

P

164

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

中部電力株式会社名港発電所におけるモデルコンデン  
サーによる復水器管の腐食試験（第4報）

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 中部電力株式会社名港発電所におけるモデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験（第4報）

佐 藤 史 郎\*

## Corrosion Test on Condenser Tubes by Model Condenser at Meiko Power Station (Rep. 4)

by Shiro Sato

A corrosion test on condenser tubes of various copper alloys was conducted using the model condenser at Meiko Power Station of Chubu Electric Company from January 1955 to April 1966.

In previous paper, Rep. 1, 2 and 3, the results of inspections on some tubes taken out in September 1956, June 1962, October 1963 and December 1964 were reported and it was found that since 1961 the pollution of sea water was so promoted that the corrosion phenomenon of the condenser tubes was changed from that of clean sea water to that of polluted sea water.

This report deals with the results of the final inspection of the 420 test tubes containing some new copper alloy tubes taken out in April 1966. In this inspection it was observed that the corrosion of all test tubes was caused by typical polluted sea water.

The results of the inspection on various tubes, compared with aluminium brass tubes, were characterized as follows:

- 1) Cu-Zn-Sn alloys: Admiralty brass tubes suffered severe pitting corrosion. The alloy tubes containing 2.5% or more tin showed good corrosion resistance. For example, Cu-14~20%Zn-4%Sn alloy tubes exhibited good anti-corrosion properties, secondary to some Cu-Sn-Al alloy tubes.
- 2) Cu-Zn-Al alloys: Each tube suffered severe pitting corrosion and no promising alloy was found in this alloy system.
- 3) Cu-Al alloy: Same as Cu-Zn-Al alloys.
- 4) Cu-Ni-Fe alloys: This alloy tubes were prevailed by local corrosion and considered to have no superiority to aluminium brass tubes.
- 5) Cu-Sn alloys: Contrary to the Cu-Zn-Al or Cu-Al alloy tubes, the most prevalent type of corrosion of these alloy tubes was general corrosion. The rate of corrosion decreases by increasing the tin content of the alloys. For example, Cu-10%Sn alloy showed fairly good corrosion resistance.
- 6) Cu-Sn-Al alloys: General corrosion was observed mainly on these alloy tubes. Cu-6~10%Sn-1~2%Al alloy with or without small amount of silicon showed the most superior corrosion resistance in this corrosion test.

## 1. 緒 言

中部電力株式会社名港発電所に設置されたモデルコンデンサーは1955年1月に正式運転が開始され、1966年12月まで継続して運転された。そして、1966年4月に全供試管の抜取りが実施され、これをもって本モデルコンデンサーによる試験は完了した。

本報は1966年4月に抜取った管、すなわち第5回抜取管、について調査した結果を報告するものである。なお、これまでの抜取管の調査結果は第1~3報において報告し

た<sup>1~3)</sup>。

## 2. 供 試 管

Table 1 に供試管の化学分析値を示す。  
全供試管の取付水室、取付時期および本数の内訳をTable 2 に示す。各管の取付位置を Fig. 1 に示す。  
これらの管をすべて抜取り、調査を実施した。

## 3. 運 転 概 况

運転開始以来の期間別運転時間を Table 3 に示す。

## 4. 調 査

\* 研究部

**Table 1** Chemical compositions and mechanical properties of the test tubes used in the model condenser.

Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Chemical composition (%)								Mechanical properties		Correction factor for eddy current inspection
		Cu	Zn	Sn	Al	Ni	Si	As	Fe	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	
1	Arsenical Admiralty Brass, Annealed	70.0	R	1.0	—	—	—	0.04	—	35.7	72	1.0
2	Aluminium Brass, BsTF4, Annealed	77.0	R	—	2.0	—	—	0.04	—	42.6	58	1.0
3	Admiralty Brass, BsTF 1, Stress relieved	70.0	R	1.0	—	—	—	—	—	38.2	63	1.0
4	Admiralty Brass, BsTF1, Annealed	70.0	R	1.0	—	—	—	—	—	34.8	69	1.0
5	70-30 Cupronickel CNTF3, Annealed	R	—	—	—	30.0	—	—	0.5	43.3	43	2.5
6	90-10 Cupronickel, CNTF1, Quenched	R	—	—	—	10.0	—	—	1.25	30.1	30	1.4
7	90-10 Cupronickel, CNTF 1, Precipitation treated	R	—	—	—	10.0	—	—	1.25	45.2	14	1.4
8	90-10 Cupronickel, CNTF1, Annealed	R	—	—	—	10.0	—	—	1.25	33.8	44	1.4
9	Albrac, BsTF2, Work hardened	78.0	R	—	2.0	—	0.25	0.04	—	64.5	10	1.0
10	Albrac, BsTF 2, Stress relieved	78.0	R	—	2.0	—	0.25	0.04	—	52.0	47	1.0
11	Albrac, BsTF2, Annealed	78.0	R	—	2.0	—	0.25	0.04	—	47.1	53	1.0
1.	Albrac, BsTF2, Over annealed	78.0	R	—	2.0	—	0.25	0.04	—	38.9	70	1.0
13	Aluminium Bronze, Annealed	R	—	—	6.0	—	—	0.15	—	52.0	56	1.0
A	70-30 Cupronickel CNTF3, Annealed	R	—	—	—	30.0	—	—	0.5	43.3	43	2.5
B	Albrac, BsTF2, Annealed	78.0	R	—	2.0	—	0.25	0.04	—	46.0	55	1.0
C	SK-4, Annealed	R	—	10.0	—	—	—	—	—	48.1	70	1.2
D	SK-6, Annealed	R	10.0	—	2.0	—	—	—	—	38.2	61	1.0
E	AP-1, (SK-8), Annealed	R	—	6.0	1.0	—	0.2	—	—	42.9	72	1.1
F	X-106, Annealed	R	—	5.0	—	—	—	—	—	34.3	58	1.0
G	X-123, Annealed	R	10.0	—	0.5	—	—	—	—	31.7	56	1.0
H	X-105, Annealed	R	—	3.0	—	—	—	—	—	31.8	57	0.9
K	X-129, Annealed	R	—	6.0	—	—	—	—	—	49.8	68	1.0
L	SK-10, Annealed	R	—	10.0	1.0	—	—	—	—	52.5	66	1.4
M	SK-13, Annealed	R	15.0	3.2	—	—	—	0.04	0.7	42.0	57	1.0
N	SK-14, Annealed	R	—	8.0	1.3	—	0.1	—	—	45.5	71	1.2
O	SK-15, Annealed	R	—	6.0	1.7	—	0.1	—	—	47.3	64	1.1
P	6-X, Annealed	R	22.0	2.5	—	—	—	—	—	39.5	74	1.0
Q	7-X, Annealed	R	14.0	4.0	—	—	—	—	—	41.0	72	1.0
R	8-X, Annealed	R	10.0	6.0	—	—	—	—	—	45.0	72	1.0
S	9-X, Annealed	R	5.0	6.0	—	—	—	—	—	41.5	74	1.0
T	4-Z Annealed	R	20.0	4.0	—	—	—	0.05	—	42.3	79	1.0
U	7-Z Annealed	R	33.0	—	1.0	—	—	0.05	—	40.3	58	1.2

#### 4・1 調査方法

下記項目について、順を追って調査した。

##### 4・1・1 エディオグラフ調査

1965年12月3日にモデルコンデンサーに取付けられている状態の管全数のエディオグラフ調査を実施した。エディオグラフ調査の条件は従来通りとした。すなわち周波数は1 kc とし、2mmφ キリ孔5ヶを同一円周上に有するアルブラック管において、エディオグラフにおける片フレが6.0mm になるように調整した。

##### 4・1・2 引張試験

材質、取付時期および水室(A, B, 上, 下)で供試材を区分し、同一条件の管が2本以上5本以下のときは1本、6~15本のときは2本、16本以上のときは3本、の比率で調査管を任意抽出しそれぞれ管の中央部より引張試験

片を採取した。

##### 4・1・3 付着物量の測定

引張試験と同一の要領で試験片を採取した。ただし、同一条件の管が1本しか存在しないときもその管から試験片を採取した。

##### 4・1・4 腐食状況の調査

全管につき引張試験片および付着物量測定用試験片を除いた部分の全長を縦方向に切断し、内面状況の調査と腐食深さの測定を実施した。腐食深さの測定は管の全長(2,086 mm)を上下別約200mm 間隔に区切り、その区間の最も腐食深さの大である値をもって区間の腐食深さとし、その平均値を平均腐食深さ、その中の最大値をその管の最大腐食深さとした。また、長手断面状況についても調査を実施した。

Table 2 Number of all the test tubes used in model condenser.

Mark	Water chamber Date of installation Alloys, JIS marks, Temper	A-U, 2nd flow					A-L, 1st flow					B-U, 2nd flow					B-L, 1st flow					Total	
		Dec. '54	Oct. '56	Jun. '63	Oct. '63	Jan. '65	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Oct. '63	Jan. '65	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Oct. '63	Jan. '65	Dec. '54	Oct. '56	Jun. '62	Oct. '63	Jan. '65		
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	4	—	—	—	—	1	—	—	—	9
1	Arsenical Admiralty Brass, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	2	—	—	1	—	1	—	—	—	7
2	Aluminum Brass, BsTF4, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	3
3	Admiralty Brass, BsTF1, Stress relieved	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	3
4	Admiralty Brass, BsTF1, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	3
5	70-30 Cupnickel, CNTF3, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	4	1	—	—	—	7
6	90-10 Cupronickel, CNTF1, Quenched	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	5
7	90-10 Cupronickel, CNTF1, Precipitation treated	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	5
8	90-10 Cupronickel, CNTF1, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	5
9	Albrac, BsTF2, Work hardened	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	1	—	—	1	1	1	—	—	—	7
10	BsTF2, Stress relieved	—	—	—	—	4	—	—	—	—	3	6	—	2	—	—	26	1	1	—	—	—	43
11	Albrac, BsTF2, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	5
12	Albrac, BsTF2, Over annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	5
13	Aluminum Bronze, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
A	70-30 Cupronickel, CNTF3, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	2	—	—	—	6
B	Albrac, BsTF2, Annealed	—	—	—	—	24	—	—	—	—	23	—	—	5	11	—	—	—	3	14	—	—	80
C	SK-4, Annealed	—	—	—	—	20	—	—	—	—	20	—	—	4	7	—	—	—	2	7	—	—	60
D	SK-6, Annealed	—	—	—	—	17	—	—	—	—	17	—	—	4	6	—	—	—	1	8	—	—	53
E	AP-1 (SK-8), Annealed	—	—	—	—	28	—	—	—	—	23	—	—	1	25	—	—	—	1	25	—	—	106
F	X-106, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	1	—	—	—	3
G	X-123, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1	—	—	—	2
H	X-105, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1
K	X-129, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1
L	SK-10, Annealed	—	—	—	—	5	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9
M	SK-13, Annealed	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
N	SK-14, Annealed	—	—	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
O	SK-15, Annealed	—	—	—	—	2	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
P	6-X, Annealed	—	—	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
Q	7-X, Annealed	—	—	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
R	8-X, Annealed	—	—	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
S	9-Z, Annealed	—	—	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
T	4-Z, Annealed	—	—	—	—	2	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
U	7-Z, Annealed	—	—	—	—	2	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
Total		0	0	0	0	120	0	0	0	0	115	33	4	34	49	0	33	12	16	54	0	470	
Total		120					115					120					115					470	

Table 3 Running hours of model condenser in various period.

Date of installation	Dec. 1954	Oct. 1956	Jun. 1962	Oct. 1963	Jan. 1965
Running hours until April 1966	40,481	34,224	71,221	12,224	4,140

#### 4.2 エディオグラフ調査結果

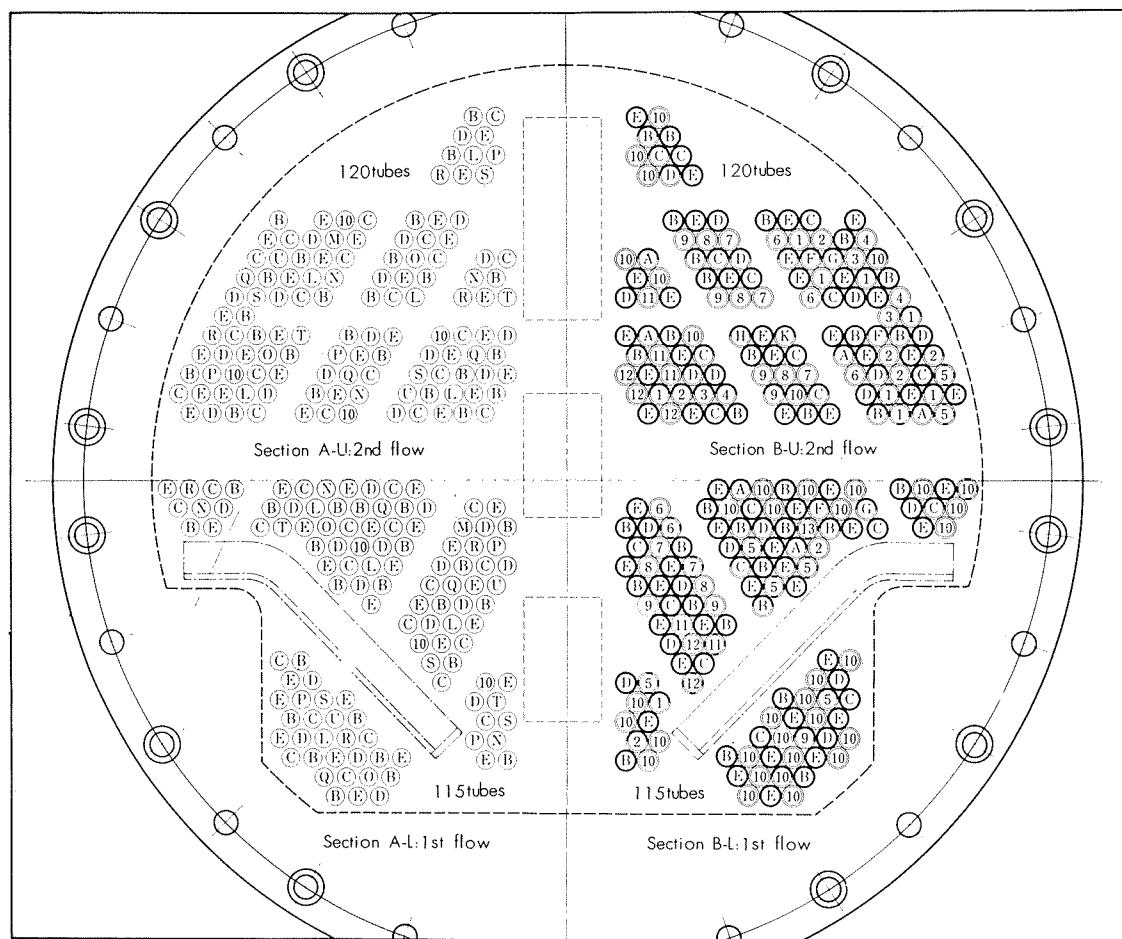
フレ高さの測定結果を Table 4、代表例を Fig. 2 に示す。Table 4において表示されているフレ高さの値は該当する管のエディオグラフ調査におけるフレ高さの平均値について合金に応じた補正を行なったものである。この補正是合金の種類によって欠陥検出感度に差が存在することに

対するものでその補正係数 (c. f) は Table 1 左端欄および Fig. 2 の中に示した。C, E, L, N, O の各管 (Cu-Sn および Cu-Sn-Al 系) はいずれも他の合金管よりフレ高さが著しく小さく (1965年1月取付材はほとんど 0.5mm のフレ), M, P, Q, R, S, T の各管 (いずれも Cu-Zn-Sn 系) がこれらについて小さかった。

#### 4.3 腐食状況

各管の内面状況を調査後、腐食深さを測定し、取付年月別にまとめて Table 5~9 中央欄に示した。

4.3.1 アドミラルティー黄銅管 (マーク 1 : ヒ素入り軟質材、マーク 3 : 低軟材、マーク 4 : 軟質材)



Symbols	Date of installation
○	Dec. 1954
○○	Oct. 1956
○○○	Jun. 1962
○○○○	Oct. 1963
○○○○○	Jan. 1965

Fig. 1 Front view of installation of test tubes in model condenser.

各管内面はいずれも Photo. 1 上部にみるような厚い付着物に覆われており、密に分布する孔食よりなる激しい腐食が生じていた。B下83管（1962年取付）には貫通孔が存在していた。各管の孔食部の断面を観察すればいずれの管にも激しい粒界腐食がみられた。

腐食深さは Table 5~7 にみると、取付時期とはほとんど関係なく 0.5mm 以上に達しているものが多い（15本中13本）。マーク 1, 3 および 4 管の間の差は存在しないようであった。

#### 4・3・2 アルミニウム黄銅管（マーク 2：軟質材）

アドミラルティー黄銅管とほとんど同様であって、密在する孔食と粒界腐食が顕著にみられた（Photo. 1 中央部上）。腐食深さは 1962 年 6 月取付材 ( $\bar{X}_{\max} : 0.49 \text{ mm}$ ) の

方が 1954 年 12 月取付材 ( $\bar{X}_{\max} : 0.40 \text{ mm}$ ) よりも大であった。

#### 4・3・3 30%キュプロニッケル管（マーク 5：軟質材、マーク A：軟質材）

管内面は茶褐色の付着物に覆われており、この付着物は剝離性が大であった。付着物を除去した後の面の全域に激しい肌荒れがみられ、さらに局部的に不均等凹凸腐食がみられた。マーク 5 管（Photo. 1 中央部）とマーク A 管（Photo. 2 中央下部）を比較すれば全般的に A 管（1962 年 6 月取付管）の方が腐食を激しく受けているようであり、A 管には 2 本の漏洩管（B下室の 2 本中 2 本）がみられた。ここにおいても 1962 年 6 月取付管の腐食が 1956 年取付管の腐食より大であることが注目される。断面状況を Photo. 5

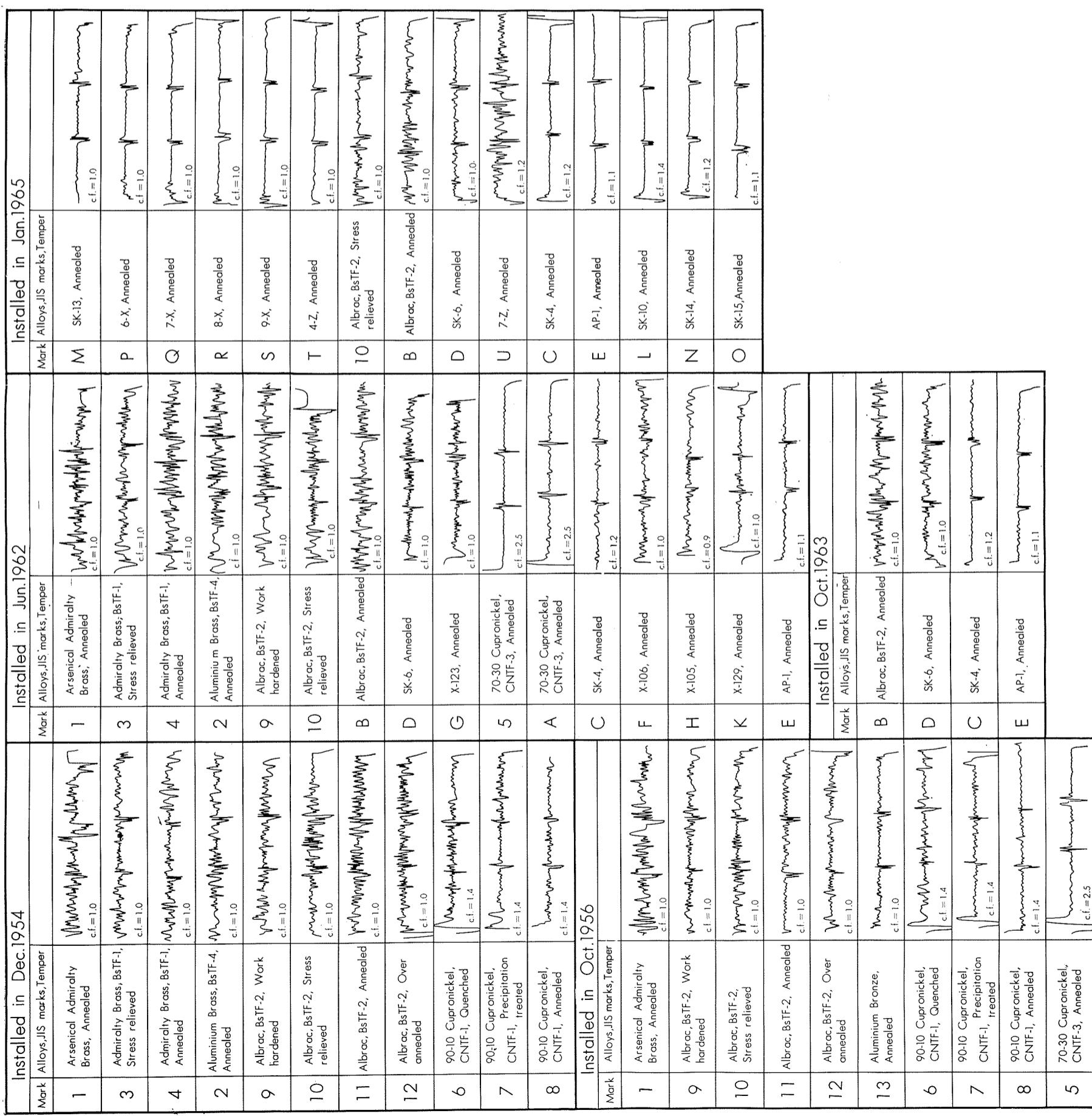


Fig. 2 Eddy current inspection by Eddio Graph.

Table 4 Results of eddy current inspection by Eddio Graph.

Mark	Date of installation Water chamber	Magnitude of pen deflection in mm. ( ): number of tubes									
		Dec. 1954		Oct. 1956		Jun. 1962		Oct. 1963		Jan. 1965	
		B-U 2nd flow	B-L 1st flow	B-U 2nd flow	B-L 1st flow	B-U 2nd flow	B-L 1st flow	B-U 2nd flow	B-L 1st flow	A-U 2nd flow	A-L 1st flow
1	Arsenical Admiralty Brass, Annealed	(2) 7.5	—	(2) 7.5	—	(4) 7.3	(1) 9.0	—	—	—	—
2	Aluminium Brass, BsTF4, Annealed	(3) 5.3	(1) 6.5	—	—	(2) 4.3	(1) 4.0	—	—	—	—
3	Admiralty Brass, BsTF1, Stress relieved	(2) 5.8	—	—	—	(1) 6.0	—	—	—	—	—
4	Admiralty Brass, BsTF1, Annealed	(2) 5.0	—	—	—	(1) 8.0	—	—	—	—	—
5	70-30 Cupronickel, CNTF3, Annealed	—	—	(2) 2.5	(2) 1.3	—	(1) 1.3	—	—	—	—
6	90-10 Cupronickel, CNTF1, Quenched	(3) 4.9	(1) 6.3	—	4.9	—	—	—	—	—	—
7	90-10 Cupronickel, CNTF1, Precipitation treated	(3) 4.3	(1) 2.1	—	(1) 2.1	—	—	—	—	—	—
8	90-10 Cupronickel, CNTF1, Annealed	(3) 4.6	(1) 1.4	—	(1) 2.8	—	—	—	—	—	—
9	Albrac, BsTF2, Work hardened	(3) 5.3	(1) 4.9	—	5.6	8.4	(1) 3.5	—	—	—	—
10	Albrac, BsTF2, Stress relieved	(6) 5.6	(26) 3.8	—	(1) 4.5	(2) 5.8	(1) 2.0	—	(4) 4.5	(3) 3.0	—
11	Albrac, BsTF2, Annealed	(3) 5.5	(1) 3.5	—	(1) 3.0	—	—	—	—	—	—
12	Albrac, BsTF2, Over annealed	(3) 4.0	(1) 4.5	—	(1) 3.0	—	—	—	—	—	—
13	Aluminium Bronze, Annealed	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
A	70-30 Cupronickel, CNTF3, Annealed	—	—	—	—	(4) 3.5	—	—	—	—	—
B	Albrac, BsTF2, Annealed	—	—	—	—	(5) 5.5	(2) 3.3	(11) 4.6	(14) 3.7	(24) 3.8	(22) 3.8
C	SK-4, Annealed	—	—	—	—	(4) 1.8	(2) 1.8	(7) 1.3	(7) 1.6	(20) 0.6	(20) 0.6
D	SK-6, Annealed	—	—	—	—	(4) 3.8	(1) 2.5	(6) 2.9	(8) 2.2	(17) 2.0	(17) 2.0
E	AP-1 (SK-8), Annealed	—	—	—	—	(1) 1.1	(1) 1.7	(25) 0.8	(24) 0.8	(28) 0.6	(25) 0.6
F	X-106, Annealed	—	—	—	—	(2) 3.0	(1) 3.0	—	—	—	—
G	X-123, Annealed	—	—	—	—	(1) 5.0	(1) 4.5	—	—	—	—
H	X-105, Annealed	—	—	—	—	(1) 2.3	—	—	—	—	—
K	X-129, Annealed	—	—	—	—	(1) 2.0	—	—	—	—	—
L	SK-10, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(5) 1.3	(4) 0.7	—
M	SK-13, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(1) 0.5	(1) 1.5	—
N	SK-14, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(3) 0.6	(3) 0.6	—
O	SK-15, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(2) 0.6	(2) 0.6	—
P	6-X, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(3) 1.0	(3) 0.8	—
Q	7-X, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(3) 0.8	(3) 1.2	—
R	8-X, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(3) 0.7	(3) 0.8	—
S	9-X, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(3) 0.5	(3) 1.0	—
T	4-Z, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(2) 0.5	(2) 1.0	—
U	7-Z, Annealed	—	—	—	—	—	—	—	(2) 7.8	(2) 4.8	—

(c) に示した。

#### 4・3・4 10%キュプロニッケル管 (マーク6: 焼入材, マーク7: 析出処理材, マーク8: 軟質材)

各管とも Photo. 1 下部のように30%キュプロニッケルに似た状況にあった。腐食状況は30%キュプロニッケルよりも肌荒れの状況においてやや軽かったが豆痕大の局部腐食がみられた。熱処理状態の異なる3種の管(焼入れ, 析出, 軟質)の中では前報と同様に析出処理材の腐食が最も軽かった(1954年取付材につきそれぞれ  $\bar{X}_{max}$  0.65, 0.46, 0.53mm)。

#### 4・3・5 アルブラック管 (マーク9: 硬質材, マーク10: 低軟材, マーク11: 軟質材, マーク12: 極軟質材, マーク

#### B: 軟質材

各管内面の上層には褐色の付着物がみられ、その下層には黒色の付着物層が存在し、黒色の付着物層は管に密着していた。黒色付着物層が剝離しているところは緑色を呈していた。腐食の状況は Photo. 2 および Photo. 5 (a)(b) にみるようないずれの管も孔食を主体とするもので、典型的な汚染海水による腐食状況を呈していたが、その深さは 1962年6月取付管がマーク9, マーク10, マークBともに大であった。しかし、マーク9, マーク10, マークBにおける各1962年6月取付管の腐食状況の間にはほとんど差はみられなかった。

Table 5 Results of the inspection of test tubes installed in Dec. 1954.

	Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Number of tubes	Average depth <sup>(1)</sup> of corrosion pits		Maximum depth <sup>(2)</sup> of corrosion pits		Deposit in tubes		Degree of loss in %	
				Depth, $\bar{X}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	$\bar{X}$ max (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	(mg/cm <sup>2</sup> )	S (%)	Tensile strength	Elongation
Cu-Zn-Sn	1	Admiralty Brass, BsTF1, Annealed	2	0.40	0.88	0.56	0.75	46.6	—	38.3	58.3
	3	Admiralty Brass, BsTF1, Stress relieved	2	0.41	0.85	0.41	1.02	46.5	—	20.7	47.6
	4	Admiralty Brass, BsTF1, Annealed	2	0.39	0.90	0.51	0.82	34.4	—	11.2	20.3
Cu-Zn-Al	2	Aluminium Brass, BsTF4, Annealed	4	0.30	1.17	0.40	1.05	78.8	—	16.2	48.3
	9	Albrac, BsTF2, Work hardened	4	0.31	1.13	0.39	1.08	58.9	—	23.5	60.0
	10	Albrac, BsTF2, Stress relieved	32	0.30	1.17	0.43	0.98	47.3 60.1	—	21.0	49.4
	11	Albrac, BsTF2, Annealed	4	0.35	1.00	0.42	1.00	52.5	2.88	12.7	50.9
	12	Albrac, BsTF2, Over annealed	4	0.34	1.03	0.46	0.91	60.7	—	21.3	51.4
Cu-Ni-Fe	6	90-10 Cupronickel, CNTF1, Quenched	4	0.46	0.76	0.65	0.65	30.0	—	17.9	23.3
	7	90-10 Cupronickel, CNTF1, Precipitation treated	4	0.30	1.17	0.46	0.91	15.1	—	31.1	42.8
	8	90-10 Cupronickel, CNTF1, Annealed	4	0.36	0.97	0.53	0.79	23.3	—	25.4	45.4

(1) Each tube was divided into 20 equal sections with upper and lower section of 200mm length. Then, the maximum depth of corrosion of each section was measured and the average depth for entire length was calculated.

(2) Depth of the most severely corroded part of each tube.

(3) Corrosion rate of Albrac tube /Corrosion rate of the test tube.

Table 6 Results of the inspection of test tubes installed in Oct. 1956.

	Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Number of tubes	Average depth <sup>(1)</sup> of corrosion pits		Maximum depth <sup>(2)</sup> of corrosion pits		Deposit in tubes		Degree of loss in %	
				Depth, $\bar{X}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	$\bar{X}$ max (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	(mg/cm <sup>2</sup> )	S (%)	Tensile strength	Elongation
Cu-Zn-Sn	1	Arsenical Admiralty Brass Annealed	2	0.37	0.76	0.48	0.71	35.2	—	24.6	58.3
Cu-Zn-Al	9	Albrac BsTF2, Work hardened	1	0.28	1.00	0.36	0.94	38.3	—	—	—
	10	Albrac BsTF2, Stress relieved	1	0.31	0.90	0.38	0.89	58.7	—	—	—
	11	Albrac BsTF2, Over annealed	1	0.28	1.00	0.34	1.00	57.6	3.61	—	—
	12	Albrac BsTF2, Annealed	1	0.39	0.97	0.36	0.94	59.8	—	—	—
Cu-Al	13	Aluminium Bronze Annealed	1	0.34	0.82	0.40	0.85	45.1	—	9.8	32.1
Cu-Ni-Fe	6	90-10 Cupronickel CNTF1, Quenched	1	0.32	0.88	0.47	0.72	3.9	—	—	—
	7	90-10 Cupronickel CNTF1, Precipitation treated	1	0.22	1.27	0.28	1.21	18.6	—	—	—
	8	90-10 Cupronickel CNTF1, Annealed	1	0.32	0.88	0.49	0.69	5.7	—	—	—
Gu-Ni-Fe	5	70-30 Cupronickel CNTF3, Annealed	6	0.23	1.22	0.40	0.85	17.6 32.9	—	13.8	37.2

(1)~(3): See the foot note of Table 5.

#### 4・3・6 $\alpha$ アルミニウム青銅管 (マーク13: 軟質材)

管の内面には Photo. 2 中央部のように、アルブラック管と類似の付着物が存在し、アルブラック管よりも更に小さく鋭い孔食が多数見受けられた。腐食深さはアルブラック管と同等またはそれよりやや大であった。

#### 4・3・7 SK-4管 (マークC, Cu-10%Sn)

管内面は Photo. 3 上部のようであって、管と密着して白緑色の付着物層がみられた。腐食は全域に生じており、管内面はかなり激しい肌荒れ状を呈していたが、孔食はみ

られなかった。

#### 4・3・8 SK-6管 (マークD, Cu-10%Zn-2%Al)

SK-6管は Photo. 3 中央上部のようなくるBsTF2管と類似の状態にあり、多量のスライム状付着物と孔食がみられた。腐食部の深さは Table 7, 8 にみると、BsTF2管よりはわずかに浅いようであった。

#### 4・3・9 AP-1 (SK-8) 管 (マークE, Cu-6%Sn-1%Al-0.2%Si)

管内面の状況は Photo. 3 中央部のようなくるSK-4管に

Table 7 Results of the inspection of test tubes installed in Jun. 1962.

	Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Number of tubes	Average depth <sup>(1)</sup> of corrosion pits		Maximum depth <sup>(2)</sup> of corrosion pits		Deposit in tubes		Degree of loss in %	
				Depth, $\bar{X}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	$\bar{X}_{\max}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	(mg/cm <sup>2</sup> )	S (%)	Tensile strength	Elongation
Cu-Zn-Sn	1	Arsenical Admiralty Brass, Annealed	5	0.38	1.03	0.65	0.89	59.5	—	28.0	52.7
	3	Admiralty Brass BsTF1, Stress relieved	1	0.39	1.00	0.57	1.02	26.1	—	—	—
	4	Admiralty Brass BsTF1, Annealed	1	0.41	0.95	0.64	0.91	30.7	—	—	—
Cu-Zn-Al	2	Aluminum Brass BsTF4, Annealed	3	0.30	1.08	0.49	1.18	54.2	—	15.7	36.2
	9	Albrac BsTF2, Work hardened	2	0.35	1.11	0.41	1.41	36.1	—	25.1	60.0
	10	Albrac BsTF2, Stress relieved	3	0.38	1.03	0.51	1.14	35.7	—	25.1	68.0
	B	Albrac BsTF2, Annealed	8	0.39	1.00	>0.58	1.00	68.7 81.5	4.20	18.3	41.9
	D	SK-6, Annealed	5	0.37	1.05	0.52	1.12	40.1	—	0	45.9
	G	X-123, Annealed	2	0.33	1.18	0.51	1.14	46.8	—	23.6	37.5
Cu-Ni-Fe	5	70-30 Cupronickel CNTF3, Annealed	1	0.14	2.79	0.44	1.32	9.1	—	—	—
	A	70-30 Cupronickel CNTF3, Annealed	6	0.40	0.98	>0.69	0.84	23.3 61.7	—	11.6	39.5
Cu-Sn	C	SK-4, Annealed	6	0.13	3.00	0.17	3.41	27.4 40.1	—	11.9	0.7
	F	X-106, Annealed	3	0.24	1.63	0.32	1.81	21.8	—	14.3	0
	H	X-105, Annealed	1	0.24	1.63	0.38	1.53	25.5	—	9.1	29.8
	K	X-129, Annealed	1	0.12	3.25	0.18	3.22	11.0	—	—	—
Cu-Sn-Al	E	AP-1 (SK-8), Annealed	2	0.09	4.33	0.14	4.14	40.0	1.98	0	12.4

(1)~(3): See the foot note of Table 5.

Table 8 Results of the inspection of test tubes installed in Oct. 1963.

	Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Number of tubes	Average depth <sup>(1)</sup> of corrosion pits		Maximum depth <sup>(2)</sup> of corrosion pits		Deposit in tubes		Degree of loss in %	
				Depth, $\bar{X}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	$\bar{X}_{\max}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	(mg/cm <sup>2</sup> )	S (%)	Tensile strength	Elongation
Cu-Zn-Al	B	Albrac BsTF2, Annealed	25	0.30	1.00	0.45	1.00	32.6 39.3	4.48	17.5	42.3
	D	SK-6, Annealed	14	0.17	1.76	0.25	1.80	26.3 30.1	—	14.2	18.5
Cu-Sn	C	SK-4, Annealed	14	0.11	2.73	0.16	2.81	31.3 35.3	—	10.5	8.5
Cu-Sn-Al	E	AP-1 (SK-8), Annealed	50	0.06	5.00	0.09	5.00	21.4 29.7	2.58	7.3	6.4

(1)~(3): See the foot note of Table 5.

かなり類似していた。しかし、肌荒れの状況は SK-4 管よりも軽く、腐食状況は Photo. 5 (d) のように軽微であった。孔食はみられなかった。

#### 4・3・10 X-106 (マーク F, Cu-5%Sn)

SK-4 管と類似の付着物がみられたが Photo. 3 下部にみるように管内面には凹凸が激しく生じていて、腐食深さもかなり大であった。

#### 4・3・11 X-105 (マーク H, Cu-3%Sn)

X-106 管とほとんど同一の状態にあって激しい凹凸状の腐食がみられた。

#### 4・3・12 X-129 (マーク K, Cu-6%Sn-1%Si)

管内面の付着物の状態および腐食の状況は SK-4 管に

よく類似しており、腐食深さもほぼ SK-4 管の値と匹敵していた (Photo. 3 下部)。

#### 4・3・13 SK-10 (マーク L, Cu-10%Sn-1%Al-0.1%Si)

管内面の付着物の状態は Photo. 4 上部にみるよう同じ時期 (1965年1月) に取付けた SK-4 管とよく似ていた。しかし、腐食状況は SK-4 管よりもかなり軽く、同一期間試験した各管の中では SK-14 管とともに最も腐食が軽かった (Photo. 5 (e))。

#### 4・3・14 SK-14管 (マーク N, Cu-8%Sn-1.3%Al-0.1%Si)

付着物および腐食の状況がともに Photo. 4 中央上部のように SK-10管とほとんど同一であり、腐食深さは最も

Table 9 Results of the inspection of test tubes installed in Jan. 1965.

	Mark	Alloys, JIS marks, Temper	Number of tubes	Average depth <sup>(1)</sup> of corrosion pits		Maximum depth <sup>(2)</sup> of corrosion pits		Deposit in tubes		Degree of loss in %	
				Depth $\bar{X}$ (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	$\bar{X}$ max (mm)	Anti <sup>(3)</sup> corrosion index	(mg/cm <sup>2</sup> )	S (%)	Tensile strength	Elongation
Cu-Zn-Sn	M	SK-13, Annealed	2	0.08	3.00	0.14	3.07	31.3	—	0	12.2
	P	6-X, Annealed	6	0.06	4.00	0.11	3.91	22.4 27.9	—	7.0	4.0
	Q	7-X, Annealed	6	0.06	4.00	0.09	4.78	10.4 17.4	1.19	7.1	0.7
	R	8-X, Annealed	6	0.05	4.80	0.07	6.14	13.0 21.0	—	3.8	1.8
	S	9-X, Annealed	6	0.04	6.00	0.07	6.14	19.3 27.3	—	6.7	2.0
	T	4-Z, Annealed	4	0.05	4.80	0.07	6.14	37.4	—	5.9	0
Cu-Zn-Al	10	Albrac BsTF2, Stress relieved	7	0.25	0.96	0.34	1.26	26.6 28.9	—	10.3	34.0
	B	Albrac BsTF2, Annealed	47	0.24	1.00	0.43	1.00	21.3 38.1	4.23	14.4	22.1
	D	SK-6, Annealed	34	0.20	1.20	0.35	1.23	26.2 34.6	—	9.3	12.4
	U	7-Z, Annealed	4	0.26	0.92	0.43	1.00	27.8	—	26.5	56.8
Cu-Sn	C	SK-4, Annealed	40	0.06	4.00	0.10	4.30	13.8 27.5	—	7.3	6.5
Cu-Sn-Al	E	AP-1 (SK-8), Annealed	54	0.03	8.00	0.05	8.60	9.7 16.7	3.05	2.8	3.4
	L	SK-10, Annealed	9	0.03	8.00	0.04	10.75	17.7 25.7	—	2.8	4.5
	N	SK-14, Annealed	6	0.03	8.00	0.04	10.75	27.6 31.7	—	1.4	2.8
	O	SK-15, Annealed	4	0.04	6.00	0.05	8.60	9.8	—	4.0	0

(1)~(3) : See the foot note of Table 5.

小さかった。

#### 4・3・15 SK-15管 (マークO, Cu-6%Sn-1.7%Al-0.1%Si)

付着物および腐食の状況は Photo. 4 中央部のように AP-1 管とほとんど同一であり、腐食深さは  $\bar{X}=0.04\text{mm}$ ,  $\bar{X}_{\text{max}}=0.05\text{mm}$  であって、SK-10, SK-14 について腐食深さが小であった。

#### 4・3・16 X-123管 (マークG, Cu-10%Zn-0.5%Al)

内面状況は SK-6 管と類似していたが、SK-6 管に比して孔食が減少し、それに代って面積の広い局部腐食部が生じていた。腐食深さは SK-6 管とほぼ同一であった。

#### 4・3・17 SK-13管 (マークM, Cu-15%Zn-3.2%Sn-0.7%Fe)

管内面にはアルブラック管にみられたような付着物がみられ、Photo. 4 上部にみるような肌荒れ状の腐食が全域に分布していた。そして、局部腐食部が散在していて腐食深さは  $\bar{X}=0.08\text{mm}$ ,  $\bar{X}_{\text{max}}=0.14\text{mm}$  であった。

#### 4・3・18 6-X管 (マークP, Cu-22%Zn-2.5%Sn)

SK-13管とほぼ類似の状態にあり、Photo. 4 中央部のように肌荒れ状の腐食が全域にみられた。腐食深さは SK-13管より小さかった。

#### 4・3・19 7-X管 (マークQ, Cu-14%Zn-4%Sn)

SK-13, 6-X 管とほぼ類似の状況にあり (Photo. 4 中

央部), 腐食深さは  $\bar{X}=0.06\text{mm}$ ,  $\bar{X}_{\text{max}}=0.09\text{mm}$  で小さかった。

#### 4・3・20 8-X管 (マークR, Cu-10%Zn-6%Sn)

7-X 管などと類似の状況にあったが、腐食深さは更にやや小さいようであった。

#### 4・3・21 9-X管 (マークS, Cu-5%Zn-6%Sn)

8-X 管と同一の状況にあった。

#### 4・3・22 4-Z管 (マークT, Cu-20%Zn-4%Sn)

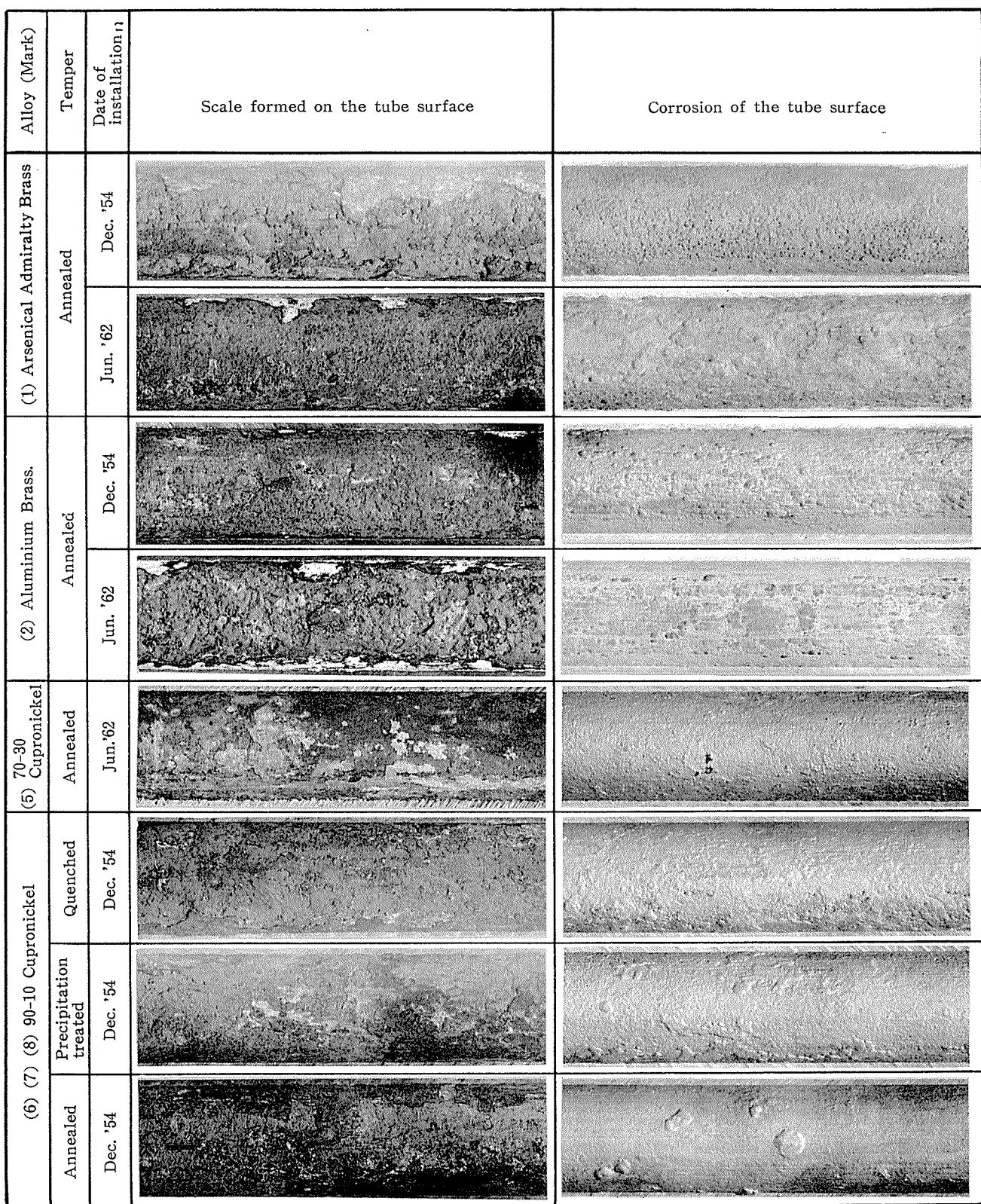
9-X 管などに似た状態にあったが、Photo. 4 下のように肌荒れ程度は極めて軽微であり、Cu-Zn-Sn 系合金の中では腐食面は最も平滑であった。

#### 4・3・23 7-Z管 (マークU, Cu-33%Zn-1.0%Al)

アルブラック管に類似の内面状況を呈し、アルブラック管と同程度の孔食ならびに第2相 ( $\beta$  相) の激しい選択腐食が観察された。

#### 4・4 内面付着物量

内面付着物量は Table 5~9 右欄に示すように各管とも 1963年10月以前に取付けたものには  $20\text{mg}/\text{cm}^2$  以上の多量の付着物が存在した。例外として CNTF 1 および同 3 管において内面付着物が少なく測定されたものもあったが、これらは、通水停止後測定までの間に剥離したためであろう。1965年1月取付管についてみれば、AP-1 管の付着物量が  $9.7\sim16.2\text{ mg}/\text{cm}^2$  で比較的少なく、BsTF 2 管や



**Photo. 1** Inner surface of the test tubes of Admiralty brass, aluminium brass, 70-30 cupronickel and 90-10 cupronickel.

