

アルミニウム合金における応力-ヒズミ関係 の関数への近似とその応用例

中 村 授

住友軽金属工業株式会社

論 文

アルミニウム合金における応力-ヒズミ関係 の関数への近似とその応用例*

中 村 授**

The Approximate Equations Representing the Relations of Stress and Strain, and Their Applications to Elastic-Plastic Analyses on Some Aluminium Alloys

by Sazuku Nakamura

To the elastic-plastic analyses, we'll be able to apply the approximate equations which represent the stress-strain curves of metals, if we find them.

This paper deals with three equations, namely the exponential, logarithmic, and fractional equation in order to represent approximately the relations of stress-strain on some aluminium alloys, 5056-H14, 5083-O plates, and 6063-T5 shapes. And then, these equations were applied to the analyses on elastic-plastic pure bendings and bucklings. The calculations to approximate and to analyse are to be done by a computer, for example NEAC 2205 in this study.

The accuracies of the approximations having obtained in this study are rather sufficient.

1. 緒 言

金属材料の応力とヒズミの関係を適当な関数に近似できれば、いろいろな弾塑性解析にそれを利用することができる。その関数は近似的精度が高く、さらに数学的な取り扱いが容易であることが望ましい。

応力とヒズミの関係は弹性域では直線近似され、比例限を超える塑性域では曲線近似されることになる。後者に対して、今まで、数種の関数式が提唱されている。

本報では3つの関数式を取り上げ、2, 3のアルミニウム合金の応力とヒズミの関係に対し、最小2乗法による近似を試み、さらに、その近似関数を用いて純曲げ強さおよび座屈強さを計算し、別に行なった実験の結果と比較した。

2. 近似関数と近似方法

応力とヒズミの関係を表わす関数、つまり近似関数として、それぞれ a および b を定数とする、次の6つの式をあげることができる。

$$y = ax^b \quad (1)$$

$$y = a(1 - e^{bx}) \quad (2)$$

$$y = a \ln(bx + 1) \quad (3)$$

$$y = \frac{ax}{b+x} \quad (4)$$

$$y = \frac{ax}{\sqrt{1+(bx)^2}} \quad (5)$$

$$y = a \tanh bx \quad (6)$$

(1)は P.Ludwik の式¹⁾で、塑性加工の分野においてよく使われている。(2), (3)はそれぞれ、E.Voce と J.H.Palm の式¹⁾および Sonderberg の式²⁾であり、(4)式とともに本報で実際に近似されることになる。(5), (6)はそれぞれ H. Neuber の式³⁾, W.Prager の式⁴⁾である。

さて、弹性域を直線近似し、比例限以降を上記いずれかの関数で近似するものとし、両者が比例限において数学的に連続であることを要求すれば、(1)式は使えない。そこで残りの5つの式を原点において同じ微係数をもつものとして図示すれば、Fig.1 のようになり、それぞれの特徴を見ることができる。

アルミニウム合金においても、成分あるいは調質の違いにより、種々な形の応力-ヒズミ曲線をもつわけで、それぞれに対して最も近似性のよい関数を選ぶことも可能なわけである。

弹性域における応力 σ とヒズミ ε の関係は縦弾性係数を E とすれば、

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7)$$

で与えられる。比例限 (ε_e , σ_e) 以降の塑性域における近似関数として、本報では、前に述べたように(2), (3), (4)式の3つを選び、連続性を考慮した、 a を定数とする次の(8)～

* 軽金属学会第32回春期大会（昭和42年5月25日、広島市）において発表。

** 研究部

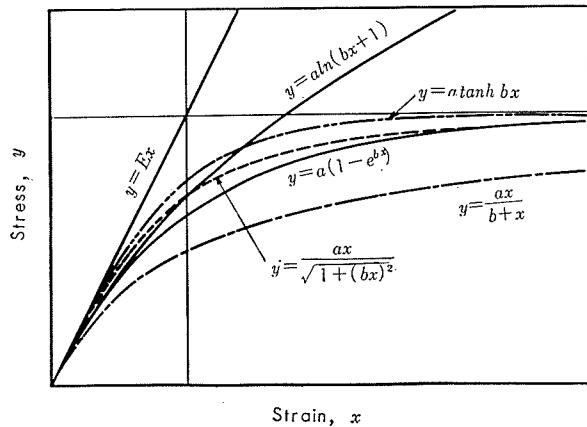


Fig. 1 Comparison of curves representing approximate equations for stress-strain.

(10)式を用いた。

$$\sigma = \sigma_e + a[1 - e^{-\frac{E}{a}(\varepsilon - \varepsilon_e)}] \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_e + \ln\left\{\frac{E}{a}(\varepsilon - \varepsilon_e) + 1\right\} \quad (9)$$

$$\sigma = \sigma_e + \frac{a(\varepsilon - \varepsilon_e)}{\frac{E}{a} + (\varepsilon - \varepsilon_e)} \quad (10)$$

便宜上、(8), (9), (10)式をそれぞれ、指数近似式 (Exponential approximate equation), 対数近似式 (Logarithmic approximate equation), 分数近似式 (Fractional approximate equation) と呼ぶことにする。ここで、H. Neuber の(5)式および W. Prager の(6)式は近似計算と応用計算がやや困難なのでとりあげなかつた。

引張あるいは圧縮試験において求めた、応力とヒズミの実測値 (ε_i , σ_i) をこれらの関数に近似するには、まず (ε_i , σ_i) を両対数方眼紙にプロットし、最初の折点をもって比例限 (ε_e , σ_e) と便宜的に定める⁵⁾。次いで弾性域内の実測値のみによって、縦弾性係数 E の最小 2 乗近似値

$$E = \frac{\sum \varepsilon_i \sigma_i}{\sum \varepsilon_i^2} \quad (11)$$

を算出する。ただし、 $\varepsilon_i \leq \varepsilon_e$, $\sigma_i \leq \sigma_e$ である。

塑性域の近似は実測値と近似関数値との差の 2 乗和を S とすれば、最小 2 乗法にしたがい、

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0 \quad (12)$$

を解くことにより、定数 a を決定することができる。(8), (9)および(10)式に対する(12)式は、それぞれ、

$$\begin{aligned} & \sum \{(\sigma_i - \sigma_e) - a[1 - e^{-\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}]\} \\ & \times \{1 - [1 + \frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e)]e^{-\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}\} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \sum \left\{ (\sigma_i - \sigma_e) - a \ln\left[\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e) + 1\right] \right\} \\ & \times \left\{ \ln\left[\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e) + 1\right] - \frac{\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}{\frac{E}{a}(\varepsilon_i - \varepsilon_e) + 1} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\sum \left\{ (\sigma_i - \sigma_e) - \frac{a(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}{\frac{E}{a} + (\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \right\} \left\{ \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\frac{E}{a} + (\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \right\} = 0 \quad (15)$$

となる。本報ではこの近似計算を電子計算機 NEAC 2205 (日本電気製)により行なった。その流れ図を Fig.2 に示す。

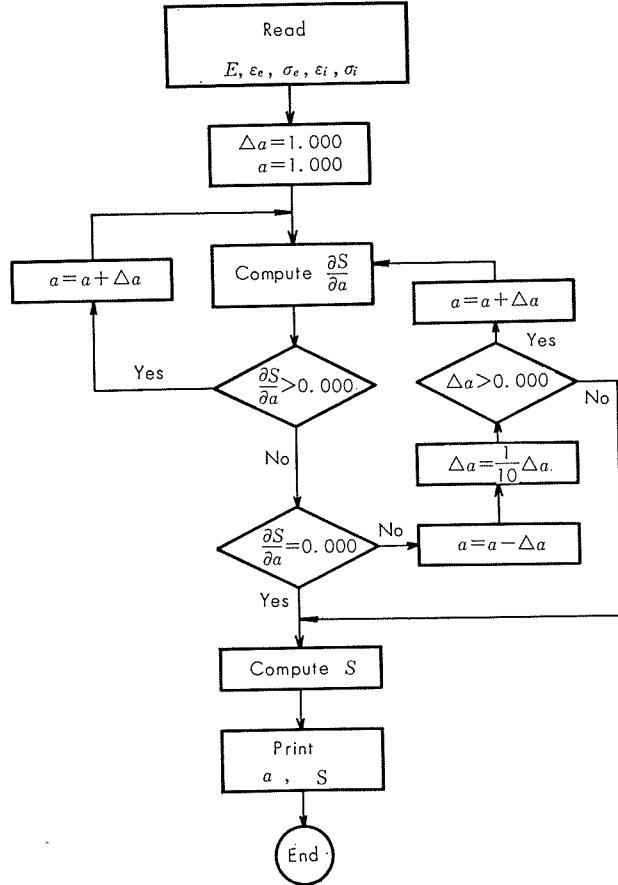


Fig. 2 Flow chart of computation to obtain approximate equations.

3. 弾塑性解析への応用

3・1 純曲げへの応用

梁の曲げにおいて断面積を A とする、曲げモーメント M と応力 σ との間に、

$$M = \int_A \sigma dA \quad (16)$$

が成立立つ。いま、材料の応力とヒズミの関係式が与えられると、(16)式から曲げモーメント M とたわみ w との関係を求めることができる。表皮最大応力が比例限応力 σ_e になったときのモーメントおよびたわみを M_e , w_e とし、

$$\frac{M}{M_e} = Y, \quad \frac{w}{w_e} = X \quad (17)$$

とおくこととする。

最も簡単な幅 $2b$, 高さ $2h$ の長方形断面梁の純曲げの場合、

$$M_e = \frac{4}{3} b h^2 \sigma_e \quad (18)$$

であり、中立軸から塑性域までの距離を η とすれば、

$$\frac{w}{w_e} = \frac{h}{\eta} \quad (19)$$

となる。最大応力が比例限に達するまで、つまり梁全断面が弾性域の場合は、

$$Y=X \quad (20)$$

が成り立ち、塑性領域が出現してからは近似関数(8), (9)および(10)式に対して、それぞれ、

$$Y = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{1}{X^2} \right) + \frac{3a}{\sigma_e} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{X^2} \right) + \left(\frac{a}{\sigma_e} \right)^2 \frac{1}{X} \right. \\ \times \left. \left(\left(\frac{\sigma_e}{a} + \frac{1}{X} \right) e^{-\frac{\sigma_e}{a}(X-1)} - \left(1 + \frac{\sigma_e}{a} \right) \frac{1}{X} \right) \right] \quad (21)$$

$$Y = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{1}{X^2} \right) + \frac{3a}{\sigma_e} \left(\frac{a}{\sigma_e} \right)^2 \frac{1}{X^2} \left[\left(\frac{\sigma_e}{a} (X-1) + 1 \right) \right. \\ \times \left. \left[\left(\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_e}{a} (X-1) + 1 \right) + \left(\frac{\sigma_e}{a} - 1 \right) \right) \ln \left(\frac{\sigma_e}{a} (X-1) + 1 \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\frac{\sigma_e}{a} - 1 \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\sigma_e}{a} (X-1) + 1 \right) \right] + \frac{1}{4} + \left(\frac{\sigma_e}{a} - 1 \right) \right] \quad (22)$$

$$Y = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{1}{X^2} \right) + \frac{3a}{\sigma_e} \frac{1}{X^2} \left[\frac{1}{2} (X-1)^2 + \frac{\sigma_e - a}{\sigma_e} \right. \\ \times \left. \left(X-1 \right) - \frac{a}{\sigma_e} \left[\ln \frac{\sigma_e (X-1) + a}{E} - \ln \frac{a}{E} \right] \right] \quad (23)$$

によって、曲げモーメントとたわみの関係が与えられる。

3・2 座屈への応用

座屈強さ σ_{cr} の推定を接線係数を E_t , 細長比を λ とする Euler formula および tangent modulus theory

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 E_t}{\lambda^2} \quad (24)$$

によって行なう。接線係数 E_t は(8), (9)および(10)式に対し、それぞれ、

$$E_t = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{E}{a} \{ a - (\sigma - \sigma_e) \} \quad (25)$$

$$E_t = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = E e^{-\frac{\sigma - \sigma_e}{a}} \quad (26)$$

$$E_t = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{E}{a^2} \{ a - (\sigma - \sigma_e) \}^2 \quad (27)$$

で与えられるから、これらを(24)式に代入すれば、

$$\lambda^2 = \frac{\pi^2 E}{a} \frac{a - (\sigma_{cr} - \sigma_e)}{\sigma_{cr}} \quad (28)$$

$$\lambda^2 = \pi^2 E \frac{e^{-\frac{\sigma_{cr} - \sigma_e}{a}}}{\sigma_{cr}} \quad (29)$$

$$\lambda^2 = \frac{\pi^2 E}{a^2} \frac{\{ a - (\sigma_{cr} - \sigma_e) \}^2}{\sigma_{cr}} \quad (30)$$

となり、細長比 λ と座屈応力 σ_{cr} の関係式を得る。

これらの応用計算も近似計算と同様 NEAC 2205 によつた。

4. 近似例と応用例

耐食アルミニウム合金 5056-H14, 12mm 板と、5083-O, 15mm 板の単軸引張および Fig.3 に示す 2 つの 6063-T5 形材の単軸圧縮における応力とヒズミの関係を前述の方法でそれぞれ関数に近似した。Table 1 は計算によって得られた近似関数の定数と近似の精度を供試材の機械的性質とともに示すものである。したがって、それぞれの近似関数は次のような形となる。

1) 5056-H14 板

$$\sigma = 18.5 + 12.77 \{ 1 - e^{-581(\varepsilon - 0.002494)} \}$$

$$\sigma = 18.5 + 7.90 \ln \{ 939(\varepsilon - 0.002494) + 1 \}$$

$$\sigma = 18.5 + \frac{20.03(\varepsilon - 0.002494)}{0.002700 - (\varepsilon - 0.002494)}$$

Table 1. Mechanical properties of specimens, coefficients of approximate equations and accuracies of approximations.

		Tension		Compression	
		5056-H14 12 mm plate	5083-O 15 mm plate	6063-T5 Rectangular tube	6063-T5 Plate with webs
Mechanical properties	Proof stress, $\sigma_{0.2}$ km/mm ²	29.5	17.1	20.4	18.9
	Tensile strength, σ_b kg/mm ²	36.7	32.3	22.6	21.2
Exponential approximate equation	Elongation, ϕ %	14.5	18.5	17.0	13.0
	Proportional limit strain, ε_e	0.002494	0.001430	0.001891	0.002146
	Proportional limit stress, σ_e kg/mm ²	18.5	10.7	13.4	14.6
Logarithmic approximate equation	Modulus of elasticity, E kg/mm ²	7419	7482	7085	6802
	Number of data, n	35	26	35	36
	Coefficient	$b = -\frac{a}{E/a}$ kg/mm ² -581	12.77 -1111	6.74 -820	8.64 -1331
Fractional approximate equation	Deviation	S/n (kg/mm ²) ² 0.042334	1.4817 0.039215	1.0196 0.037632	2.6187 0.074820
	Number of data, n	35	25	35	35
	Coefficient	$b = \frac{a}{E/a}$ kg/mm ² 939	7.90 2237	3.34 1477	4.80 2450
	Deviation	S/n (kg/mm ²) ² 0.19415	6.7953 0.18117	4.0260 13.1713	5.3745 0.15356
	Number of data, n	35	26	35	36
	Coefficient	$b = \frac{a}{E/E}$ kg/mm ² 0.002700	20.03 0.002700	9.49 0.001267	12.85 0.001814
	Deviation	S/n (kg/mm ²) ² 0.090074	3.1526 0.064685	1.6818 0.18785	6.5748 2.7366
					0.076017

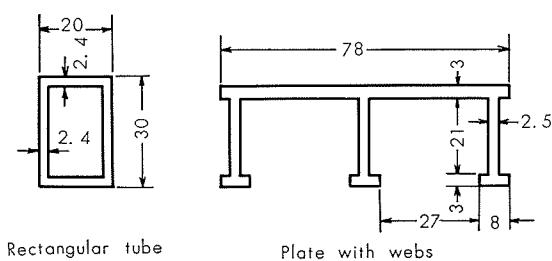


Fig. 3 Cross-sections of 6063-T5 extruded shapes.

2) 5083-O 板

$$\sigma = 10.7 + 6.74 \{1 - e^{-1111(\varepsilon - 0.001430)}\}$$

$$\sigma = 10.7 + 3.34 \ln \{2237(\varepsilon - 0.001430) + 1\}$$

$$\sigma = 10.7 + \frac{9.49(\varepsilon - 0.001430)}{0.001267 + (\varepsilon - 0.001430)}$$

3) 6063-T5 形材 (中空角柱)

$$\sigma = 13.4 + 8.64 \{1 - e^{-820(\varepsilon - 0.001891)}\}$$

$$\sigma = 13.4 + 4.80 \ln \{1477(\varepsilon - 0.001891) + 1\}$$

$$\sigma = 13.4 + \frac{12.85(\varepsilon - 0.001891)}{0.001814 + (\varepsilon - 0.001891)}$$

4) 6063-T5 形材 (ウェブ付平板)

$$\sigma = 14.6 + 5.11 \{1 - e^{-1331(\varepsilon - 0.002146)}\}$$

$$\sigma = 14.6 + 2.78 \ln \{2450(\varepsilon - 0.002146) + 1\}$$

$$\sigma = 14.6 + \frac{7.12(\varepsilon - 0.002146)}{0.001046 + (\varepsilon - 0.002146)}$$

Fig. 4~7 はそれらの実測値と近似関数曲線である。Fig. 6, Fig. 7 は tangent modulus theory に適用するため $\sigma - \varepsilon$ 曲線からグラフィカルに求めた $\sigma - E_t$ 曲線も併記した。

5056-H14 および 5083-O 板は純曲げ、6063-T5 形材は座屈実験に用いた。

前者の近似関数による曲げモーメント-たわみ ($M/M_e - w/w_e$) の関係の推定値を実験値とともに Fig. 8, 9 に示す。ここに用いた梁の断面の幅×高さ ($2b \times 2h$) は $40 \times 10, 24 \times 6, 16 \times 4$ および $10 \times 40, 6 \times 24, 4 \times 16$ である。

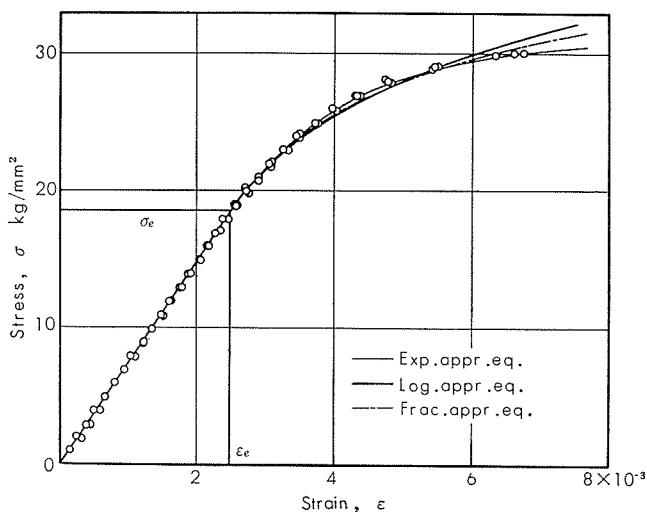


Fig. 4 Experimental tension stress versus strain results and plots of three approximate equations for 5056-H14 plate.

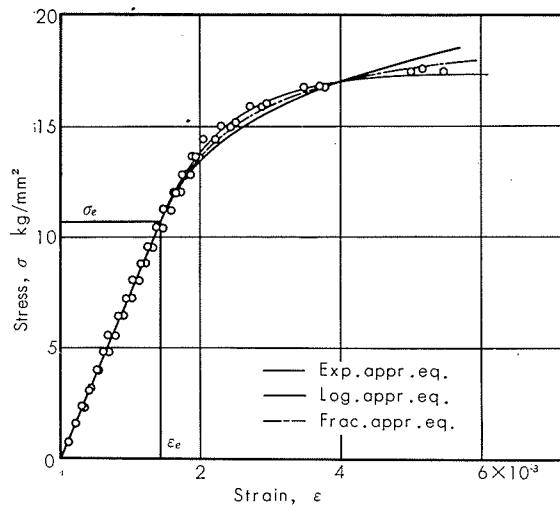


Fig. 5 Experimental tension stress versus strain results and plots of three approximate equations for 5083-O plate.

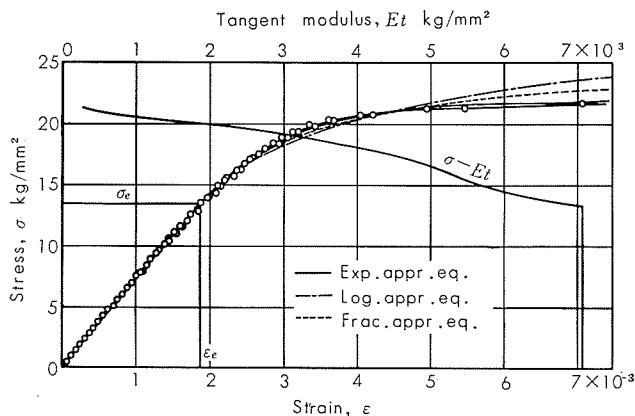


Fig. 6 Experimental compression stress-strain results, plots of approximate equations of 6063-T5 shape (rectangular tube) and its stress-tangent modulus obtained graphically from experimental stress-strain results.

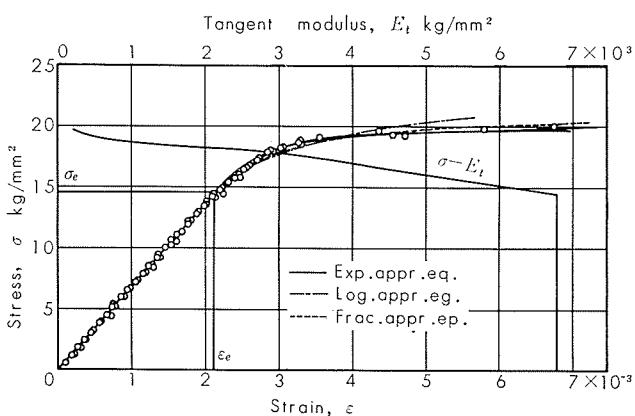


Fig. 7 Experimental compression stress-strain results, plots of approximate equations of 6063-T5 shape (floor plate with webs) and its stress-tangent modulus obtained graphically from experimental stress-strain results.

後者の近似関数による座屈曲線 ($\sigma_{cr} - \lambda$) の推定値と実験値を Fig. 10, 11 に示す。図中の太実線はグラフィカルに求めた綫弾性係数 E_t から推定した座屈曲線である。座

屈実験に用いた形材は Fig.3 の形材から形削盤によって山形、溝形あるいはT形を数種類削り出したものである。

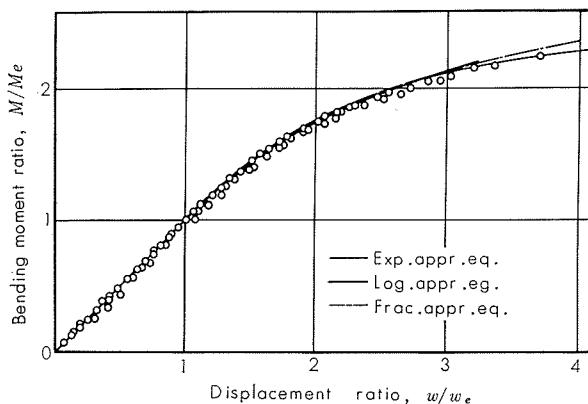


Fig. 8 Experimental bending moment-displacement results and these relations calculated by approximate equations of 5056-H14 beams.

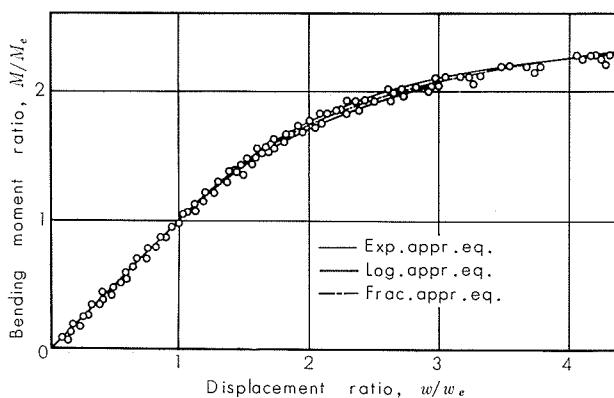


Fig. 9 Experimental bending moment-displacement results and these relations calculated by approximate equations of 5083-O beams.

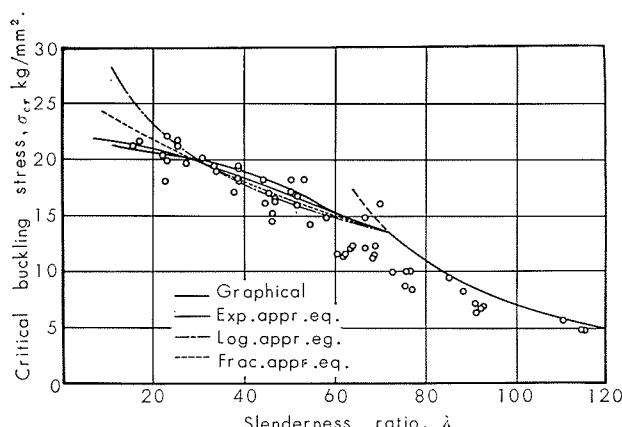


Fig. 10 Experimental buckling stress-slenderness ratio results and the column curves calculated by approximate equations of 6063-T5 shapes machined off from extruded rectangular tube.

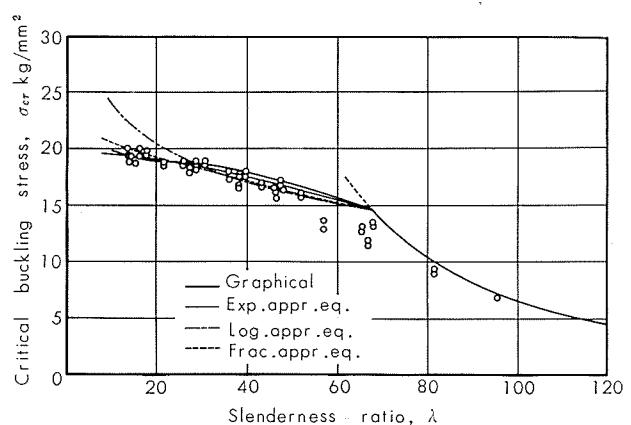


Fig. 11 Experimental buckling stress-slenderness ratio results and the column curves calculated by approximate equations of 6063-T5 shapes machined off from extruded plate with webs.

5. 結 言

本実験でとりあげたアルミニウム合金について、その応力ヒズミ関係の、かなり高精度の関数近似を得た。なかでも E.Voce と J.H.Palm の式である指數近似式(2), すなわち(8)式による近似が最もよかったです。関数式の性質からみて、H.Neuber の(5)式さらには W.Prager の(6)式により、わずかながらよりその近似性を高めることができると考えられるが、これらの式は前者に比べ数学的な取り扱いが困難である。

求めた近似関数をもって純曲げこわさを推定し、曲げ座屈強さを推定してみたが、前者は実験値とよく一致し、後者はグラフィカルに求めた推定値とよく合った。

本報のように近似計算ならびに応用計算を電子計算機の助けを借りれば迅速かつ正確に、弾塑性問題に利用できると考える。

本研究は名古屋大学工学部機械工学科大橋義夫教授、村上澄男助教授の御指導に負うところ多く、また、電子計算機使用に当たり、当社事務管理部および工程課の諸氏の御教示に負うところ多い。ここに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) R. ヒル, 鶴津ほか訳: 塑性学, 培風館, (1954), 21
- 2) C.W. Richards : *Engineering Materials Science*, Wardsworth Pub. Co., (1961), 174
- 3) A. Poocza : *Ingenieur Archiv*, 34-2(1965), 91
- 4) R. ヒル, 鶴津ほか訳: 前出, 47
- 5) 益田森治ほか: 工業塑性力学, 養賢堂, (1961), 21

P

158

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

ニッケルを含むアルミニウム青銅の組織と 性質について

佐 藤 史 郎
福 田 保 夫

住友軽金属工業株式会社

ニッケルを含むアルミニウム青銅の組織と性質について*

佐 藤 史 郎** 福 田 保 夫***

The Structure and Properties of Aluminium Bronzes containing Nickel

by Shiro Sato and Yasuo Fukuda

The investigation has been made on the effect of composition and heat treatment on some characteristics of aluminium bronzes containing nickel (JIS H 3208 ABP 4). The tensile tests, the metallographic inspections and the corrosion tests on dealuminification have been made on hot rolled and variously heat treated specimens. The following results were obtained.

- (1) The addition of Ni (Ni : 5.5%) to Cu-Al alloy extends α plus κ (NiAl) phase field.
- (2) In high nickel aluminium bronzes, the decomposition of β to α plus κ occurs by heat treatment at 700°C, dispersing κ particles in α matrix.
- (3) The transformation of high nickel aluminium bronze (JIS H 3208 ABP 4) is as follows.
 $Cu-9.5\%Al-5.5\%Ni-2.5\%Fe-1\%Mn$ alloys : $L \xrightarrow{\text{ }} L + (\beta - \kappa) \xrightarrow{\text{ }} (\beta - \kappa) \xrightarrow{\text{ }} \alpha + (\beta - \kappa) \xrightarrow{\text{ }} \alpha + \kappa$
- (4) The finely dispersed κ particles in α matrix cause the increase in strength, especially in the proof stress.
- (5) Susceptibility to dealuminification corrosion of aluminium bronzes is dependent on the structure.
- (6) High nickel aluminium bronzes of $\alpha + \kappa$ phase are more resistant to dealuminification corrosion than those of $\alpha + \beta$ phase.

