

P
191

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

Al-Zn-Mg 系合金厚板の機械的性質と応力腐食割れ

馬 場 義 雄 高 島 章

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

Al-Zn-Mg 系合金厚板の機械的性質と応力腐食割れ*

馬 場 義 雄** 高 島 章***

Mechanical Properties and Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg Alloy Plates

by Yoshio Baba and Akira Takashima

Studies were made on the effects of alloy compositions, heat-treatments and grain morphology on the directionality of mechanical properties and resistance to stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloy plates.

The results obtained were as follows:

- 1) In the alloy plates containing Zr, Cr and Mn, the directionality of Charpy impact energy and resistance to stress corrosion cracking was distinctly observed, where the short transverse direction had the smallest values. It was not very much observed in tensile properties.
- 2) Slow quenching accompanied by the wide precipitate-free zone also improved the resistance to stress corrosion cracking as well as over aging treatment (T7), whose effect was extremely dominant. Consequently, the slow quenching followed by the over aging treatment was the most effective in improving the resistance in the short transverse direction.
- 3) Charpy impact energy in the short transverse direction was little increased by the slow quenching or the over aging treatment. However, in only quench-sensitive alloys containing Cr and Cu, the energy increased exceptionally by the slow quenching.
- 4) The role of grain morphology was found to be of very importance in controlling the directionality of resistance to stress corrosion cracking. A high degree of rolling reduction i.e., preferred orientation was found to increase the resistance of specimens with the same grain morphology, although it was of secondary importance when compared with the effect of grain morphology.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 三元系合金が Al-Mg 二元系合金よりも強度のすぐれた溶接構造材として最近その用途を増大しつつあるが、厚板あるいは肉厚の押出形材、鍛造材では諸性能に著しい方向依存性があらわれるため問題となっている。とくに肉厚方向 (Short Transverse) の耐応力腐食割れ性が劣っていることに関しては、シャー切断やパンチング加工部分での残留応力あるいは使用中の負荷応力のもとで、最悪の場合には破壊事故にも直結しているだけに、これまでその原因あるいは防止対策について数多くの研究がなされてきた。^{1~7)} なかでも、Alcoa 社によって開発された T73-過時効熱処理¹⁾ が肉厚方向の耐応力腐食割れを改良する唯一の効果的な方法であると考えられているが、現在では決して満足のいくものではない。最近、肉厚方向の応力腐食割れ感受性が強い理由として、結晶粒の形状的なもののかにその優先方位が助長しているとの報告⁵⁾ もなさ

れているが、後者については必ずしもそうとは言いきれないようである。⁷⁾

本研究は、実用的な Al-Zn-Mg 三元系合金について、その合金組成、熱処理あるいは鍛練加工度と機械的性質あるいは応力腐食割れ性などの方向性との関係を詳細に検討するため行なったものである。

2. 実験試料および方法

2・1 試 料

Table 1 に本実験に用いた試料の合金組成を示す。このような組成を有する 340mm 厚の板用鋳塊を、460°C×8h 均質化処理後熱間および冷間圧延加工により、厚さ 4 mm から 140mm の範囲に調節した。このときの熱間圧延温度は、400~420°C である。

2・2 試験方法

機械的性質は、本文中特にことわりない限り、主として 50mm 厚板を用いておこなったが、その場合の試験片採取方法ならびに試験片の形状を Fig. 1 に示した。Fig. 1において、A は主として 3.1 項の方向特性の試験に、B は 3.2

* 軽金属学会第34回、第36回大会に一部発表

** 研究部 工学博士

*** 研究部

Table 1 Chemical compositions of materials used in this investigation.

No.	Chemical compositions (wt %)										
	Zn	Mg	Mn	Zr	Cu	Fe	Si	Ti	Cr	Ag	Al
1	4.5	1.6	0.40	—	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	<0.01	—	bal.
2	4.0	1.7	0.30	0.20	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	<0.01	—	bal.
3	4.0	2.3	0.30	0.20	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	<0.01	—	bal.
4	5.1	2.1	<0.1	0.15	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	<0.01	0.15	bal.
5	4.1	2.3	0.25	0.10	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	0.10	—	bal.
6	3.8	2.7	0.25	—	<0.1	<0.2	<0.1	<0.03	0.20	—	bal.
7	3.4	2.6	0.25	—	0.7	<0.2	<0.1	<0.03	0.20	—	bal.
8	3.8	2.8	<0.1	0.15	0.5	<0.2	<0.1	<0.03	0.20	—	bal.

項の熱処理効果および3.3項の合金組成の影響調査に用いた。

応力腐食割れ試験は次の三つの方法により実施した。

a) 定歪法により板曲げして応力をあたえ、1l中に CrO_3 36g, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30g, NaCl 3g を含む90°Cの水溶液中に30分間浸漬し、割れの有無を調査。

b) Photo. 1 に示す交互浸漬型応力腐食試験機（負荷装置部以外は自社製）を用い、定荷重法により、3.5% 食塩水中に10分間浸漬後50分間空気中で自然乾燥することを1サイクルとする交互浸漬型の応力腐食割れ試験を行ない、破断するまでの時間を測定。

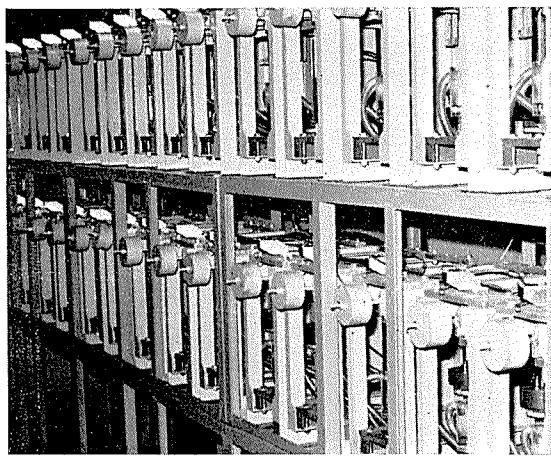
c) 下刃と上刃のクリアランスが0.5mm、刃先角度が90°、上刃の傾斜角5°のシャーを用いて試験片を剪断し、その剪断面を、a)と同じ溶液中に同じ条件で浸漬し、剪断加工面に割れが発生するかどうかを調査。

2・3 热処理方法

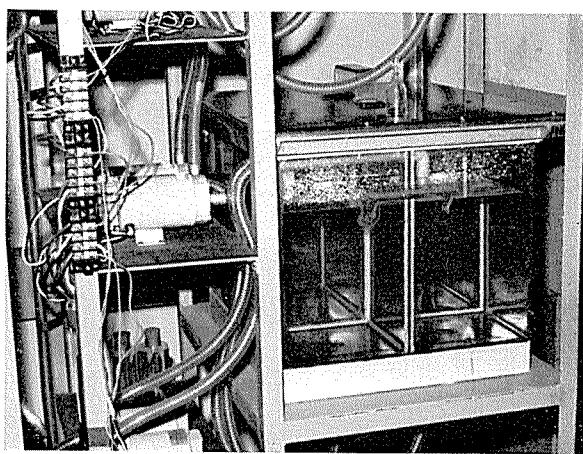
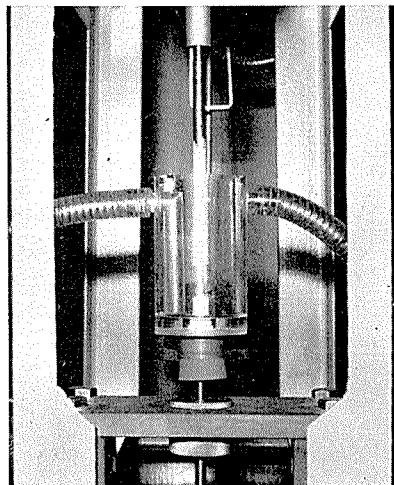
热処理方法は、本文中特にことわりなき共通した条件に限り、Table 2 に示す。溶体化処理後の冷却速度は、460°Cから150°Cに至るまでの範囲では、空冷(A.C.)材でおおよそ55°C/min、炉冷(F.C.)材でおおよそ15°C/minである。

3. 実験結果および考察

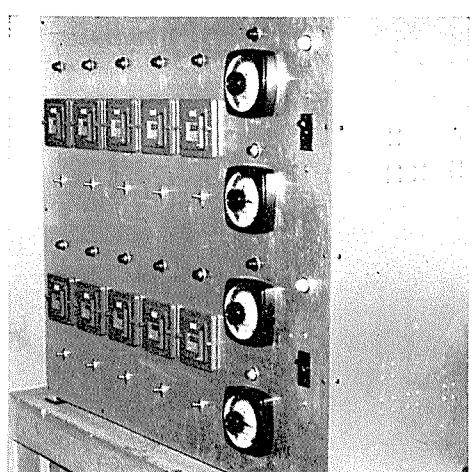
3・1 方向特性



Stressing device and jig



Circulating system



Control box ..

Photo. 1 Testing machine of stress corrosion cracking test. (Alternate immersion)

合金 No. 1 を用いて、応力腐食割れの方向依存性を調べた。試料採取方向は、Fig. 1-A に示すように 6 方向とし、すべて T 6 処理材で常温引張試験、ならびにそのとき得られた 0.2% 耐力の 90% に相当する引張応力(約 30 kg/mm²)

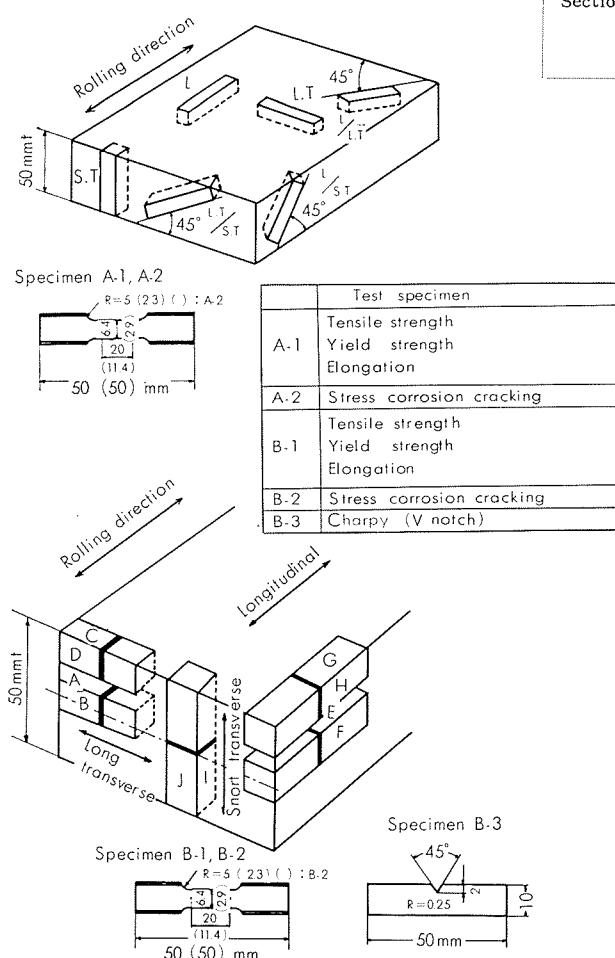


Fig. 1 Location of test specimens in thick plate.

を 3.5% 食塩水中でかけた場合に、破断に至るまでの時間を求めた。その結果を Table 3 および Fig. 2 に示す。これによると、一般的引張試験においては、長手方向 (Longitudinal), 直角方向 (Long transverse), 肉厚方向 (Short transverse) の間に、耐力、引張強さ、伸びにはほとんど差が認められないにもかかわらず、3.5% 食塩水の腐食環境下では、方向性が強調され、直角方向は長手方向の約 1/2 以下、肉厚方向では約 1/10 以下になり、肉厚方向の耐応力腐食割れ性がいかに劣っているかが明らかにされた。なお L.T/S.T, L/S.T は肉厚方向の軸に対して 45° の傾斜を持つ試料であるが、これらの耐応力腐食割れ性は肉厚方向と同じ位の、きわめて小さい抵抗性を有するだけであり、また L/L.T は長手方向ならびに直角方向と互いに 45° の角度をなす試料であるが、その耐応力腐食割れ性が、むしろ直角方向と同じ位の抵抗性しか持っていないということは、溶接構造体を設計する場合に、引張応力の負荷方向を充分考えねばならないことを示唆している。Photo. 2 に示し

Table 2 Heat treatments of specimens.

Experiments	Solution heat treatments	Precipitation treatments		Condition after aging
		Natural aging (at 30°C)	Artificial aging	
Section 3.1	465°C × 3h W.Q	3day	120°C × 24h A.C	T 6
Section 3.2	465°C × 3h W.Q* ¹	60day	—	T4(W60)
Section 3.3	A.C* ²	3day	120°C × 48h A.C	T 6
Section 3.4	F.C* ³	3day	120°C × 12h → 180°C × 3h	T7-1
		3day	120°C × 12h → 180°C × 8h	T7-2

*1 Water quenching (at 20°C)

*2 Air cooling (cooling rate 55°C/min)

*3 Furnace cooling (cooling rate 15°C/min)

Table 3 Resistance to stress corrosion cracking of alloy No.1 plate as influenced by direction of stressing.

Condition	Direction	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_u (kg/mm ²)	δ (%)	Time to failure (h)
T 6	L	33.2	39.9	20	540, 440
	L.T	33.4	39.6	19	207, 195
	L/L.T	—	38.3	22	238, 138
	S.T	—	38.7	18	12, 30
	L.T/S.T	—	38.8	19	24, 30
	L/S.T	—	38.8	21	24, 67

*1 Fig. 1 cf.

*2 stress 30 kg/mm²

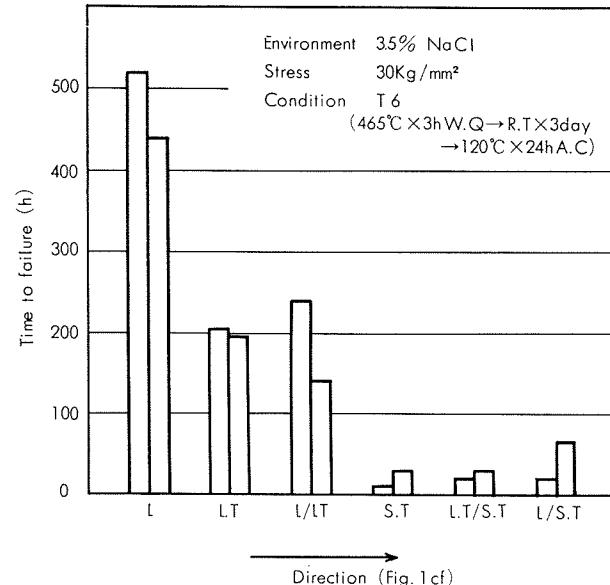


Fig. 2 Resistance to stress corrosion cracking of Alloy No.1 plate as influenced by direction of stressing.

たのは、圧延方向に直角な断面と平行な断面の応力腐食割れ試験後の顕微鏡組織である。結晶粒の伸長度は、直角断面が約 3 であるのに対し、平行断面では約 10 で、応力腐食割れ性に対する方向依存性は結晶粒の形状により、もつとも大きな影響を受けるようである。

3・2 热処理効果

Al-Zn-Mg 系合金に限らず、一般にアルミニウム合金の応力腐食割れは、電気化学的反応と機械的プロセスの両方をともなうものとして説明されている。Al-Zn-Mg 系合金

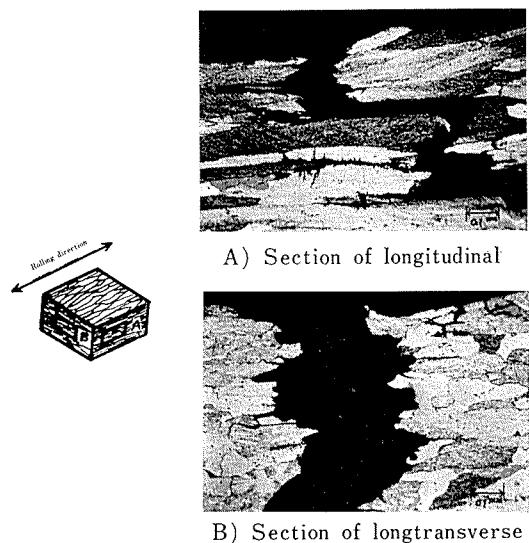


Photo. 2 Photomicrographs (Keller's etch) of longitudinal and long transverse section taken at the middle of 50 mm thick plate of alloy No. 1 (after S.C.C.).

の場合は、第二相として析出する $MgZn_2$ が結晶粒界にたまる傾向があり、この相はマトリックスよりも陽極であるため、応力腐食環境下において局部溶解が起き、そこに割れ目ができる結果、負荷状態で応力集中が生じ、機械的な割れが発生する。このような割れの発生によって新しい金属面が露出して一層電気化学的反応が導びかれ、更に深い割れへと進行していく、遂には負荷応力に対する断面積の絶対値が不足することにより破断に至るとされているのが一般的な説となっている。

かかる破壊事故を予防するためには、電気化学的反応を起こさないような状態、応力集中を緩和するような場をあたえてやればよいわけであり、したがって、特殊な熱処理条件が有効である。たとえば、Al-Zn-Mg-Cu 系の中で代表的合金である 7075 は、溶体化処理後に行なう人工時効処理を若干過時効処理を施すことによって、静的強度が通常の T6 処理に比較して 10~15% 低下することはまぬがれないが、耐応力腐食割れ性は著しく改良されるということが知られている。¹⁾ これは過時効処理によって、マトリックスの析出物を T6 状態より大ならしめ、粒界に優先析出している $MgZn_2$ の大きさにできるだけ近づけ、前述のごとき電気化学的反応を抑制しようという考え方、ならびに過時効処理によって割れの核となる転位を消滅せしめる効果があるという考え方²⁾ に他ならない。応力集中を緩和させる手段としては Precipitate-Free Zone (PFZ) の巾ができるだけ広くしてやれば有効であることが知られている。^{3,4)} すなわち、溶体化処理後の冷却速度をできるだけ遅くすることにより可能である。Al-Zn-Mg 系合金は、Al-Zn-Mg-Cu 系合金に比較して焼入感受性が低いので好都合である。

以上、耐応力腐食割れ性を改良する方法の一つとして、

熱処理をとりあげ、その条件を種々変えた合金 No. 2 について、耐応力腐食割れ性の改良試験を行なった。

Fig. 3 は応力腐食試験結果である。いずれも肉厚 50mm の板厚方向 (S.T.) から Fig. 1-B に示した形状の試験片を削りだし、3.5% 食塩水交互浸漬の腐食環境下で引張応力を加え破断するまでの時間を求めた。この結果によると、溶体化処理後の冷却速度が遅いものほど、かつ析出処理が過時効であるほど耐応力腐食割れ性がすぐれている。すなわち、本実験範囲では、炉冷材の T7-2 処理が最大の抵抗性を示した。Photo. 3 は、応力腐食試験後の試験片表面

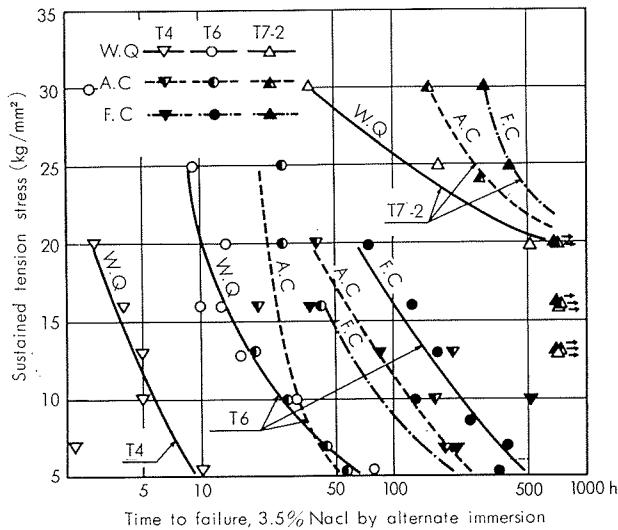


Fig. 3 Resistance to stress corrosion cracking of alloy No.2 thick plate in short transverse direction.