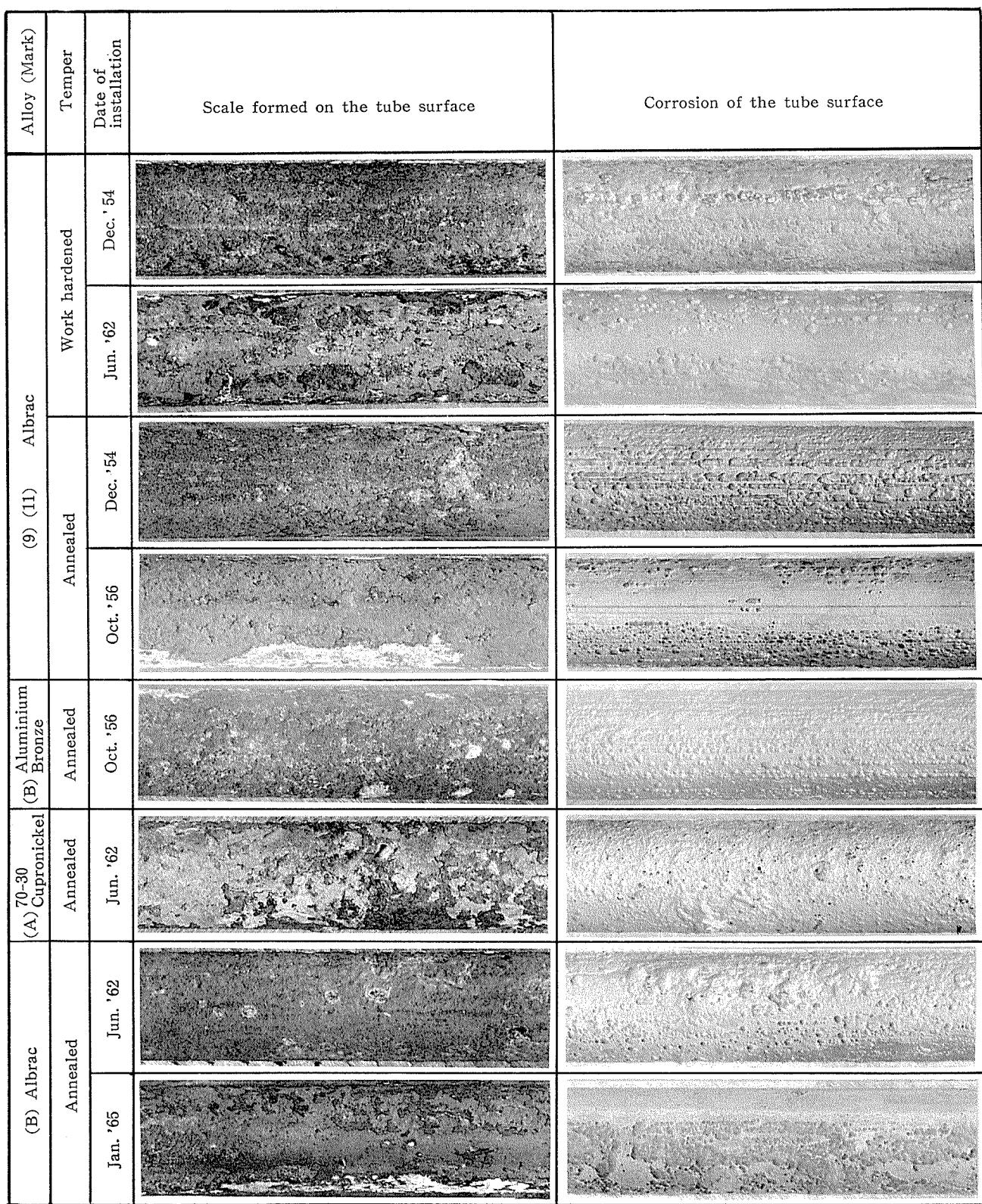


Photo. 2 Inner surface of the test tubes of Albrac, aluminium bronze and 70-30 cupronickel.

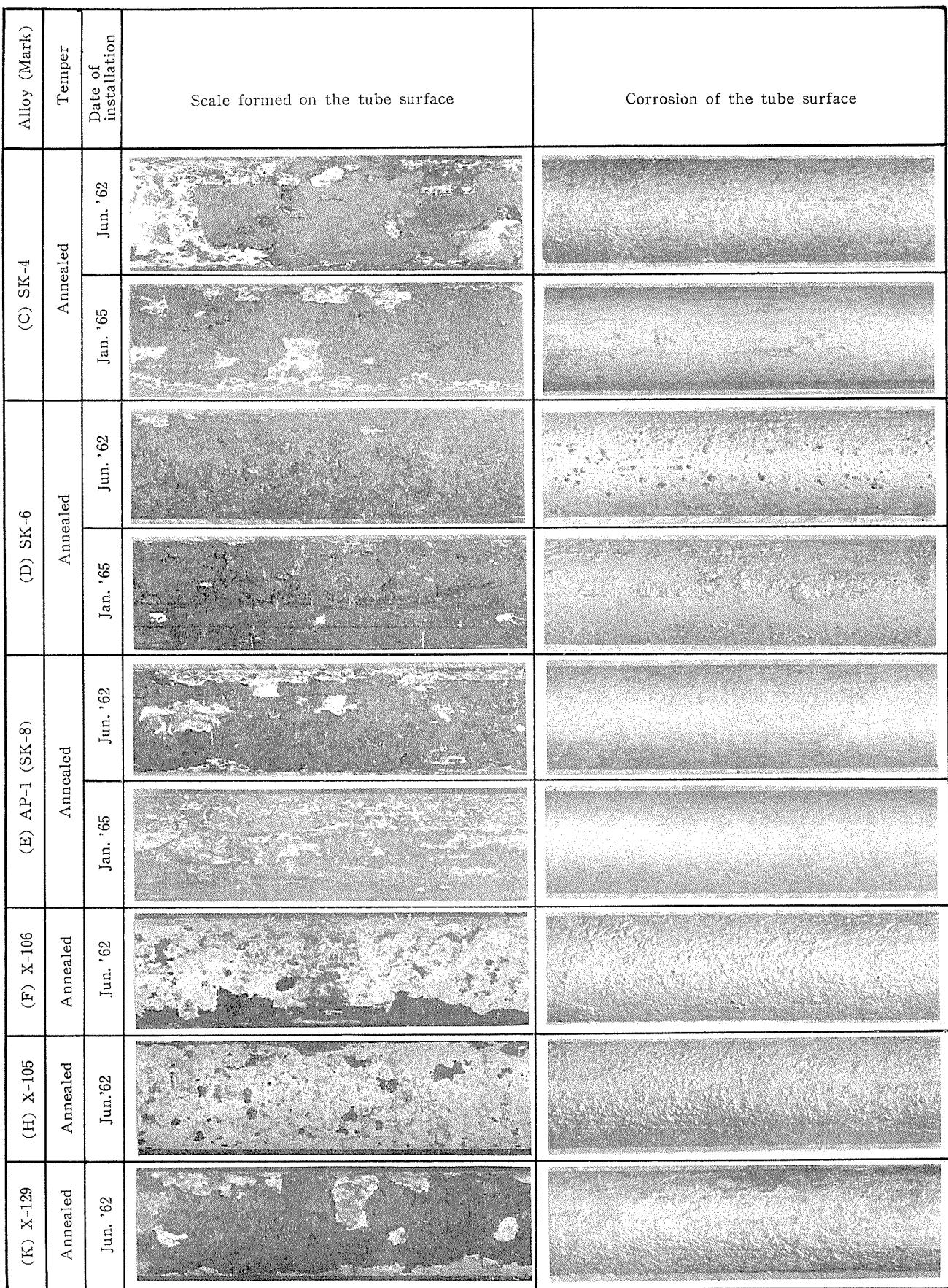
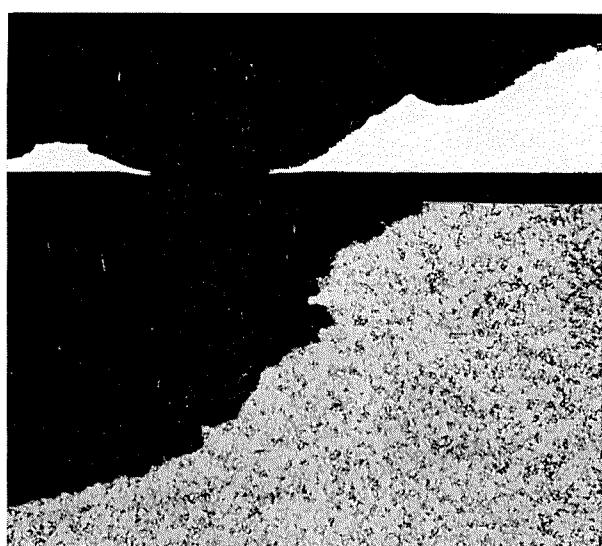


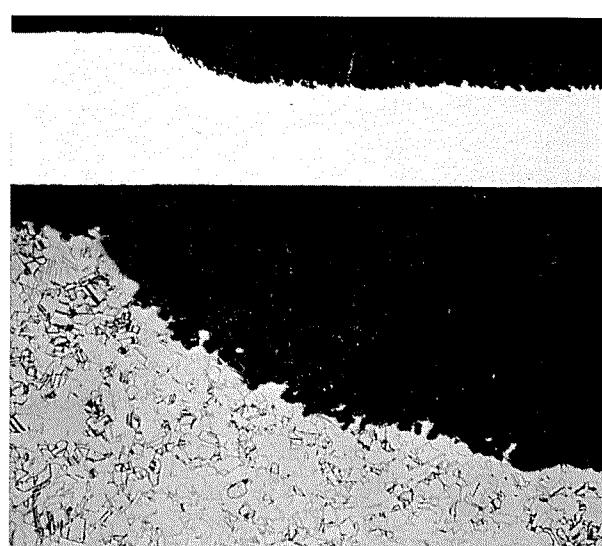
Photo. 3 Inner surface of the test tubes of Cu-Sn and other alloys.

Scale formed on the tube surface						Corrosion of the tube surface					
(T) 4-Z	(S) 9-X	(R) 8-X	(Q) 7-X	(P) 6-X	(O) SK-15	(N) SK-14	(M) SK-13	(L) SK-10	Alloy (Mark)	Temper	Date of installation
Annealed	Annealed	Annealed	Annealed	Annealed	Annealed	Annealed	Annealed	Annealed			
Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65	Jan. '65			

Photo. 4 Inner surface of the test tubes of Cu-Sn-Al and Cu-Zn-Sn alloys.



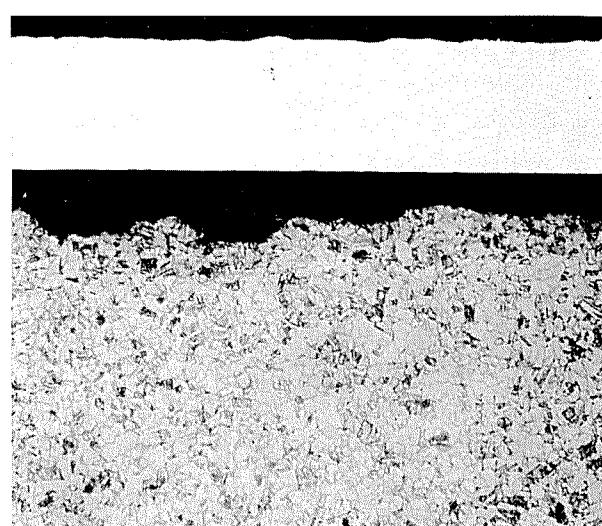
(a) Albrac,B (B-U 2nd flow,Jun. 1962)



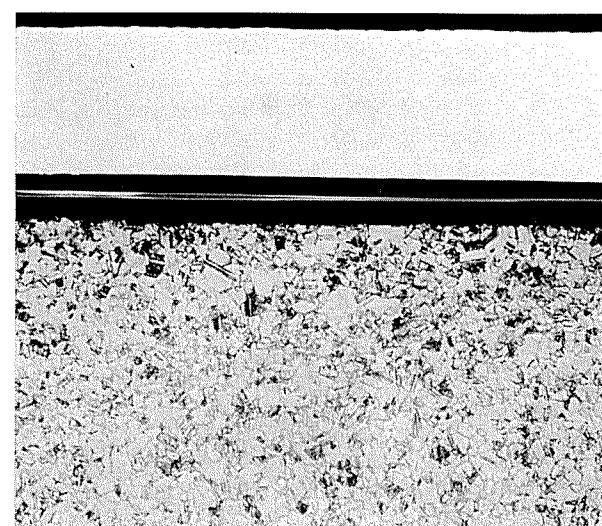
(b) Albrac,B (A-L 1st flow,Jan. 1965)



(c) 70-30 Cupronickel,A (B-U 2nd flow, Jun. 1962)



(d) AP Bronze,E (B-U 2nd flow, Jun. 1962)



(e) SK-10,L (A-L 1st flow Jan. 1965)



(f) 4-Z, U (A-L 1st flow, Jan. 1965)

Photo.5 Cross sections of test tubes.  $(\times 20)$   $(\times 100)$

**Table 10** Chemical analyses of scale formed on the inner surface of the tubes of Albrac (BsTF 2), AP-1 (SK-8) and 7X.

Mark	Alloy	Date of installation	Cu	Fe	Zn	Sn	Total sulfur	$\text{SO}_4^{--}$	S*
No: 11	Albrac (BsTF 2)	Dec. 1954	42.60	2.80	3.45	—	3.97	3.27	2.88
No: 11		Oct. 1956	44.38	2.50	4.65	—	4.62	3.01	3.61
B		Jun. 1962	44.58	2.75	2.85	—	5.09	2.67	4.20
B		Oct. 1963	41.46	4.90	3.05	—	5.47	2.96	4.48
B		Jan. 1965	43.30	2.75	3.25	—	5.49	3.79	4.23
E	AP-1 (SK-8)	Jun. 1962	36.26	2.96	—	9.32	2.58	1.79	1.98
E		Oct. 1963	39.54	2.82	—	7.56	3.20	1.84	2.58
E		Jan. 1965	36.88	3.75	—	7.92	3.92	2.62	3.05
7X	7X	Jan. 1965	31.82	3.40	6.20	9.61	1.63	1.31	1.19

\* Sulfur not belonging to sulfate.

SK-10管では多かった。このような結果から付着物と腐食量の間に単純な関係は存在しないようにみなされた。

#### 4・5 引張試験結果

引張試験の結果を減少率として Table 5~9 右端欄に示す。No. 1~13 および A, B の各既知合金管には腐食の影響によって、引張強さおよび伸びにかなり大きな低下を示すものが多かった。これに対して、SK-4 および SK-8, K-10, SK-14, SK-15, 等の Cu-Sn および Cu-Sn-Al 合金管や 6~9-X および 4-Z 等の Cu-Zn-Sn 合金においては引張強さならびに伸びに低下がみられなかった。このような結果からみて引張試験の結果は腐食進行状況とよく対応しているものとみられる。

#### 4・6 管内面付着物の分析結果

代表として各時期に取付けた BsTF2 管, AP-1 管ならびに 7-X 管についてその内面付着物の分析を実施し, Table 10 を得た。BsTF2 管において  $\text{SO}_4^{--}$  以外の S 分が各取付時期の管につき 2.9~4.5 % であり、この結果から管と接した海水が高度に汚染していたものであることは疑う余地がない。

### 5. 考 察

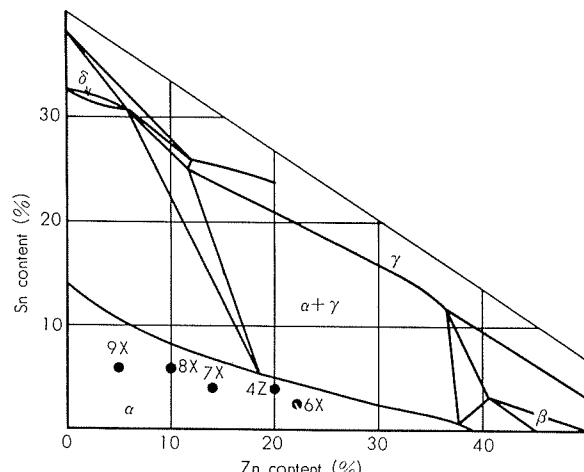
供試管を合金成分からつぎの 6 系統に分類し、合金系統別に調査結果を述べればつぎのようであった。

- 1) Cu-Zn-Sn 系合金
- 2) Cu-Zn-Al 系合金
- 3) Cu-Al 系合金
- 4) Cu-Ni-Fe 系合金
- 5) Cu-Sn 系合金
- 6) Cu-Sn-Al 系合金
- (1) Cu-Zn-Sn 系合金

アドミラルティー黄銅として知られている Cu-30% Zn-1% Sn 合金はアルミニウム黄銅にみられた孔食に類似した腐食を受けており、粒界腐食もみられ、腐食深さはアルミニウム黄銅とほぼ同等であって、耐食指数は 0.71~1.03 であった。前回の調査においてヒ素入りアドミラルティー

管の腐食深さがヒ素を含まないアドミラルティー管より大きかったが、今回の調査においてその傾向はみられなかつた。

Zn および Sn を Fig. 3 に示すように  $\alpha$  相成分範囲の限界値<sup>4)</sup> にほぼ近くになるように添加した Cu-5~22% Zn-2.5~6% Sn 合金は孔食の発生が少なく、腐食深さはアルミニウム黄銅管の  $\frac{1}{2.5} \sim \frac{1}{6}$  であった。



**Fig. 3** Phase diagram of copper rich corner of slowly cooled Cu-Zn-Sn system by K. Yamaguchi and I. Nakamura<sup>4)</sup>. Dots shows Cu-Zn-Sn alloy tubes used in this test.

このような結果から、Cu-Zn-Sn 合金の耐食性は Sn 含有量が多い場合、少なくとも 2.5% 以上においてアルミニウム黄銅より優れているものとみなしうるようである。腐食深さならびに表面状況より本系合金の中から、Sn 含有量がなるべく少なくて耐食性のよい合金として、Cu-14~20% Zn-4% Sn 合金が有望であるようにみられる。

7-X 管 (Cu-14% Zn-4% Sn) の付着物中の Sn 量が 9.6 % と著しく濃縮されていることはこの合金の耐食性が Sn の皮膜の形成に依存しているものである可能性が大であることを示すものとみなされる。

- (2) Cu-Zn-Al 系合金

Cu-10~33% Zn-0.5~2% Al の範囲内の合金 BsTF4,

BsTF2, SK-6, X-123, 7-Z はいずれも孔食を生じており、腐食深さの間に顕著な差がみられず、耐食性が優れている合金は見出しえなかつた。BsTF2 に比して Zn 量の少ない SK-6 (Zn : 10%) の腐食形態は BsTF2 と類似のものであったが、Zn 量とともに Al 量も少ない X-123 (Zn : 10%, Al : 0.5%) は孔食の発生が疎となり、全面腐食の進行によるかなり激しい凹凸状の腐食が観察された。

このような結果から本系合金管は汚染海水による腐食反応を主とする条件下では十分な耐食性を期待しうるものでないと結論される。

### (3) Cu-Al 系合金

Cu-6% Al 合金はアルミニウム黄銅管と類似形態の孔食による腐食を受けており、腐食深さにおいても同程度であった。この結果から、本系合金管はアルミニウム黄銅管に比して優れているところはないようみられる。

### (4) Cu-Ni-Fe 系合金

CNTF1 および CNTF3 の両合金管にはともにかなり激しい全面的な肌荒れと局部的な腐食がみられ、腐食深さはアルミニウム黄銅と同程度であった。このような結果から本系合金はアルミニウム黄銅より優れているところが存在しないものと結論される。

### (5) Cu-Sn 系合金

SK-4 (Cu-10%Sn) 管は全域にわたって軽い凹凸状の腐食を生じていたが孔食はみられなかつた。X-105 (Cu-3%Sn) および X-106 (Cu-6%Sn) 両合金管 (1962年6月取付) は凹凸状の腐食が激しく生じていた。X-129 (Cu-6%Sn-1%Si) 合金管は X-106 管よりやや腐食程度が軽く、腐食による凹凸がゆるやかであった。

この系の合金管は管内面のスライム状の付着物の下層に白色の粉末状の付着物層 ( $\text{SnO}_2$  によるとみられる) を有していた。

1962年6月取付管について合金の Sn 含有量と腐食深さの関係を図示すれば Fig. 4 のようであつて、Sn 量の増大につれて耐食性の増大がみられた。

### (6) Cu-Sn-Al 系合金

本合金系の管4種はすべて全面均一腐食型の腐食を受けて軽い凹凸を呈しているのみであつて、孔食の発生はみられなかつた。

本系合金管においてはいずれも腐食が軽いためもあって、Sn 含有量と腐食深さの関係ははつきりとしなかつた。今回調査した合金管の中で本合金系の管の耐食性が最も優れたものであることは確実である。

AP-1 (Cu-6%Sn-1%Al-0.2%Si) 管の管内面付着物の分析結果をみれば Sn が 7.6~9.3% 含有されており、合金中の Sn 分が付着物中に濃縮されていることがわかる。

## 6. 結 び

1954年12月以来1966年4月にかけて試験をおこなつてき

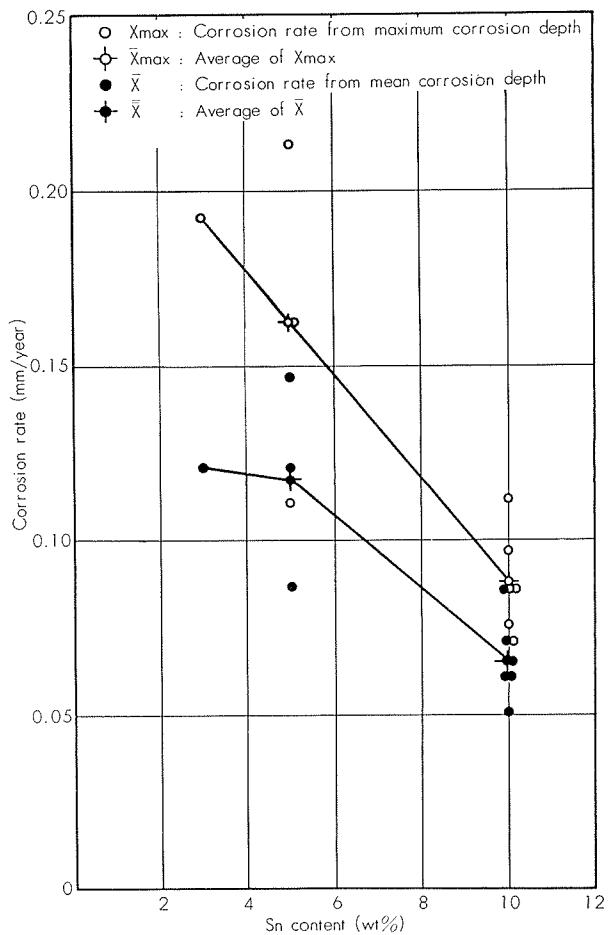


Fig. 4 Effect of tin content on the corrosion rate of Cu-Sn binary alloy by polluted sea water.

たモデルコンデンサーの供試管を抜取り調査を実施した。

アルブラック管の腐食状況などから判断して、1962年以降海水の汚染が激しくなつたものとみられ、そのため、各供試管は汚染海水による腐食を受けた。調査結果を要約すればつぎのようである。

- 1) 最も耐食性のよい合金系は Cu-6~10%Sn-1~2%Al 合金である。
- 2) これについて、Cu-5~22%Zn-2.5~6% Sn合金ならびに Cu-10%Sn 合金の耐食性が優れている。
- 3) Cu-Zn-Al 系合金、Cu-Al 合金、Cu-Ni-Fe 合金は耐食性がよくない。

本稿を終えるに際し長年月にわたつた本研究の遂行に多大な御協力を賜わつた中部電力株式会社関係各位に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 大津武通、佐藤史郎：本誌、2, (1961), 299
- 2) 大津武通、佐藤史郎、渡辺敏彦：本誌、4(1963), 109
- 3) 大津武通、佐藤史郎、福田保夫、渡辺敏彦：本誌、6(1965), 237
- 4) 山口珪次、中村勇：理化学研究所彙報、11(1932), 1330

P

165

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## 河海水中の銅含有量について

田 中 札 次

住友軽金属工業株式会社

# 河海水中の銅含有量について

田 中 礼 次\*

## Copper Content in Sea and River Water

by Reizi Tanaka

The copper content in sea and river water in Kansai and Nagoya area was investigated, and the actual conditions were given in this paper.

The first investigation was carried out in August 1966 and the second in February 1967. The copper content was severely affected by the industrial drainage flowed into the river, and was seen to a large amount in the river, estuary and gulf close to large cities.

The relation between the pollution index and copper content was studied through some experimental data, and it was found that the higher the pollution index, the larger the copper content. Its relation showed to correspond to the increase of pitting corrosion on aluminium in the sea and river water of the higher pollution index.

Furthermore, the copper content was experienced with water less than 7.5pH according to the relation between pH and the copper content.

### 1. 緒 言

大都市を貫流する河川は都市下水や工場排水によって著しく汚染される傾向にあり、環境衛生的な見地からもきわめて重要な問題となっている。公共用水域の水質保全に関する法律は主として環境衛生、水産資源保護などの立場から制定されているが、汚染公共用水による金属材料の腐食も重要な問題である。

筆者は汚染河口水、港湾水によるコンデンサーチューブの腐食に関する研究の一環として、東京、大阪、名古屋地区などの河海水の水質を調査し、硫化水素、溶存酸素、アンモニウムイオン、酸素消費量などが汚染ならびに腐食に対する指標となることを指摘した。<sup>1~3)</sup>

公共用水の汚染の一つとして銅イオンがあり、これが一部の魚介類に有害であることは古くから指摘されているが、アルミニウムの腐食に対しても大きな影響を与えることが知られている。<sup>5)</sup>野口・西井戸は東京都内河川水中の銅含有量の実態を明らかにし、汚染河川水中に銅含有量の多いことを示した。<sup>6)</sup>筆者は汚染海水中のアルミニウム材料の腐食において、銅含有量が重要な腐食要因となるのではないかと考え、関西地区および名古屋地区河川水および海水中の銅含有量を調査した。

### 2. 採 水 時 期

調査は昭和41年夏および昭和42年冬に実施した。昭和41年は8月26日から27日にかけて名古屋地区61ヶ所、8月17日から18日にかけて大阪・尼崎地区45ヶ所の採水を行った。また昭和42年は2月6日から7日にかけて名古屋地区61ヶ

所、2月14日大阪・尼崎地区42ヶ所の採水を行った。

これらの採水位置および採水時刻は Table 2~5 に示すが、海水・河口水など干満の影響を受ける水域が多数含まれるので、Table 1 に参考として採水日の満干潮時刻を示した。

Table 1 Tide table

Date	Sampling-area	High tide				Low tide			
		HM	cm	HM	cm	HM	cm	HM	cm
Aug. 17, 1966	Osaka	6.55	183	20.18	184	1.20	104	13.39	6
Aug. 18, 1966		7.43	187	20.51	182	1.59	94	14.19	15
Aug. 26, 1966	Nagoya	0.55	197	16.26	205	9.04	81	21.41	157
Aug. 27, 1966		2.43	203	17.03	219	10.03	69	22.26	139
Feb. 6, 1967	Nagoya	5.06	195	15.44	191	10.28	121	22.49	26
Feb. 7, 1967		5.45	209	16.40	202	11.11	105	23.32	14
Feb. 24, 1967	Osaka	7.33	141	18.39	141	0.38	-24	13.08	69

### 3. 分析方法

#### 3.1 採水方法

検水は原則として岸から10m以上離れた地点において船上から採取し、小河川においては中央部から採取した。

採水深さは原則として0.5mとし、一部は底から約0.5mの底層水を採取してそのときの水深を表示した。

検水は研究室に持帰り、銅分の定量を行った。

#### 3.2 分析法

デエチルデチオカルバミン酸ナトリウム-四塩化炭素による溶媒抽出-吸光光度法で検水中の銅分を分析した。

検水は純塩酸を原液100mlにつき1ml加えて保存した。これを東洋汎紙No.5Cでこしきわけ、以下JIS K0101-1966吸光光度法に準じて定量した。

\* 研究部

この方法によると弱酸に不溶の懸濁物中に含まれる銅分は定量されない。しかし銅汚染の傾向をみるにはほぼ満足すべきものであり、また難溶性の銅化合物があったとしてもアルミニウムの腐食に影響するとは考えられないので、

本調査の目的は達しているものとみられる。

#### 4. 調査結果

昭和41年夏季名古屋地区の調査結果を Table 2、大阪・

Table 2

Sample No	Position	Water depth (m)	Sampling time H M	Water temperature (°C)	pH	Cu (ppb)
1	Nakagawa canal	Outside of Nakagawa gate	0.5	8.53	28.7	6.79
2		Inside of Nakagawa gate	0.5	9.17	30.8	7.05
3		Confluence of Kōhoku canal	0.5	9.20	30.2	7.01
4		Tōkaihashi	0.5	9.23	29.2	6.76
5		Confluence of Ousu canal	0.5	9.26	30.2	6.87
6		Shōwabashi	0.5	9.29	31.0	6.93
7	Shōnaigawa	Estuary	0.5	11.03	30.8	6.65
8		South side of Shiodomechō	0.5	11.09	31.3	6.70
9		East side of Shōnaishinkawabashi	0.5	11.20	32.0	6.61
10		South side of Ishin high school	0.5	11.25	30.0	6.54
11		Meitokubashi	0.5	11.32	30.5	6.59
12		Ishikiōhashi	0.5	11.37	31.7	6.51
13		Maedabashi	0.5	11.45	30.8	6.51
14		Manbaōhashi	0.5	11.56	29.2	6.52
15		West side of Shōnaishinkawabashi	0.5	13.25	32.2	6.72
16		Between Shōnaishinkawabashi and Hinodebashi	0.5	13.29	32.2	6.65
17		Hinodebashi	0.5	13.35	30.8	6.41
18		Mikazukibashi	0.5	13.42	30.8	6.46
19		Fuseyabashi	0.5	13.49	29.3	6.31
20		Manbakobashi	0.5	13.56	28.9	6.41
21		Ōharubashi	0.5	14.04	28.7	6.41
22		Kaizubashi	0.5	14.12	29.1	6.40
23	Nikkōgawa	Outside of water gate	0.5	16.16	30.2	7.43
24		Confluence of Takaragawa	0.5	15.40	30.6	6.59
25		Kawaiōhashi	0.5	15.49	30.3	6.51
26	Tenpaku-gawa	Estuary	0.5	14.30	30.3	8.16
27		Chidoribashi	0.5	13.40	30.3	7.95
28		Between Chidoribashi and National railways	0.5	14.10	30.5	7.06
29	Ōegawa	Estuary	0.5	15.12	30.8	7.03
30		Hirakibashi	0.5	14.46	30.5	6.90
31		Center railway bridge	0.5	15.06	32.1	6.93
32		Kōtōbashi	0.5	14.52	32.2	6.61
33		Meinanbashi	0.5	14.58	33.3	7.42
34	Yamazakigawa	Estuary	0.5	11.37	28.7	6.84
35		"	3.0	"	17.7	7.09
36		Azumabashi	0.5	15.18	29.8	6.82
37		Between Azumabashi and Dōtokubashi	0.5	15.48	30.6	6.68
38		Dōtokubashi	0.5	15.25	30.5	6.75
39		Tyūjibashi	0.5	15.32	28.3	6.79
40		East side of Sumitomo Light Metal	0.5	11.53	27.9	6.76
41	Horikawa	"	2.5	"	18.4	7.05
42		South side of new railway bridge	0.5	12.02	27.8	6.81
43		West side of Uchidabashi	0.5	12.06	27.2	6.57
44	Estuary of Arakogawa	"	0.5	10.18	30.2	6.95
45	South shore of center wharf	"	0.5	9.04	29.3	6.82
46	East South shore of Meikō P. S.	"	0.5	9.10	29.5	6.90
47	"	"	5.5	"	16.6	7.05
48	Between Kyūgōchi and Jyūichigōchi	"	0.5	9.28	29.7	6.78
49	South offing of Kyūgōchi	"	0.5	9.43	28.8	7.37
50	"	"	10.0	"	16.5	7.73
51	Inside of Break water	"	0.5	10.10	28.6	7.70
52	Water gate of Chita P. S.	"	0.5	10.20	28.9	6.62
53	"	"	7.0	"	16.5	7.78
54	Draining of Chita P. S.	"	0.5	10.40	31.0	7.96
55	Between break water and Tōkaiseitetsu	"	0.5	11.00	28.3	7.06
56	East side of Shinnagoya P. S.	"	0.5	11.18	29.7	7.77
57	"	"	4.5	"	16.6	7.60
58	North side of Shinnagoya P. S.	"	0.5	11.25	35.5	7.13
59	Center of Nagoya harbor	"	0.5	16.59	30.0	7.03
60	South offing of Jyūichigōchi	"	0.5	10.45	30.5	7.07
61	West side of break water	"	0.5	16.35	29.8	8.12

尼崎地区の調査結果を Table 3, 昭和42年冬季名古屋地区の調査結果を Table 4, 大阪・尼崎地区の調査結果を Table 5 に示す。また Fig. 1 ~ 4 には採水地点と銅量の分布図を示す。

#### 4・1 昭和41年夏季の調査

名古屋地区では大江川の銅量が多く、開橋が 110ppb, 名南橋が 61ppb である。このほか 50ppb をこえるものとして、山崎川忠治橋 61ppb, 堀川運河新幹線南 53ppb, 内田橋西 66ppb, 住友軽金属東(底層水) 64ppb, 名古屋港の名港火力発電所東南 56ppb, 庄内川の明徳橋 56ppb, 日光川・宝川合流点 51ppb などがある。

大阪地区では木津川系より安治川系に銅量が多い。100 ppb をこえるものとして、六軒家川の 163ppb, 安治川河口の 104ppb があり、50ppb をこえるものとして、昭和橋

(木津川安治川分岐点) 94ppb, 安治川隧道 62ppb, 春日出発電所取水口 56~86ppb, 木津川では落合上の渡し 67 ppb がある。

尼崎地区では庄下川から尼崎閘門にかけて銅量が多く、尼東発電所取水口 170ppb, 住友金属前 51ppb, 尼東発電所南 61ppb, 閘門外側 69ppb などがある。神崎川の銅分は少なく、神崎川東が 66ppb を示したほかいづれも 50ppb 以下である。

#### 4・2 昭和42年冬季の調査

名古屋地区では大江川のほか堀川運河・山崎川も銅分が多い。100ppb をこえるものとして、新川下流新川橋の 126ppb, 山崎川忠治橋の 138ppb, 堀川運河住友軽金属東(底層水) の 177ppb, 新幹線南の 118ppb, 内田橋西の 159ppb などがある。その他 50ppb をこえるものは、新川

Table 3

Sample No	Position	Water depth (m)	Sampling time H M	Water temperature (°C)	pH	Cu (ppb)
62	Yomogawa Estuary	0.5	13.27	29.3	6.82	43
63	"	3.0	13.37	28.3	6.82	33
64	Watergate of Amahigashi P. S.	0.5	12.38	28.2	6.50	170
65	"	4.0	12.49	25.5	6.95	88
66	Shōgegawa Sumitomo Metal Ind.	0.5	12.53	28.0	6.90	51
67	"	4.0	13.03	25.5	6.90	50
68	Kanzakigawa West estuary	0.5	13.57	27.0	6.09	1
69	West side	0.5	14.02	26.5	6.83	14
70	"	10.0	14.12	23.0	7.25	22
71	Kanzakigawa East estuary	0.5	14.54	27.0	6.12	13
72	East side	0.5	14.39	26.2	6.80	66
73	"	3.5	14.47	23.8	7.38	43
74	Turning point	0.5	14.28	27.2	6.22	2
75	Rokkenyagawa	0.5	15.14	33.8	6.20	163
76	Ajigawa Estuary	0.5	14.30	26.5	6.39	104
77	Hitachi Shipbuilding	0.5	14.37	28.0	6.23	32
78	Confluence of Ajigawa and Rokkenyagawa	0.5	14.47	29.0	7.05	46
79	"	6.0	15.00	25.2	7.15	26
80	Ajigawa Water gate of Kasugade P. S.	0.5	15.24	27.8	7.10	56
81	"	3.0	15.33	27.0	6.80	86
82	Ajigawa tunnel	0.5	15.37	28.0	7.15	62
83	"	3.0	15.46	28.0	7.13	54
84	Shōwabashi	0.5	12.13	27.6	6.16	94
85	Kizu-gawa Draining of Ōsaka P. S.	0.5	13.47	28.8	7.05	13
86	"	10.0	14.02	23.2	7.52	5
87	Fujinagata Shipbuilding	0.5	13.16	27.5	7.00	18
88	"	7.0	13.26	23.3	7.32	5
89	Kizu-gawa Namura Shipbuilding	0.5	12.55	28.0	6.95	32
90	"	7.0	13.11	23.2	7.22	13
91	Ferry of Senbonmatsu	0.5	12.39	27.6	6.75	40
92	"	5.0	12.51	23.5	7.20	6
93	Ferry of Ochiaikami	0.5	12.30	26.9	6.43	67
94	Ōnamibashi	0.5	12.20	27.0	6.27	44
95	Draining of Amagasaki 3rd P. S.	0.5	11.53	30.5	6.46	9
96	Watergate of Amagasaki 3rd P. S.	0.5	12.01	26.7	7.00	9
97	"	4.5	12.10	24.0	6.45	14
98	Outside of Amagasaki gate	0.5	12.18	26.2	6.90	69
99	"	4.0	12.29	23.8	7.35	17
100	South side of Amahigashi P. S.	0.5	13.10	28.0	6.50	61
101	"	4.5	13.23	25.0	7.00	44
102	Downstream of Yodogawa	0.5	11.35	27.0	5.83	13
103	South offing of Yodogawa	0.5	15.10	26.6	5.56	9
104	Yodogawa break water	0.5	15.15	25.2	6.85	6
105	Ōsaka harbor	0.5	14.22	27.0	6.53	13
106	Downstream of Shirinashigawa	0.5	14.11	28.0	6.32	9

Table 4

Sample No	Position	Water depth (m)	Sampling H M	Water temperature (°C)	pH	Cu (ppb)
1	Nakagawa Canal	Outside of Nakagawa gate	0.5	9.18	9.5	7.22
2		Inside of Nakagawa gate	0.5	9.36	9.5	7.13
3		Confluence of Kōhoku canal	0.5	9.39	15.0	6.85
4		Tōkaibashi	0.5	9.41	9.2	7.24
5		Confluence of Ousu canal	0.5	9.43	9.5	7.25
6		Shōwabashi	0.5	9.46	10.5	7.29
7	Shōnaigawa	Estuary	0.5	10.56	8.0	7.30
8		South side of Shiodomechō	0.5	11.02	7.7	7.17
9		East side of Shōnaishinkawabashi	0.5	11.14	7.5	6.99
10		South side of Ishin high school	0.5	11.20	7.7	6.94
11		Meitokubashi	0.5	11.25	7.7	6.99
12		Ishikiōhashi	0.5	11.30	7.7	6.90
13		Maedabashi	0.5	11.42	7.8	6.97
14		Manbaōhashi	0.5	11.58	7.7	6.87
15	Shinkawa	West side of Shōnaishinkawabashi	0.5	13.16	9.7	7.29
16		Between Shōnaishinkawabashi and Hinodebashi	0.5	13.20	9.8	7.40
17		Hinodebashi	0.5	13.25	9.2	7.08
18		Mikazukibashi	0.5	13.32	10.0	7.14
19		Fuseyabashi	0.5	13.40	10.0	7.16
20		Manbakobashi	0.5	13.48	10.5	7.18
21		Ōharubashi	0.5	13.54	10.6	7.06
22		Kaizubashi	0.5	14.00	10.5	7.02
23	Nikkōgawa	Outside of water gate	0.5	15.07	9.2	7.68
24		Confluence of Takaragawa	0.5	15.40	9.3	7.05
25		Kawaiōhashi	0.5	15.49	10.3	7.02
26	Tenpakugawa	Estuary	0.5	13.55	10.4	7.58
27		Chidoribashi	0.5	14.10	11.4	7.49
28		Between chidoribashi and National railways	0.5	14.40	11.6	7.52
29	Ōegawa	Estuary	0.5	15.24	10.3	7.64
30		Hirakibashi	0.5	15.28	12.5	7.47
31		Center railway bridge	0.5	15.32	13.4	7.46
32		Kōtōbashi	0.5	15.36	16.8	7.85
33		Meinanbashi	0.5	15.42	17.1	6.78
34	Yamazakigawa	Estuary	0.5	11.55	10.6	7.32
35		"	3.0	12.04	10.6	7.70
36		Azumabashi	0.5	16.02	11.3	7.42
37		Between Azumabashi and Dōtokubashi	0.5	16.07	12.7	7.53
38		Dōtokubashi	0.5	16.16	11.5	7.30
39		Chūjibashi	0.5	16.22	11.3	7.26
40	Horikawa	East side of Sumitomo Light Metal	0.5	12.13	10.8	7.15
41		"	1.5	12.17	10.5	7.26
42		South side of new railway bridge	0.5	12.20	10.8	7.17
43		West side of Uchidabashi	0.5	12.24	11.2	7.11
44	Arakogawa	Estuary of Arakogawa	0.5	10.15	8.3	7.38
45		South shore of center wharf	0.5	8.50	9.7	7.74
46		East-South shore of Meikō P. S.	0.5	9.04	9.3	7.57
47		"	5.0	9.20	9.5	7.75
48		Between Kyūgōchi and Jyūichigōchi	0.5	9.32	9.5	7.65
49		South offing of Kyūgōchi	0.5	9.46	9.2	7.64
50		"	10.0	9.55	9.5	8.00
51		Inside of break water	0.5	10.20	9.4	7.88
52		Water gate of Chita P. S.	0.5	10.27	9.0	8.13
53		"	7.5	10.36	9.5	8.21
54		Draining of Chita P. S.	0.5	10.53	20.7	8.17
55		Between break water and Tōkaiseitetsu	0.5	11.09	9.8	7.70
56		East side of Shinnagoya P. S.	0.5	11.32	10.0	7.71
57		"	5.5	11.41	9.8	7.98
58		North side of Shinnagoya P. S.	0.5	11.45	15.2	7.58
59		Center of Nagoya harbor	0.5	17.00	10.7	7.52
60		South offing of Jyūichigōchi	0.5	10.44	8.5	7.59
61		West side of break water	0.5	16.34	9.2	7.51

Table 5

Sample No	Position	Water depth (m)	Sampling time H M	Water temperature (°C)	pH	Cu (ppb)
62	Yomogawa	Estuary	0.5	13.53	13.2	6.70
63		"	3.0	14.02	12.2	6.77
64	Shōgégawa	Water gate of Amahigashi P. S.	0.5	13.09	12.2	6.90
65		"	4.0	13.20	10.3	6.75
66		Sumitomo Metal Ind.	0.5	13.23	12.5	6.72
67		"	4.0	13.34	10.5	6.97
68	Kanzakigawa	West estuary	0.5	14.45	9.7	7.10
69		West side	0.5	14.52	9.6	7.20
70		"	10.0	15.02	8.7	7.60
71		East estuary	0.5	15.37	9.4	6.96
72		East side	0.5	15.24	8.8	7.42
73		"	3.5	15.34	8.4	7.60
74		Turning point	0.5	15.14	11.0	6.81
75	Rokkenyagawa		0.5	10.47	14.7	6.57
76	Ajigawa	Estuary	0.5	11.16	9.0	7.05
77		Hitachi Shipbuilding	0.5	11.10	9.1	6.68
78		Confluence of Ajigawa and Rokkenyagawa	0.5	10.53	10.8	6.65
79		"	6.0	11.03	9.0	6.70
80		Water gate of Kasugade P. S.	0.5	10.29	8.5	6.70
81		"	3.0	10.40	8.4	6.78
82		Ajigawa tunnel	0.5	10.01	8.5	6.65
83		"	3.0	10.18	8.5	6.65
84		Showabashi	0.5	17.11	8.5	6.65
85	Kizugawa	Draining of Ōsaka P. S.	0.5	16.20	11.1	6.88
86		Fujinagata Shipbuilding	0.5	16.26	10.0	7.28
87		"	7.0	16.35	9.0	7.60
88		Namura Shipbuilding	0.5	16.40	10.3	6.84
89		Ferry of Senbonmatsu	0.5	16.43	10.7	6.83
90		Ferry of Ochiaikami	0.5	16.52	9.4	6.77
91		Ōnamibashi	0.5	17.00	8.7	6.75
92	Draining of Amagasaki 3rd P. S.	0.5	11.47	17.2	7.91	11
93	Water gate of Amagasaki 3rd P. S.	0.5	11.54	9.0	7.75	17
94	"	5.0	12.03	8.6	7.90	11
95	Outside of Amagasaki gate	0.5	12.09	9.0	7.22	9
96	"	4.0	12.18	8.7	7.35	8
97	South side of Amahigashi P. S.	0.5	13.40	12.0	6.70	83
98	"	5.0	13.49	10.2	6.72	55
99	Downstream of Yodogawa	0.5	15.42	8.9	7.21	13
100	South offing of Yodogawa	0.5	11.33	8.3	7.53	21
101	Yodogawa break water	0.5	15.22	9.2	7.27	22
102	Osaka harbor	0.5	16.03	10.2	7.17	21
103	Downstream of Shirinashigawa	0.5	16.09	11.0	7.07	29