1. 緒 言

ニッケルを含むアルミニウム青銅は高い強度とすぐれた耐食性を有するため最近需要が増大してきた。

たとえば、従来はニッケルを含有しないかまたはニッケル含有量の少ないアルミニウム青銅、たとえば ASTM B171-58 Alloy D、または JIS H 3208 ABP1、を使用してきた石油精製プラントの熱交換器管板としてニッケル含有量の多い合金、すなわち JIS H 3208 ABP4、を用いようとする傾向が目立つようになってきた。

ニッケルを比較的多量に含有するアルミニウム青銅は必ずしも新しいものではなく¹⁾、かつて当社においても航空機用の材料としてハイヤルブロンズ (HB-1~HB-4)²⁾ の名称でかなり盛んに製作されたことがある。しかし、この系の合金の組織、機械的性質ならびに耐食性はわずかな成分の変動および熱処理により著しく変化し、その詳細は必ずしも明らかではない。とくに、最近の用途において強く要求される耐食性についてはよくわかっていないことが多い。

本報は熱交換器の管板材として用いられている JIS H

3208 ABP 4 の特性を明らかにする目的で、Cu-Al 2 元合金、ABP 1 相当成分の合金および ABP 4 相当成分の合金ならびに ABP 5 相当成分の合金について成分、熱処理、組織、機械的性質ならびに耐食性を比較検討したものである。

2. 試 料

各試料は総量 8 kg で配合し、大気中で高周波電気炉を用いて、黒鉛ルツボで溶解し、金型に鋳込んだ。

Table 1 に試料の化学成分を示す。すなわち、試料はつきの 4 グループに大別されるもの総計 11 種各 2 チャージづつであって、そのうち 1 チャージを 1.2 mm まで、他の 1 チャージを 5.0 mm および 10 mm まで圧延した。

- 1) Cu-Al 2 元合金として α 単相成分の合金から共析成分の合金まで 4 種類、マーク A~D。
- 2) JIS H 3208 ABP 1 として Al 含有量が規格値内の下限、中央および上限の値で Ni および Fe 量がともに規格値の中央に相当する値の合金 3 種類、マーク E~G。
- 3) JIS H 3208 ABP 4 として Al, Fe および Ni につき上と同一の条件にある合金 3 種類、マーク H~J。
- 4) JIS H 3208 ABP 5 として Al, Fe および Ni につきそれぞれ規格の中央値に相当するだけ含有する合金 1 種類、マーク K。

* 伸銅技術研究会誌、5(1966), 125 に一部発表

** 研究部

*** 技術部技術課（当時研究部）

Table 1 Chemical composition of specimens used.

Type	Mark	Nominal, %				By chemical analyses, %			
		Cu	Al	Ni	Fe	Cu	Al	Ni	Fe
Cu-Al Alloy	A	R	5.0	—	—	(R)	4.99 (4.90)	—	—
	B	R	7.0	—	—	(R)	7.04 (6.81)	—	—
	C	R	10.0	—	—	(R)	10.02 (9.68)	—	—
	D	R	11.8	—	—	(R)	11.81 (11.41)	—	—
JIS H 3208	E	R	7.0	1.3	3.5	(R)	6.99 (6.87)	1.29 (1.31)	3.25 (3.36)
ABP 1	F	R	9.0	1.3	3.5	(R)	8.93 (8.69)	1.32 (1.31)	3.50 (8.83)
	G	R	10.0	1.3	3.5	(R)	10.02 (9.77)	1.33 (0.97)	3.18 (3.44)
JIS H 3208	H	R	8.0	5.5	2.5	(R)	7.99 (7.96)	5.53 (5.47)	2.53 (2.32)
ABP 4	I	R	9.5	5.5	2.5	(R)	9.49 (9.66)	5.60 (5.50)	2.51 (2.40)
	J	R	11.0	5.5	2.5	(R)	11.08 (10.94)	6.01 (5.56)	2.32 (2.43)
JIS H 3208 ABP 5	K	R	10.0	5.0	5.0	R	10.08	4.99	4.94

() : Chemical analyses of 5mm and 10mm thick specimens.

なお、実用アルミニウム青銅には0.5~2.0%のMnが添加されている。多量のMnの添加は共析変態温度を下げ、変態を著しく遅らせ、 α 相領域を狭めること³⁾が明らかにされているが、少量、たとえばMn:1.0%ではその諸性質に対する影響は大きくないようみうけられ⁴⁾、主に溶解ならびに造塊時の脱酸などの目的で添加されているので、本実験においてはMnの影響を避けてNiの影響を明瞭にするためMnの添加はおこなわなかった。

3. 実験方法

3.1 組織および機械的性質

鋳塊を900°Cに加熱し熱間圧延をおこなって1.2mm, 5.0mmおよび10.0mm厚さの板材とした。

これらの板材より組織観察用の試験片および引張試験片(Fig.1)を採取し、Table 2に示すような種々の熱処理をおこなった。

組織調査用の腐食液は塩酸および塩化第2鉄の混合液(H₂O: conc HCl: FeCl₃=100cc: 6cc: 19g)を用いた。

3.2 脱アルミニウム腐食試験

試験液として $\frac{1}{2}$ mol CuSO₄+ $\frac{1}{2}$ mol CH₃COONa+ $\frac{2}{3}$ mol KCl+ $\frac{2}{3}$ mol CH₃COOHの混合溶液を用いた。この溶液はpH 3.3の緩衝溶液である。

試験片は1.2mm厚さの板材より採取した100mm×20mmのもので、熱処理(Table 2)後、 $\frac{1}{2}$ エメリーペーパーまで

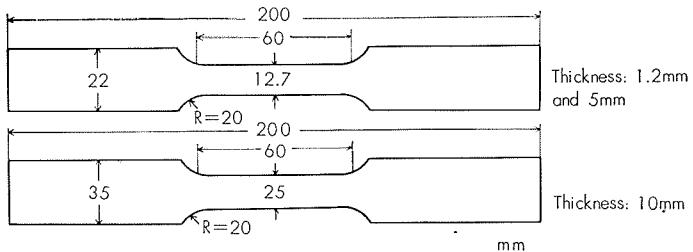


Fig. 1 Specimens used for tensile test.

研磨し、脱脂洗浄をおこない実験に供した。試験液400ccを試験ビンに入れ、その中に試験片を一枚ずつ浸漬した。浸漬時間は240hr、液温は40°Cとした。

試験後試験液中のCuおよびAl量を定量分析により求め、これより試験片に再析出したCu量を算出し、これを脱アルミニウム腐食量とした。

すなわち、脱アルミニウム腐食量X(mg)は次式より求めた。

$$X = (\Delta Al) \times \frac{[Cu]}{[Al]} - (\Delta Cu)$$

ここで (ΔAl) : 液中へ溶出した全Al量(mg)

(ΔCu) : 液中の全Cu量の変化量(mg、増加のときは+、減少のときは-),

[Cu], [Al]: それぞれ合金におけるCuおよびAlの重量パーセント。

また、試験片断面の顕微鏡観察により脱アルミニウム腐食深さを測定した。

Table 2 Condition of heat treatment of specimens.

Phase Alloy	Condition of heat treatment				
	β Phase	$\alpha+\beta$ Phase	$\alpha+\kappa$ Phase	$\alpha+\delta$ Phase	
Cu-Al Alloy	—	900(800)°C×1hr W.Q.	—	900°C×1hr W.Q.→ 550°C×4~10hr W.Q.	
JIS H 3208 ABP 1	1000°C×1hr W.Q.	900(800)°C×1hr W.Q.	—	900°C×1hr W.Q.→ 550°C×4~10hr W.Q.	
JIS H 3208 ABP 4	1000°C×1hr W.Q.	900(800)°C×1hr W.Q.	700°C×1hr W.Q.	—	
JIS H 3208 ABP 5	1000°C×1hr W.Q.	900°C×1hr W.Q.	700°C×1hr W.Q.	—	

4. 実験結果ならびに考察

4・1 組織

4・1・1 Cu-Al 二元合金

Cu-Al 二元合金状態図 (Fig. 2(a)) からもわかるように、Al 量の少ない合金 (マーク A, B) は α 単相、Al 量の多い合金 (マーク C, D) は $\alpha+\beta$ 相あるいは β 相組織を示す。Photo. 1(a) は α 相組織である。Photo. 1(b) は $\alpha+\beta$ 相組織を示したものであり、白色が α 相、地は β 相である。Photo. 1(c) は β 相の急冷組織 (マルテンサイト)⁵⁾ である。また、共析組成の合金である Cu-11.8% Al 合金は 550°C で焼戻し処理をおこなうことにより $\beta \rightarrow \alpha+\delta$ (δ は γ_2 ともいわれる) なる共析変態を生じ、Photo. 1(d) に示す層状共析組織を呈している。

4・1・2 実用合金

JIS H 3208 に該当する特殊アルミニウム青銅板 1 種 ABP 1, 同 4 種 ABP 4 および同 5 種 ABP 5 はいずれも Cu-Al 合金に Ni をそれぞれ 0.5~2.0%, 4.0~7.0% および 3.5~6.0%, ならびに Fe をそれぞれ 2.0~4.0%, 1.5~3.5% および 3.5~6.5% 添加した合金である。

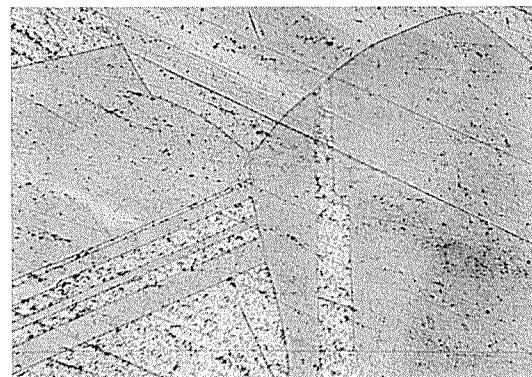
これら添加が組織におよぼす影響についてみると、Ni の添加は Fig. 2(b) および Fig. 2(c) に示す Cu-Al-Ni 合金状態図からも明らかなように κ 相 (NiAl) を析出させながら α 相領域を拡大する^{4), 6)~8)}。

これに対して、添加された固溶量以上の Fe は Fig. 2(d) に示すように δ -Fe として存在するため α 相および β 相領域を大幅に変化させることはないと考えられる^{9), 10)}。このような状態図をもとに以下 JIS H 3208 に該当する合金の Al 量および熱処理による組織変化について述べる。

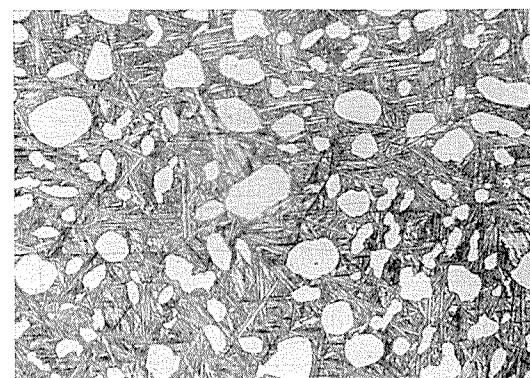
(1) ABP 1

組織の代表例を Photo. 2 に示す。Al 量の少ない合金 (マーク E) はいずれの温度で熱処理をおこなっても β 相は現れず、Photo. 2(a) のように α 相中には Fe を主体とする相とみられる粒が分散した組織を示す。ここでいう Fe を主体とする相は、 α Fe(δ Fe) と連続する相であるが、その Al および Cu の固溶量はよくわからない。

Al 量の多い合金 (マーク F, G) は 800°C あるいは 900°C で熱処理をおこなうことにより $\alpha+\beta$ 相組織を示す。Photo. 2(b)(c) は Al 量の多い合金の $\alpha+\beta$ 相組織であり、白色が α 相、その他は β 相である。また、粒状に分散しているのは前述の Fe を主体とする相であるとみられる。Photo. 2(d) は $\alpha+\beta$ 相組織のものを 550°C において焼戻し処理をおこなった場合に得られる組織を示したものである。ABP 1 は Fe を多量に含有するが、Ni を多く含有しない。Fe は組織を微細化し、Fe を主体とする析出相を生ずるが、前述のように α 相のアルミニウム溶解度には大きな影響を与えない。したがって使用時における組織は Mn の共析変態阻止作用も加わって主として Photo. 2(b)(c)



B : 7Al
(a) 900°C×1 hr W.Q. $\times 100$



C : 10Al
(b) 800°C×1 hr W.Q. $\times 100$



D : 11.8 Al
(c) 900°C×1 hr W.Q. $\times 100$



D : 11.8 Al
(d) 900°C×1 hr W.Q.
550°C×10 hr W.Q. $\times 100$

Photo. 1 Microstructures of Cu-Al binary alloys with various heat treatment.
Thickness of specimens : 1.2 mm

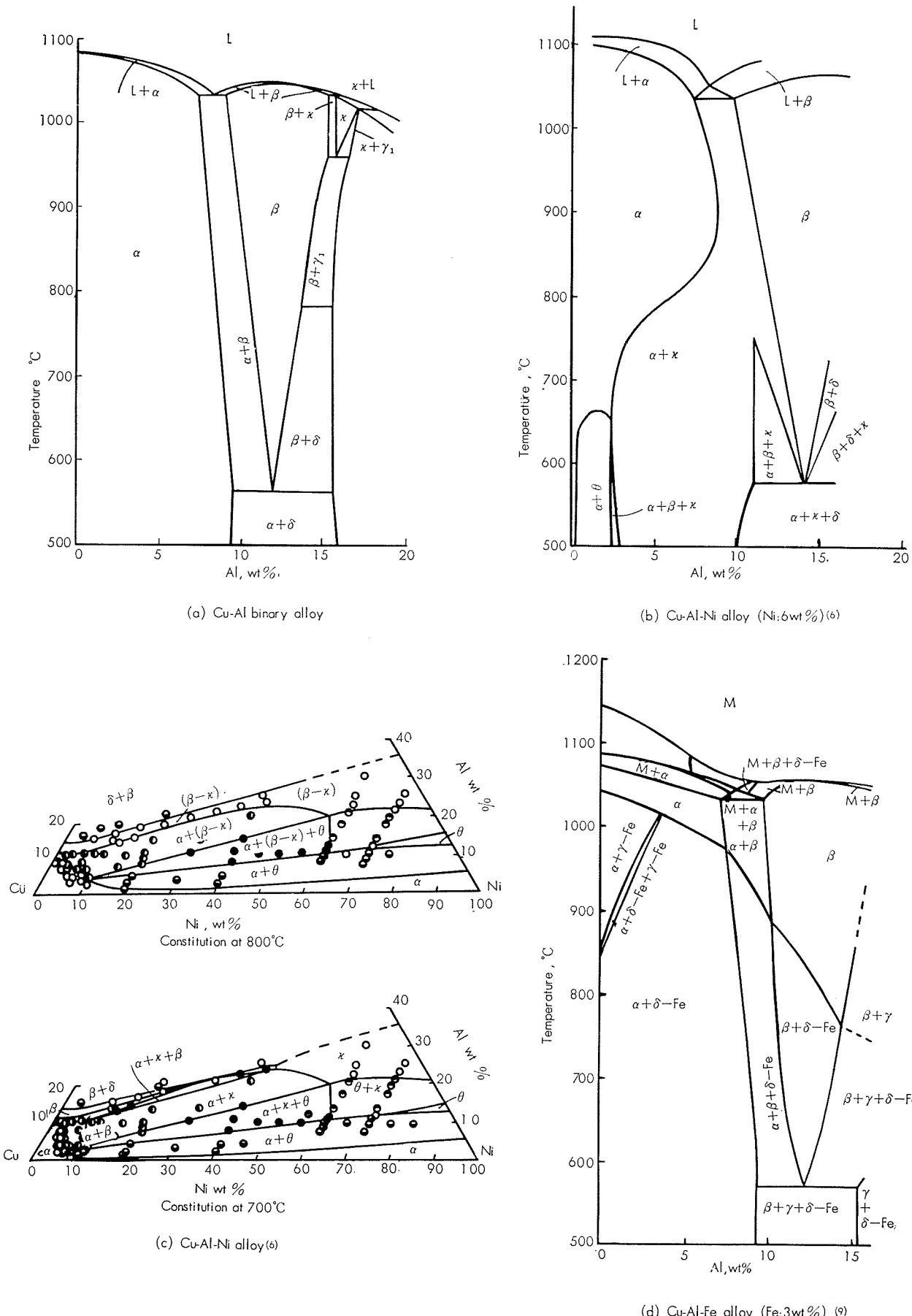


Fig. 2 The equilibrium diagrams of Cu-Al binary alloy, Cu-Al-Ni alloy and Cu-Al-Fe alloy.

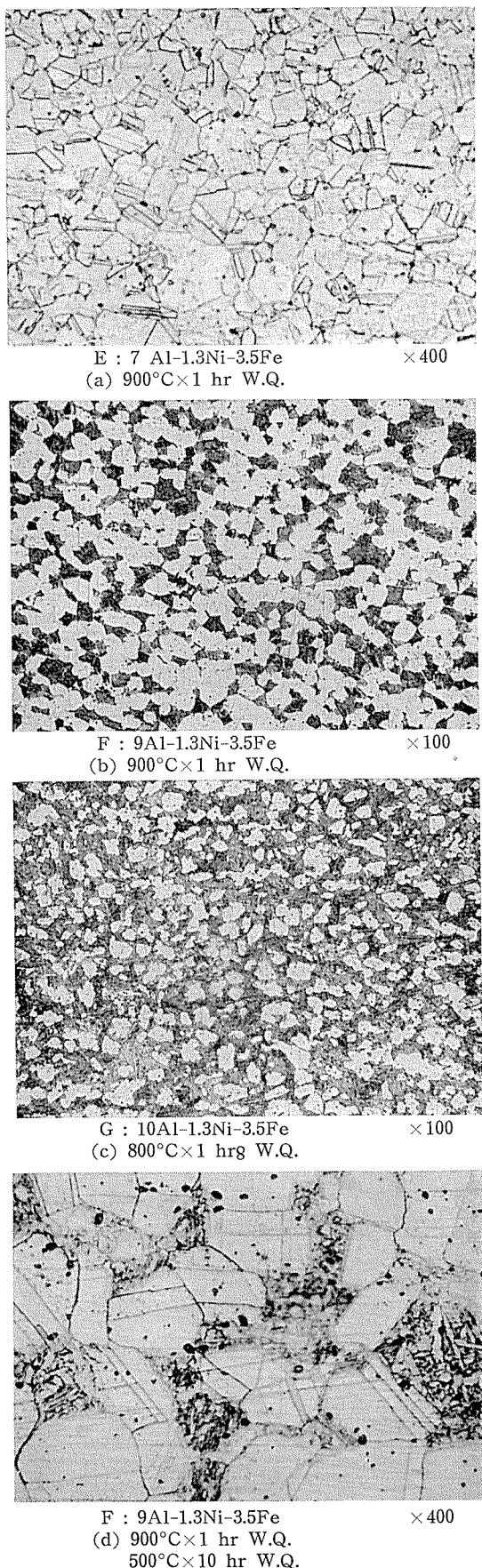


Photo. 2 Microstructures of aluminium bronzes (JIS H 3208 ABP 1) with various heat treatment.
Thickness of specimens : 1.2mm

に示すような $\alpha+\beta$ 相よりなるものであるとみられ、Al 含有量の等しい高ニッケルアルミニウム青銅とは根本的に異なる組織を有しているものと考えられる。

(2) ABP 4 および ABP 5

組織の代表例を Photo. 3 および Photo. 4 に示す。900°C で熱処理をおこなった合金についてみると、Al 量の少ない合金（マーク H）では β 相（厳密には Fig. 2 から明らかなように $\beta-\kappa$ 相）が少なく、 β 相は α 相の結晶粒界に粒状につらなってみられる。Al 量が増加すると多量の β 相がみられるようになり、Al 量 11% の合金（マーク J）は β 単相組織を示す。この場合、 β 相は急冷されたためマルテンサイトとなっている。Photo. 3(a)(c) および Photo. 4(b) は $\alpha+\beta$ 相組織を示したものであり、白色が α 相、その他は β 相である。700°C で熱処理をおこなった場合には、いずれの合金も α 相の溶解度変化にともなう κ 相 (NiAl) の α 相中への析出、ならびに β 相の $\alpha+\kappa$ 相への分解によって Photo. 3(b)(d) に示すような $\alpha+\kappa$ 相組織となる^{4), 6) ~ 8)}。

以上の観察および Cu-Al-Ni 合金状態図を総合すると、Ni を多く含有するアルミニウム青銅の相変化は大体つきのようになると考へられる。

低 Al 側では $L \rightleftharpoons L + \alpha \rightleftharpoons \alpha + (\beta - \kappa) \rightleftharpoons \alpha + \kappa$

高 Al 側では $L \rightleftharpoons L + (\beta - \kappa) \rightleftharpoons (\beta - \kappa) \rightleftharpoons \alpha + (\beta - \kappa) \rightleftharpoons \alpha + \kappa$

4・2 機械的性質

1.2mm および 5mm 厚さの試験片について、熱処理にともなう機械的性質の変化の状況を示せばそれぞれ Fig. 3 ~ 5 および Fig. 6 ~ 8 のようである。また、Table 3 は使用時に近い組織が得られるような熱処理をおこなった 10 mm 厚さの試験片における組織ならびに機械的性質を示したものである。

4・2・1 Cu-Al 二元合金

Table 3 をみれば、 α 単相合金では多少 Al 量が増しても機械的性質の変化はあまり大でない。さらに Al 量が増加して β 相が現れると、引張強さおよび耐力は著しく向上するが伸びは大巾に減少する。共析組成の合金は 550°C で焼戻し処理をおこない、マルテンサイト β を $\alpha+\delta$ の層状共析組織に変化させると、Fig. 5 および Fig. 8 に示すように引張強さ、耐力は向上するが伸びはきわめて小さくなる。

4・2・2 実用合金

(1) ABP 1

本合金の使用時の組織は主として α 、 β 両相よりなるものと考えられるが、これに近い組織は前節 4・1 で述べたように比較的 Al 量の多い合金を 800°C あるいは 900°C で熱処理することにより得られた。その場合の機械的性質は Table 3 および Fig. 4, 5, 7, 8 に示すように、強さならびに伸びをかねそなえた比較的すぐれたものであると見受けられる。

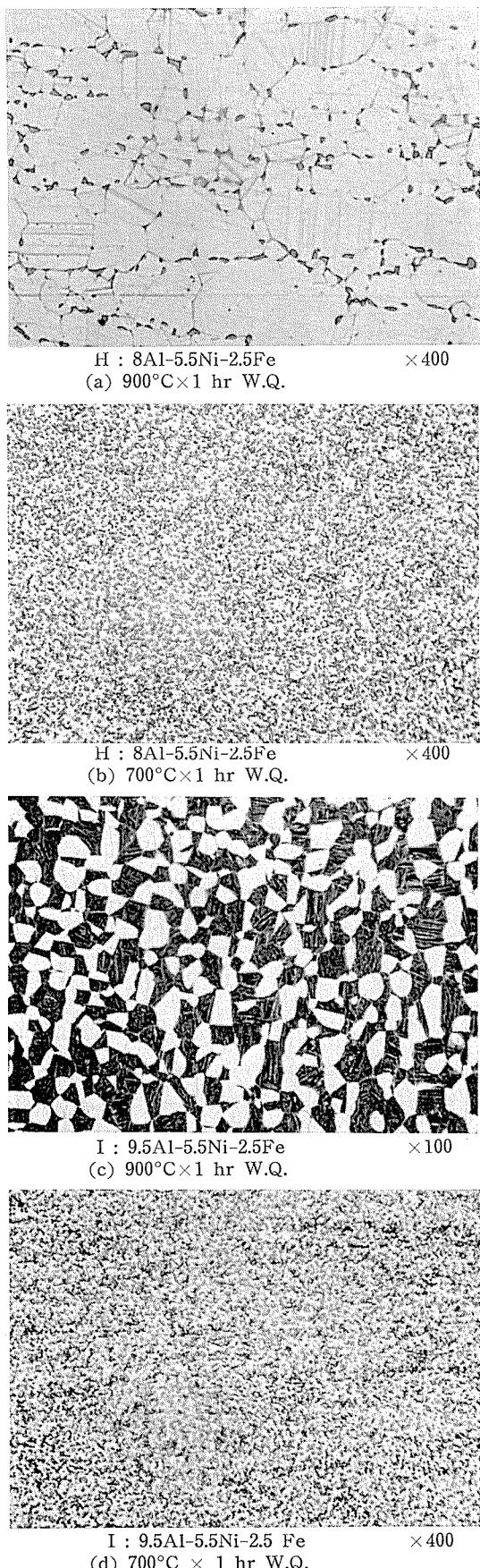


Photo. 3 Microstructures of aluminium bronzes (JIS H 3208 ABP 4) with various heat treatment. Thickness of specimens : 1.2mm

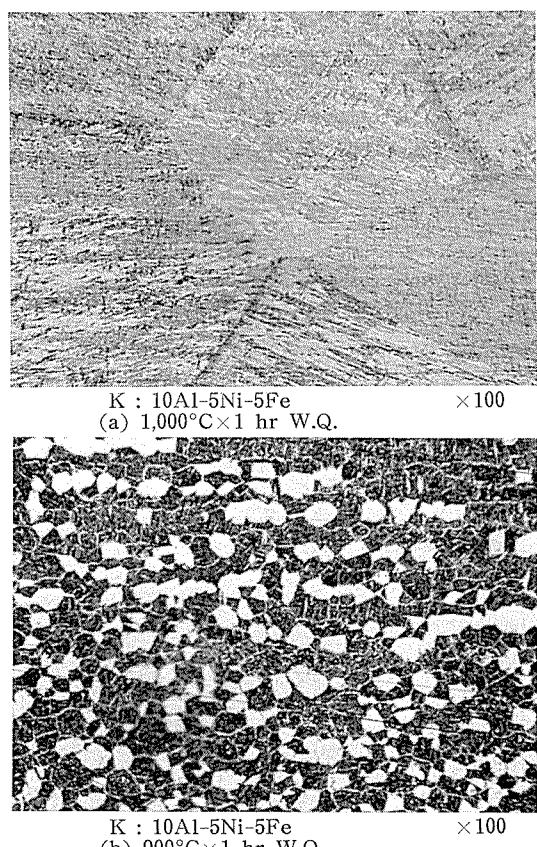


Photo. 4 Microstructures of aluminium bronzes (JIS H 3208 ABP 5) with various heat treatment. Thickness of specimens : 1.2mm

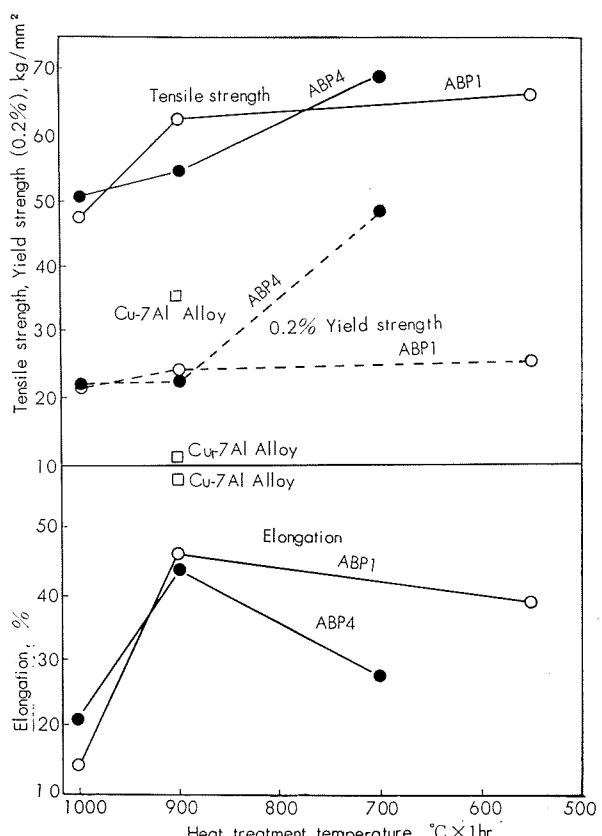


Fig. 3 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes. Al : 7~8%, Thickness of specimens : 1.2mm