の腐食状況であるが、T7-2 材が孔食タイプであるのに対し、T4, T6 材は粒間腐食タイプであることが認められた。Photo. 4 は合金 No. 2 の薄膜透過電顕写真であるが、T6 処理材ではマトリックスに転位が存在し、かつ析出物も小さいのに対して T7 処理材では転位は消滅し、析出物も大きく成長しているのが認められた。この現象は Al-Zn-Mg-Cu 系合金の代表である 7075 と同じである。Photo. 5 に示したのは合金 No. 2 の溶体化処理後の冷却速度を変えた場合の PFZ の巾の変化を示すもので、同じ T7 処理材でも、水冷材ではその巾が約 0.1μ であるのに対し、炉冷材では約 0.2μ に広くなっているのが認められた。

以上の実験結果より、Al-Zn-Mg 系合金でも、Al-Zn-Mg-Cu 系合金と同様、過時効処理により、中間相が大きくなり、結晶粒界に優先析出せる平衡相 $MgZn_2$ の大きさに近づく傾向があるが、これは耐応力腐食割れ性を改良するのに大きな効果のあることが認められた。溶体化処理後の冷却速度を異にした場合、速度の遅いものほど PFZ の巾が大きくなり、同時に肉厚方向の耐応力腐食割れ性も改良されるが、過時効処理ほどの効果は認めがたいようである。しかしシヤー切断後、シヤー切断面に残留せる引張応力によって応力腐食割れを起こすいわゆるシヤー割れ現象は、合金 No. 6, 7 を用いて Fig. 4 に示すような冷却条件で

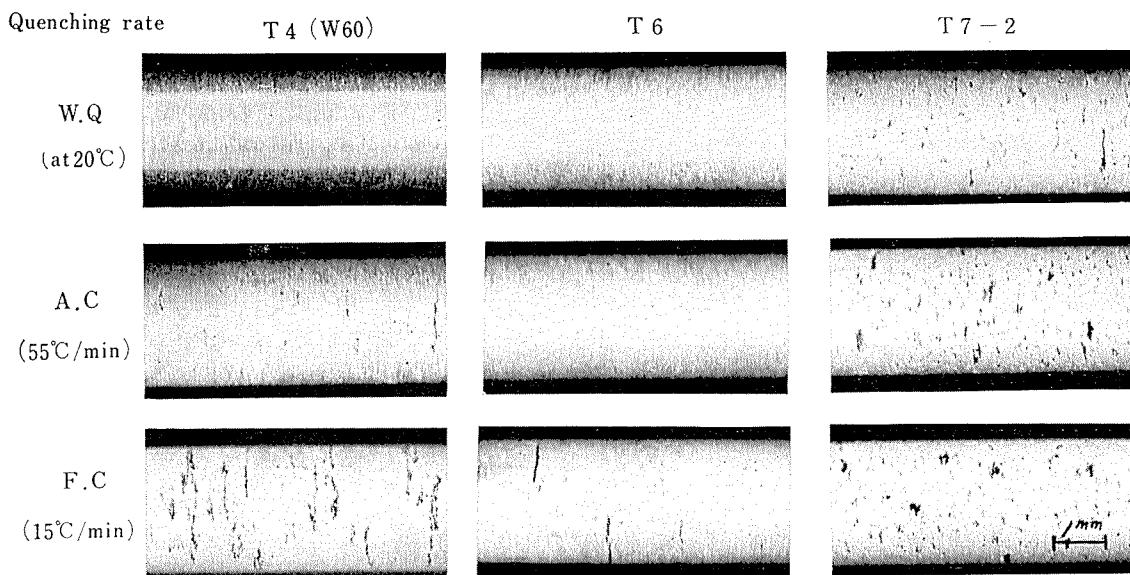


Photo. 3 Examples of typical failures showing the stressed surface of the test specimens.

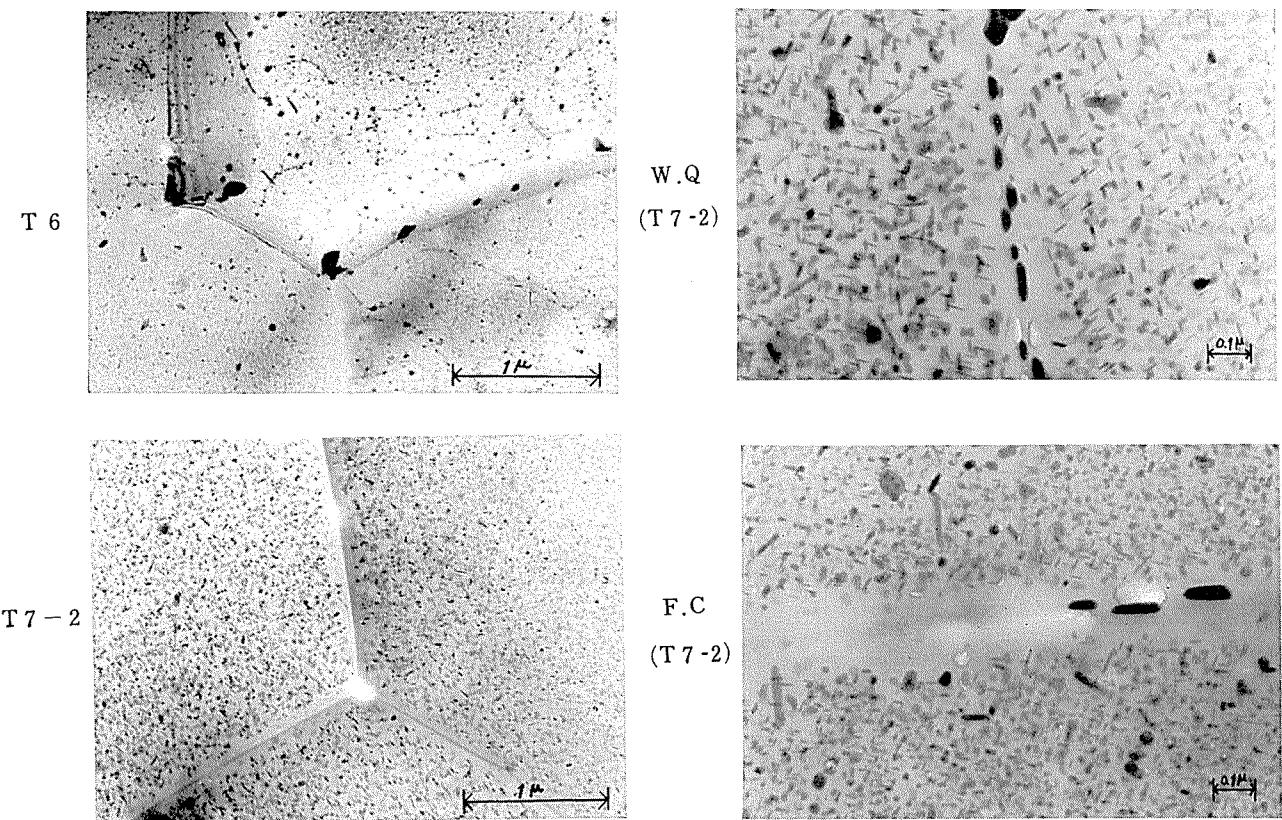


Photo. 4 Influence of over aging on the electron microstructures of alloy No. 2.

Photo. 5 Influence of quenching rate on the electron microstructures of alloy No. 2.

W.Q : PFZ about 0.1μ
F.C : PFZ about 0.2μ

それぞれ 465°C 溶体化処理後の焼入温度を変化せしめた T4 处理材で実験した結果によると、Fig. 5 および Fig. 6 に示すように、焼入温度の低下とともにシャー割れが発生しなくなる傾向が認められた。したがって溶体化処理後の冷却速度を遅くしてやることは、一応シャー割れの防

止に効果のある処理とみてよいであろう。ただしこの場合、Fig. 5, 6 からもあきらかかなように、耐力ならびに引張強さが、溶体化処理後の冷却速度が遅くなるにつれて低下していることより、シャー割れが発生しない原因として、PFZ が広くなる効果に加えてシャー切断時に生ずる引張残留応

力の絶対値の減少も無視できないものと考えられる。その意味でシャー切削加工時における上刃と下刃のクリアランス量、上刃の傾斜角度等を材料の肉厚と関連づけた実験が必要であろう。

3・3 合金組成の影響

合金 No.1, No.3, No.4, No.5, No.6, No.7 および No.8 を用いて熱処理条件と引張特性および耐衝撃性の関係を材料の方向ごとに調べ、合金組成の影響をあきらかにした。試験片の採取位置は Fig. 1 に示した通りである。Fig. 7 はい

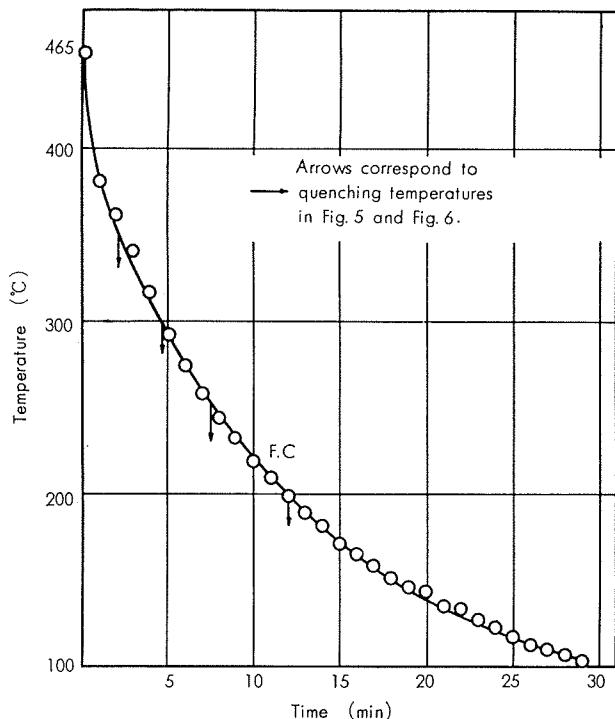


Fig. 4 Quenching rate for shear cutting samples of alloy No. 6 and No. 7.

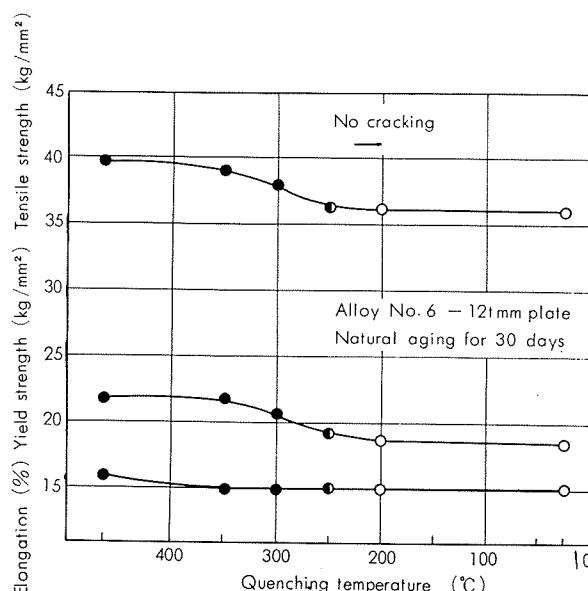


Fig. 5 Effect of quenching temperature on tensile properties and stress corrosion cracking by shear cutting for Alloy No. 6

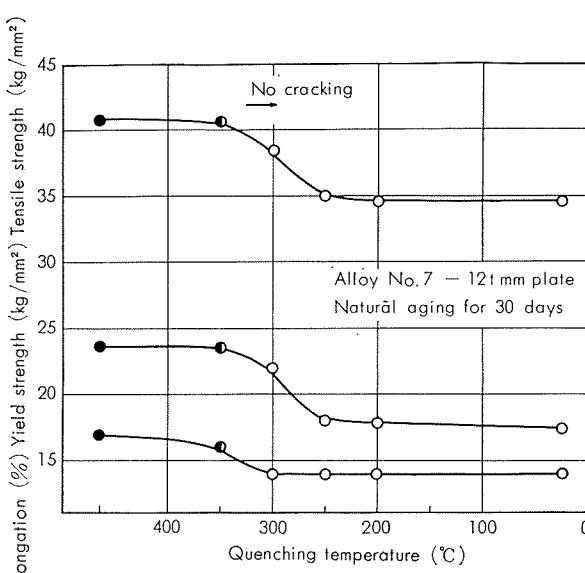


Fig. 6 Effect of quenching temperature on tensile properties and stress corrosion cracking by shear cutting for alloy No. 7.

いろいろな熱処理における肉厚方向の諸性能で、この図から合金元素添加の効果が一つの特徴として把握できる。すなわち、溶体化処理後の冷却速度、ならびに焼戻条件によって傾向がおおよそ次の三つに分けられる。Aのタイプは合金 No. 1, No. 3, および No. 4, Bのタイプは合金 No. 5 と No. 6, Cのタイプは合金 No. 7 と No. 8 である。Aは添加元素として、Zr, Mn, Ag を単独に、または同時に含む合金で焼入感受性は 3 群中もっとも低い。したがって溶体化処理後の冷却速度が低下しても引張強さはそれほど大きくは低下しない。しかしシャルピー衝撃値は水冷材に比較して炉冷材の方が低いか、よくて同じ位である。Bは添加元素として微量の Cr と Mn のどちらかあるいは両方を含む合金で焼入感受性が中位に相当する合金群である。この群に属する合金は、溶体化処理後の冷却速度の低下とともに引張強さはかなり低下するが、シャルピー衝撃値は、水冷材に比較して炉冷材で若干改良されるという特徴を有する。Cは添加元素として、Cu, Cr を同時に含有するほか、微量の Zr, または Mn を含むもので 3 群中焼入感受性がもっとも高いので、溶体化処理後の冷却速度が遅いほど引張強さの低下率が大きいが、反面シャルピー衝撃値は著しく改良されるという特徴を有する。Fig. 8 は合金 No. 1, No. 5 および No. 8 の方向性と諸性能の関係を調べた結果で、No. 1 合金のように Zr, Cr などを含まない合金は引張強さに方向性をほとんど持たないが、シャルピー衝撃値には方向性を有している。合金 No. 5 および No. 8 のように Zr, Cr 等を添加した合金では、シャルピー衝撃値はもちろん引張強さについてもかなり大きな方向性をもっている。一方、熱処理別にみた諸性能の変化は、溶体化処理後の冷却条件の影響が大きい順に No. 8, No. 5, No. 1 で、焼入感受性を増すような添加元素（たとえば Cu, Cr）を

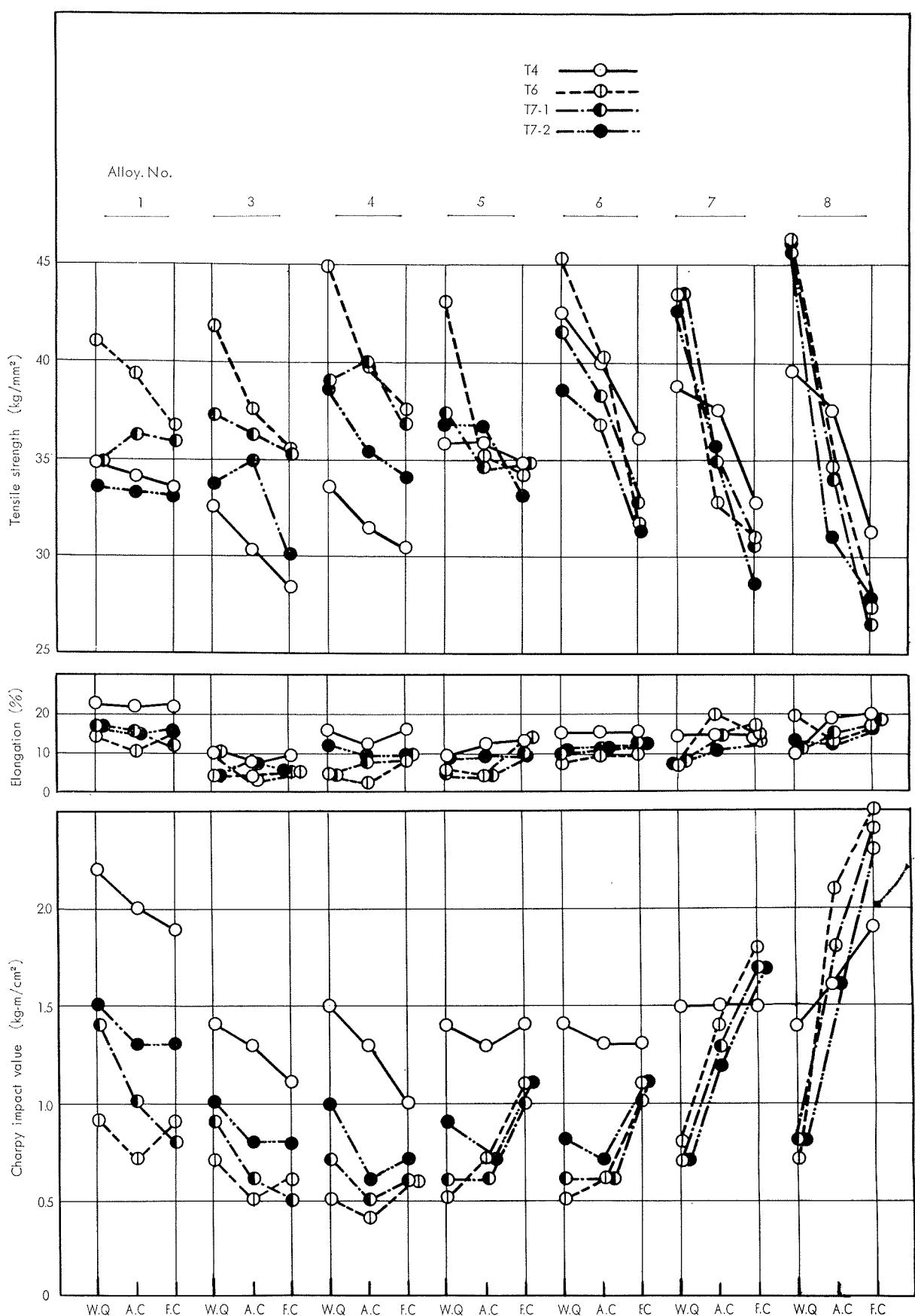


Fig. 7 Effect of quenching rate on tensile property and Charpy impact energy of Al-Zn-Mg alloy thick plates in short transverse direction.

多く含有する合金では炉冷による引張強さの低下が著しい。シャルピー衝撃値では合金 No. 1 が、冷却速度よりも過時効処理の影響の方が大きく、T 7 処理によって耐衝撃性が若干改良されるのに対し No. 8 合金では、過時効処理

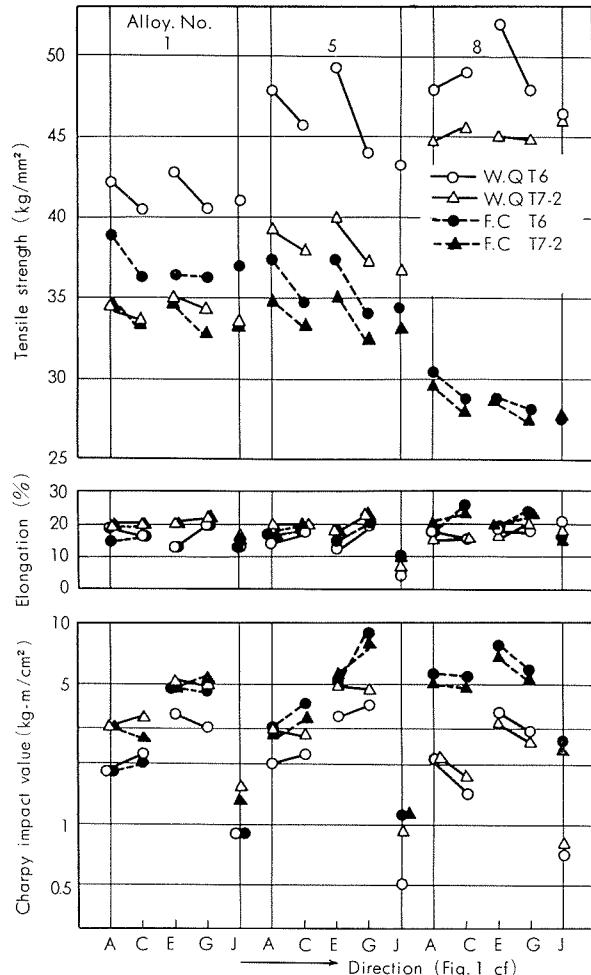


Fig. 8 Directionality of tensile property and Charpy impact energy of Al-Zn-Mg alloy thick plates.