万場小橋、大治橋、日光川・宝川合流点、大江川臨港線中央鉄橋、港東橋、名南橋、山崎川東橋一道德橋間、道德橋、荒子川河口、山崎川河口、などかなり多い。

大阪地区では木津川・安治川ともに多い。100ppbをこえるものはないが、この水域のほとんどすべてが50ppbをこえている。

尼崎地区では夏季と同様に尼崎閘門から内側の水域に銅分が多く、100ppb以上に蓬川河口の135ppb、庄下川尼東発電所取水口138ppbがあり、閘門内のその他2点も50ppb以上である。

## 5. 考 察

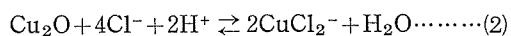
調査の結果からみて銅含有量が多いのは主として工場の密集地域にある汚染河川であり、都市下水などによる汚染水域がこれに次ぐ。<sup>7)</sup>森田は本邦各地の河川水、野口・西井戸は東京都内河川水の銅量を調べ、汚染河川に銅量の多い

ことを報告しているが、本調査によると河口水、港湾水、海水にも同様の傾向が認められており、この種の公共用水中の銅含有量は産業排水による影響がきわめて大きいものと思われる。

これらの自然水に対する銅の溶解度は、硫化水素や特殊な錯化剤などを含まないとすると次式から見積ることができる。



$$\log[\text{Cu}^{++}] = 9.03 - 2\text{pH}$$



$$\log[\text{CuCl}_2^-] = 4.63 - \text{pH} + 2\log[\text{Cl}^-]$$

Fig. 5は(1)式から淡水、(2)式から海水に対する溶解度を示したものである。しかしある水に銅化合物を溶解せしめたときあるいは金属銅を腐食せしめたときは、pHの変動によってとのpHには対応しない。

Haygoodらは水道水(全固形物約150ppm, Cl<sup>-</sup>約20

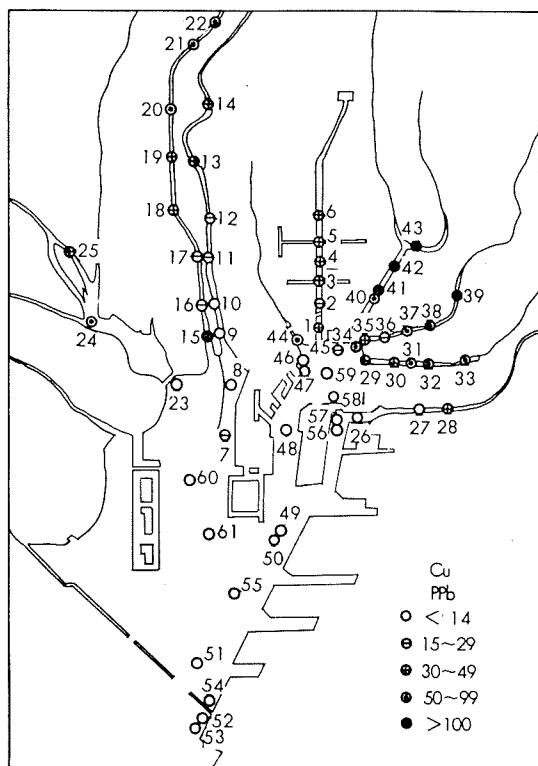


Fig. 1 Distribution chart of Copper in Nagoya area  
in summer 1966. (Figures show sampling numbers)

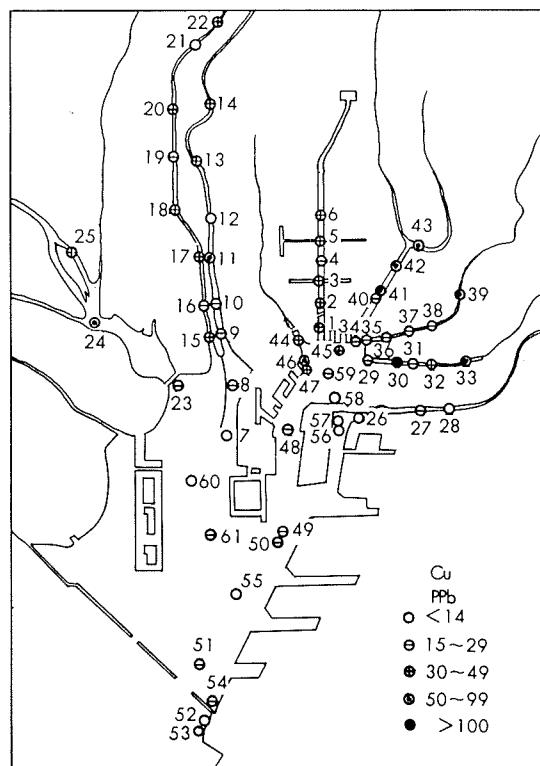


Fig. 3 Distibution chart of Copper in Nagoya area  
in winter 1967. (Figures show sampl ing numbers)

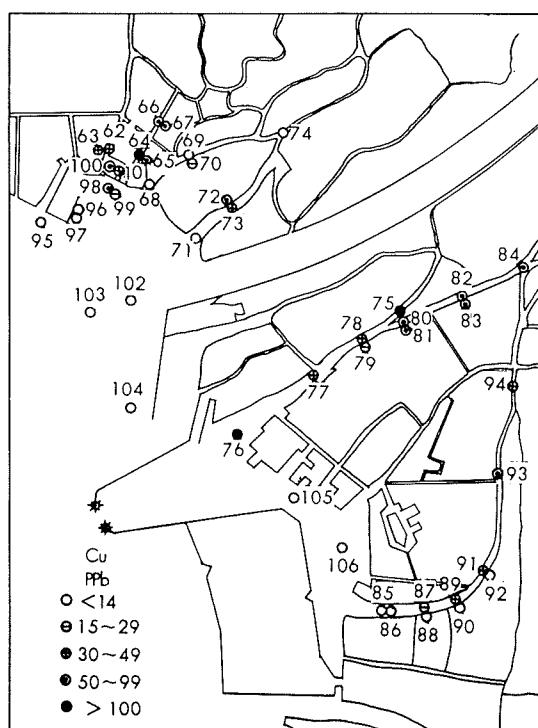


Fig. 2 Distibution chart of copper in Kansai area  
in summer 1966.(Figures show sampling numbers.)

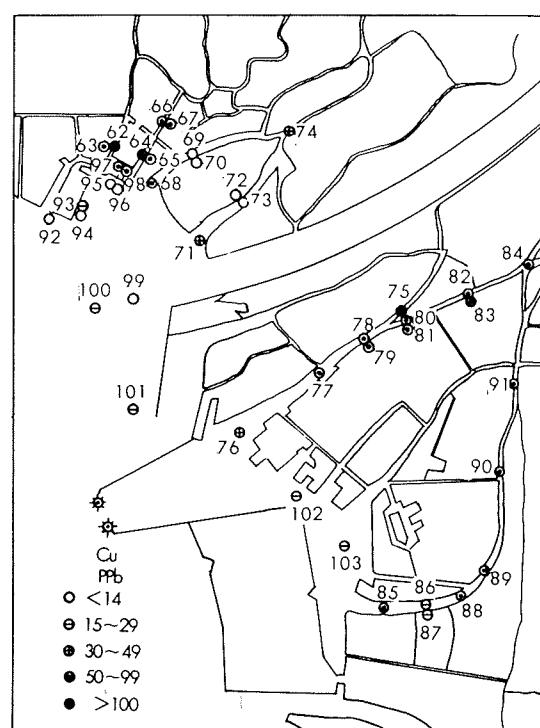


Fig. 4 Distribution chart of Copper in Kansai area  
in winter 1967.(Figures show sampling numbers.)

ppm) に  $\text{Cu}^{++}$  5 ppm を加えたときの溶解度を実験的に求め、pH 6において約 1.7 ppm, pH 7において約 0.3 ppm としている。金属銅が腐食したときの飽和溶解度を見積ることは難かしいが、溶解とともに pH が大きく変動する領域においては中和滴定を行ったときのアルカリ消費量に対応すると仮定すると、名古屋市上水および海水に対して Fig. 6 のような pH—溶解度曲線が得られる。このような場合淡水の pH 6.5 以下、海水の pH 7.5 以下に対しては Fig. 6 の値以下と見積ることができる。

いずれにしても銅の溶解度は pH の増加とともに減少するが、海水における溶解度は自然水にみられる pH 領域において淡水より著しく大きいことがわかる。四日市地区において海水の pH 8.1 に対し、368 ppb の銅を検出したことがあるが、溶解度はこれより遙かに大きい。

Fig. 7 は水の汚染度と銅量の関係を示す。この図は河海水の汚染度を調査した一部の水域の銅分をプロットしたものであり、汚染度は表層水（水深 0.5m）と底層水（底から 0.5m）の平均値をとって整理した。これによると汚染度 10 以下の清浄な海水においては平均 10 ppb 以下の銅分が検出されたに過ぎないが、汚染度 10 以上の輕汚染～汚染海水においては平均 50 ppb 以上の銅分が検出されている。

Fig. 8 は水の pH と銅分の関係を整理したもので、pH 7.5 以下の場合に銅分が多いことを示している。この傾向は汚染海水および河川水の pH が一般に 7.5 以下であり、清浄な海水の pH より低いことにもとづくものと思われ、一般に汚染海水と河川水に銅分が多いことを示している。

Sverpa<sup>5)</sup>によると銅は 5 ppb の微量からアルミニウムの腐食に影響し始め、50 ppb 以上においては顕著な重量損失と孔食の促進が観察されている。河口水や港湾海水中の銅分も河川水と同様に刻々と変化しており、その実態を把握することは困難であるが、汚染海水中におけるアルミニウムの腐食に銅分が関係することは充分考えられる。

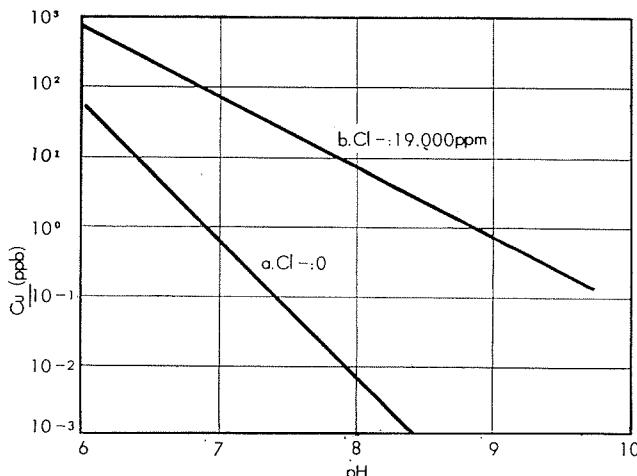


Fig. 5 Solubility of Copper in fresh water and sea water.

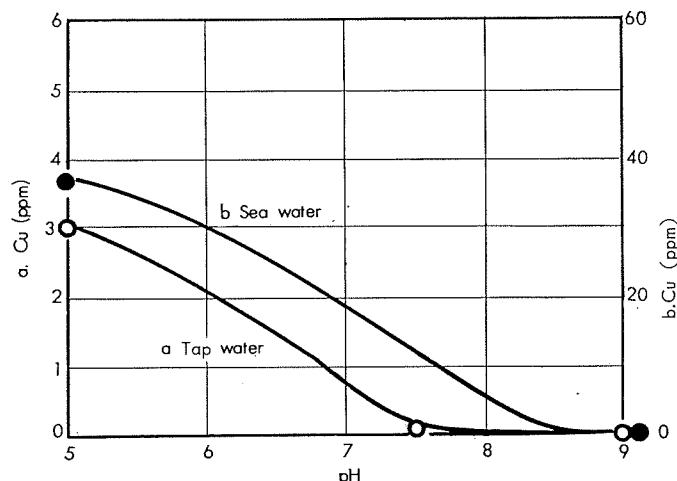


Fig. 6 Solubility of Copper on the assumption that metallic Copper is immersed.

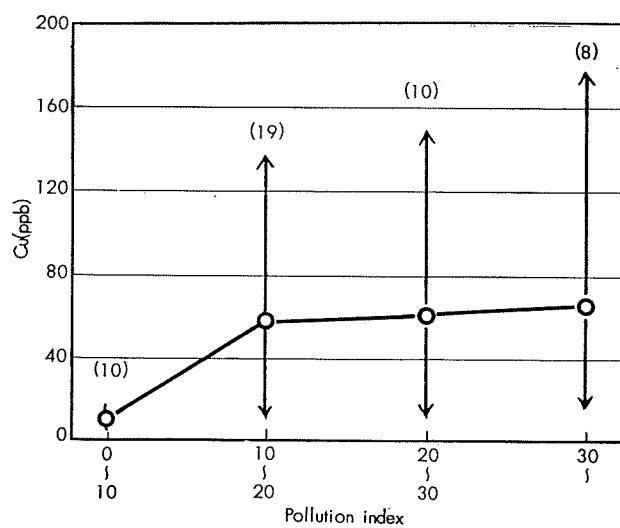


Fig. 7 Relation of pollution index and Copper content.  
(Figures show sample numbers.)

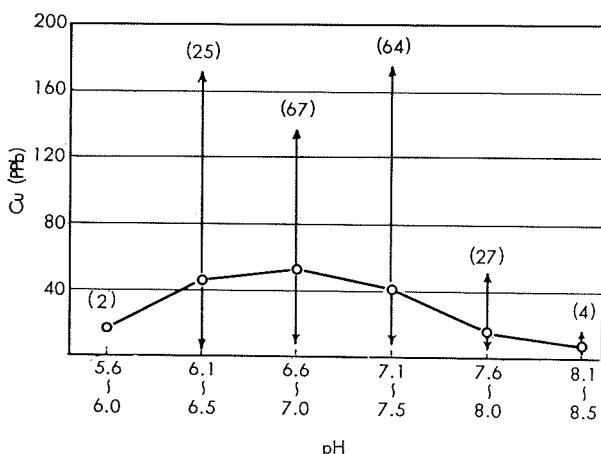


Fig. 8 Relation of pH and Copper content. (Figures show sample numbers.)

Fig. 9 は海水の汚染度とアルミニウム (1100) の腐食度<sup>9)</sup>を調べた一例である。この図の汚染度は年間 8 ケの調査結果の平均値、最大腐食度は試片の最大孔食深さ、平均腐食度は腐食重量減から整理したものである。これによると、汚染度の高い場合は明らかに孔食の発生ならびに重量減少が顕著である。この関係は Fig. 7 の汚染度と銅量の関係ときわめてよく似ており、銅分が腐食に関与している公算が大きいことを示すものと思われる。

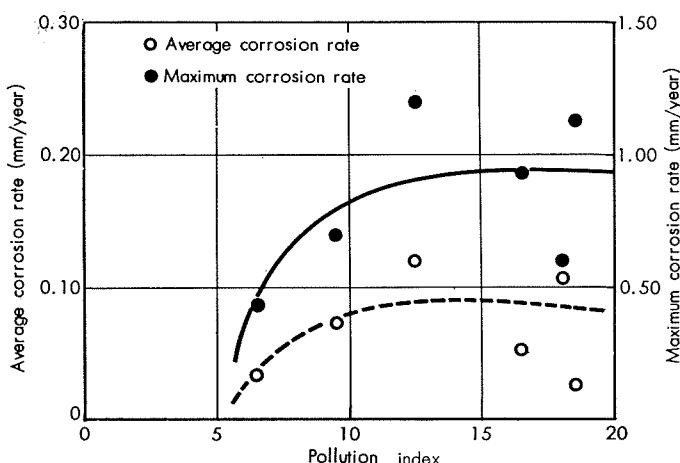


Fig. 9 Pollution index and corrosion rate of Aluminium.

しかし汚染度20以上においては、銅分が安定な硫化物として存在する機会も多いとみなされるので、必ずしも銅分の存在が支配的な要因とは考え難い。この種の激しい汚染を受けた海水中におけるアルミニウムの腐食に対しては、銅分のほか有機物質の増加、pHの低下、溶存酸素の減少など海水汚染の特徴的な要因を解析することが必要であり、またバクテリヤ腐食についても今後よく検討することが必要と思われる。

## 6. 結　　び

関西地区および名古屋地区河海水中の銅含有量を調査し、その実態を明らかにした。

これらの銅含有量は河川に放出される産業排水に大きく影響され、大都市近辺の河川、河口、港湾水などに高い値を示す。

調査結果の一部から汚染指数と銅含有量の関係を調べ、汚染指数の高いものに銅含有量の多いことを見出した。

この関係は高い汚染指数の河海水中における金属アルミニウムの孔食の増加と対応し、銅分が腐食に関与している公算がきわめて大きいことを示した。

さらにまた pH と銅含有量の関係から、pH7.5 以下の水に銅含有量の多いことがわかった。

## 文　　献

- 1) 田中礼次：本誌， 3 (1962), 242
- 2) 田中礼次：本誌， 3 (1962), 225
- 3) 田中礼次：本誌， 5 (1964), 188
- 4) 田中礼次：用水と廃水， 6 (1964), 239
- 5) O. Sverpa : Werkstoffe und Korrosion, 9 (1958), 533
- 6) 野口喜三雄、西井戸敏夫：日本化学会誌，85 (1964), 365
- 7) 森田良美：日本化学会誌，71 (1950), 209
- 8) A.J. Haygood, J.D. Minford : Corrosion, 15 (1959), 20t
- 9) 田中礼次：本誌， 6 (1965), 71

P

166

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## けい光X線分析における有効波長とマトリックスについて

一 柳 昭 成

住友軽金属工業株式会社

# けい光X線分析における有効波長とマトリックスについて\*

— 柳 昭 成\*\*

## Exciting Effective Wavelength and Matrix of X-Ray Fluorescence

### Investigation of Quantitative Analytical Method with X-Ray Fluorescence (Rep. 7)

by Akinari Ichiryu

As the incident beam for X-ray fluorescent analysis is continuous X-ray in general, it is troublesome to solve the theoretical intensity equation because it is necessary to use a numerical integration. If the exciting effective wavelength for fluorescent X-ray is provided, consideration on the intensity of fluorescent X-ray becomes very simple and easy, though the idea of effective wavelength does not apply to the case in which an enhancement effect exists. To investigate the relationship between effective wavelength and the matrix, the ratio neat/temporary mass absorption coefficient of sample at the measuring wavelength, i.e.  $\xi$  was introduced. (Refer to Fig. 1 and equation (6).) It was found with the equation (3) of mass absorption coefficient and wavelength that the same  $\xi$ -value samples had the same effective wavelengths. This fact was verified by the estimation of the exciting effective wavelength for  $ZnK\alpha$ .

Matrix effect at the determination of zinc in the Al-Zn alloys was corrected by using the effective wavelength. X-ray values did not always coincide with chemical ones. It was due to inhomogeneity of composition in the specimen for the metallic sample. By the solution method, good results were obtained with this correction. In the determination of 0.1g zinc in the aqueous solution 100ml, coexisting with copper, nickel or iron under 0.4g respectively, the relative error was not more than 1%, but without correction the error was 9%.

### 1. 緒 言

けい光X線分析における含有率と強度の関係は物理的に導かれ、照射X線が連続X線であっても数値積分を行い、計算値と実測値がよい一致をみることが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、照射X線が連続X線であっても、ある単色X線が照射したものとして計算する方法は、近似的ではあるが、考え方および計算が簡単になるので、ひろく利用されている。筆者も銅合金のけい光X線分析におけるマトリックス効果について、有効波長なるものを仮定して強度補正を行い良好な結果を得た<sup>2,3)</sup>。しかしながら、この有効波長がどのような値をもつのか、あるいは有効波長と組成がどのような関係にあるのか全く不明である。有効波長の考え方はどのような条件においても成り立つとはかぎらないので、ある許された範囲で、しかも種々の仮定を設け、近似的に組成との関係を検討し、さらに有効波長を利用してマトリックス効果の補正を行った。

### 2. 有効波長と組成との関係

有効波長の定義についてはすでに報告すみ<sup>4)</sup>であるが、本論文の基礎となるので、詳しく述べることにする。

元素  $a$  のけい光X線強度  $I_a$  と含有率  $W_a$  との関係は励起効果のない場合は次式で示される。

$$I_a = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{edge}} k_a I_0(\lambda) \mu'_a(\lambda) W_a d\lambda \quad (1)$$

ここに

$I_0(\lambda)$  : 照射X線の波長  $\lambda$  における強度

$\mu'(\lambda)$  : 照射X線の波長  $\lambda$  に対する組成全体の質量吸収係数

$\mu'_a(\lambda)$  : 照射X線の波長  $\lambda$  に対する元素  $a$  の質量吸収係数

$\mu'(\lambda_f)$  : けい光X線の波長  $\lambda_f$  に対する組成全体の質量吸収係数

$\lambda_{min}$  : 照射X線の最短波長

$\lambda_{edge}$  : 元素  $a$  のX線吸収端の波長

$k_a$  : 波長に関係しない定数で  $k_a = \omega_a (1 - 1/\gamma_a)$  で与えられる。 $\omega_a$  は元素  $a$  のけい光收率 (fluorescence yield),  $\gamma_a$  は吸収端における吸収係数の比 (jumping ratio)

$\alpha, \beta$  : 装置に関する定数で  $\alpha = \csc \theta, \beta = \csc \varphi$  の関係にある。 $\theta$  は照射X線の試料面への入射角,  $\varphi$  は試料面

\* けい光X線による定量分析の研究 (第7報)

\*\* 研究部

からのけい光X線取り出し角度

(1)式は Beattie と Brissey<sup>5)</sup> あるいは Sherman<sup>6)</sup> によって導かれた式を多少変形したものである。

(1)式について、積分に関する平均値の定理を利用し、

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

が成立するような  $\lambda_e$  を有効波長と名付ける。

ここで注意しなければならないことは、 $\lambda_{min} \sim \lambda_{edge}$  の間において積分内の関数が連続であることで、従って  $\lambda_{min} \sim \lambda_{edge}$  に吸収端の存在する元素を含む場合には適用できない。たとえば Cu-Zn 系の CuK $\alpha$  を測定する場合、ZnK $\alpha$  の励起効果を受けないが、CuK の吸収端より短波長側に ZnK の吸収端があり、 $\lambda_{min} \sim \lambda_{ZnK}$  と  $\lambda_{ZnK} \sim \lambda_{CuK}$  に分けて 2 つの有効波長が決まるところになる。これは計算も考え方も複雑になるから、この場合の有効波長は考えないことにする。

また  $\lambda_{min} \sim \lambda_{edge}$  に対陰極の特性 X 線が入る場合、これを考慮しないと真の有効波長としての利用価値がない。この場合、有効波長が存在するかどうかは、連続 X 線強度と特性 X 線強度の大きさに関係してくる。後記する計算結果の例では、特性 X 線を加えても一つの有効波長が決定できた。

有効波長と組成との関係を述べた報告は僅かで、しかも、軽元素中の重元素の場合に有効波長は不变であると述べているにすぎない<sup>7,8)</sup>。そこで、この関係を求めるために次のような仮定を設けた。すなわち、波長  $\lambda$  と質量吸収係数  $\mu'$  との間には近似的に次式が成り立つものとする。

$$\log \mu'(\lambda) = A \log \lambda + Bi \quad (3)$$

ただし、

$A$  : 元素、波長に関係のない定数

$Bi$  : 元素、すなわちマトリックス  $i$  には関係するが、波長には関係のない定数

(3)式は波長 0.3Å 以上で超軽元素を除けば比較的よい近似値が得られ、Kalman ら<sup>7)</sup>も利用している。ただし、この近似的な関係は質量吸収係数が波長の連続関数でなければならず、従って考慮している波長範囲に吸収端が存在する場合には成立しない。けい光 X 線を励起する波長 ( $\lambda_{min} \sim \lambda_{edge}$ ) とそれによって発生するけい光 X 線の波長 ( $\lambda_f$ ) との間には必ず自己の吸収端があるので、 $\lambda_{min} \sim \lambda_f$  の間で(3)式は成り立たない。そこで、吸収端より短波長側で成立する(3)の関係式で、 $\lambda_f$  に相当する  $\mu'$  を仮の質量吸収係数と名付け、 $\mu''(\lambda_f)$  とする。この関係は Fig. 1 に示す。

けい光 X 線波長における質量吸収係数と仮の質量吸収係数の比をとり、これを  $\xi$  とおく。すなわち

$$\mu''_i(\lambda_f) / \mu'_i(\lambda_f) = \xi_i \quad (4)$$

となり、マトリックス  $i$  が単一元素の時には、その元素の jumping ratio にほぼ匹敵する値をとる。

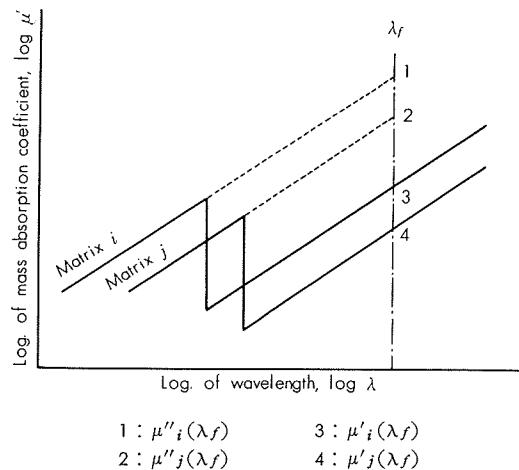


Fig. 1 Schematic diagram of temporary mass absorption coefficients,  $\mu''$ , and wavelength.

マトリックス  $i$  と  $j$  について、波長  $\lambda_f$  と  $\lambda$  (ただし  $\lambda_{min} \leq \lambda \leq \lambda_{edge}$ ) の質量吸収係数の関係は(3)式より

$$\frac{\mu''_i(\lambda_f)}{\mu'_i(\lambda)} = \frac{\mu''_j(\lambda_f)}{\mu'_j(\lambda)} = C(\lambda) \quad (5)$$

ただし、 $C(\lambda) = A \log(\lambda_f/\lambda)$  で  $C$  は  $\lambda$  のみの関数である。

(4)と(5)より

$$\mu'_i(\lambda_f) = C(\lambda) \mu'_i(\lambda) / \xi_i \quad (6)$$

の関係が得られる。

一方、(1)式を簡単に

$$I_a = \int I_a'(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

とし、マトリックス  $i$  と  $j$  について同一波長の  $I_a'(\lambda)$  比をとり、(6)式の関係を代入すると、

$$\frac{I_{ia}(\lambda)}{I_{ja}(\lambda)} = \frac{\alpha + \{\beta C(\lambda) / \xi_i\}}{\alpha + \{\beta C(\lambda) / \xi_j\}} \cdot \frac{\mu'_i(\lambda)}{\mu'_j(\lambda)} \cdot \frac{W_{ia}}{W_{ja}} \quad (8)$$

(8)式における  $\mu'_j(\lambda) / \mu'_i(\lambda)$  は(3)の関係により

$$\mu'_j(\lambda) / \mu'_i(\lambda) = \exp(B_j - B_i) \quad (9)$$

となり、波長に関係のない定数である。従って(8)式の右辺で波長の関数は  $C(\lambda)$  のみであり、 $\xi_i = \xi_j$  の時には(8)式は波長に依存しない値をとることができる。従って、 $\xi$  が等しいマトリックスでは有効波長も等しいことがわかった。

### 3. 有効波長の計算

実際に有効波長を求め、前節で述べたことを確かめてみることにした。このためには(2)式を解く必要があり、白岩、藤野の方式<sup>1)</sup> に従った。すなわち連続 X 線の強度分布は、厚いターゲットより放射される X 線強度分布式に、加電圧が全波整流方式であることを考慮した(10)式で計算する。

$$I_o(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^2 \lambda_{min}} \left[ \lambda \cos \left( \sin^{-1} \frac{\lambda_{min}}{\lambda} \right) - \lambda_{min} \left( \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{\lambda_{min}}{\lambda} \right) \right] \quad (10)$$

タンクステンターゲットより発生する特性 X 線強度は、照射 X 線を直接分光し、特性 X 線と同じ波長の連続 X 線強

Table 1 Exciting effective wavelength for  $ZnK_{\alpha}$  excited by 40 kV X-rays.

Composition	1 / $\xi$	Effective wavelength(Å)	Composition	1 / $\xi$	Effective wavelength(Å)
Cu — 1% Zn	0.120	0.840	Al — 30% Zn	0.298	0.900
Ni — "	0.990	0.940	Cu — 50% Zn	0.124	0.847
Al — "	0.923	0.940	Ni — "	0.527	0.920
Cu — 10% Zn	0.121	0.842	Al — "	0.210	0.880
Ni — "	0.899	0.940	Cu — 70% Zn	0.126	0.857
Al — "	0.549	0.916	Ni — "	0.360	0.908
Cu — 30% Zn	0.123	0.845	Al — "	0.165	0.870
Ni — "	0.706	0.935	100% Zn	0.128	0.855

Table 2 Mass absorption coefficients at 0.93Å.

Element	$\mu'(0.93\text{\AA})$	Element	$\mu'(0.93\text{\AA})$	Element	$\mu'(0.93\text{\AA})$
Mg	9.25	Mn	70.8	Cu	105.0
Al	11.2	Fe	80.9	Zn	115.8
Si	14.2	Co	87.9	In	67.2
Cr	64.2	Ni	100.1	Sb	74.6

度と比較して決めた。

質量吸収係数は Victoreen<sup>9)</sup>の表を利用し、記載されていない波長についてはグラフにより内挿法で求めた。

亜鉛合金の  $ZnK_{\alpha}$  について、40kV の加電圧で励起する時の有効波長を(2)式を数値積分で計算して求め、Table 1 に示した。亜鉛の含有率と有効波長の関係は Fig. 2 となり、合金系によって異なる曲線が得られた。 $1/\xi$  と有効波長の関係は Fig. 3 で一本の曲線とみなすことができ、結局前節で述べた「 $\xi$  が同じであれば、有効波長は等しい」ことを裏付けている。

#### 4. 有効波長の応用

$ZnK_{\alpha}$  について有効波長と  $\xi$  の関係が具体的に求まったので、有効波長を利用して強度比を計算することができる。有効波長が異なる組成間でも適用できるが、照射X線強度の計算に加える必要があるので、ここでは簡単に有効波長は一定と考えられる範囲で応用してみた。

##### 4.1 Al-Zn 合金の Zn の検量線

Al-Zn の実用合金は亜鉛の含有量が 7% 以下である。 $\xi$  の計算をし、40kV の加電圧で測定するものとして Fig. 3 より有効波長  $\lambda_e$  を求めると、0.93~0.94Å が得られる。この場合  $\lambda_e$  が 0.01Å 異なっても、対比法で強度計算をする場合には数%の相対誤差を示すにすぎない。従って  $\lambda_e$  は 0.93Å として計算することにした。

0.93Å に対する各元素の質量吸収係数は次のようにして決定した。まず 0.93Å に対する Fe の質量吸収係数は、(3)式を利用し、 $\mu'_{\text{Fe}}(\text{Mo}K_{\alpha}) : 0.7107\text{\AA} = 38.3$  と  $\mu'_{\text{Fe}}(ZnK_{\alpha} : 1.436\text{\AA}) = 270$  の値を代入して

$$\log \mu'_{\text{Fe}}(\lambda) = 2.780 \log \lambda + 1.994$$

を得、これより  $\mu'_{\text{Fe}}(0.93\text{\AA}) = 80.9$  を得た。次に(5)式を利用して、すなわち

$$\mu'_i(0.93\text{\AA}) = \mu'_{\text{Fe}}(0.93\text{\AA}) \mu'_i(\text{Mo}K_{\alpha}) / \mu'_{\text{Fe}}(\text{Mo}K_{\alpha})$$

によって各元素の 0.93Å に対する質量吸収係数を求めた。この結果は Table 2 に示した。これらの数値は  $\log \mu' / \log \lambda$  のグラフより得られる値とほぼ一致した。ただし、

Be 以下の低原子番号元素では、上記計算に用いている仮定条件が成り立たないため、誤差が大きい。

測定条件は  $ZnK_{\alpha}$  の 2 次線を用い、バックグランドは  $ZnK_{\alpha}$  の 2 次線をゴニオメーターの 91.00° に合わせて 89.00° と 93.00° の強度を測定し、その平均値をバックグランドの強度とした。測定方式は Integral とし、Base Line は 5 V, Gain 32 で 60 秒の定時法によった。亜鉛の

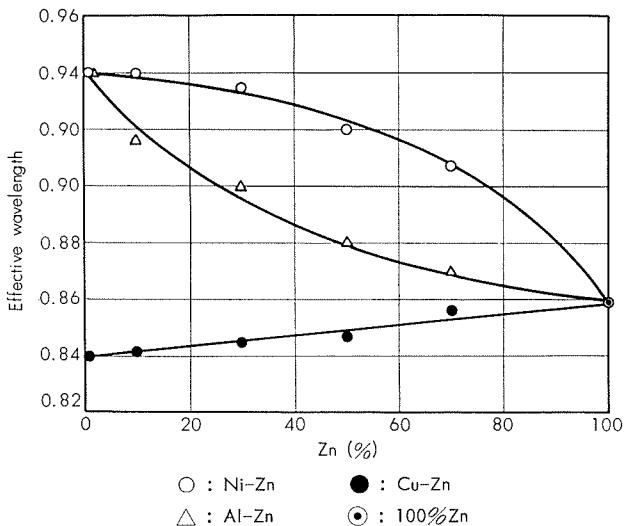


Fig. 2 Relation between the effective wavelength for  $ZnK_{\alpha}$  and weight fraction of zinc.

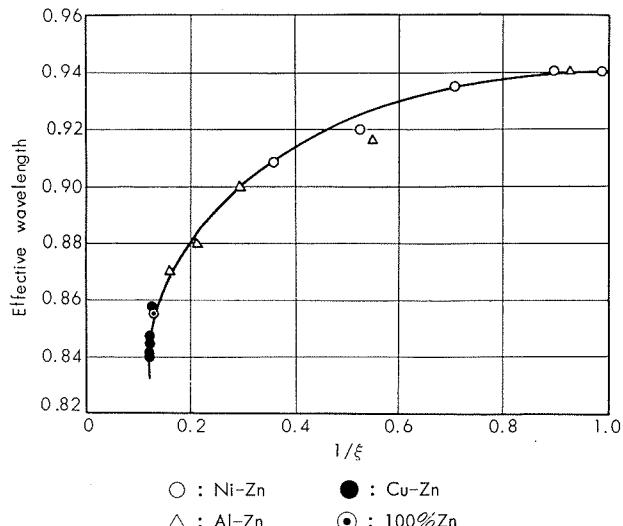


Fig. 3 Relation between the effective wavelength and  $\xi$ -value for zinc.

**Table 3** Chemical compositions of the used samples in Fig. 4.

Sample No.	Chemical composition (%)						
	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	Si	Mg
Standard	5.00	—	—	—	—	—	—
A-1	4.79	1.22	0.15	0.12	0.15	0.15	1.89
A-2	5.52	1.56	0.16	0.03	0.25	0.11	2.45
A-3	6.02	1.60	0.25	0.10	0.25	0.15	2.60
B-1	1.06	0.19	0.65	—	—	0.18	—
B-2	1.47	0.06	0.43	—	—	0.24	—
C-1	6.98	1.93	0.18	0.01	0.27	0.11	2.77
D-1	0.26	2.95	0.82	0.31	Ni0.93	8.81	0.82
E-1	4.51	0.02	0.20	0.60	0.23	0.15	1.10
F-1	2.95	0.44	0.31	—	0.23	0.14	1.76

Al : Remainder

含有率 3 % 以下と 3 % 以上の 2 つのグループに分けて測定し、前者は 40kV—8 mA、後者は 40kV—5 mA の加電圧一電流をかけた。どちらの場合も 13 万 cpm 以下のカウント数であった。使用したけい光 X 線分析装置は前報<sup>10)</sup>と同じである。

用いた試料組成の一例は Table 3 に、測定結果は Fig. 4 に示した。測定した強度の基準には Al-5% Zn の 2 元合金を用い、実測強度比と、有効波長 0.93 Å でマトリックスを Al-Zn の 2 元合金に補正した強度比、さらに計算で求めた検量線を示したものである。

Fig. 4 からみると、マトリックス効果を補正した強度比は明らかに計算で求めた検量線に近づいているが、完全な一致はみられない。この理由としては、用いた金属試料が鉄物であったり加工材であったりして、組成の不均一性に起因するものと考えられる。なお金属試料で、熱処理、加工の履歴によりけい光 X 線強度が変化する例は、Al-5.5% Cu 合金の CuK<sub>α</sub> 線について検討した報告がある<sup>11)</sup>。

#### 4・2 Al-6Zn-X 3元合金について

Al-6% Zn に数% 以下の第 3 元素が含まれた金属試料へ適用してみた。Al-6% Zn の  $1/\xi$  は 0.669 で有効波長は 0.93 Å である。第 3 元素の含有量が少ないので、これによって有効波長が変動することはない。

測定条件の詳細は省略するが、用いた試料は銅の含有率が少なく CuK<sub>β</sub> によるバックグランドへの影響が小さいので、ZnK<sub>α</sub> の 1 次線を測定線とすることができる。ただし、強度が大きすぎて数え落しの問題が生じるのでアルミ板を検出器の前におき、16 万 cpm 以下に強度を下げて測定した。

Fig. 5 はけい光 X 線分析値と化学分析値の差を第 3 元素の含有率に対して示したもので、0.93 Å の有効波長を使ってマトリックス効果を補正した値も併記した。第 3 元素の含有率が少なく、マトリックスの補正の効果があまりはつきりしないが、たとえばニッケルのように吸収効果の大きな元素では、マトリックス効果を無視することができないことを示している。しかし、4・2 と同様金属試料であるので組成の均一性が疑わしく、これによって測定値がばらつくものと思われる。

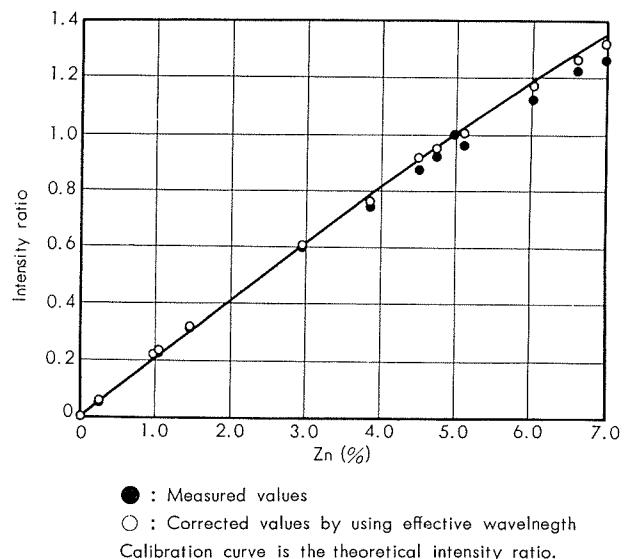


Fig. 4 Calibration curve for Zinc in Al-Zn alloys.

インジウムとアンチモンについては、これらの K 吸収端が  $\lambda_{min} \sim \lambda_{ZnK}$  の間にがあるので、有効波長を利用する補正方法では不正確のはずであるが、Fig. 5 にみるように大体の傾向はつかんでいると考えてよい。この理由はインジウムあるいはアンチモンの含有率が少ないと、そして ZnK の吸収端よりかなり短波長側にこれらのけい光 X 線波長があることにより励起効果が小さい、さらに、K 吸収端が  $\lambda_{min}$  の近くにあるため照射 X 線に対する吸収効果の不連続性が影響しにくいためである。

#### 4・3 溶液法への応用

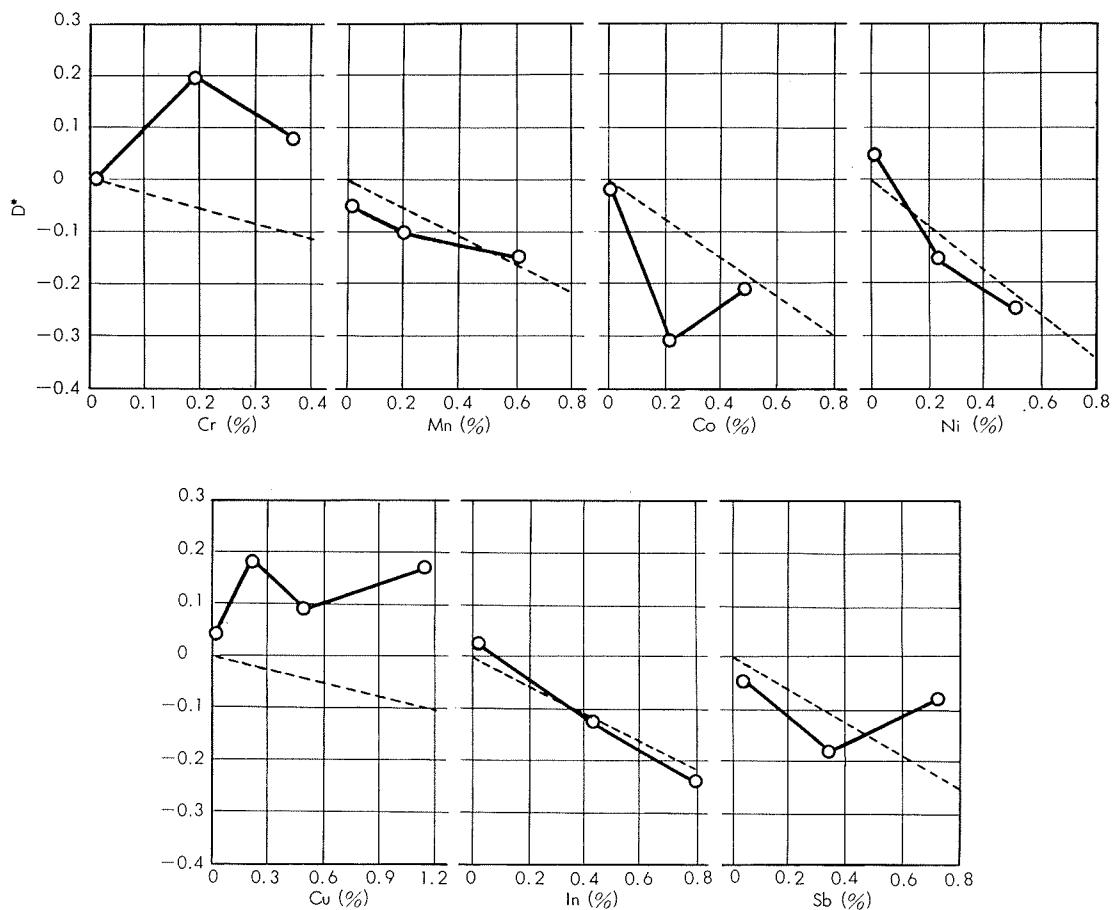
上記の 2 つの応用例は金属試料で、均一性に問題が残り、また試料の調製にも手間があるので、溶液法で検討してみることにした。

最初に ZnK<sub>α</sub> の  $\xi$  について述べる。試料  $x$  g をとり、水溶液にして 100 ml の定容にしたとする。総重量を  $(100 + x)$  g とし、水素の質量吸収係数は無視して計算を行う。有効波長 0.94 ~ 0.93 Å になる  $1/\xi$  は 1 ~ 0.7 であり、これに相当する  $x$  は亜鉛にして 0 ~ 1.4 g となる。亜鉛より軽い元素で、この  $\xi$  値に影響する元素は銅、亜鉛であるが、亜鉛の方が影響が大きい。従って 1.4 g 以下の試料を 100 ml の水溶液にしても有効波長の変動は 0.01 Å 以下である。しかし試料を多くすると密度の変動を招くので、試料量は最高 0.5 g とした。この場合  $1/\xi$  は 0.87 となり、有効波長は 0.937 Å である。結局亜鉛 0 ~ 0.5 g / 100 ml での有効波長の変動は 0.003 Å となり、無視することができる。

溶液法におけるマトリックス効果の補正のために、次のような仮定を設けた。

① 液体試料の照射面はマイラー膜を使用したが、このマイラー膜による照射 X 線の強度分布には変化がないものとする。（用いたマイラー膜の厚みは 6 μ である）

② (1+1) HCl 10 ml と (1+1) HNO<sub>3</sub> 20 ml を含む 100 ml の溶液にして測定し、固体試料の添加による液体の密



○ : Measured values without correction of matrix  
Dotted lines: Theoretical values with correction of matrix  
D\* : Difference of X-ray value from chemical one

Fig. 5 Determination of zinc in Al-Zn-X tertiary alloys.