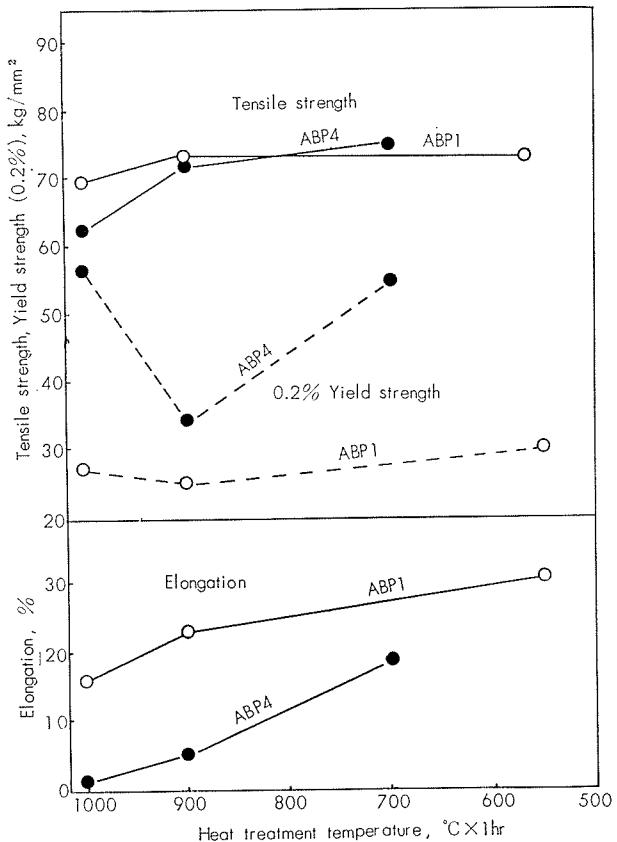


Fig. 4 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes.
Al : 9~9.5% Thickness of specimens : 1.2mm

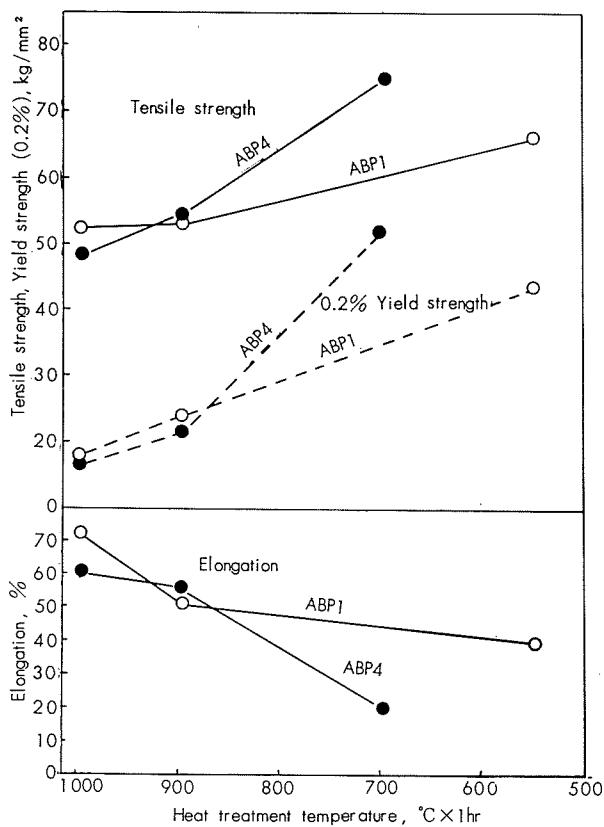


Fig. 6 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes.
Al : 7~8% Thickness of specimens : 5mm

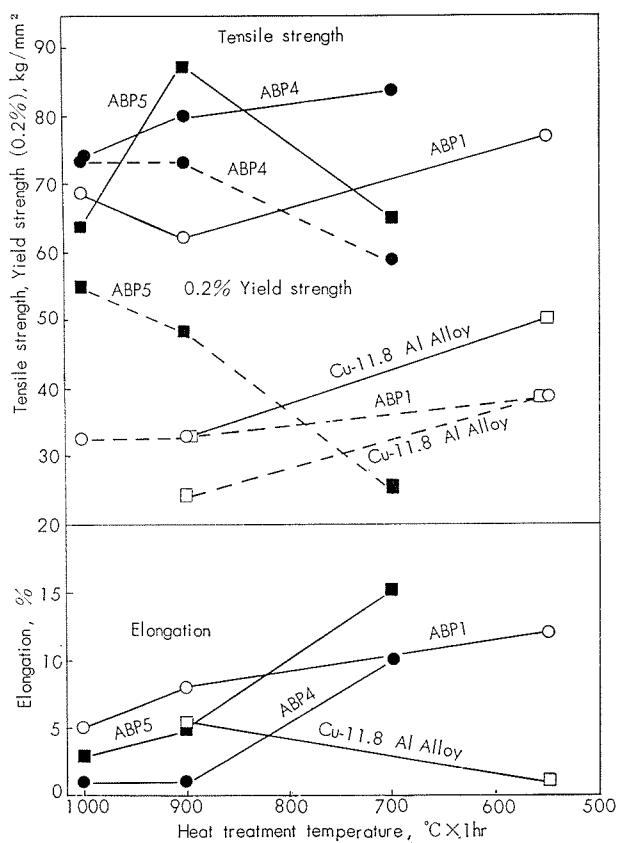


Fig. 5 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes.
Al : 10~11.8% Thickness of specimens : 1.2mm

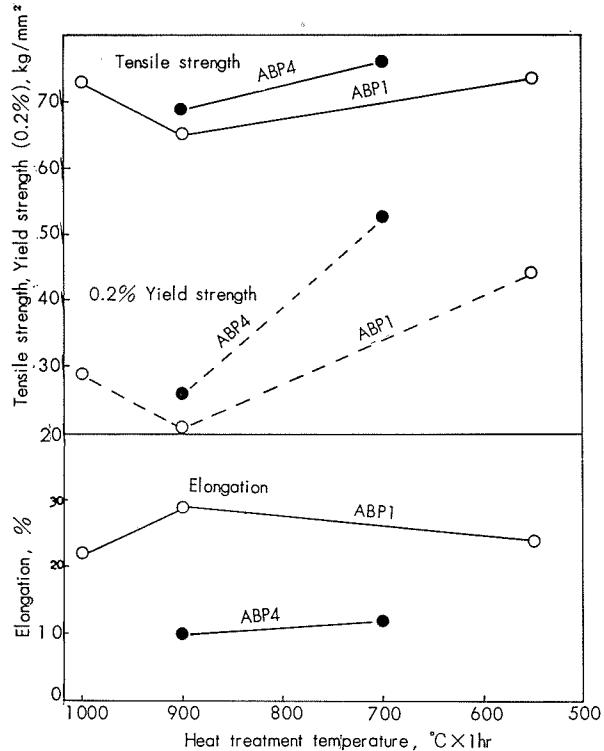


Fig. 7 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes.
Al : 9~9.5% Thickness of specimens : 5mm

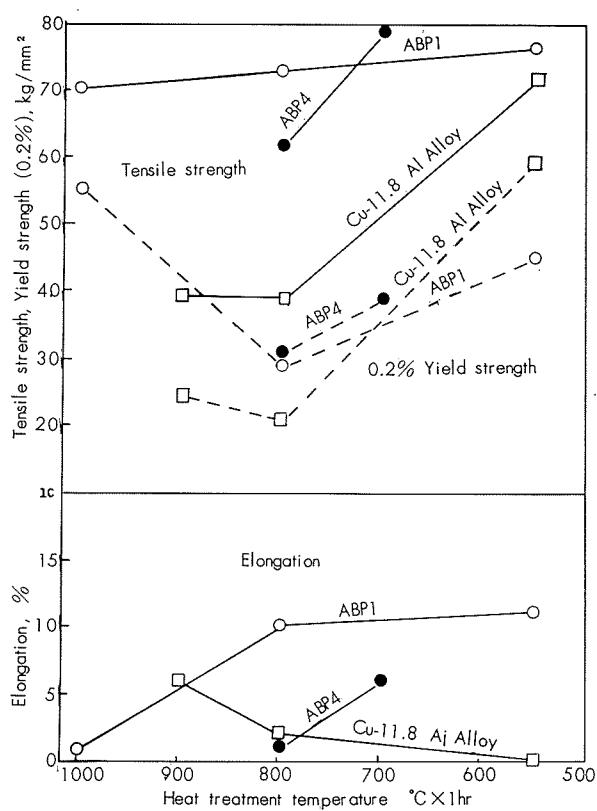


Fig. 8 Effect of composition and heat treatment on mechanical properties of aluminium bronzes.
A1 : 10~11.8% Thickness of specimens : 5mm.

(2) ABP 4 および ABP 5

700°Cにおいて熱処理をおこなうと、引張強さ、耐力、伸びいずれも著しく向上する。とくに耐力の増加が大きく、その値もきわめて高い。これはβ相のα+κ相への分解、およびκ相のα相中の析出によって、延性の改善と同時にκ相による分散強化がなされたことによるものとみられる。

Niを多く含むアルミニウム青銅、たとえばABP 4においては、前節4・1において確認したように熱処理により容易にα+κ相組織となり、Al量のかなり高いところまでβ相の残留がさけられることがわかった。また同時にκ相の析出によって高い強度、とくにすぐれた耐力が得られる

ことがわかった。これらのこととは各種アルミニウム青銅のうち高ニッケルアルミニウム青銅にのみ認められる特色であるといえよう。

4・3 脱アルミニウム腐食試験

Table 4 は種々の熱処理がおこなわれた各種アルミニウム青銅の脱アルミニウム腐食試験結果を示したものである。また、Table 5 は3%NaCl溶液中における陽極分極曲線より求めた脱アルミニウム腐食電流値を示したものである。この値は各合金の立上り電位付近(-0.04V)の電流の大きさから同一電位における銅の電流値を差引いたものであり、脱アルミニウム腐食量とよく対応することが確認されている¹¹⁾。

Table 4 およびTable 5 をもとに、各合金の組織と脱アルミニウム腐食に対する耐食性の関係をみればつきのようなことがわかる。

まず、2元合金においてはα単相合金(マークB)の脱アルミニウム腐食量が圧倒的に少なく、β相の合金およびα+δ相の合金、とくにα+δ相の合金、の脱アルミニウム腐食量が多い。

ABP 1においてはTable 4 に示すようにAl含有量が少なく、β相を含まない合金(マークE)の脱アルミニウム腐食量が小さく、α+β相またはβ相の合金の脱アルミニウム腐食量、とくにβ相の合金マークGの腐食量が大きい。

ABP 4においては、Table 4 に示したように900°C焼入れによりβ相を残留させた合金のうち、Pheto. 3(a)でみたように少量のβ相が粒状に分布している合金マークHを除けば、かなりの量の脱アルミニウム腐食が生じており、とくにβ相の合金に顕著である。しかし、β相を除去させてα+κ相組織になるように700°C×1hrで焼鈍したABP 4マークH、I、Jはいずれも脱アルミニウム腐食量が極めて少なく、2元合金のα単相合金に近い値を示している。このことはABP 4においてのみ可能であるβ相をα+κ相にする熱処理、たとえば700°C×1hrの焼鈍によりABP 4の脱アルミニウム腐食に対する耐食性が大巾に改善されることを示している。

Table 3 Mechanical properties of aluminium bronzes with various heat treatment.

Type	Mark	Heat treatment	Structure	Mechanical properties		
				Tensile strength, kg/mm ²	0.2% yield strength, kg/mm ²	Elongation, %
Cu-Al Alloy	A	900°C×1hr W.Q.	α	37.5	7.8	92
	B	900°C×1hr W.Q.	α	32.8	5.3	92
	C	800°C×1hr W.Q.	α+β	57.9	28.2	7
	D	900°C×1hr W.Q.	β	41.6	23.0	1*
JIS H 3208 ABP 1	E	900°C×1hr W.Q.	α+δ-Fe	54.9	21.9	60
	F	900°C×1hr W.Q.	α+β	67.3	21.5	37
	G	800°C×1hr W.Q.	α+β	71.5	28.6	9*
JIS H 3208 ABP 4	H	700°C×1hr W.Q.	α+κ	73.6	46.9	12
	I	700°C×1hr W.Q.	α+κ	75.7	46.6	17
	J	700°C×1hr W.Q.	β+κ	84.2	36.8	9

Thickness of specimens : 10mm

*Broken at outside of gage length.

Table 4 Dealuminification corrosion of aluminium bronzes with various heat treatment by immersion in $\text{CuSO}_4\text{-CH}_3\text{COONa-KCl-CH}_3\text{COOH}$ solution.

Alloy	Mark	Al %	Structure	Dealuminification corrosion X , mg	Thickness of dealuminification corrosion layer, mm	Effect on tensile strength (loss in %)
Cu-Al Alloy 900°C×1hr W.Q.	B	7	α	0.06	0.00	13.1
	C	10	β^*	3.19	0.26	48.9
	D	11.8	β^{**}	1.49	0.08	9.2
Cu-Al Alloy 900°C×1hr W.Q. 550°C×10hr W.Q.	D	11.8	$\alpha+\delta$	5.58	0.36	74.1
	E	7	$\alpha+\delta\text{-Fe}$	0.09	0.00	21.1
	F	9	$\alpha+\beta$	0.42	0.04	27.3
JIS H 3208 ABP 1 900°C×1hr W.Q.	G	10	β^*	4.49	0.27	34.6
	H	8	$\alpha+\beta$	0.00	0.00	9.4
	I	9.5	$\alpha+\beta$	0.24	0.03	13.9
JIS H 3208 ABP 4 900°C×1hr W.Q.	J	11	β^{**}	6.65	0.39	35.0
	K	10	$\alpha+\beta$	1.11	0.08	16.1
	H	8	$\alpha+\kappa$	0.04	0.00	6.1
JIS H 3208 ABP 4 700°C×1hr W.Q.	I	9.5	$\alpha+\kappa$	0.04	0.00	9.1
	J	11	$\alpha+\kappa$	0.03	0.00	9.6

 β^* : Decomposed β β^{**} : Martensite β

Table 5 Dealuminification corrosion current of aluminium bronzes with various heat treatment.

Type	Mark	Heat treatment	Structure	Dealuminification current, mA/cm ²
Cu-Al Alloy	B	900°C×1hr W.Q.	α	0.2
	D		β	1.5
	D	900°C×1hr W.Q. →550°C×4hr W.Q.	$\alpha+\delta$	2.8
JIS H 3208 ABP 1	F	900°C×1hr W.Q.	$\alpha+\beta$	1.1
JIS H 3208 ABP 4	I	700°C×1hr W.Q.	$\alpha+\kappa$	0.5

一般にアルミニウム青銅における脱アルミニウム腐食が δ 相を含む合金において最も苛烈に生ずることは、本実験結果に限ることなく、認められていることである^{12)~16)}。しかし実用に供されているアルミニウム青銅、たとえばABP 1は β 相の共析変態がなるべく生じないように成分および熱処理の両面から考慮がなされているので、 δ 相は存在しないものとみなされる。したがって、現実において生じている脱アルミニウム腐食の問題は δ 相の問題とは考えられない。

実例の検討結果によれば、 $\alpha+\beta$ 相よりなるアルミニウム青銅において β 相に選択的な脱アルミニウム腐食が生じており¹⁷⁾、現実において生じた脱アルミニウム腐食の問題は β 相を含む状態の合金における β 相の腐食の問題であると解される。たとえば、熱交換器管板において、脱アルミニウム腐食は肉厚内部への侵入速度が比較的小さくてもしばしば管と管板との間隙にそってかなり大きな速度で侵入する傾向があり、これが重大な問題をひき起しているようである。

このような観点から、本実験結果にもとづき、脱アルミニウム腐食による障害を避けるためには β 相を含む合金、たとえばABP 1、の使用に替えて、 $\alpha+\kappa$ 相よりなるニッケルを含むアルミニウム青銅、たとえばABP 4、の使用

が有効であると考えられる。

5. 総括

以上の実験結果を総括すればつぎのごとくである。

1) Niの添加(たとえば5.5%)は $\alpha+\kappa$ (NiAl)相領域を拡大させるため、700°C前後の焼鈍により容易に β 相または δ 相を消滅させ κ 相を生ずる。このことはNiを多く含有しないアルミニウム青銅と根本的に異なる。高ニッケルアルミニウム青銅(JIS H 3208 ABP 4相当)の相変化はつぎのごとくである。Cu-9.5% Al-5.5% Ni-2.5% Fe-1% Mn合金: $L \xrightarrow{\text{ }} L + (\beta-\kappa) \xrightarrow{\text{ }} (\beta-\kappa) \xrightarrow{\text{ }} \alpha + (\beta-\kappa) \xrightarrow{\text{ }} \alpha + \kappa$

2) κ 相は α 基地中に粒状に析出分散して強度(耐力)増加をもたらす。

3) 脱アルミニウム腐食にたいする耐食性は組織に依存するところが大であり $\alpha+\kappa$ 相よりなるように処理した高ニッケルアルミニウム青銅は $\alpha+\beta$ 相よりなる合金に比べ、脱アルミニウム腐食にたいしよりすぐれた耐食性を有している。すなわち、ABP 4相当材は $\alpha+\beta$ 相組織よりなるABP 1相当材よりも脱アルミニウムに対する耐食性が大である。

文 献

- 1) たとえば P.J. Macken, A. A. Smith : *The Aluminium Bronze*, 日本銅センター訳, アルミブロンズ (1967), 5, アグネ社
- 2) 田辺, 小磯 : 住友伸銅钢管株式会社, 住友金属工業株式会社, 研究報告, 2(1934~1937), 833
- 3) D. R. F. West and D. L. Thomas : J. Inst. Metals, 85 (1956~57), 97
- 4) 金森, 植田, 松尾 : 日本金属学会誌, 24(1960), 201, 265
- 5) 大日方 : X線金相学, (1939), 165, アグネ工学社
- 6) W.O. Alexander and D. Hanson : J. Inst. Metals, 63 (1938), 163
- 7) W. O. Alexander and D. Hanson : *ibid*, 65(1939), 217
- 8) M. Cook, W.P. Fentiman and E. Davis : *ibid*, 80(1951~52), 419
- 9) 青山 : 日本金属学会誌, 5(1941), 136
- 10) 西村, 久恒 : 同上, 2(1938), 597
- 11) 田部 : 日本金属学会誌, 26(1962), 467
- 12) M. Schussler and D.S. Napolitan : Corrosion, 12(1956), 107
- 13) E. Maersch and M. Cieslewicz : Material Protection, (1964) July, 54
- 14) B. Upton : Corrosion, 19(1963), 204
- 15) 梶山, 小林 : 防食技術, 9(1960), 529
- 16) R. S. Niederberger : Modern Casting, (1964) Mar, 115
- 17) たとえば, 鍋谷 : 石油学会誌, 7(1964), 304

P

159

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

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6報)

Al-Zn-Mg 合金の析出現象におよぼす添加元素の影響

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6報)

Al-Zn-Mg 合金の析出現象におよぼす添加元素の影響*

馬 場 義 雄**

On the Aging Phenomena and Lattice Defects in Aluminium Alloys (Rep. 6)

Influence of Additional Elements on the Precipitation Phenomena of Al-Zn-Mg Alloy

by Yoshio Baba

Effects of 22 additional elements in the composition range of less than 0.5 at% on the precipitation phenomena at 120 to 250°C for Al-2.5 at%Zn-2 at%Mg alloys were studied from the measurements of electrical resistivity and hardness and from electron microscope observations, and the mechanism was discussed with particular attention to the role of lattice defects. The results are as follows:

(1) The precipitation hardening of Al-Zn-Mg alloys is substantially reduced by the addition of Cr, V, Zr, Mo, Mn, etc. and this effect can be adequately explained in terms of the increase in crystal defects such as dislocations, sub-boundaries, grain boundaries and insoluble compounds formed by these additional elements, whose boundaries can act as sinks to reduce the concentration of quenched-in vacancies and also as preferential nucleating sites for the coarse precipitates when the easy nucleation of M'($MgZn_2$) phase is prevented by the lack of vacancies.

(2) The addition of Si, Ge and Sn also decreases the precipitation hardening of Al-Zn-Mg alloys since they do not interact with Zn atoms but form intermetallic compounds with Mg atoms alone.

(3) On the other hand, the addition of Ag, Cu, Cd, Be and Li, or the pre-aging at lower temperature is extremely effective on the increase in precipitation hardening of Al-Zn-Mg alloys. This may be due to the increase in the number of G.P. zones which can act as heterogeneous nucleation center for precipitates, leading to the refining of M' phase.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金の時効現象が、その構造材としての利用とも関連して、機械的性質はもちろんX線および電子顕微鏡などの手段で広範囲に検討されてきた。これら諸結果の大部が Kelly と Nicholson¹⁾ によってレヴューされており、その時効過程は、球状G.P.zone→中間相M'→平衡相M($MgZn_2$)およびT{ $(AlZn)_{49}Mg_{32}$ }と考えられている。最近、とくに析出におよぼす原子空孔の役割を考慮して、Embry と Nicholson²⁾ によりM'およびM相の詳細な析出現象に関する電子顕微鏡的研究が行われた。しかしながらこの研究によっても、電子顕微鏡的方法で析

出核形成過程を直接観察することが困難なため、未だ球状G.P. zoneと析出核形成の関係を明らかにするには到っていない。

さて、この系統の純3元基礎合金は、その韌性の低下と応力腐食割れに対する感受性が強いために、実際にはほとんど使用されない。いずれもその破壊は粒界破壊であり、結晶粒界における“precipitate-free zone”的生成と関連している。したがって、この系合金の諸性質を改善するための大部分の研究が、その機械的性質および顕微鏡組織などにおよぼす微量添加元素の影響についてである。たとえば、Polmear と Scott-Young³⁾ および Thomas と Nutting⁴⁾ によるCu, Mn およびCrの影響、わが国でも古くから五十嵐と北原⁵⁾ によるCu, 河内⁶⁾ によるCrとMn

* 日本金属学会誌, 31(1967), 513に一部発表

** 研究部

および今井と三島⁷⁾による Fe と Si の影響などがあり、また最近では Polmear⁸⁾による Ag の影響についての詳細な研究があるが、いずれも近年とくに著しい発展をとげた空孔および転位などの格子欠陥との相互作用を考慮して研究されたものではない。

したがって、本研究では Al-Zn-Mg 合金の析出挙動におよぼす22種類の添加元素の影響を調査し、現象論的に体系化するとともにそれぞれの機構について、とくに空孔、転位あるいは結晶粒界などの格子欠陥の役割を考慮して検討することを目的とした。

2. 実験方法

実験合金は Al-2.5at% (6wt%) Zn-2at% (1.8wt%) Mg 合金を基礎として、これに Li, Be, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pb および Bi などをそれ単独に 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2at% (Mn は 0.3at%, Ag および Cu は 0.5at%まで) 添加したもので、これら添加元素の分析結果および試料の製造法は前報⁹⁾と同様である。

ビッカース硬度測定は $2 \times 5 \times 20\text{mm}$ の試片を用いて熱処理後直ちに室温(約 15°C)で行った。時効による電気抵抗の測定は $1.2\phi \times 400\text{mm}$ の線を用いて液体窒素中で同一試料で実施した。熱処理は、一部の試料は冷間加工の影響を完全に除去するために 550°C で 3hr の予備焼鈍を行ったが、大部分の試料については線引きままの試料を 465°C で 3hr の溶体化処理を行い、0°C の氷水に焼入後直ちにあるいは 30°C で予備時効後 120, 160, 200 および 250°C の油浴で焼戻し処理を行った。なお透過電子顕微鏡観察には $\frac{1}{100}\text{mm}$ 厚板を熱処理後エチルアルコール-過塩素酸溶液で電解研磨した薄膜を使用した。

3. 実験結果

Al-2.5at%Zn-2at%Mg 合金を 465°C から焼入後 120°C および 160°C で時効せしめた際の硬度変化におよぼす Cr 添加の影響を Fig. 1 に示す。120°C 時効では約 100hr まで硬さしつづけるが、これに Cr 0.2at% 添加することにより焼入後の時効硬化が抑制されるとともに極大硬度値も低下し、その後の過時効による軟化が促進される。160°C 時効では純 3 元合金でも時効硬化はかなり減少し、約 3hr を境にして軟化する。一方、これに Cr 0.05at% 添加したものは時効開始から約 3hr の潜伏期間の後やっと時効硬化をはじめ、その極大硬度値もさらに低下している。この傾向は Cr 添加量とともに増す。Fig. 2 に 200°C の時効硬化におよぼす代表的な添加元素の影響を示す。Mn 0.3at%, Zr 0.1at% および Cr 0.1at% 添加したものは結晶粒の微細化あるいは冷間加工組織の残存により焼入直後の硬度値は高いが、200°C での時効硬化を著しく抑制する。とくに Cr 0.1at% 添加材は全然時効硬化しない。一方、Cu 0.1at% 添加したものは時効硬化速度が若干遅れるようであるが

極大硬度値は増大し、Ag 0.1at% 添加したものはさらに時効硬化が助長される。以上の 120, 160 および 200°C の時効硬化におよぼす添加元素の影響は、いずれも傾向としては変わらず、したがって Fig. 3 に代表例として 160°C の等

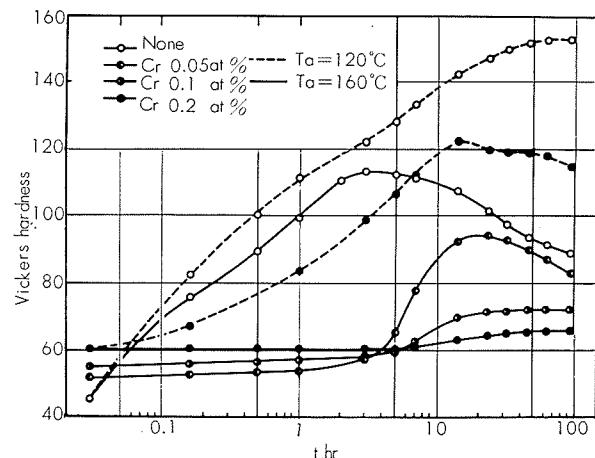


Fig. 1 Influence of Cr on the age-hardening at 120°C and 160°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloys quenched from 465°C.

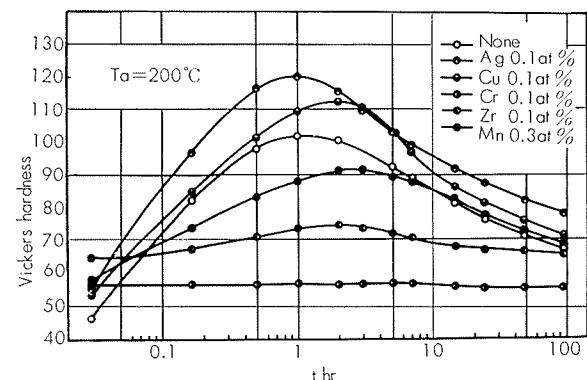


Fig. 2 Influence of some additional elements on the age-hardening at 200°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloys quenched from 465°C.

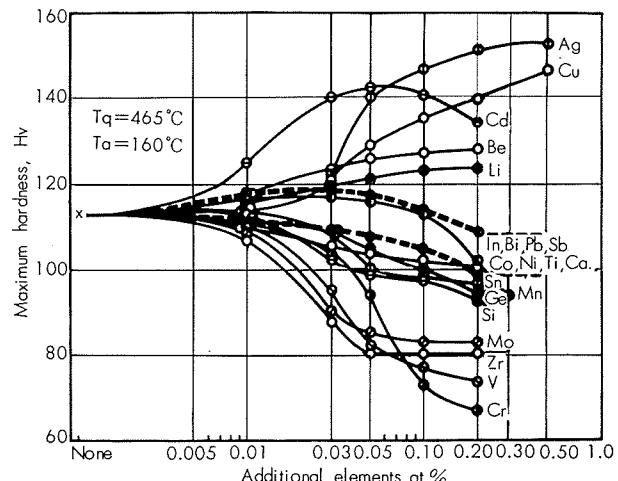


Fig. 3 Influence of the additional elements on the maximum hardness obtained after the aging at 160°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloys quenched from 465°C.

温時効でえられる極大の硬度値と各添加元素の含有量の関係を示す。Cr, V, Zr および Mo など 0.03~0.05at% 以上の添加により極大硬度値は著しく低下する。つづいて Mn 0.2~0.3at% および Si, Ge, Sn なども極大硬度値を低下する。逆に、0.03~0.05at% 以上の Ag および Cu ならびに 0.01at% 以上の Cd は極大硬度値を増大し、Be および Li も同様な効果を有する。

さて、焼入直後高温時効して得られる極大硬度値が Cr などの添加により低下し、Ag などの添加により増大することが確かめられたが、Fig. 4, 5, 6 にはさらに予備時効との関連について示す。Fig. 4 は純 3 元合金およびこれに Ag あるいは Cr を 0.1at% 添加した試料の 120°C で 48hr 時効後の硬度値におよぼす 30°C の予備時効の影響である。Ag 添加材には予備時効の影響がほとんど認められない。一方、純 3 元合金および Cr 添加材は 30°C で 10min 以内の予備時効ではその影響が認められないが、100min 以上の予備時効によりその後の高温時効硬化が助長され、したがって 3 種の合金間の硬度値の差は少なくなってくる。以上のおよぼす予備時効の効果は 160°C の高温時効でも認められるが、時効温度がさらに高くなり、復元現象が顕著な温度 250°C になるとこの効果は現れなくなる。すなわち、Fig. 5 および Fig. 6 には純 3 元合金および Zr 0.1at% 添加材を 250°C で高温時効せしめた直後あるいは 30°C で 30 日間自然時効後の硬度値におよぼす予備時効の影響を示す。純 3 元合金は焼入直後 250°C の高温時効でもまだかなりの硬化を示し、3~10min で極大硬度値に達して以後軟化

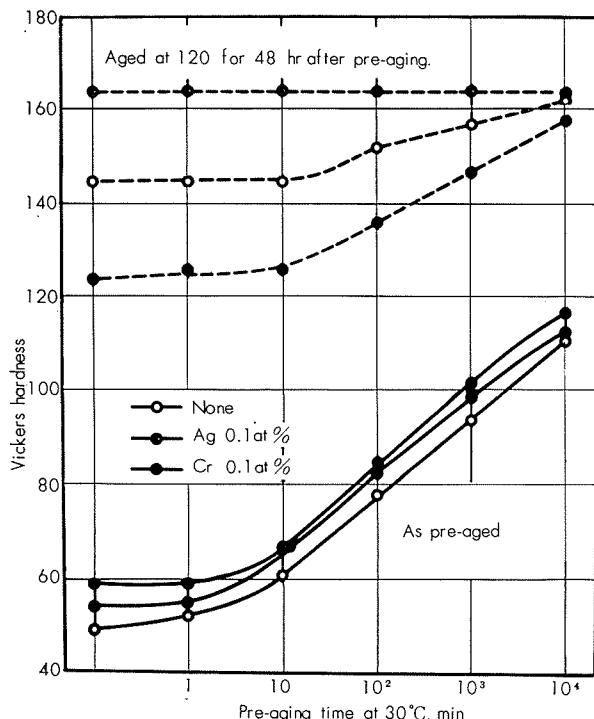


Fig. 4 Influence of the pre-aging and some additional elements on the age-hardening at 120°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloys quenched from 465°C.

