.25) 0.02	(残) 残

(1) () 内の成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book(1961) に記されている値を示す。

第33表 機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	処理	引張性質 (1)				カタサ			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	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg		
軟質	21	360°C 烧鈍	17.1	30.8	44.3	21	38	64	79	74	5.5

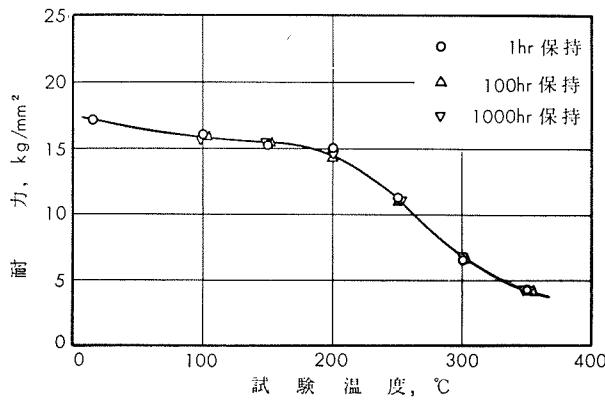
(1) 試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

第34表 高温引張性質

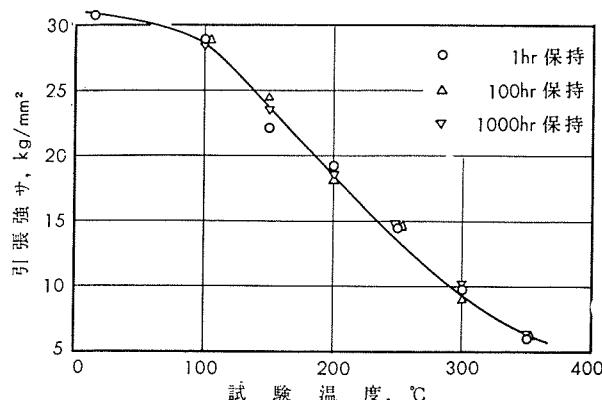
試験温度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
100	16.0	29.0	21	15.8	28.9	22	15.5	28.6	22	15.6	28.4	24
150	15.2	22.2	—	15.5	24.5	34	15.1	22.8	26	15.6	23.6	28
200	15.1	19.3	34	14.3	18.4	45	14.3	18.9	52	14.5	18.7	46
250	11.1	14.6	46	11.0	14.7	48	11.2	14.6	58	11.4	14.8	43
300	6.5	9.8	103	6.8	8.5	88	6.3	9.7	96	6.9	10.2	98
350	4.2	6.1	110	4.3	6.3	144	4.3	6.2	90	4.3	6.2	—

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(2) 小型試験片による常温の引張性質は耐力 15.8kg/mm², 引張強さ 30.6kg/mm², 伸び 20% である。



第29図 5086-O 棒の温度と耐力の関係



第30図 5086-O 棒の温度と引張強さの関係

(昭和41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 (7-3. 15)

アルミニウム合金展伸材の高温引張性質 (その2)

14) 5454 棒

第35表 化学成分および機械的性質

質別	寸法, mm ϕ	処理	化 学 成 分 ⁽¹⁾ %						機械的性質 ⁽²⁾			ブリネル カタサ, 10/500/30
			Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Al	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	
軟質	21	360°C 烧純	(2.4~3.0) 2.70	(0.50~1.0) 0.73	(0.05~0.20) 0.12	(<0.10) 0.02	(*) 0.08	(残) 残	(>8.4) 15.9	(21.8~28.8) 26.7	(>14) 23	(一) 62
1/2硬質	21	30%抽伸	2.70	0.73	0.12	0.02	0.08	残	30.4	32.6	10	85

* Si+Fe<0.40%

(1) 各試材は Fe 0.19%, Ti 0.01% (<0.20%), Zn 0.01% (<0.25%) を含んでいる。

(2) 引張試験片は JIS Z2201, 4号試験片。

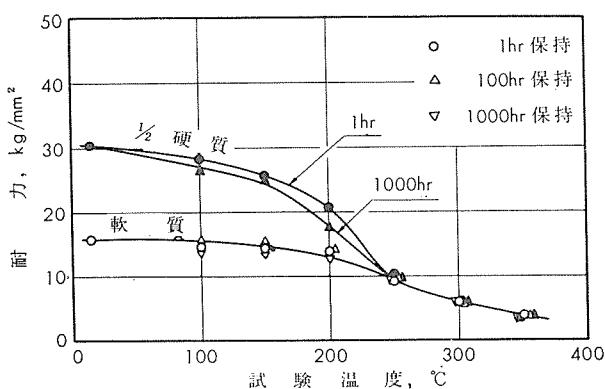
(3) () 内は Reynolds 社の Al Data Book (1961) に記されている値を示す。

第36表 高温引張性質⁽¹⁾

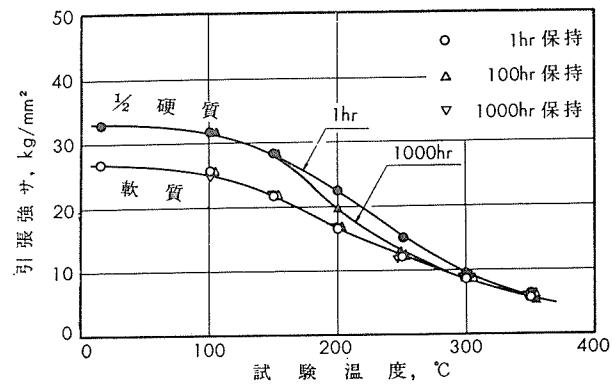
質別	試験度, °C	1 hr 保持			100 hr 保持			500 hr 保持			1000 hr 保持		
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %									
軟質	100	14.6	25.6	22	15.9	25.6	22	15.7	25.7	19	13.5	24.5	22
	150	14.4	21.6	34	15.7	21.9	38	14.8	21.9	34	13.4	21.8	34
	200	13.9	16.3	48	14.2	16.7	53	13.5	16.5	46	12.4	16.6	51
	250	9.2	12.0	65	9.7	12.2	64	9.2	12.6	59	9.1	12.2	60
	300	6.0	8.5	—	6.0	9.1	83	6.0	8.8	88	5.9	8.8	—
	350	3.8	5.6	162	4.0	6.1	96	4.0	6.1	135	3.8	5.7	—
1/2硬質	100	28.3	31.7	10	—	—	—	—	—	—	26.8	31.6	10
	150	25.7	28.1	12	—	—	—	—	—	—	24.9	28.0	16
	200	20.8	22.4	26	—	—	—	—	—	—	17.4	19.5	40
	250	10.3	15.0	34	—	—	—	—	—	—	9.8	12.8	74
	300	6.1	9.2	112	—	—	—	—	—	—	5.9	8.8	114
	350	3.6	6.0	—	—	—	—	—	—	—	3.9	5.0	138

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4mm ϕ , 標点距離 25mm)。

(5) 小型試験片による常温の引張性質は軟質が耐力 14.2kg/mm², 引張強さ 25.8kg/mm², 伸び 22% であり, 1/2硬質については測定しなかった。



第31図 5454棒の温度と耐力の関係



第32図 5454棒の温度と引張強さの関係