度変化は無視する。

③ 水素元素の質量吸収係数は無視する。

次にマトリックス効果の補正式である。Fig. 6 に示すように、含有量  $W_a$  の時のけい光 X 線強度は  $I_a$  とし、 $I_a$  の強度を示す標準試料の含有量を  $W_{as}$  とする。この場合、(2)式を利用すると

$$\frac{W_a}{W_{as}} = \frac{\alpha\mu_s(\lambda_e) + \beta\mu'_s(\lambda_f)}{\alpha\mu'_s(\lambda_e) + \beta\mu'_s(\lambda_f)} \div 1 + \sum_i \frac{\alpha\mu'_i(\lambda_e) + \beta\mu'_i(\lambda_f)}{\alpha\mu'_s(\lambda_e) + \beta\mu'_s(\lambda_f)} \quad (11)$$

ただし、標準試料として目的元素のみを前述の酸で溶解して調製したものとし、 $i$  は共存元素を意味する。

(11)式を  $ZnK_\alpha$  につき  $0.94\text{\AA}$  の有効波長で計算すると

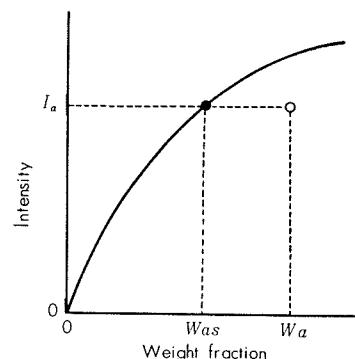
$$W_{Zn} = W_{ZnS} (1 + 0.076W_{Cu} + 0.257W_{Ni} + 0.230W_{Co} + 0.212W_{Fe} + 0.184W_{Mn} + 0.031W_{Al} + \dots) \quad (12)$$

となる。 $W_{ZnS}$  は標準試料で作成した検量線から読み取る含有量 (g 単位) であり、(12)式によりマトリックス効果を補正した含有量を求めることができる。

液体試料の測定には液体セルに入れる試液量によって強度が変化する。これはここに使用した理学電機製 D-3 型

の装置では、液体試料の重量によって照射面が押し上げられるためである。検討したところ少量の液量変化で数%の定量誤差となるので、一定量入れるように注意した。

亜鉛 0.1g に共存元素として、銅、ニッケル、鉄を加えてその影響をみた。40kV の加電圧で  $ZnK_\alpha$  の 2 次線を用い、バックグランドを差し引いて真の  $ZnK_\alpha$  の強度を求めた。標準試料としては亜鉛 50mg と 150mg を含む 2 コ



$W_a$  : Weight fraction of element  $a$  in unknown sample, having intensity  $I_a$

$W_{as}$  : Weight fraction of element  $a$  in standard composition, having the same intensity

Fig. 6 Reference diagram of equation (11).

の溶液を用い、標準試料間の検量線は直線とみなして含有量を算出した。

Table 4 に定量結果を示す。マトリックスを補正しない場合は最高 9 %相対誤差があったが、前記の補正法を適用すれば、1 %以下となった。これはマトリックス効果の補正方法が正当であることを示すものである。

**Table 4** Matrix effects on the zinc determination with solution method.

Taken		Found			
Zn(mg)	Other element (mg)	Without correction		With correction	
		Zn (mg)	Error(mg)	Zn (mg)	Error(mg)
100	—	100.4	0.4	100.4	0.4
100	Cu, 100	98.6	-1.4	99.3	-0.7
100	Cu, 400	96.0	-4.0	98.9	-1.1
100	Ni, 100	98.1	-1.9	100.6	0.6
100	Ni, 400	90.8	-9.2	100.1	0.1
100	Fe, 100	97.9	-2.1	100.0	0
100	Fe, 400	91.9	-8.1	99.7	-0.3

## 5. 結 語

有効波長の考えは、その適用範囲に制限を受けるが、けい光X線強度に対する考え方が単純になって理解し易くなる。そこで、有効波長とマトリックスとの関係をみるために測定けい光X線波長における試料の質量吸収係数と仮の質量吸収係数の比、すなわち  $\xi$  を設け、 $\xi$  と有効波長の関係をみた。 $\xi$  が等しい試料間での有効波長は不变であることを近似的関係を用いて導き、 $ZnK_{\alpha}$  の有効波長を計算で求めてこれを確めた。有効波長を利用してマトリックス効果の補正を Al-Zn 合金の亜鉛の定量に応用したが、金属試料で組成が不均一なためか、分析値はばらつきを示した。次に、組成が均一とみなしてよい溶液法に応用したところ、満足すべき結果が得られた。一般に溶液法においては、マトリックス効果が小さいか、あるいは小さくなるような条件を選ぶのが普通で、これらの補正を必要としないかもしれないが、その基礎知識として、有効波長の考え方是有意義なことである。

## 文 献

- 1) T. Shiraiwa, N. Fujino : Japan. J. Appl. Phys., 5(1966), 886
- 2) 一柳昭成, 沢田敏男 : 分析化学, 13(1964), 860
- 3) 一柳昭成, 沢田敏男 : 分析化学, 14(1965), 7
- 4) 沢田敏男, 一柳昭成 : 本誌, 7(1966), 126
- 5) H. J. Beattie, R. M. Brissey : Anal. Chem., 26(1954), 980
- 6) J. Sherman : Spectrochimica Acta, 7(1955), 283
- 7) Z. H. Kalman, L. Heller : Anal. Chem., 34(1962), 946
- 8) K. P. Champion, J. C. Taylor, R. N. Whittem : Anal. Chem., 38(1966), 109
- 9) J. A. Victoreen : J. Appl. Phys., 20(1949), 1141
- 10) 沢田敏男, 一柳昭成 : 本誌, 6(1965), 62
- 11) 一柳昭成 : 第44回 X 線工業分析法懇談会講演要旨(1967)

P

167

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## 構造用 Al-Zn-Mg 系合金の MIG-Spot 溶接について

杉山禎彦 福井利安

住友軽金属工業株式会社

# 構造用 Al-Zn-Mg 系合金の MIG-Spot 溶接について\*

杉山禎彦\*\* 福井利安\*\*

## On the MIG-Spot Welding of Al-Zn-Mg Alloys

by Yoshihiko Sugiyama and Toshiyasu Fukui

A study has been made of the weldability of Al-Zn-Mg alloys. The experiments were carried out on the aging characteristics, tensile properties and weld-crack susceptibility of MIG-spot welds.

Tensile properties were evaluated by the tensile-shear and the cross-tension tests, and weld-crack susceptibility was evaluated by the slit-type weld-cracking and the restrained weld-cracking tests.

The tensile-shear strengths of MIG-spot welds made with 5356 filler and AlZnMgZr filler were 500 kg/spot and 600 kg/spot respectively in 60 days after welding. Cross-tension strength decreased with aging after welding, while tensile-shear strength increased.

According to the restrained weld-cracking test, crack susceptibility of MIG-spot welds in Al-Zn-Mg alloys was almost equal to that of 5052 alloy. However, crack susceptibility of Al-Zn-Mg alloys containing small amount of zirconium was almost equal to that of 5083 alloy.

Weld-crack susceptibility of AlMg alloys (upper sheet)-AlZnMg alloys (lower sheet) combination showed the tendency of smaller susceptibility than AlZnMg-AlZnMg combination.

### 1. 緒 言

近年, Al-Zn-Mg系合金が溶接構造用として注目され, 種々実用化されるようになったが, 本系合金の溶接性とくに溶接部の時効特性および溶接割れ感受性については, すでに報告した。<sup>1,2)</sup>

ところで実際の構造物の溶接施工に当っては, じゅうらいより TIG 溶接や MIG 溶接が主として用いられているが, 部分的には点溶接やリベット接合も多く使用されている。一般に点溶接法としては抵抗スポット溶接が多用されているが, この他 MIG-spot 溶接や TIG-spot 溶接もあり, リベット接合に代りうる接合法とされている。これらのうち, MIG-spot 溶接は装置および操作が比較的簡単であり, 作業費が安くしかもリベット接合や抵抗スポット溶接に匹敵する強度を得ることができ, また片側だけから溶接できるために他の点溶接法では不可能な場合にも使用できる利点がある。

このような点で最近特に MIG-spot 溶接が注目されるようになったが, Al-Zn-Mg 系合金に関しては二, 三の報告が見られるに過ぎず<sup>3,4)</sup>, 多くの問題点を残しているようである。たとえば強度のバラツキや溶接部の割れ発生である。MIG-spot 溶接は短時間のアーケン溶接でまた溶

接部はかなりの急熱急冷の熱サイクルをともなうので, 溶接部の強度のバラツキや溶接部の割れ発生が大きい点は本溶接法特有のものであることは否定できないが, 特に Al-Zn-Mg 系合金に関しては材質的特性も重なってこれらの問題が大きいようである。

しかしながら, 母材組成, 溶加材および溶接条件などをさらに検討することによって, Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接を実用化することも決して不可能ではない。本報ではこれらの点に着目して, Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接性について調査した結果を報告する。

### 2. 供試材および試験方法の概略

#### 2・1 供試材

試験に用いた母材は Al-Zn-Mg 系合金の Al 4.1 Zn 1.8 Mg,<sup>5~7)</sup> Al 4.0 Zn 2.3Mg<sup>8,9)</sup> および Al 4.8 Zn 1.9 Mg<sup>10,11)</sup> で比較のために Al-Mg 系の 5052 および 5083 合金も用いた。これらはいずれも工業的に製造された 2 mm, 4 mm および 6 mm 板であり Al-Zn-Mg 系合金は T4材(焼入後常温時効), Al-Mg 系合金は O材(焼鈍)である。

いっぽう溶加材は Al-Zn-Mg 系の AlZnMg filler および AlZnMgZr filler<sup>12)</sup>, Al-Mg 系の 5183 filler および 5356 filler である。いずれも工業的に製造されたものでその径は 1.6mmφ である。Table 1 および Table 2 に母材および溶加材の化学成分をそれぞれ示す。

\* 溶接学会誌, 36 (1967), 11 に一部発表

\*\* 研究部

Table 1 Chemical compositions of parent metals.

(%)

	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Ag	Designation
Al-Zn-Mg	0.03	0.15	0.04	0.31	1.78	4.08	<0.01	0.01	—	—	Al 4.1 Zn 1.8 Mg
	0.02	0.16	0.05	0.28	2.32	3.96	<0.01	<0.01	0.22	—	Al 4.0 Zn 2.3 Mg
	0.02	0.24	0.05	<0.01	1.91	4.80	<0.01	0.04	0.17	0.13	Al 4.8 Zn 1.9 Mg
Al-Mg	0.01	0.25	0.09	0.02	2.49	<0.01	0.21	<0.01	—	—	5052
	0.02	0.22	0.08	0.67	4.34	<0.01	0.20	<0.01	—	—	5083

Table 2 Chemical compositions of filler metals.

(%)

	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Ag	Designation
Al-Zn-Mg	0.01	0.15	0.08	0.32	2.38	3.85	0.01	0.01	0.19	—	AlZnMgZr
	0.01	0.30	0.13	0.53	1.79	3.78	0.02	0.01	0.05	—	AlZnMg
Al-Mg	0.04	0.08	0.12	0.12	5.08	0.01	0.12	0.09	—	—	5356
	0.01	0.09	0.08	0.76	4.99	0.03	0.12	0.01	—	—	5183

## 2・2 溶接機

試験に用いた溶接機は push 式の MIG 半自動溶接機（大阪変圧器製）で電源は CP 500, 制御装置は SC-43, トーチは HW-11, スポットタイマーは SCT-13 である。

## 2・3 試験方法の概略

試験は溶接部の時効性, 溶接継手の引張性質および溶接割れ感受性の評価について行なった。

溶接部の時効性は硬さ分布を測定し, 時効日数と硬さの関係を調べることにより検討した。溶接継手の引張性質はセン断引張強度と十字引張強度について 2 mm (上板)-2 mm (下板) の組合せで試験し Al-Zn-Mg 系合金と Al-Mg 系合金の差, 溶加材の影響, セン断引張強度の分布などを検討した。これらの試験片の形状を Fig. 1 に示す。

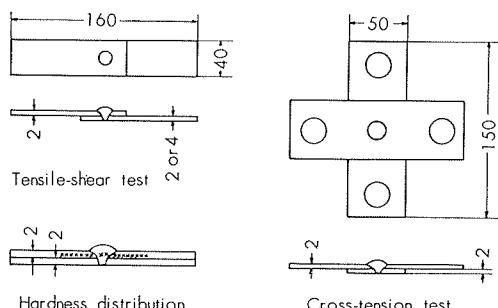


Fig. 1 Size and form of tensile-shear, cross-tension and hardness distribution test specimens.

いっぽう溶接部の割れ感受性の評価は 6 mm 板でスリット型割れ試験, 2 mm (上板)-2 mm (下板) および 2 mm (上板)-4 mm (下板) の組合せで拘束割れ試験 (点溶接による拘束) を行ない, 溶接部の割れにおよぼす母材成分の影響, 溶加材の影響および溶接条件の影響などを検討した。割れ試験片の形状を Fig. 2 に示す。なお拘束型割れ試験は 50~100 個の試験片中, 何個割れたかを調べて割れ感受性としたが, スリット型割れ試験では各ナゲットに生じる割れ長さを測定し, ナゲットの直径に比較して割れの大きさの比率を求めることにより, 割れ感受性とした。

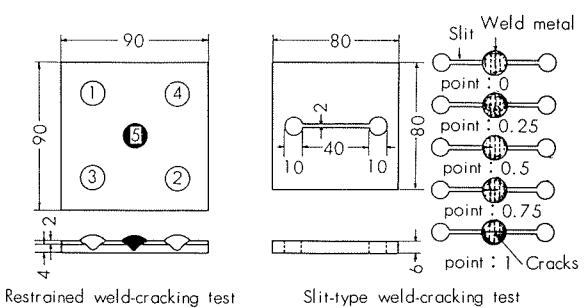


Fig. 2 Size and form of restrained weld-cracking and slit-type weld-cracking test specimens.

## 3. 溶接部の機械的性質

### 3・1 溶接部の時効性

Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部の硬さ分布を Fig. 3 に示す。母材は Al 4.1 Zn 1.8 Mg (T4) および Al 4.8 Zn 1.9 Mg (T4) であり, いずれも 2 mm (上板)-2 mm (下板) の組合せを AlZnMgZr filler で MIG-spot 溶接した。アーク電圧は 25V, 溶接電流は 400A, 溶接時間は 0.6 sec. である。Fig. 3 より明らかなように溶接金属および熱影響部とも溶接後の時効により著しく硬化する。しかしながら溶接金属は全体的に硬さの値が低い。

ところで溶接金属の中央部の硬さと時効日数の関係を求めるところ Fig. 4 のようになる。母材は Al 4.1 Zn 1.8 Mg-Al 4.1 Zn 1.8 Mg, Al 4.8 Zn 1.9 Mg-Al 4.8 Zn 1.9 Mg, 5052-Al 4.1 Zn 1.8 Mg, 5083-Al 4.1 Zn 1.8 Mg の組合せであり, いずれも 2 mm (上板)-2 mm (下板) で, 溶加材は AlZnMgZr filler および 5356 filler である。Fig. 4 より明らかなように Al 4.1 Zn 1.8 Mg-Al 4.1 Zn 1.8 Mg および Al 4.8 Zn 1.9 Mg-Al 4.8 Zn 1.9 Mg ではほとんど同じような傾向を示し, ともに溶接後 3 ヶ月常温時効した場合, Hv(荷重 5 kg) で約 30 (AlZnMgZr filler) および 15~20 (5356 filler) の上昇を示す。このことより AlZnMgZr filler では硬化率が大きいが 5356 filler では硬化率が少ないことがわかる。

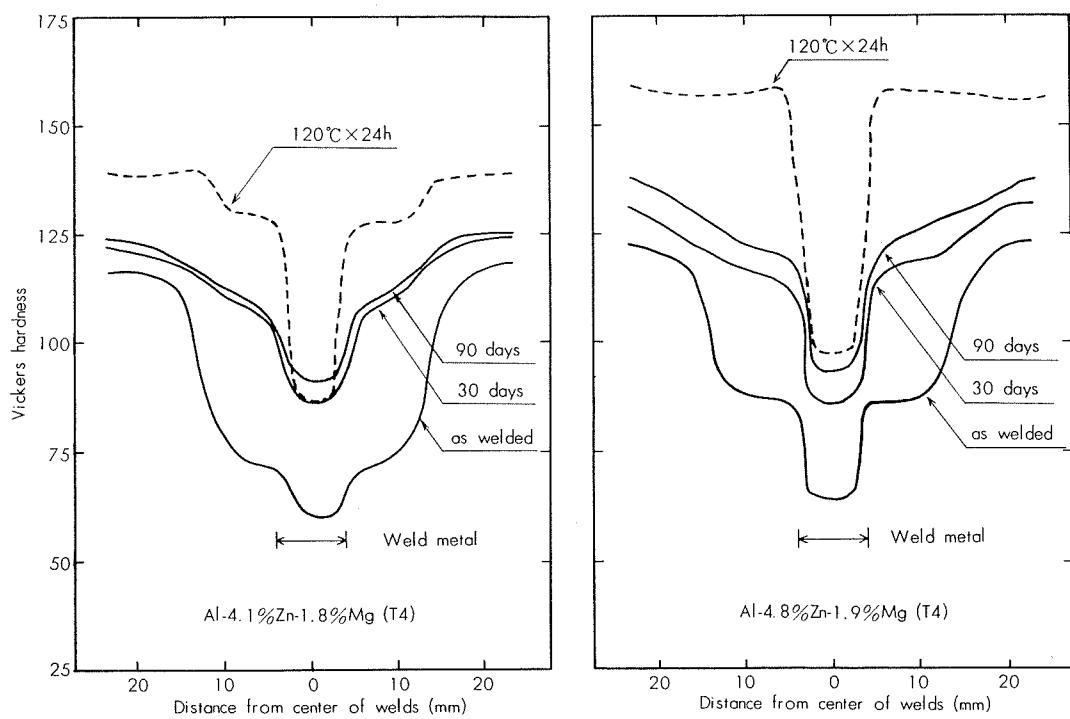


Fig. 3 Effect of aging on the hardness distributions of MIG-spot welds in Al-Zn-Mg alloys.

(Filler metal : AlZnMgZr filler)

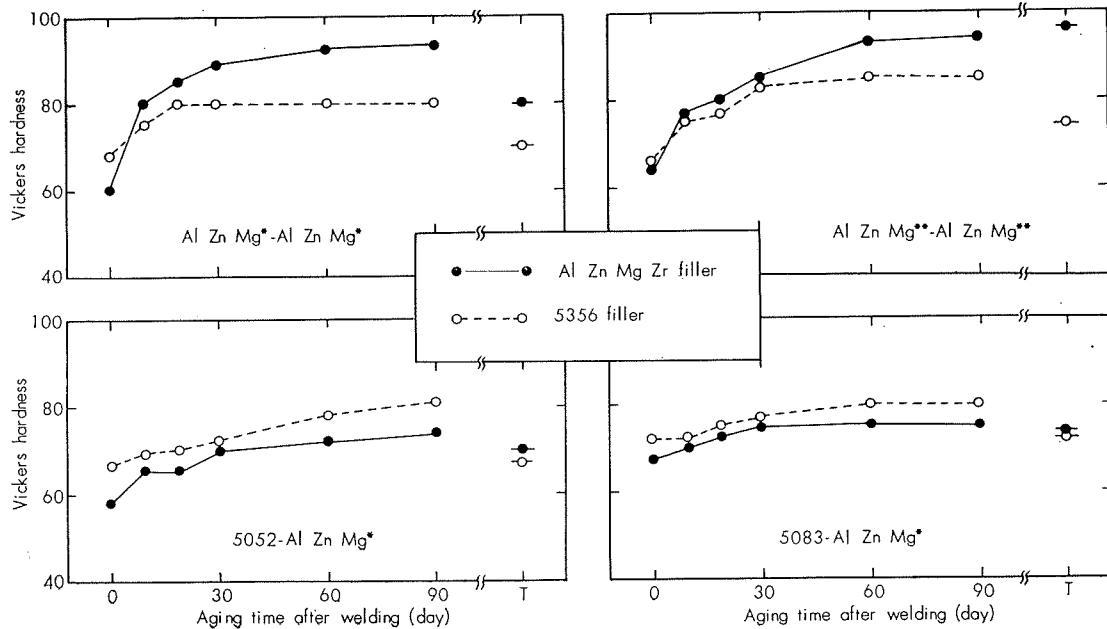


Fig. 4 Effect of aging on the hardness of weld metal (MIG-spot welds) in combination of AlZnMg-AlZnMg and AlMg-AlZnMg alloys. (\*Al-4.1%Zn-1.8% Mg, \*\*Al-4.8% Zn-1.9% Mg, T: 120°C×24 h)

いっぽう 5052-AlZnMg および 5083-AlZnMg では AlZnMg-AlZnMg に比べて時効性は著しく劣っている。またこの組合せでは AlZnMgZr filler と 5356 filler で 硬化率はほとんど変わらず、従って溶接直後の硬さの値が高い 5356 filler のほうが 3ヶ月常温時効の結果では少し高い値を示している。ただし溶接後焼戻し (120°C×24h)を施した場合には、AlZnMgZr filler のほうが高い硬さの値を示す。

### 3.2 セン断引張強度および十字引張強度

Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部のセン断引張強度および十字引張強度と時効の関係を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。いずれも 2 mm (上板)-2 mm (下板) の組合せで、溶接材は AlZnMgZr filler および 5356 filler である。測定はすべて10点行ないその平均値とバラツキの大きさを求めた。

Fig. 5 は Al 4.1 Zn 1.8 Mg について調査した結果であ

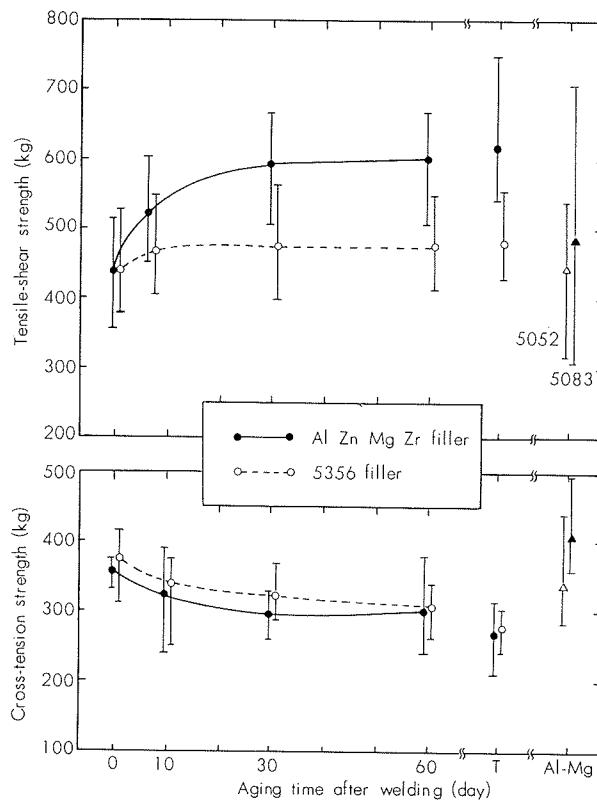


Fig. 5 Effect of aging on the tensile-shear and cross-tension strengths of MIG-spot welds in Al-4.1% Zn-1.8% Mg alloys. (T: Aged at 120°C for 24 h after welding)

る。これより明らかなようにセン断引張強度は時効とともに上昇するのに対し十字引張強度は時効とともに低下する。すなわちセン断引張強度は溶接後2ヶ月の常温時効で約150kg/spot (AlZnMgZr filler) および約50kg/spot (5356 filler) 上昇するのに対し、十字引張強度では約50kg/spot (AlZnMgZr filler, 5356 filler) 低下する。

Al-Mg系の5052および5083合金（いずれも5356 filler）と比較するとセン断引張強度はAlZnMg系合金の方が優れているが、十字引張強度は逆にAl-Mg系の方が優れているようである。

溶加材の影響について調べてみるとAl-Zn-Mg系合金ではセン断引張強度に顕著な差が認められる。すなわち溶接後2ヶ月常温時効した場合AlZnMgZr fillerでは約600kg/spotに達するが5356 fillerでは450～500kg/spotである。

Fig. 6にAl4.0Zn2.3Mgについて調査した結果を示すが、Fig. 5のAl4.1Zn1.8Mgとほぼ同じ挙動を示している。すなわちセン断引張強度は溶接後時効硬化で著しく上昇し、溶接後2ヶ月の常温時効で600～650kg/spot (AlZnMgZr filler) および約500kg/spot (5356 filler) に達する。いっぽう十字引張強度は溶接後の時効とともに若干低下する傾向を示す。

### 3・3 セン断引張強度の分布

MIG-spot溶接ではセン断引張強度でバラツキが大きく、Fig. 5およびFig. 6にも示した通りであるが、この

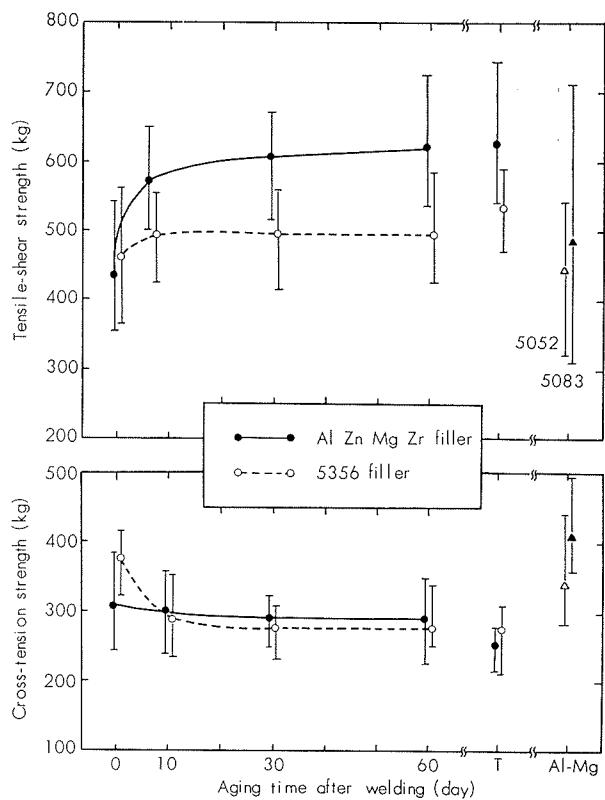


Fig. 6 Effect of aging on the tensile-shear and cross-tension strengths of MIG-spot welds in Al-4.0% Zn-2.3% Mg alloys. (T: Aged at 120°C for 24 h after welding)

バラツキはナゲットの径とも関係すると思われる。Fig. 7にセン断引張強度とナゲット径の関係を30日時効材について示す。試験材は2mm(上板)-2mm(下板)の完全溶込みおよび2mm(上板)-4mm(下板)の不完全溶込みおよび完全溶込みの三種で母材はAl4.1Zn1.8Mg, Al4.0Zn2.3MgおよびAl4.8Zn1.9Mgであり、溶加材はAlZnMgZr fillerである。Fig. 7より明らかにセン断引張強度はナゲット径と一次関係にあり、ナゲットの径が増せばセン断引張強度も上昇する。またナゲットの径が同一のものについては100～150kg/spotのバラツキである。

ところでFig. 5およびFig. 6にも示したごとくAlZnMgZr fillerと5356 fillerではセン断引張強度にかなりの差が認められたが、ナゲット径との関係でセン断引張強度の分布を示すとFig. 8のごとくになる。すなわち5356 fillerでもAlZnMgZr fillerと同様、ナゲット径とセン断引張強度の間には一次関係があり、その勾配はAlZnMgZr fillerの場合と同様である。ただし5356 fillerではAlZnMgZr fillerにくらべて全体的に50～100kg/spot低い値を示している。

同様にしてAl-Zn-Mg系合金をAlZnMgZr fillerで溶接したものとAl-Mg系合金をAlMg fillerで溶接したものセン断引張強度の分布の相違をFig. 9に示す。これより明らかにAl-Mg系合金をAlMg fillerでMIG-spot溶接した場合もAl-Zn-Mg系合金をAlZn-

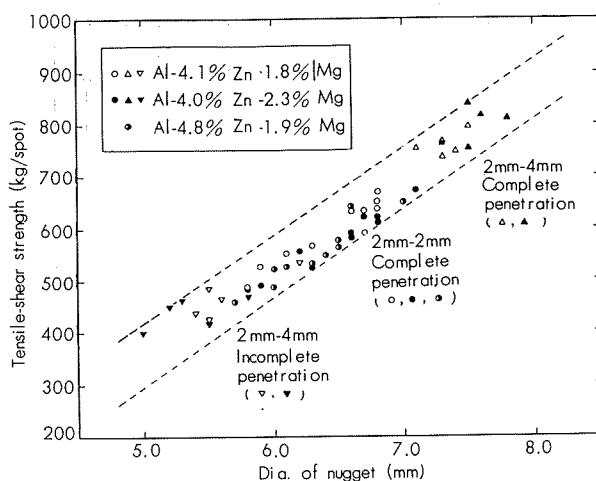


Fig. 7 Distribution of tensile-shear strengths of MIG-spot welds in Al-Zn-Mg alloys. (Filler metal: AlZnMgZr filler)

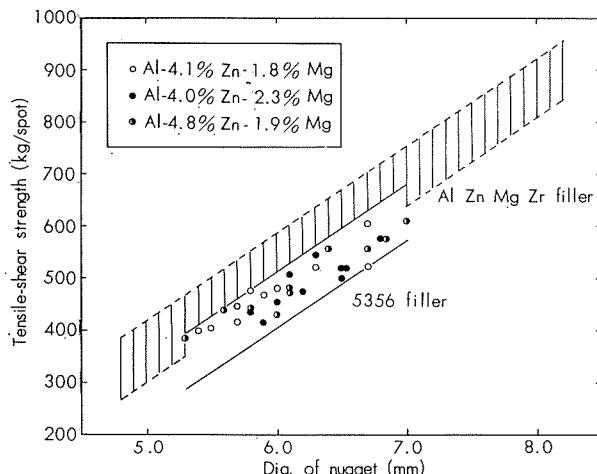


Fig. 8 Effect of filler metals on the distribution of tensile-shear strengths in Al-Zn-Mg alloys welds.

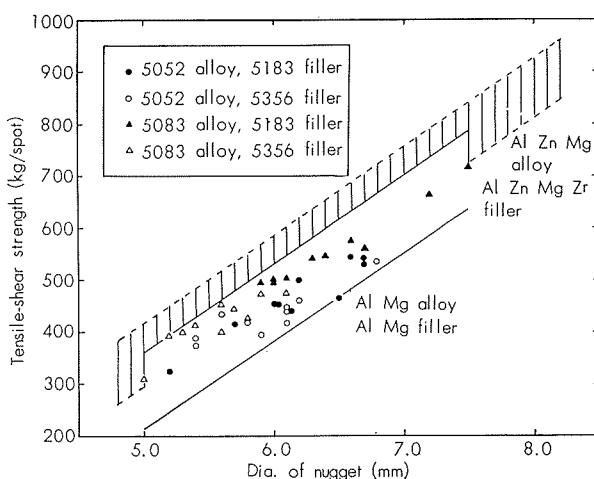


Fig. 9 Distribution of tensile-shear strengths of MIG-spot welds in Al-Mg alloys.

MgZr filler で溶接したものと同じ勾配で、同様な傾向を示すが、全体的に 50~100kg/spot 低い値を示している。これは Al-Zn-Mg 系合金を 5356 filler で MIG-spot 溶接したものとほぼ同じ傾向になる。

#### 4. 溶接部の割れ感受性

##### 4.1 スリット型割れ試験

2 mm 巾のスリットを入れた 6 mm 厚の試験材で、割れ感受性を調べた。試験片および割れ感受性の評価方法は Fig. 2 に示したごとくであるが、試験片は各々 10 ヶでその平均値で割れ感受性を求めた。

母材は Al 4.1 Zn 1.8 Mg および Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr であり溶接材は 5356 filler, AlZnMgZr filler および AlZnMg filler である。これらの試験の結果を Fig. 10 に示す。

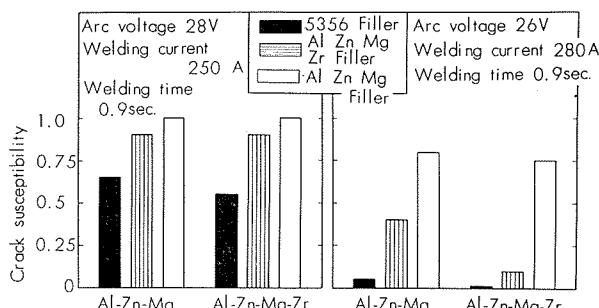


Fig. 10 Effect of filler metals and welding conditions on the weld-crack susceptibility of Al-Zn-Mg alloys. (Slit-type weld-cracking test specimen of 6 mm thickness)

まず最初に溶接条件の影響を調べるとアーク電圧 28 V, 溶接電流 250A, 溶接時間 0.9sec. では全体的に割れが大きいが、アーク電圧 26V, 溶接電流 280A, 溶接時間 0.9sec. では割れはかなり少なくなっている。

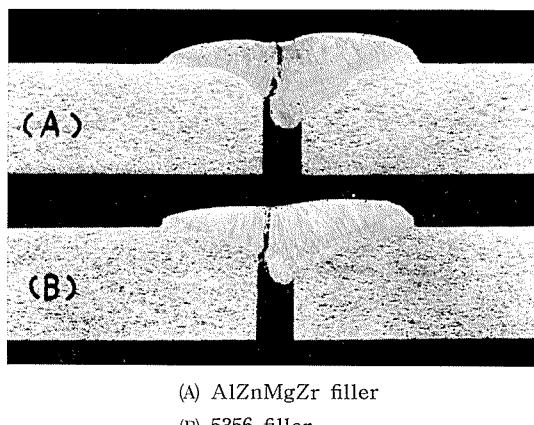
溶接材の影響については、5356 filler が最も割れ難く、ついで AlZnMgZr filler であり AlZnMg filler は最も割れ易い傾向にある。すなわちアーク電圧が 26V, 溶接電流が 280A, 溶接時間が 0.9sec. の場合、割れ率は 1~5% (5356 filler), 10~40% (AlZnMgZr filler) および 75~80% (AlZnMg filler) となっている。アーク電圧が 28V, 溶接電流が 250A, 溶接時間が 0.9 sec. では割れは全体に大きくなっているが割れの傾向は変わらない。

母材の影響では Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr の方が Al 4.1 Zn 1.8 Mg よりやや割れ難いようである。

参考のためにスリット型割れ試験片の断面を Photo. 1 に示す。割れは溶接金属のほぼ中央部で生じている。

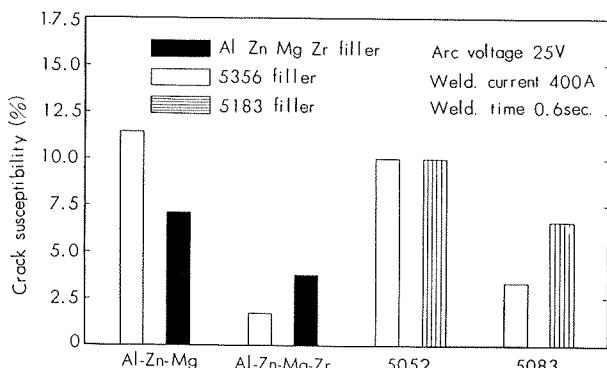
##### 4.2 拘束型割れ試験

Al 4.1 Zn 1.8 Mg, Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr および Al-Mg 系の 5052, 5083 の割れ感受性を比較するために、2 mm(上板)-2 mm(下板)の組合せで AlZnMgZr filler,



**Photo. 1** Macro-photograph of cracks in MIG-spot welds of Al-Zn-Mg alloys. (Slit-type weld cracking test)

5183 filler および 5356 filler で溶接割れ試験を行なった。試験片は Fig. 2 に示すように点溶接による拘束型のものであり、割れの評価は X 線透過試験で割れが生じているかいないかを検査した。試験片の数は 50~100 個であり、このうち何個割れているかを調べて、その比率でもって割れ感受性とした。この結果を Fig. 11 に示す。



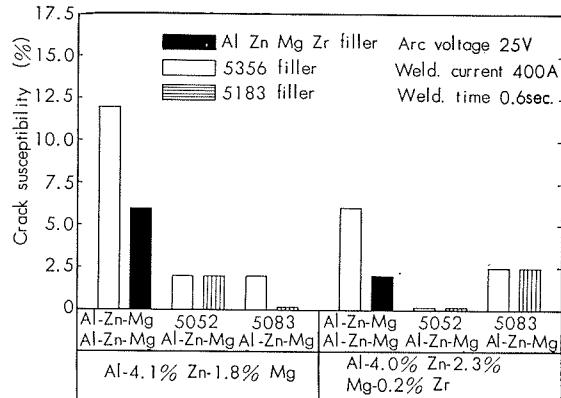
**Fig. 11** Comparison of weld-crack susceptibility in Al-Zn-Mg and Al-Mg alloys. (upper sheet: 2 mm, lower sheet: 2 mm)

Al 4.1 Zn 1.8 Mg を 5356 filler で溶接すると 11~12% の試験片に割れが認められたが、AlZnMgZr filler では 7% ぐらいに割れが減少している。また Al 4.1 Zn 1.8 Mg は 5052 を 5183 filler および 5356 filler で溶接したもの（割れ率 10%）とほぼ同じ割れ感受性である、

いっぽう Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr では、割れはかなり少なく約 2% (5356 filler) および 3~4% (AlZnMgZr filler) で、5083 を 5183 filler および 5356 filler で溶接したもの（割れ率 3~7%）より割れは少ない。

次に母材を AlZnMg-AlZnMg, 5052-AlZnMg および 5083-Al Zn Mg の組合せで AlZnMgZr filler, 5183 filler および 5356 filler を用いて割れ試験を行なった。試験片は 2 mm (上板)-4 mm (下板) である。母材の Al-Zn-Mg 系合金としては Al 4.1 Zn 1.8 Mg および Al 4.0 Zn 2.3

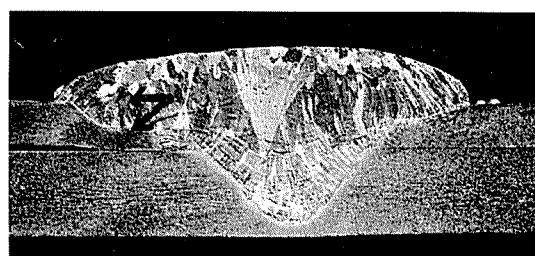
Mg 0.2 Zr をそれぞれ用いた。割れ感受性は 50~100 個の試験片中何個割れたかを調べてその比率で示した。この結果を Fig. 12 に示す。



**Fig. 12** Comparison of weld-crack susceptibility in combination of AlZnMg-AlZnMg and AlMg-AlZnMg alloys. (upper sheet: 2 mm, lower sheet: 4 mm)

まず AlZnMg-AlZnMg の組合せでは Al 4.1 Zn 1.8 Mg の場合、12% (5356 filler) および 6% (AlZnMgZr filler) の割れ率であるが、Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr では 6% (5356 filler) および 2% (AlZnMgZr filler) と割れ率は減少する。5052-AlZnMg および 5083-AlZnMg の組合せでは下板に Al 4.1 Zn 1.8 Mg および Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr のいずれを用いてもともに割れは著しく減少しており 2.5% 以下の割れ率である。この傾向に関しては母材 Al 4.1 Zn 1.8 Mg と Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr の間に特に差はなく、溶加材 5356 filler と 5183 filler の間にも特に差はない。

なお、これらの割れには溶接金属割れと熱影響部割れが認められるが、その一例を Photo. 2 に示す。

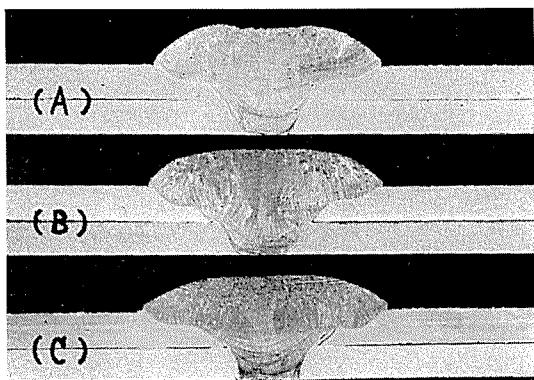


**Photo. 2** Macro-photograph of cracks in MIG-spot welds made with Al-Zn-Mg filler in Al-Zn-Mg alloys. (Restrained weld cracking test)

## 5. 溶接部の組織

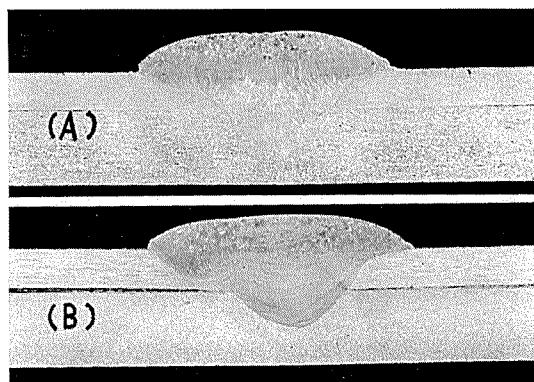
MIG-spot 溶接部の断面肉眼組織を Photo. 3 および Photo. 4 に示す。Photo. 3 は Al 4.1 Zn 1.8 Mg-Al 4.1 Zn 1.8 Mg, 5052-Al 4.1 Zn 1.8 Mg および 5083-Al 4.1 Zn 1.8 Mg の 2 mm (上板)-2 mm (下板) の組合せで 5356

filler で溶接したものでいずれも完全溶込み型である。Al 4.1 Zn 1.8 Mg—Al 4.1 Zn 1.8 Mg では溶接金属で微細な粒状晶を示している部分が多いが、5052—Al 4.1 Zn 1.8 Mg および 5083—Al 4.1 Zn 1.8 Mg では粒状晶と柱状晶の両方が認められる。ナゲットの形状はいずれも良好である。Photo. 4 は Al 4.1 Zn 1.8 Mg—Al 4.1 Zn 1.8 Mg の 2 mm (上板)-4 mm (下板) の組合せで 5356 filler および AlZnMgZr filler で溶接したもので不完全溶込み型である。溶接金属は粒状晶および柱状晶よりなるが、かなり微細な組織で、また溶込みの形状も良好である。



(A) AlZnMg(2mm)—AlZnMg(2mm)  
 (B) 5052(2mm)—AlZnMg(2mm)  
 (C) 5083(2mm)—AlZnMg(2mm)

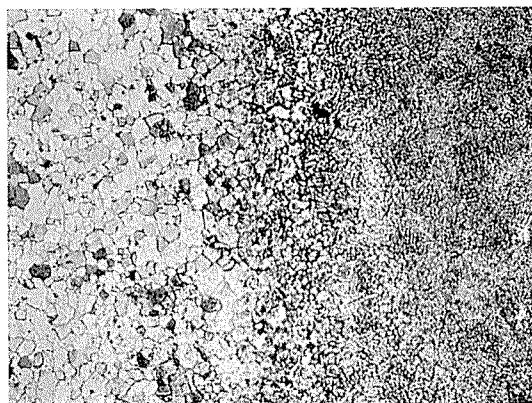
**Photo. 3** Macro-photograph of MIG-spot welds in combinations of AlZnMg-AlZnMg and AlMg-AlZnMg alloys. (Filler metal : 5356)



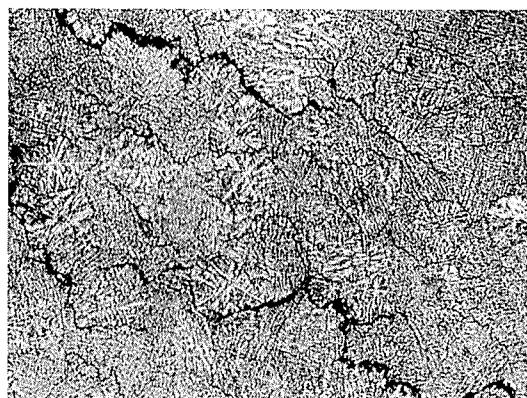
**Photo. 4** Macro-photograph of MIG-spot welds in combinations of AlZnMg (2mm)-AlZnMg (4mm).