の影響はほとんどなく冷却速度のおよぼす影響の方がはるかに大きくて、水冷材にくらべて炉冷材の方が耐衝撃性は高い。このように溶体化処理後の冷却速度が諸性能におよぼす影響は、合金添加元素によって著しく異なるが、各合金を通じていえることは、合金 No. 3 で代表されるように、応力腐食割れの抵抗性を高くするための有効な熱処理条件は、必ずしも耐衝撃性を改良することにはならないようである。以上の実験結果より Al-Zn-Mg 三元系合金では、応力腐食割れの機構を説明する場合に、機械的プロセスよりも電気化学的反応を重要視する必要があるものと考えられる。

3・4 鍛練加工度の影響

厚板の応力腐食割れに対する抵抗性は前述の過時効処理により相当に改良されるが、鋳塊中に主として水素ガスの残留によって生ずるピンホールの発生を極力防止することや、鍛練加工度を充分増してこれら欠陥を圧着させることによって機械的性質を改良する効果のあることが知られて

いる。¹¹⁾このため、340mm 厚さの鋳塊から出発して圧延加工度を種々変えて製作せる厚板の応力腐食割れ試験を合金 No. 2 を用いておこなった。長手方向 (Longitudinal) の応力腐食割れ試験は、4 mm 厚に削りだした板状試験片を板曲げ (定歪法) により、肉厚方向は、同様 4 mm に削りだした板のシャー切断面を、それぞれ 促進腐食環境下で 90°C × 30 分間浸漬し割れの有無を調べた。この他に鋳塊、90mm, 50mm の各厚板については、Fig. 1-B に示す方法で板厚方向から定荷重法用の応力腐食試験用試験片を削りだし 3.5% 食塩水中で交互浸漬試験を行なった。

Photo. 6 は、340mm 厚の鋳塊を熱間圧延加工により 140mm まで圧延したスラブの各場所から 4 mm 厚板を削りだし、T 6 処理後、長手方向の板曲げによる応力腐食割れ試験をおこなった場合の、割れ状況を示すものである。肉厚中心部になるほど割れが深いことを示しているが、これは鋳塊の健全性との関係よりは、むしろ、このように圧減率が比較的少ない範囲ではスラブの中心部では塑性加工量が小さいのに対し、表層部では塑性加工量が大きくなる結果、表層組織が一方向に伸長され、このため長手方向の耐応力腐食割れ性がよくなつたにすぎないものと考えられる。

Fig. 9 は 340mm 厚鋳塊ならびにそれを熱間圧延加工した 90mm, 50mm の厚板の肉厚方向の耐応力腐食割れ性を定荷重法により 3.5% 食塩水の腐食環境下 (交互浸漬) で調べた結果である。T 6 状態ではわずかながら鋳塊が優れる。

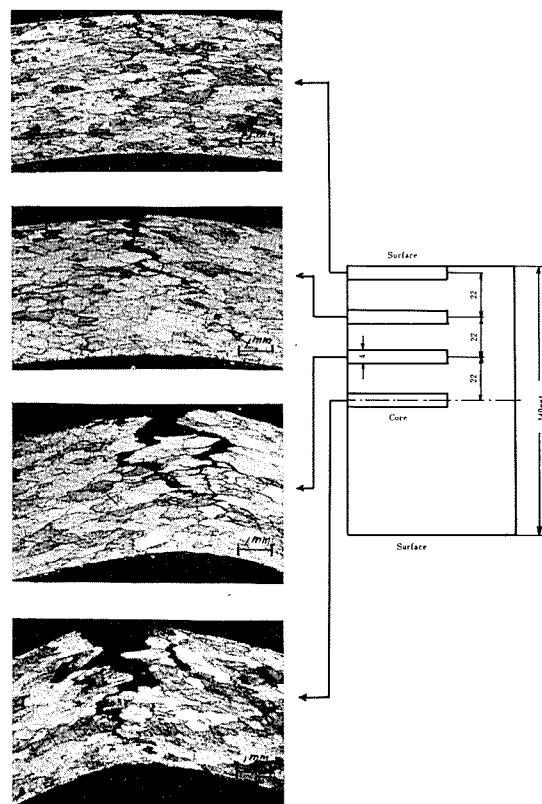


Photo. 6 Longitudinal stress corrosion cracking vs depth in alloy No. 2 plate (T6).

ているが、T7処理材ではむしろ50mm厚板の方が優れている。90mm厚板は三者中もっとも悪い。50mm厚板がよいのは、圧延加工により組織の方向性が大きくなり、鋳塊中の欠陥が圧着されて健全になったこと、90mm厚板が悪いのは、鍛練加工度が少なくて、健全性が充分でなかたことによるものと考えられる。鋳塊が比較的よいのは、未固溶の共晶組成が一部残っていることによるのではないかと考えられる。このように肉厚方向の耐応力腐食割れ性は、圧減率の増大とともに肉厚方向の組織の変化ならびにミクロ的欠陥の圧着による消滅等の交互作用により、必

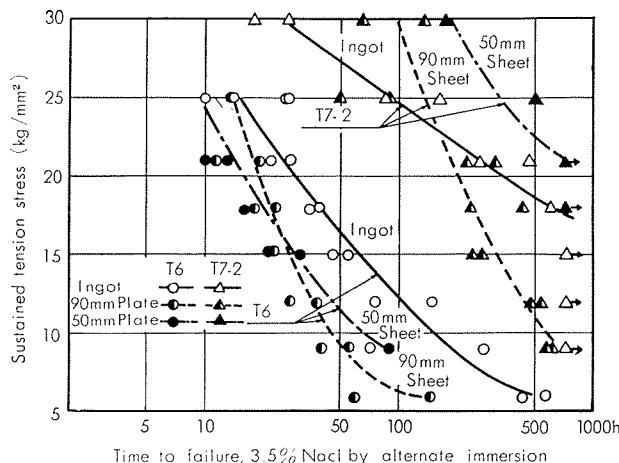


Fig. 9 Resistance to stress corrosion cracking of alloy No. 2 in short transverse direction as influenced by reduction.

ずしも単純な結果を示さない。このため鍛練加工度を増加せしめていった場合、肉厚方向の耐応力腐食割れ性がどのように変化するかを、4mm厚に削りだした板にシャー切断によって端面に残留応力をあたえ、促進腐食液によって応力腐食割れ試験を行なった。Table 4に示したのは、その試料の機械的性質である。Fig. 10は応力腐食割れ試験結果である。Fig. 10には、長手方向の耐応力腐食割れ性を参考までに示したが、長手方向では鍛練加工度すなわち、この場合は圧減率の増大とともに改良されるのに対し、肉厚方向では必ずしもそのような傾向は認められない。鍛練加工度が0の鋳塊ならびに加工度の比較的小さい140mm厚、90mm厚、50mm厚板では割れが多く、その

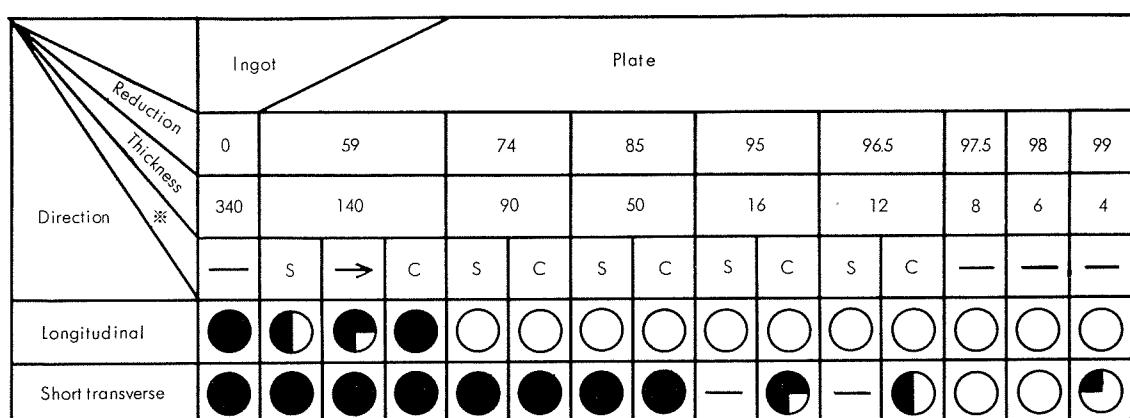
後加工度が増加するにつれて割れは減少し、8mm厚、6mm厚では割れはほとんど発生していないが、本実験範囲の最少板厚、すなわち圧延加工度のもっとも大きい4mm厚板では再び割れを生ずる。代表的圧減率における各板のシャー切断面の応力腐食割れ状況をダイマークによって検出した結果をPhoto. 7に示した。これによると鋳塊では、組織が粒状であり、かつ鍛練加工がまったくなされていないことによって方向性が存在しないために、ダイマークによって検出される割れも、その端面において方向性を持っていない。しかし鍛練加工量が増加するにつれて割れは一方向に強調され、圧延面に平行、すなわち応力作用方向に直角方向の割れが一直線に入るようになる。鍛

Table 4 Longitudinal mechanical properties vs reduction in the plate. No. 2

Form	Reduction	Thickness	Position	T6 465°C×3hW.Q R.T×3day			T7-2 465°C×3hW.Q R.T×3day 120°C×12h 180°C×8hA.C		
				Y.S (kg/mm²)	T.S (kg/mm²)	E1 (%)	Y.S (kg/mm²)	T.S (kg/mm²)	E1 (%)
Ingot	0	340	—	31.8	37.8	8	32.3	37.6	8
			S*1	36.2	42.6	17	30.3	37.5	16
			↓	35.6	41.7	16	30.2	37.2	16
			↓	37.2	43.3	13	—	—	—
			C*2	34.9	39.2	5	30.6	37.7	13
	59	140	S	34.5	41.5	20	29.7	37.1	17
			↓	34.8	41.7	18	29.4	36.7	17
			C	38.5	45.6	15	31.4	38.8	16
	74	90	S	33.1	37.9	18	27.0	33.0	16
			C	35.4	43.0	14	29.2	36.5	16
Plate	85	50	S	35.7	40.2	18	29.1	35.2	18
			C	38.0	44.9	13	31.0	38.2	15
	95	16	S	38.8	43.7	14	30.2	36.5	16
			C	39.0	45.7	14	31.9	39.3	14
	96.5	12	S	38.8	43.7	14	30.2	36.5	16
			C	39.0	45.7	14	31.9	39.3	14
	97.5	8	—	38.6	45.6	15	30.7	38.1	15
	98	6	—	38.8	44.3	13	30.5	37.5	14
	99	4	—	38.3	45.2	14	32.1	39.4	17

*1 surface

*2 core



※ S : surface

C : core

Fig. 10 Effect of reduction on the resistance to stress corrosion cracking for alloy No. 2.

Form	Thickness mm	Position
Ingot	3 4 0	Core
Plate	9 0	Surface
	↓	
	Core	
	5 0	Surface
	1 6	Surface
	1 2	Surface
	8	—
	6	—
	4	—

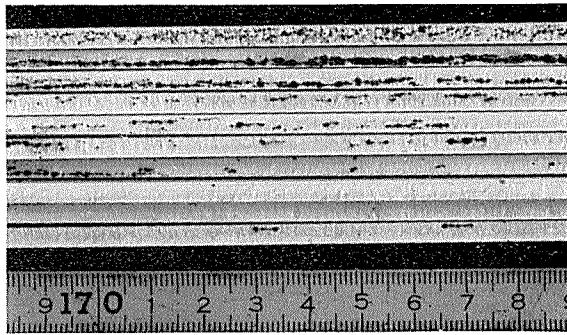


Photo. 7 Short transverse shear cracking vs rolling reduction in alloy No. 2 plates.

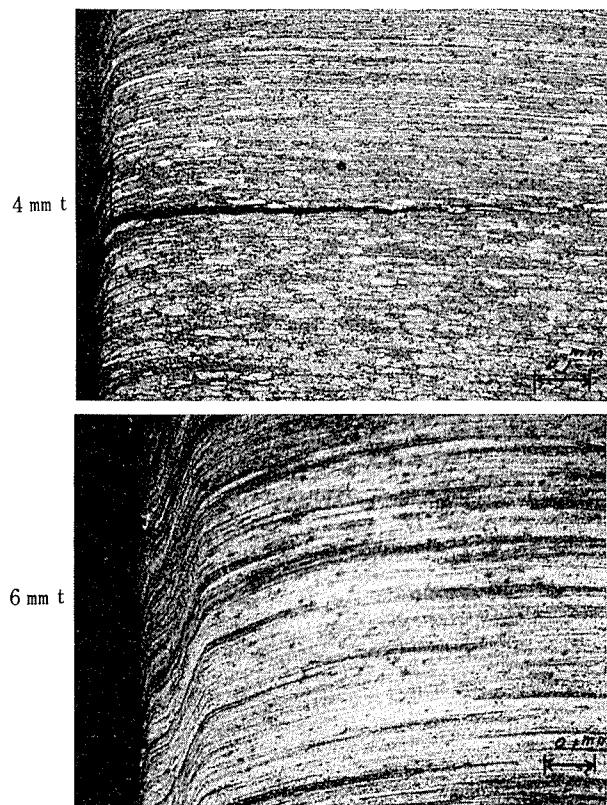


Photo. 8 Relative resistance to shear cracking of micro structures of No. 2 alloy plate.
(Heat treatment : 465°C × 3 h W.Q → R.T ×)
(3 day → 120°C × 24hA.C)

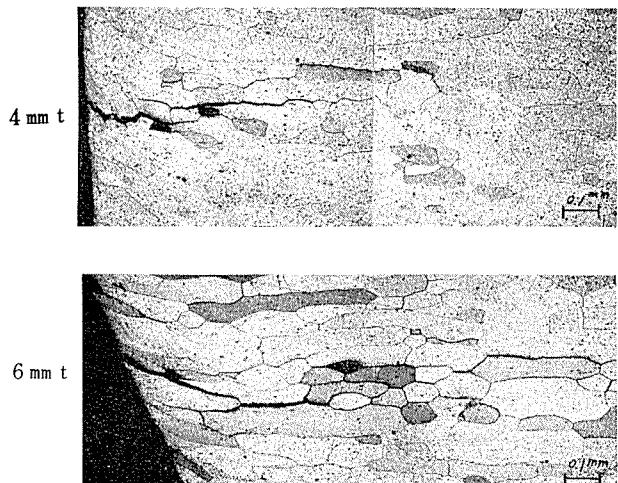


Photo. 9 Relative resistance to shear cracking of micro structures of No. 2 Alloy plate.
Heat treatment : 550°C × 2 hA.C → 465°C ×
(3 h W.Q → R.T × 3 day → 120°C × 24hA.C)

練度を増して 8 mm 厚および 6 mm 厚にした場合、割れがまったく入らなくなるという現象は、応力腐食割れが結晶粒の優先方位により助長されるとする Ugiantsky らの結果と異なっている。(肉厚 4 ~ 12 mm の範囲の試験片は、Table 4 にも示すように引張性質は同じであり、したがってシヤー切断条件が同じである場合、その切断面に生ずる引張残留応力は、ほぼ等しいものと考えられる。)さらに鍛練加工度を大きくしていった場合、溶体化処理によって再

結晶し、そのため結晶粒の形状がまったく異なり、隣接せる結晶粒の方位のなす角度が再び大きくなつて応力腐食割れが発生するようになるものと考えられる。最近、村上、猪飼氏¹²⁾らが双結晶を用いて実験した結果によると粒界近傍が粒内よりも機械的に弱くもつとも変形し易いとの報告もあり、粒界の構造が応力腐食割れにおよぼす影響については、今後解明すべき問題であろう。

Photo. 8 は、6 mmtならびに4 mmt の T6 状態におけるシャー 切断→促進腐食試験後の断面顕微鏡組織であるが、再結晶粒が存在する 4 mmt 板ではシャー 割れが認められるのに対し、6 mmt 板ではシャー 割れは発生していない。Photo. 9 は、Photo. 8 と同一試料を 550°C で溶体化処理後空冷して再結晶せしめ、その後 Photo. 8 と同一条件で T 6 処理材にしたものシャー 切断→促進腐食試験後の断面顕微鏡組織である。再結晶によって、6 mm 板でもシャー 割れが生じ、鍛練加工量と溶体化処理後の組織がシャー 割れに大きな影響をおよぼすことを示している。

4. 結 言

Al-Zn-Mg 系合金厚板の機械的性質と耐応力腐食割れの方向性におよぼす合金組成、熱処理および結晶粒形状の影響をしらべ、つぎのような結果を得た。

- (1) Zr, Cr および Mn を含む合金厚板において、シャルピー衝撃値と耐応力腐食割れ性に顕著な方向性が認められ、肉厚方向 (Short Transverse) が最低の値を示した。引張性質の方向性はあまり認められなかった。
- (2) 広い P F Z (Precipitate-Free Zone) をともなう徐冷もまた過時効処理 (T 7) と同様に耐応力腐食割れ性を改善したが、その効果は T 7 処理よりも劣っていた。

結果的には徐冷と過時効を組合せた熱処理が肉厚方向の耐応力腐食割れ性改善に最も効果的であった。

- (3) 肉厚方向のシャルピー衝撃値は徐冷あるいは過時効処理によつてもほとんど増大しなかつたが、Cr と Cu を含む焼入感受性の強い合金においてのみ例外的に徐冷によつてその値が増大した。
- (4) 結晶粒形状の役割が耐応力腐食割れの方向性を支配するうえに非常に重要なことが明らかになった。この結晶粒形状の効果にくらべると第二次的であるが、高圧延加工度すなわち優先方位は同じような結晶粒形状の試料ではその耐応力腐食割れ性を高める効果があった。

文 献

- 1) W.W. Binger, E.H. Hollingsworth and D.O. Sprowls : *Aluminium*, Kent R. Van Horn, Editor, Vol. 1 (1967), p. 209
- 2) W. Rosenkranz : *Aluminium*, 43 (1967), 105
- 3) W. Gruhl and M. Schippers : *Z. Metallk.*, 58 (1967), 679
- 4) 高橋恒夫, 小島陽 : 軽金属, 18 (1968), 537
- 5) G.M. Ugiantsky, L.P. Skolnick and S.W. Stiefel : *Corrosion*, 25 (1969), 77
- 6) 田中孝一, 斎藤寿雄 : 軽金属, 19 (1969), 336
- 7) 馬場義雄, 高島章 : 金属, 39 (1969), No. 14, p. 50
- 8) A.J. Jacobs : *Trans. ASM*, 58 (1965), 579
- 9) A. J. Sedriks, P.W. Slattery, E.N. Pugh : *Trans. ASM*, 62 (1969), 238
- 10) K.G. Kent : *J. Inst. Metals*, 97 (1969), 127
- 11) A.N. Turner, A.J. Bryant : *J. Inst. Metals*, 95 (1967), 353
- 12) 村上陽太郎, 猪飼靖, 野瀬正照, 島内義風 : 軽金属学会第36回大会講演概要, 33

P

192

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

クロム銅の焼入性について

佐 藤 史 郎 永 田 公 二

住友軽金属工業株式会社研究部

クロム銅の焼入性について*

佐藤史郎** 永田公二***

On Quench Sensitivity of Cu-Cr Alloys

by Shiro Sato and Koji Nagata

A study was made on the quench sensitivity of Cu-0.3~1.5% Cr alloys. The time-temperature-precipitation curve (T-T-P curve) was drawn by plotting the electrical conductivity of specimens which were solution treated and then directly quenched over the temperature range of isothermal heat treatment.

The quench sensitivity was estimated by measuring the electrical conductivity, hardness and tensile strength. The following results were obtained:

- (1) The time-temperature-precipitation curve had two noses at 800~850°C and 500°C.
- (2) As the chromium content increased, the nose of the upper C-curve shifted to the left, but that of the lower C-curve shifted slightly to the right.
- (3) The precipitates at the upper nose had no contribution to strengthening. On the contrary, those at the lower nose had much contribution.
- (4) It is considered that the appearance of two noses on the T-T-P curve is due to the difference of nucleating sites. That is, at the upper nose temperature chromium would precipitate at such crystal defects as boundaries and insoluble chromium, while at the lower nose temperature chromium would precipitate at such lattice defects as vacancy clusters formed by quenching.