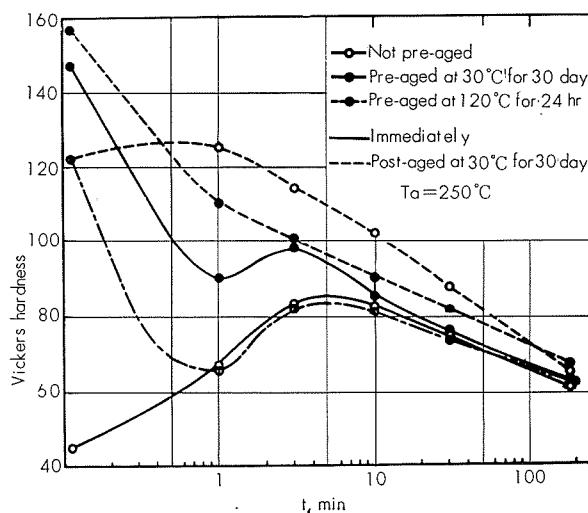


Fig. 5 Influence of the pre-aging on the age-hardening at 250°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloy quenched from 465°C.

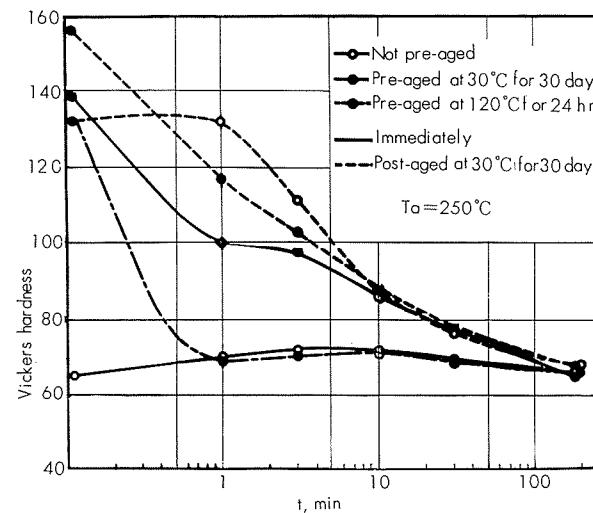


Fig. 6 Influence of the pre-aging on the age-hardening at 250°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Zr alloy quenched from 465°C.

する。30°C で 30 日間予備時効を行ったものは 250°C の時効で復元作用により一担硬度値が低下するが、その後再び硬化して 3~10min で極大硬度値に達し、予備時効なしのものと類似の挙動を示す。250°C で 1min 以内の高温時効後 30°C で 30 日間自然時効すれば、ほぼ焼入時効材と同等の硬度値にまで回復するが、250°C で 3min 以上の高温時効を行ったものは硬度値の回復が少なくなり、250°C で 180min 高温時効したものはその後の硬度の回復がほとんど認められない。一方、Zr 0.1at% 添加材は予備時効の有無にかかわらず 250°C ではほとんど時効硬化を示さず、しかも 3~30min の高温時効材は純 3 元合金に比較して 30 日間自然時効後の硬度値が低い。なお、120°C で 24hr の予備時効後 250°C の高温時効を行った結果についても併記したが、30°C の予備時効材にくらべて高温時効初期の軟化速度は遅いにもかかわらず、一担軟化した後の硬度値の

回復が非常に少なくなり、結果的には30日間自然時効後の硬度値の低下につながっている。

4. 考 察

Al-Zn-Mg 系合金は 100°C 以下の等温時効では G.P. zone 以外の析出物の出現は認められていないが¹⁰⁾、時効温度が高くなると時効硬化の極大到達前後で G.P. zone の消失とともに中間相 M' が出現し、さらに時効温度が高くなると平衡相 M あるいは T の析出が起ることが確かめられている^{11), 12)}。本実験で Cr, Zr, Mo, V および Mn などがこの系合金の高温における時効硬化を抑制し、Ag, Cu および Cd などが助長することが明らかにされたが、これらの機構について格子欠陥を考慮しながら論じてみよう。

まず、高温時効で最高の硬度値がえられる状態は G.P. zone と微細な中間相 M' が共存する状態である。したがって、Cr, Zr, Mo などの添加により極大硬度値の低下したもののは G.P. zone の成長が不十分であったり、中間相 M' が粗大化した状態にあるものと推察される。前報で、これら元素の添加により空孔の sinks density が増加し、凍結空孔の濃度が減少するために G.P. zone の形成が著しく遅れることを詳述したが、一方これら sinks、すなわち結晶粒界、亜粒界、転位あるいは不溶性化合物とマトリックスの境界などは中間相 M' および平衡相 M の優先析出の場として作用するとともに短回路拡散により微細な中間相 M' をも急速に成長せしめることが考えられる。そこで、これら格子欠陥と析出速度との関係を電気抵抗の測定により調査するとともに析出物の大きさおよび分散状態を電子顕微鏡で直接観察した。

Fig. 7 に Al-2.5at%Zn-2at% Mg 合金の 120°C での等温時効におよぼす Cr 添加ならびに予備焼鈍の影響を示す。

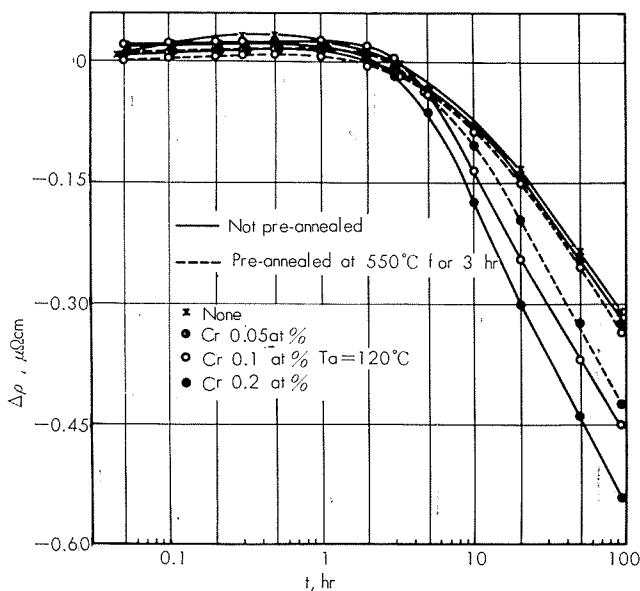


Fig. 7 Influence of Cr and the pre-anneal on the isothermal aging at 120°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloys quenched from 465°C.

120°C の時効では G.P. zone の成長とともに中間相 M' の析出が起るので時間の経過とともに比抵抗が低下する。この低下速度は Cr 0.1at%以上添加して上記の格子欠陥密度を増加することにより急速に増大するが、465°C の溶体化処理前に 550°C で予備焼鈍して欠陥密度を減少することによりその程度は少なくなる。同様な傾向が Fig. 8 に示す 250°C の等温時効でも明らかに認められる。すなわち、Cr 0.1at% 添加材は 250°C の時効で平衡相 M の析出が助長され比抵抗が著しく低下するが、550°C で予備焼鈍したものは優先析出の場としての格子欠陥密度が少くなり平衡相 M の析出が抑制されるので比抵抗の低下する速度が遅くなるものと考える。したがって、平衡相析出の少ない予備焼鈍材の方がその後30日間の自然時効により硬度値の回復するのは多くなっている。

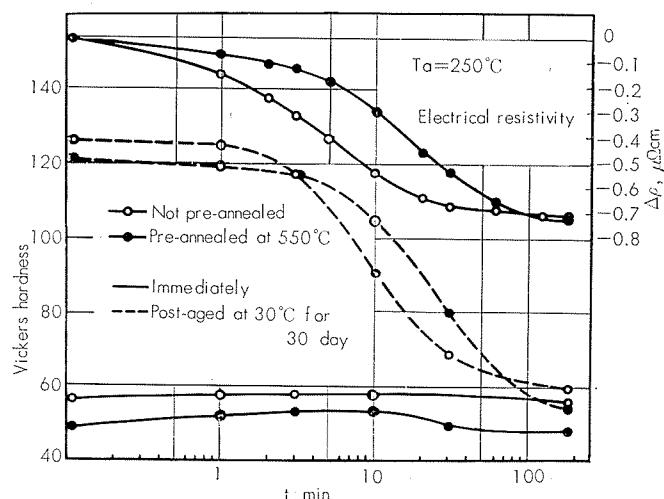


Fig. 8 Influence of the pre-anneal on the isothermal aging at 250°C for Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Cr alloy quenched from 465°C.

さて、上記格子欠陥への析出状況を直接観察するために、まず Photo. 1 に純 3 元合金およびこれに Cr 0.1at% あるいは Mn 0.3at% 添加した試料の焼入れまでの組織を示す。それによると純 3 元合金では結晶粒界と転位のみしか認められないか、Cr あるいは Mn 添加材には Al-Cr 系あるいは Al-Mn 系¹²⁾と考えられる大きさ 0.05~1μ の不溶性金属間化合物が多数認められる。Zr および Mo 添加材にも前報に示したごとく、より微細な不溶性金属間化合物が多く観察される。Photo. 2 および Photo. 3 に焼入後 200°C で 1hr の時効を行った試料の組織を示した。純 3 元合金では均一微細な析出物が分布する中にところどころ長さ 0.2μ 程度の粗い析出物が認められるが、Mn 添加材はむしろ析出物の密集した部分がごくわずかであり、全体に析出物の分布が不均一で、とくに亜粒界、転位および上記不溶性化合物上への優先析出が顕著である。転位および不溶性化合物上への優先析出をさらに拡大して Photo. 3(b) および Photo. 3(c) に示す。なお Photo. 4 には Zr 0.1at% 添加した試料の高温時効後の組織を示す。著しく微細な結晶粒

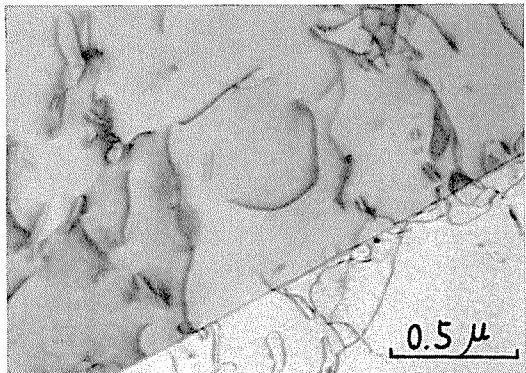


Photo. 1 (a) Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloy water-quenched from 465°C. Note the grain boundary and dislocations.

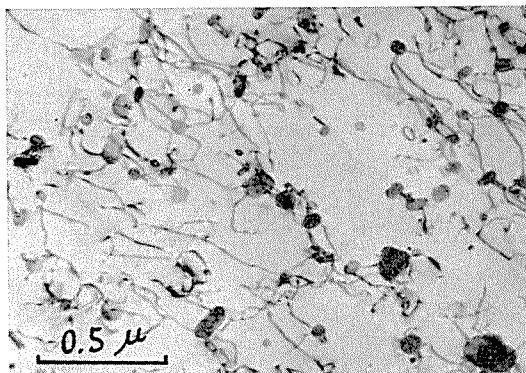


Photo. 1 (b) Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Cr alloy water-quenched from 465°C. Note the insoluble Cr-rich compounds surrounded with many dislocations.

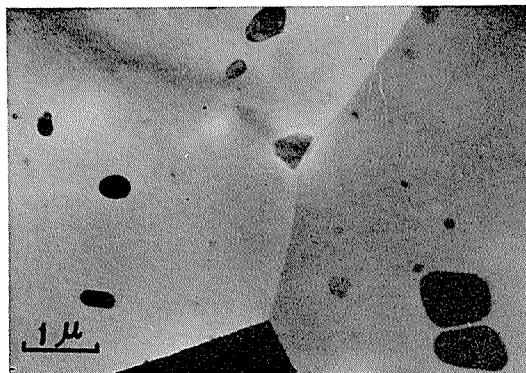


Photo. 1 (c) Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.3 at% Mn alloy water-quenched from 465°C. Note the insoluble Mn-rich compounds.

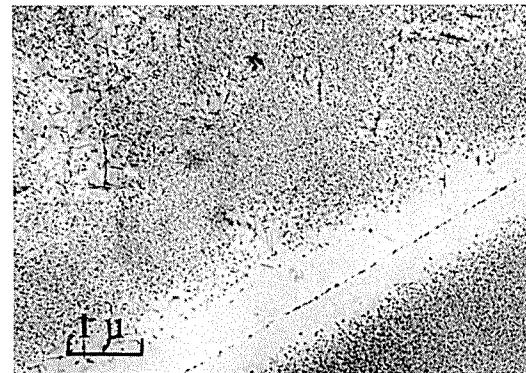


Photo. 2 Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloy water-quenched from 465°C and aged 1 hr at 200°C, showing a wide precipitate-free zone near a grain boundary and also around coarse precipitates.

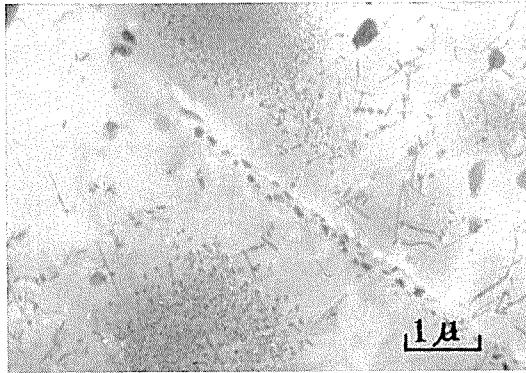


Photo. 3 (a) Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.3 at% Mn alloy water-quenched from 465°C and aged 1 hr at 200°C, showing various shapes and sizes of precipitates on a sub-boundary, dislocations and insoluble compounds.

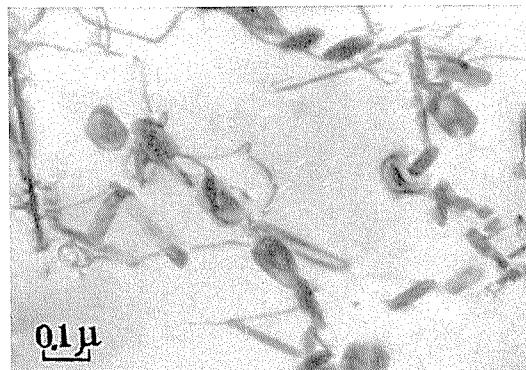


Photo. 3 (b) Same as Photo. 3 (a), but especially showing precipitates formed on dislocations.

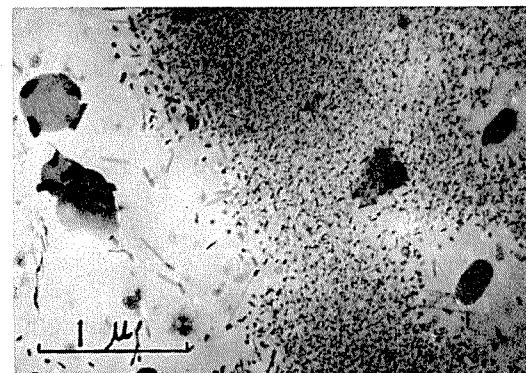


Photo. 3 (c) Same as Photo. 3 (a), but especially showing precipitates formed on insoluble compounds.



Photo. 4 Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Zr alloy water-quenched from 465°C and aged 1 hr at 200°C, showing fine grains and coarse precipitates.

と全面にまばらに分布した比較的粗い析出物が特徴的である。以上の結果から、Al-Zn-Mg 合金の高温時効硬化が Cr, Zr, V, Mo および Mn などの添加により抑制されるのは、主に凍結空孔の sinks として作用する粒界、亜粒界、転位および不溶性化合物などの格子欠陥の増大によるものであことが明らかにされた。多分、これら格子欠陥が空孔濃度を減少せしめることにより G.P.zone の成長および中間相 M' の容易な析出を抑制し、一方粗い析出物の優先核形成場としても作用するからであろう。もっともこれら高温時効硬化の抑制が、Fig. 4 で明らかにされたごとく、比較的低温で予備時効することにより少なくなる事実は、予備時効中にある一定の大きさにまで成長した G.P. zone がその後の高温時効で消失することなく成長をつづけそのまま残留するとともに中間相 M' の容易な析出核として作用することも可能なためと思われる。

なお、Ag 添加材は高温時効温度に関係なく予備時効の影響がほとんど認められないが、これは前報にも詳述したこととく、Ag 原子が Zn および Mg 原子とともに G.P.zone 形成に参加しそれを助長することにより、焼入直後すでにかなりの成長した G.P. zone が存在しているからであろう。Photo. 5 に Ag 0.1at% 添加した試料の高温時効後の組織を示す。純 3 元合金にくらべて全体に析出物が微細かつ均一化されており、粒界近傍の析出物のほとんどない部分 (Precipitate-free zone) もその巾が非常に狭くなっている。これは Ag 原子の急速な “clustering” 作用により、凍結空孔が粒界および転位などに消滅することが少なくなり、その後の均一な析出が容易になるからと思われる。その他、Cd (Photo. 6), Cu, Be および Li なども Al-Zn-Mg 合金の高温時効硬化を増大するが、これは添加元素が Zn および Mg 原子とともに G.P. zone 形成に参加し、その密度を増すとともに高温での析出物の異種核中心として作用し、中間相 M' を微細化するためと考える。

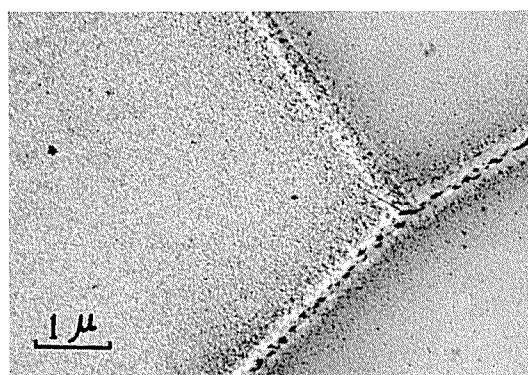


Photo. 5 Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Ag alloy water-quenched from 465°C and aged 1 hr at 200°C. Note uniformly dispersed fine precipitates and limited precipitate-free zones.

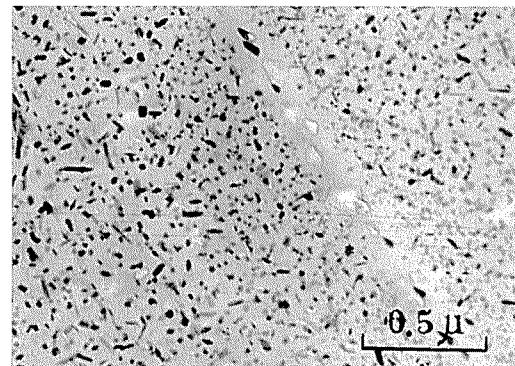


Photo. 6 Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Cd alloy water-quenched from 465°C and aged 5 hr at 200°C. Note uniformly dispersed fine precipitates and a limited precipitate-free zone.

最後に、Si, Ge および Sn (Photo. 7) が Al-Zn-Mg 合金の高温時効硬化を減少する理由としては、それら諸元素が Zn 原子とは相互作用を持たず Mg 原子とのみ安定な金属間化合物を形成するために、とくに Zn と Mg 原子からなる G.P. zone あるいは中間相 M' の密度の減少が考えられる。

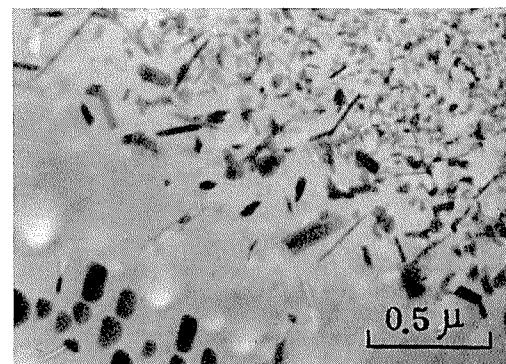


Photo. 7 Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Sn alloy water-quenched from 465°C and aged 5 hr at 200°C, showing a wide precipitate-free zone near a grain boundary and also coarse precipitates.

5. 結 言

Al-2.5at%Zn-2at%Mg 合金の析出現象におよぼす微量元素の影響を検討し、つぎのような結果を得た。

- (1) Al-Zn-Mg 合金の析出硬化は 0.03~0.05 at% 以上の Cr, V, Zr, Mo および 0.2at% 以上の Mn などの添加により著しく低下する。この影響は、添加元素により増大した転位、亜粒界、粒界および不溶性化合物などの格子欠陥が凍結空孔の濃度を減少する sinks として作用するとともに、また M'(MgZn₂) 相の容易な析出が空孔の欠乏のために抑制されるととき、粗い析出物の優先核形成場としても作用することからうよく説明される。
- (2) Si, Ge および Sn もまた、これら原子が Zn 原子とは相互作用を持たず Mg 原子とのみ金属間化合物を形成するので、添加量が増すとともに Al-Zn-Mg 合金の析出硬化を抑制する。

(3) 一方、0.03~0.05at%以上のAg, Cu, Be, Liおよび0.01at%以上のCd添加ならびに低温での予備時効はAl-Zn-Mg合金の析出硬化増大に顕著な効果を持つ。これは、析出物の異種核中心として作用することのできるG.P. zoneの数が増し、その結果高温時効で中間相M'が著しく微細化されることによるものと思われる。

文 献

- 1) A. Kelly and R. B. Nicholson : Progress in Metal Science, **10**(1963), 218
- 2) J. D. Embury and R. B. Nicholson : Acta Met., **13** (1965), 403
- 3) I. J. Polmear and P. Scott-Young : J. Inst. Metals, **87** (1958-59), 65
- 4) G. Thomas and J. Nutting : J. Inst. Metals, **88**(1959-60), 81
- 5) 五十嵐, 北原 : 住友金属, **2**(1937), 833
- 6) 河内 : 軽金属, No.31(1958), 22
- 7) 今井, 三島 : 日本金属学会誌, **14**(1950), 52
- 8) I. J. Polmear : J. Inst. Metals, **89**(1960-61), 193
- 9) 馬場 : 本誌, **8** (1967), 158
- 10) H. Nishimura and Y. Murakami : Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., **12**(1950), 47, **15**(1953), 9
- 11) L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein and D. W. Levinson : Trans AIME, **206**(1956), 1378
- 12) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, (1958); Hanemann und A. Schräder : *Ternäre Legierungen des Aluminiums*, (1952)

P

160

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

アルミニウムのハンダ付け継手の耐食性について

杉山禎彦
入江宏

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムのハンダ付け継手の耐食性について*

杉山禎彦** 入江 宏**

Corrosion Resistance of Soldered Joints in Aluminium

by Yoshihiko Sugiyama and Hiroshi Irie

This study has been carried out to make clear the commercially available solders as well as brazing fillers which are generally unknown in chemical composition, and to compare the corrosion resistance of the resultant soldered joints with that of the brazed ones. As the corrosion test, (1) immersion test boiling tap water up to 100 hours, (2) 5% salt spray test up to 500 hours, (3) immersion test in 3% salt solution up to 90 days, (4) immersion test in running tap water up to 90 days, and (5) outdoor exposure test up to 7 months have been adopted. The results obtained are as follows:

(1) The commercially available solders and brazing fillers were not original in chemical composition as far as the experiment was concerned.

(2) On corrosion resistance the brazed joints showed the best results, compared with the soldered joints among which the high-temperature solders had superior corrosion resistance to intermediate-and low-temperature ones, the latter of which had the worst results.

(3) There was little difference in corrosion resistance between high-temperature Zn-Al and Zn-Cu-Al solders. In the intermediate-temperature Cd-Zn system the solder containing 30% Zn was more corrosion resistant than the one containing 15% Zn. The difference of corrosion resistance between 65Sn-35Zn and 70Cd-30Zn solders was indistinct under the conditions of the test. Addition of small amount of Zn in the low-temperature Pb-Sn-Cd solder did not improve the corrosion resistance.

(4) The solder itself was attacked at a relatively slow rate in the joints made with the high-temperature solders in contrast to the extremely rapid interfacial attack between the base metal and solder in the joints made with the low-temperature solders. Joints made with the intermediate-temperature solders were subject to mainly interfacial attack, and with which the solder attack was observed simultaneously depending on the types of solders used.

(5) Since the brazed joints withstood well all the above tests, it was difficult to find out the difference of corrosion resistance between the brazing fillers used. It is necessary to evaluate corrosion resistance of brazed joints under the conditions of more severe environments.

(6) Since different types of tests might give different order of merits, it was difficult to point out which type of tests was the most effective with result of the actual performance in service. The immersion test in boiling water should be the most stringent followed by the salt spray test and immersion test in 3% salt solution.

1. はじめに

アルミニウムのハンダ付けにおいては、とくに熟練を必要としないが、ハンダによる良好な濡れを得るために、強固な酸化皮膜を除去しなければならない点が一般のハンダ付けと異なっている。また他の金属に対して一般に使用されるハンダやフラックスがアルミニウムに対しては効果的でないこともあって、従来アルミニウムはハンダ付けされがたい材料と考えられていた。しかし最近ではアルミニウムの需要の増大に伴って信頼すべきハンダ付け技術の確

立が望まれている。

ところがハンダ付け技術は古くからの経験的なデータに基づくところが多く、ハンダやフラックスなども特許で保護されたり、あるいは成分を伏せて商品名で取扱われ、その種類がきわめて多いわりには技術的データが不足しているように思われる。したがって実際作業に際して適切なハンダを選定するのは容易でない。

ハンダの選定に際しては、作業性ももちろん重要であるが、ハンダそのものが Al 基の合金でないために、継手の強度や耐食性に関するデータが必要である。そこで著者は先に試作した代表的なハンダによる継手の諸性質を調

* 軽金属学会、第32回春季大会(1967)にて発表

** 研究部

べ、継手の強度や耐食性は高融点ハンダがもっともすぐれ、中間融点、低融点ハンダの順に劣ることを確認した¹⁾。さらに本実験では各種の市販ハンダによる継手の耐食性をロウ付け継手と比較して調査した。

2. 実験方法

2・1 ハンダおよびロウ付け材料

母材にはハンダ付け性のよいとされている1100-H材(板厚2 mm, 引張強さ: 13.4 kg/mm²)を用いた。ハンダには市販ハンダ11種類(4社)とさらに比較のためにロウ材7種類(5社)を入手し、これらの定性分析後、定量分析を行なってまずハンダおよびロウ材の化学成分を明らかにした。フラックスにはそれぞれメーカーのすすめる専用フラックスを用いた。そして参考のためにハンダあるいはロウ材をそれぞれ専用フラックスと組合せて広がり面積を求めた。ハンダの広がり試験ではハンダ0.1gとフラックス0.2gを、ロウ材の広がり試験ではロウ材0.05gとフラックス0.1gをあらかじめ化学洗浄した供試板上にそれぞれおいて、ハンダは液相より約40°C高い温度にて一方ロウは600°Cの均一温度で2 min間加熱し、それぞれの広がり面積を cm²/gで表わした。

また従来よりハンダ継手の耐食性はハンダの自然電極電位で説明されることが多いので、各ハンダあるいはロウ材の電極電位を測定した。測定に際しては試料を1N NaCl+0.3% H₂O₂水溶液に浸漬し、飽和カロメル電極を基準にして、浸漬直後、1, 2, 3, 5および24 hr後にそれぞれ測定したが、電位は2 hrで十分安定したのでこの値を比較に用いた。電位計には東亜電波製RM-1型真空管電位計(入力インピーダンス10¹⁰Ω)を用いた。ただしこの場合測定時のショック電流は10⁻⁹A以下である。

2・2 試験片の寸法

腐食試験片の寸法はFig.1に示す短ざく形の引張せん断試験片をハンダあるいはロウ付けによって作製した。そして後に述べる各腐食環境にさらした後の強度低下によって継手の耐食性を評価した。もちろん接合前には母材を十分化学的に洗浄した。

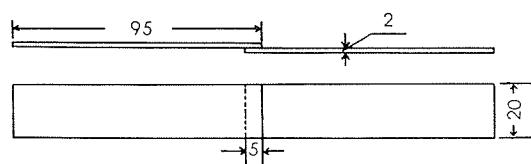


Fig. 1 Dimension of test piece.