いっぽう、溶接金属のミクロ組織を Photo. 5 および Photo. 6 に示す。Photo. 5 は溶接金属、熱影響部およびこれらの境界である。溶接金属は微細な *dendrite* を示している。また溶接金属と熱影響部の境界部の融合状態は非常に良好であるが、部分的には共晶融解も認められる。Photo. 6 は割れを生じた試料の溶接金属（境界に近い部分）の割れ先端部のミクロ組織を示す。割れは粒界割れで

あり、またかなり分布して生じているようである。なおこの Photo. 6 でも急冷にともなう微細な dendrite 組織を示している。



**Photo. 5** Micro-photograph of H.A.Z. and weld metal made with AlZnMgZr filler in Al-Zn-Mg alloys. ( $\times 100$ )



**Photo. 6** Micro-photograph of cracks in MIG-spot welds made with AlZnMg filler in Al-Zn-Mg alloys. ( $\times 100$ )

## 6. 考察

## 6・1 溶接部の機械的性質

Al-Zn-Mg 系合金は焼入性がよく、常温時効性に優れているので<sup>13)</sup>、溶接後常温に放置するだけでかなりの硬化を示すが<sup>11)</sup>、MIG-spot 溶接でも同様な傾向が認められた。すなわち母材が AlZnMg—AlZnMg の組合せでは、溶接金属は溶接後 3 ヶ月常温時効すると Hv (荷重 5 kg) で 30~40 (AlZnMgZr filler) および 10~20 (5356 filler) 硬化している。5052—AlZnMg および 5083—AlZnMg の組合せでは AlZnMgZr filler および 5356 filler のいずれで溶接しても Hv (荷重 5 kg) で 10~20 の上昇である。すなわち母材が AlZnMg—AlZnMg の組合せで Al-ZnMgZr filler で溶接した時は、時効硬化も著しいが、AlMg—AlZnMg の組合せでは硬化率は少なく、また、AlZnMg—AlZnMg の組合せでも 5356 filler で溶接した時は硬化率はかなり少ない。これは溶接金属の組成で Zn

量が少なくなり Mg 量が増すため、焼入性および時効性が低下するためである。

ところで MIG-spot 溶接部のセン断引張では、ほとんどナゲット部でセン断破壊を示している。従ってセン断強度の時効による上昇は、溶接金属の時効性に依存する所が大きい。すなわち Fig. 5 および Fig. 6 に示したごとく、Al-Zn-Mg 系合金を AlZnMgZr filler で溶接した際には 2 ヶ月の時効で約 150~200kg/spot 上昇するが、5356 filler では 50kg/spot の上昇しか示さず、一点当たりのセン断強度は Al-Mg 系合金を Al-Mg 系の filler で溶接したものと大差ない。MIG-spot 溶接部のセン断強度は、ナゲットの径と一次関係にある (Fig. 7)，上述した結果はセン断強度の分布でも同様の傾向を示している (Fig. 8 および Fig. 9)。

いっぽう MIG-spot 溶接部の十字引張強度は時効とともに低下する傾向を示している。この試験では破断は溶接金属と熱影響部の境界近傍から板表面に向って生じており、従って溶接金属および熱影響部の時効による硬さの増加とともに十字引張強度も上昇することが期待されるが、Fig. 5 および Fig. 6 に示すごとく、時効とともに低下する傾向にある。この原因を説明するため Photo. 7 に十字引張試験材の破断部の断面を示す。Photo. 7 より明らかなごとく、溶接金属を中心とした周囲の熱影響部のたわみ

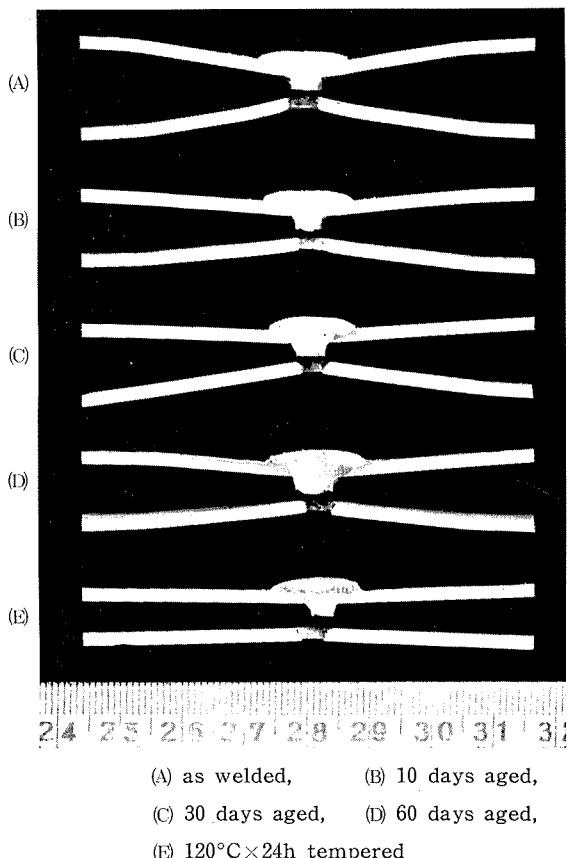


Photo. 7 Cross-section of fractures in the specimens of cross-tension test.

が時効とともに少なくなっていることが明らかである。すなわち熱影響部の時効硬化によって十字引張試験の際に生じるこの部分の変形が少くなっている。このことより引張試験時、溶接部に負荷される応力条件が異なっていることが容易に推察される。また Al-Zn-Mg 系合金は時効硬化とともに切欠き感度を増すが、十字引張試験では、一種の切欠き引張りに似た点がある。Fig. 5 および Fig. 6 に見られるこれらの現象は上述した 2 点が主な原因ではないかと考えられる。この現象は本系合金の抵抗スポット溶接部についても認められている<sup>14)</sup>。

なお、これらの十字引張強度は試験片の形状でかなりその挙動が異なると思われる。

ところで、アルミニウム合金の MIG-spot 溶接部の強度や形状については特に規定されたものはないが、抵抗スポット溶接部については、たとえばセン断強度に関して Table 3 に示すような規定がある。

Table 3 Minimum required strength per weld for spot-weld shear specimens and minimum average strength.

Thickness of sheet (mm)	Tensile strengths of parent metals			
	>39kg/mm <sup>2</sup>		20~39kg/mm <sup>2</sup>	
	Min.	Average	Min.	Average
2.03	467	583	388	485
2.84	806	1009	608	760
3.18	962	1202	737	923
4.06	1415	1769	—	—

(JIS Z 3612, MIL-W-6858A)

MIG-spot 溶接部と抵抗スポット溶接部を同一視することは出来ないが、参考のために MIG-spot 溶接部のセン断強度を抵抗スポット溶接部のセン断強度に関する規定にあてはめて考えると、2 mm (上板)-2 mm (下板) の場合 Fig. 7 および Fig. 8 に示すごとくナゲット径が 5.8 mm (AlZnMgZr filler) および 6.2 mm (5356 filler) 以上あれば十分である。従ってナゲットの径さえ適当であれば、一応 JIS Z 3612 (あるいは MIL-W-6858 A) を満足するようである。

## 6・2 溶接部の割れ感受性

Al-Zn-Mg 系合金は実用合金の範囲では、Al-Cu 系、Al-Zn-Mg-Cu 系、Al-Mg-Si 系と同様溶接割れ感受性の強い合金であるが<sup>15,16)</sup>、すでに報告したごとく<sup>2)</sup>、Zr の微量添加で割れは著しく減少する。ところで MIG-spot 溶接では、急熱急冷の熱サイクルをともなう点と応力負荷の形態が異なる点で通常の TIG および MIG 溶接と若干異なった割れ挙動を示したその感受性も若干強いようである。

Fig. 11 に示したごとく、Zr を含有しない Al-Zn-Mg 系合金は 5052 とほぼ同じ程度の割れ感受性を示しているが、Zr を微量含有した Al-Zn-Mg 系合金では割れが著しく減少し、5083 と同等あるいはそれ以下の割れ感受性である。

使って Zr を含有する Al-Zn-Mg 系合金では共材系の溶加材(AlZnMgZr filler)を使用しても割れは非常に少ない。この傾向は Fig. 10 および Fig. 12 にも見られている。次に異種の母材を組合せた場合については次のとくである。すなわち、AlZnMg—AlZnMg の組合せより 5052—AlZnMg, 5083—AlZnMg の組合せの方が割れは減少している。この傾向は Al 4.1 Zn 1.8 Mg および Al 4.0 Zn 2.3 Mg 0.2 Zr のいずれも同様である。この原因としては、溶接部の Mg 含有量が変化するためであると考えられる<sup>15)</sup>。

ところで、溶接金属での割れは Photo. 6 にも示したごとく、粒界割れであるが、このような割れに対しては、一般に不平衡的に形成される共晶組成の偏析(Liquid filmの形成)と結晶粒度が強い影響を示すと考えられている<sup>15,17~19)</sup>。しかしながら、割れ防止の機構に関しては他の多くの因子についても考える必要があるようである。<sup>20)</sup>

また前述したように、MIG-spot 溶接の割れに関しては、通常のTIG 溶接や MIG 溶接と異って特異な熱サイクル<sup>3)</sup>をともなうので不平衡凝固と凝固方向の特殊性についても考慮する必要があろう。

## 7. 総括

Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接性について特に溶接部の機械的性質と溶接部の割れ感受性について調査した結果次の点が明らかとなった。

1) Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部のセン断引張強度は溶接後の常温時効で著しく上昇する。3ヶ月の常温時効でほぼ飽和点に達するが、AlZnMgZr filler では約 600kg/spot, 5356 filler では約 500kg/spot である。時効によるセン断引張強度の上昇は、溶接金属の時効硬化でうまく説明される。

2) MIG-spot 溶接部のセン断引張強度はナゲットの径と一次関係にあり、ナゲットの径が大きくなればセン断引張強度も上昇する。Al-Zn-Mg 系合金を AlZnMgZr filler で溶接した場合、同一径のナゲットでは、100~150kg/spot のバラツキである。

3) Al-Zn-Mg 系合金を 5356 filler で MIG-spot 溶接した場合、AlZnMgZr filler にくらべてセン断引張強度の分布で 50~100kg/spot 低く、Al-Mg 系合金を Al-Mg 系の溶加材で溶接した強度とほぼ同じである。

4) Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部の十字引張強度は時効とともに低下する。この原因是熱影響部の時効硬化との関連でうまく説明される。

5) Al-Mg 系合金と Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部の割れ感受性を比較すると、Zr を含有しない Al-Zn-Mg 系合金は 5052 とほぼ同様であるが、Zr を微量含有する Al-Zn-Mg 系合金は 5083 よりやや小さい。

6) AlMg (上板)—AlZnMg (下板) の組合せした時は AlZnMg (上板)—AlZnMg (下板) の組合せした場合よ

り割れは少ない。母材および溶加材に Zr を微量含有する時は更に割れは減少している。

7) Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接部の割れにおよぼす溶加材の影響としては 5356 filler および AlZnMgZr filler では割れは少なく AlZnMg filler では割れは大きい。

8) 以上の結果、Al-Zn-Mg 系合金の MIG-spot 溶接は母材および溶加材の組成あるいは溶接条件が適当であれば、かなり実用性がある。

## 文 献

- 1) 杉山禎彦、福井利安：溶接学会誌, 35(1966), 26
- 2) 杉山禎彦、福井利安：溶接学会誌, 35(1966), 70
- 3) 軽金属溶接技術会：“溶接構造用超大形強力アルミニウム合金の開発研究報告書”, (1966), 134—152
- 4) 内田彰：軽金属溶接, No. 48 (1966-12), 8
- 5) 竹内勝治、田中英司：本誌, 6(1965), 58
- 6) 寺井士郎、杉山禎彦、福井利安：本誌, 6(1965), 82
- 7) 竹内勝治、杉山禎彦、福井利安：軽金属投稿中
- 8) 寺井士郎、竹内勝治、田中英司、馬場義雄、中村授：本誌, 8 (1967), 52
- 9) 寺井士郎、竹内勝治、杉山禎彦、馬場義雄、福井利安：本誌, 8(1967), 42
- 10) 寺井士郎、竹内勝治、田中英司、馬場義雄：本誌, 7(1966), 45
- 11) 寺井士郎、杉山禎彦、馬場義雄、福井利安：本誌, 7(1966), 1
- 12) 遠内一男、杉山禎彦、福井利安：住友電気, No. 95 (1966),
- 13) I.J. Polmear : J. Inst. Metals, 89 (1960~1961), 51
- 14) 杉山禎彦、福井利安：本誌, 9 (1968), 14
- 15) J.H. Dudas, F.R. Collins : Weld. J., 45 (1966), 241s
- 16) K. P. Mudrack : Schw. u. Schn., 12 (1960), 45
- 17) J. C. Borland : British Weld. J., 7 (1960), 508
- 18) R. L. Wells : Transactions of the ASME, (1967), 40
- 19) 杉山禎彦、福井利安：本誌, 8 (1967), 19
- 20) 福井利安：軽金属投稿中

R99

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## アルミニウムの熱間加工組織の電顕観察

広沢 栄一

住友軽金属工業株式会社

## アルミニウムの熱間加工組織の電顕観察

廣沢 栄一\*

## 1. はじめに

電子顕微鏡による金属組織の変形状態の研究において、冷間加工組織ならびにその後の熱処理による回復・再結晶組織の観察は從来からよく行われており、本技報でもすでに報告してきたことであるが<sup>1~3)</sup>、熱間加工組織については、一つは電顕試料作成の問題と他は熱間加工が組織的に冷間加工プラス焼鈍処理にほぼ等しいと見做されることもあって、電子顕微鏡による直接観察例は比較的少ない。<sup>4,5)</sup>ここでは典型的な熱間加工として押出加工を取り上げ、冷間加工組織や回復組織と比較対照して熱間加工組織の特性を明らかにすることにする。

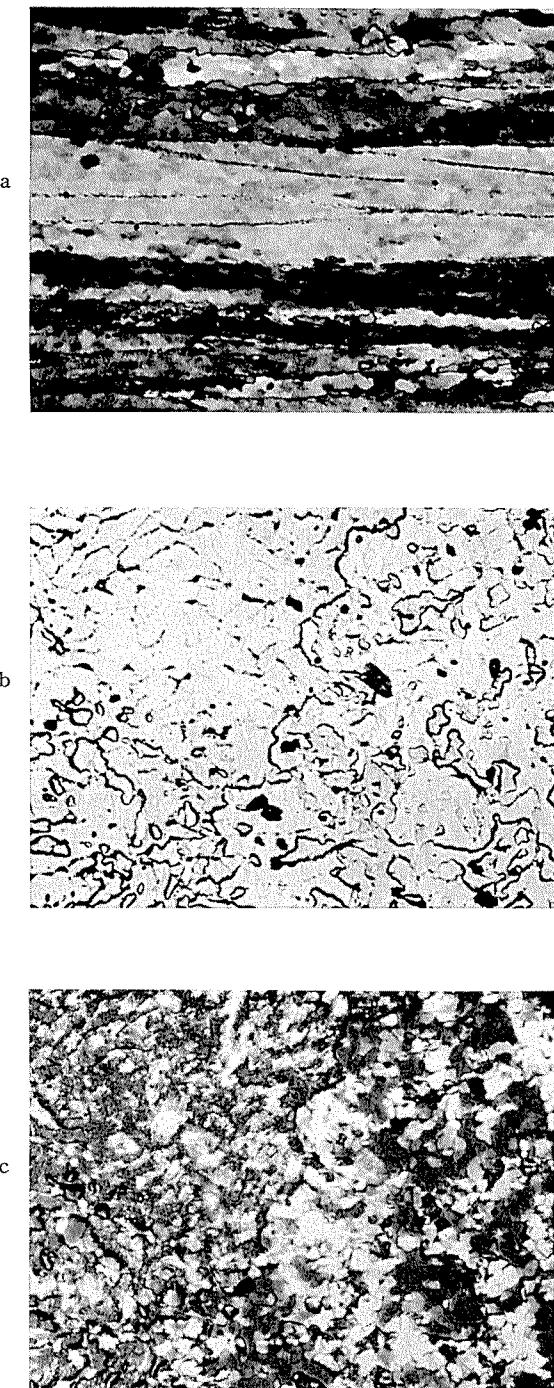
## 2. 試料作製法

試料として工業用純 Al (Fe 0.33%, Si 0.16%) を用い、 $65\phi \times 200l$  のビレットを鋳造し、これを  $400^{\circ}\text{C}$  および  $500^{\circ}\text{C}$  の温度で  $25\phi$  の棒に押出した。押出比は 8:1 で、加工度にして 87.5% になる。ラム速度は  $1.25\text{mm/sec}$  である。押出に際しては押出後の自己焼鈍による回復や再結晶の進行を阻止するため、Die の所で直接水中に押出した。押出組織を調べる光顕試料は電解研磨後、アノダイズを行い、かかる後偏光顕微鏡にてミクロ組織の観察を行った。アノダイズは電解液として  $\text{H}_2\text{O} 49\%$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} 49\%$ , HF 2% を用いた。電顕観察用試料としては、押出棒より直角に厚さ 1 mm の円板を切出し、それを 0.3 mm までミーリングで仕上げ、以後電解研磨にて薄膜とした。電解液は 10% 過塩素酸 + 90% メチルアルコール、電解条件は  $10\text{V} \times 0.3\text{A/cm}^2$ 、検鏡位置は押出棒の中心部と周辺部の 2ヶ所について行った。

## 3. 組織観察結果

Photo. 1 は偏光顕微鏡で観察した  $400^{\circ}\text{C}$  押出棒の中心部のミクロ組織であり、Photo. 2 は周辺部の組織である。中心部は鋳造時のマクロ・グレインが纖維状にそのまま長く引き伸ばされた状態になっており、直角断面で見ると、不規則な形をした島状の結晶粒とそれを取巻く結晶粒とから成っている。島状の結晶粒は集合組織の研究から押出方向に  $<100>$  方位を持つ結晶粒であり、それを囲む大半の組織は  $<111>$  方位を有していることがわかっている<sup>4)</sup>。

$<111>$  結晶粒の内部は詳細に観察すると方位的に完全に一様なものではなく、方位の少し異なった副結晶粒より

Photo. 1 Al 押出棒のミクロ組織  $\times 140$ 

- a 中心部の平行断面組織（偏光）  
副結晶組織の存在に注意
- b 中心部直角断面組織
- c b と同位置 偏光にて撮影  
副結晶組織が現れている

\*研究部

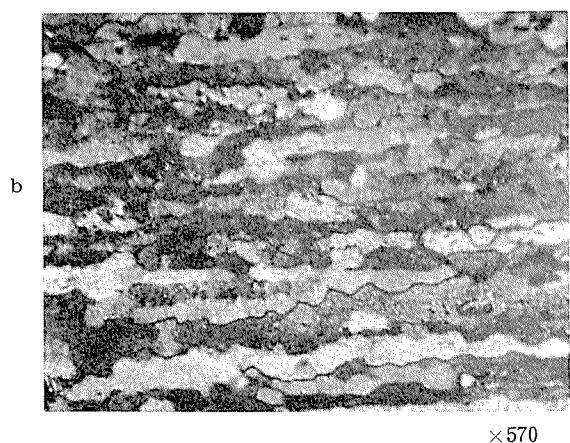


Photo. 2 Al 押出棒周辺部のミクロ組織（偏光）

- a 直角断面
- b 平行断面

成ることがわかる。副結晶粒の大きさはその境界がはっきりしていないため正確につかむことは難しいが、 $5 \sim 10\mu$  の範囲にあるものと思われる。偏光観察の場合鋸歯色板を用いることにより、 $<100>$  結晶粒は淡紫色に見えるが、 $<111>$  結晶粒は全体にわたって単色ではなく淡い青の部分と赤の部分が交錯して見える。これら副結晶粒の境界ははっきりとしたものではなく徐々にその色が変化している。一方周辺部の組織も中心部と同じく、点々と散在する淡紫色の $<100>$  結晶粒と赤・青の $<112>$  副結晶から成ることがわかる。赤と青の部分は $<112>$  方向が押出方向に共通な双晶となっていると考えられる。事実上、試料をほぼ $90^\circ$  回転することにより赤い部分は青に、青い部分は赤に変化する。 $<112>$  組織は中心部の $<111>$  組織と同種のものであることが集合組織の研究から判明しているが、赤と青の副結晶の境界は周辺部に近づくほど鮮明になり、最外周部では結晶粒と見做されるほど境界ははっきりしている。この結晶性の大きさは約 $10\mu$ である。

Photo. 3 は $400^\circ\text{C}$  押出棒直角断面の中心部の透過電顕組織である。 $3 \sim 4\mu$  のポリゴン化した副結晶粒とその内部の転位群（セルを形成しつつある）が観察される。セル境界での転位密度は $5 \times 10^7/\text{cm}^2$ 、セルの大きさは $1 \sim 2\mu$  である。

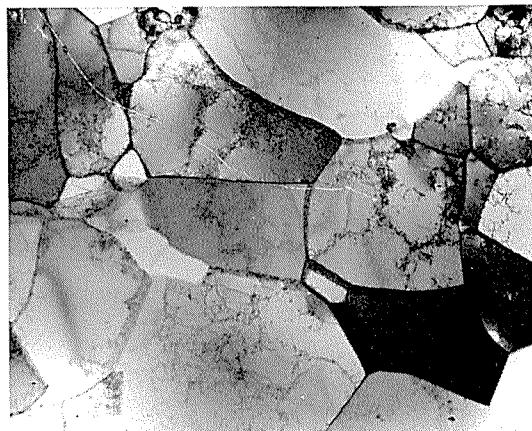


Photo. 3  $400^\circ\text{C}$  押出棒中心部の電顕組織  $1\mu$

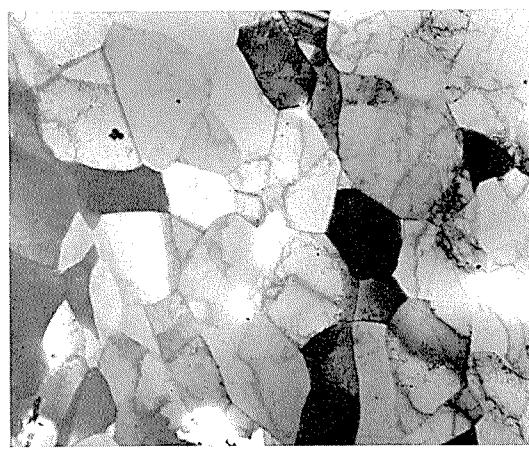


Photo. 4  $400^\circ\text{C}$  押出棒周辺部の電顕組織  $1\mu$

Photo. 4 は $400^\circ\text{C}$  押出棒の周辺部の組織である。中心部と同じく電顕組織は副結晶粒とその内部の転位群から成り、副結晶粒の大きさは $2 \sim 3\mu$ 、転位のセル形成度もほぼ同じであるが、セル境界での転位密度にやや大きいようである。セルの大きさは $1\mu$  前後で、中心部とあまり変わらない。

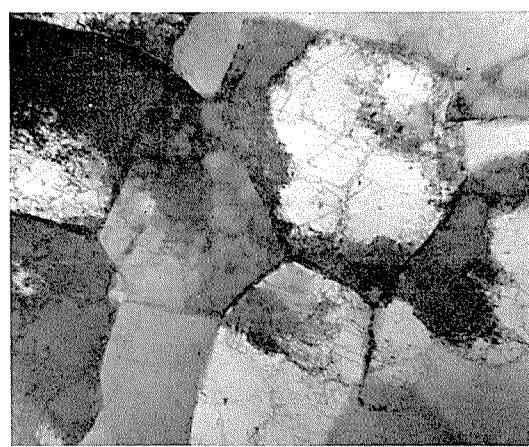
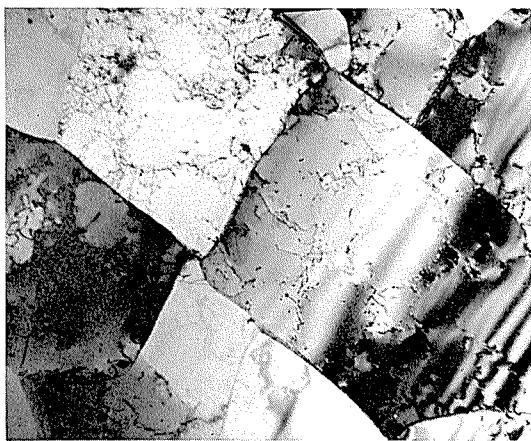


Photo. 5  $500^\circ\text{C}$  押出棒中心部の電顕組織  $1\mu$

Photo. 5 は $500^\circ\text{C}$  にて押出した棒の中心部の組織で、やはり副結晶粒とその内部のセルを形成している転位が観

Photo. 6 500°C 押出棒周辺部の電顕組織  $1\mu$ 

察される。副結晶粒の大きさは  $4\sim 8\mu$  と  $400^\circ\text{C}$  押出材に比べてやや大きくなっているが、内部のセルの大きさは  $1\sim 2\mu$  でほとんど同じである。転位密度は  $7\times 10^7/\text{cm}^2$  である。

Photo. 6 は  $500^\circ\text{C}$  押出棒の周辺部の直角断面組織である。中心部に比べて副結晶境界の鮮明さが目立っている。副結晶粒の大きさは  $4\sim 7\mu$  と中心部とあまり変わらず、セルの大きさは  $1\sim 2\mu$ 、セル境界の転位密度も  $6\times 10^7/\text{cm}^2$  と中心部とほぼ同じである。

#### 4. 考 察

偏光顕微鏡によるミクロ組織と電子顕微鏡による観察の結果、熱間加工組織は数  $\mu$  の副結晶粒とその内部のセルを形成しつつある転位群より成ることが判明した。副結晶の大きさについては偏光観察の結果と電顕観察の結果は食い違っており、たとえば  $400^\circ\text{C}$  押出棒の中心部では電顕の場合  $3\sim 4\mu$  であるのに対し、偏光では  $5\sim 10\mu$  となっており偏光観察では大き目になっている。副結晶粒の大きさは明らかに電顕の結果が正確であり、偏光観察では  $10\mu$  以下の副結晶はコントラストが現れ難いものと思われる。また各副結晶粒の間の方差は数度以内であるから、このこともまた偏光では副結晶の存在はわかるが、大きさの判定を難しくしていると考えられる。しかしこのことは偏光観察を無価値にするものではない。

電顕組織によると中心部と周辺部に対して何ら本質的な差異はない。押出棒の中心部と周辺部はマクロ的にはかなり組織が異なっており、周辺部は特に shearing zone と称される特殊な組織をしており、再結晶に対する挙動が特異である。すなわち、中心部より再結晶温度が低く、比較的結晶粗大化を起し易いのであるが、転位構造や副結晶粒の大きさに関する限り、両者の再結晶に対する挙動の差を説明することにはならない。強いて中心部と周辺部の差異を上げるならば、周辺部において副結晶境界が中心部よりはっきりしていることであろう。このことはむしろ偏光組織の方がはっきりしており、中心部では副結晶粒の形も不規則であるが、shearing zone では結晶境界もはっきり

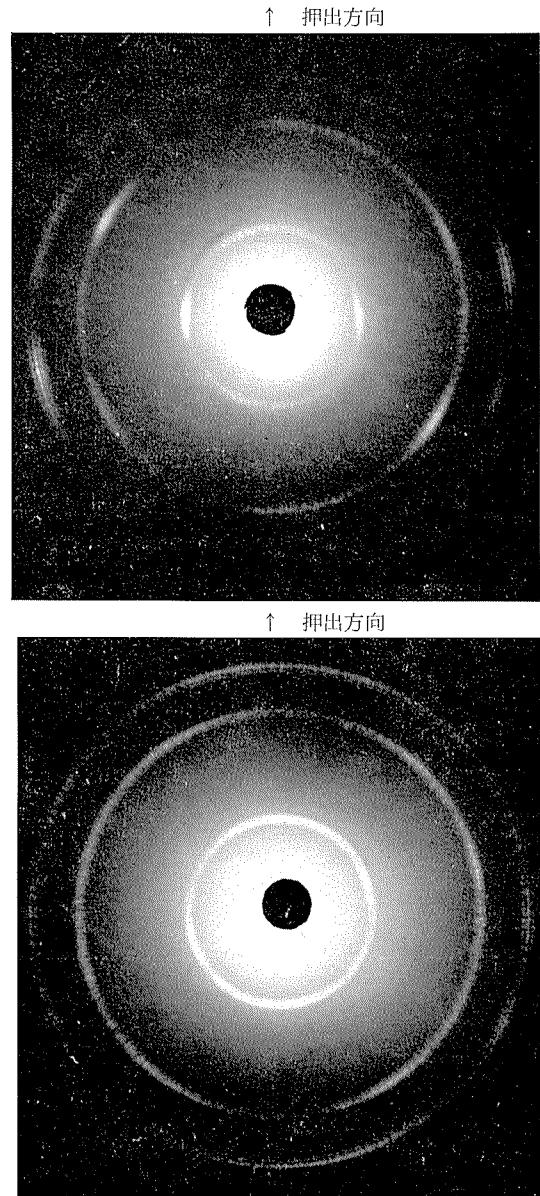
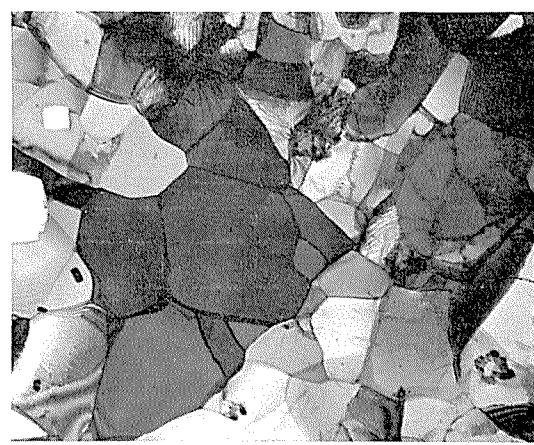


Photo. 7 Al 押出棒のX線回折写真  
a 中心部 b 周辺部  
いづれもポリゴニゼイションを起している

Photo. 8 Al の冷間圧延後低温焼純による回復組織  $1\mu$

りし、形も大体粒状に整ってきている。このことは shear-ing zone の組織は押出中に一度は再結晶したのではないかと考えられる。X 線回折で調べても集合組織の違いは別にして、Photo. 7 に見るごとく中心部も周辺部もいずれもデバイリングが細く分れてポリゴン化、すなわち副結晶粒を形成していることを示している。

かくのごとく熱間加工組織が副結晶を形成している点は冷間加工後、低温焼鈍した際に得られる回復組織とよく似ているが、Photo. 8 に見るごとく回復組織は副結晶の内部に転位のセル構造を含むことはない。かくして副結晶の内部に転位のセル構造を含んでいることが熱間加工組織の特徴と考えられるが、このことは熱間加工が単に冷間加工プラス熱処理のごとき両者を静的に加え合せたのではなく、変形と回復を動的に考えねばならないことを示している。押出温度の上昇と共に副結晶粒の大きさは大きくなっているが、これは回復の度合が強いためと考えられる。一方転位密度やセル形成度は押出温度で変らず、それらの状態から残留加工ヒズミは高々 10% 以下に相当すると考えられるが、このことは押出加工中の回復がかなり大きいことを示している。

## 5. 結　　び

Al の熱間押出材の電顕組織は数  $\mu$  の大きさの副結晶粒から成り、しかも副結晶の内部は転位のからみ合ったセル構造（大きさ  $1\sim 2\mu$ ）を形成している。副結晶粒の大きさは押出温度の上昇と共に大きくなるが、転位密度やセル形成度はそれほど変わらない。副結晶組織を形成している点は、冷間加工後低温焼鈍によって得られる回復組織とよく似ているが、副結晶の内部に転位のセル構造を含んでいることが熱間加工組織の大きな特徴と考えられる。このことは熱間加工は冷間加工と焼鈍を静的に加え合せたものではなく、変形と回復を動的に考えるべきことを示している。

## 文　　献

- 1) 広沢栄一：本誌，7 (1966), 109
- 2) 広沢栄一：本誌，8 (1967), 56
- 3) 広沢栄一：本誌，8 (1967), 245
- 4) R. A. Vandermeer, C. J. McHargue : Trans. AIME, 230 (1964), 667
- 5) W. A. Wong, H. J. McQueen, J. J. Jonas : J. Inst. Metals, 95 (1967), 129

R 100

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## 溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金の疲労強度について

竹 内 勝 治 田 中 英 司

住友軽金属工業株式会社

# 溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金の疲労強度について\*

竹内勝治\*\* 田中英司\*\*\*

## 1. 緒 言

溶接構造用として開発された Al-Zn-Mg 合金は従来から使用されている5083合金（耐食アルミニウム合金7種）とくらべて溶接部の静的強度、とくに耐力が高いのが特長であり、車輌、起重機、橋梁その他の構造物に最近かなり使用されるようになった。したがって、その設計上、疲れ強さがしばしば問題となるので、本資料は Al-Zn-Mg 合金展伸材とその溶接継手の疲れ強さに及ぼす諸因子の影響と許容応力について述べる。

## 2. 合金の種類と静的強度

Al-Zn-Mg 系の実用合金は第1表に掲げるよう20数種類あり、第1図に示すように Zn 3~6.5%, Mg 0.5~3 %, Zn+Mg 量は 4.5~9 % の範囲で、いずれも小量の Mn,Cr その他を含有する。本邦では数種類の合金が実用されており、第1表の L70 と K70 合金は分析値<sup>8)</sup>から類推するとそれぞれ ALCOA X7005 および X7106 合金に相当し、ZG43 合金<sup>5)</sup>は 7004 合金 (ALCAN 74S) と同じである。

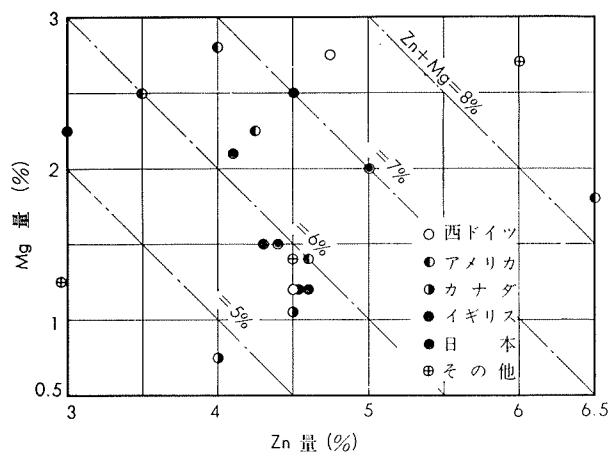
第1表 Al-Zn-Mg 系合金の化学成分

国名	合 金	化 学 成 分 (%)									
		Zn	Mg	Mn	Cr	Zr	Ti	Cu	Fe	Si	Al
西ドイツ	AlZnMg1	4.0~5.0	1.0~1.4	0.1~0.5	0.1~0.25	—	0.1~0.2	<0.1	<0.5	<0.5	残
	AlZnMg3	4.2~5.3	2.0~3.5	0.1~0.6	0.1~0.3	—	<0.2	<0.10	<0.7	<0.7	残
アメリカ	REYNORD 7002	3.5	2.5	—	0.20	—	—	0.75	—	—	残
	7004	4.0~4.6	1.0~2.0	0.2~0.4	0.1~0.3	—	<0.15	<0.2	<0.4	<0.25	残
	ALCOA X7005	4.2~5.0	1.0~1.8	0.20~0.70	0.06~0.20	—	0.01~0.06	<0.10	<0.35	<0.35	残
	X7007 <sup>1)</sup>	6.0~7.0	1.4~2.2	<0.4	0.05~0.25	0.05~0.25	<0.25	—	<0.40	<0.35	残
	ALCOA X7106 <sup>1)</sup>	3.7~4.8	1.7~2.8	0.1~0.4	0.06~0.2	0.08~0.25	0.01~0.06	<0.10	<0.40	<0.30	残
カナダ	ALCAN B74S <sup>2)</sup>	4.1~4.9	0.70~1.4	—	—	—	—	0.10~0.40	<0.15	<0.15	残
	ALCAN C74S <sup>2)</sup>	3.7~4.3	0.50~1.0	<0.10	<0.25	—	<0.15	<0.10	<0.40	<0.25	残
	ALCAN D74S <sup>2)</sup>	4.1~4.9	0.70~1.4	0.1~0.3	0.05~0.20	—	—	—	<0.40	<0.25	残
イギリス	Impalco 710	3.0	2.25	0.5	<0.2	—	—	—	—	—	残
	Hidumin 48	4.5	2.5	0.2	0.15	—	—	—	—	—	残
	GBD 74S	4.5	1.2	0.3	0.2	—	—	<0.1	—	—	残
日本	Z5A <sup>3)</sup>	3.8~5.0	1.0~2.0	0.2~0.9	<0.3	—	—	<0.2	<0.4	<0.3	残
	Z5D <sup>4)</sup>	4.2~5.0	1.0~1.4	0.20~0.70	0.1~0.3	<0.25	<0.20	<0.10	<0.3	<0.25	残
	ZG43 <sup>5)</sup>	4.0~5.0	1.0~2.0	0.2~0.5	<0.10	—	<0.10	<0.10	<0.35	<0.20	残
	ZK41 <sup>6)</sup>	3.5~4.5	1.5~2.5	0.2~0.5	<0.10	0.1~0.2	<0.10	<0.10	<0.25	<0.20	残
	ZQ50 <sup>7)</sup>	5.0	2.0	—	—	0.2	Ag0.15	—	—	—	残
	L70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他	Hegal	3.2~3.7	2.2~2.7	<0.5	—	—	0.15~0.25	<0.1	<0.5	<0.3	残
	Unidur	4.0~5.0	1.2~1.6	<0.3	<0.15	—	<0.1	<0.1	<0.3	<0.3	残
	AZ3G <sup>1)</sup>	2.7~3.2	1.0~1.5	<0.3	<0.2	—	—	<0.05	<0.3	<0.4	残
	AZ5GU <sup>1)</sup>	6.0	2.7	<0.2	<0.2	—	<0.15	0.05~0.5	—	<0.5	残
	6950	4.6	1.2	<0.3	0.1	—	—	<0.1	—	—	残
	V92T	2.7	3.9	0.8	—	—	—	—	—	—	残

\* 昭和43年3月21日 於名古屋、日本材料学会中部支部他3学  
協会東海支部共催「金属の疲労と設計講習会」で講演

\*\* 研究部 工学博士

\*\*\* 研究部



第1図 実用合金のZnとMg量

展伸材の代表的な引張性質を第2表、溶接継手のそれを第3表に示す。Al-Zn-Mg合金は一般に(i)溶体化処理温度が低く、(ii)冷却速度に対する感受性が鈍く、(iii)常温時効性がある、などの諸性質をもつたため、溶接時の熱影響によって軟化してもその後の常温時効によって溶接部の強度がかなり回復し、溶接部の耐力が $20\text{kg/mm}^2$ となって5083合金の $13\sim15\text{kg/mm}^2$ とくらべてすぐれている。

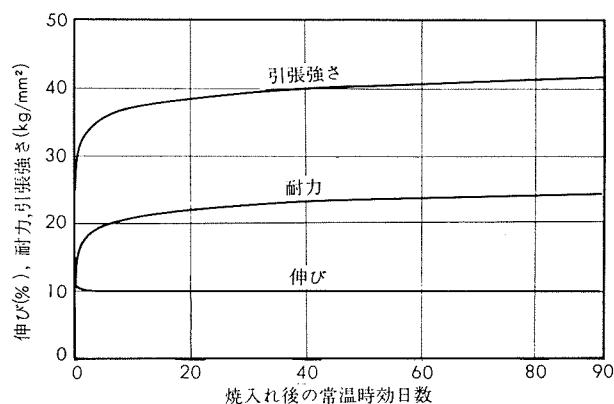
なお、第2図は7039-T4材の時効曲線<sup>10)</sup>であり、T4材と溶接継手の引張試験は1カ月常温時効後行なうのが通常である。

### 3. 展伸材の疲れ強さに及ぼす諸因子の影響

#### 3・1 ZnとMg量の影響

第3図は横軸にZn量、縦軸にMg量をとり、Zn 4および5%におけるMg量が回転曲げ疲れ強さ(10<sup>7</sup>回、以下とくにことわらない限り疲れ強さは10<sup>7</sup>回の値を用いる)に及ぼす影響<sup>12)</sup>と、超タジュラルミン(ESDT、Cu 2%含有)の値<sup>13)</sup>もあわせて示す。

疲れ強さはMg量の増加につれて向上するが、Mg量がある程度以上になると逆に低下するようであり、Zn量が

第2図 7039合金の時効曲線(KAISER社<sup>10)</sup>)

少ない場合はMg量の影響も比較的小さい。実用合金の多いZn 4~5%、Mg 1~3%の範囲の疲れ強さは $14\sim17\text{kg/mm}^2$ であって、第3図中の●印は実用合金の値を示す。なお、超タジュラルミンはAl-Zn-Mg合金より高い疲れ強さをもち、前述のZnとMg量の疲れ強さに及ぼす影響が明瞭に現れている。

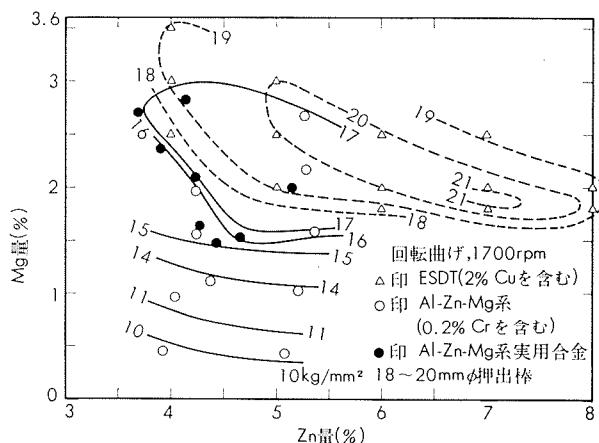
第2表 代表的な引張性質

合 金	区 分	質 別	寸 法 (mm)	引 張 性 質		
				耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
7004 <sup>2)</sup>	板	T4A	6.35~9.50	26.5	34.5	14
			9.55~19.00	26.5	38.0	14
			19.1~76.2	24.0	34.5	17
	T6A		6.35~9.50	29.5	35.0	14
			9.55~19.00	36.5	42.0	13
	押出材	T4A	各 寸 法	22.0	34.5	19
X7005 <sup>5)</sup>	板	T6	各 寸 法	36.0	39.5	14
			—	32.4	38.0	12
	押出材	T53	—	37.3	42.2	15
7039 <sup>10)</sup>	板	T61	6.35~76.2	33.7	40.7	14
		T64	—	38.6	45.7	13

第3表 突合せ溶接継手の引張性質

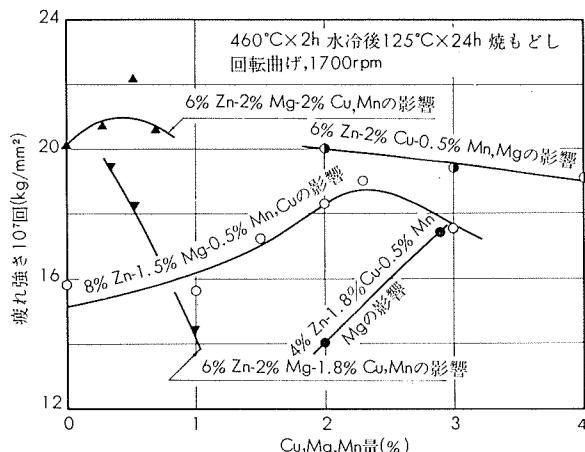
合 金	溶 加 材	条 件	引 張 性 質		
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
7004-T4A板 <sup>11)</sup>	5056	ミグ手動多層溶接(1カ月後)	19.7	34.5	15
	5056	ミグ自動溶接(1カ月後)	21.1	35.1	16
	7004	ミグ手動多層溶接(1カ月後)	23.2	35.8	13
	7004	ミグ自動溶接(1カ月後)	23.9	35.1	14
	7004	ミグ手動溶接(人工時効)	33.7	38.7	11
ALCOA X7005-T6板 <sup>9)</sup>	X5180	溶接後T63処理、余盛あり 溶接後3カ月間常温時効	28.7 19.7	35.9 34.5	9 11
7039-T64板 <sup>10)</sup>	X5039*	12.7mm板 1カ月後、余盛なし 31.8mm板、同上 同上、余盛あり	21.1 20.4 22.5	35.2 34.4 35.2	11 11 10
		12.7mm板、1カ月後、余盛なし 19.1mm板、同上 同上、余盛あり	18.3 19.0 21.1	31.6 32.3 35.8	10 11 13
		31.8mm板、1カ月後、余盛なし 同上、余盛あり	16.7 18.3	28.8 32.3	8 9
	5183	—	—	—	—

\* Al-3.9%Mg-3.0%Zn-0.45%Mn



第3図 ZnとMg量が疲れ強さに及ぼす影響

第4図は参考のために超々ジュラルミンにおけるCu, Mg, Mnの添加が疲れ強さに及ぼす影響<sup>14)</sup>を掲げたもので、Cu 1.5%以上、Mnの添加はあまり効果がない、むしろ後者は大きな金属間化合物をつくると疲れ強さを低下させる<sup>15)</sup>。また、Zn量が多い場合のMg量2%以上の添加も効果がない。



第4図 超々ジュラルミンのCu, Mg, Mn量が疲れ強さに及ぼす影響

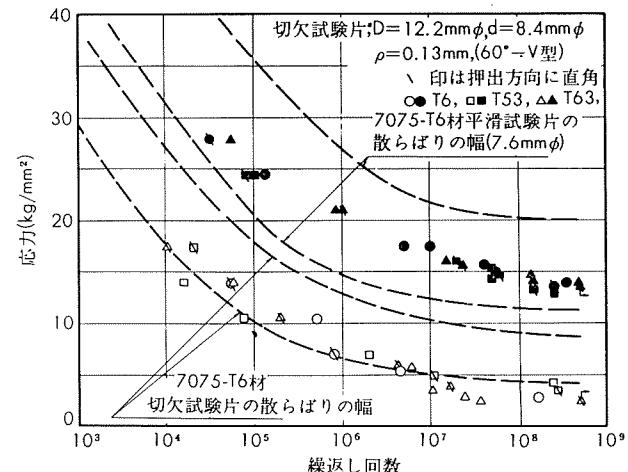
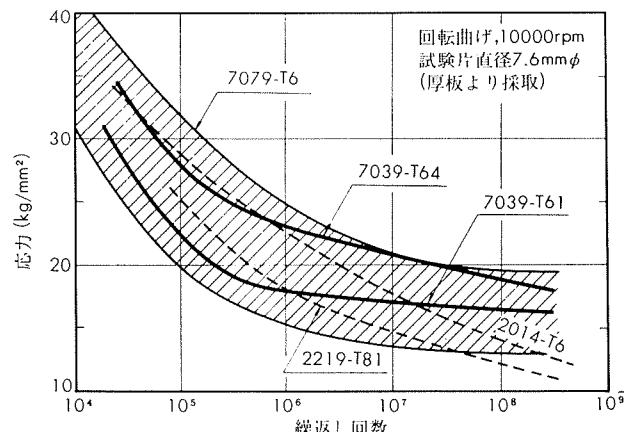
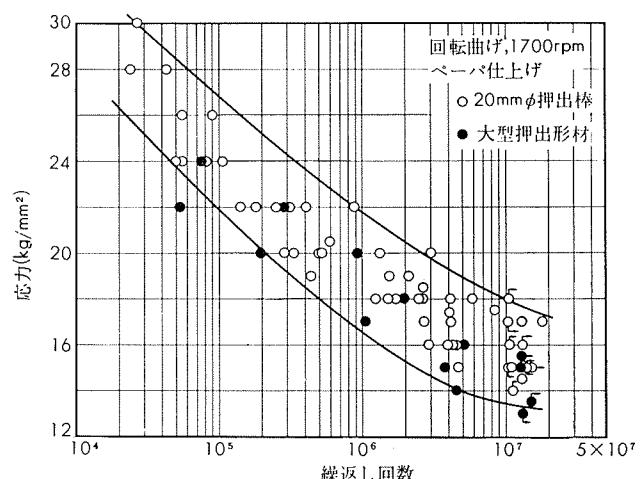
### 3・2 疲れに対する一般的な特性