1. 緒 言

クロム銅は熱処理によって高い導電率と強度を有する析出型合金として知られており、抵抗溶接用電極材あるいは接点材として広く実用化されている。その析出過程については Köster,¹⁾ Gruhl,²⁾ Williams³⁾ 幸田⁴⁾ 近藤⁵⁾ 土井⁶⁾ 西川ら⁷⁾ の研究があり、過飽和固溶体から溶質元素であるCrが単体の形で均一に析出すると考えられている。また低温時効初期には安定相の前駆段階としてのクラスターが形成されているとも考えられている^{1),7)}。いずれにしても過飽和固溶体が存在する全温度域にわたって平衡相として単体クロムが析出することに関して異論はない。

最近になって大型のクロム銅板の需要が増加しているが、この製造に際して主として強度不足に基く性能不良を生じることが多くなった。この原因については十分には解明されていないが、不良品発生時にみられるいくつかの傾向から推察し、溶体化処理特性すなわち焼入性に関するものが最有力と考えられる。一方電極チップ材としての棒材においても寿命の点から従来よりも高硬度を有するものが要求されており、この点からも本合金の焼入性に関する検討が必要となった。クロム銅の焼入性についてはわずかに戸田⁸⁾によるものがあるにすぎない。戸田はジョミニー

試験および恒温焼入試験に基いて検討を加えている。しかしその内容は温度域が高温側にのみ限られていること、クロム量に対する検討がなされていないこと、ならびに焼入された状態を焼戻後の強度、導電率から推察しているのみで、焼入された状態そのものについては評価がなされていないなどの点で必ずしも十分でない。さらにまた恒温試験で得られている高温側でのC曲線から単純に類推した低温側での析出速度は焼入・焼戻し処理における析出に関するデータ¹⁾と照合すると著しいちがいがみられ、焼入処理における析出挙動をさらに広範な温度域にわたって検討する必要があることがわかる。

このような事情からまず本合金の焼戻し処理後の性能（特に硬度）が焼入条件（焼入温度と冷却速度）に著しく依存していることを確めた後恒温処理法によって溶体化処理温度以下析出硬化処理温度近傍に至る広い温度域にわたってC曲線を求め、冷却中に起る析出の状況を明らかにし、さらに室温に持ち来たされた固溶体の過飽和量と焼戻し処理後の析出硬化量との関係を明らかにした。つぎにこのような焼入途上における析出現象と通常おこなわれている焼入・焼戻し処理における析出現象との対比をこころみ、本合金にみられる焼入特性を明らかにすることに努めた。

2. 実験方法

2.1 焼入速度の測定

試料として熱間押出にて作製した35mmφ Cu-1.2%Cr 合

* 日本国学会誌, 33(1969), 1155 に発表済み。

** 研究部 工学博士

*** 研究部

金棒を用いた。この棒を $30\phi \times 30l/\text{mm}$ に形成し、棒の中心に軸方向に沿って $3.2\phi \times 15l/\text{mm}$ の孔をあけて熱電対を挿入した。この状態で 1000°C の塩浴中で30分間溶体化処理をおこない、その後 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ の水、 20°C の油および空気中の冷媒中に焼入れた。冷却曲線をペン書きオッショグラフ(チャート送り速度: $240\text{mm}/\text{min}$)で記録した。焼入試料およびこれを 475°C で2時間焼戻し処理した試料について導電率と硬度の測定を行ない、これらの諸性能と冷却速度との関係を求めた。導電率の測定にはジグマテスターを、硬度の測定にはロックウェル硬度計を用いた。また焼入温度を 900°C 、 950°C 、 1000°C と変えて 20°C の水中に焼入れ、その後 475°C で2時間焼戻し処理し、導電率、硬度の測定を行なった。なお $475^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間という焼戻し処理は、本合金の電極材料としての性能上(導電率と硬さ)最適のものである。

2・2 恒温処理実験

(i) 試 料

Crを0.29, 0.37, 0.56, 0.90および1.54wt%含む5ヶのクロム銅試料をつぎのようにして作成した。電気分銅および電解クロムを高周波電気炉中で黒鉛るつぼを用いて大気中で木炭被覆のもとで溶解し、 $75\phi \times 180l/\text{mm}$ の金型に鋳込んだ。1回の溶解量は約8kgである。この鋳塊の頭尾部を切断し、表面を切削して $65\phi \times 100l/\text{mm}$ のビレットとし、 900°C で熱間押出をおこない $20\text{mm}\phi$ の棒材としてその一部を実験に供した。その後冷間抽伸と中間焼純をくり返し $5\text{mm}\phi$ の線材を得た。 $20\text{mm}\phi$ 棒材および $5\text{mm}\phi$ 線材から、試験片としてそれぞれ高さ5mmの円柱および長さ200mmの線材を切り出し実験に供した。

(ii) 恒温処理実験

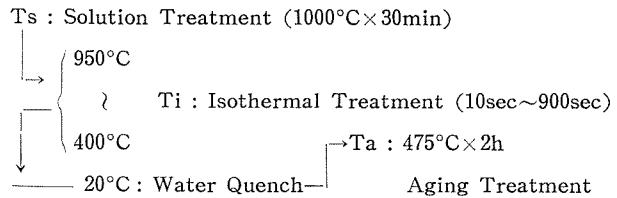
試片を 1000°C の塩浴中で30分加熱した後 $400\sim 950^{\circ}\text{C}$ の塩浴中に迅速に投入(1秒以内)10~900秒の所定の時間保持した後常温の水中に入れて急冷した。このようないわゆる direct quench によって得られたものを恒温処理材と称する。この材料をその後 475°C で2時間焼戻し処理した。恒温処理試験の実施要領を Fig. 1 (a) に示す。恒温処理材およびこれを焼戻し処理した試料について硬さ、引張強さ、導電率を測定した。なお棒材試料の硬さ測定にはロックウェル硬度計を、導電率測定にはシグマテスターを用い、線材試料の硬さ測定にはマイクロヴィッカース硬度計(荷重100g)を、導電率測定には低電位電位差計を用いた。

2・3 焼入・焼戻し処理試験

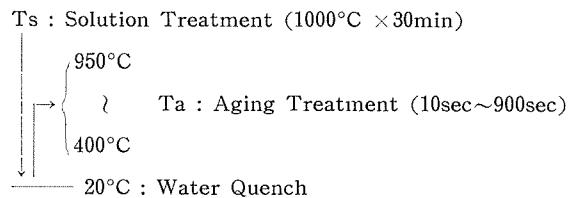
$20\text{mm}\phi \times 5\text{mmmt}$ 円柱状の0.29, 0.90wt%Cr試料について 1000°C の塩浴中で30分溶体化処理後水冷し、 $400\sim 950^{\circ}\text{C}$ で10~900秒の所定の時間時効処理をおこない硬さ、導電率の測定をおこなった。焼入・焼戻し処理試験の実施要領を Fig. 1 (b) に示す。

3. 試験結果

3・1 溶体化処理材の組織



(a) Direct Quench



(b) Normal Quench

Fig. 1 The illustrating diagram of direct quench and normal quench.

Cu中のCr固溶量は測定者^{3,6,9)}によって若干のちがいがあるが、本実験の溶体化処理温度である 1000°C では0.37~0.41wt%程度であり温度降下とともに減少し、 600°C 以下では極めて少なく、 600°C で0.02, 500°C で0.007, 400°C で0.0015wt%と報告されている³⁾。溶体化処理材の組織を光学顕微鏡で観察すると、0.37wt%試料ではほぼ完全に固溶した均一な組織を呈しているが、0.56wt%以上の試料では、かなり多くの未固溶Crを残存している。またCr量の多い試料ほど結晶粒が微細である。なお未固溶Crの大きさを、電子顕微鏡でレプリカ法によって観察したところ 1μ 程度であった。

3・2 焼入速度の影響

5種類の冷却媒に焼入れた場合の冷却曲線を Fig. 2 に示す。この時えられる冷却速度および焼入材、焼戻材の諸

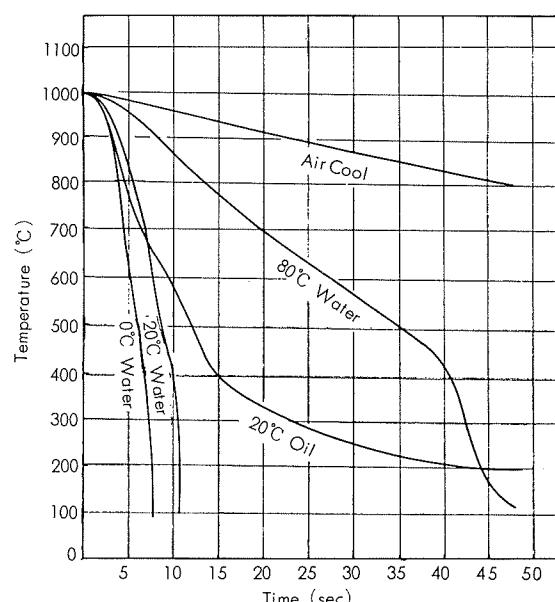


Fig. 2 Cooling curve of Cu-1.2%Cr alloys quenched from 1000°C to various coolants.

Table 1 Influence of cooling rate on the mechanical and electrical properties of Cu-1.2%Cr alloys.
(1000°C×30min→quenched→475°C×2h aged)

Coolant	Cooling rate (°C/sec)		As quenched		After aging *	
	1000°C 700°C		I.A.C.S.(%)		H.R.B.**	
	1000°C 400°C		H.R.F.**	I.A.C.S.(%)	H.R.B.**	
0°C Water	65	90	42.2	52.4 50.0	84.7	68.4 69.3
				53.7 51.3	83.0	62.9 64.9
20°C Water	45	60	43.8	51.1 51.1	84.0	60.5 60.9
				46.6 50.8	84.2	64.9 65.0
80°C Water	15	14.5	46.9	53.3 52.0	83.1	51.4 52.4
20°C Oil	48	40	43.6	53.3 52.0	83.1	51.4 52.4
Air Cool	3.4	1.7	54.8			

* 475°C 2h ** upper : center lower : surface

*** center

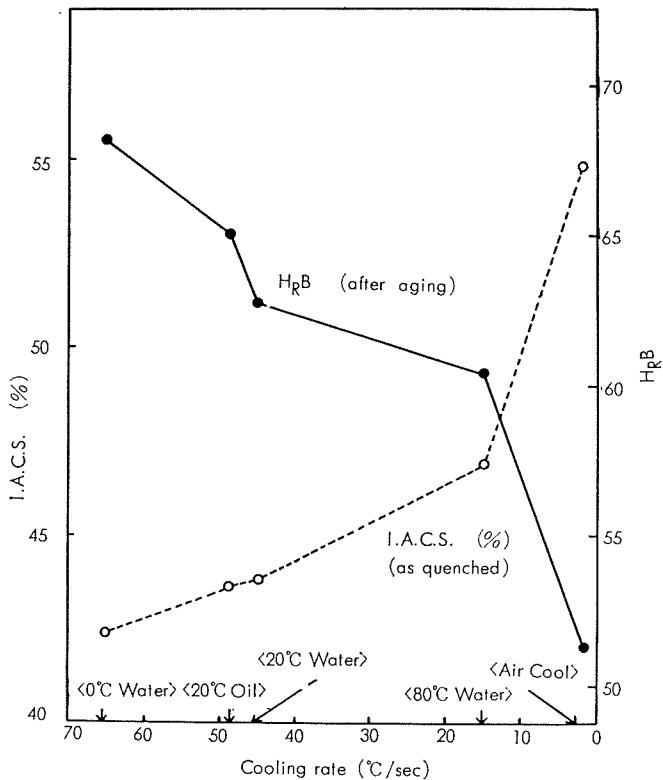


Fig. 3 Influence of cooling rate on the electrical and mechanical properties of Cu-1.2%Cr alloys.
(1000°C×30min→quenched→475°C×2h)

性能を Table 1 に示す。冷却速度と焼入直後の導電率および焼戻し処理後の硬度との関係を Fig. 3 に示す。冷却速度の影響が極めて大きく、焼入速度が早いほど焼入直後の導電率は小さく、焼戻し処理の硬度値が大きいことがわかる。

3・3 焼入温度の影響

焼入温度の影響を Fig. 4 に示す。冷却媒は 20°C の水である。従って冷却途上の析出量は極めて少ないものと考えられる。図に示したように焼戻し処理後の硬度値に対して、焼入温度が著しく大きな影響をおよぼしている。

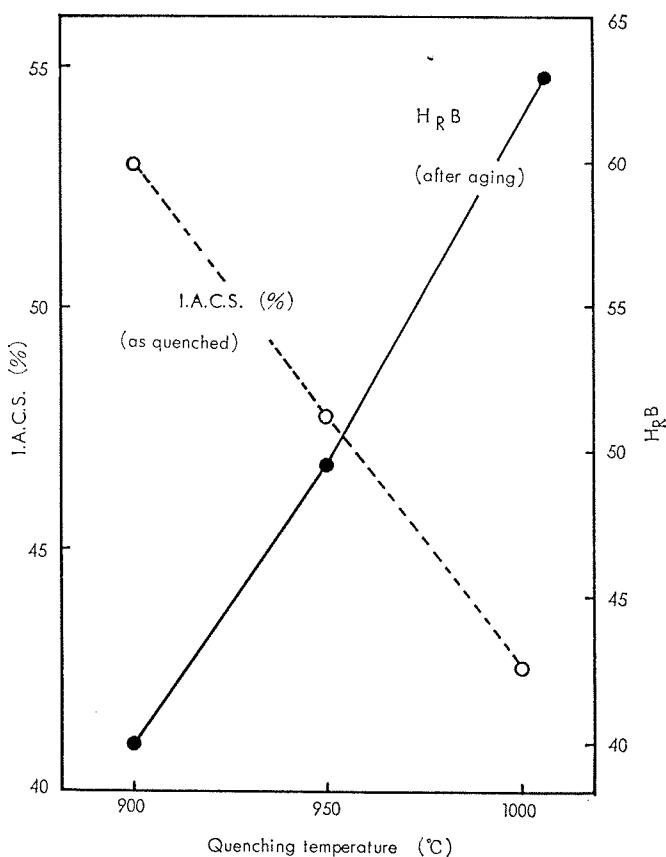


Fig. 4 Influence of quenching temperature on the electrical and mechanical properties of Cu-1.2%Cr alloys.
(900~1000°C×30min→water quench→475°C×2h)

3・2, 3・3に記したように本合金の焼戻し処理後の性能(特に硬さ)は、焼入された状態における固溶クロム量に強く依存しており、製品として高硬度、高導電率をうるには焼入温度を高くするとともに冷却速度を大きくして、冷却途上での固溶クロムの析出を防止し、焼入された状態における固溶クロム量を多くすることである。

3・4 恒温処理

次に冷却途上での析出挙動を明らかにする目的でおこなった恒温処理実験の結果を示す。

(1) 焼入材の C 曲線

0.56wt%Cr試料に関する恒温処理試験結果を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 5 は縦軸を恒温処理温度 T_i (°C), 横軸を恒温処理時間 t_i (sec)とした図上に導電率測定値を記入し、等高曲線の形式で両要因相互間の関係を示したものである。850°C と 500°C にノーズを有するdouble C曲線がえられている。導電率は固溶クロム量に依存すると考えられるから、この図における等高曲線のノーズは恒温処理中の析出速度が早くなる温度域を示すものと考えられる。Fig. 6 は恒温処理時間に伴う硬さの変化を示したものである。300~600°C の温度範囲では、焼入・焼戻し材におけるとほぼ同じような時効硬化特性を示し時間の経過とともに硬化しているが 700°C 以上では時効硬化性を示していない。Fig. 5 に示したように本試料は 850°C にノーズを有し、こ

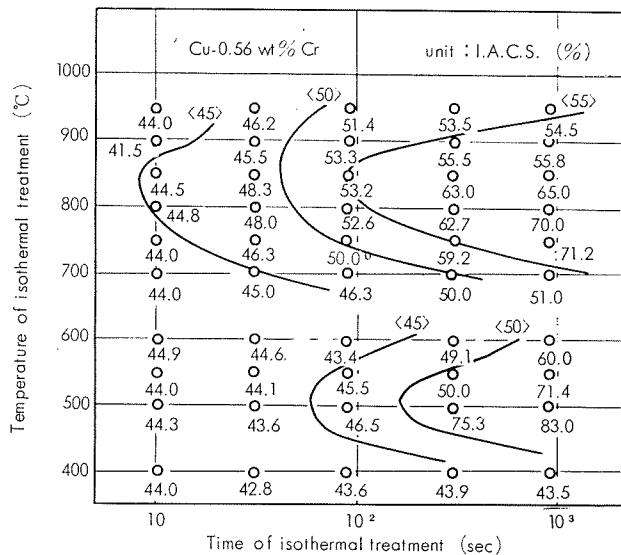


Fig. 5 Time, temperature and precipitation curve based on electrical conductivity contours for isothermal treated specimens.

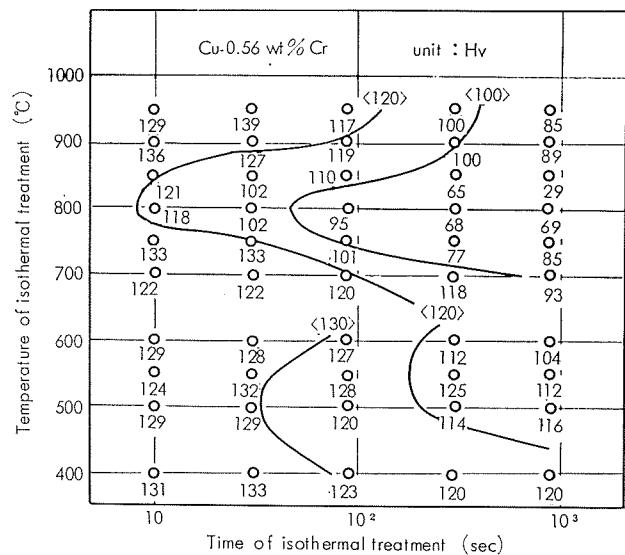


Fig. 7 Time, temperature and precipitation curve based on hardness contours for aged specimens.

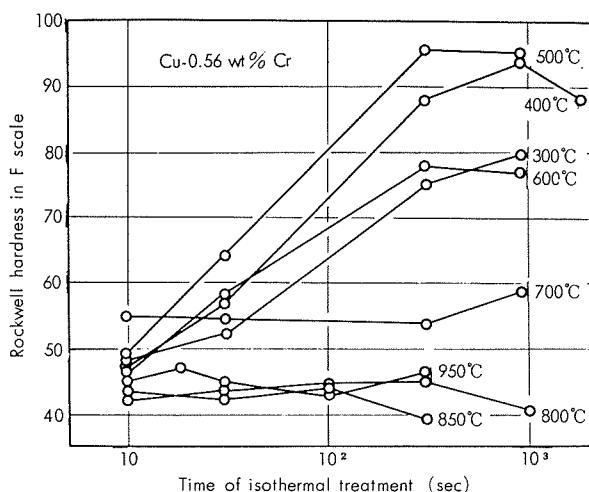


Fig. 6 Changes in hardness during isothermal treatment. (1000°C → 950°C ~ 300°C direct quench)

の温度では析出速度が大きく、たとえば15分間処理した場合には導電率65% (I.A.C.S.) を示す。つまり850°C15分間の恒温処理中に25% I.A.C.S. に相当する量のクロムが析出しているのである。にもかかわらずFig. 6に示したように850°Cでは全く硬化していない。このように恒温処理中に高温側で析出する析出物は、普通の焼入・焼戻し処理による高温側での析出物とは材料の硬化に対する寄与の仕方が異なっている。この原因については後で触れる。

(2) 焼戻材のC曲線

恒温処理を行なった0.56wt%Cr試料について475°C×2時間なる時効処理を行ない、硬さ、引張強さ、導電率を求めた。その値をFig. 5と同様恒温処理温度(T_i)・恒温処理時間(t_i)図上に記入し、等高線図を求めた。結果をFig. 7, 8, 9に示す。Fig. 5と同様高温側(800~850°C)と低温側

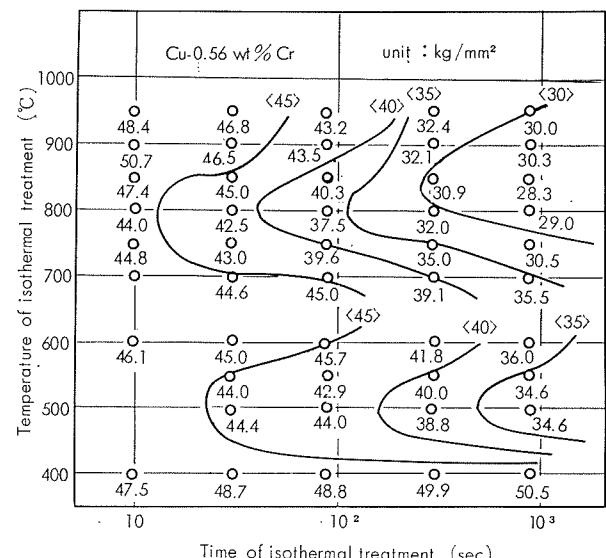


Fig. 8 Time, temperature and precipitation curve based on tensile strength contours for aged specimens.

(500°C)にノーズを有するdouble C曲線が得られた。Fig. 7, 8は硬度、引張強さに関する結果である。Fig. 6から類推されるように700°C以上における硬度の上昇は恒温処理後の時効処理によって析出したクロム量だけに依存するものであり、一方600°C以下における硬度値は、恒温処理時に析出したクロム量と時効処理によって析出したクロム量の両方に依存するものである。Fig. 9は時効処理後の導電率と恒温処理時の導電率の差を示したものである。ここで示した両導電率の差は時効処理によって析出したクロム量すなわち恒温処理時に未析出の状態で固溶されていたクロム量に依存するとみなすことができ、Fig. 5と一致した傾向を示すことは容易に肯定される。つぎに恒温処理後の導電率と時効処理後の導電率および硬さの関係をFig. 10に示す。恒温処理温度700°C以上の高温側で処理し

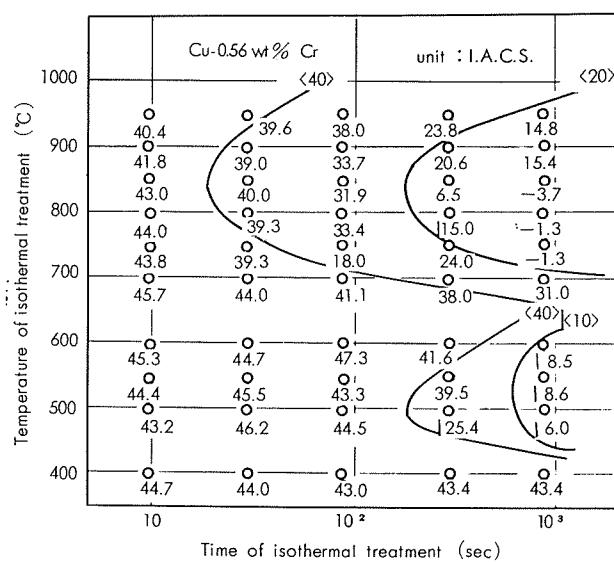


Fig. 9 Time, temperature and precipitation curve based on increment contours in electrical conductivity during subsequent aging.