2・3 接合

ハンダ付けおよびロウ付けのいずれも、試験片を治具で固定し、都市ガス-空気炎で行なった。この場合塩化物を含むフラックスを併用するハンダやロウ材に対しては通常の技法で接合したが、有機系フラックスを併用するハンダでは、通常の技法によると、ハンダが継手間隙に流れないので、あらかじめ各供試片の接合部側にフラックスを用い

てハンダを被覆した後にそれぞれ重ね合わせ、さらにフラックスを用いて接合した。またフラックスなしで接合できるというハンダでは、rub-solderingにより試験片を作成した。したがってこの場合には溶融ハンダは継手間隙に流れでおらず、接合面積は他の技法による継手より小さい。

接合を終えた試験片は十分に洗浄し、とくに塩化物を含むフラックスを使用した試験片に対しては、硝酸銀溶液によりフラックス残渣のないことを確認した。

2・4 腐食試験

ハンダあるいはロウ付け継手に対してとくに規定された腐食試験法がないので、これまでの報告^{2)~5)}などを参考にしてつぎの5種類の腐食試験を行なった。

- (1) 沸騰水中に浸漬(100hrまで)
- (2) 5% 塩水噴霧試験(500hrまで)
- (3) 3% 食塩水溶液中に浸漬(90日まで)
- (4) 流水(水道水)中に浸漬(90日まで)
- (5) 屋外暴露(7ヶ月間)

これらの試験法の中、(1)の方法はALCAN社ですすめている方法である。それによると、沸騰水中に数hr浸漬しただけで破損するような継手は不満足であり、この試験に合格した継手は受入れ前に6ヶ月間の屋外暴露試験を行なうべきであるといわれる。

3. 試験結果

3・1 ハンダの種類

調査したハンダの化学成分、広がり面積および電極電位をそれぞれTable 1に示す。なお表中の作業温度範囲はメーカーの指示するものである。

No. 1 ハンダはZn-Al系の共晶組成(5%Al, 382°C)に近いもので、高融点ハンダの代表的なものである。メーカーはnone-flux型として扱っているが、この種のハンダはZnCl₂を主成分とするフラックスともよく使われている⁶⁾。この系のハンダの耐食性については著者らもすでに調査して、耐食性および機械的性質がともにすぐれていることを確認した¹⁾。

No. 2, 4および5ハンダは上述のNo. 1ハンダにさらに3~5%程度のCuが添加されたZn-Al-Cu系の高融点ハンダであり、AlやCuを添加して耐食性を損なわずにハンダ付け性を改善する効果を狙ったものと思われる⁷⁾。No. 3ハンダはZn-Al-Cu系ハンダにさらに少量のCdが添加されたハンダであるが、ZnにCdを添加すると耐食性が低下することが明らかにされているので⁷⁾、この系のハンダに対しては高融点ハンダほど良好な耐食性は期待できないと思われる。

No. 1~5ハンダはいづれもZn基合金であるため電極電位はいづれもAlよりless noble側にある。

No. 6~9ハンダは中間融点ハンダである。No. 6ハンダはZn-Snの共晶組成(9% Zn, 199°C)より多量のZn

を含んだもので、Zn-Sn 系ハンダの中では、電食が起りがたいといわれ、比較的広く用いられているハンダである⁶⁾。No. 7 および No. 8 ハンダはいずれも Cd-Zn ハンダで、No. 7 ハンダは共晶組成(17.4% Zn, 266°C)より Zn を多く含み、No. 8 ハンダはほぼ共晶組成に近いものである。電極電位については、No. 6 ハンダは Al に対して less noble 側にあるが、No. 7 および 8 ハンダは Al に比較的近い値を示している。No. 9 ハンダは Sn-Zn 系に 1~2 % 程度の Al が添加されたものである。この程度の Al の添加は耐食性を改善し、液相温度を上げるとされているが⁶⁾、メーカーの示す溶融温度は比較的低い。

No. 10 ハンダは Pb-Sn-Cd 系のハンダで、No. 11 ハンダはこの系に少量の Zn, Sb および Ag が添加されている。いずれも低融点ハンダで、電極電位は Al に対して noble 側にあるが、Pb あるいは Sn 基合金であるので、良好な耐食性を期待できない。

広がり面積はハンダの成分のみでは決められないが、それぞれ専用フランクスを併用して測定した結果によれば、同系統の成分のハンダでも、メーカーにより広がり面積が異なっている。

有機系のフランクスを併用する中間融点ないしは低融点ハンダは広がり面積が比較的広いわりには、継手間隙への

ハンダの流れが悪いようである。

3・2 ロウ材

調査したロウ材の化学成分、広がり面積および電極電位をそれぞれ Table 2 に示す。ロウ材では Al-11~13% Si の ASTM, BAISi-4 あるいは JIS, BA1-4 に相当するロウ材がもっとも多く、No. 12, 13, 14 および 16 ロウがこれに属する。

No. 15 ロウは Al-Mg 系合金で、ロウ材としては従来使用されていなかったものであるが、溶接ワイヤとして広く使われている 5356 合金にほぼ相当する。ただ Zn 量が 5356 合金の規定量の 0.10% 以下よりごくわずかに多いが、Zn が故意に添加されたと思われるほどの量ではない。なおこの種のロウ材は最近になって、陽極酸化処理後に色調の変化しないロウ材として米国特許になっている¹⁰⁾。

No. 17 および 18 ロウは Al-Si-Zn 系のロウ材で、ASTM および JIS 規格のいずれにも規定されていない。

電極電位はロウ材が Al 基の合金であるために、ハンダにおけるほど Al のそれと著しい差異はない。まず Al-Si ロウについては、この系の合金の電極電位は一般に Al よりごくわずかに noble とされているが¹¹⁾、今回の測定によれば Al よりわずかに noble あるいはほぼ同等であつ

Table 1 Chemical compositions of solders.

Solder, No.	Chemical composition, %								Operating temperature, °C	Type of flux	Electrode* potential (vs. S.C.E.), V	Area of spread, cm ² /gr	Maker
	Zn	Al	Cu	Cd	Sn	Pb	Ag	Sb					
1	Rem.	4.08	0.002	<0.01	0.02	0.003	—	—	350~400	None	-0.97	—	A
2	Rem.	3.96	4.86	<0.01	0.00	0.01	—	—	330~380	Reaction	-0.91	27.6	B
3	Rem.	2.69	3.02	2.30	0.00	0.009	—	—	330~357	Reaction	-0.93	18.6	C
4	Rem.	3.70	3.33	<0.01	0.00	0.006	—	—	357	Reaction	-0.91	17.0	C
5	Rem.	4.08	3.40	0.00	—	—	—	—	360~380	None	-0.91	—	D
6	35.88	0.00	0.02	0.00	Rem.	—	0.00	—	230~340	Reaction	-0.82	40.2	D
7	30.50	0.00	<0.001	Rem.	0.02	0.01	<0.002	—	265~300	Chemical	-0.76	4.1	A
8	15.14	0.00	—	Rem.	0.00	0.009	0.00	<0.01	260~285	Chemical	-0.60	7.25	D
9	36.35	1.38	0.002	0.03	Rem.	0.006	0.004	<0.01	200~250	None	-0.96	—	A
10	0.07	—	0.15	2.95	30.27	Rem.	—	0.00	200~240	Chemical	-0.41	24.8	B
11	1.48	—	<0.01	7.22	43.76	Rem.	0.50	0.90	185~240	Chemical	-0.40	23.4	A

*Electrode potentials were measured in 1N NaCl-0.3% H₂O₂ solution.

Table 2 Chemical compositions of brazing fillers.

Brazing filler, No.	Chemical compositions, %									Melting range, °C	Electrode* potential (vs.S.C.E.), V	Area of spread, cm ² /gr	Maker
	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	Cr	Ti	Al				
12	11.39	0.1	0.23	0.18	—	—	—	—	Rem.	575~580	-0.75	40.8	A
13	10.43	0.08	0.31	0.18	—	—	—	—	Rem.	575~580	-0.77	48.9	B
14	11.82	0.05	0.36	0.05	—	—	—	—	Rem.	575~580	-0.75	40.2	C
15	0.06	0.05	0.17	0.17	5.06	0.11	0.09	—	Rem.	575~585	-0.80	21.6	C
16	11.63	0.00	0.26	0.07	<0.05	—	—	—	Rem.	575~580	-0.76	41.3	D
17	5.37	0.02	0.18	4.50	0.00	0.00	0.00	—	Rem.	575~620	-0.98	31.5	E
18	5.14	0.00	0.20	3.04	—	—	—	—	Rem.	575~620	-0.98	30.1	E

*Electrode potentials were measured in 1N NaCl-0.3% H₂O₂ solution.

Electrode potential of 99.7Al : -0.78 V.

た。Al-Mg ロウの電極電位は Al あるいは Al-Si ロウより less noble である。Al-Si-Zn ロウは今回調査したロウ材の中ではもっとも less noble 側にある。

広がり面積については、同一系統のロウ材でもメーカーによって若干異なるのは、フラックス組成の差異によるものであろう。作業性は広がり面積と比較的よく対応し、Al-Si ロウがもっともすぐれ、Al-Si-Zn ロウと Al-Mg ロウは Al-Si ロウよりやや劣るようである。

3・3 腐食試験結果

腐食試験は Table 1 および 2 に示した大部分のハンダおよびロウ材による継手について行なったが、調査したハンダおよびロウ材の中には成分的に同系統のものが含まれており、また各継手についてそれぞれ図示するとはん難になるので、ここでは代表的なもののみについて記すことにする。

3・3・1 腐食試験前の継手強度

継手の破断荷重を破断位置とともに Table 3 に示す。No.16 ロウおよび高融点ハンダ No.2 による継手において、破断が母材で生じているのにもかかわらず、破断荷重が比較的低いのは、接合時の熱影響により母材の軟化が著しかったためである。同じ高融点ハンダ No.1 による継手強度が低いのは、先述したように、このハンダではフラックスを用いないで rub-soldering により継手を作製したために、継手間隙にハンダが流れず、したがって接合面積が小さいからである。

Table 3 Results of tensile shear tests for lap joints as soldered or brazed.

Soldering or brazing filler	Average breaking load, kg	Position of fracture	Type of flux
No.1 (Zn-Al)	240	Through joint	None
2 (Zn-Cu-Al)	324	Through parent metal	Reaction
6 (Sn-Zn)	377	Through parent metal	Reaction
7 (Cd-Zn)	357	Through parent metal	Chemical
8 (Cd-Zn)	368	Through joint	Chemical
10 (Pb-Sn-Cd)	295	Through joint	Chemical
15 (Al-Mg)	324	Through parent metal	Reaction
16 (Al-Si)	355	Through parent metal	Reaction
17 (Al-Si-Zn)	337	Through parent metal	Reaction

中間融点ハンダによる継手では、No.6 および 7 ハンダによる継手は母材で破断し、破断荷重も上述のロウおよび高融点ハンダによる継手の強度よりやや高い。これはやはり接合時の熱影響による母材の軟化の程度によって説明できる。しかし同じ中間融点ハンダでも Cd 量の多い (Zn 量の少ない) No.8 ハンダによる継手は、破断荷重はかなり高いが、破断は接合部で生じている。その理由として、熱影響が比較的少なくて母材の強度低下が少ないのに加えて、ハンダそのものの強度が不足していると考えられる。この場合には、もし母材が軟質材であるかあるいはさらに

接合面積が大きければ、破断位置は母材側に移行するだろう。

低融点ハンダ No.10 による継手の強度は No.1 ハンダ以外の他のいずれの継手より低く、この種のハンダの強度が低いことを示している。

3・3・2 沸騰水中に浸漬

各継手を沸騰水中に浸漬した場合の浸漬時間と継手強度との関係を Fig. 2 に示す。

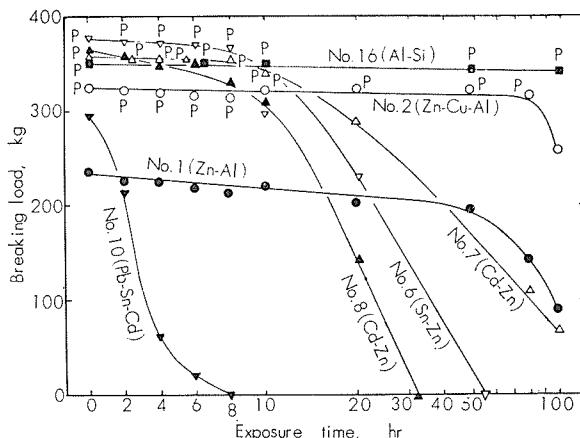


Fig. 2 Results of tensile tests on soldered and brazed joints dipped in boiling water.
P : Fractured in parent metal.

ロウ付け継手では図示した No.16 ロウを含め、No.15 および 17 ロウのいずれによる継手も 100hr の浸漬により、接合のままの継手強度と比較して、No.16 ロウでは 8kg、No.15 ロウでは 10kg、No.17 ロウでは 4kg それぞれ破断荷重が低下したが、破断位置はいずれも母材であった。

高融点ハンダ No.2 による継手は 80hr の浸漬までは強度はほとんど低下せず、母材で破断しているが、100hr の浸漬後では接合部で破断し、強度も低下している。同じ高融点ハンダ No.1 による継手は全般に強度が低いのは前述のように接合面積が小さいからであるが、継手の強度は浸漬時間の増加とともに急激に低下せず、徐々に低くなっている。この種のハンダ継手は、後述するように腐食環境下ではハンダが優先的に侵されるから、接合面積の小さな継手ではその影響が比較的大きく現われるだろう。

中間融点ハンダを用いた継手については、No.6 および No.7 ハンダによる継手は、浸漬時間が 10hr までは強度がほとんど低下しないが、その後急激に低下している。No.8 ハンダによる継手は浸漬 10hr までは徐々に強度が低下し、その後急激に低くなっている。

低融点ハンダの No.10 による継手は強度低下がとくに著しく、浸漬 8hr 後に継手が剥離した。

3・3・3 塩水噴霧試験

各継手について塩水噴霧試験を行なった結果を Fig. 3 に示す。

ロウ付け継手については Fig. 3 には No.16 ロウのみしか図示していないが、No.15 および 17 ロウのいずれによる継

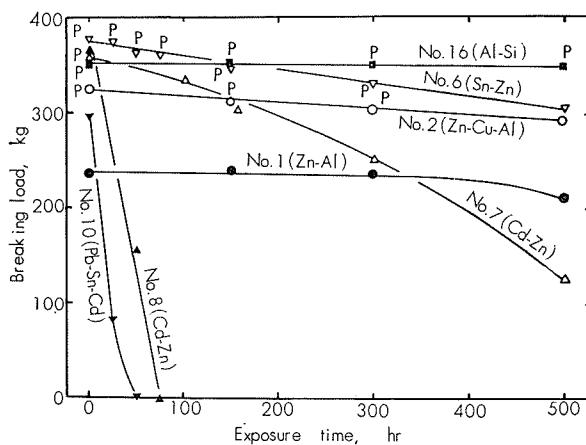


Fig. 3 Results of tensile tests on soldered and brazed joints exposed to salt water spray (5% NaCl).
P : Fractured in parent metal.

手も 500hrまでの試験ではほとんど強度低下は認められず、いずれも母材で破断した。

高融点ハンダによる継手の腐食挙動はロウ付け継手と比較的よく似ている。すなわち No. 2 ハンダによる継手では、試験時間とともにごくわずかつつではあるが強度が低下しているが、300hrまでは母材で破断している。また No. 1 ハンダによる継手は300hrまではほとんど強度の変化は認められないが、500hr後にはわずかに強度が低下している。

中間融点ハンダでは、No. 6 ハンダによる継手の強度低下が比較的少なく、上記の高融点ハンダとほぼ同様の挙動を示している点が注目される。Cd-Zn系のNo. 7 および 8 ハンダでは、Cd を多く含む No. 8 ハンダによる継手の強度低下がとくに著しく、100hrまでの試験に耐えていない。No. 7 ハンダによる継手は No. 6 ハンダよりは強度低下の割合は激しくないが、高融点ハンダに比較すればかなり著しい。

低融点の No. 10 ハンダによる継手はもっとも強度低下が急峻である。

3・3・4 3%食塩水溶液中に浸漬

各継手を 3% 食塩水溶液中に浸漬した場合の浸漬日数と継手強度の関係を Fig. 4 に示す。

ロウ付け継手は浸漬日数とともに若干強度が低下したが 90 日間の試験日数内ではいずれも母材で破断した。90 日間浸漬後の破断荷重は腐食前と比べると、No. 15 ロウで 6 kg, No. 16 ロウで 14 kg, No. 17 ロウで 30 kg ほどそれぞれ低い。

高融点ハンダでは、No. 2 ハンダによる継手強度は浸漬日数が増えるとともに、徐々に低下したが、90 日間浸漬後でも母材で破断した。No. 1 ハンダによる継手は接合面積が小さいので、相対的な強度は低いが、No. 2 ハンダによる継手とほぼ同様の傾向を示した。

中間融点ハンダによる継手はいずれも高融点ハンダによる継手に比べて強度低下の割合がかなり著しい。Cd-Zn 系ハンダでは No. 7 ハンダより Cd の多い No. 8 ハンダによ

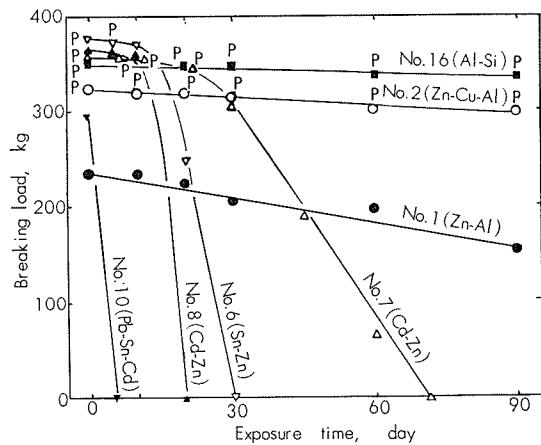


Fig. 4 Results of tensile tests on soldered and brazed joints dipped in 3% NaCl solution.
P : Fractured in parent metal.

る継手の強度低下が著しい。いっぽう Sn-Zn 系の No. 6 ハンダによる継手は、前述の塩水噴霧試験の結果では、中間融点ハンダの中ではもっとも耐食性がよかったが、本試験では No. 7 ハンダによる継手よりも強度低下が激しい。

低融点の No. 10 ハンダによる継手は強度低下がもっとも著しく、浸漬後わずか 5 日間で継手が剥離した。

3・3・5 流水中に浸漬

各継手を流水中に浸漬した場合の浸漬日数と継手強度の関係を Fig. 5 に示す。

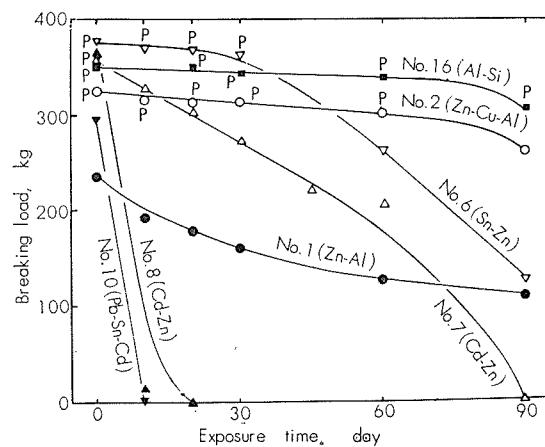


Fig. 5 Results of tensile tests on soldered and brazed joints dipped in running tap water.
P : Fractured in parent metal.

本試験においても、ロウ付け継手は 90 日間までの浸漬日数ではすべて母材で破断したが、強度低下は他の腐食試験方法に比べて若干大きい。これをロウ付けのままの試験片の破断荷重と比較すると、90 日間浸漬後では、No. 15, No. 16 および No. 17 ロウのそれぞれの継手で、それぞれ 7 kg, 41 kg および 19 kg 低下した。

高融点ハンダについては、No. 2 ハンダによる継手は 60 日間の浸漬まで母材で破断したが、90 日間浸漬後では接合部で破断した。しかし強度低下はロウ付け継手に似て少ない。また No. 1 ハンダによる継手の強度低下も比較的ゆる

やかである。

中間融点ハンダでは、Sn-Zn系のNo.6ハンダによる継手が比較的よく、浸漬後30日間経ても母材で破断した。Cd-Zn系のハンダでCd量の少ないNo.7ハンダによる継手では、No.6ハンダによる継手と類似した傾向がみられるが、浸漬10日後でも接合部で破断している。Cd量の多いNo.8ハンダによる継手は、No.7ハンダに比べて強度低下がかなり著しく、むしろ低融点ハンダの挙動に似ている。

低融点のNo.10ハンダによる継手の強度低下は非常に激しい。

3・3・6 屋外暴露試験

各継手を屋外に7ヶ月間暴露した場合の暴露期間と継手の破断荷重との関係をFig. 6に示す。

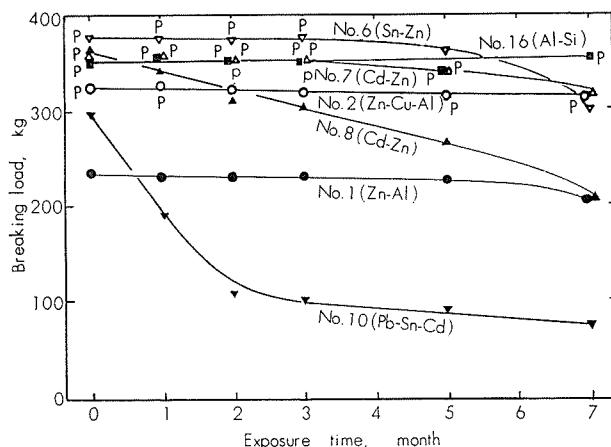


Fig. 6 Results of tensile tests on soldered and brazed joints exposed to outdoor atmosphere.
P : Fractured in parent metal.

屋外暴露試験では、腐食の進行が緩慢であるために、各ハンダによる継手の腐食挙動の差異は他の試験法におけるほど明らかではない。

ロウ付け継手は7ヶ月間の試験でまったく強度が低下しておらず、他のNo.15および17ロウによる継手も同様に強度低下は認められなかった。

高融点ハンダでは、No.2ハンダによる継手はロウ付け継手と同様に強度低下ではなく、いずれも母材で破断した。またNo.1ハンダによる継手の強度低下もごくわずかであった。

中間融点ハンダでは、No.6ハンダによる継手は3ヶ月の暴露までは母材で破断しているが、No.7ハンダによる継手は5ヶ月の暴露まで母材で破断しており、ややNo.7ハンダのほうがすぐれているようである。Cd量の多いNo.8ハンダによる継手はNo.7ハンダに比較して強度低下がやや著しい。

低融点のNo.10ハンダによる継手の強度低下は他のハンダに比較してとくに著しい。

なお、以上の実験結果には記していないが、中間融点ハンダNo.6に少量のZnの添加されたNo.9ハンダによる継手はいずれの腐食試験においてもNo.6ハンダによる継手に比べて強度低下が大きく、むしろ低融点ハンダによる継手と似た傾向を示した。No.9ハンダではフラックスを用いずrub-solderingで試験片を作製したため接合面積が小さく、またハンダそのものも高融点ハンダと比べて耐食性が劣るので強度低下が比較的大きかったものと思われる。したがって本実験の結果のみではSn-Zn系へのAlの添加の効果は耐食性に関しては認められなかった。

また、低融点のNo.10ハンダと同系統の合金に少量のZn、SbおよびAgが添加されているNo.11ハンダによる継手は、いずれの試験においてもNo.10ハンダによる継手とほとんど同じ強度低下を示し、これらの添加元素の効果は認められなかった。

3・3・7 ハンダ継手の顕微鏡組織

高融点ハンダNo.2による継手の腐食前後の顕微鏡組織およびNo.1ハンダによる継手の腐食後の顕微鏡組織をそれぞれPhoto. 1に示す。No.2ハンダによる継手について沸騰水中に50hr浸漬した後の組織をみるとPhoto. 1(B)ではハンダそのものが層状に腐食している。また同じ条件でも(C)にみられるように、ハンダと母材の境界にも腐食がごくわずか進行している。しかしこの程度の腐食が継手の機械的性質に影響を及ぼしていないのは前述のとおりである。従来よりZn基ハンダによる継手ではハンダそのものが侵されることがわかっており^{1),3),7)}、今回の実験でもこれを確認したが、No.2ハンダによる継手に一部界面腐食が認められたのは注目される。ハンダそのものが層状腐食を示し、また同時に界面腐食が生じたのはCuの影響によるものかどうかは今回の実験のみでは明らかでない。なお写真には示していないが、他の腐食試験においても、高融点ハンダによる継手はハンダそのものに腐食が認められた。

中間融点のNo.6ハンダによる腐食試験前後の継手の顕微鏡組織をPhoto. 2に示す。500hrの塩水噴霧試験後の継手ではPhoto. 2(B)のごとくハンダそのものが腐食し、90日間流水中に浸漬した継手では、Photo. 2(C)に示したようにハンダとともにハンダと母材の境界にも腐食が進行している。いっぽうCd-Zn系のハンダでは、Cdの多いNo.8ハンダによる継手ではPhoto. 3(D)に示したように、沸騰水中に6hr浸漬したのみでハンダと母材の境界に腐食が認められる。No.8よりCdの少ないNo.7ハンダによる継手では、Photo. 3(A)のように沸騰水中に100hr浸漬した継手にはかなり激しい界面腐食がみられる。また3%食塩水中および流水中にともに70日間浸漬した継手では、Photo. 3(B)および(C)に示したように、界面腐食とともにハンダそのものの腐食も認められる。

低融点ハンダによる継手では、屋外暴露試験における他はいずれも短時間で激しい界面腐食が認められた。

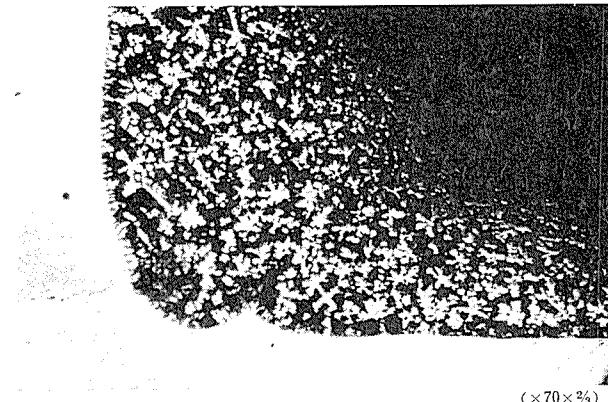
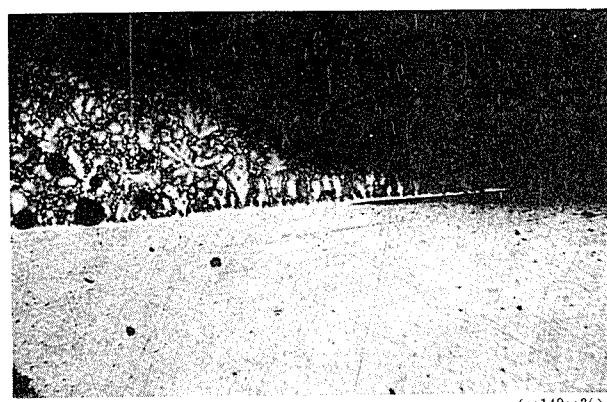
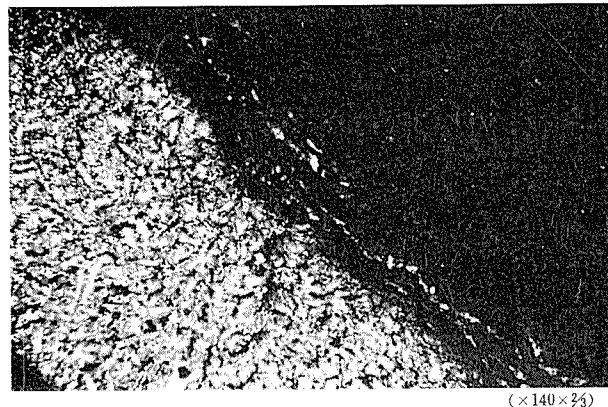
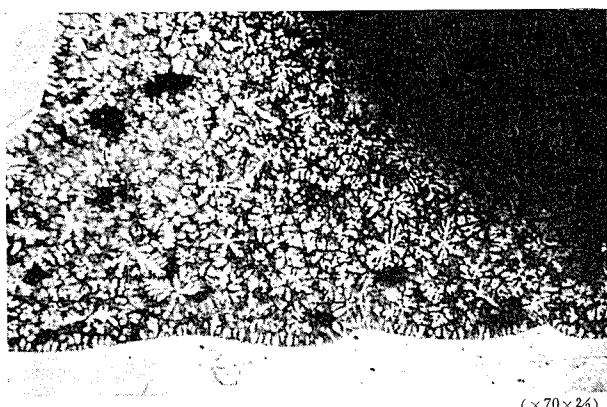


Photo. 1 Microstructures of the joints soldered with high temperature solders.