第5図はALCOA X7005合金<sup>9)</sup>、第6図は7039合金<sup>10)</sup>のS-N曲線を示す。前者は7075-T6材のS-N曲線の散らばりの幅の中にあるが切欠材はやや低いようであり、後者は7079合金(Al-4.3%Zn-3.3%Mg-0.6%Cu)の幅の中にあるが2014-T6や2219-T81材(Al-6.3%Cu-0.3%Mn)よりも高い疲れ強さをもち、従来の高力アルミニウム合金とくらべてそれほど遜色のないことがわかる。

第7図はZG43-T6材の計8S-N曲線の実験点をプロットした<sup>12)</sup>もので、疲れ強さの中央値は16kg/mm<sup>2</sup>である。第8図はFとT4材、第9図はT6材についてそれぞれ第4表と第5表に掲げる合金の回転曲げ応力比 $\sigma_a/\sigma_B$ -繰返し回数N曲線を示す<sup>12)</sup>。各使用材質の引張強さ $\sigma_B$ がわかれば、第8図または第9図によってS-N曲線のおよその見当がつくわけである。疲れ比は材質によって多少の

相違はあるが、引張強さの1/3とみなせばよい。なお、回転曲げと軸方向負荷を比較した例はないが、高力アルミニウム合金の場合と同様に回転曲げ疲れ強さのおよそ0.8倍が軸方向両振り疲れ強さ、軸方向片振り疲れ強さ( $\sigma_{max}$ )は同じく1.28倍程度と考えられる。

焼入れ後焼もどし処理を施すと第10図に示すように静的強度が改善され、焼もどし温度120°C付近に最高値がある。

第5図 X7005押出材のS-N曲線(H.H. Neurnberger<sup>9)</sup>)第6図 7039合金のS-N曲線(KAISER社<sup>10)</sup>)

第7図 ZG43-T6材のS-N曲線

第4表 FおよびT4材の回転曲げ疲れ試験実験数値表<sup>(1)</sup>

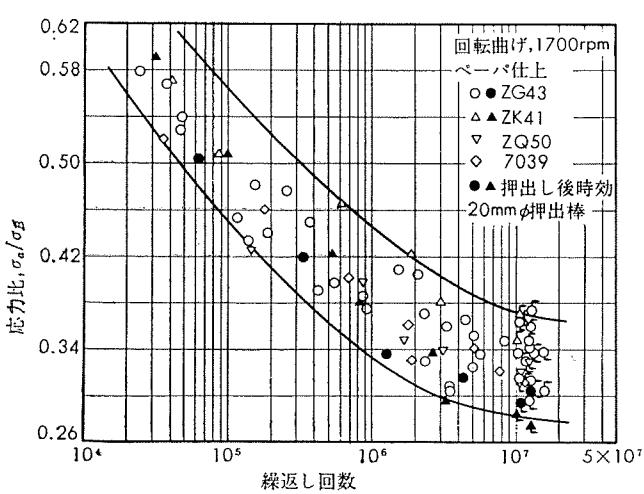
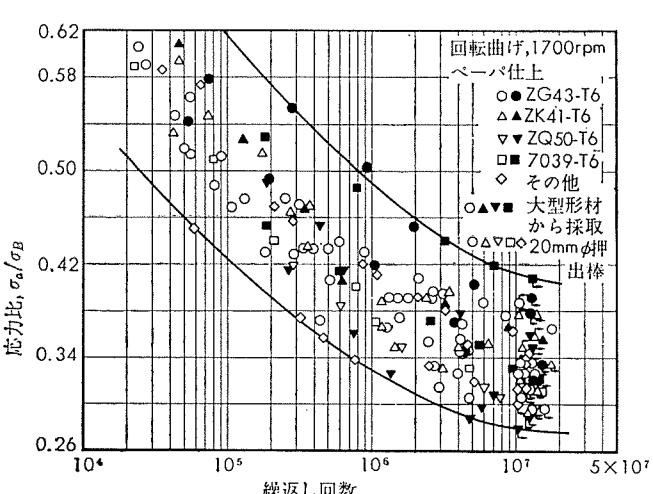
合 金	No.	化 学 成 分 (%)									寸 法, (mm)	熱 処 理 (°C×h)	引 張 性 質			ブリネル かたさ (10/500 /30)	疲れ強さ 10 <sup>7</sup> 回 (kg/mm <sup>2</sup> )	疲れ比 $\sigma_w / \sigma_0$
		Zn	Mg	Mn	Cr	Zr	Cu	Fe	Si	Ti			耐 力 (kg/ mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/ mm <sup>2</sup> )	伸び (%)			
ZG43	1	4.29	1.54	0.29	<0.01	—	0.05	0.25	0.07	0.01	20φ押出棒, 465×1水冷, 30日時効	31.3	45.4	11	89	13.9	0.31	
	2	4.27	1.63	0.31	<0.01	—	0.02	0.30	0.12	—	20φ押出棒, 460×1水冷, 30日時効	32.0	46.1	13	92	14.4	0.31	
	3	4.14	1.64	0.31	<0.01	—	0.01	0.15	0.09	—	20φ押出棒, 465×1水冷, 30日時効	28.9	41.5	16	110	15.6	0.38	
	4	4.33	1.56	0.29	<0.01	—	0.05	0.25	0.07	0.01	同上, 40日時効	30.9	44.5	11	107	15.7	0.35	
	5	4.33	1.56	0.29	<0.01	—	0.05	0.25	0.07	0.01	同上, 30日時効	29.2	43.0	12	—	15.4	0.36	
	6	4.43	1.47	0.28	<0.01	—	0.05	0.26	0.07	0.02	20φ押出棒, 30日時効(F材)	35.5	47.7	10	104	14.6	0.31	
ZK41	7	3.90	2.36	0.30	<0.01	0.18	0.01	0.15	0.05	0.01	20φ押出棒, 460×1水冷, 60日時効	31.5	47.2	12	98	17.6	0.37	
ZQ50	8	3.90	2.36	0.30	<0.01	0.18	0.01	0.15	0.05	0.01	同上, 30日時効(F材)	33.6	47.3	11	102	13.5	0.29	
ZQ50	9	5.15	1.99	0.01	<0.01	0.26	0.02	0.29	0.12	—	20φ押出棒, 465×1水冷, 30日時効	37.9	51.6	10	101	16.3	0.32	
7039	10	4.14	2.82	0.25	0.17	—	0.02	0.27	0.13	0.02	20φ押出棒, 465×1水冷, 30日時効	34.0	49.8	10	94	15.9	0.32	

(1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1700rpm), 平行部直径10mmφ, ベーパ仕上げ。

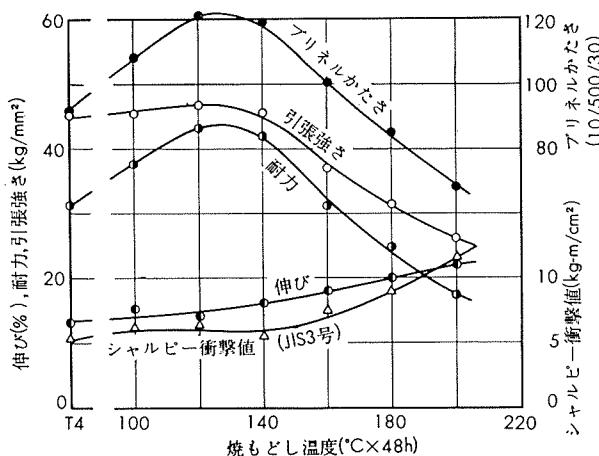
第5表 T6材の回転曲げ疲れ試験実験数値表<sup>(1)</sup>

合 金	No.	化 学 成 分 (%)									寸 法, (mm)	熱 処 理 (°C×h)	引 張 性 質			ブリネル かたさ (10/500 /30)	疲れ強さ 10 <sup>7</sup> 回 (kg/mm <sup>2</sup> )	疲れ比 $\sigma_w / \sigma_0$
		Zn	Mg	Mn	Cr	Zr	Cu	Fe	Si	Ti			耐 力 (kg/ mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/ mm <sup>2</sup> )	伸び (%)			
ZG43	1	4.05	1.72	0.31	<0.01	—	0.03	0.19	0.03	0.01	20φ押出棒, 465×1水冷後14日時効, 120×48空冷	43.0	46.7	14	121	17.4	0.37	
	2	4.27	1.63	0.31	<0.01	—	0.02	0.30	0.12	—	同上	46.2	49.3	14	116	15.2	0.31	
	3	4.51	1.57	0.29	<0.01	—	0.05	0.25	0.07	0.01	同上	47.9	51.2	12	124	15.2	0.30	
	4	4.33	1.53	0.29	<0.01	—	0.05	0.25	0.07	0.01	同上	47.9	50.8	13	131	17.1	0.34	
	5	4.24	1.65	0.31	<0.01	—	0.02	0.16	0.05	0.01	同上	42.2	46.2	15	112	15.2	0.33	
	6	4.52	1.42	0.33	<0.01	—	0.04	0.16	0.07	0.01	同上	43.0	46.2	14	—	14.8	0.32	
	7	4.05	1.62	0.32	<0.01	—	0.02	0.22	0.10	0.01	T型形材, 465×1水冷後7日時効,	33.5	40.6	14	—	13.2	0.33	
	8	4.10	1.55	0.30	痕跡	—	痕跡	0.23	0.10	—	I型形材, 120×48空冷	34.9	39.8	17	—	13.3	0.33	
ZK41	9	3.90	2.36	0.30	<0.01	0.18	0.01	0.15	0.05	0.01	2Jφ押出棒, 460×1水冷後3日時効, 120×48空冷	47.5	51.6	14	133	16.7	0.32	
ZK41	10	3.94	1.94	0.30	<0.01	0.18	0.02	0.16	0.06	<0.01	同上	46.0	50.4	12	127	19.2	0.38	
ZK41	11	3.90	2.44	0.31	<0.01	0.20	0.02	0.17	0.05	0.02	同上	47.2	51.1	13	131	17.5(2)	0.34	
ZK41	12	3.93	1.98	0.30	<0.01	0.19	0.04	0.19	0.07	0.01	T型形材, 同上	45.4	49.3	14	124	17.9	0.36	
ZQ50	13	5.15	1.99	0.01	<0.01	0.23	0.02	0.29	0.12	—	20φ押出棒, 465×1水冷後14日時効, 120×48空冷	54.7	52.4	12	130	17.3	0.30	
ZQ50	14	5.11	2.02	<0.01	<0.01	0.19	0.01	0.24	0.10	0.01	T型形材, 同上	53.2	55.5	13	—	15.7	0.28	
ZQ50	15	5.16	1.97	痕跡	痕跡	0.19	痕跡	0.23	0.10	—	I型形材, 同上	53.1	54.7	14	—	19.2	0.35	
7002	16	3.69	2.70	0.21	0.18	—	0.84	0.17	0.08	0.02	20φ押出棒, 465×1水冷後7日時効, 120×48空冷	43.6	52.4	14	126	18.9	0.36	
X7005	17	4.65	1.52	0.47	0.13	—	0.01	0.17	0.07	0.04	同上	46.9	51.1	14	127	17.0	0.33	
X7006	18	4.23	2.09	0.20	0.10	—	0.02	0.16	0.07	0.02	20φ押出棒, 465×1水冷後14日時効, 120×48空冷	50.9	53.3	13	129	16.6	0.31	
7039	19	3.85	2.75	0.28	0.19	—	痕跡	0.25	0.11	—	I型形材, 465×1水冷後14日時効, 120×48空冷	39.8	45.4	15	—	18.8	0.41	
7039	20	3.77	2.82	0.29	0.20	—	0.02	0.28	0.11	0.01	T型形材, 同上	41.1	48.5	14	—	16.1	0.33	
7039	21	4.14	2.82	0.25	0.17	—	0.02	0.27	0.13	0.02	20φ押出棒, 同上	50.3	54.4	11	132	17.7	0.33	

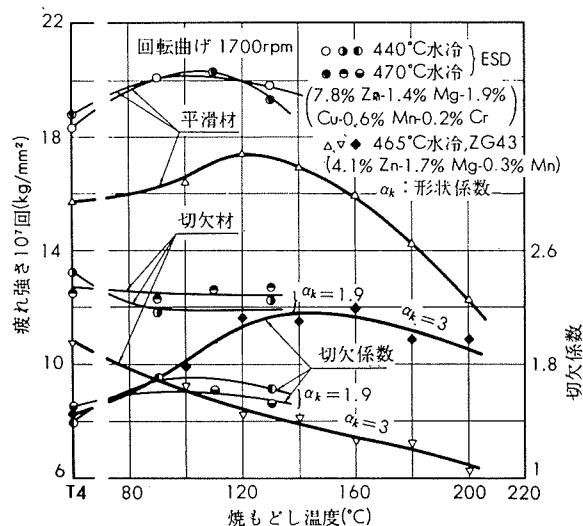
(1) 小野式回転曲げ疲労試験機(1700rpm), 平行部直径10mmφ, ベーパ仕上げ。 (2) 3000rpm.

第8図 FおよびT4材の回転曲げ  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線第9図 T6材の回転曲げ  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線

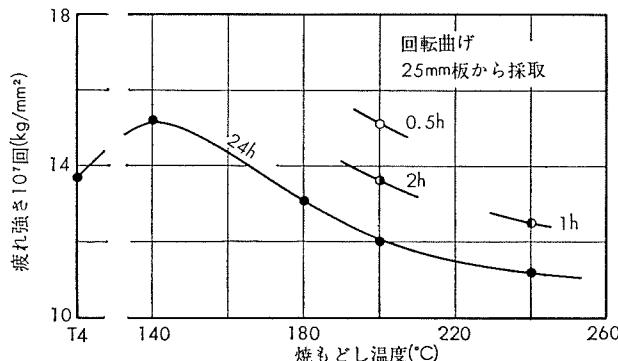
平滑材の疲れ強さも第11～12図に示す<sup>14,16,17)</sup>ように類似な傾向をもつが、切欠材の疲れ強さは焼もどし温度の上昇につれて低下し、したがって切欠係数  $\beta_K$  はしだいに大きくなるが120°C付近から逆に小さくなる傾向が見られる。これは超タジュラルミンにおいても同じであるが、切欠きが浅いと焼もどし温度の上昇による疲れ強さの低下がそれほど著しくない。



第10図 ZG43 合金の焼もどし温度と機械的性質の関係



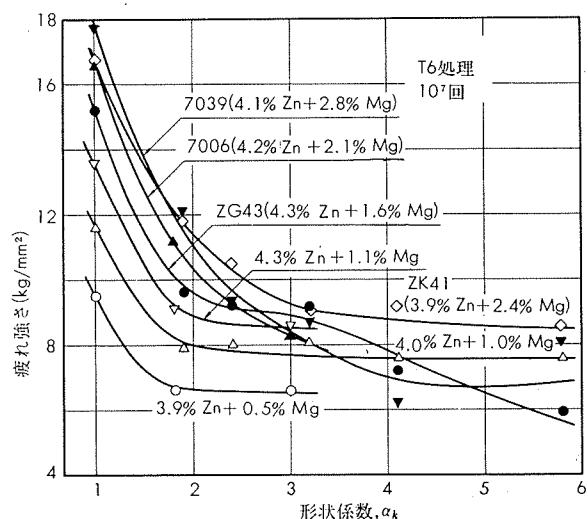
第11図 焼もどし温度と疲れ強さの関係

第12図 Al-4.7%Zn-1%Mg-0.7%Mn 合金の焼もどし温度と疲れ強さの関係(伊藤ら<sup>17)</sup>)

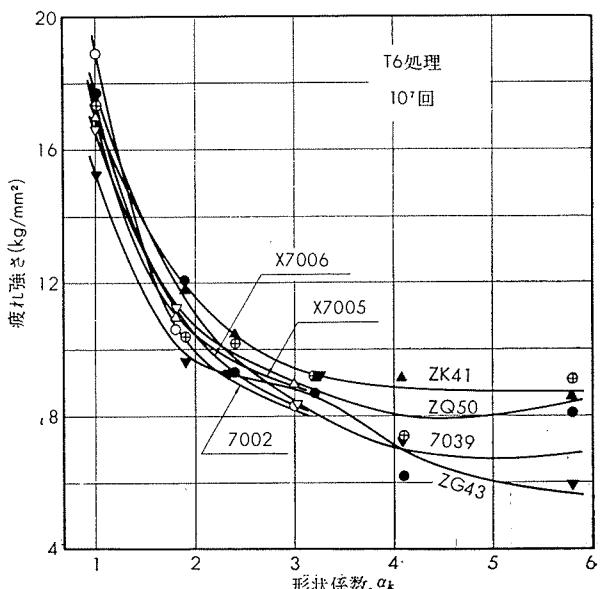
なお、第2図に示したようにT4材は焼入れ後常温時効が進むにつれて静的強度が向上するので、疲れ強さの向上も予測される。しかし、疲れ強さの資料がほとんどなく時効曲線から類推する程度であるが、ZG43-T4材の場合、焼入後1ヶ月間常温時効したときの疲れ強さよりも1年後のそれは15%高いという1例<sup>12)</sup>がある。

### 3・3 切欠の影響

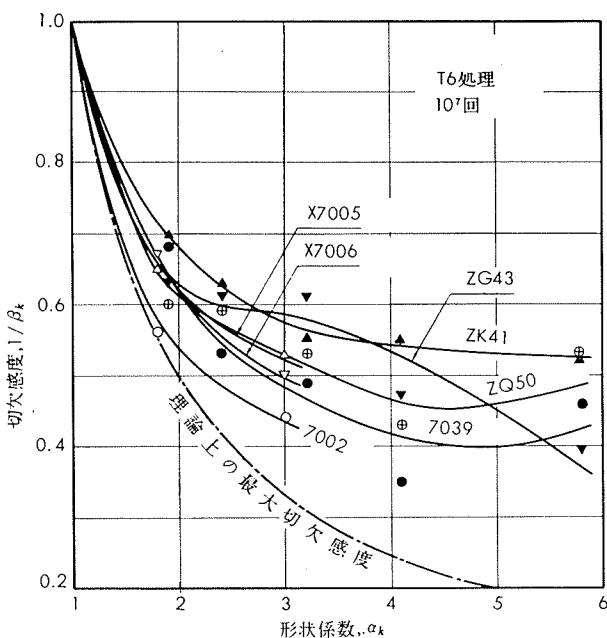
第13図はZn 4%, Mgを0.5~2.8%含有する合金の切欠疲れ強さを形状係数  $\alpha_K$  との関係において示す<sup>18)</sup>。 $\alpha_K$  が1に近い場合はMg量が多いものほど疲れ強さが高く、 $\alpha_K$  が大になると疲れ強さの差が少なくなる。 $\alpha_K > \beta_K$  であり、第14図は実用合金T6材の切欠疲れ強さを、第15図は切欠感度  $1/\beta_K$  をそれぞれ  $\alpha_K$  との関係において示す<sup>18)</sup>。



第13図 切欠疲れ強さの比較(Zn3.9~4.3%に対するMgの影響)

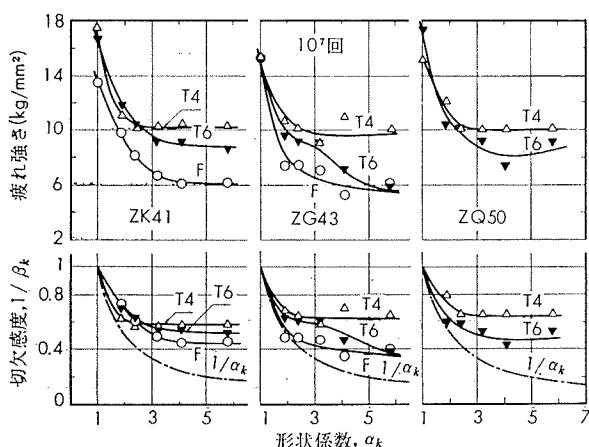


第14図 切欠疲れ強さの比較



第15図 切欠感度の比較

つぎに、切欠疲れ強さに及ぼす質別の影響を3合金について第16図に示す<sup>18)</sup>。疲れ強さはT4>T6>F材の順に高く、切欠感度はF>T6>T4材の順に大きい。すなわち、切欠疲れの見地からいえばT4材がもっとも好ましいわけで、しかも3合金共通である。切欠疲れ強さの質別による相違は纖維状組織の残存と再結晶組織の多少、不溶性化合物の影響や析出物の相違、粒界析出の有無およびdenuded zoneの幅などと関係すると考えられるが、本実験において影響が比較的大きいとみなされるのはdenuded zoneの幅である。すなわち、F材は押出し空冷後の常温時効のみであるから他とくらべて導入されるvacancyが少ないため粒界近傍にGP zoneの少ない、いわゆるdenuded zoneを生じやすく、その幅が大きい<sup>19)</sup>。Al-10%Mg合金についての実験結果<sup>20)</sup>によると、疲れ破壊にdenuded zoneの幅の大小がかなり影響を及ぼすから、F材が他より低い切欠疲れ強さをもつ理由の一つもこれと同様なのかも知れない。



第16図 質別による切欠疲れ強さおよび切欠感度の比較

なお、停留き裂に関しては伊藤らの実験<sup>17)</sup>があり、停留き裂発生限界の $\alpha_K$ は切欠深さ $t=0.5\sim1.0\text{mm}$ ( $d=10\text{mm}$ , V型環状切欠)では4~6,  $t=5\text{mm}$ では6以上で、炭素鋼の場合よりも大きい。

### 3・4 表面状況の影響

疲れ強さは表面が粗くなるにつれて低下し、石川らの実験結果<sup>8)</sup>を第6表に示す。

第6表 表面仕上げと回転曲げ疲れ強さ(石川ら<sup>8)</sup>)

材質	疲れ強さ, 3000rpm, 10 <sup>7</sup> 回 (kg/mm <sup>2</sup> )				
	バフ仕上	#280 ペーパ仕上	#400 ペーパ仕上	旋削仕上	化学研磨
D70-T6	12.8	8.2	12.4	10.8	11.2
L70-T4	16.7	—	15.8	—	14.8
L70-T6	17.5	14.1	16.3	15.9	—
K70-T4	14.5	—	13.8	13.1	—
K70-T6	16.5	—	15.6	15.0	—

表面あらさ: バフ仕上げ $0.15\mu$ , #280ペーパ仕上 $13.5\mu$ , #400ペーパ仕上 $0.65\mu$ , 旋削仕上 $4.5\mu$ , 化学研磨 $2\mu$

通常の疲れ試験はペーパ仕上げした、いわゆる標準試験片について行なわれている。ペーパ仕上げによる残留応力は $1\text{kg/mm}^2$ 以下であるが、ペーパ仕上げや旋削仕上げすると表面から深さ $0.03\text{mm}$ 程度まで加工層を生じ<sup>21)</sup>、その影響を案外無視できない。回転曲げ疲れにおいてペーパ仕上げで生じた加工層を電解研磨によって除去すると、ZG43-T4材は疲れ強さが13%, 同T6材は2%低下する。また、アルミニウム合金11種類、17質別について行なった同様な実験結果ではO材が4.2~19.2%, T4材が10.6~21.1%, T6材が1.6~6.8%低下し、その平均値はそれぞれ11.4, 14.7および4.1%であった<sup>22)</sup>。

第7表は板材について圧延のままの表面をもつものと、それをペーパ仕上げした場合の平面曲げ疲れ強さを示す。Al-Zn-Mg合金<sup>5~7)</sup>は前者が後者より20.1~32.2% (平均26.1%) 低く、他の高力アルミニウム合金<sup>13)</sup>におけるよりも差が大きい。また、この低下率は前述の電解研磨した場合よりも大きい。Al-Mg合金をペーパ仕上げ後真空焼なましすると疲れ強さが9~22%, 大気中焼なましでは23~

第7表 板の表面状態と平面曲げ疲れ強さ

材質	ペーパ仕上 <sup>(1)</sup>		圧延のまま <sup>(2)</sup>		疲れ強さの低下率 (%)	
	表面あらさ (μ)	疲れ強さ $10^7\text{(kg/mm}^2)$	表面あらさ (μ)	疲れ強さ $10^7\text{(kg/mm}^2)$		
ZG43	T4	1.9	14.0	1.1	10.1	27.9
	T6	2.3	15.2	1.3	10.3	32.2
ZK41	T4	1.1	15.1	0.9	11.7	22.5
	T6	1.2	17.6	0.9	13.4	23.8
ZQ50	T4	1.4	13.9	1.0	11.1	20.1
	T6	1.7	14.2	1.6	9.9	30.3
ジュラルミン (D)	—	11.9	—	11.0	7.5	
超ジュラルミン (SDH)	—	12.5	—	11.1	11.2	
超ジュラルミン (SDR)	—	12.8	—	10.1	21.1	
超タジラルミン (ESDT)	—	17.7	—	13.6	23.1	

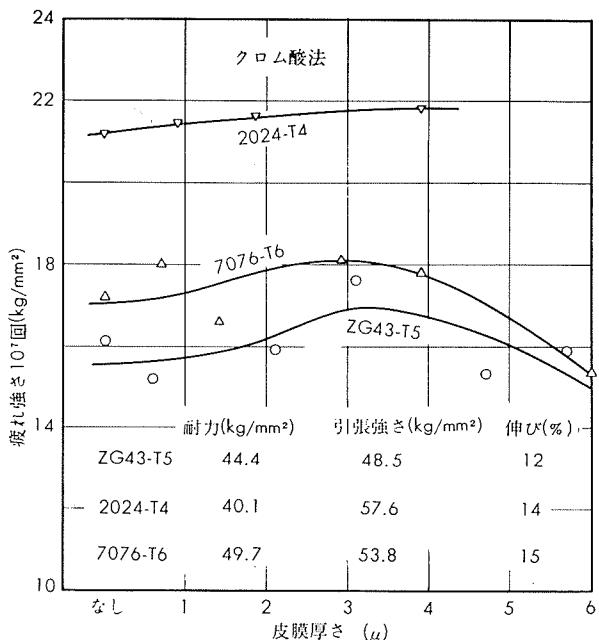
(1) 理研カーボランダム研磨紙 #120→#240→#400→#600仕上げ。

(2) 工場提供のままの表面。

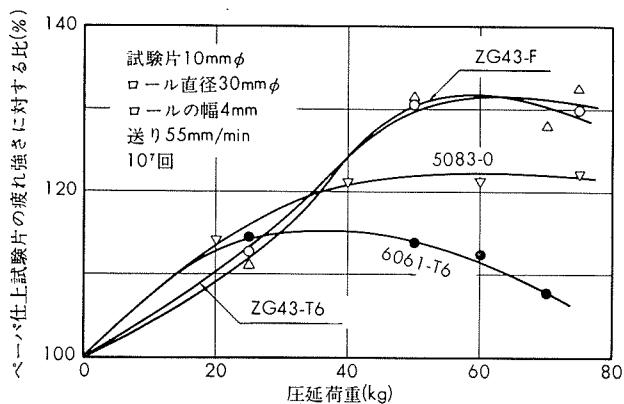
28%いずれも低下するという実験<sup>22)</sup>がある。酸化皮膜は電解研磨直後では実質的ないようであるが、大気中に放置すると時間とともに、また加熱温度が高いほどいずれも厚くなる<sup>23)</sup>。したがって熱処理によって生じた表面酸化皮膜の影響もあるわけで、平面曲げや回転曲げの値を用いるときはペーパ仕上げ試験片の値から30%程度低く見積る必要があろう。

つぎに、硫酸法やしゅう酸法によるアノダイズ処理は従来からいわれているように皮膜が薄いと疲れ強さを若干低下せしめる程度である。しかし、クロム酸法による場合は第17図に示すように皮膜厚さ 3μ 程度の場合に良好な疲れ強さが得られる<sup>24)</sup>。

なお、表面ロール加工は圧縮残留応力をつくるため疲れ強さの向上に有効であり、第18図に示す<sup>12)</sup>。



第17図 クロム酸アノダイズ処理の皮膜厚さが疲れ強さに及ぼす影響

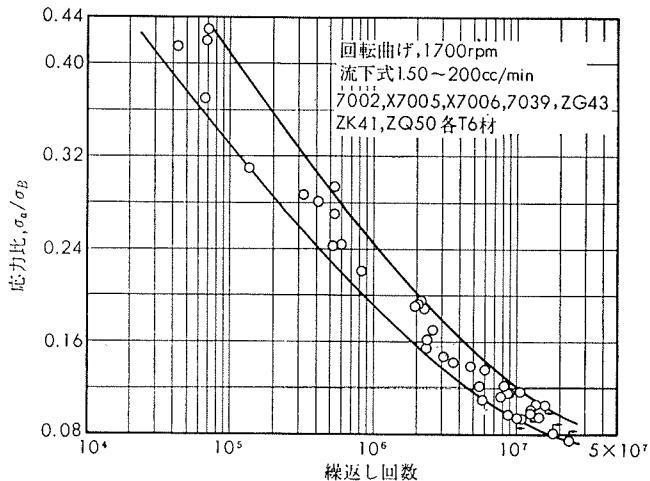


第18図 表面ロール加工が疲れ強さに及ぼす影響

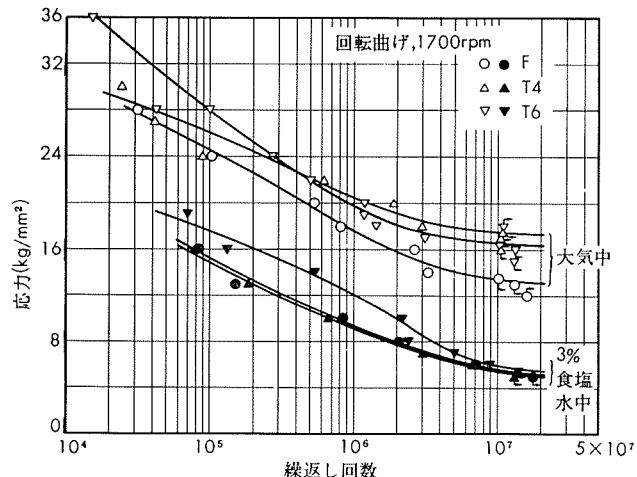
### 3・5 腐食疲れおよび腐食の影響

Al-Zn-Mg合金 9 材質の 3 % 食塩水中の腐食疲れ試験によると、疲れ強さは 5.0~6.8 kg/mm<sup>2</sup> で大気中より 60~72 % 低く<sup>18)</sup>、第19図は T6 材の回転曲げ  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線を示

す。また、第20図は ZK41-F, -T4 および T6 材の S-N 曲線を示し、腐食疲れでは大気中と異なり質別による疲れ強さの違いが現れにくい。



第19図 T6材, 3%食塩水中の回転曲げ  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線

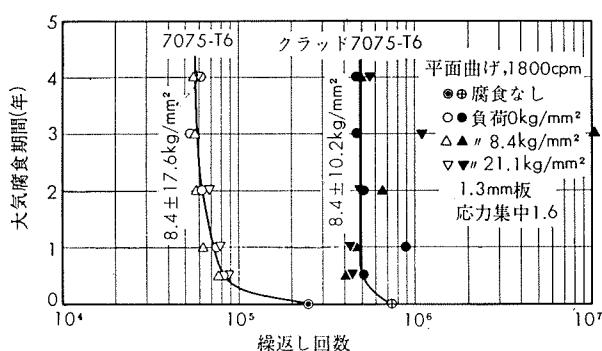
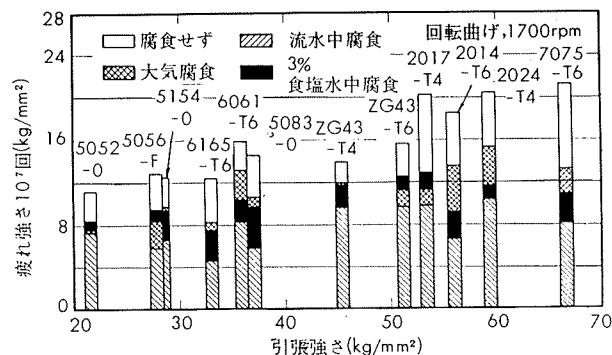


第20図 ZK41 合金の S-N 曲線

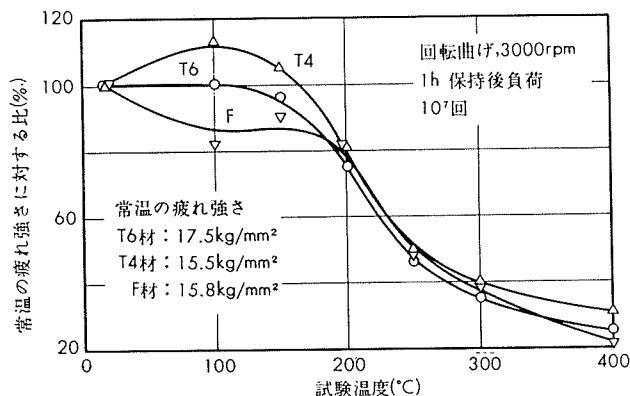
つぎに、屋外大気中または腐食環境下に放置すると腐食によって疲れ強さがかなり低下する。第21図は円孔切欠をもつ 7075-T6, 1.3mm 板を屋外に 0.5~4 年間放置後の疲れ寿命を示し<sup>25)</sup>、第22図アルミニウム合金 12 材質を屋外大気中、流水中（水道水）、3 % 食塩水中にそれぞれ 1 年間放置後の疲れ強さを示す<sup>18)</sup>。ZG43-T4 材は腐食前とくらべて大気中 1 年間放置で疲れ強さが 14%，流水で 31%，3 % 食塩水中で 15% 低下（1 年間時効による疲れ強さの向上を考慮するとそれぞれ 26, 40 および 26%）し、同じく T6 材はそれぞれ 28, 39 および 20% であった。なお、第22図に掲げた 12 材質の屋外大気中放置による疲れ強さの低下は 14~38% で平均値は 28.7% である。これらの腐食による疲れ強さの低下は最初の 1 年間におこり、2 年間腐食後の値は 1 年後とほとんど変わなく、また、腐食時における静的負荷応力は影響しない<sup>25)</sup>とみなして差支えない。

### 3・6 高温疲れ

第23図は ZK41 合金について縦軸に常温の疲れ強さに対する比をとり、横軸に試験温度をとって両者間の関係を示

第21図 大気腐食による疲労寿命の低下(Leybold<sup>25</sup>)

第22図 1年間腐食後の大気中の疲れ強さ



第23図 ZK41 合金の高温疲れ強さ

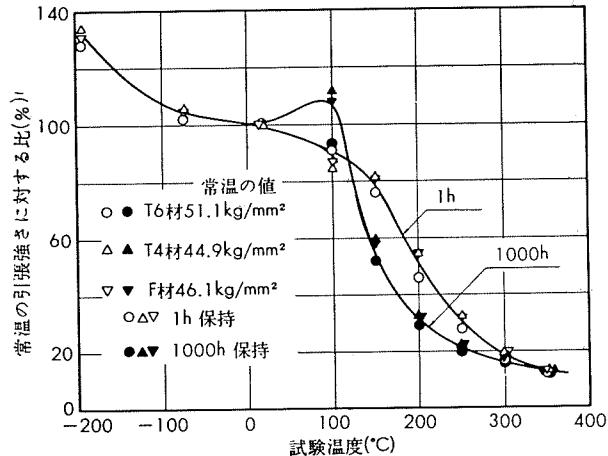
す<sup>12</sup>)。T4材は析出の影響のためか100~150°Cでは室温の値よりも疲れ強さが高く、T6およびF材は150°Cまで室温と変わらないか、もしくはやや低下し、いずれも200°Cをこえると疲れ強さの低下の割合が大きくなる。これらは各試験温度で1h保持後負荷した場合の実験であり、第24図に示すように引張強さなどは加熱時間の影響を受ける<sup>6</sup>ので、疲れ強さにもその影響を無視できない。おそらく100°Cが使用限界であろう。

#### 4. 溶接継手の疲れ強さ

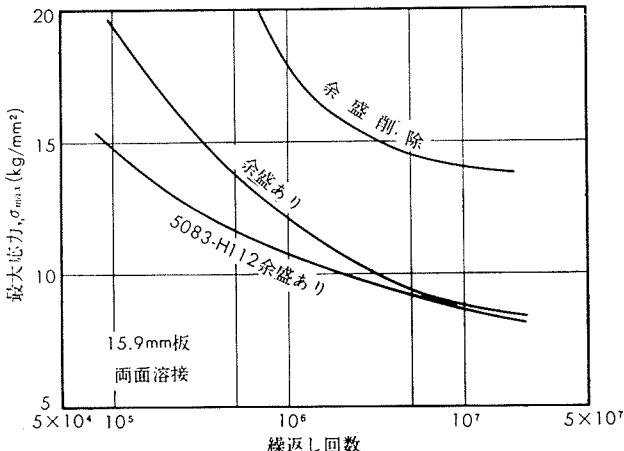
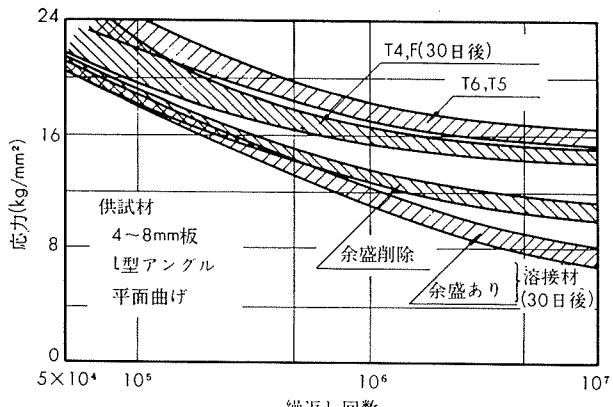
第25~28図は4合金について突合せ溶接継手のS-N曲線<sup>3,26~28</sup>を、第29図はAl-Mg合金と比較した1例<sup>29</sup>を示す。第25図の7002-T6板の実験<sup>26</sup>では5083-H<sub>112</sub>板とくらべ片振り疲れ強さに差がみられないが、Al-Zn-Mg合

金突合せ溶接継手の疲れ強さはAl-Mg合金のそれより1~2kg/mm<sup>2</sup>高い例が多い。たとえば5083-O材溶接継手の平面曲げ両振り疲れ強さは余盛があると7kg/mm<sup>2</sup>前後、余盛を削除すると9~11kg/mm<sup>2</sup>であるが、Al-Zn-Mg合金は材質によって多少の違いがあるがそれぞれ8kg/mm<sup>2</sup>前後または10~12kg/mm<sup>2</sup>となる。

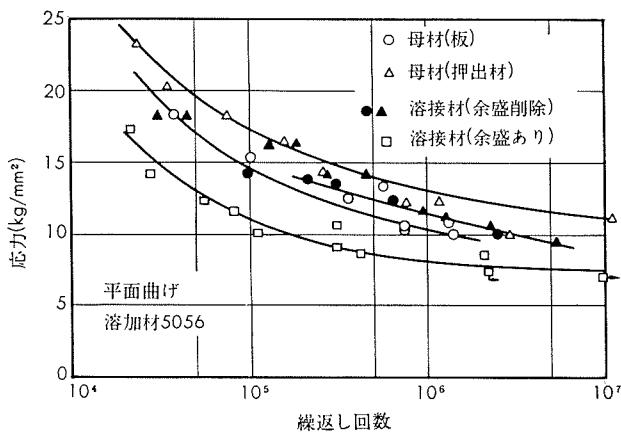
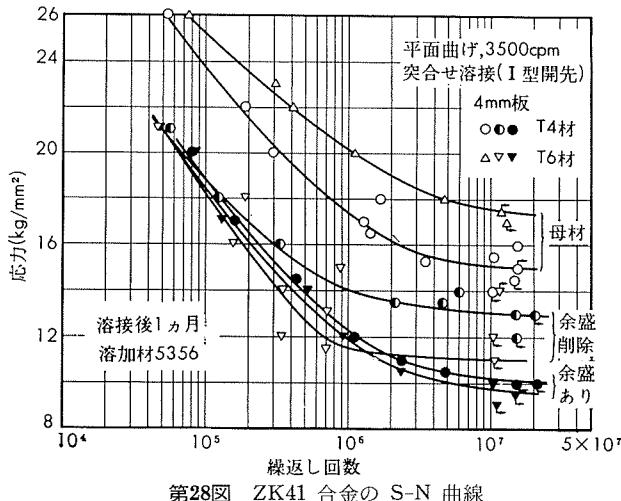
溶接継手の疲れ強さに及ぼす溶加材の影響はK70合金の場合<sup>30</sup>、溶加材として4043合金を用いたとき7.5kg/mm<sup>2</sup>、5356合金では8.5kg/mm<sup>2</sup>、Al-4.1%Mg-2.1%



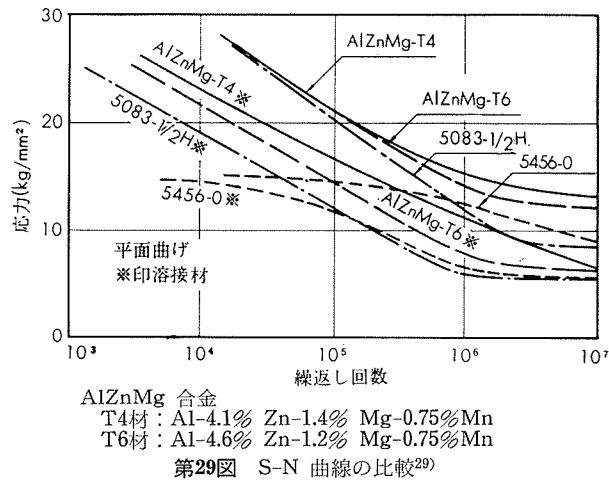
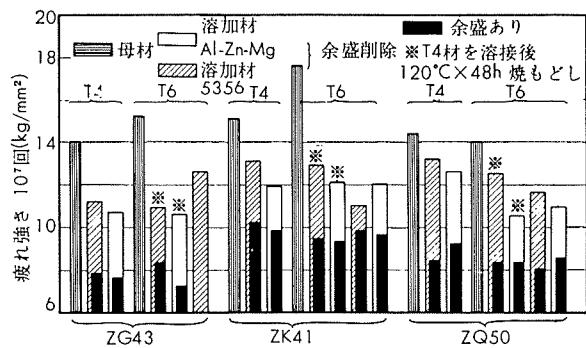
第24図 ZK41 合金の引張強さ

第25図 7002-T6 板溶接継手の軸方向片振り S-N 曲線(Kemppinen ら<sup>26</sup>)第26図 Z5A 合金の S-N 曲線(神戸製鋼<sup>3</sup>)

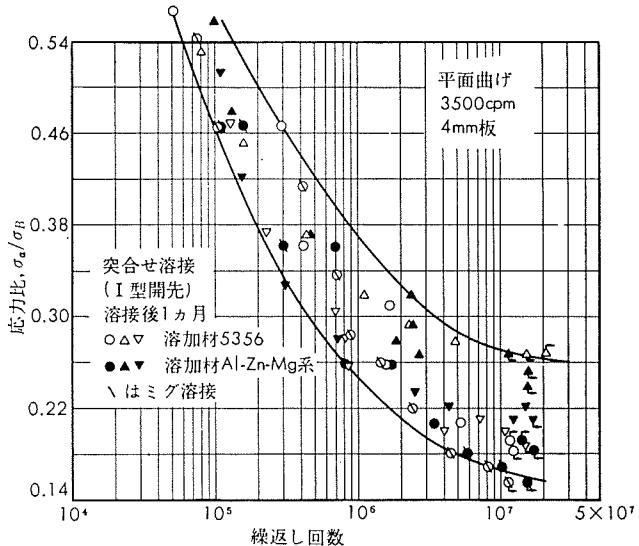
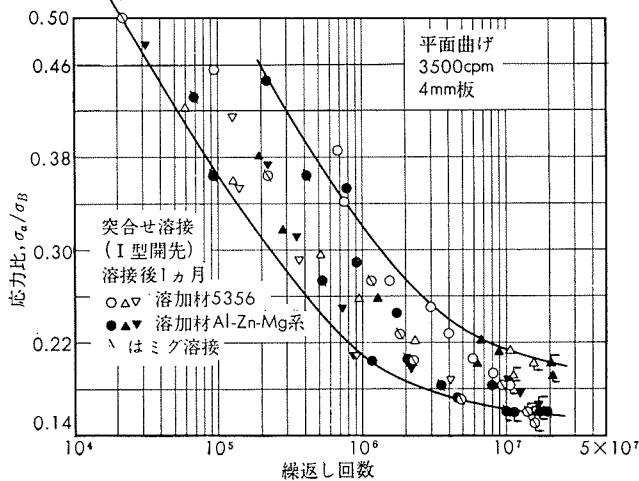
Zn-0.5%Mn 合金では  $11\text{kg/mm}^2$  で、余盛をもつ場合も溶接材による差が若干みられる。しかし 5356 合金と Al-Zn-Mg 合金を溶接材に用いた ZG43, ZK41 および ZQ50 合金突合せ溶接継手の場合は第30図に示すように溶接材による疲れ強さの差がないとみなしても差支えなく、むしろ、5356 合金溶接材の方が高い値を示す傾向が多いともいえる。他の溶接上の問題なども考慮すると、溶接材は 5356 合金でよいように考える。なお、第31~32図は ZG43, ZK41 および ZQ50 合金各 T4 および T6 板ティグ、ミグ突合せ溶接継手の平面曲げ  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線である。