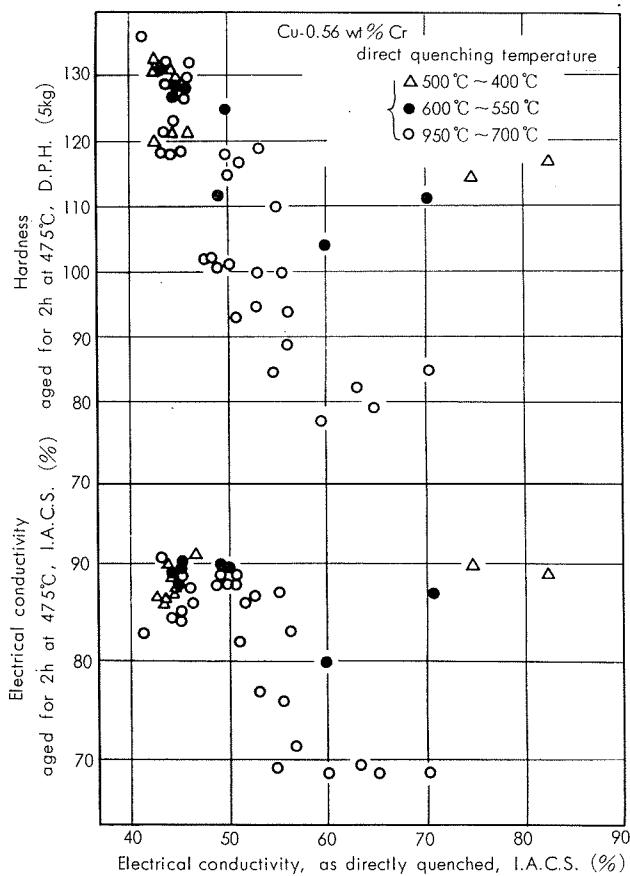


Fig. 10 Influence of direct quench on subsequent aging at 475°C for 2h.

た場合には、恒温処理後の導電率と時効処理後の導電率、硬さとの間には強い相関関係があり、恒温処理後の導電率が大きいものほど時効処理後の硬さ、導電率は小さくなっている。たとえば恒温処理中の析出量が導電率60%以上に相当する場合には、その後の時効処理において析出が著し

く阻害され、導電率は70%以下、硬さは Hv:85 以下にとどまっている。このように恒温処理中高温側で析出物を生じた場合は、Fig. 6 に示したようにその析出物が硬化に寄与しない上、Fig. 10 にみられるようにその後の時効処理時の析出速度が低下するので、焼入途上で高温側ノーズにかかった場合には、その後の時効処理によって高硬度高導電率が得られない。したがって焼戻し処理後高硬度高導電率(たとえば Hv:120, I.A.C.S.:88%)をうるためには、溶体化処理後の 850~750°C 間の冷却速度を 20~25°C/sec 程度以上にしノーズにかかるないようにすることがまず必要である。一方 550°C 以下の低温で恒温処理した場合には、恒温処理中の析出物が不完全ながらも硬化に寄与するばかりでなく、その後の時効処理時の析出速度に影響をおよぼさないので、恒温処理直後の状態に関係なくかなりの高硬度高導電率が得られている。しかし恒温処理中の析出量が多いものは少ないものに比べ、時効後の硬度が Hv で 10~15 劣っている。したがって十分な硬度が要求される場合には焼入に際し低温側のノーズの作用も無視できず、5~10°C/sec 程度以上の冷却速度を必要とする。

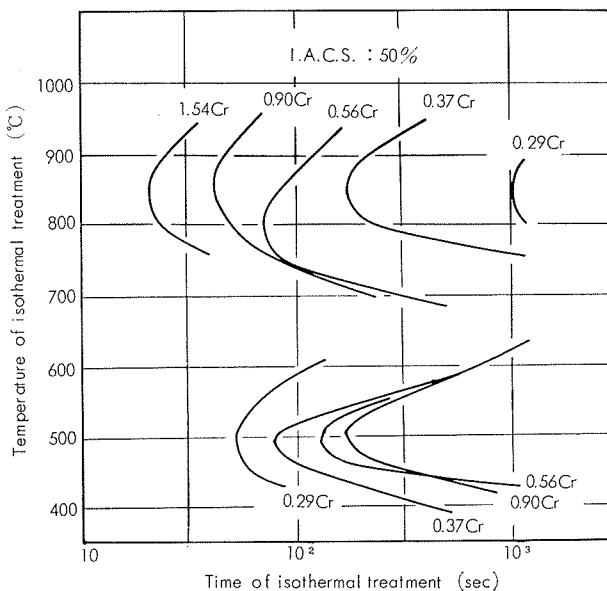


Fig. 11 Influence of chromium content on the time, temperature and precipitation curve based on electrical conductivity contours for isothermal treated specimens.

(3) クロム量の影響

前節で詳述した要領で 0.29~1.54wt% Cr の 5 種類の試料の焼入性に関する実験を行ない、その結果を整理し Fig. 11~12 に示した。Fig. 11 は恒温処理材の導電率測定値のうち 50% I.A.C.S. を示す恒温処理温度-時間図における等高線図をまとめたものである。いずれの試料も 800~850°C, 500°C の 2ヶ所にノーズを有する。高温側ノーズ出現までの時間はクロム量 0.29, 0.37, 0.56, 0.90 および 1.54% のものにつき、それぞれ 1000, 180, 70, 40 および 20 秒であり、低温ノーズについては 50, 75, 120, 160

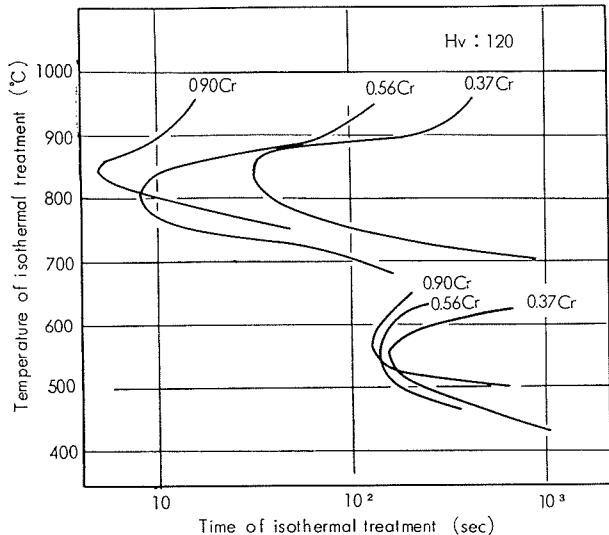


Fig. 12 Influence of chromium content on the time, temperature and precipitation curve base on hardness (D.P.H.) contour.

および200秒である。すなわち高温側ノーズの位置はクロム量に著しく依存しており、クロム量が少ないものほど長時間側に位置している。低温ノーズは、クロム量が少ないものほどわずかながら短時間側に位置している。Fig. 12は時効処理材の硬度測定値のうち $H_V : 120$ を示す恒温処理温度-時間図における等硬度曲線をまとめたものである。高温側ノーズについてはFig. 11の恒温処理材の場合と同様クロム量の少ないものほど長時間側に位置する。低温側ノーズについてはほとんどクロム量の影響が現れていない。引張強さについても、硬度と同様の結果が得られた。このように溶体化処理時にクロムを未固溶クロムとして多量に含む試料ほど、冷却途上での高溫度側温度域における析出速度が早くなり、冷却速度によっては冷却中に析出物が多量に析出することが考えられる。さらに前節で述べたようにこの温度域で析出した析出物は硬化に寄与しないばかりでなく、その後の時効処理における析出を遅らせる作用もあるので高クロム含有試料ほどその後の時効処理によって高硬度、高導電率が得られる。焼戻し処理後 $H_V : 120$ 以上をうるための臨界冷却速度は、クロム量 0.37, 0.56 および 0.90wt% 試料についてそれぞれ 10, 25 および $40^\circ\text{C}/\text{sec}$ 程度である。この程度の冷却速度は通常の水冷によって得られるものである。

3・5 焼入・焼戻し処理

3・4 に述べた恒温処理時の析出特性、すなわち焼戻し途上の析出挙動は Köster¹⁾ らが示している焼入・焼戻し処理によるデータとは著しく異なっている。この点を明らかにし恒温処理の状況をより一層明白なものとするために通常の焼入・焼戻し処理を同一試料について行ない恒温処理試験の結果と比較した。Fig. 13 に 0.29wt% Cr 試料の時効曲線を示している。いずれの曲線も $1000^\circ\text{C} \times 10$ 分溶体化処理後水冷し直ちに $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で 10~900 秒時効し、導電

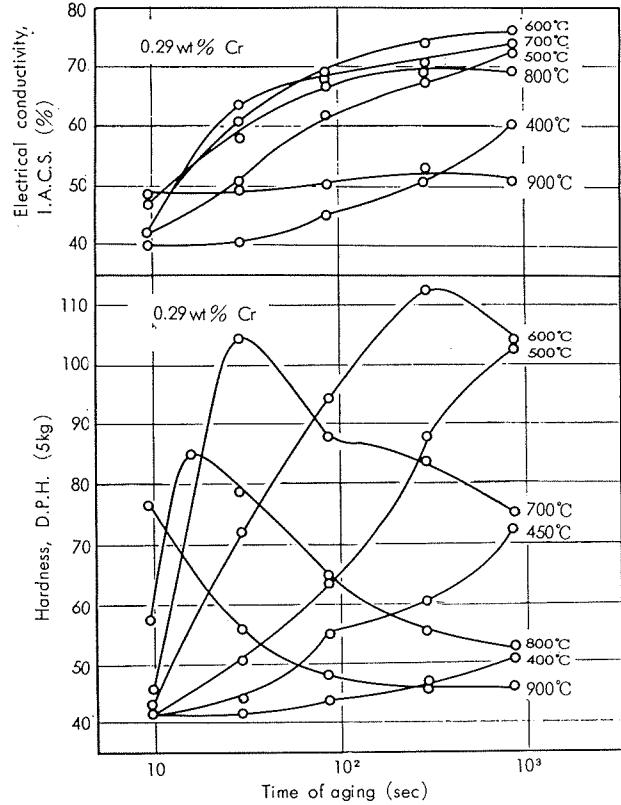


Fig. 13 Changes in electrical conductivity and D.P.H. during aging treatment of normally quenched specimens. (1000°C W.Q. 400°C 900°C aging)

率、硬度を測定して得たものである。 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ の全温度域にわたって通常の析出型合金と同様の傾向を示してい

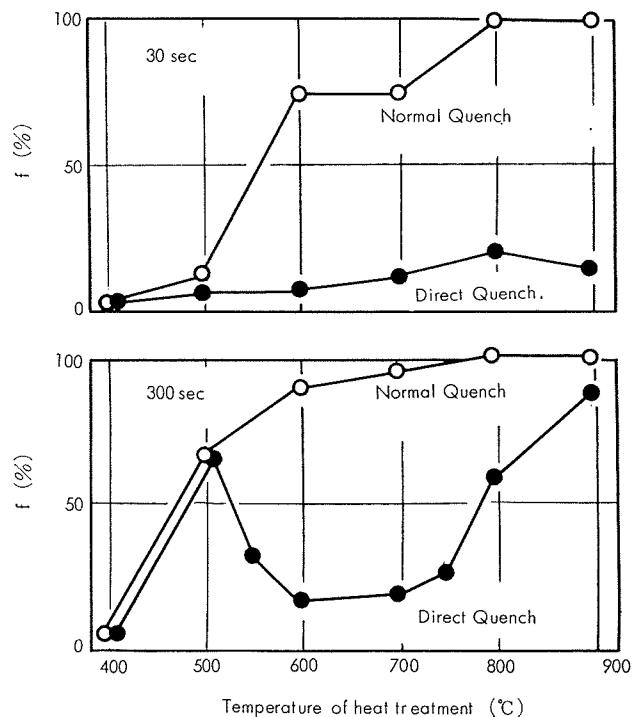


Fig. 14 Difference between normal quench and direct quench on the ratio of precipitated chromium to supersaturated for Cu-0.9%Cr alloy.

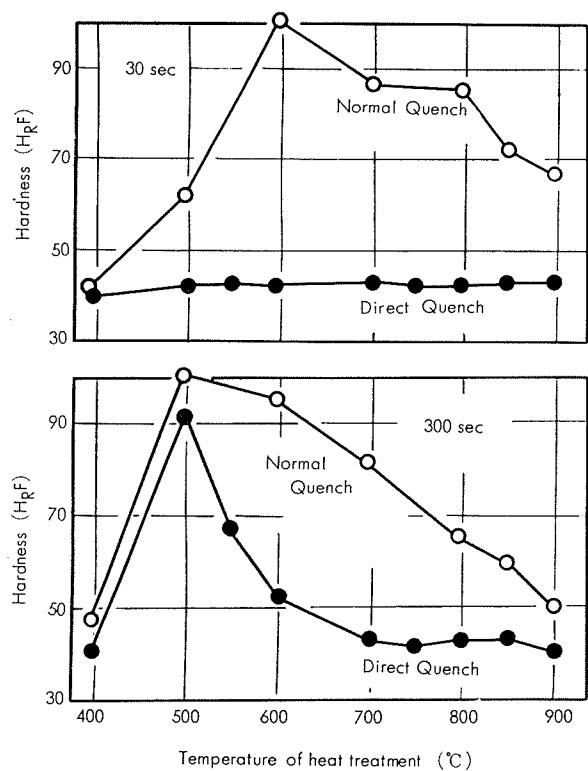


Fig. 15 Difference of hardness between normal quench and direct quench for Cu-0.90%Cr alloy.

る。すなわち溶体化処理後水冷し、焼戻し処理した場合には温度上昇とともに析出速度は単調に増大し、導電率はより短時間でその温度の飽和値に達し、また硬度値もより短時間で最大値に達している。0.90%Cr 試料についてもほぼ同様の結果が得られた。0.90%Cr 試料について両熱処理法によるちがいを析出比(f)と硬化量で比較し Fig. 14, 15 に示した。析出比とは、各熱処理温度での過飽和固溶クロム量に対する析出クロム量の比であり、次式で表わされるものを用いた。 $f = (C_{(t)} - C_i) / (C_0 - C_i) \times 100 (\%)$ ここで C_i は溶体化処理後水冷した状態(時効時間 0)における導電率、 $C_{(t)}$ は溶体化処理後 t 時間の恒温処理あるいは時効処理を行なってから水冷した状態における導電率、 C_0 は各熱処理温度の平衡状態における導電率である。処理温度 500°C 以下では両者にちがいはないが、550°C 以上とくに 550~750°C の温度域では恒温処理法における析出速度が著しくおそくなっている。また 3.4(3)に記したように恒温処理法では固溶量以上に含まれる未固溶クロムの析出速度、硬化量への影響が著しいのに対し、普通の焼入・焼戻し処理ではクロム量の影響がほとんどみられなかった。

4. 考 察

以上のべたように本合金の焼入途上における析出現象は、通常の焼入・焼戻し処理における析出現象と著しく異なるばかりでなく、冷却途上の温度域によってもその様相は異なっており、とくに高温度域における析出状況が本合金の焼入特性を特徴付けていることを明らかにした。

ここでは、恒温処理方法と焼入・焼戻し処理方法における析出機構のちがいについて、簡単な考察を加えてみた。一般に析出速度は溶質原子の過飽和度と析出核の数および析出核までの拡散距離に依存し、析出硬化量は析出物の大きさと分散の状況に依存する。本合金において、溶体化処理後水冷した場合には、水冷によって形成される格子欠陥、たとえば過剰空孔の集合体が析出物の核作用をなすものと考えられる。このような焼入時に形成される欠陥は試料の全域にわたってほぼ均一に密に存在するものと考えられるので、析出速度は大きく、析出硬化量も大きいものと考えられる。一方恒温処理法において処理温度が高い場合には、この種の欠陥が形成されにくいため、主として結晶粒界とか未固溶クロムなどの不均質部が析出核として作用するであろう。したがってこの場合には析出核の数は前者に比べ著しく少なくかつその分布は不均一であるから、析出速度は小さくなり、かつ析出硬化量は小さくなると考えられる。

このような析出核の相異という観点から恒温処理法で得られた結果を考察すると、T-T-P 曲線における高温側ノーズは、結晶内にすでに存在する光学顕微鏡的組織の不均質部を核とする析出現象に関連したものであり、一方低温側ノーズは、溶体化処理温度から低温恒温処理温度への急冷中に形成される均一に数多く分散した格子欠陥(過剰空孔の集合体)への析出に関連したものと考えられる。

5. 総 括

Cu-1.2%Cr 合金について、冷却速度および溶体化処理温度の焼戻し処理後の性能(特に硬度)におよぼす影響を検討し、焼入状態における固溶クロム量が本合金の焼戻し処理後の性能に対して、極めて大きな影響をおよぼしていることを明らかにした。次いで冷却途上における固溶クロムの析出状態を明らかにする目的で、Cu-0.3~1.5wt%Cr 合金について、恒温処理法を用いて温度、時間、析出量の関係を示す曲線(T-T-P 曲線)を導電率、硬度、引張強さの測定から作製し、本合金の焼入性および焼戻し性におよぼすクロム量の影響を検討した。得られた結果はつきのようである。

(1) 溶体化処理温度(1000°C)からの冷却途上で、析出速度を大きくする領域(T-T-P 曲線におけるノーズ)が高温側(800~850°C)と低温側(500°C)とに存在する。

(2) クロムを未固溶クロムとして多量に含む試料ほど、高温側ノーズが短時間側に明瞭に現れる。またこの温度域での析出物は硬化に寄与しないため、冷却途上でこのノーズにひっかかった場合には焼戻し処理後高硬度が得られない。

(3) 低温側ノーズに対するクロム量の影響は、高温側に比べ頗著でないが、高温側の場合とは逆にクロム量の多い

試料ほど長時間側に現れる。またこの温度域での析出物は硬化に寄与するが、十分でないのでこのノーズにひっかかった場合も焼戻し処理後硬度が若干低下する。

(4) 恒温処理材の T-T-P 曲線において高温側と低温側にノーズが現れるのは析出核のちがいによるものと考えられる。すなわち高温側では、結晶内にすでに存在する結晶粒界とか未固溶クロムなどの不均質部を核として析出が進行するのに対し、低温側では冷却中に形成される過剰空孔の集合体などの格子欠陥を核として均一に析出が進行するのであろう。

文 献

- 1) W. Köster and W. Knorr : Z. Metallk., **45** (1954), 350
- 2) W. Gruhl and R. Fisher : Z. Metallk., **46** (1955), 742
- 3) R.O. Williams : Trans. ASM, **52** (1960), 530
- 4) 幸田成康, 磯野英二: 金属学会誌, **16** (1952), 283; **17** (1953), 140
- 5) 近藤 豊: 住友金属, **5** (1953), 42
- 6) 土井俊雄: 金属学会誌, **21** (1957), 337, 720; **22** (1958), 313, 356
- 7) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 金属学会誌, **30** (1966), 302, 760
- 8) 戸田忠俊: 金属学会誌, **29** (1965), 237
- 9) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York (1958), 524

P

193

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金の短時間加熱
による時効挙動の変化

杉山禎彦 福井利安

住友軽金属工業株式会社研究部

溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金の短時間 加熱による時効挙動の変化*

杉山禎彦** 福井利安**

Aging Behaviors of Weldable Al-Zn-Mg Alloys due to Short Time Annealing

by Yoshihiko Sugiyama and Toshiyasu Fukui

A study was made of the aging behaviors of weldable Al-Zn-Mg alloys due to short time annealing.

Experiments were carried out on the tensile properties, Vickers hardness and electric conductivity of Al-4.0%Zn-2.1%Mg and Al-4.3%Zn-1.4%Mg (T4, T6 and T7) alloys annealed at various temperatures (150~350°C) and times (0.5~50 min).