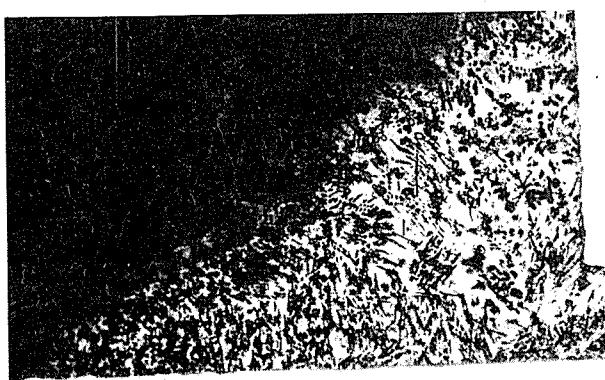
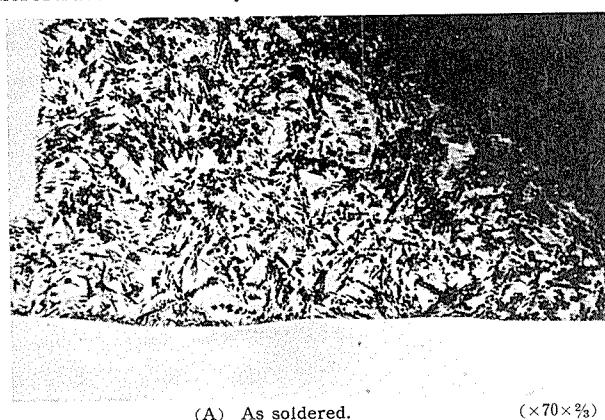


Photo. 2 Microstructures of the joints soldered with intermediate temperature solder (No. 6, Sn-Zn).

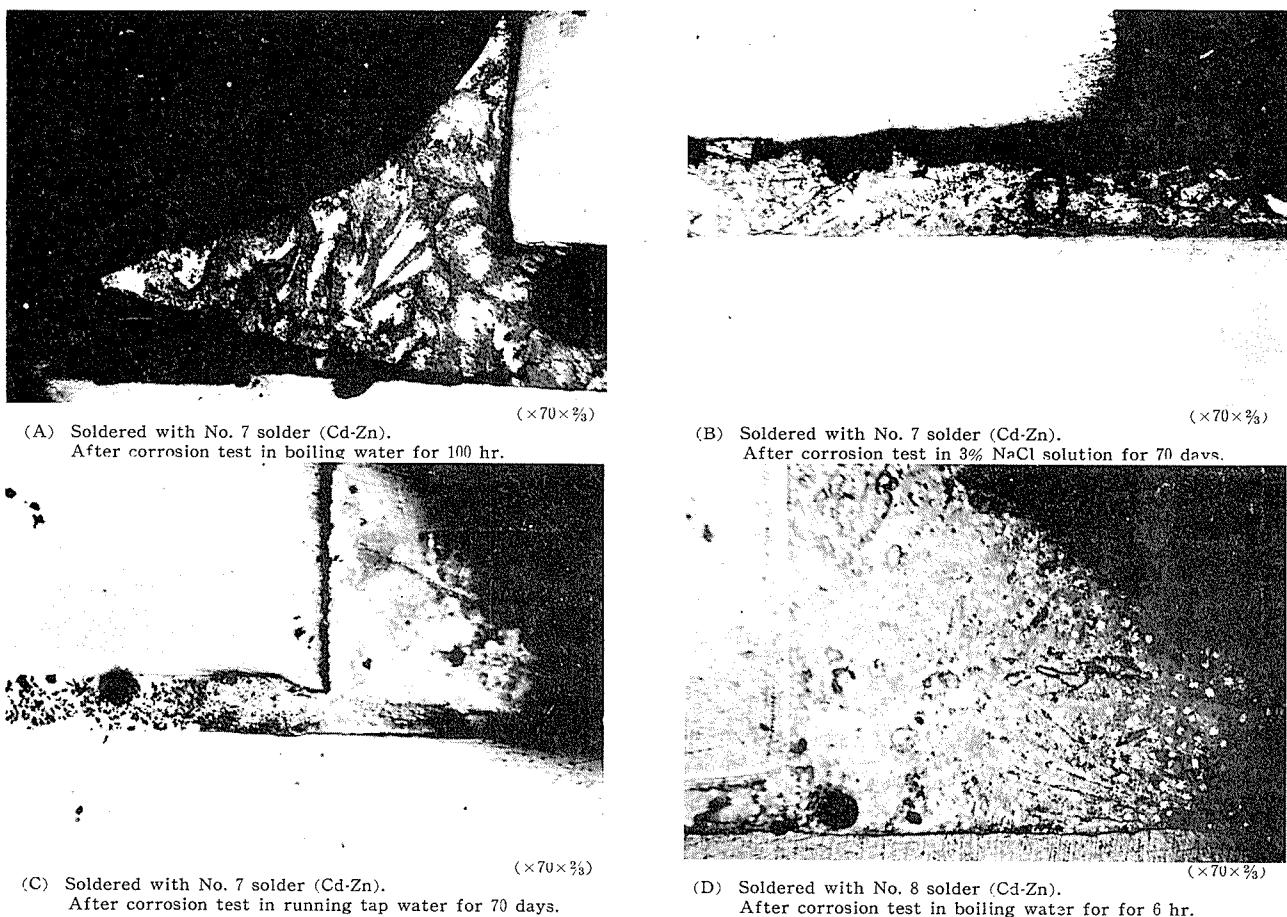


Photo. 3 Microstructures of the joints soldered with intermediate temperature solders.

4. 結果に対する検討

以上の実験からハンダ付け継手では試験方法によっては結果に若干の差はあるが、総じて高融点、中間融点および低融点ハンダによる継手の順に耐食性が低下すること、またロウ付け継手はハンダ付け継手に比べて著しく耐食性がすぐれていることがわかった。これらの結果はここで初めて明らかにされたことではなく、実験前からある程度予想されたことではあるが、本実験の意義はハンダあるいはロウ材として非常に多種類の材料が市販されているわりに、合金の系統としては種類も少なくとくに特長のあるものではないこと、また従来よりあまりデータのなかった各種の試験法による耐食性の相関が明らかになったことにあると思う。

以下得られた結果について若干検討を加える。

4.1 試験方法について

継手の性質は作業者の熟練の程度によっても影響され、また同じ継手でも試験方法によっては異なる腐食挙動を示すことがあるので、耐食性について合理的な評価を与えるためには、多数の試験片を用いた幾つかの試験方法について検討しなければならない。本実験の結果では、前述のように、No. 6 ハンダ(Sn-Zn) および 7 ハンダ(Cd-Zn) の間に試験方法によっては異なる傾向が認められたが、それ

以外のハンダおよびロウ材については各試験方法ともほぼ同様な傾向が得られた。Sn-Zn 系および Cd-Zn 系の差異が何に起因するかはさらに今後の検討を必要とするが、本実験の範囲内で促進試験法を選ぶならば、屋外暴露試験と対比して、時間的に結果が速やかに得られること、また腐食傾向も比較的よく類似していることから、沸騰水中への浸漬がもっともよく、ついで塩水噴霧、3% 食塩水中への浸漬試験の順であろう。ただロウ付け継手については各ロウ材間に明らかな差異が認められなかつたので、さらに試験時間を延長させるかあるいはより厳しい環境下での試験が必要である。

4.2 腐食の機構について

アルミニウム(合金)のハンダおよびロウ付け継手の腐食挙動については一般に電気化学的に説明されている。まずロウ付け継手では、ロウ材そのものが Al 基合金であるため、アルミニウムと異種の金属あるいは合金がハンダとして使われる継手に比べて当然耐食性や機械的性質がすぐれていることが予想される。ロウ材には先に Table. 2 に示したように主として Al-Si 合金が使われるが、鋳物状態で測定された Al-Si 合金の電極電位は Al 材よりわずかに noble であるから (1NNaCl + 0.3% H₂O₂) 溶液中で 0.1N 甘汞電極を基準とすると 1100 材は -0.83V, ALCOA 13,

43錫物は $-0.82\text{ V}^{(1)}$), 腐食環境下では母材のほうがロウ付け部より先に侵され, しかも母材の広い範囲にわたるため電食作用はごく微弱である。使用したロウ材の電極電位はTable 2に示したように, 同一系統の合金でも測定結果に若干の差異はあるが, Alに対する電位差はAl-Si系ロウについてはきわめて少ない。しかしAl-Mg系のNo.15ロウはAlに対してやや less noble 側にあり, Al-Si-Zn系のNo.17および18ロウはNo.15ロウよりさらに less noble 側にあるので, とくに後者では継手が侵される懸念がある。しかし一般に屋外でガルバニック作用の起りうる最大の電位差は0.25V程度といわれるから³⁾, 厳しい環境下でない限り, 腐食はほとんど問題にならないと思われる。今回試験した範囲内ではロウ材間に著しい差異が認められなかつたのは前述のとおりである。

ハンダ付け継手の耐食性についても, 電気化学的に説明される。しかしこの場合には, (1) No.10ハンダのように電極電位がAlより nobleなハンダを用うれば, 母材が接合部を保護して優先的に侵されるよう推定されるが, 実際には母材とハンダの境界に腐食が進行する。(2)母材と電極電位の近接したNo.7ハンダを用いた継手は母材よりさらに less noble なNo.2ハンダを用いた継手より耐食性が劣ることなどが説明されなければならない。これに対して一般的にはつきのように考えられている²⁾。すなわちSn, Cd, Bi, PbおよびZnなどのいずれかの金属を含んでいるハンダとAl母材との間に形成される界面層の電極電位はAlより less noble で, かつZnを除いてどの金属よりも less noble である。したがって低融点ハンダによる継手では, 界面が優先的に腐食される。いっぽうZn基ハンダによる継手では, 界面層の電極電位はAlよりは less noble であるが, Znよりは noble である。また低融点ハンダによる継手の界面層がせまいのに対してZn基ハンダによる継手では比較的広い面積のZnハンダそのものが侵されるので, 継手が破断するまでには長時間を要する。この考え方によれば, ハンダ付け継手の腐食挙動をきわめて合理的に説明できるが, これを裏付けるためには, 接合部の組織とともに界面層の存在の確認,さらには界面層の電極電位についてもさらに検討されなければならない。なぜならばハンダに用いられるPb, Sn, CdおよびZnなどの金属の中で, Zn以外はAlとの間に固溶限はないかあるいはあってもごく小さく, また中間相も形成されない。したがってこの種のハンダ継手ではAlとこれらの金属の間に状態図上からは transition zone は形成されないはずである。しかもPbおよびSnはいずれもAlよりは電極電位が noble 側にあるからである。

低融点ハンダによる継手の界面腐食についてつきのようにも考えられている³⁾。すなわちAl材上にSnハンダが置かれた場合に, 腐食系の環境下でSnハンダ, 酸化皮膜のあるAlおよびハンダ直下の酸化皮膜のないAlの三相が存在する。25°Cの3%食塩水溶液中では, 水素電極基

準でSnおよび酸化皮膜を有するAlの電極電位はそれぞれ -0.21 および -0.50V である。いっぽうこれらの値に比較して酸化皮膜のないAlの理論的な電極電位は室温で約 -1.67V である。したがって腐食環境下ではハンダと母材の境界が優先的に腐食する。この考え方によるとハンダの成分により電位差に程度の差こそあれ, CdあるいはZnのいずれを用いても酸化皮膜のないAlがもっとも less noble 側になってハンダと母材の境界が腐食されることになるが, これではZn基ハンダによる継手の腐食挙動を説明できない。

またZn基ハンダによる継手のように, ハンダそのものが腐食されるような場合には, ハンダの化学成分とくに不純物の存在が腐食に関係する。一般にZn基ハンダではCu, NiのようにZnより融点の高い金属の添加は耐食性を改善するが, Sn, Cd, Pb, BiのようにZnより低融点の金属の添加は耐食性を阻害するとされている^{6), 7)}。本実験に使用した高融点ハンダは不純物量が少ないので, この点では問題ない。

5. 結論

市販ハンダとロウ材およびそれらを用いた継手の耐食性について検討し, つきのような結果を得た。

(1) 市販ハンダおよびロウ材は今回調査した範囲内では組成的にとりわけ特長のあるものではない。

(2) ロウ付け継手の耐食性がもっともすぐれ, ハンダ付け継手では, 高融点, 中間融点, 低融点ハンダの順に耐食性が悪くなる。

(3) 高融点ハンダではZn-AlおよびZn-Cu-Alハンダの間に耐食性の差がほとんど認められなかった。中間融点ハンダについては, Cd-Zn系ハンダではCdの少ない(Znの多い)ハンダのほうが耐食性がすぐれている。またCd-Zn系とSn-Zn系では, Zn量のほぼ等しい場合いずれのハンダがすぐれているかは今回の試験では明らかでなかった。低融点ハンダによる継手は耐食性が非常に劣り, Pb-Sn-Cd系とこれにZn, SbおよびAgが少量添加されたハンダの耐食性に差はない。

(4) 高融点ハンダによる継手ではハンダそのものが腐食され, その速度は比較的遅い。いっぽう低融点ハンダによる継手では母材とハンダの境界に沿って腐食が進行する。中間融点ハンダによる継手では主として境界が腐食されるが, ハンダの種類によってはハンダそのものも同時に侵されている。

(5) 今回調べた範囲では, いずれのロウ材による継手も, 腐食環境にさらした後の引張せん断試験において母材で破断し, ロウ材間に耐食性の差異が認められなかった。ロウ付け継手に対してはさらに長時間のあるいはより厳しい条件下での腐食試験が必要である。

(6) 試験方法によっては同じ継手でも異なる腐食挙動を示すことがあるので, 腐食試験法の優劣を簡単にはきめ

がたいが、促進試験としては沸騰水中への浸漬試験が適当で、つぎに塩水噴霧試験、3%食塩水中への浸漬試験の順であろう。

最後に本試験の実施に際し、電極電位の測定に御尽力賜わった当研究部田部研究員に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 杉山、小林：昭和42年度溶接学会春季大会
- 2) C.W. Roberts : Metallurgia, **42**(1950), 55
- 3) W.J. Smellie : Light Metals, **19**(1956), 210
- 4) G.W. Eldridge : British Weld. J., **12**(1965), 488
- 5) H.P. Godard : *Handbook of Aluminum Corrosion*,
Aluminum Laboratories Limited, (1962), 166
- 6) AWS Committe on Brazing and Soldering : *Soldering
Manual*, AWS(1959), 125
- 7) J.D. Dowd : Weld. J., **33**(1954), 113s
- 8) ASTM B260-62T : *Tentative Specification for Brazing
Filler Metal*, (1962)
- 9) JIS Z 3263-1961 : アルミニウムロウ, (1961)
- 10) US Patent : 3,259,973, (1966)
- 11) ASM : Metals Handbook, Vol. 1, 8th Ed., (1961), 916

R93

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

工業用純チタニウムの腐食試験方法についての 二、三の実験

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

工業用純チタニウムの腐食試験方法についての二、三の実験

鈴木脩二郎* 下野三樹雄* 浜田淳司*

1. はじめに

工業用純チタニウムは、優れた耐食性をもつて化学工業の分野に広く用いられている。しかしながらその耐食性を調べる試験方法については、不銹鋼の例にみられるようなJIS規格¹⁾がないために、需要者や製造業者において適宜な方法が用いられている。

ところで最近工業用純チタニウムの使用量が増加するとともに、需要者より腐食試験結果も品質保証の1項として規定してほしいとの要望が出されている。そのためには、腐食試験者間のバラツキを少なくする腐食試験方法の確立が必要になってきた。

本資料は、上記目的のための予備試験として、腐食試験結果に及ぼす(i)試験片の表面あらさ、(ii)腐食液の攪拌、(iii)同一容器中に浸漬した試験片枚数、(iv)試験片研磨方法ならびに(v)沸点での腐食液を加熱するヒーター容量、などの影響について実験した結果をまとめたものである。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材

上記(i), (ii), (iii)の実験に用いた供試材は、真空焼鈍したST-60板 (JISH4600チタン板2種相当板厚2mm) であり化学成分ならびに引張性質を第1表に示す。試験片は20×35mmとし表面仕上はカーボランダム研磨紙で#80, #120, #240, #400の順に乾式研磨を行ったが、表面あらさ

が腐食に及ぼす影響を調べるために用いた試験のみは、第3表に掲げる順にそれぞれ仕上げ、表面あらさを小阪技研製MD-III型触針式あらさ計（縦倍率1000、横倍率50）で測定し、その例を第1図に示す。試験片の脱脂洗浄はメチルアルコール、エチルエーテルで行い、デシケータ中に24hr放置した。(iv), (v)の実験の供試材は、第2表に化学成分と引張性質を掲げるJIS H 4600のチタン板2種および3種であり、いずれも700°Cで焼鈍後酸洗浄した板厚2mmのものである。沸騰液中における腐食試験に用いた試験片の寸法は25mm角、液温70°Cの試験のものは35mm×15mmとした。表面仕上は、乾式研磨と湿式研磨の各々で前記と同様に行った。

2・2 実験方法

沸騰液中における腐食試験は、1lの逆流コンデンサーつきフラスコを用い、アスペストつき金網上にのせ電熱器で加熱した。従来より沸騰液中における腐食試験においては、ヒーターの容量についてあまり考慮が払われていなかったので本実験では、380W, 500W, 600Wの三種類の容量のヒーターを用いて腐食量とヒーター容量との関係を調べた。つぎに70°Cの試験では、恒温水槽中にコンデンサーつき500mlフラスコを入れて行った。常温における試験は、1lフラスコを用いた。同一フラスコに浸漬する試験片は2枚とした。腐食液は、試薬特級品の塩酸および硫酸を用いイオン交換水で、0.1%～35%の濃度に希釀し、試

第1表 供試材の化学成分および引張性質

材 質	板 厚, mm	化 学 成 分, %					引 張 性 質	
		Fe	N	O	H	Ti	引張強さ, kg/mm ²	伸 引, %
チ タ ニ ュ ム 2 種	2	0.04 (0.25以下)	0.005 (0.05以下)	0.125 (0.20以下)	0.0052 (0.015以下)	残 部 (残 部)	36.1 (35以上)	38 (23以上)

() 内数値はJISH4600。

第2表 供試材の化学成分および引張性質

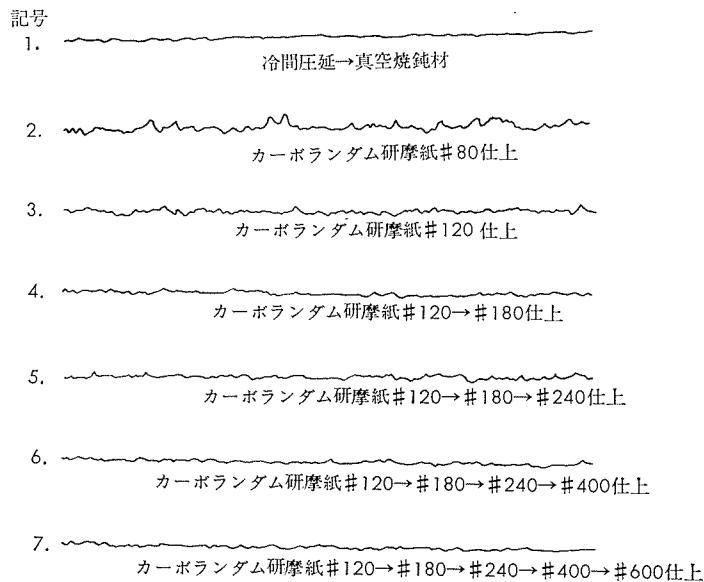
材 質	板 厚, mm	化 学 成 分, %					引 張 性 質	
		Fe	N	O	H	Ti	引張強さ, kg/mm ²	伸 引, %
チ タ ニ ュ ム 2 種	2	0.03 (0.25以下)	0.003 (0.05以下)	0.151 (0.20以下)	0.0056 (0.015以下)	残 部 (残 部)	38.1 (35以上)	39 (23以上)
チ タ ニ ュ ム 3 種	2	0.05 (0.40以下)	0.006 (0.07以下)	0.169 (0.40以下)	0.0082 (0.015以下)	残 部 (残 部)	52.3 (49以上)	31 (18以上)

() 内数値はJISH4600。

* 研究部

第3表 試験片の表面研磨仕上順序

記号	仕上順序	表面あらさ S(Hmax)
1	真空焼純材	1.0
2	カーボランダム研磨紙 #80仕上	3.5
3	カーボランダム研磨紙 #120仕上	2.5
4	カーボランダム研磨紙 #120→#180仕上	1.7
5	カーボランダム研磨紙 #120→#180→#240仕上	1.5
6	カーボランダム研磨紙 #120→#180→#240→#400仕上	1.2
7	カーボランダム研磨紙 #120→#180→#240→#400→#600仕上	1.0

第1図 試験片の表面あらさ測定結果
(タテ倍率500, ヨコ倍率25)

試験前に1 hr 沸騰脱気して溶存酸素の影響を除いた。単位面積当りの液量は、1例を除いて $28\text{ml}/\text{cm}^2$ とした。試験片の浸漬時間は、主として24hr をえらんだ。

なお、腐食液を攪拌するときは、マグネット・スターラーを用いた。

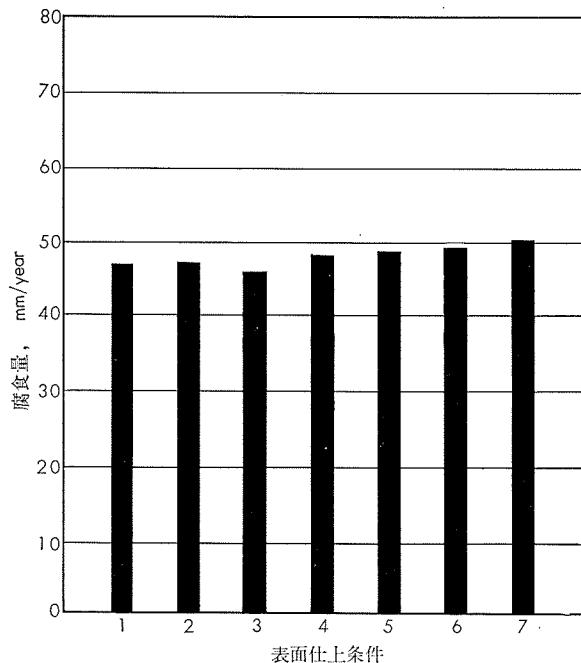
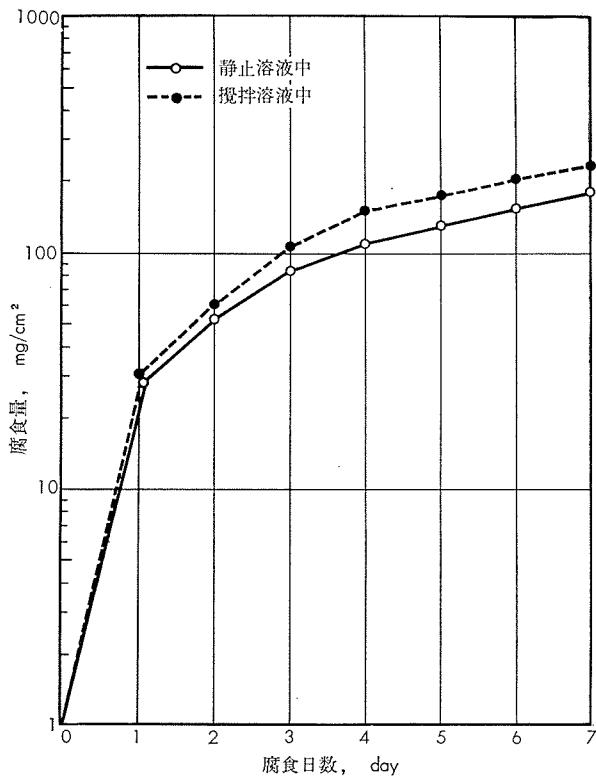
3. 実験結果

3.1 試験片表面あらさの影響

5%硫酸沸騰液中における腐食試験結果を第2図に示す。表面あらさが細かくなるにつれて腐食量がわずかながら増加する傾向がみられるが、この程度では差がないといつても差支えなかろう。むしろ腐食液の濃度が高かったためにこのような結果を得たのかもしれない。濃度のうまい場合についての実験が必要である。

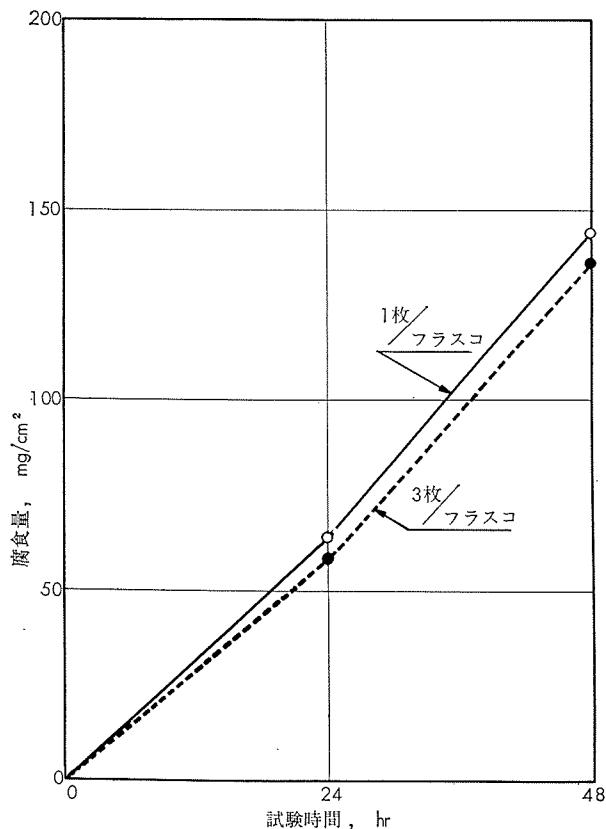
3.2 腐食液攪拌の影響

腐食量に及ぼす液の攪拌の影響について35%塩酸(常温)で調べた結果を第3図に示す。腐食量は静止液より攪拌液の方がわずかながら多く、これは腐食により生成したチタニウムイオンの拡散が、攪拌によって促進されるためであろう。しかし2% 塩酸(70°C)中で活性化溶解している場合は、攪拌の影響がないという報告²⁾もある。

第2図 表面あらさの腐食量に及ぼす影響
(5% H_2SO_4 , 沸騰)第3図 腐食量に及ぼす試験液攪拌の影響
(35% HCl , $26^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$)

3.3 同一容器内に浸漬する試験片枚数の影響

試験片単位面積当りの液量が腐食に及ぼす影響をみるために、同一容器内に試験片を1枚または3枚浸漬した場合の腐食量を比較した。腐食液は5%硫酸(常温)を用い、24hr で腐食液を一度取り替えて計48hr 腐食試験を行った。その結果は第4図に示す。単位面積当りの液が少ない方すなわち、試験片の枚数が多い方が腐食量は少ないが、



第4図 同一容器内に浸漬する試験片数の腐食量に及ぼす影響
(5% H_2SO_4 , 26°C~30°C)

その絶対値からみるとこの実験の範囲内ではそれほど問題とすることもないのかもしれない。

3・4 試験片研磨方法の影響

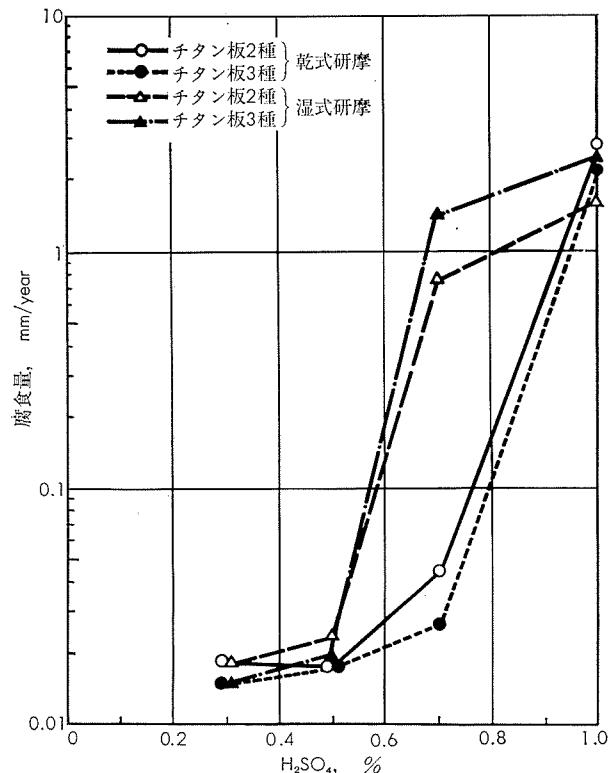
70°Cおよび沸騰液中(380Wヒーター使用)における腐食量を腐食液の濃度との関係において第5図~8図に示す。これらの結果について検討するとつぎのようである。

(1) 乾式研磨と湿式研磨方法が腐食量に及ぼす影響は、腐食液の濃度と関係する。腐食液の濃度が低い場合は両者間に腐食量の差が現れないが、ある濃度以上になると後者の腐食量が前者より高くなり、さらに高濃度の場合は差が見受けられない。