第27図 K70 合金の S-N 曲線(石川<sup>27</sup>)

第28図 ZK41 合金の S-N 曲線

第29図 S-N 曲線の比較<sup>29</sup>

第30図 突合せ溶接継手の平面曲げ疲れ強さ

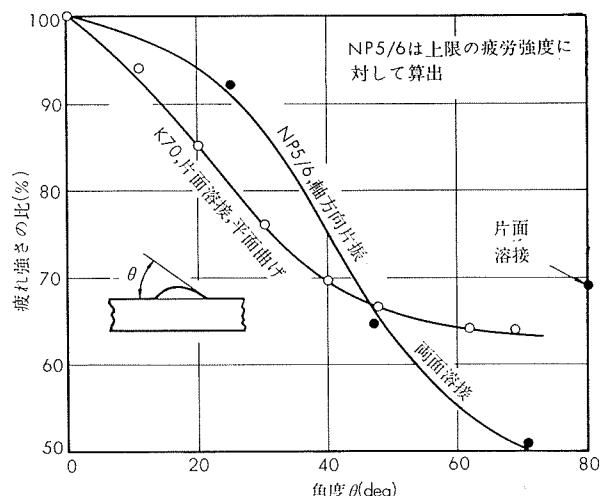
第31図 T4 材突合せ溶接継手の  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線（余盛あり）第32図 T6 材突合せ溶接継手の  $\sigma_a/\sigma_B-N$  曲線（余盛あり）

つぎに、母材の質別の影響を第30図からみると、1, 2の例外はあるが、T4 材を溶接した方がT6材の場合より高い疲れ強さを示し、また T4 材を溶接後焼もどし処理しても疲れ強さの向上にあまり効果がない。

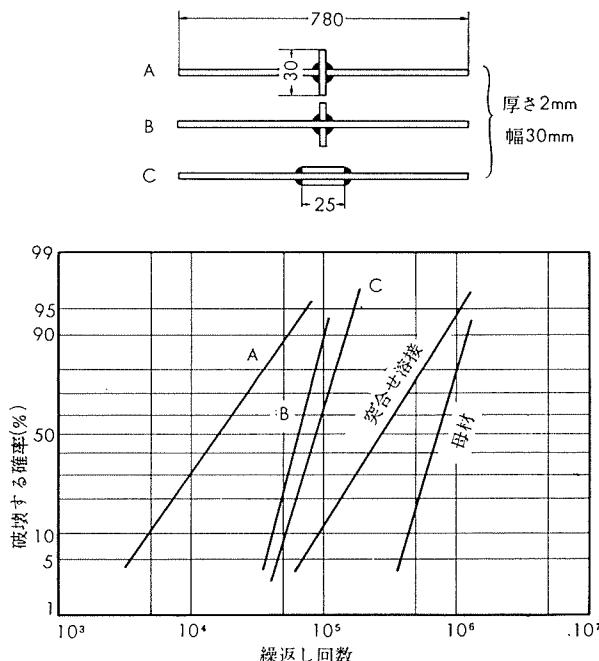
余盛の角度と疲れ強さの関係を第33図に示す<sup>30,31</sup>。切欠効果の見地からいえば余盛の端をなだらかに仕上げることが望ましく<sup>32</sup>、余盛の端をバフ仕上げすると疲れ強さがやや向上する<sup>33</sup>。しかし、実際の溶接作業ではかなり難かし

く、余盛の形をなるべくなだらかにするよう心掛けるべきであろう。つぎに余盛があるときは板厚の $\frac{1}{2}$ 以上の溶込み不足でも平面曲げでは疲れ強さに影響を及ぼさず、余盛を削除するとその影響が現れ、Al-Zn-Mg合金溶加材を用いるとAl-Mg合金溶加材の場合より溶込み不足の影響が若干鈍い<sup>34)</sup>といふが、実験が平面曲げなので軸方向負荷で再検討する必要がある。

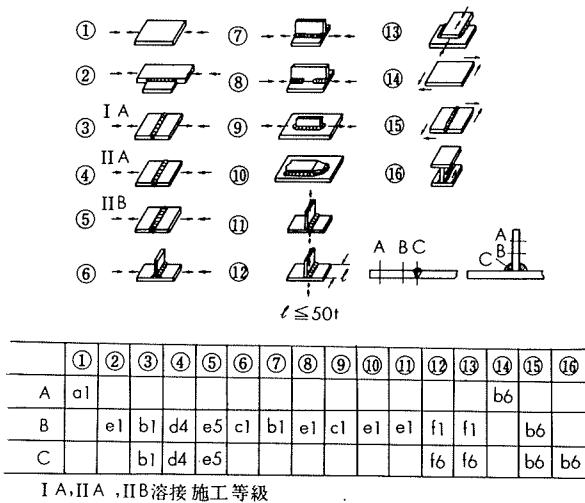
なお、各種の形状の継手に関する疲れ試験結果はあまりなく、第34図はHegal合金-T4材の片振り平面曲げ応力 $15\text{kg/mm}^2$ の疲れ寿命<sup>35)</sup>を、第36図は同じくHegal合金について第35図に示す各種の継手の耐久限度線図<sup>36)</sup>を示す。



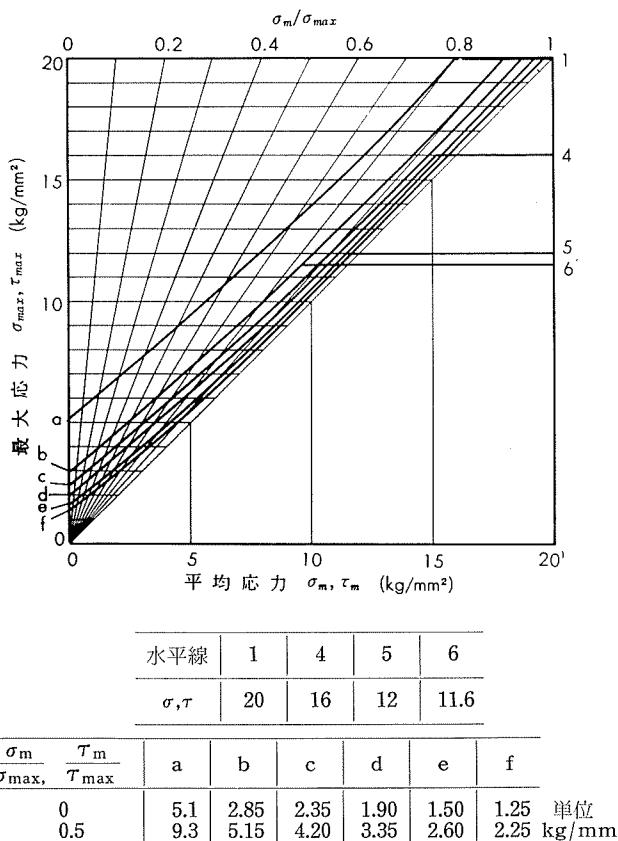
第33図 余盛の角度と疲れ強さ (K70 は田中ら<sup>30</sup>, NP5/6 は Dinsdale<sup>31</sup>)



第34図 Hegal合金溶接継手の応力 $15\text{kg/mm}^2$ における疲れ寿命(片振り平面曲げ, Martényi ら<sup>35</sup>)



第35図 継手の形状



第36図 Hegal合金T4材の耐久限度線図(Neumann ら<sup>36</sup>)

## 5. 許容応力

### 5.1 静的許容応力

アルミニウム合金について静的許容応力を求める場合の各国の安全率を第8表に示す。またALCAN社の資料<sup>37)</sup>によると車輌用の橋では耐力に対し1.85, 引張強さに対し2.2とし、他の静的構造物の場合はそれぞれ1.65および2を安全率としており、それによると7004合金の許容応力は第9表のようになる。その他Gazdag<sup>38)</sup>は耐力に対し1.7, 引張強さに対し2.5を、Neumann ら<sup>36)</sup>はAl-MgおよびHegal合金について短期の負荷では耐力に対し1.7,

第8表 各国における安全率

国名	安全率	
	耐力に対し	引張強さに対し
ベルギー	1.70	2.30
ドイツ	1.71	—
米国(建築)およびカナダ	1.65	1.95(または2)
米国(橋)	1.85	2.20
日本*	2/3σ <sub>0.2</sub> または (σ <sub>0.2</sub> + σ <sub>b</sub> ) / 5	

\* 軽金属協会規格 LIS, SW1 (1964)

第9表 7004合金の許容応力

質別	寸法 (mm)	引張性質*			許容応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	
		耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	車輪用の橋	静的構造物
T4A	>9.5	18.3	29.5	10	9.9	11.1
T6A	>9.5	28.1	33.0	8	15.0	16.5
T6	各寸法	28.1	33.0	8	15.0	16.5
溶接	各寸法	16.9	28.1	—	9.1	10.2

\* 最小値

引張強さに対し 2.4 の安全率をそれぞれ推奨している。

いずれにしても応力を弾性限以下に押えるという見地から耐力に対し安全率を 1.7 以上にとることが望ましく、また安全率のとり方は展伸材と溶接継手の間に差をつける必要がない。なお、本邦では Al-Zn-Mg 合金の JIS 規格が未制定（昭和42年末現在）であるから、許容応力は使用する材質についての材料メーカの保証値をもととして算出しなければならない。突合せ溶接継手の耐力はクレーン協会構造規格委員会アルミ分科会の依頼により軽金属溶接技術会設計委員会で検討した結果より「溶接継手の耐力は T4 材が溶接前の値の 85%, T6 材が 65% とする」とみなし、これはクレーン協会アルミニウムクレーン構造部分基準（案）の解説に採り入れられてある。

## 5・2 動的許容応力

第10表は Hegal 合金-T4材（耐力20kg/mm<sup>2</sup>以上、引張強さ 32kg/mm<sup>2</sup> 以上）の破壊する確率 1, 10 および 50 % における母材と突合せ溶接継手の片振り平面曲げ疲れ強さ<sup>35)</sup>を示し、第37図は AlZnMg1 F36 合金の最大応力一応力比曲線<sup>38)</sup>で疲れ強さに対する安全率は 1.5 をとっている。

疲れに対する安全率をいくらにとるかということは、すでに述べた<sup>39)</sup>ように溶接条件や継手の形式、負荷状態、溶接技術、使用される環境などを考慮しなければならないが、小型試験片の資料から動的許容応力をどのようにとればよいかという確定的なものはない。Neumann ら<sup>36)</sup>は第34図に対し機械部品の場合安全率を 2、建築構造では 1.3 を推奨している。いずれにしても大型試験片による今後の実験

第10表 片振り平面曲げ疲れ強さの比較 (80~160c/sec, Martényi ら<sup>35)</sup>)

合 金	母材の引張性質			母材の疲れ強さ 10 <sup>7</sup> 回 (kg/mm <sup>2</sup> )			溶接継手の疲れ強さ* 10 <sup>7</sup> 回 (kg/mm <sup>2</sup> )		
	耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張性質 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び %	P = 1 %	P = 10 %	P = 50 %	P = 1 %	P = 10 %	P = 50 %
AlMgSi1 F20	18.2	24.7	15.6	6.3	7.8	9.3	3.2	4.2	5.2
AlMg4 F25	13.2	27.8	17.2	6.9	8.0	9.7	5.5	7.5	9.5
Hegal-T4(2mm板)**	24.6	33.7	17.6	7	8.2	9.7	3.5	5.8	9
Hegal-T4(4mm板)***	—	—	—	7.6	8.8	10.4	5.4	7	8.9

P : 破壊する確率

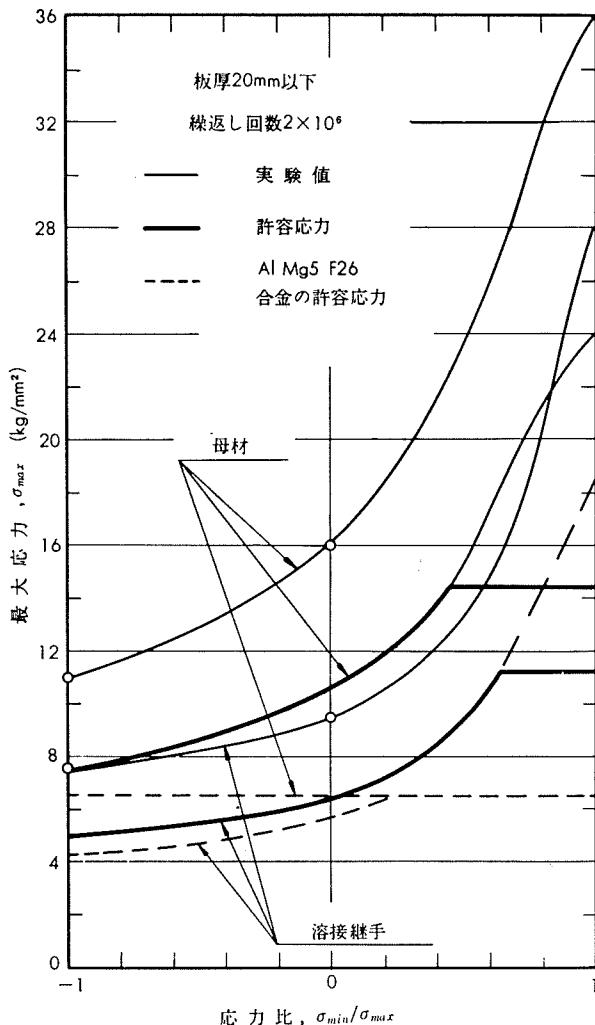
\*余盛削除

\*\*突合せ I型開先

\*\*\*突合せ V型開先

が必要であるが、現状では 2 度の安全率をとるのが無難であろう。

なお、Al-Zn-Mg 合金溶接継手は 5083 合金のそれと比較した場合、許容応力は応力比  $\sigma_{min}/\sigma_{max}$  が -1 ~ 0 の範囲で 0.5 ~ 1 kg/mm<sup>2</sup> 高くとれる程度で、部分片振りにおいて有利になるものとみなされる。

第37図 AlZnMg1 F36 合金の許容応力 (Gazdag<sup>38)</sup>)

## 6. 結語

Al-Zn-Mg 合金伸材および溶接継手の疲れ強さ許容応力について述べた。疲れ強さの資料が少なく、不十分な点も多いので、それを補う意味で別の資料<sup>39~41)</sup>も参照頂きたい。

なお、Al-Zn-Mg合金の用途から考えると、表面処理や塗装の影響、耐久限度線図、軸方向疲労試験機による大型溶接継手の疲れ試験、大型溶接ビームの疲れ試験などの資料が必要であり、今後の研究を期待するしたいである。

## 文 献

- 1) P. Brenner : ALUMINIUM, **43** (1967), 225
- 2) ALCAN社 : Heat-treatable Al-Zn-Mg Wrought Alloy (1965-2)
- 3) 神戸製鋼 : 神鋼のZ5A溶接構造用アルミ合金(カタログ)
- 4) 神戸製鋼 : 神鋼の溶接構造用アルミ合金Z5D(カタログ)
- 5) 竹内勝治, 田中英司 : 本誌, **6** (1965), 209
- 6) 寺井士郎, 竹内勝治, 田中英司, 馬場義雄, 中村授 : 本誌, **8** (1967), 194
- 7) 寺井士郎, 竹内勝治, 田中英司, 馬場義雄 : 本誌, **7** (1966), 114
- 8) 石川裕, 吉田晋, 館野弘, 飯島克巳 : 古河電工時報, No. 40 (1965-12), 31
- 9) H.H. Neurnberger : ALCOA Aluminum Alloy X7005, (1965-3)
- 10) KAISER社 : KAISER Aluminum Alloy 7039, (1965-6)
- 11) J.Tayler : Metal Prog., 84-5(1963-11), 74
- 11) 竹内勝治 : 未公表
- 13) 五十嵐勇, 深井誠吉 : 住友金属研報, **5**-2(1944-3), 186
- 14) 深井誠吉 : 未公表
- 15) 深井誠吉, 竹内勝治 : 本誌, **2** (1961), 216
- 16) 竹内勝治, 杉山禎彦, 福井利安 : 軽金属(投稿中)
- 17) 伊藤吉保, 逆井進, 今村実 : 機械学会創立70周年東京講演会前刷(1967-10), 69
- 18) 竹内勝治, 田中英司, 福井利安 : 軽金属(投稿中)
- 19) J.D. Emburg, R.B. Nicholson : Acta Met., **13**(1965), 403
- 20) A. J. McEvily, R. L. Snyder, J. B. Clark : Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 452
- 21) たとえば竹内勝治 : 材料, **16**(1967), 114
- 22) 竹内勝治 : 材料(投稿中)
- 23) 小久保定次郎 : アルミニウムの表面処理, (内田老鶴園), (1958), 62
- 24) 竹内勝治, 鈴木敏夫 : 未公表
- 25) H.A. Leybold : NASA TN D-2359, (1964-8)
- 26) A.I.Kemppinen, W.B.Jenkins, G.E. Stein : Metal Prog., 86-1 (1964-7), 100
- 27) 石川裕 : 古河電工時報, No. 36(1964-12), 28
- 28) 寺井士郎, 竹内勝治, 杉山禎彦, 馬場義雄, 福井利安 : 本誌, **8** (1967), 249
- 29) 軽金属溶接技術会 : 溶接構造用超大型強力アルミニウム合金の開発研究報告書, (軽金属協会), (1966-12), 76
- 30) 田中孝一, 吉田晋, 重村郁雄, 沖田富晴 : 古河電工時報, No. 43(1967-3), 59
- 31) W.O.Dinsdale : Brit. Weld. J., **11**(1964), 233
- 32) たとえば, 竹内勝治 : 本誌, **7** (1966), 39
- 33) 石川裕, 吉田晋 : 軽金属, **17**(1967), 125
- 34) 石川裕, 吉田晋 : 軽金属, **17**(1967), 132
- 35) S. Martényi, M. Matolcsy : ALUMINIUM, **42**(1966), 496
- 36) A. Neumann, M. Schmidt : ALUMINIUM, **43**(1967), 157
- 37) ALCAN社 : Strength of Aluminum, 2nd ed. (1965-6), 15
- 38) F. Gazdag : ALUMINIUM, **41**(1965), 493
- 39) 竹内勝治 : 軽金属溶接, **4** (1966), 290
- 40) 竹内勝治 : 軽金属溶接, **4** (1966), 184, 同240
- 41) 深井誠吉, 竹内勝治 : 本誌, **8** (1967), 181

R101

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## アルミニウムの着色

寺井士郎 鈴木敏夫

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウムの着色

寺井士郎\* 鈴木敏夫\*\*

## 1. 緒 言

アルミニウムの着色の問題については、自然発色陽極皮膜法についてすでに本技報でその概要の解説を行なった。本報告では、やや範囲を拡げて、化成皮膜処理による着色、さらに陽極皮膜の有機または無機による染色といった着色法について解説を行なうこととする。なお、これ以外に塗装による着色、またはほうろう焼付け等による着色法があるが、本解説では取り上げずこれらの着色法については、次の機会にゆづることとした。

戦後のアルミニウムおよびその合金の開発分野の中で、建築および輸送機は二つの主柱であるといわれている。ところで電気化学的な発色方法は、アルミニウムのみの特性ともいべきもので、この発色方法によって得た色は、もちろん限度はあるが、耐候性に優れているため、建築分野に大きな用途を見出した。そのきっかけとなったのは、1952年、ピッツバーグのアルコアの本社ビルの黒灰色の外装に用いられた Al-5½% Si 合金を硫酸浴電解して得られた、自然発色陽極皮膜法による着色であり、いま一つは、1959年カイザーアルミナム会社によって開発された、スルホサルチル酸浴による自然発色陽極皮膜法による着色で、この方法によってそれまでの自然発色陽極皮膜法では得られなかつた、色の種類が加わり、カルカラーブームとまでいわれた一時期のあったことも事実である。このような発展の歴史を見ると面白いもので、アルコアの Al-5½% Si 合金の(1)灰黒色発色にしろ、カルカラーの発色にしろ、そもそも無色透明であるべきアルミニウムの陽極酸化皮膜が、色がついて外観をそこねるということで、本来あまり陽極皮膜の面からは、かえり見られなかつたものなのであった。

最近では、さらに、浅田法のごとく二回電解して、金属塩を、陽極皮膜の微孔 (micro pore) の中に封入せしめて着色させたり、また化成皮膜処理によって着色させた（たとえばカラーベリーメート：日本碍子（株）特許）りしたものなどが現われ、更に低コストで量産性があり品質も安定しているといった方向への研究もなされている。

本解説では、これらの着色法について、その特徴、将来性などについてのべることとする。

## 2. 表面処理の立場からみたアルミニウムの特性

本来アルミニウムは、他の金属が光の短波長領域で反射性がきわめて小さくなったり、吸収まであるのに対し、これらの部分にいたるまで大きく反射する性能を有しております。そのためアルミニウムに酸化皮膜を生成させたり、それを染色すると、その色彩はより美しく、魅力的なものになる。加えてアルミニウムは変態点を持たず、面心立方格子であり、非常に塑性変形のしやすい材料で、他元素とも容易に合金をつくることは、表面処理と合わせて、かっこいい材料となる素地である。しかしながらアルミニウムが陽極酸化や化学処理のような表面処理をうけけるとき、素材の組成と変形法の両者による結晶組織の相違は結果に著しい差をもたらす。たとえ成分組成が同じであっても、製造条件の差により第二元素の固溶・析出の状態が異なると、表面処理後の色調は異なる。すなわち合金成分や金属間化合物の挙動が重要で、たとえば陽極処理において、これらの物質はつぎに分類されるように反応性が異なっている。

(i) 固溶体または基質と同じ速さで陽極皮膜化されるもの

(例) 種々の固溶体、とくに Mg, Zn などの成分を含むもの

(ii) 陽極酸化されないもの

(例) Si, Al-Mn, Al<sub>7</sub>Cr, Al-Cr-Fe, Al-Cu-Fe-Mn などの化合物

またある条件下では  $\beta$ -Al-Mg, FeAl<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Si などは完全に溶けないか、あるいは酸化されないで皮膜中に残る。

(iii) 基質部分よりも先に陽極酸化されるか溶解するもの

(例) Al-Cu, Al-Cr,  $\beta$ -Al-Mg, MgZn<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al-Cu-Fe,  $\beta$ -Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ni など

これらのうち第(ii)項のものは皮膜中に残つてくるもので、光の吸収、反射、屈折に変化を与え、自然発色皮膜を生成せしめる。だからいかに均質に合金成分を固溶または析出せしめるかが問題で、これは素材製造条件に帰せられる。この製造条件として、まず鋳造において、添加成分に

\* 研究部 工学博士

\*\*研究部

(1) すでに1938年 Korpiun がオキシおよびオキソ化合物を含む芳香族スルホン酸を基にした浴で陽極皮膜処理を行ない硬質皮膜を得ることを目的としたが着色については問題にしなかつた。カルカラーはこの点に注目改良したといわれている。

より組成、鋳造条件としての温度、速度、冷却方式による結晶粒度、結晶方位、偏析、過固溶の程度が問題で、とくに固溶しがたい成分の Fe, Mn, Cr, Ti, などの挙動が重要である。鋳塊凝固のさいの結晶境界などはその後の熱処理で拡散しきれないと最後まで残留して仕上りに影響する。だから表面切削、均熱処理などで偏析の除去、均質化が十分にされなくてはならない。製板工程においても、熱

表1 各種合金の酸化皮膜の色調 (Kape による)

合 金 の 種 類	合 金 標 準 組 成 (%)	25 $\mu$ 皮 膜 の 色 調	
		シ ュ ウ 酸 溶	硫 酸 溶
高級アルミニウム	Fe trace	無色透明	
SIC	Fe 0.4 Si 0.4	灰色がかった金色	銀灰色
NS3	Mn 1.25	褐 色	暗褐色
NS4	Mg 2.2 Mn 0.2	金色がかったブロ ンズ	銀 色 (不透明)
HS30	Mg 0.7 Si 1.0 Mn 0.7	ブロンズ褐色	暗褐色
HE9	Mg 0.7 Si 0.5	青味がかった金色	銀 色 (不透明)
HE20	Mg 1.0 Si 0.6 Cr 0.25 Cu 0.25	暗褐色	黃 色
HE14	Cu 4.0 Mg 0.6 Mn 0.5	青白色	黃 色
LM5	Mg 5.0 Mn 0.5	褐色がかった黄色	銀灰色
LM8	Si 5.5 Mg 0.5	灰 色	灰 色
LM4	Cu 3.0 Si 5.0 Mn 0.5	青灰色	黃褐色

表2 工業化されている代表的な自然発色法

主電解質	処理方法名	電解液組成	電流の種類と電流密度	電解電圧 (V)	処理温度 (°C)	処理時間 (min)	皮膜厚さ ( $\mu$ )	基本となる 色調	備考
クロム酸	Bengough-Stuart	クロム酸 2.5~3.0%	d.c. 1~5A/ft <sup>2</sup>	0→40→50	40	total 40	2.5~5	Opaque grey	
	促進クロム酸法	クロム酸 5~10%	d.c. 1.5~3.0A/ft <sup>2</sup>	40	35	30	2.0~3.0	Opaque grey	
硫酸	M. H. C 法	硫酸 15%	d.c. 2.2~2.8A/dm <sup>2</sup>	40~60	0	120まで	~75	灰~黒色	Alcoa "Duranodic 100"
ジュウ酸	Eloxal GXh	ジュウ酸 3~5%	d.c. 10~20A/ft <sup>2</sup>	40~60	18~20	40~60	—	黄 色	
	Eloxal WX	ジュウ酸 3~5%	a.c. 20~30A/ft <sup>2</sup>	40~60	25~35	40~60	—	帶 黄 色	
	Eloxal WGX	ジュウ酸 3~5%	{ d.c. 20~30A/ft <sup>2</sup> a.c. 10~20A/ft <sup>2</sup>	30~60	20~30	15~30	—	帶 黄 色	
	Hardas	ジュウ酸 6%	交直重疊	D.C.60V	4	—	—	灰 褐 色	
	Alcanodox	ジュウ酸飽和溶液	d.c. 15A/ft <sup>2</sup>	55~80	20	55~60	25	黄金 色	Alcoa "Duranodic 100" Alcan. B.P. 970, 500
	Sumitone-A	ジュウ酸 5~8%	交直重疊	D.C.60V	20	50	25	ブロンズ	住軽, 特許申請中
硫酸または ジュウ酸	Nikcolor	10%硫酸またはジュウ酸に ジカルボン酸またはアルコールを加えたもの。	d.c. 2.5~5.0A/dm <sup>2</sup>	—	10以下	30~100	50~130	褐 色	日経, 日本特許公 告 40-1734
芳香族ス ルホン酸	Kalcolor	10~15%スルホサリチル酸 に硫酸または重金属硫酸塩を微量添加	d.c. 1.5~3A/dm <sup>2</sup>	45~65	20	20~60	20~30	アンバー	Kaiser, 日本特 許公告 36-22259
	Veroxal	5%スルホサリチル酸に0.5 %硫酸または硫酸塩 1%マ レイシン酸	d.c. 1.5~3A/dm <sup>2</sup>	30~70	20	20~40	20~30	暗 褐 色	V.A.W. 日本特許 公告 40-1732
	Duranodic 300	10%スルホフタル酸または スルホイソフタル酸に1% 硫酸もしくは硫酸塩	d.c. 12~36A/ft <sup>2</sup>	—	—	—	—	ブロンズ	
	Sumitone S	15%フェノールスルホン酸 に硫酸微量添加	d.c. 2.5A/dm <sup>2</sup>	40~60	20	30~60	20~30	アンバー	住軽, 日本特許公 告 39-29954
	Permanodic	スルホフタル酸		—	—	—	—		Kawneer社

酸の強さ（解離度）は大切な要因で、この近似的な目安として適当な濃度での水溶液の pH 値を参考にするとよい。すなわち pH 値が 2.0 よりはるかに低いものまたは第 1 解離定数 ( $-\log K_1$ ) が 3.0 よりはるかに大きいものは陽極皮膜を形成するよりむしろ孔食を生ずる。5% 水溶液における電導度が  $3200 \mu\text{mhos}$  よりもはるかに低いものも孔食を生ずる。また電解質の化学的な性質も考慮すべきでアルミニウムに対して強く錯塩を形成するものは陽極処理条件下で可溶性の錯塩を形成してしまい皮膜をつくらない。だから芳香族スルホン酸類でも必ずしも安定な陽極処理ができないものがでてくることになる。一般に芳香族スルホン酸類では  $-\text{COOH}$  基と  $-\text{SO}_3\text{H}$  基が同時に存在することが必要であるようだが、そのタイプの最も簡単な 4-スルホ安息香酸では少量の硫酸が添加されてもうまくゆかない。なお同報文で皮膜生成がうまくいったものにショウ酸を少量添加して各種の多塩基のカルボン酸類と組み合わせた電解液組成例を呈示している。

自然発色皮膜はその皮膜厚さに応じて色調が変化するが、一般には厚い皮膜で得られる色調が多く利用されている。他方、建材使用分野では、大気汚染の激化、使用環境の広域化により、長期に耐久性のある皮膜を要求する。したがってスルホン酸浴やショウ酸浴系電解液で得られる皮膜が、その厚さ、硬さ、耐磨耗性、耐食性、耐候性などの諸点で有利になり、今後とも建材分野では着実に発展するであろう。問題は色の範囲、その安定性のための素材条件の検討とコスト低減を目標にした電解作業条件の確立が急務となっている。

#### 4. 陽極酸化皮膜の有機染料による染色法

陽極酸化皮膜の有機染料による染色は、近年着実に発展を遂げ、多くの実用化染料が市販されている。このうちに高い耐候堅牢度を持つものがあるが、依然として建築専門家や染色加工を担当する者にはめらいがある。これは地域差による気候条件で、自然現象である寒暖、太陽と雨、乾湿、耐食といった要因に対して耐候性などのデータが不足しているという未経験に基づく不安感とも考えられるし、またしばしばウェザーメーターのような促進試験装置による判定結果が、これらの装置における光と雨の交互の繰り返し作用だけでは、もちろん染色試片の光線に対する耐久性についてのだいたいの方向は与えられても、必ずしも自然現象を満足しないという過去の経験に基くものである。

有機染料による酸化皮膜の染色に関してはまだ多くの問題が残されているが、その根幹は染色過程におけるメカニズムが解明されていないことによる。これは酸化皮膜の基本的性質、皮膜の多孔度、表面電荷 ( $\zeta$ -電位) が電解条件と電解後の後処理によって、どのように変化するかが完全<sup>2,3)</sup>に解明されていないからであるが、後者に關し、黒田らが

酸化皮膜の酸性染料、および塩基性染料に対する染色性を  $\zeta$ -電位の測定から推論していることは興味深い。皮膜が後処理を含めていろいろな放置状態で相当変化すること、皮膜表面は等電点が pH 約 6 であり、水中では + 両電荷を有しており、全体として一に電荷を帯びていること、染料濃度によても電位が変化することなど、今後の染色過程解明への有効な指針となるものとみられる。

染料については、各染料ごとの最適使用条件と耐候性などが大いに関係しており、たとえば厚い酸化皮膜に濃色の染色をすると淡色のものに比較してほとんど良好な耐候性を示すし、また封孔処理の方法、封孔後のラッカー塗装などが大いに耐候性に関与しており、このラッカー塗装で十分に実用性を与えられるものも多い。

有機染料は非常に種類が多いが、使用分野によって選択すべきである。Durand & Huguenin 社が、世界の 8 地点で 5 年間の自然条件曝露試験を行なった報告によると、各地域の自然現象の差にもかかわらず十分な耐候性を有している染料があるとして以下のものを示している。

Aluminium Yellow G3LW 2.5g/l 65~70°C pH 5.5  
20分。

Aluminium Turquoise PLW 5.0g/l 65~70°C pH 5.5  
20分。

Aluminium Blue LLW 1g/l 65/70°C pH 5.5 20分。

Aluminium Fast Red B3LW 5g/l 65~70°C pH 5.5  
20分。

Aluminium Blue GLW

Aluminium Turquoise PLW + Aluminium Yellow  
G3LW

Aluminium Deep Black MLW 8g/l 80°C pH 4.0

なお、アルミニウム家庭日用品のとくに鍋の蓋などの着色色素に関して、使用中に溶け出して食品に混入する危険があり、それが法定外染料であるということがある雑誌に取り上げられて問題になったことがあったが、この件に関しては軽金属板製品協会内にアルミニウム家庭日用品着色技術委員会が作られ、法定色素による染色法を検討し、技術的にも可能で、商品価値を高めるに有効であるものがあったと結論し（昭40年12月），以後、家庭日用品で煮沸使用されるものは、食用色素で染色されている。なお同委員会の報告は「アルミニウム家庭日用品の食用色素による着色方法の研究」に詳しい。

本掲題に類する染色、着色方法の通常行なわれているものの表 3 に示しておく。

#### 5. 陽極酸化皮膜の金属塩溶液による 交流電解着色法

陽極酸化皮膜の多孔性と、わずかな通電性を利用して金属塩溶液中で交流電通を行ない、既皮膜中に金属水酸化物または金属酸化物を析出沈着させ、特有の色調を与える方

表3

着色法	適用染料	備考
浸漬法	酸性直接媒料	0.1~0.5%の染料液に40~90°Cで3~20分、浸漬染色液はpH調整する。
吹付法	塩基性、オイル染料その他	染色するものの上から型紙を当て、スプレー缶で染色剤を吹きつけるか、あるいは筆で塗る。
抜き染め法	全料料	煮め残したい個所を脂肪性、印刷用ワニス、ラッカーなどの防染材で保護し、浸漬法または吹付法で行なう。
印画法(捺染法)	吹付法と同じ	抜き染め法の逆で文字、絵をゴム印刷その他の方で捺染する、背景は酸化膜の色が残る。
印刷法	オイル染料が適	ロール印刷法
写真法	感光物質	酸化膜に感光物質を染着した後通常の現像焼付を行なう。

5) 法もすでに工業化されている。本法の場合、使用する金属塩の種類と交流電解条件により、かなり広範囲の色調が可能であり、作業自体は比較的簡単である。

しかし各回分ごとに均一な色彩を得るためにには、全工程を通じて相当厳密な管理を必要とする。まず、基酸化皮膜の生成に関して、素材条件を受ける。添加成分による組成と調質、加工条件により、皮膜中に入ってくる合金成分、金属間化合物の量、分布、大きさにより、着色工程で筋模様、斑点状欠陥を生ずることがある。本法では基酸化皮膜の性能がほとんど着色皮膜の品質を規定してしまうので、使用条件、着色条件から必要とされる皮膜性能は十分に管理された電解条件で処理されなければならない。着色管理としては、金属塩溶液の組成、濃度、時間、電流密度、pH値、電解槽内での対極比、対極間距離、対極の材質、前後の水洗回数と水質が対象とされる。

本法で着色された皮膜を電顕やX線回折で調査すると、たとえば硫酸銅溶液で着色処理をすると、Cu<sub>2</sub>Oが明瞭に皮膜の孔壁にそって析出沈着されており、その分布は孔底部に多く表面側(電解液に接する側)にはほとんど見られない、これが金属水酸化物(Cu(OH)<sub>2</sub>)→金属酸化物(CuO)→還元金属酸化物(Cu<sub>2</sub>O)の順に変化した結果であるとすると、表面側にはまだ不安定な金属水酸化物が残存しているのではないかと思われる。試みにこの着色試料を通常の水洗→煮沸封孔後、屋外曝露を行なうと、一週間目にはめだって虹色の変色が表面層に出る。これは磨き砂で簡単に洗い落されるが、また出てくる傾向を示していた。しかし封孔後クリヤー塗装したものにはこれはなかった。のことから本法による着色皮膜は、使用環境の選定、表面保護法を考慮しなくてはならない。

## 6. 陽極酸化皮膜の金属塩溶液による浸漬着色法

陽極酸化皮膜の多孔性を利用して、孔内に金属塩または金属酸化物などを溶液中から沈着せしめて、着色する方法も古くからある。この中には光と天候に対して十分に長期にわたって耐えるものもあるが、着色可能な処理法に対してほんの数種類しか実用化されていない。この理由はいろいろあげられるが、主なものをつぎに述べる。

まず、ここでも各種の着色に関するデータ、とくに色の

安定性に関するものと、着色技術に関するものが不足している。前記第3~5節で述べたような着色のための基酸化皮膜の生成法と、着色工程における使用溶液の濃度、温度、pH値、時間、浸漬順序、その前後の水洗処理との組み合せに関する標準化がない。もちろん、これはユーザーの色の好みにもよるが、加工業者の主体性に問題が残る。古くから実用化されているショウ酸第二鉄アンモニウム溶液による着色の場合、pH値が低くなると淡色の黃金色がえられるが、酸化皮膜が侵食される傾向にあり好ましくない。すなわち本法ではpH値、温度、時間などの最適範囲は狭く、その範囲でのみ満足な着色がえられるのである。

二種類の溶液に交互に浸漬して複分解反応を利用して着色するとき、最初に浸漬する溶液は金属カチオンを含むものであることを必要とするところが経験上わかっている。これも陽極処理で生成した酸化物の溶液における $\zeta$ -電位に関係しているはずである、すなわち着色をうる化学反応は、顔料成分の孔中の拡散、吸着によっているが、この拡散は与溶液に対する皮膜の表面電荷( $\zeta$ -電位)によっており、最初に吸着されたイオンの電荷で、皮膜表面電荷の符号が変わってしまうと、つぎの溶液に浸漬しても必要なイオンを受け入れなくなってしまう。また封孔処理においても、煮沸処理でかなりの褪色ないしは変色をおこすものがあり、結局前処理から最終の封孔までのあらゆる変動因子が管理対象である。

6) Kapeらは39種の金属塩着色法と得られた着色皮膜の耐久性、耐食性などを相当詳細に調査しているが、結論的に使用可能であるものとして、つぎのものだけをあげている。これらはいずれもある程度実用化されているもので目新しいとはいひ難いが、データがそろっているという意味で価値がある。

### (1) 実用可能な着色法。

- i) 酢酸鉛とクロム酸カリによるクロム酸鉛の黄色。
- ii) 酢酸コバルトと重クロム酸カリによるコバルト酸化物の黄~褐色。
- iii) 硫酸銅と硫化アンモニウムによる硫化銅の緑色。
- iv) シュウ酸第二鉄アンモニウムによる鉄の酸化物の黃金色ないしオレンジ色。

### (2) 見込みのある着色処理法。

- i) クロム酸ビスマスと硫化アンモニウムによる硫化ビスマスの褐色
- ii) フェロシアン化カリと硫酸第二鉄によるブルーシアンブルーで重クロム酸により封孔したもの。

なお、今後の使用分野では、すでに実施例もあるが、合金による自然発色処理後、金属塩着色を行なって、より魅力的な色調を得るという利用法も発展するであろうし、若干の耐候性の劣化はすぐれた塗料による保護で改善する行き方が課題となるだろう。

## 7. 化学着色法

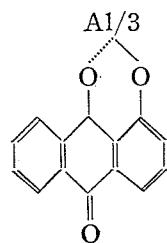
陽極酸化法またはその後処理による着色法に対し、化学着色法は特定用途にのみ利用されているようである。しかし設備的制約が少なく、処理コストが一般に低く、大量処理の可能性のあることから、利用方法によっては魅力的であり、国内でも二、三の化学着色処理液が市販体制にあるようになっているし、Sweden の Svenska Metallverken では MBV 処理による緑灰色の板を屋根板用などには量産されていた。MBV の発色が銅板に緑青を生じた色調であり、ヨーロッパでは好まれているとのことであった。しかし利用法の現状に関しては色彩が主体であるというよりも、むしろ化学皮膜皮膜の耐食性が目的であるよう、洗濯機の槽、湯沸器などにはかなりの実績がある。この化学着色法は古くから非常に多くの処理法があるが、大まかに分類するとつぎのようになる。

- (1) 薄い酸化皮膜を化学的に生成させたもの、またはこれらを染着色したもの。
- (2) アルミニウム表面上に着色した錯化合物を生成せしめたもの。
- (3) 他金属またはその酸化物で着色させるもの。

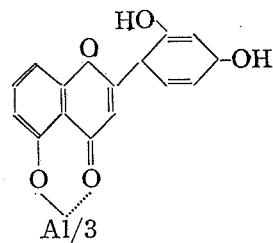
これらを総括する意味で比較的最近の文献例を表4に示す。

表4中、MBV 法はよく知られた方法で、生成された皮膜はアルミニウム酸化物（約75%）とクロム酸化物（約25%）からなり、皮膜色調は灰色調を基調に合金によりその濃淡が変わる。水ガラスによる封孔で耐食性は相当改良さ

れ、主に防食用処理に利用される。なお塩類または染料で染着色も可能である。しかし皮膜厚さとその耐磨耗性の低いことから、実用に際してはどうしてもクリヤー塗装による補強が必要で、このへんが化学着色の限界である。表中 No. 10~17 では、アルミニウムと反応し着色性の錯化合物を生成させるものでつぎの構造のものが考えられる。モリンの錯化合物の方がアリザリンのものより密着性がよいようである。



アリザリンとの錯化合物



モリンとの錯化合物

化学皮膜に関する問題点は、まず、皮膜自体の厚さ、耐磨耗性の低いことにあるが、なお生成に関しても再現性と均一な仕上りが課題で、後者は液組成とその管理、操業条件の複雑化防止が取りあげられねばならない。したがって今後の処理として、化学着色液のロール被覆法といった技術が可能なものが残ってゆくともいえる。他の化学着色法の代表的なものを表5にまとめておく。

表4 化学着色法

No	化学着色の処理条件	色	備考
(1)	15%硫酸陽極処理 20°C, 15分	灰 色	化学着色皮膜の性質として、JIS H8601に準じた落砂式摩耗試験をしているが、過マンガン酸法のものはもろく摩耗に弱く、モリブデン酸法のはややよかつたとしている。しかし全般にアルマイトに比較して大巾に低下し、クリヤ塗装などの補強を必要としている。
2	MBV; 炭酸ソーダ 5%, クロム酸ソーダ 1.5%, 90~100°C, 3~5分	灰カッ色	耐食性として、50°C 100%の高温湿度室中に9時間放置後、これを常温で1晩放置というサイクルで調べたりしたところ、陽極処理したのと MBV 処理後、あともう強度の無機塗処理を行なわなかったものとが温湿度試験で外観変化しなかった以外はいずれも変褪色または腐食を生じていたといふ。
3	MBV 処理後、過マンガン酸カリ 4g/l, 90~95°C, 15秒	光輝あるコーヒー色	露開気試験で陽極処理したものと MBV 处理後、あともう強度の無機塗処理を行なわなかったものとが温湿度試験で外観変化しなかった以外はいずれも変褪色または腐食を生じていたといふ。
4	〃	カッ色~暗カッ色	モリブデン酸法は47~76サイクル、すなわち4~6日間で腐食した。腐食の型式は陽極処理したものと MBV 処理のままで有機着色したものが孔食型、その他はいずれも全面から腐食した。このことから、化学着色の皮膜はそれ自体が塩酸露開気と反応し劣化するものとみられる。
5	〃	2.5分	
6	〃	10分	
7	過マンガン酸カリ 10g/l, 硝酸コバルト 25g/l, 硫酸 4ml, 80°C, 10分	黒 色	
8	〃 硝酸銅 25g/l, 硝酸 4ml, 80°C 1~10分	赤カッ色	
9	フェロシアン化カリ 5g/l, 塩化鉄 5g/l, 70~80°C, 5分	青 色	
10	〃 有機染料液, 80~90°C, 5~10分	各 色	
11	硫化カリ 15g/l, アリザリン 1g/l, 80~90°C	赤 色	
12	〃 重クロム酸カリ 0.5g/l, 80~90°C	赤 色	
13	〃 硫酸バナジウム 0.5g/l, 重クロム酸カリ 0.5g/l, 80~90°C 30分	コーヒー・カッ色	
14	硫化カリ 15g/l, モリン 1g/l, 80~90°C, 30分	ビロード状カッ色	
15	〃 2g/l, 硫酸バナジウム	黄 金 色	
16	硫化カリ 15g/l, アリザリン 1g/l, モリン 1g/l	黄カッ色	
17	〃 モリン 0.5g/l, 重クロム酸カリ 0.5g/l, 80~90°C, 30分	橙 色	
18	過マンガン酸カリ 20g/l, 硫酸マンガン 5g/l	中 間 色	
19	過マンガン酸カリ 5~10g/l, 硝酸銅 5~25g/l, 硫酸 2~3ml	カッ色~黒カッ色	
20	過マンガン酸カリ, 重クロム酸カリ 22g/l, 塩化第二鉄 10.5g/l, 硫酸 2~3ml	カッ色~赤カッ色	
(21)	モリブデン酸アンモニウム 10g/l, アンモニヤ水 10~20g/l, 亜鉛アノードで 1A/dm <sup>2</sup> で電解	カッ色	
(22)	〃 2V, 0.2~0.7A/dm <sup>2</sup> で電解	黒 粉 状	
23	モリブデン酸アンモニウム 10~20g/l, 塩化アンモニウム 5~15g/l, 100°C, 1~10分	深 黒 色	
24	モリブデン酸アンモニウム 10~20g/l, チオ硫酸ソーダまたは酢酸ソーダ 5~20g/l	黒カッ色	
25	モリブデン酸アンモニウム 3.3g/l, 硫酸亜鉛 8g/l, フッ化ソーダ 2g/l, 50~70°C	黒 色	
26	硫化カリ, 硫酸バナジウム 1g/l, 80~90°C, 30分	灰 色	
27	硫化カリ 25g/l, 硫酸バナジウム 2g/l	カッ色	
(28)	硫酸ニッケル 80g/l, 硫酸ソーダ 20g/l, チオシアント酸アンモニウム 15g/l, 硫酸亜鉛 20g/l, クエン酸 20g/l, 2V で陰極電解	黒	