The results obtained were summarized as follows:

- 1) Mechanical properties and electric conductivity of Al-Zn-Mg alloys were remarkably influenced by the temperature and time of annealing and the temper of base metals, in aging for 30 days at R.T. after annealing treatment.
- 2) Tensile strength of Al-Zn-Mg alloys showed the lowest values in annealing at 275°C, and appeared to be overaged.
- 3) In annealing at 200~300°C, tensile strength of Al-Zn-Mg alloys decreased with the increase of annealing time.
- 4) In annealing at 200~300°C, T4-treated alloys showed the maximum recovery in aging after annealing, but there was not necessarily seen the recovery in T7-treated alloys.
- 5) In annealing at 275°C for up to 2 min, T4-treated alloys were considered to show dominantly the reversion of G. P. zones, and T6-treated alloys to show both of the partial reversion and growth of G. P. zones and η' ($MgZn_2$), while T7-treated alloys were considered to show dominantly the growth of η' ($MgZn_2$).

1. はじめに

著者らは溶接構造材として近年特に注目されている Al-Zn-Mg 系合金に関して一連の実験を行ない、本系合金の溶接性に関して、すでに多くの点を明らかにしてきた。^{1~3)}

ところで、溶接構造物の施工においては歪の除去（歪取り）は不可避であり、特にアルミニウム合金の場合には材質的特性と関連して工業的に非常に重要な問題となっているが、この歪取りの方法として加熱水冷法が重要視され、また主として採用されている。しかしながら、熱処理型合金ではこの加熱の際に強度低下を生じ、特に Al-Zn-Mg 系合金では、その特色である高強度を生かしきれない欠点がある。

また最近の傾向である大型の構造物ではしばしば多層溶接がなされるが、このような場合には溶接熱サイクルを繰

返し受け、あたかも短時間加熱されたようになり、熱影響部での強度低下が懸念される。^{4~6)}

Al-Zn-Mg 系合金の時効特性あるいは析出挙動に関してはすでに多くの研究がありその機構もほぼ解明されているが、溶接熱サイクルあるいは歪取り加熱のような短時間加熱における時効挙動に関しては断片的な研究が見られるだけで不明な点も多い。

本報はこれらの点に着目して Al-Zn-Mg 系合金の短時間加熱により生ずる強度変化について調査したものであり、この機構に関してもじゅっかんの検討を加えたものである。

2. 供試材および実験方法

供試材は Al-4.0%Zn-2.1%Mg および Al-4.3%Zn-1.4%Mg の二種で、いずれも工業的に製造された 4 mm 板である。この化学成分を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Specimens	Chemical compositions (%)								
	Zn	Mg	Mn	Zr	Cr	Ti	Cu	Fe	Si
Al-4.0% Zn-2.1% Mg	4.01	2.08	0.29	0.19	<0.01	0.01	0.01	0.17	0.07
Al-4.3% Zn-1.4% Mg	4.33	1.43	0.34	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.16	0.05

* 溶接学会昭和43年度秋季全国大会（京都）で発表

** 研究部

まず最初に予備的な実験として、引張性質におよぼす加熱の影響 (Test 1) について調べるために、Al-4.0% Zn-2.1% Mg の T4 材 (溶体化処理後数カ月間自然時効) を 150~350°C で 0.5~30 分間加熱し水冷あるいは空冷後 1 カ月間自然時効して後、引張試験した。

続いて、これらの短時間加熱による強度変化の機構を明らかにするため、加熱による時効挙動の変化 (Test 2) を Al-4.3%Zn-1.4%Mg の T4, T6 および T7 材で試験した。この場合各調質処理の条件は次のとくである。

T4 : 465°C×1h W.Q. (A.C.)→R.T.×30 days

T6 : 465°C×1h W.Q. (A.C.)→120°C×48 h

T7 : 465°C×1h W.Q. (A.C.)→175°C×10 h

実験は各調質材を 175~350°C で 0.5~50 分間加熱後水冷し、焼入直後、5, 12, 30 および 60 日間自然時効せるものにつき、硬さと電気伝導度を測定して、この関連より析出挙動の考察を行なった。

3. 引張性質におよぼす加熱の影響

まず最初に予備的な実験として、溶体化処理後約 6 カ月間自然時効せる Al-4.0% Zn-2.1% Mg 合金を 150~350°C で 0.5~30 分間加熱後、水冷あるいは空冷し、その後 30 日間自然時効せる試料の引張試験を行なった。

この結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示すが、Fig. 1 は加熱温度の影響を示し、Fig. 2 は加熱時間の影響を示す。

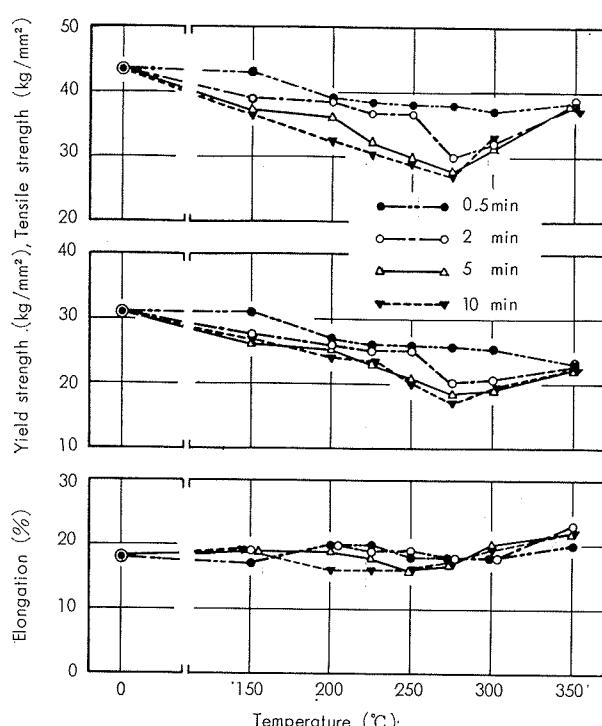


Fig. 1 Effect of annealing temperature on the tensile properties of Al-4.0% Zn-2.1% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

これらより明らかなごとく、150~275°C の範囲では加熱温度が高くなるに従い引張強さおよび耐力は低下し、

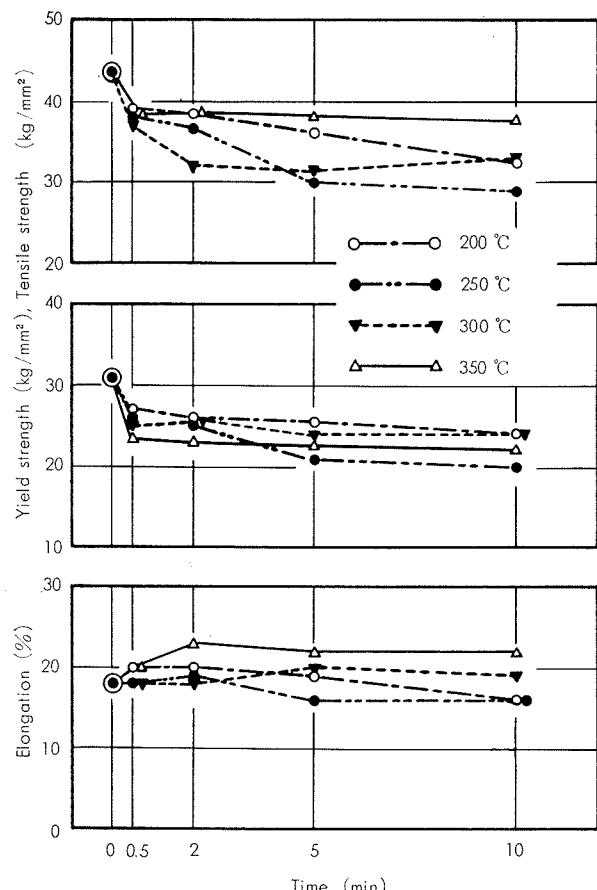


Fig. 2 Effect of annealing time on the tensile properties of Al-4.0% Zn-2.1% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

275°C で最小値を示し、さらに温度が高くなると引張強さおよび耐力は逆に上昇する。しかしながら、加熱時間が 0.5 分の時は温度の上昇とともに一様に低下し、必ずしも 275°C で最小値を示さない。加熱時間は長いほど引張強さおよび耐力は低下する。

これらの結果を水冷材および空冷材につき総括するとそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 となる。Fig. 3 および Fig. 4 は母材 (短時間加熱前の状態) の引張強さを 100%

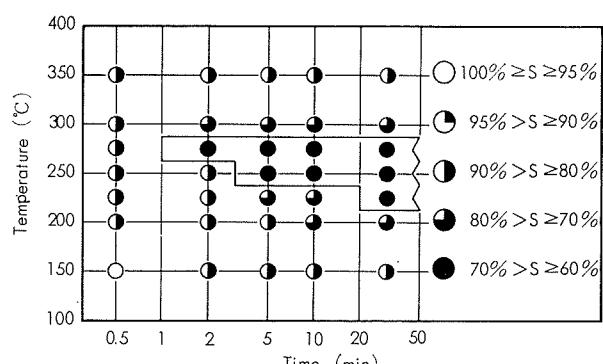


Fig. 3 Effects of annealing temperature and time on the tensile strength of Al-4.0% Zn-2.1% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

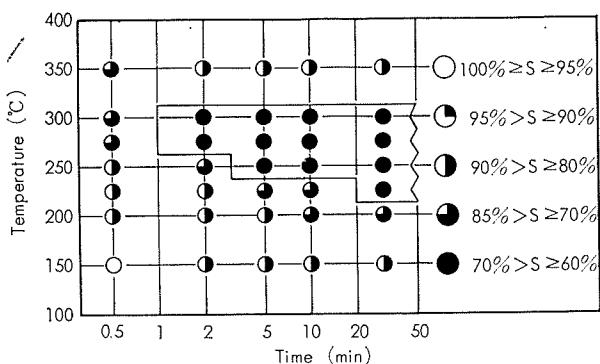


Fig. 4 Effects of annealing temperature and time on the tensile strength of Al-4.0% Zn-2.1% Mg (T4) alloy air-cooled from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

として、各加熱処理材の比率を求め、この比率を5段階に分類して、加熱温度—加熱時間との関連で示したものである。引張強さの低下の最も著しい領域は枠で囲んで示した。これより明らかかなごとく、水冷材、空冷材とも加熱時間が長くなるに従い、強度低下領域は低温にまで拡がる傾向があり、また水冷材と空冷材では、後者の方が、強度低下領域が広く、高温側に拡がっている。すなわち、300°Cでの加熱では、水冷材の場合非熱処理材（母材）の70%以上の引張強さを示すが、空冷材では60~70%の範囲内である。この差は冷却速度の違いによって生じたものである。

4. 加熱による時効挙動の変化

加熱による引張性質の変化を時効挙動との関連でより詳細に検討するため、Al-4.3%Zn-1.4%MgのT4 (465°C × 1h → 30日間自然時効), T6 (465°C × 1h → 120°C × 48h) および T7 (465°C × 1h → 175°C × 10h) 材を 175~350°C で 0.5~50 分間加熱し、水冷後種々の時効処理を施し、硬さおよび電気伝導度を測定した。

4.1 加熱後の時効の影響

Fig. 5 ~ Fig. 7 にそれぞれ T4, T6 および T7 材を 200, 275 および 350°C で 2 分間加熱後、水冷した場合の時効曲線を示す。

Fig. 5 より明らかかなごとく、T4 材では 200, 275 および 350°C での加熱により、いったん硬さは低下し、電気伝導度は上昇するが、その後の時効により硬さは増加し電気伝導度は減少して、ともに元の状態に戻る。加熱温度では 275°C の場合のみ、やや回復量は少ないが、200 および 350°C とあまり差はない。

Fig. 6 は T6 材の結果である。350°C の場合には前述の T4 材に似た挙動を示す。すなわち、硬さは加熱によりいったん低下するが、その後の時効で著しく回復し、また電気伝導度は加熱後の時効により減少する。しかしながら 200°C の場合には硬さおよび電気伝導度の加熱による変化はなく、またその後の時効による変化もほとんどない。275°C の場合には加熱により硬さは低下するがその後の時効でかなり回復する。しかしこの場合の低下率および回復

速度は 350°C の場合より小さい。電気伝導度は 275°C の加熱ではほとんど変化していないが、その後の時効で少し減少する。

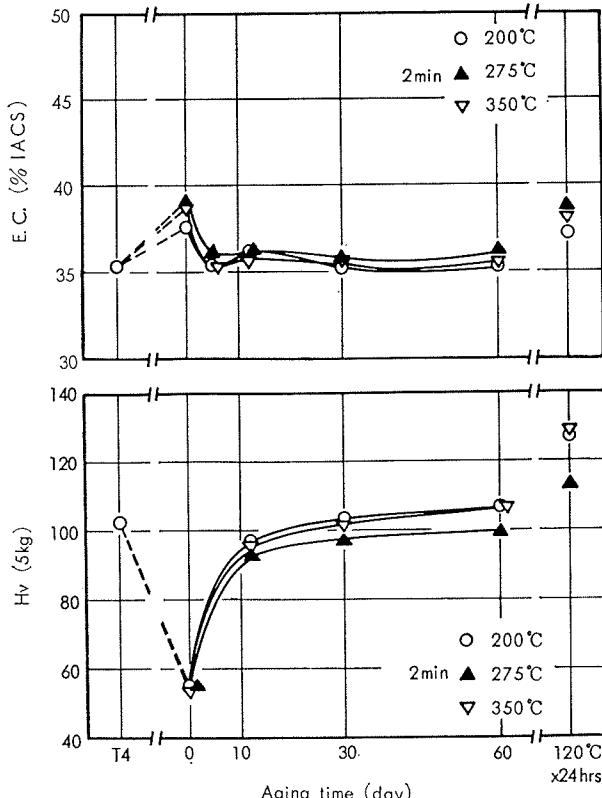


Fig. 5 Aging curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures.

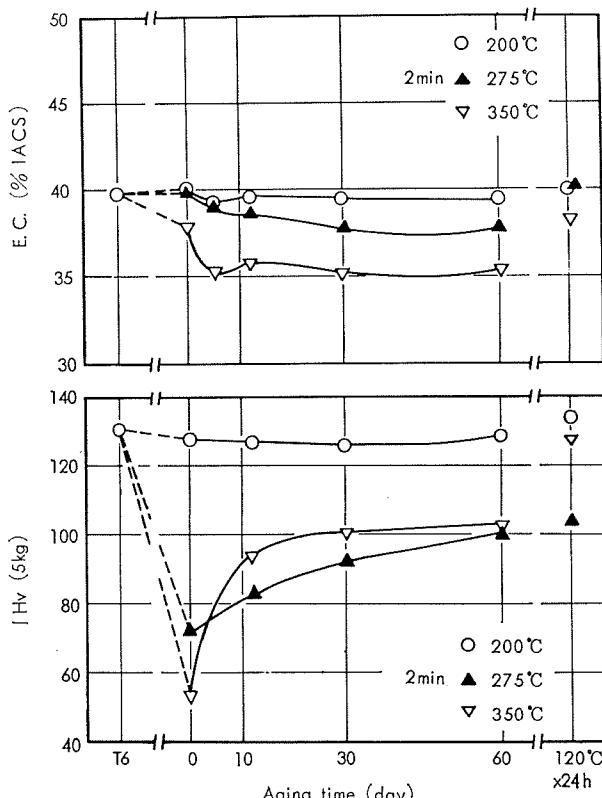


Fig. 6 Aging curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T6) alloy quenched from annealing temperatures.

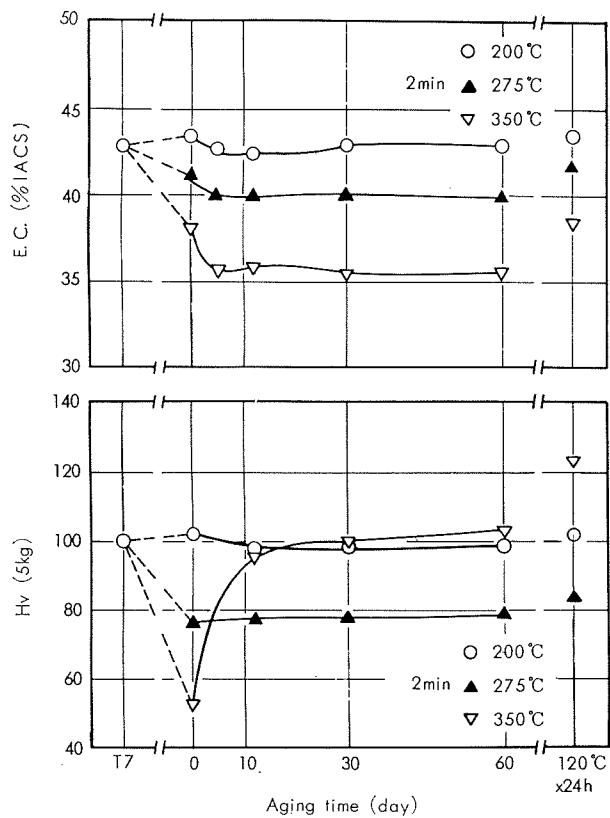


Fig. 7 Aging curves of Al-4.3% Zn-1.4%Mg (T7) alloy quenched from annealing temperatures.

T7材の場合は Fig. 7 に示すとく、T4, T6 材と少し異なっている。すなわち、350°Cでの加熱はT4, T6 材と同様な挙動を示すが、200°Cの場合には、加熱あるいはその後の時効による硬さおよび電気伝導度の変化はほとんどなく、275°Cの場合には、加熱により硬さおよび電気伝導度は減少するが、その後の時効においてあまり変化しない。

Fig. 5 ~ Fig. 7 では参考のため加熱後焼戻しせるものについても示した。

4・2 加熱温度の影響

Fig. 8 ~ Fig. 10 にそれぞれ T4, T6 および T7 材を 175~350°C で 1, 2 および 5 分間加熱し、水冷の後30日間自然時効せる試料の硬さおよび電気伝導度を示し、加熱温度の影響を調べた。

Fig. 8 は T4 材についての結果であるが、1 および 2 分間加熱のものは 275~300°C で硬さおよび電気伝導度がごくわずか変化するだけであるが、5 分間加熱のものでは 250~300°C で硬さは明らかに減少し、電気伝導度は増加している。しかしいずれの場合も 175~250°C および 325°C 以上では母材とほぼ同じ値である。

T6 材の結果は Fig. 9 に示す。1 分間の加熱の場合には 225~275°C で硬さおよび電気伝導度の減少が見られ、275°C 以上では前述の T4 材とほぼ同様になる。2 分間加熱では 200°C より硬さは低下し始め、275°C で最低値となりそれ以上では少し増加している。電気伝導度は 200°C より直線的に減少している。5 分間加熱せるものでは、

175°C ぐらいより硬さは低下し始め、275°C では硬さの低下が著しく非常に小さい値となっている。電気伝導度の減

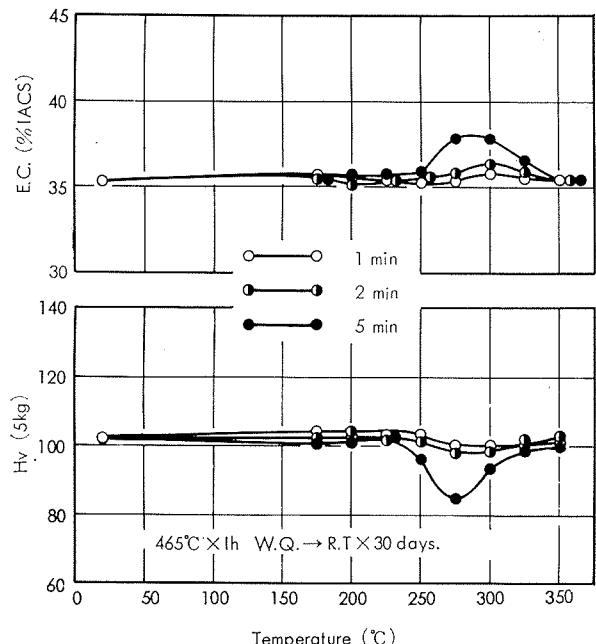


Fig. 8 Isochronal annealing curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