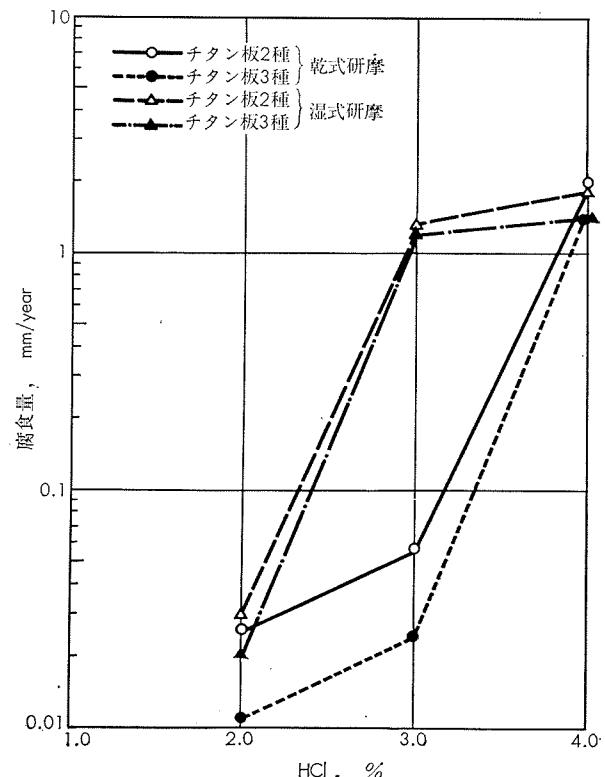
(2) たとえば、硫酸液70°Cの場合は、濃度0.5ないし1.0%の間で腐食量の相違が大きく現れている。すなわち、0.5%以下では乾式、湿式研磨の場合とも腐食量に差が現れず光沢をもった表面状態を呈しているが、0.7%になると湿式研磨のものは、表面の光沢が失なわれ腐食量も乾式研磨の場合と比べて大きい。1.0%の濃度の場合は、両者とも光沢を失い差がなくなる。同様なことは、70°C 塩酸中では、濃度2ないし4%，塩酸および硫酸沸騰液中ではそれぞれ0.3ないし1.0%，または0.2%以下において見受けられる。このように湿式研磨と乾式研磨に差が現れるのは、研磨による摩擦熱の高い³⁾乾式研磨が、摩擦熱の低い湿式研磨よりも不動態皮膜の生成が大きいからであろう。

3・5 沸騰液における腐食量に及ぼすヒーター容量の影響

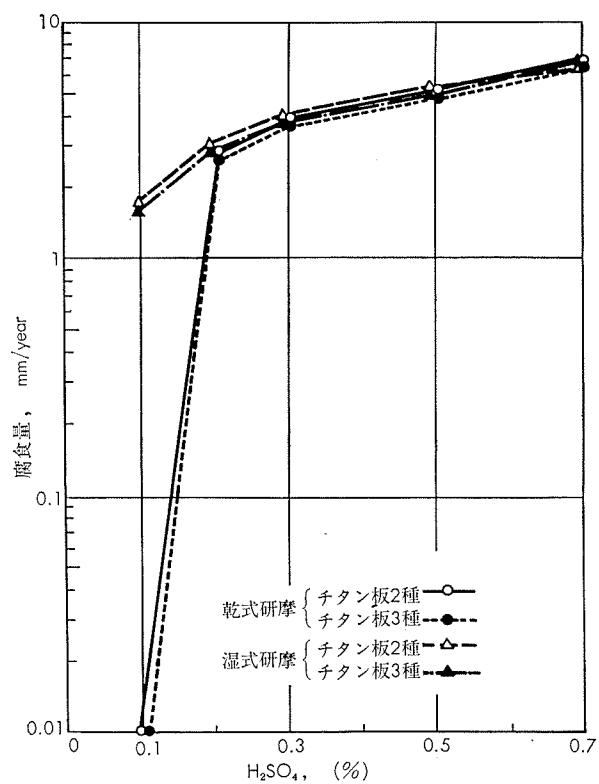
乾式研磨したチタン板3種について、ヒーターを380W, 500Wおよび600Wとそれぞれ変えて硫酸および塩酸沸騰液中で腐食試験した結果を第9~10図に示す。なお腐食液温度は塩酸、硫酸とも380Wヒーターを用いると99~100°Cを示し、500W以上では100~101°Cを示した。



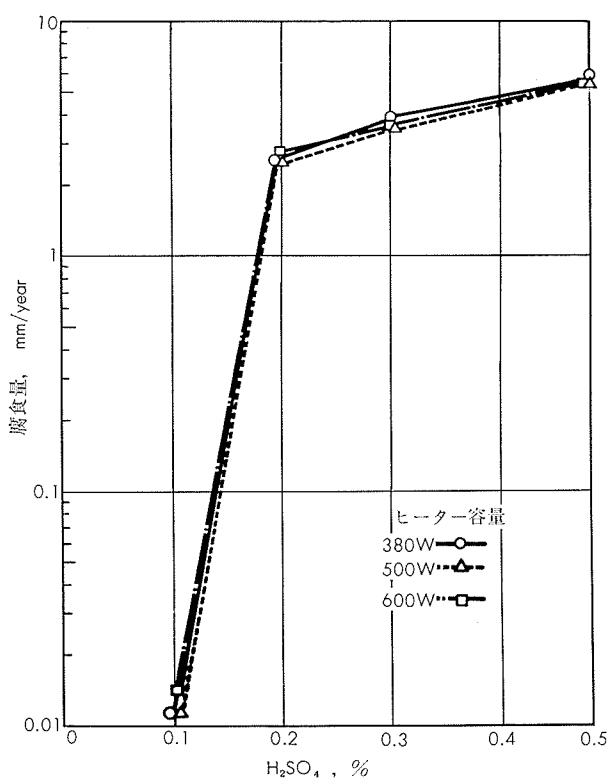
第5図 腐食量に及ぼす試験片研磨方法の影響
(H_2SO_4 , 70°C)



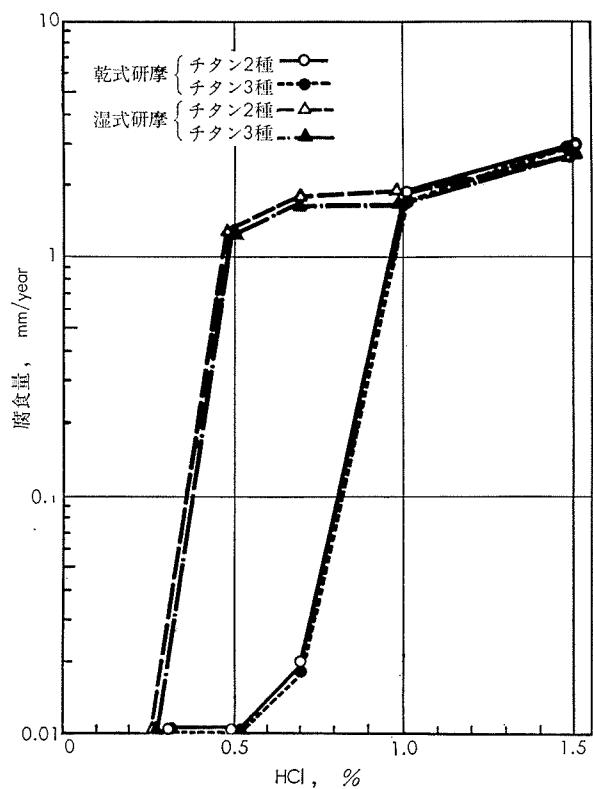
第6図 腐食量に及ぼす試験片研磨方法の影響 (HCl, 70°C)



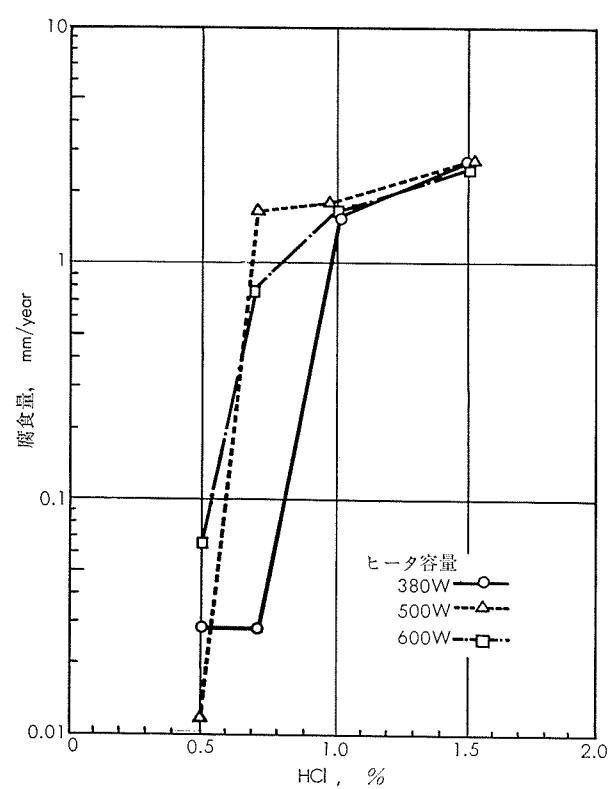
第7図 腐食量に及ぼす試験片研磨方法の影響
(H_2SO_4 , 沸騰)



第9図 腐食量に及ぼすヒーター容量の影響
(チタン板3種, H_2SO_4 , 沸騰)



第8図 腐食量に及ぼす試験片研磨方法の影響
(HCl, 沸騰)



第10図 腐食量に及ぼすヒーター容量の影響
(チタン板3種, HCl, 沸騰)

硫酸中では第9図に示すようにヒーターの容量を変えても同じであるが、塩酸中では、濃度0.5%～1.0%の範囲において腐食量はヒーター380Wの場合が他よりもっとも少なく、500Wおよび600Wではほぼ同程度の腐食量を示している。したがってヒーター容量の影響は塩酸の濃度0.5%～1.0%の腐食試験においては注意する必要があろう。

4. ま　と　め

工業用純チタニウムの浸漬腐食試験において、腐食量に及ぼす試験条件について調べた結果つぎのことが明らかになつた。

(1) 試験片表面あらさは、沸騰5%硫酸中では腐食量に影響を及ぼさない。しかし、濃度の低い場合には、腐食量に影響を及ぼすことと考えられるので、検討する必要があるであろう。

(2) 35%硫酸中(常温)における腐食試験では、試験液を攪拌すると静止液の場合より腐食量が若干多くなるが、問題にするほどの大きな差は現れていない。

(3) 同一容器内の試験片枚数が腐食量に及ぼす影響は、試験片の数が多い方が多少少なくなる。したがって試験片単位面積当たりの試験液量は、できるだけ統一する方が望ましい。

(4) 希硫酸、希塩酸中の腐食試験においては、試験片の表面仕上方法によって腐食量が異なる範囲がある。したがって、このような液における試験結果の表示には試験片の表面仕上、すなわち乾式か湿式かを明らかにすることが望ましい。

(5) 沸騰溶液中の試験において、ヒーター容量の影響は、硫酸中では考慮しなくてもよいが、0.5ないし1.0%塩酸中の腐食試験では、腐食量が大きくなる傾向があるのでヒーター容量は規定する方がよいであろう。

以上硫酸、塩酸中における工業用純チタニウムに及ぼす腐食試験方法について、二、三述べてきたが、これらがチタニウムの腐食試験方法の確立に役立てば幸である。

なお、本資料の実験の一部は、日本学術振興会第97委員会 Ti.Zr 第11分科で行ったものである。

文　　献

- 1) JIS G 4303 ステンレス鋼棒 6.5腐食試験
- 2) 日本学術振興会第97委員会・Ti.Zr 第11分科会
配布資料 97-11-34, 鈴木紹夫提出
- 3) ツ 97-11-44, 羽計宰佑提出

R94

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

純アルミニウムの温間加工組織の電子顕微鏡による観察

廣沢 栄一

住友軽金属工業株式会社

純アルミニウムの温間加工組織の電子顕微鏡による観察

廣沢 栄一*

1. はじめに

純 Al の冷間圧延組織ならびにその後の熱処理により生ずる結晶組織の変化については、既報^{1),2)}のごとく電子顕微鏡により組織の直接観察を行い、転位構造などと X 線や機械的性質との対応も明かになった。しかし実際に行われる圧延工程には冷間加工だけではなく熱間、温間加工も含まれるのが通常であり、しかも变形温度により变形組織のみならず、その後の再結晶の進行にも影響がおよんでくる。そこで变形温度による組織の変化を知るために、まづ比較的単純な温間圧延をとり上げ、冷間圧延と比較して調べることとする。温間圧延温度としては常温から再結晶温度までがその対象となるが、ここでは 200°C を温間圧延温度の代表としてとり上げることにする。

2. 試料作製法

冷間圧延組織の観察の場合と同じく、試料として工業用純 Al (純度 99.8%) を用い、工場製の 3 mm 板を 350°C × 30min 烧鈍したもの を元板とした。温間圧延温度として 200°C を選んだため、あらかじめ 200°C に加熱した試料を同温度に加熱したロールにて圧延した。圧延率は 5%, 10%, 20%, 70%, 90% である。なお仕上り板厚が各圧延率ですべて 0.1mm になるようにあらかじめ調整した。これらの各温間圧延材に対して電子顕微鏡の組織観察を行ったが、各圧延材より 20×40mm の試片を採取し、Window 法にて 10% 過塩素酸 + 90% メチルアルコール液中にて両側より 10V×0.3A/cm² の条件で電解研磨を行い、透過観察用の薄膜試料を作成した。

3. 組織観察結果

Photo. 1 は焼鈍状態の透過電顕組織を示す。きれいに再結晶した各粒内には転位が散発的に見える。結晶粒内の転位密度は $3 \times 10^7/\text{cm}^2$ 程度である。これを 200°C で 5% 温間圧延した組織を Photo. 2 に示す。粒内には比較的長い直線状の転位 d_1 と転位のもつれ d_2 とが見受けられる。もつれた転位 d_2 はセル境界を形成しつつあるように見える。この状態での転位密度は粒内で $4 \times 10^8/\text{cm}^2$ 、セル境界形成途上の所で $7 \times 10^9/\text{cm}^2$ 程度である。

Photo. 3 は 10% 圧延加工した組織で、すでにセルを形成しており、その大きさも 1 μ 程度となっている。また一部のセル境界には N 印のごとき転位網に発達したのも見受けられる。この場合の転位密度はセル内で 4×10^8 、セル境界で $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 程度である。

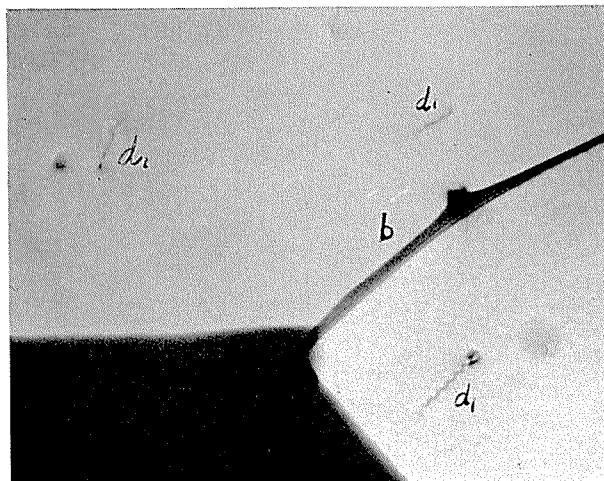


Photo. 1 焼鈍材の電顕組織

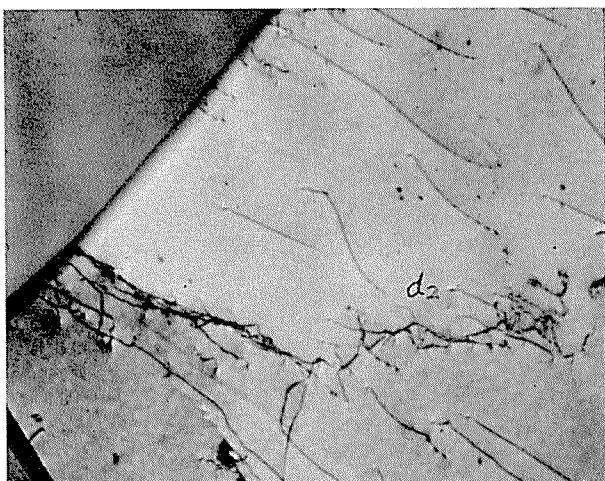


Photo. 2 5%圧延材 (200°C) の電顕組織

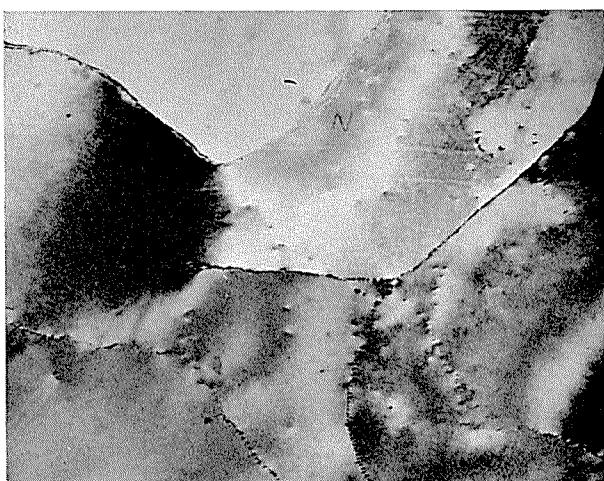


Photo. 3 10%圧延材 (200°C) の電顕組織

* 研究部

Photo. 4 は 20% 压延材の組織を示すが、セル境界の転位密度は 10% 压延の場合よりさらに増え、転位網化も十分進み、しっかりした境界を作るようになる。またセル内部にも新たにからみ合った転位 d_2 (転位密度 $1 \times 10^9/\text{cm}^2$ 程度) が見られるが、これらが新たなセルを作つてセルが細分化するのか、それとも既存のセル境界に合併されるかは不明である。しかしこれ以上に压延率を上げてもセルの大きさはそれほど細くならないから、すでにあるセル境界に吸収合併されるのであろう。

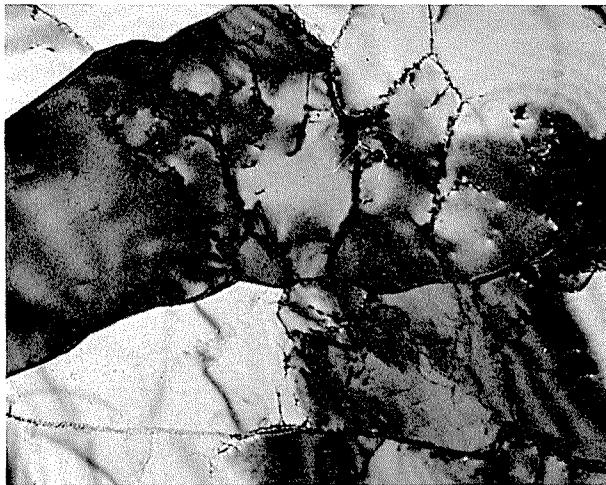


Photo. 4 20% 压延材 (200°C) の電顕組織 0.5μ

Photo. 5 は 50% 压延加工材の組織であるが、セル境界はさらに尖鋭化し、転位網状の境界あるいはさらに進んで、干渉縞を伴つた副結晶境界を示す段階に至る。

Photo. 6 は加工のさらに進んだ 70% 压延材の組織を示す。セル境界は干渉縞を伴つた副結晶境界が多いが、セル内には転位のもつれもかなり見受けられ、その転位密度も $2 \times 10^9/\text{cm}^2$ に達し、新たなセル形成の段階とも考えられる。また中には G のごとき内部にヒズミのない再結晶粒ともなり得るような副結晶粒も見受けられる。

Photo. 7 は 90% 压延材の組織で大きさ $0.5 \sim 2\mu$ の完全な副結晶を形成している。また粒内には Photo. 8 のごとく一部転位網状境界あるいは転位のからみ合つた状態の境界も認められる。

4. 考 察

電子顕微鏡の観察結果から純 Al の 200°C での温間压延組織の形成はつぎのように進行することがわかる。すなわち 5% 压延で転位のもつれが現れ、10%までの間にこれらのもつれた転位がセル境界を作るようになり、 $1 \sim 2\mu$ の大きさのセル構造に発達する。さらに压延度を増すと、セル境界の転位密度が増大し、セル境界も転位網化してくる。このようにセル構造の形成過程は冷間压延の場合とほとんど同じであるが、温間压延の方が冷間压延に比べた場合セル形成がより低い压延度で起る。すなわちセル構造の完成は冷間压延では前報¹⁾で報告したように 20% の压延率を必



Photo. 5 50% 压延材 (200°C) の電顕組織 0.5μ

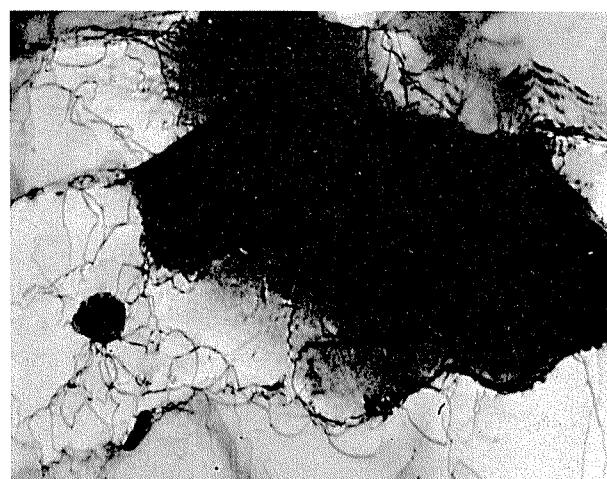


Photo. 6 70% 压延材 (200°C) の電顕組織 0.5μ

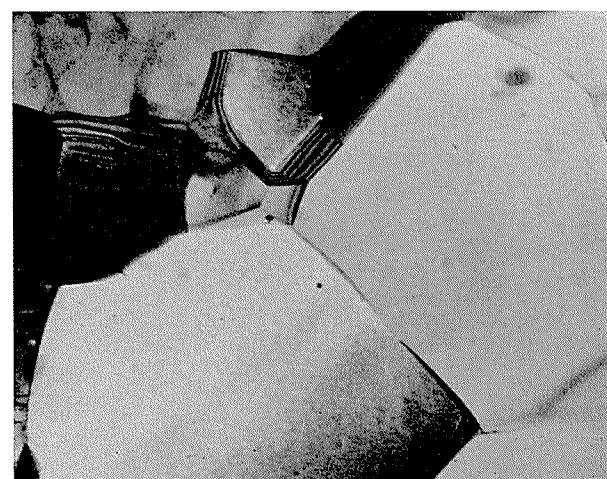


Photo. 7 90% 压延材 (200°C) の電顕組織 0.5μ

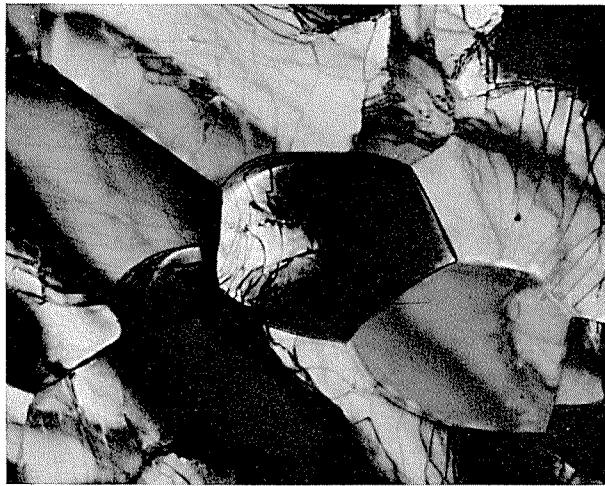


Photo. 8 90%圧延材 (200°C) の電顕組織 0.5μ

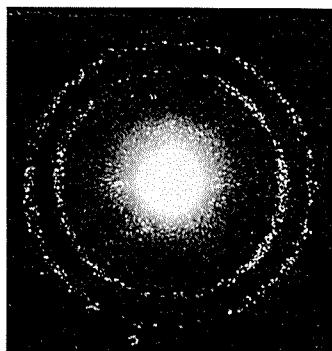
要とするが、200°C温間圧延では10%の圧延率でよい。このことは温度上昇により転位の移動が容易なことと、積層欠陥エネルギーの増大による転位のからみ合いが容易になることのためであろう。またセル境界が単なる転位線の集合から転位網に進展する時期も、冷間圧延では20%の圧延では認められないが、200°C温間圧延では10%圧延で転位

網がセル境界として現れる。さらに副結晶を形成するのも、冷間圧延では90%の圧延で初めて組織中に一部現れるが、200°C温間圧延では50%圧延で現れる。これは温度が高いため、より低い圧延率で加工熱による回復が起つものであろう。

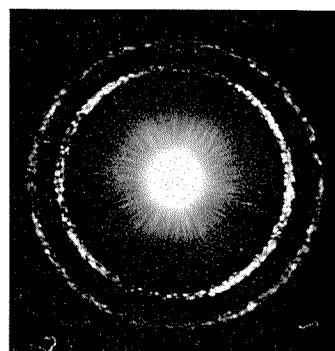
ところで上記のセル構造形成過程をX線回折結果と比較して見ることにする。Photo. 9は各圧延率における透過X線写真であるが、X線は試料板に垂直に入射されている。特性X線としてCuK α を用いたが、写真上方が圧延方向で、内側の回折リングが{111}面、外側が{200}面を示す。焼鈍のままでは回折リングは斑点化しており、完全な再結晶組織であることがわかる。10%温間圧延で斑点がくずれ、お互に連なってくるが、このことは塑性変形が行われたことを示している。電顕組織によると10%圧延でセル構造が一応でき上っているが、X線回折では個々の斑点がまだ識別できることから、もとの結晶粒は完全には壊れておらず、もとの粒の内部でセルが形成されている段階と考えられる。

20%圧延に進むと回折リングが一様化することから、もとの粒界そのものがあまり意味がなくなることがわかるが、電顕観察でもセル境界の転位密度が増加し、セル構造がさ

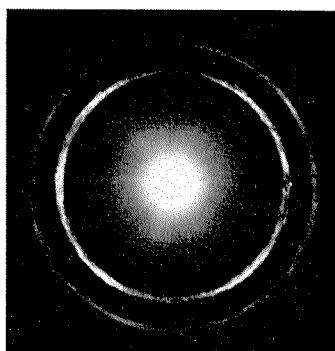
Photo. 9 200°C圧延板の透過X線回析写真



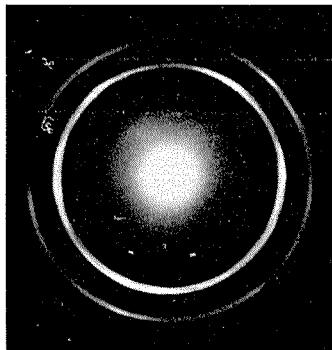
a) 焼鈍のまま
R. D



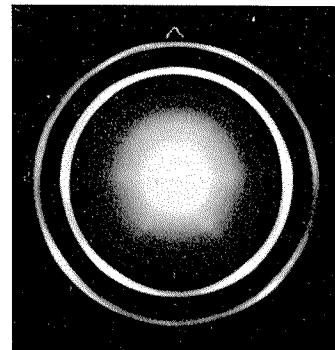
b) 10%圧延
R. D



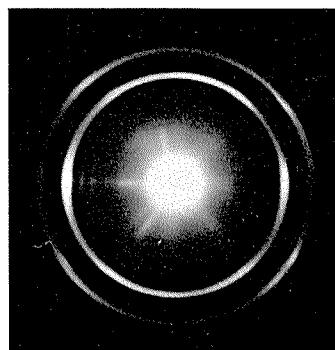
c) 20%圧延
R. D



d) 50%圧延
R. D



e) 70%圧延
R. D



f) 90%圧延
R. D

らにしっかりしたものになってきている。

加工度が50%, 70%と進むと回折リングが尖鋭化して加工組織の完成を示しているが、回折リングの強度集積状態から見て50%ではそれほどはっきりしないが、70%あたりから圧延集合組織の形成が見受けられる。集合組織の型そのものは回折リング上の強度の集積位置から見て冷間圧延の場合と同じだが、形成度としては冷間圧延より劣るようである。冷間圧延の場合圧延率が高くて集合組織が高度に形成された場合は、セルが一方向に伸びてくることが認められたが、温間圧延の場合は一方向に伸びたセルの見当らないのは集合組織形成度の低いことに起因するものと思われる。

冷間圧延の場合も加工度90%になると加工熱のためか一部回復が起きて副結晶が生じていたが、温間圧延の場合は副結晶化は圧延率50%すでに現れているが、これら副結晶化は Photo. 9 の X 線回折写真ではほとんどわからない。

Fig. 1 は X-ray Diffractometer で(422)回折線の半価巾を測定した結果とビッカースかたさを示すが、半価巾は結晶格子のヒズミとセルの大きさに関係するが、電顕観察の結果から、圧延率が大きくなてもセルの大きさはほとんど変化しないことから、圧延率50%以上で半価巾が多少下っているのは副結晶形成によるヒズミの減少に対応するものと思われる。圧延率50%以上で回復が生じているのは機械的強度にも現れており、同図のマイクロビッカースかたさは50%を境にしてそれ以上の圧延率で減少しており回復の起っていることを示している。

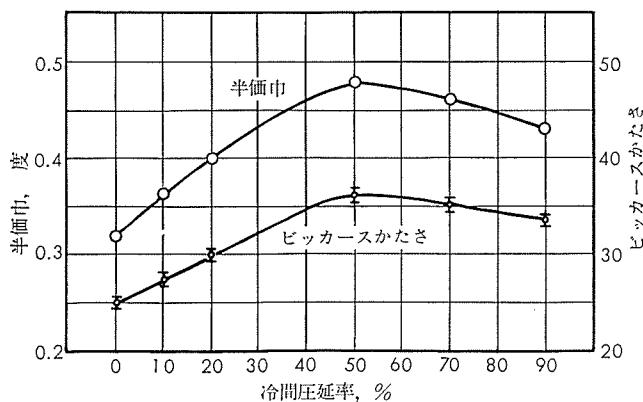


Fig. 1 (422) 線の半価巾とビッカースかたさ

5. 結 び

工業用純 Al を再結晶温度以下の200°C で温間圧延すると、冷間圧延の場合と同じような加工組織が電顕組織的に形成されるが、転位構造の点から見ると冷間圧延の場合より低い圧延率（大体10%）でセル構造が形成される。これは温度上昇により転位が動き易くなったことによるものである。また組織中に副結晶粒の現れるのも圧延率50%と冷