表5 その他の化学着色法の例

処理法	浴組成	温度(°C)	時間(min)	色
E. W.	MBV浴にケイ酸ソーダを少量添加	沸点	8~10	MBVより 銀色
L. W.	MBV浴にリン酸水素一ナトリウム を少量添加	沸点	8~10	同上
Pylumin	炭酸ソーダ クロム酸ソーダ 塩基性炭酸クロム	5% 1.7% 0.5%	沸点	3~5 灰色
Pylumin (別法)	炭酸ソーダ クロム酸ソーダ 塩基性炭酸クロム	7.0% 2.3% 0.5%	70	3~5 灰色
Alrok	炭酸ソーダ 重クロム酸カリ	0.5~2.6% 0.1~1%	沸点	20 MBV類似
Jirotka	過マンガン酸カリ フッ酸、硫酸または酢酸 クロム酸ソーダ 重金属塩	5% 2% 5% 0.5%	70	— 重金属塩を含む酸化皮膜
Pacz	ケイフッ化ソーダ、ショウ酸ソーダ またはジルコフッ化ソーダ0.15%, 硝酸ソーダまたは硝酸アンモニウム0.3 %NiまたはCo 塩0.25%	70~100	20~60	硬い灰色の 酸化皮膜
V.A.W.	アンモニヤ水 過硫酸アンモニウム	214ml/l 10g/l	80	35 硬い灰色皮膜
Alodine または Alocrom	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> F <sup>-</sup> CrO <sub>3</sub>	20~100g/l 2.0~6.0g/l 6.0~20g/l	常温	5 F <sup>-</sup> /CrO <sub>3</sub> の比で着色 皮膜の色調 が異なる
Tulamin	硝酸カリ25g, 硫酸ニッケル10g, 堿化珪酸ソーダ5g, 10%モリブデン 酸ソーダ1cc, 水4l	60~70	—	時間により 各着色

## 8. 結 言

アルミニウムの着色技術の中、塗装によらない着色法について、その大要を述べた。最近では、アルミニウム着色の建材は、数年前と異なり、一般化する傾向がある。現在まだ一般銀色アルミニウム建材に比べ、価格が高いいため、一般住宅用サッシュに色ものが自由に選べるといった段階ではないけれど、すでに一部のメーカーでは住宅用サッシュにブロンズ色を加えるなど近い将来、一般用住宅サッシュにもある程度の色が選べるようになるだろう。そのためにはより価格の安いそして品質上のバラツキの少ない着色法の出現がまたれている。

## 文 献

- 1) J. M. Kape : Trans. Inst. Met. Finishing, 45 (1967), 34
- 2) 黒田孝一, 宇治邦彦 : 金属表面技術, 18 (1967), 169
- 3) 黒田孝一, 宇治邦彦 : 金属表面技術, 18 (1967), 481
- 4) Durand & Huguenin 社資料, アルミニウム染料の耐候性について
- 5) 日本特許公報 38-1715
- 6) J. M. Kape, E. C. Mills : Trans. Inst. Met. Finishing, 35 (1958), 353
- 7) A. V. Krusenstjern, M. Yuguchi : Aluminium, 42 (1966), 430

R 102

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPOPTS Vol 9 No. 2 April 1968

---

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

竹内勝治 田中英司

住友軽金属工業株式会社

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 1)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 1) 2014-T6 押出棒 (高力アルミニウム合金 1 種)

第 1 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
T 6	JIS H 4164	3.9~5.0	0.20~0.8	0.40~1.2	0.50~1.2	<1.0	<0.10	<0.15	<0.25	残
	試 材	4.70	0.43	0.88	0.79	0.38	0.01	0.07	0.01	残

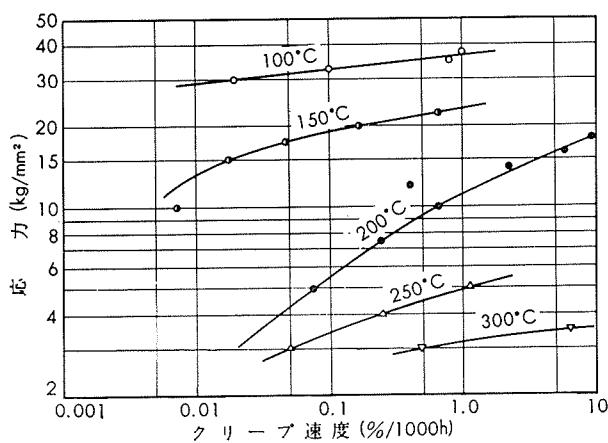
第 2 表 機 械 的 性 質

質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ	
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ロ ッ ク ウ ェ ル (Bスケール)
T 6	20	505°C×1h水冷後 170°C×12h空冷	(>38) 50.7	(>45) 55.5	(>8) 9	(-) 141	(-) 85

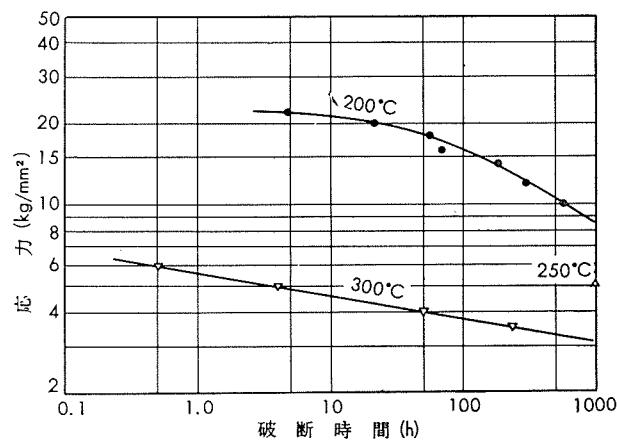
( ) 内は JIS H 4164 の規格値を示す。

第 3 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
100	29.0	32.5	36.5	—	—	—	—
150	13.2	19.1	23.2	—	—	—	—
200	—	5.5	11.3	—	21.4	16.0	8.5
250	—	3.4	4.9	—	—	—	5.0
300	—	—	3.2	5.6	4.6	3.8	3.1



第1図 2014-T6 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線



第2図 2014-T6 押出棒の応力-クリープ破断時間曲線

(昭和43年4月)



住友軽金属工業株式会社

竹内勝治  
研究部  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 2)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 2) 2018-T6 鍛造棒（耐熱アルミニウム合金1種）

第4表 化学成分

質別		化学成分(%)									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
T 6	JIS H 4131	3.5~4.5	0.45~0.9	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試材	4.35	0.78	2.11	0.55	0.32	0.02	0.01	0.01	0.06	残

第5表 機械的性質

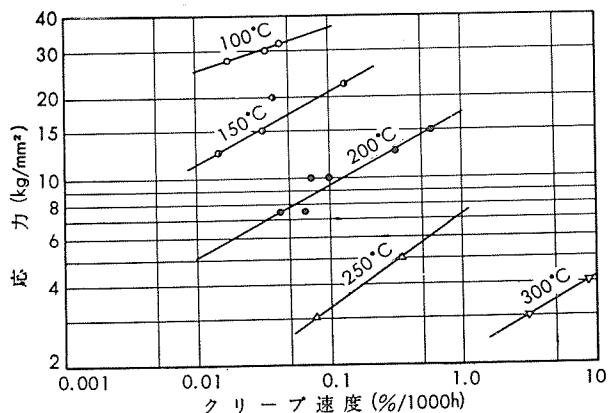
質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質			かたさ	
			耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)	ブリネル (10/500/30)	ロックウェル (Bスケール)
T 6	20	515°C×1h水冷後 180°C×10h空冷	(>28) 36.9	(>38) 45.2	(>10) 11	(>100) 124	(-) 76

( ) 内は JIS H 4131 の規格値を示す。

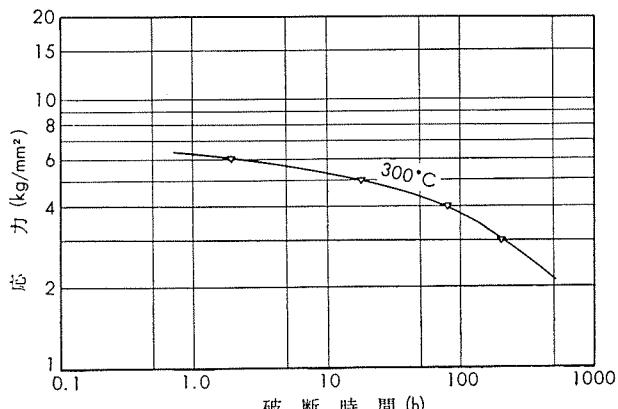
第6表 クリープおよびクリープ破断強度

温度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
100	25.0	(36.0)	—	—	—	—	—
150	11.3	21.0	—	—	—	—	—
200	(5.1)	9.3	17.2	—	—	—	—
250	—	3.3	(7.2)	—	—	—	—
300	—	—	(2.2)	6.2	5.3	3.8	(1.7)

( ) 内は参考値。



第3図 2018-T6 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第4図 2018-T6 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 3)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 3) 2218 鍛造棒（耐熱アルミニウム合金 2 種）

第 7 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
T 6	JIS H 4131	3.5~4.5	1.2~1.8	1.7~2.3	<0.9	<1.0	<0.2	<0.10	—	<0.25	残
T 7	試 材	4.01	1.42	2.10	0.80	0.31	0.01	痕 跡	0.01	0.03	残

第 8 表 機 械 的 性 質

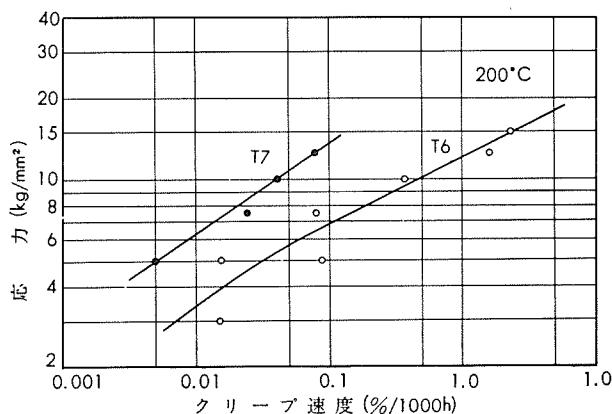
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ		
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ビ ッ カ ース (10kg)	ロ ッ ク ウ エ ル (Bスケール)
T 6	20	510°C×4h湯冷後 170°C×12h空冷	(>28) 29.5	(>38) 41.5	(>10) 17	(>100) 107	(—) 137	(—) 72
T 7	20	510°C×4h湯冷後 240°C×7h空冷	30.6	36.6	10	95	125	63

( ) 内は JIS H 4131 の規格値を示す。

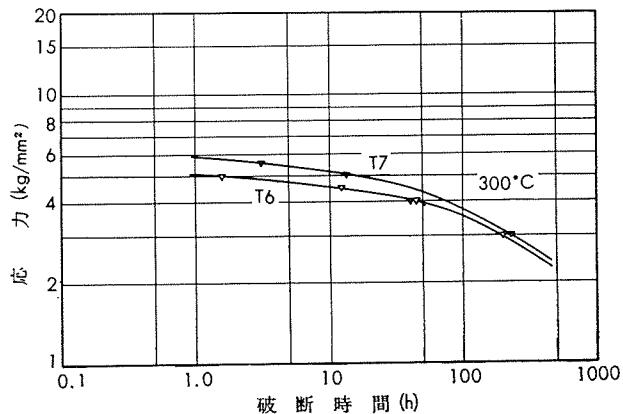
第 9 表 クリープおよびクリープ破断強度

質 別	温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
		0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
T 6	200	3.4	6.8	12.0	—	—	—	—
	300	—	—	—	5.1	4.5	3.5	(1.7)
T 7	200	6.3	13.5	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	5.9	5.1	3.7	(1.8)

( ) 内は参考値。



第 5 図 2218 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第 6 図 2218 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

(昭和43年4月)



**住友軽金属工業株式会社**

竹内 勝治  
研究部  
田中 英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 4)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 4) 2024-T4 押出棒（高力アルミニウム合金 4 種）

第 10 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
T 4	JIS H 4164	3.8~4.9	1.2~1.8	0.30~0.9	<0.50	<0.50	<0.10	—	<0.25	残
	試 材	4.57	1.40	0.67	0.14	0.24	0.01	0.01	0.04	残

第 11 表 機 械 的 性 質

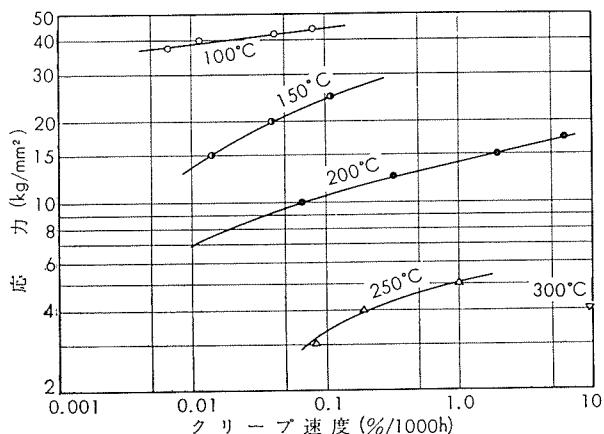
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ		
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ビ ッ カ ー ス (10kg)	ロ ッ ク ウ ェ ル (Bスケール)
T 4	20	495°C×1h 水冷	(>27) 40.8	(>44) 57.6	(>12) 14	(—) 106	(—) 145	(—) 77

( ) 内は JIS H 4164 の規格値を示す。

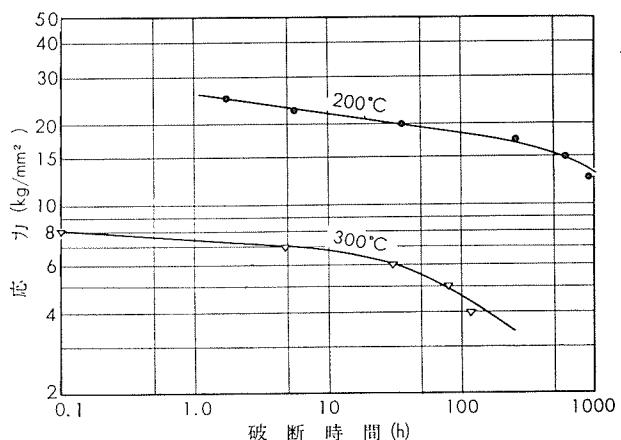
第 12 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
100	39.0	44.5	—	—	—	—	—
150	13.5	24.0	—	—	—	—	—
200	(7.0)	10.7	14.0	26.0	21.8	18.5	13.0
250	—	3.3	5.0	—	—	—	—
300	—	—	—	7.4	6.7	4.6	(2.0)

( ) 内は参考値。



第 7 図 2024-T4 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線



第 8 図 2024-T4 押出棒の応力-クリープ破断時間曲線

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 5)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 5) 4032-T6 鍛造棒 (耐熱アルミニウム合金 5 種)

第 13 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)									
		Si	Mg	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
T 6	JIS H 4131	11.0~13.5	0.8~1.3	0.5~1.3	0.5~1.3	<1.0	<0.20	<0.10	<0.05	<0.25	残
	試 材	12.53	1.21	1.03	0.87	0.61	0.05	痕跡	0.02	0.07	残

第 14 表 機 械 的 性 質

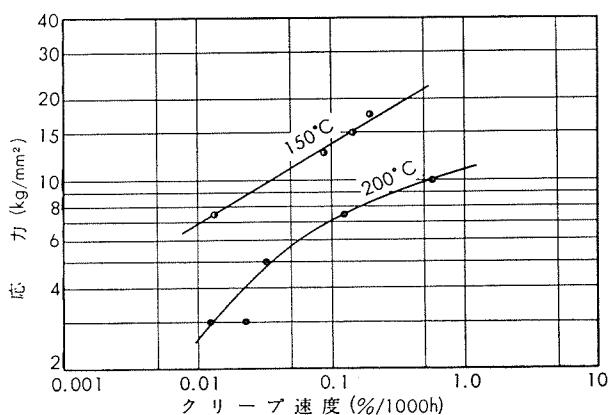
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ	
			耐 強 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ロ ッ ク ウ ェ ル (Bスケール)
T 6	20	510°C×1h湯冷(70°C)後 170°C×10h空冷	(>29) 31.6	(>36) 36.1	(>5) 7	(>115) 117	(--) 73

( ) 内は JIS H 4131 の規格値を示す。

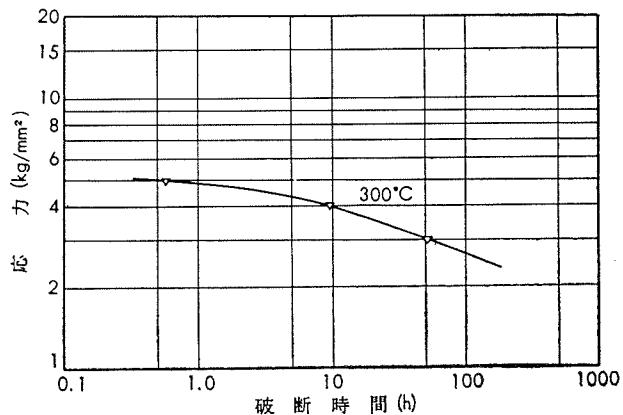
第 15 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
150	6.9	13.7	—	—	—	—	—
200	2.6	7.1	11.0	—	—	—	—
300	—	—	—	4.9	3.9	2.7	(1.7)

( ) 内は参考値。



第9図 4032-T6 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第10図 4032-T6 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

(昭和43年4月)



**住友軽金属工業株式会社**

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 6)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

6) 5052-O 押出棒 (耐食アルミニウム合金1種)

7) 5056-O 押出棒 (耐食アルミニウム合金2種)

第16表 化学成分

材 料		化 学 成 分 (%)								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
5052	JIS H 4163	2.2~2.8	<0.10	0.15~0.35	<0.10	<0.45	—	<0.10	残	
	試 材	2.48	0.01	0.24	0.01	0.09	0.25	0.02	0.02	残
5056	JIS H 4163	4.5~5.6	0.05~0.20	0.05~0.20	<0.10	<0.30	<0.40	—	<0.10	残
	試 材	4.88	0.10	0.11	0.03	0.09	0.19	—	0.01	残

第17表 機械的性質

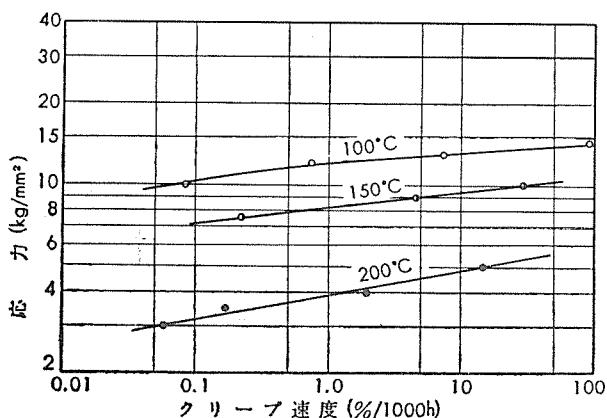
材 質	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			かたさ		
			耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ビッカース (5kg)	ロックウェル (Fスケール)
5052-O	20	380°C×2h空冷	(—) 9.6	(18~23) 20.3	(>20) 30	(—) 46.8	(—) 58.3	(—) 46.1
5056-O	20	380°C×2h空冷	(—) 12.1	(25~33) 28.7	(>16) 35	(—) 65	(—) 74.2	(—) 68.5

( ) 内は JIS H 4163 の規格値を示す。

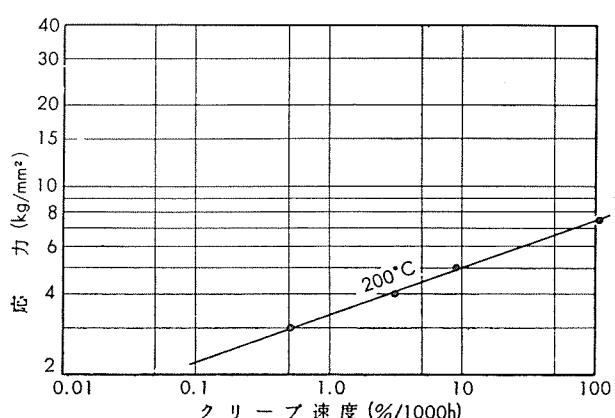
第18表 クリープ強度

材 質	温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
		0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	10%/1000h
5052-O	100	(8.4)	10.2	11.9	13.1
	150	(6.0)	7.1	8.2	9.4
	200	(2.5)	3.1	3.9	4.8
5056-O	200	(1.6)	(2.2)	3.4	5.0

( ) 内は参考値。



第11図 5052-O 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線



第12図 5056-O 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線

(昭和43年4月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.7)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 8) 5083 (耐食アルミニウム合金 7種)

第 19 表 化 学 成 分

質 別	化 学 成 分 (%)								
	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Ti	Zn	Al
軟 質	4.05	0.66	0.22	0.02	0.09	0.20	0.01	0.01	残
圧延のまま	JIS H 4104	3.8~4.8	0.30~1.0	<0.50	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.10
	試 材	4.55	0.62	0.21	0.09	0.07	0.19	0.01	0.02
									残

第 20 表 機 械 的 性 質

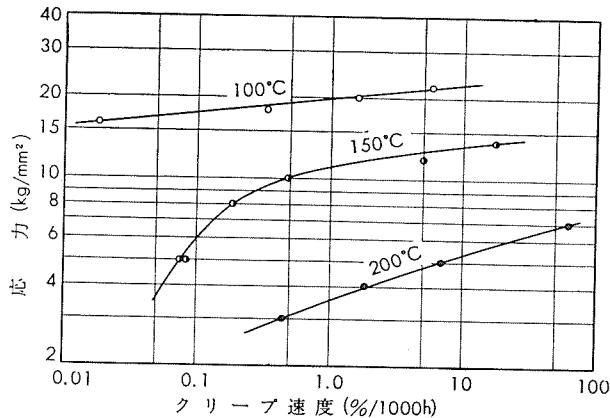
質 別	寸 法	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ		
			耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ビッカース (5kg)	ロックウェル (Fスケール)
軟 質	20mmφ	押出後360°C空冷	19.4	35.9	17	72	83.8	75.3
圧延のまま	25mm	熱間圧延のまま	(>17) 17.4	(>29) 33.0	(>10) 21	(-) 78	(-) —	(-) 77.6

( ) 内は JIS H 4104 の規格値を示す。

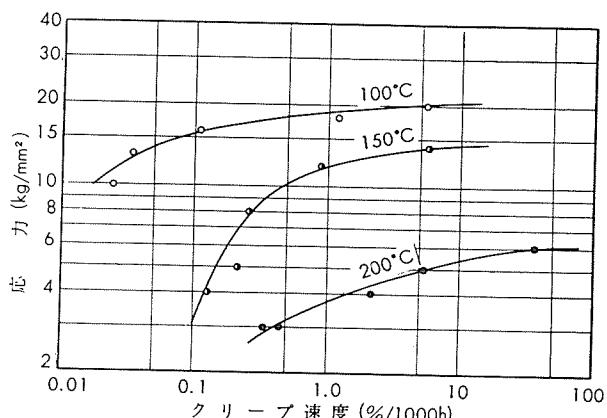
第 21 表 ク リ ー プ 強 度

質 別	温 度 (°C)	ク リ ー プ 強 度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
		0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	10%/1000h
軟 質	100	15.2	17.5	19.8	21.8
	150	—	6.0	11.0	13.3
	200	—	(2.3)	3.6	5.4
圧延のまま	100	(8.0)	15.5	18.8	20.7
	150	—	3.2	12.0	14.2
	200	—	(1.8)	3.4	5.4

( ) 内は参考値。



第13図 5083-O 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線



第14図 5083-R 热間圧延板の応力-最小クリープ速度曲線

(昭和43年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2. 8)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 9) 6101-T6 押出棒（アルミニウム合金導体 2 種）

第 22 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)							
		Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Mn	Ti	Zn
T 6	JIS H 4195	0.35~0.8	0.30~0.7	<0.10	<0.03	<0.50	<0.03	—	<0.10
	試 材	0.60	0.39	0.01	<0.01	0.36	<0.01	<0.01	0.01

第 23 表 機 械 的 性 質

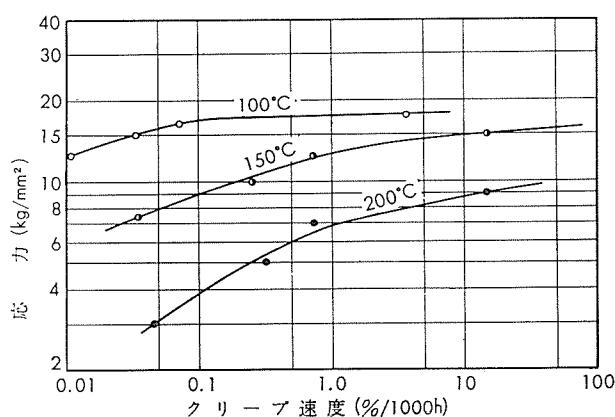
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 张 性 質			か た さ		
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ピッカース (5kg)	ロックウェル (Fスケール)
T 6	25	495°C×2h水冷48h後 200°C×6h空冷	(>17) 21.8	(>20) 24.0	(>12) 19	(-) 76	(-) 85	(-) 75

( ) 内は JIS H 4195 の規格値を示す。

第 24 表 ク リ ー プ 強 度

温 度 (°C)	ク リ ー プ 強 度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	10%/1000h
100	12.4	17.0	17.5	(17.6)
150	(6.0)	9.0	12.7	14.9
200	(1.8)	3.9	6.8	8.8

( ) 内は参考値。



第15図 6101-T6 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線

(昭和43年4月)



住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET

(9-2. 9)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 10) 7075-T6 押出棒 (高力アルミニウム合金 6 種)

第 25 表 化 学 成 分

質 別		化 学 成 分 (%)								
		Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Mn	Ti	Al
T 6	JIS H 4164	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.18~0.40	<0.50	<0.7	<0.30	<0.20	残
	試 材	5.76	2.47	1.74	0.24	0.14	0.20	0.03	0.01	残

第 26 表 機 械 的 性 質

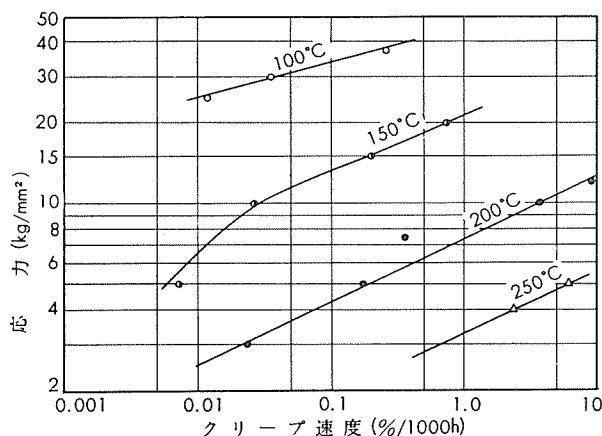
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ		
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ピッカース (10kg)	ロックウェル (Bスケール)
T 6	20	480°C×1h水冷後 120°C×24空冷	(>47) 61.8	(>54) 67.0	(>6) 9	(-) 143	(-) 189	(-) 91

( ) 内は JIS H 4164 の規格値を示す。

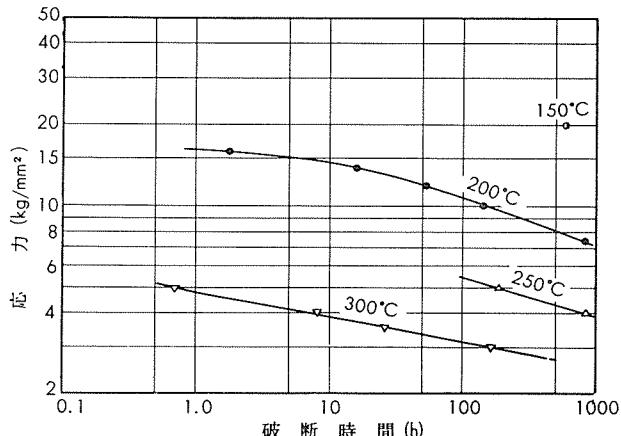
第 27 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
100	25.0	33.9	—	—	—	—	—
150	(6.6)	13.1	21.2	—	—	—	(18.0)
200	2.5	4.3	7.4	16.2	14.7	10.7	7.2
250	—	—	3.3	—	—	5.4	3.9
300	—	—	—	4.8	3.9	3.1	(2.5)

( ) 内は参考値。



第16図 7075-T6 押出棒の応力-最小クリープ速度曲線



第17図 7075-T6 押出棒の応力-クリープ破断時間曲線

(昭和43年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.10)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 11) コビタリウム鍛造棒（耐熱アルミニウム合金4種）

第28表 化学成分

質別		化 学 成 分 (%)								
		Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Al
T 6	JIS H 4131	3.0~4.0	1.2~2.0	0.2~0.5	0.6~1.0	<0.8	<0.25	<0.2	<0.10	残
	試 材	3.70	1.54	0.34	0.74	0.53	0.01	0.01	0.05	残

第29表 機械的性質

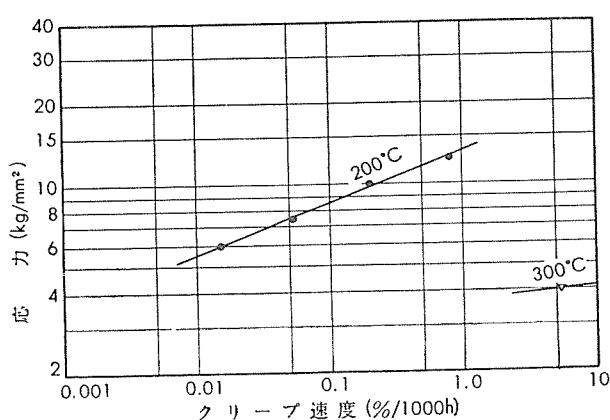
質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質			かたさ		
			耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ビッカース (10kg)	ロックウェル (Bスケール)
T 6	20	500°C×2h湯冷 (80°C)後 170°C×10h空冷	(>28) 30.3	(>38) 43.7	(>10) 22	(>100) 113	(-) 138	(-) 73

( ) 内は JIS H 4131 の規格値を示す。

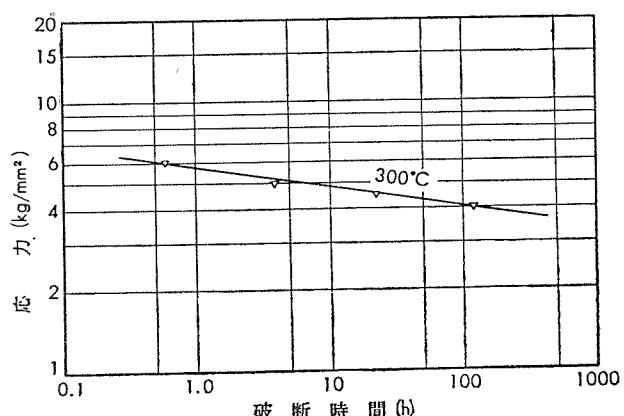
第30表 クリープおよびクリープ破断強度

温度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	5.5	8.5	13.2	—	—	—	—
300	—	—	(3.6)	5.7	4.8	4.1	(3.4)

( ) 内は参考値。



第18図 コビタリウム鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第19図 コビタリウム鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.11)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 12) Hiduminium RR55 鍛造棒

第 31 表 化 学 成 分

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

第 32 表 機 械 的 性 質

質 別	寸 法 (mmφ)	熱 処 理	引 張 性 質			かたさ	
			耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ロックウェル (Bスケール)
T 6	20	530°C×4h湯冷後 180°C×10h空冷	(一) 34.0	(>39.4) 44.7	(>8) 15	(一) 127	(一) 79

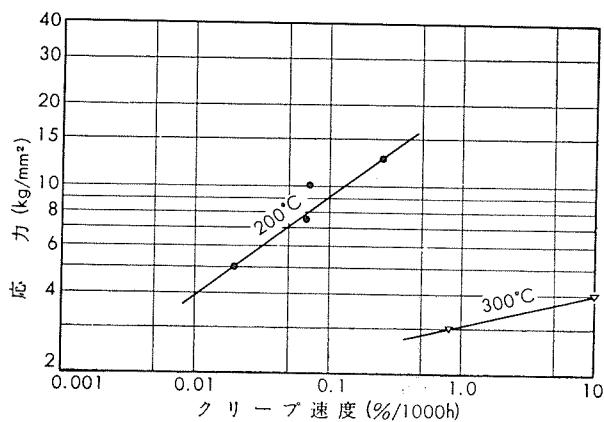
1) ( ) 内は B.S. 1472, HF12-WP の規格値を示す。

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

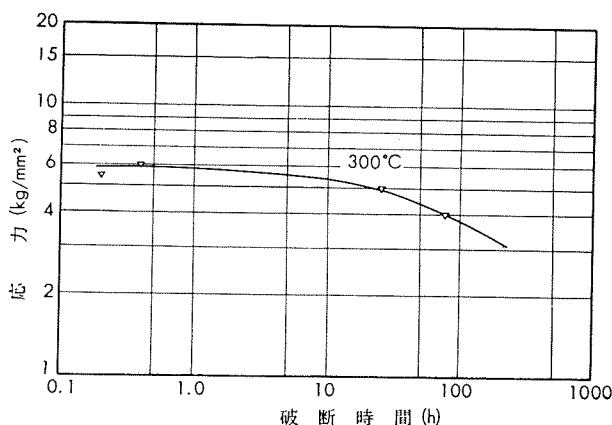
第 33 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	3.9	9.0	—	—	—	—	—
300	—	(2.3)	3.1	5.8	5.4	3.8	(2.0)

( ) 内は参考値。



第20図 Hiduminium RR55 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第21図 Hiduminium RR55 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線



# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.12)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 13) Hiduminium RR56 鍛造棒

第 34 表 化 学 成 分

材 料		化 学 成 分 (%)								
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium	D.T.D. 130A	1.8~2.5	0.65~1.2	0.6~1.4	0.55~1.25	0.6~1.2	<0.2	0.05~0.15	<0.2	残
RR56	試 材	2.07	0.84	1.00	0.64	0.90	0.02	0.12	0.04	残

第 35 表 機 械 的 性 質

質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ	
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ロ ッ ク ウ ェ ル (Bスケール)
T 6	20	530°C×5h湯冷後 175°C×15h空冷	(一) 36.1	(>42.5) 44.9	(>10) 14	(一) 119	(一) 77

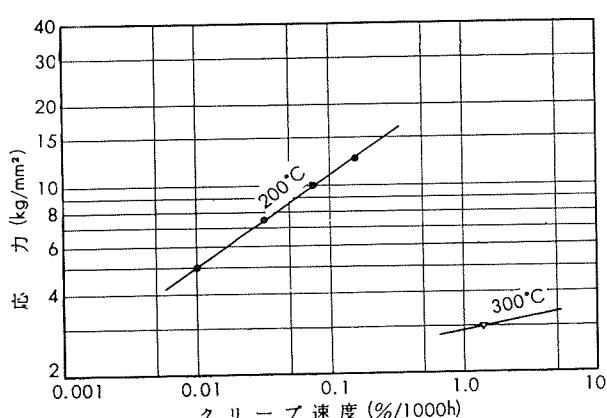
1) ( ) 内は D.T.D. 130A-WP の規格値を示す。

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

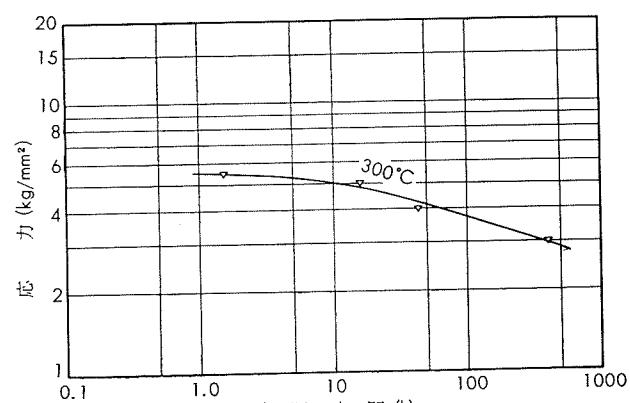
第 36 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	5.0	11.0	—	—	—	—	—
300	—	—	(2.8)	5.6	5.0	3.7	(2.5)

( ) 内は参考値。



第22図 Hiduminium RR56 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第23図 Hiduminium RR56 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.13)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 14) Hiduminium RR57 鍛造棒

第 37 表 化 学 成 分

材 料	化 学 成 分 (%)								
	Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Al
Hiduminium RR57	6.30	0.01	<0.01	0.17	0.57	0.27	0.14	0.05	残

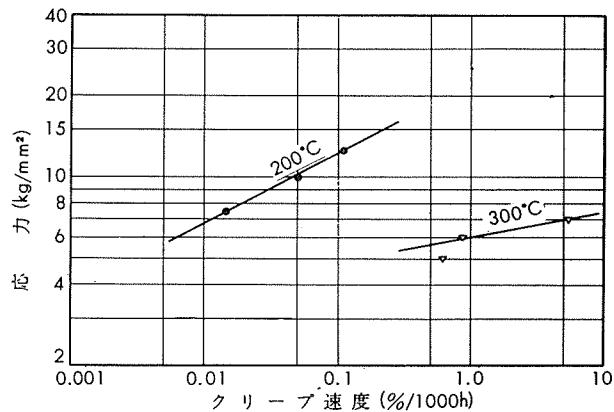
第 38 表 機 械 的 性 質

質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ	
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 (% ) び	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ロ ッ ク ウ エ ル (Bスケール)
T 6	20	535°C×15h湯冷後 215°C×15h空冷	25.4	39.1	11	104	61

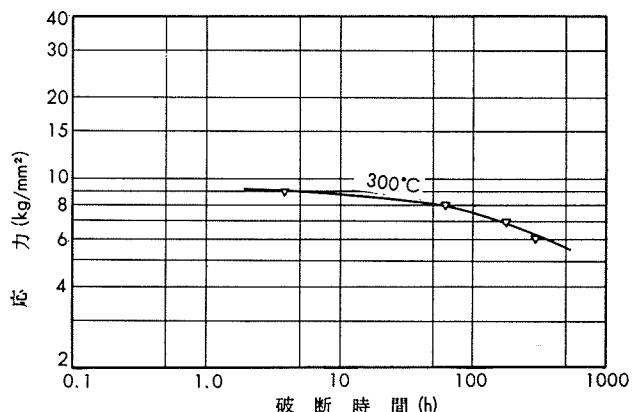
第 39 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	6.7	12.2	—	—	—	—	—
300	—	(4.5)	6.0	(9.1)	8.8	7.6	(4.8)

( ) 内は参考値。



第24図 Hiduminium RR57 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第25図 Hiduminium RR57 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

(昭和43年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部 竹内勝治  
田中英司

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.14)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 15) Hiduminium RR58 鍛造棒

第 40 表 化 学 成 分

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

第 41 表 機 械 的 性 質

質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 张 性 質			か た さ	
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ロックウェル (Bスケール)
T 6	20	530°C×24h 湯冷後 200°C×20h 空冷	(一) 37.4	(>44.1) 44.4	(>6) 9	(一) —	(一) 71

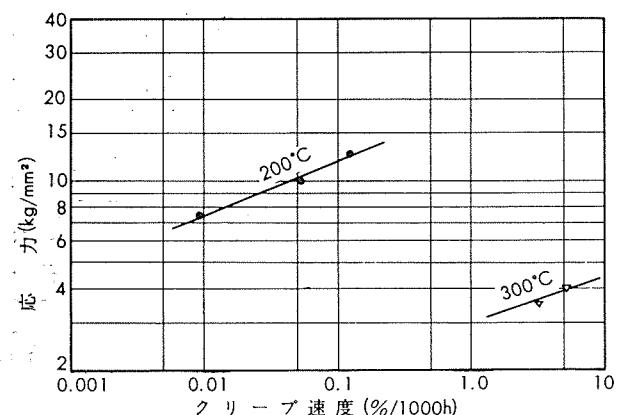
1) ( ) 内は D.T.D. 731A-WP の規格値を示す。

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

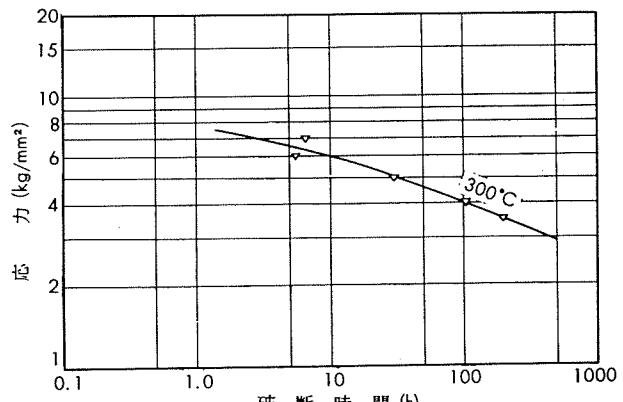
第 42 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	7.4	11.8	—	—	—	—	—
300	—	—	(3.0)	(7.7)	6.0	4.1	(2.5)

( ) 内は参考値。



第26図 Hiduminium RR58 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第27図 Hiduminium RR58 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線

# TECHNICAL DATA SHEET (9-2.15)

## アルミニウム合金展伸材のクリープ強度

### 16) Hiduminium RR59 鍛造棒 (耐熱アルミニウム合金3種)

第 43 表 化 学 成 分

材 料		化 学 成 分 (%)									
		Cu	Mg	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Zn	Al
Hiduminium	JIS H 4131	1.5~2.5	1.2~1.8	0.6~1.4	0.5~1.3	0.6~1.5	<0.2	—	<0.2	<0.2	残
RR59	試 材	2.28	1.62	1.20	0.69	0.98	0.02	<0.01	0.10	0.04	残

第 44 表 機 械 的 性 質

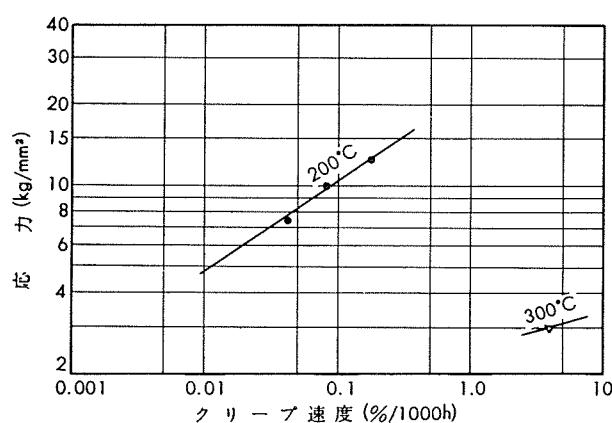
質 別	寸 法 (mmφ)	熱 处 理	引 張 性 質			か た さ	
			耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	ブ リ ネ ル (10/500/30)	ロ ッ ク ヴ ェ ル (Bスケール)
T 6	20	525°C×4h湯冷後 165°C×15h空冷	(>30) 30.8	(>38) 43.8	(>6) 19	(>110) 119	— 71

( ) 内は JIS H 4131 の規格値を示す。

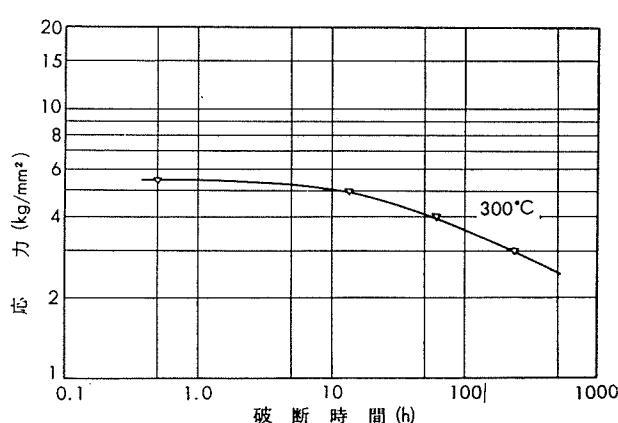
第 45 表 クリープおよびクリープ破断強度

温 度 (°C)	クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			クリープ破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	0.01%/1000h	0.1%/1000h	1.0%/1000h	1.0h	10h	100h	1000h
200	(4.8)	10.3	—	—	—	—	—
300	—	—	(2.5)	5.5	5.1	3.6	(2.1)

( ) 内は考査値。



第28図 Hiduminium RR59 鍛造棒の応力-最小クリープ速度曲線



第29図 Hiduminium RR59 鍛造棒の応力-クリープ破断時間曲線