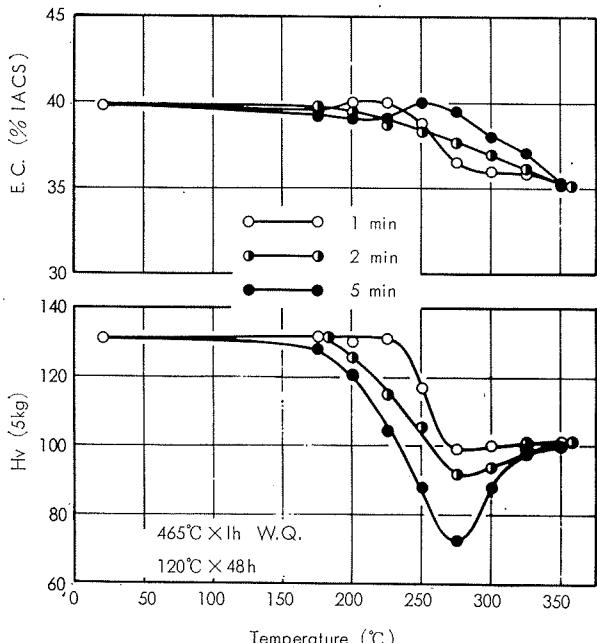
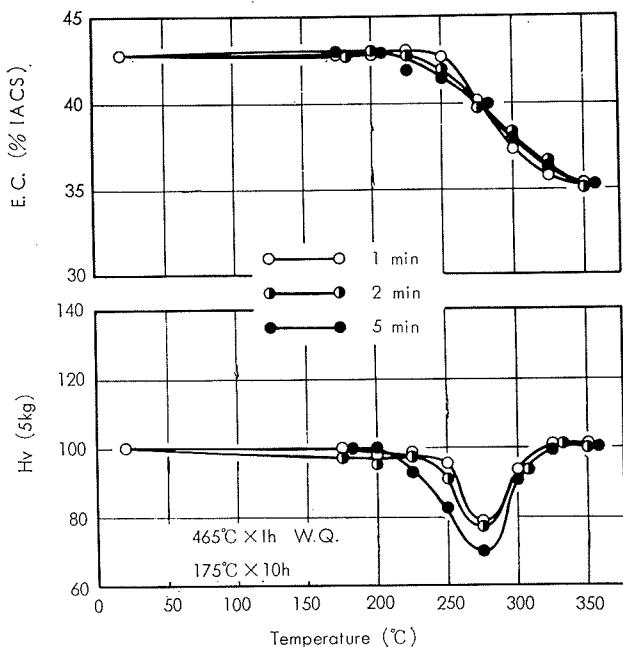


Fig. 9 Isochronal annealing curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T6) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

少は 275°C より始まる。

Fig. 10 は T7 材の結果であるが、225~300°C で硬さの低下が見られ、275°C で最も著しい。1, 2 および 5 分間の加熱時間の違いにより、硬さの低下し始める温度あるいはその低下量に差が見られるだけで全体的な傾向はかなり類似している。一方電気伝導度は 1, 2 および 5 分間加熱とも 250°C ぐらいより一様に減少し 350°C では前述の T4 のレベルになる。



4・3 加熱時間の影響

Fig. 11～Fig. 13 にそれぞれ T4, T6 および T7 材を 200, 250, 275 および 300°C で 0.5～50 分間加熱し水冷後 30 日間自然時効せる試料の硬さおよび電気伝導度におよぼす加熱時間の影響を示す。

Fig. 11 は T4 材の結果であるが、200°C の場合には 10 分以上の加熱で硬さの低下、電気伝導度の上昇が見られ、250°C では、2～5 分ぐらいより変化し始める。275 および 300°C では硬さの低下および電気伝導度の増加開始時間が 1～2 分と早まる。しかしいずれの場合も、0.5～1 分間の加熱では、硬さおよび電気伝導度とも変化していない。

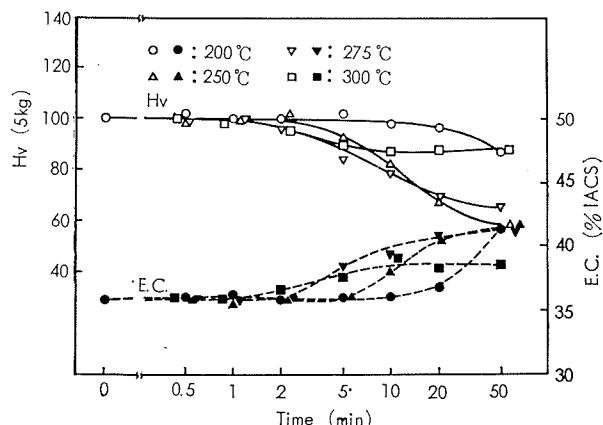


Fig. 11 Isothermal annealing curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

Fig. 12 は T6 材の結果である。200°C の加熱ではあまり変化はなく 2 分以上の加熱で硬さがごくわずか低下する

だけである。250°C では加熱時間が増すに従い硬さは低下するが、電気伝導度は 2 分間の加熱で最低を示し、以後再び増加する。275°C では 0.5 分の加熱で硬さおよび電気伝導度は著しく減少し、以後加熱時間が増すに従い硬さは低下し、電気伝導度は 1 分を境にして再び増加する。300°C では程度の差はあるが 275°C と比較的類似した傾向を示している。

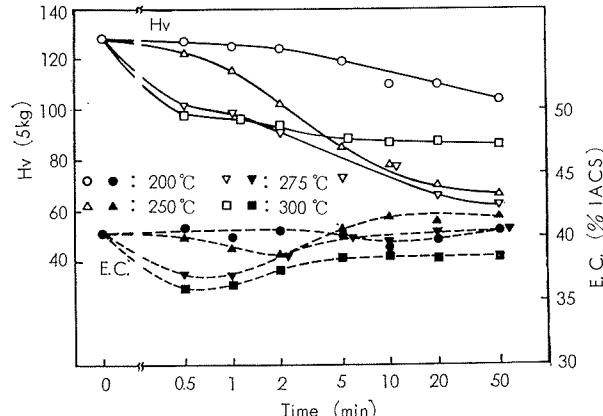
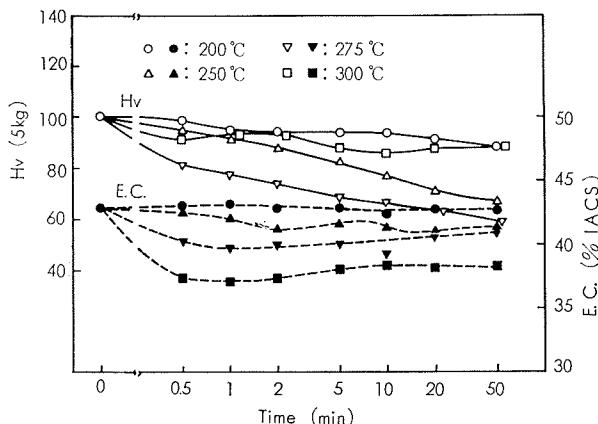


Fig. 12 Isothermal annealing curves of Al-4.3% Zn-1.4% Mg (T6) alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

T7 材では Fig. 13 に示すとく、硬さは加熱時間が増せば一様に低下するが、電気伝導度では、加熱時間の影響はあまり明確でない。すなわち、加熱温度が高くなるに従い電気伝導度は減少しているが、0.5 分間の加熱と 50 分間の加熱ではあまり差は認められない。



4・4 調質の影響

Fig. 14 に 175～350°C で 2 分間加熱し水冷後 30 日間自然時効せる試料の硬さおよび電気伝導度におよぼす調質の影響を示す。

T4 材では加熱による硬さおよび電気伝導度の変化はほとんど認められない。T6 材では最初もっとも高い硬さの値を示しているが、175°C ぐらいより低下し始め 275～300°C で最低値となり 325°C 以上では T4 材と同じレベル

になる。電気伝導度は175°Cより高温では、一様に減少している。T7材では、225°CまではT4材とほぼ同じ硬さであるが、250°Cで低下し始め275°Cで最低値を示し、以後T4材のレベルになる。電気伝導度は、最初もっとも高い値を示しているが、温度の上昇とともに250°Cぐらいより減少し始め、350°CではT4材のレベルにまで減少する。

すなわち、母材の質別により、短時間加熱およびその後の時効による挙動は著しく異なってくる。

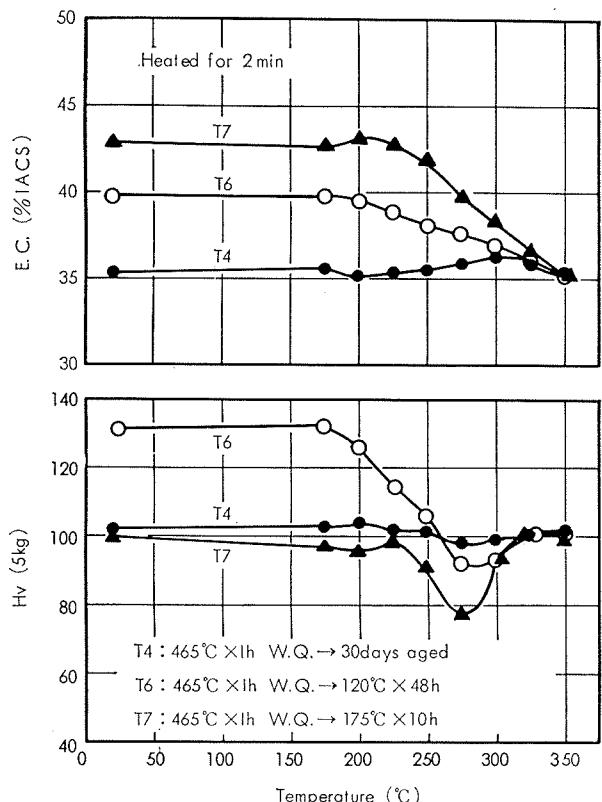
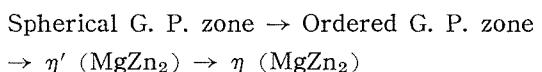


Fig. 14 Effect of tempers of base metal on Vickers hardness and electric conductivity of Al-4.3% Zn-1.4%Mg alloy quenched from annealing temperatures and then aged at R.T. for 30 days.

5. 考 察

Al-Zn-Mg系合金の析出過程は



であり,⁷⁾ 溶体化処理後自然時効のみ施せるT4材ではG.P. zone, 120°Cで人工時効を施せるT6材ではG.P. zoneと η' (MgZn_2), やや過時効気味に人工時効されたT7材では η' (MgZn_2)が析出していることはよく知られている。

しかしながら、溶接熱サイクルや歪取り加熱のような比較的短時間加熱された場合の時効挙動あるいは析出状況については、まだ不明な点が多い。

Fig. 15~Fig. 17にT4, T6およびT7材を175~350°Cで2分間加熱し、加熱直後と加熱後30日間自然時効せるものの硬さおよび電気伝導度の変化を示す。T4材ではFig. 15よりわかるごとく、短時間加熱により一様に硬さは低下し

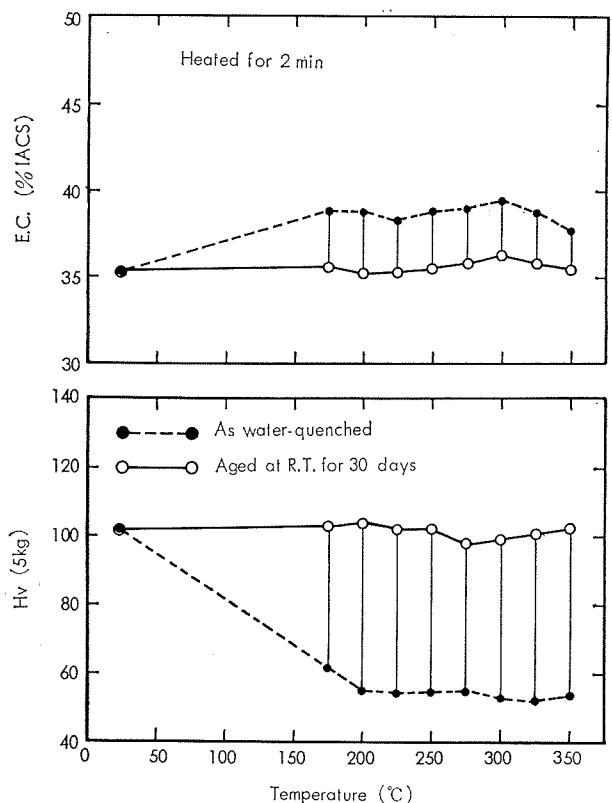


Fig. 15 Effect of aging on Vickers hardness and electric conductivity of Al-4.3% Zn-1.4%Mg (T4) alloy quenched from annealing temperatures and aged at R.T. for 30 days.

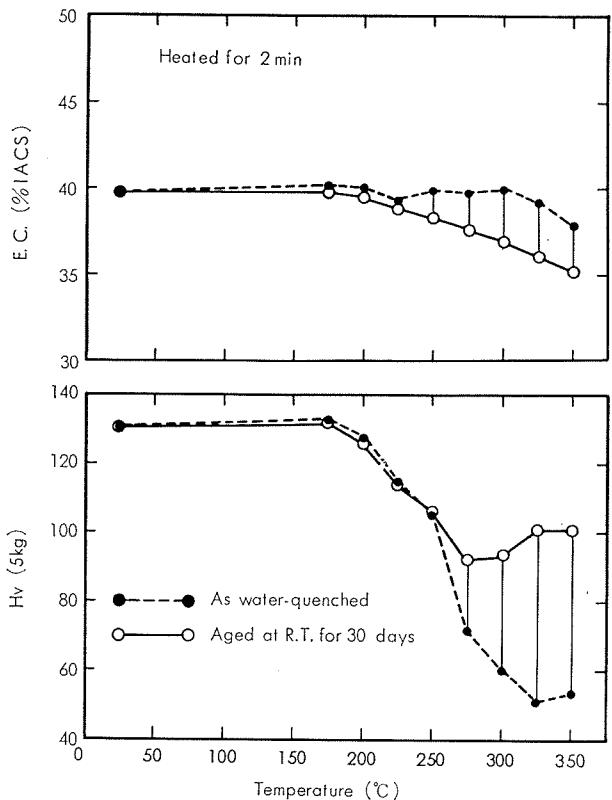


Fig. 16 Effect of aging on Vickers hardness and electric conductivity of Al-4.3% Zn-1.4%Mg (T6) alloy quenched from annealing temperatures and aged at R.T. for 30 days.

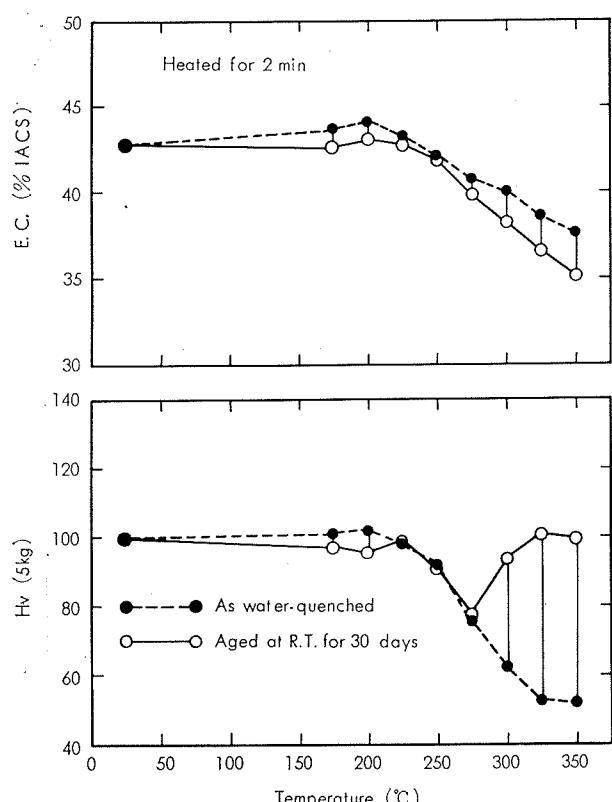
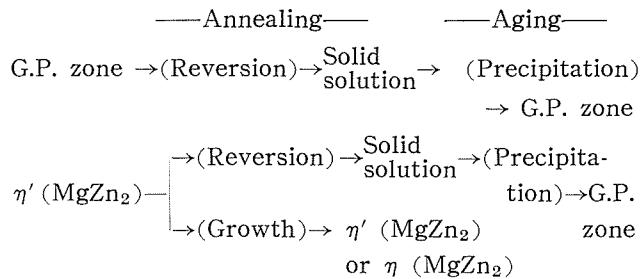


Fig. 17 Effect of aging on Vickers hardness and electric conductivity of Al-4.3% Zn-1.4%Mg (T7) alloy quenched from annealing temperatures and aged at R.T. for 30 days.

電気伝導度は上昇しているが、その後の自然時効により、ほぼ元の状況に戻っている。このことより、T4材では175~350°Cでの加熱により復元あるいは溶体化が進行していることが容易に推察される。しかしFig. 8よりも明らかなごとく、加熱時間が長い時には、やや硬さの回復（同時に電気伝導度の減少）の少ない領域があり、必ずしも完全な復元あるいは溶体化が行なわれていないこともある。T6材では、Fig. 16に示すごとく175~350°Cの加熱により部分的な復元（200~300°C）とほぼ完全な溶体化（≥325°C）が起っているが、275~300°Cでは、復元のみならず、やや過時効になっていると思われる。この程度はFig. 9よりもわかるごとく、加熱時間が長くなるに従い著しくなる。T7材では、175~225°Cの加熱でほとんど変化は起らず、325°C以上では溶体化が起っている。この中間の275°C近傍では過時効はより明確となり、Fig. 7よりも明らかなごとく、加熱後の時効による硬さの増加および電気伝導度の減少はほとんど認められない。

以上のことより275°C近傍での短時間加熱に注目すると、T4材では復元が支配的であり、T6材では復元と部分的な η' (MgZn₂)中間相の粗大化が起り（復元がやや支配的）、T7材では η' (MgZn₂)中間相の粗大化が支配的であると思われる。

したがって、短時間加熱とその後の時効により、母材中におけるG.P. zoneおよび η' (MgZn₂)中間相は



のような過程で変化すると推定される。

Al-Zn-Mg系合金の熱影響部における析出挙動に関してはRogerson⁴⁾、水野ら⁵⁾および著者ら⁶⁾などの研究があるが、これらの結果は、今回の短時間加熱による結果とほぼ同じような傾向にあり、このことより、今回の実験が、単に歪取り加熱への適用だけでなく、溶接熱影響部への適用にも意味を持つと思われる。

なお、歪取り加熱あるいは溶接熱影響部における挙動について考察する場合、機械的性質のみならず、耐食性やその他の諸性質の変化についても考慮しなければならない。⁸⁾

6. おわりに

構造用Al-Zn-Mg系合金の短時間加熱による時効挙動の変化について二、三調査した結果、次の点が明らかとなつた。

- 1) Al-Zn-Mg合金は短時間加熱によりいったん強度は低下するが、その後の時効により著しい回復を示す。この場合、加熱時間が0.5分の時は温度の上昇とともに強度は少し低下するだけであるが、2分以上の加熱では275°Cで強度の回復は最も少ない。
- 2) 200~300°Cの加熱では加熱時間が増せば、強度は一様に低下する傾向にある。
- 3) 200~300°Cでの加熱では、T4材はその後の時効により最も著しい回復を示すが、T7材ではあまり回復を示さない。
- 4) 最も問題となる275°Cでは、T4材では主としてG.P. zoneの復元、T6材ではG.P. zoneおよび η' (MgZn₂)中間相の部分的復元と部分的粗大化、T7材では主として η' (MgZn₂)中間相の粗大化が起っているものと思われる。
- 5) Al-Zn-Mg合金の短時間加熱における挙動は、本系合金の溶接熱影響部あるいは歪取り加熱における考察に適用し得る。

謝辞：本稿をまとめるに当り、種々有益なる御討論を賜った研究部寺井士郎博士および馬場義雄博士に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 杉山禎彦、福井利安：本誌、8(1967), 106, 9(1968), 14, 9(1968), 105, 10(1969), 111
- 2) T. Fukui, Y. Sugiyama and S. Terai: IIW Doc. IX-624-69

- 3) 竹内勝治, 杉山禎彦, 福井利安: 本誌, **9** (1968), 250
4) J. H. Rogerson: British Weld. J., **11** (1964), 12
5) 水野政夫, 高田陽允, 加藤周一郎: 溶接学会誌,
36 (1967), 854
6) 杉山禎彦, 福井利安: 溶接学会誌, **35** (1966), 790
7) 村上陽太郎: 軽金属溶接, No. 22 (1964), 1027
8) 杉山禎彦, 福井利安, 萩原理樹: 溶接学会昭和44年度秋季全国
大会で発表。

P

194

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

復水器管用銅合金の腐食におよぼす第一鉄イオンの効果

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社研究部

復水器管用銅合金の腐食におよぼす 第一鉄イオンの効果*

田 部 善 一**

Effect of the Ferrous Ion on Corrosion of Condenser Tube Alloys

by Zen-ichi Tanabe

A reason for the widespread use of condenser tube alloys may be attributed to their high corrosion resistance. However, they often suffer from unreasonable current of water. The ferrous ion have been added for the protection of condenser tube alloys, but we had a difficulty to explain this effect. In this study, the potentiodynamic polarization measurements, rotating immersion tests and spectrophotometric analysis for condenser tube alloys were carried out in 3% NaCl aqueous solution containing the ferrous ion.

The results obtained were as follows:

- 1) An addition of the ferrous ion becomes a useful method for the protection of condenser tube alloys in sea water.
- 2) When the cathodic current is added to the alloys, the protection effect of the ferrous ion becomes even stronger.