間の90%に比して著しく早い。これは加工熱による組織の回復の結果であって、強度的にも温間圧延率50%を境にして硬度低下が起る。また集合組織については冷間圧延の場合と型そのものは変わらないが、尖鋭度は冷間の場合よりやや弱いことが認められた。

文 献

- 1) 広沢栄一：本誌，7(1966), 109
- 2) 広沢栄一：本誌，8(1967), 56

R95

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol 8 No. 4 October 1967

構造用 Al-Zn-Mg 合金 ZK41 溶接部の諸性質について

寺 井 土 郎
竹 内 勝 治
杉 山 穎 彦
馬 場 義 雄
福 井 利 安

N

住友軽金属工業株式会社

構造用 Al-Zn-Mg 合金 ZK41 溶接部の諸性質について

寺 井 士 郎* 竹 内 勝 治* 杉 山 穎 彦**
馬 場 義 雄** 福 井 利 安**

1. はじめに

溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金 ZK41 について板、形および棒材の機械的諸性質をすでに述べたが¹⁾、本資料は溶接部の機械的性質、溶接割れ感受性、溶接部の耐食性などをまとめたものであり、実験結果をデータ・シートとして次頁以下に示す。

2. 溶接部の機械的性質

(1) TIG および MIG 溶接継手の引張性質ならびにカタサ分布におよぼす時効の影響を第 1 ~ 4 図に示す。溶接後の常温時効によりいずれも著しく硬化するが、およそ 3 ヶ月経過するとほぼ飽和するようである。ただし、溶接後 140°C で焼もどしたものと比べると耐力がかなり低い。

(2) 第 3 ~ 5 表は各種溶接継手の引張性質を示し、溶接後 1 ヶ月常温時効したものについて比較すると次のようである。余盛ありの場合は削除したときよりも引張強さで 0.5 ~ 6.5 kg/mm²、耐力で 1.5 ~ 2.5 kg/mm² ほどいずれも高い。4 mm 板 (TIG, 1 層盛) と 12 mm 板 (MIG, 2 層盛) 溶接継手の引張強度はとくに差が見られないが、余盛ありの場合は前者が、余盛を削除したときは後者がそれより少し高い値をもつ。

つぎに溶加材は共材 (ZK41) を用いた方が 5356 の場合より引張強さで 1 ~ 3 kg/mm² (余盛あり) または 3 ~ 4.5 kg/mm² (余盛削除)、耐力でそれぞれ 0.5 ~ 3 kg/mm² または 1.5 ~ 3.0 kg/mm² ほど高い。

なお、溶接後 3 ヶ月常温時効したものもほぼ同様な傾向をもつが、溶接後焼もどし処理したときは耐力において溶加材による相違がかなり明らかに現れる。

(3) 第 7 表は 4 mm 板 TIG 溶接材について焼もどし条件と引張性質の関係を示す。焼もどし条件は 120°C × 48hr が望ましいが、実用的には 140°C × 8 ~ 24 hr の処理でもかなり良好な結果が得られる。

(4) 第 5 図に溶接継手の S - N 曲線の一例を、第 6 図に疲労強度 (10 回²⁾、平面曲げ) を示す。疲労強度におよぼす溶加材の影響は少なく、また溶接後焼もどし処理しても疲労強度の向上はあまり期待できない。

(5) 第 8 表に溶接部の 180° 曲げ試験内側半径を示す。

3. 溶接割れ感受性

第 7 図に Fish-bone 型溶接割れ試験の結果を示す。

* 研究部 工学博士
** 研究部

ZK41 合金の割れ感受性は、一般に溶接割れが少ないとされている 1100 や 5083 合金とほぼ同等である。また、第 8 図に示す T 型スミ肉溶接割れ試験の結果によると、ZK41 合金は他の実用 Al-Zn-Mg 系合金とくらべて割れ感受性が著しく少ない。すなわち ZK41 合金に添加してある微量元素の効果が明瞭に現れている²⁾。

なお、Al-Zn-Mg 系合金では、溶接割れの見地から共材系の溶加材を使用するのは好ましくないといわれているが、ZK41 合金は溶加材として共材を使用しても溶接割れが著しく少ない。

4. 耐応力腐食割れ性および海水浸漬試験

溶接部の応力腐食割れ試験結果は第 9 表に、応力腐食試験後の引張性質を第 10 表に示す。これらより明らかのように、ZK41 合金は応力腐食割れをおこす懸念がほとんどない。

つぎに溶接継手を海水中に 3 ヶ月浸漬した結果を写真 4 に示す。試験片には海草などの付着が見受けられるが、著しい腐食はほとんど生じておらず良好な表面を示している。

5. おわりに

溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金 ZK41 溶接部の機械的性質、溶接割れ感受性、溶接部の耐食性などを明らかにした。

本合金の溶接性は他の Al-Zn-Mg 系合金と比べて極めて良好であり、溶接割れが非常に少なく、かつ機械的性質や耐食性も優れているので、溶接構造材として適している。

文 献

- 1) 寺井、竹内、田中、馬場、中村：本誌、8-3(1967-7), 52
- 2) 杉山、福井：本誌、8-2(1967-4), 19

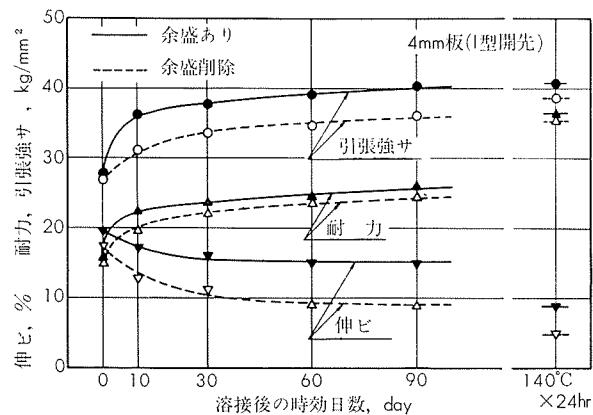
TECHNICAL DATA SHEET (8-4.1)

アルミニウム合金 ZK41 の溶接継手

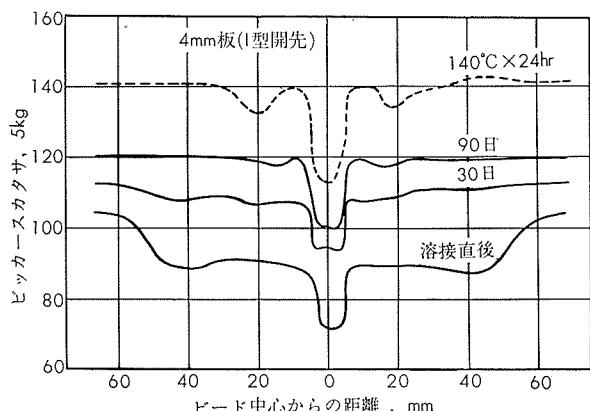
1) 溶接部の時効性および引張性質

第1表 TIGおよびMIG溶接条件

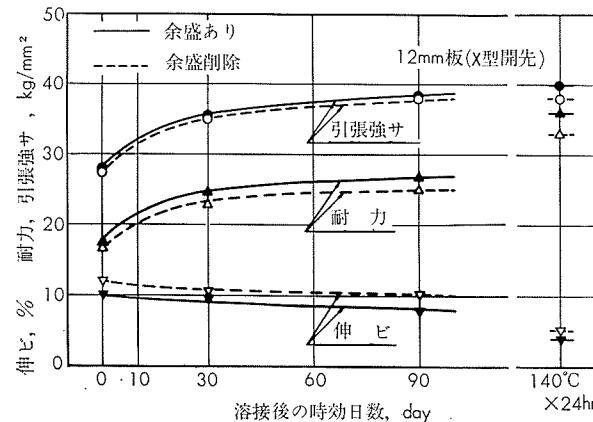
溶接法	開先形状	層数	溶接電流, A	アーク電圧, V	溶接速度, cm/min	電極径, mm	アルゴン流量, l/min
TIG	I型	1	280~320	—	17~24	4.8	10~12
MIG	X型	2	350~400	20~25	70	1.6	28
	Y型	2	340~390	21~26	45~60	1.6	28



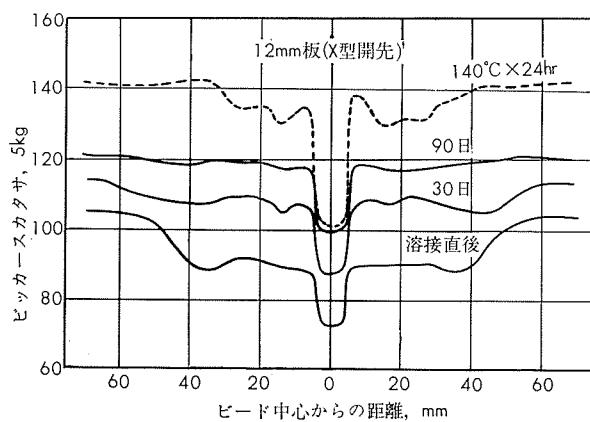
第1図 TIG溶接部の時効曲線(母材:T4, 溶加材:ZK41)



第2図 TIG溶接部のカタサ分布(母材:T4, 溶加材:ZK41)



第3図 MIG溶接部の時効曲線(母材:T4, 溶加材:ZK41)



第4図 MIG溶接部のカタサ分布(母材:T4, 溶加材:ZK41)

(昭和42年10月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 寺井, 竹内, 杉山
馬場, 福井

TECHNICAL DATA SHEET (8-4.2)

アルミニウム合金 ZK 41 の溶接継手

第 2 表 供試材の引張性質

板厚, mm	質別	試験片採取方向	引張性質			
			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %	弾性率, kg/mm ²
4	T 4	圧延方向に平行	37.8	29.2	15	7230
		圧延方向に直角	37.5	27.8	18	7360
	T 6	圧延方向に平行	47.3	42.0	14	7200
		圧延方向に直角	46.4	41.3	14	7210
12	T 4	圧延方向に平行	36.2	25.5	16	7240
		圧延方向に直角	38.3	25.4	20	7300
	T 6	圧延方向に平行	44.2	39.8	15	7200
		圧延方向に直角	46.6	40.8	14	7240

第 3 表 溶接継手の引張性質(溶接後1ヶ月常温時効)

板厚 (溶接法)	開先 形状	溶加材	引張性質					
			余盛あり			余盛削除		
			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %
4 mm (TIG)	I型	5356	36.5	22.9	11	30.1	20.4	8
		ZK 41	37.6	23.7	17	33.5	22.1	11
12mm (MIG)	X型	5356	34.3	22.2	10	31.8	20.5	10
		ZK 41	36.5	24.7	9	35.7	22.9	11
	Y型	5356	33.7	21.7	8	31.1	19.8	9
		ZK 41	36.5	24.6	12	35.6	22.6	11

(1) 母材は T 4。

第 4 表 溶接継手の引張性質(溶接後3ヶ月常温時効)

板厚 (溶接法)	開先 形状	溶加材	引張性質					
			余盛あり			余盛削除		
			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %
4 mm (TIG)	I型	5356	39.0	24.8	12	33.0	20.9	9
		ZK 41	40.3	26.2	16	36.1	24.4	9
12mm (MIG)	X型	5356	35.6	24.0	8	33.2	21.7	8
		ZK 41	38.6	25.7	9	37.2	24.9	11
	Y型	5356	35.2	23.5	8	33.1	21.8	8
		ZK 41	38.6	25.6	11	37.1	24.8	11

(1) 母材は T 4。

第 5 表 溶接継手の引張性質(溶接後140°C×24hr 焼もどし処理)

板厚 (溶接法)	開先 形状	溶加材	引張性質					
			余盛あり			余盛削除		
			引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び %
4 mm (TIG)	I型	5356	38.7	29.9	5	32.3	24.9	5
		ZK 41	40.9	36.3	6	38.6	35.5	5
12mm (MIG)	X型	5356	36.9	27.0	4	33.7	24.8	5
		ZK 41	40.0	36.1	4	37.8	34.9	5
	Y型	5356	36.7	25.9	5	33.6	24.3	5
		ZK 41	40.8	35.8	5	38.8	34.8	5

(1) 母材は T 4。

(昭和42年10月)

 住友軽金属工業株式会社

研究部 寺井, 竹内, 杉山
馬場, 福井

TECHNICAL DATA SHEET (8-4.3)

アルミニウム合金 ZK 41 の溶接継手

第 6 表 T4 材 4mm 板(母材)の焼もどし条件と引張性質の関係

焼もどし 温度, °C	試験片採取 方 向	焼もどし時間, hr											
		4			8			24			48		
		引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %									
100	平行	—	—	—	38.8	28.9	17	42.4	34.6	15	44.4	37.3	15
	直角	—	—	—	38.1	28.5	19	41.3	33.2	17	43.9	36.8	17
120	平行	—	—	—	42.0	37.0	15	43.4	39.5	15	43.6	39.2	15
	直角	—	—	—	41.9	37.3	15	43.1	39.3	15	43.0	39.1	15
140	平行	—	—	—	41.0	36.2	15	40.8	36.0	15	39.8	34.6	16
	直角	—	—	—	41.0	36.7	13	40.9	36.8	15	39.8	35.2	15
160	平行	41.4	36.6	15	40.8	36.1	15	39.7	34.5	15	—	—	—
	直角	40.6	36.3	14	40.7	35.7	14	39.7	35.0	15	—	—	—
180	平行	34.8	27.7	16	32.8	25.0	17	30.5	22.0	17	—	—	—
	直角	34.8	28.1	16	32.8	25.8	16	30.5	22.7	17	—	—	—
200	平行	30.3	22.0	16	28.8	20.0	17	26.7	17.9	19	—	—	—
	直角	30.2	22.0	17	28.8	20.4	17	26.7	17.9	18	—	—	—

第 7 表 TIG 溶接継手 (T4 材, 4mm板) の焼もどし条件と引張性質の関係

焼もどし 温度, °C	溶加材	焼もどし時間, hr															
		4				8				24			48				
		引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	破断 位置	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	破断 位置	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	破断 位置	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	破断 位置
100	5356	—	—	—	—	35.8	22.4	12	W	36.4	24.5	8	W	36.6	25.9	6	W
	ZK 41	—	—	—	—	(29.6)	(19.0)	(9)	(W)	(30.4)	(19.7)	(7)	(W)	(25.6)	(20.8)	(5)	(W)
120	5356	—	—	—	—	36.7	25.0	16	P	39.4	29.5	15	P	40.7	32.0	11	P
	ZK 41	—	—	—	—	(31.6)	(22.9)	(9)	(W)	(33.9)	(26.2)	(7)	(W)	(35.2)	(28.4)	(6)	(W)
140	5356	—	—	—	—	36.2	25.9	5	W	37.6	28.4	3	W	40.2	30.8	4	W
	ZK 41	—	—	—	—	(30.4)	(21.3)	(6)	(W)	(30.9)	(22.2)	(6)	(W)	(31.9)	(24.1)	(5)	(W)
160	5356	—	—	—	—	39.8	32.6	11	P	42.5	36.5	11	P	43.4	38.1	11	P
	ZK 41	—	—	—	—	(34.3)	(29.0)	(6)	(W)	(36.5)	(32.0)	(4)	(W)	(38.3)	(34.2)	(5)	(W)
180	5356	—	—	—	—	37.6	30.1	4	W	38.7	30.4	5	W	38.8	30.6	5	W
	ZK 41	—	—	—	—	(31.6)	(23.8)	(5)	(W)	(32.3)	(24.9)	(5)	(W)	(32.6)	(26.4)	(5)	(W)
200	5356	36.8	28.0	5	W	38.0	30.0	4	W	39.5	32.1	7	W	—	—	—	—
	ZK 41	40.9	34.7	10	P	41.6	36.3	11	P	40.2	35.4	8	P	—	—	—	—
180	5356	35.5	26.7	14	P	33.6	25.4	13	P	31.3	23.1	13	P	—	—	—	—
	ZK 41	35.6	28.6	13	P	33.8	26.1	12	P	31.6	23.4	12	P	—	—	—	—
200	5356	31.2	22.5	14	P	29.8	21.1	14	P	26.6	17.4	14	P	—	—	—	—
	ZK 41	30.7	22.8	11	P	29.7	21.4	12	P	26.6	17.6	13	P	—	—	—	—

(1) カッコ内は余盛削除, カッコ外は余盛あり。

(2) 破断位置——W: 溶接金属, P: 母材。

(3) 試験片採取方向は圧延方向に直角。

(昭和42年10月)

 住友軽金属工業株式会社

研究部

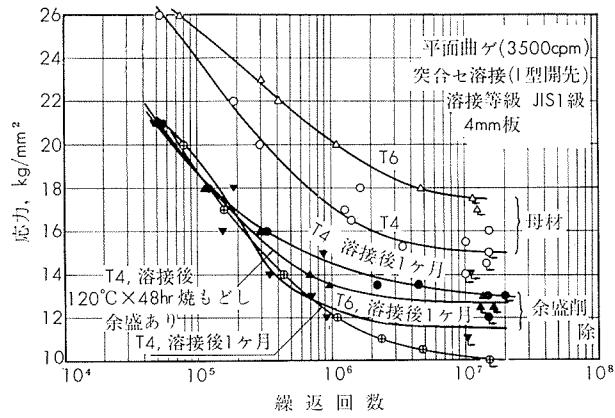
寺井, 竹内, 杉山
馬場, 福井

TECHNICAL DATA SHEET

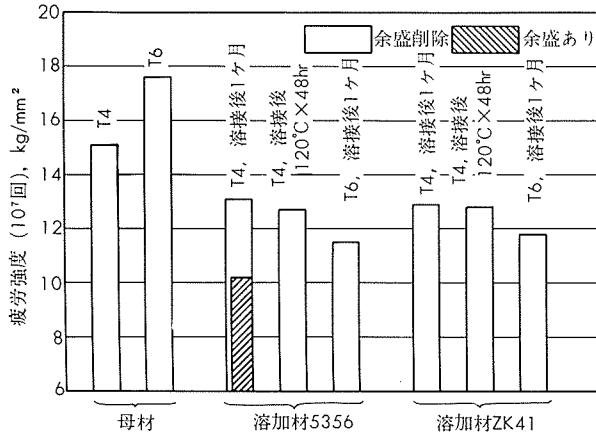
(8-4.4)

アルミニウム合金 ZK 41 の溶接継手

2) 疲労強度、曲げ試験内側半径



第5図 溶接継手のS-N曲線(TIG溶接、溶加材5356)



第6図 TIG溶接継手の疲労強度(平面曲げ、3500cpm)

第8表 母材および溶接部の180°曲げ試験結果

板厚, mm	種類 (溶接法)	質別 (開先形状)	溶加材	内側半径							備考
				0.75t	1.0t	1.5t	2.0t	2.5t	3.0t	3.3t	
4	母材	T 4	—	×	△	○	○	○	○	○	—
		T 6	—	×	×	○	○	○	○	○	—
	溶接部 (TIG)	T 4 (I型)	5356	×	△	○	○	○	○	○	表曲げ
				×	×	○	○	○	○	○	裏曲げ
		T 4 (Y型)	ZK 41	×	×	△	○	○	○	○	表曲げ
				×	×	×	○	○	○	○	裏曲げ
12	母材	T 4	—	×	△	○	○	○	○	○	—
		T 6	—	×	△	○	○	○	○	○	—
	溶接部 (MIG)	T 4 (X型)	5356	×	×	×	△	○	○	○	1層側
				×	×	×	×	○	○	○	2層側
		T 4 (Y型)	ZK 41	×	×	×	×	○	○	○	1層側
				×	×	×	△	○	○	○	2層側
		T 4 (X型)	5356	×	×	×	△	○	○	○	表曲げ
				×	×	×	×	○	○	○	裏曲げ
		T 4 (Y型)	ZK 41	×	×	×	×	○	○	○	表曲げ
				×	×	×	×	○	○	○	裏曲げ

(1) 結果の判定——×：割れ、△：微少割れ、○：良好

(2) 溶接材は全て、溶接後1ヶ月常温時効。

(昭和42年10月)

住友軽金属工業株式会社

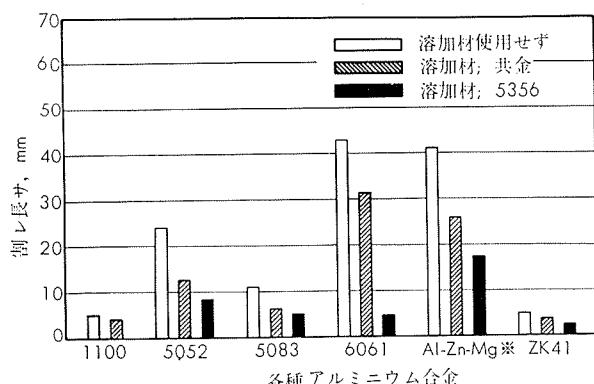
寺井、竹内、杉山
研究課 馬場、福井

TECHNICAL DATA SHEET

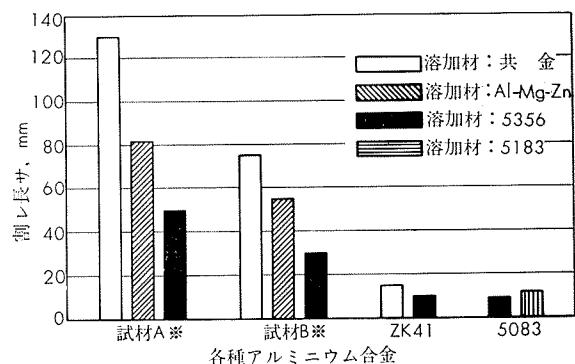
(8-4.5)

アルミニウム合金 ZK 41 の溶接継手

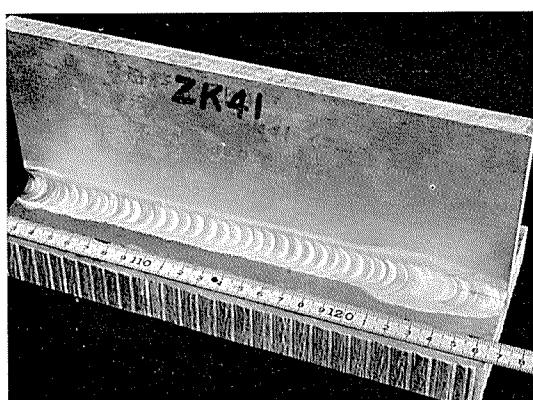
3) 溶接割れ感受性



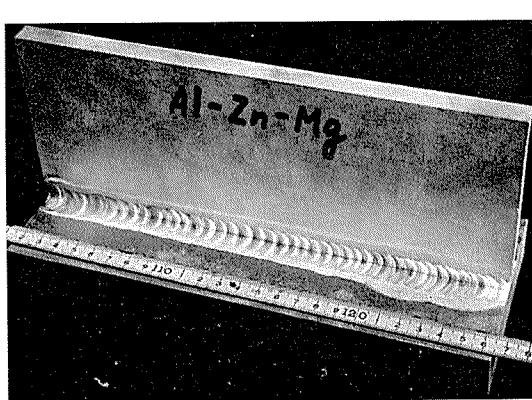
第7図 Fish-bone型割れ試験による溶接割れ感受性の比較
(*:一般の Al-Zn-Mg 系合金)



第8図 T型スミ肉割れ試験による溶接割れ感受性の比較
(*:一般の Al-Zn-Mg 系合金)

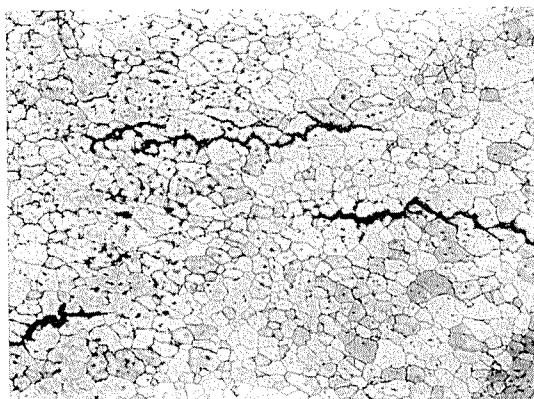


ZK 41

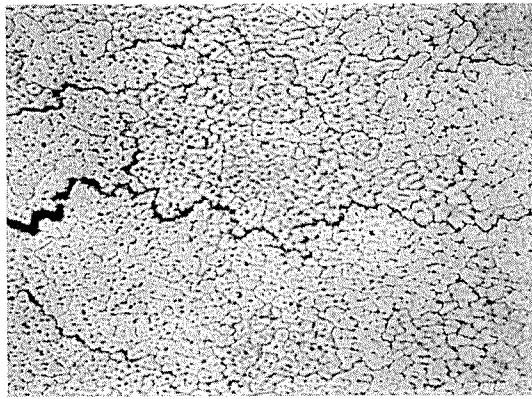


一般の Al-Zn-Mg 系合金

写真1 T型スミ肉溶接割れ試験片の外観



ZK 41



一般の Al-Zn-Mg 系合金

写真2 溶接割れ部先端の顕微鏡組織 ($\times 100$)

(昭和42年10月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

寺井, 竹内, 杉山
馬場, 福井

TECHNICAL DATA SHEET

(8-4.6)

アルミニウム合金ZK41の溶接継手

4) 溶接部の応力腐食割れ性

第9表 溶接部の応力腐食割れ試験結果

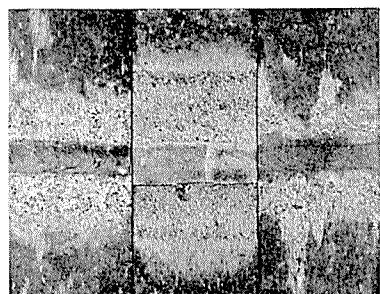
試験方法	引張応力腐食	曲げ応力腐食	曲げ応力腐食
負荷応力	耐力の75%	耐力の75% (表皮応力)	耐力の75% (表皮応力)
試験期間	30日	60日	60日
雰囲気	3% NaCl水溶液中	6% NaCl+0.3% H ₂ O ₂ 水溶液中	大気中
結果	T4 ○ ○ ○ T6 ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○

(1) ○印: 応力腐食割れせず。

第10表 溶接部の応力腐食試験後の引張性質 (溶加材: ZK41)

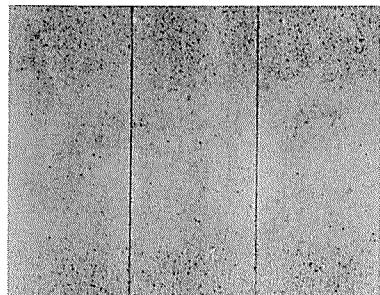
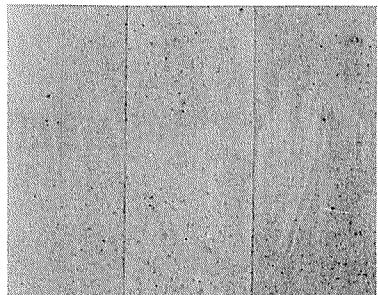
質別	6% NaCl+0.3% H ₂ O ₂ 水溶液中			大気中		
	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %	引張強さ, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	伸び, %
T4	33.5	24.3	7	35.1	25.1	8
T6	33.8	25.6	6	34.8	25.2	8

6%NaCl+0.3%H₂O₂
水溶液中



←溶接部

大気中



←溶接部

写真3 応力腐食割れ試験片の外観

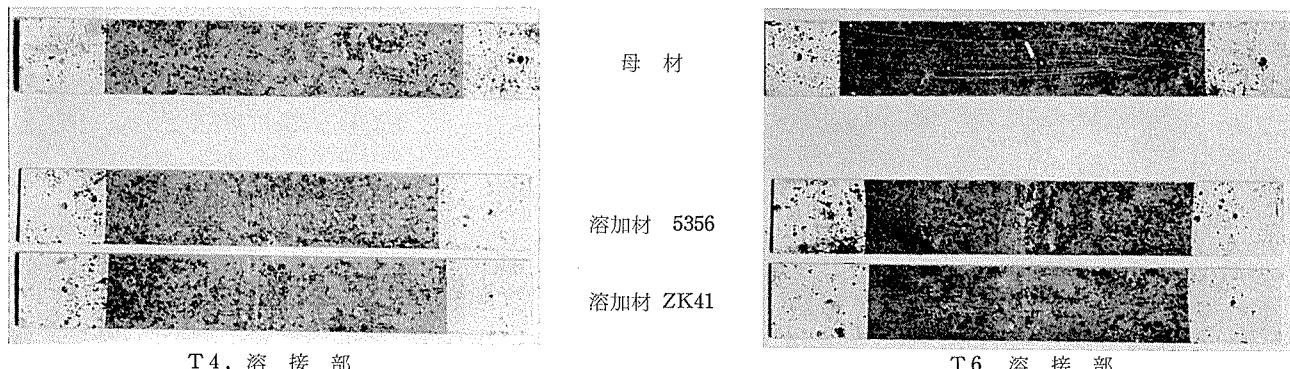


写真4 海水浸漬試験片の外観 (3ヶ月間浸漬)

(昭和42年10月)

◆住友軽金属工業株式会社

研究部 寺井, 竹内, 杉山
馬場, 福井