1. 緒 言

復水器管用銅合金の冷却水側の腐食を軽減するために FeSO_4 を添加することは、近年本邦および諸外国においてひろく実施され好成績を上げているところもすくなくない。^{1~3)}

そしてこの FeSO_4 の作用は主として金属表面皮膜を強化することであるといわれているが基礎的研究は全くない。

復水器管用銅合金は元来海水に対する耐食性の優れた合金であり正常な海水が正常に流れている限り特別問題になるような腐食は発生しなかったのであるが、近年新鋭火力発電所において建設される大型の復水器は、より高能率化が計られ異常腐食が多くなってきた。

また導水配管のライニング技術の向上によって鉄鋼の腐食が防止される結果、冷却水中の Fe^{++} イオンが減少し、復水器管用銅合金の腐食が増加したともいわれている。

そこで復水器管用銅合金の腐食に対し、 Fe^{++} イオンがいかなる作用をするかを検討した。

2. 試料ならびに実験法

試料は復水器管用銅合金としてもっともひろく使用されているアルブラックを使用し、比較のためアドミラルティーメタルおよび純銅を用いた。

これらはいずれも大気中溶解金型鋳造し、熱間圧延およ

び冷間圧延によって 1 mm まで圧下し、600°C × 30 min 焼鈍し、カーボランダムペーパー #240番まで研磨して用いた。

試験法のうち分極測定は Fig. 1 に示すような溶液を接地しない環流装置を用い、Fig. 2 に示すような電解セルを用いて行なった。使用したポテンショスタットは $10^8 \Omega$ の入力抵抗を有する平衡増幅型で電流容量 $\pm 10\text{mA}$ 、応答速度 10^{-3} sec のものを使用した。電位送り速度 $2\text{V}/\text{h}$ の動電位法によって XY レコーダーで記録させた。

回転腐食試験は Fig. 3 に示すような装置を用いて行なった。この際、水の追従による真の流速の低下は無視した。

反射スペクトルは日立製紫外可視分光光度計 124 型に固体反射アダプターをとりつけ、 MgO 平面を 100% 反射として測定した。

また陰極電流の印加は 6SJ7 コントロールのガルバノスタットと黒鉛棒陽極を使用した。

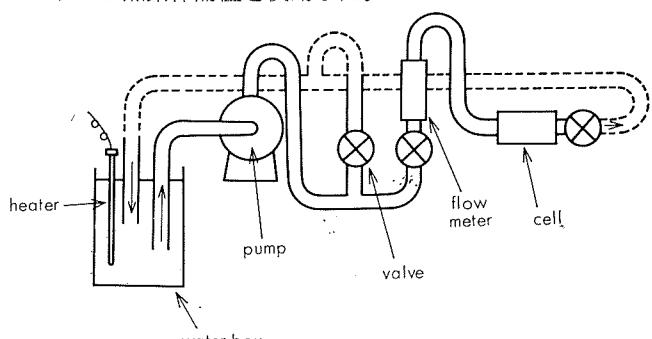


Fig. 1 Schematic diagram of measurements.

* 第16回腐食防食討論会（1969年10月金沢）にて主題講演

** 研究部

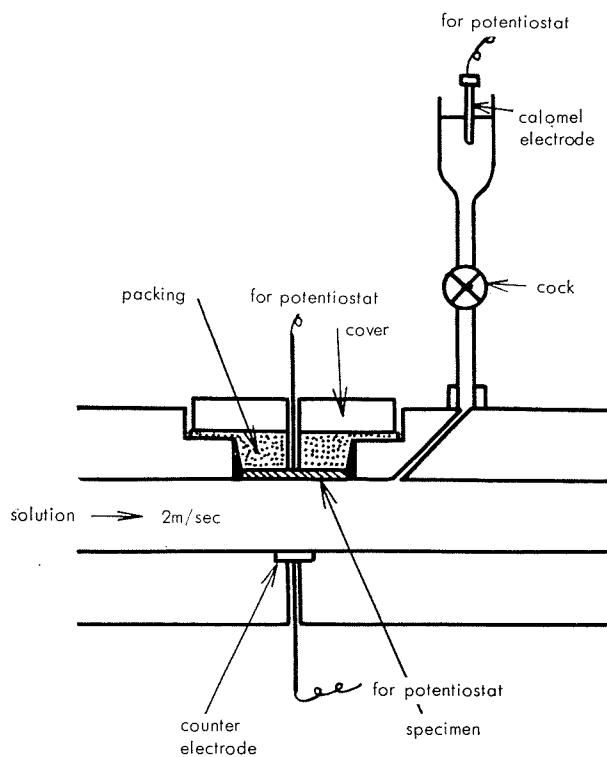


Fig. 2 Structure of the cell.

3. 実験結果ならびに考察

アルブラック、アドミラルティーメタル、純銅の、 2m/sec の流速を有する 3% NaCl 水溶液中における分極曲線およびその経時変化は Fig. 4~6 のごとくである。これらは純銅を除いて優れた経時変化を示し、浸漬時間の経過に従って優れた耐食性を示すであろうということを暗示している。

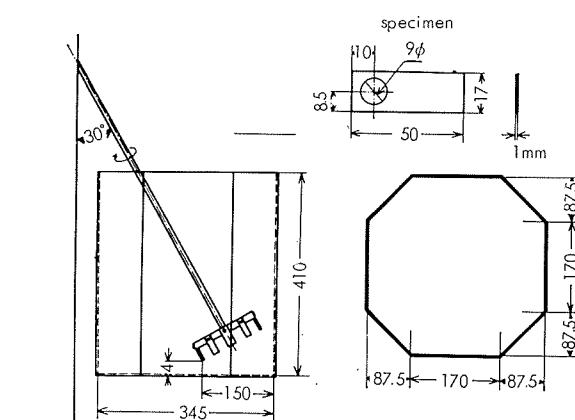


Fig. 3 Specimen and testing apparatus.

純銅はこのような 2m/sec の流速を有する 3% NaCl 水溶液中ではほとんど経時変化を示さず、耐食性が悪いことを示している。これは海水を冷却水として使用した場合の復水器に銅管を使用した場合、その腐食速度は極めて大きく、使用できないという事実と一致する。(なお実用復水器における管内流速は約 2m/sec である。)

またこれらの合金の 3% NaCl+ 0.6 ppm Fe⁺⁺ (FeSO₄にて添加) 水溶液中の分極曲線とその経時変化は Fig. 7~9 のごとくあって、Fe⁺⁺ の存在によっていずれの分極抵抗も増加し、とくに陰極分極抵抗が大きくなっている。しかし純銅においてはこの作用は僅かである。

これを過電圧外挿法によって腐食電流を推定し、その経時変化として示すと Fig. 10 のごとくなる。

これによれば純銅を除いて腐食電流は時間の経過に従って急激に減少し、一定の潜伏期間の後対数座標で直線になる。このことは保護皮膜の定速成長を示すものであろう。

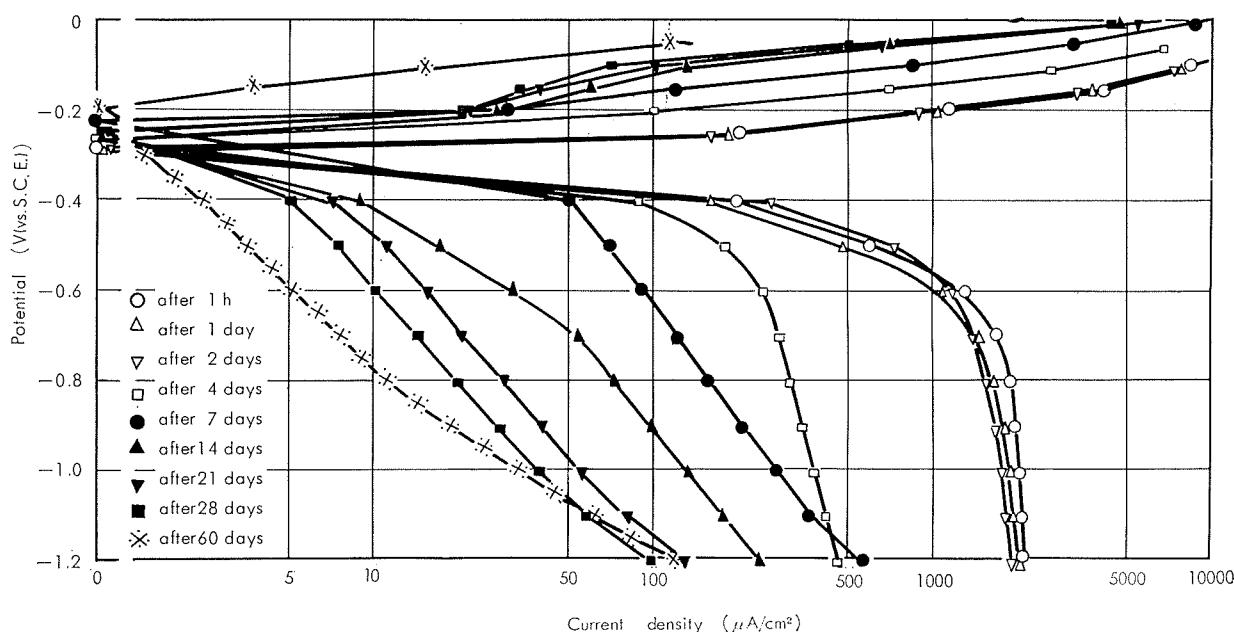


Fig. 4 Time effect of polarization curve of Albrac in 3% NaCl sol. (2m/sec).

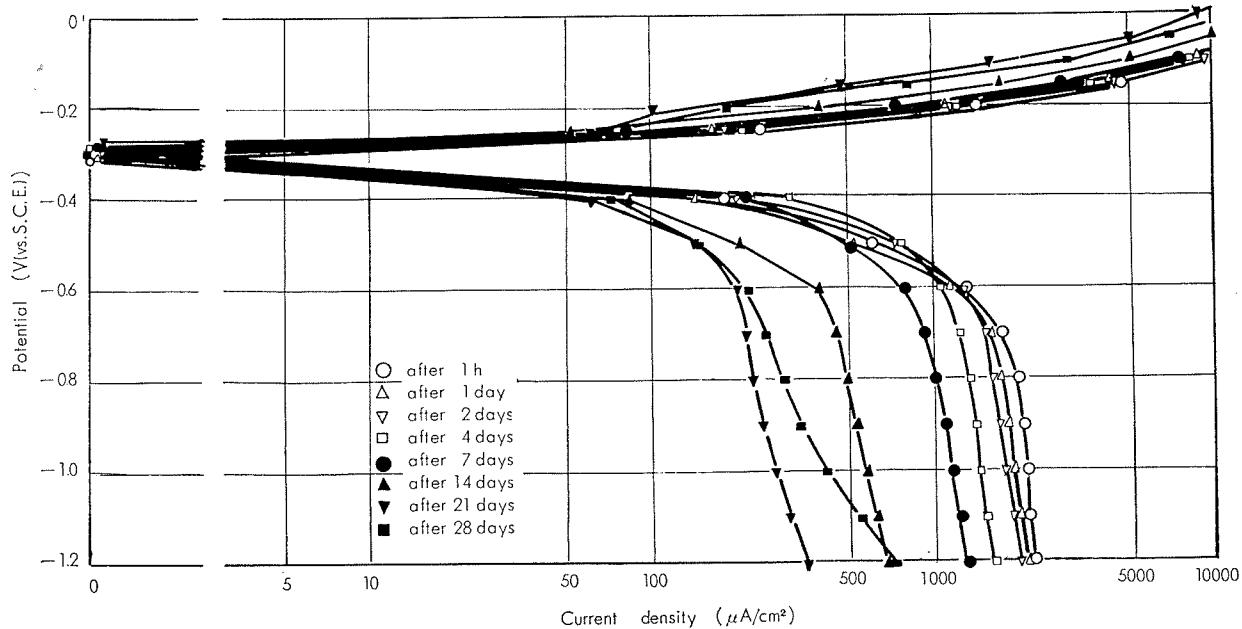


Fig. 5 Time effect of polarization curve of Admiralty Metal in 3% NaCl sol. (2m/sec).

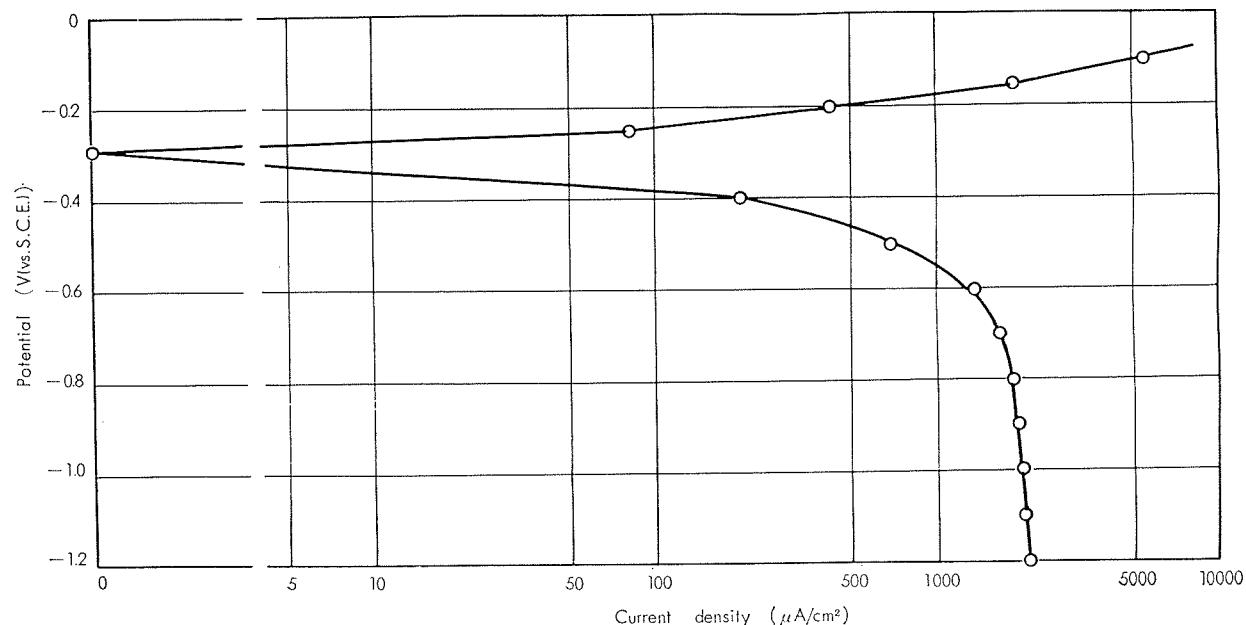


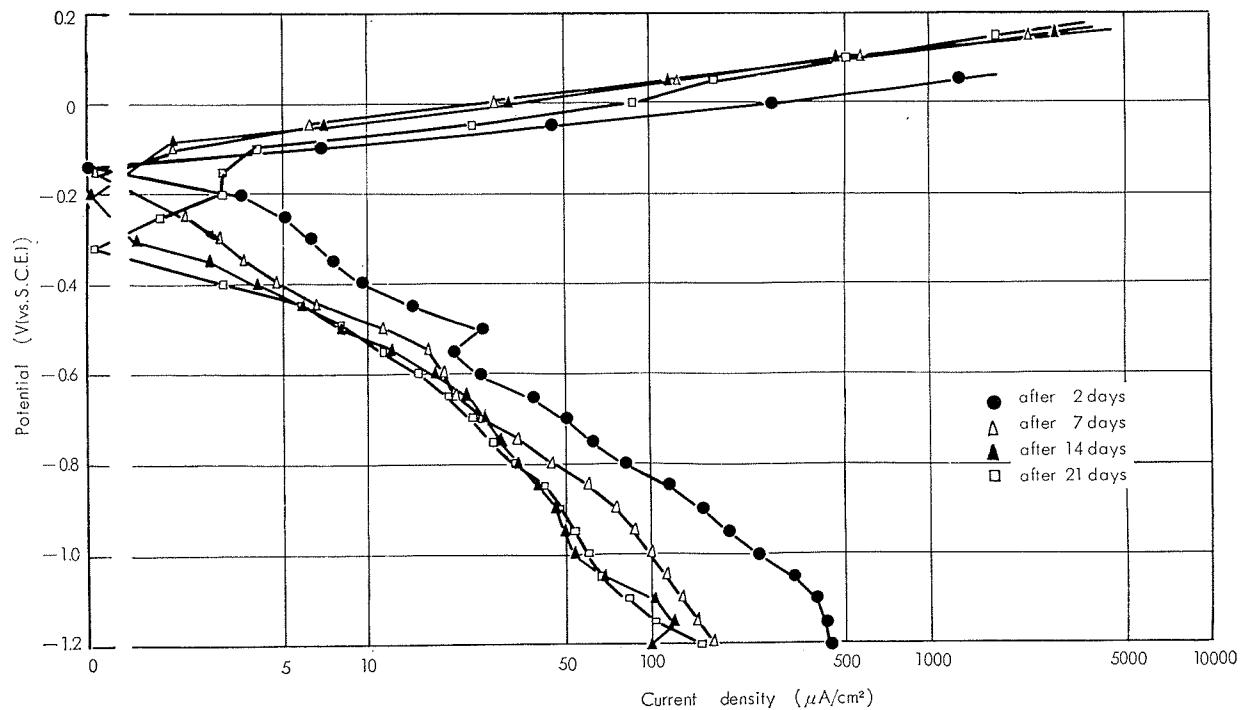
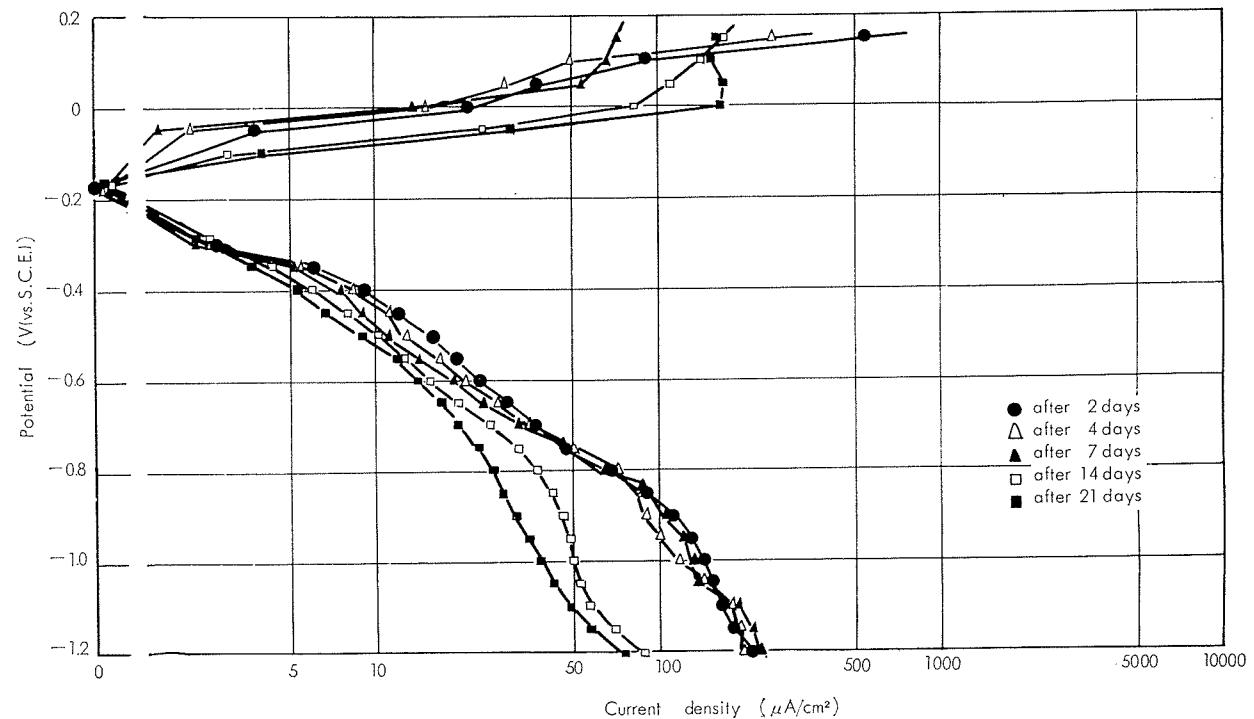
Fig. 6 Polarization curve of copper in 3% NaCl sol. (2m/sec).

そして Fe^{++} はこの生成を促進するか、より強固な保護皮膜を生成させるかのいずれかであろう。しかしながら純銅では Fe^{++} によるこのような作用は期待し得ないようである。

アドミラルティーメタルにおいては、それ自身 3% NaCl 水溶液中で保護皮膜を形成するが、4 週間経過しても腐食電流は約 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで低下するにすぎず、腐食速度はかなり大きい。(10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の腐食電流を平均侵食速度に換算すると約 0.11 mm/y に相当する。) これが Fe^{++} の添加によって約 $1/10$ に低下する。したがって使用実績からみて、実際海水中で使用された場合には Fe^{++} の混入によってかなり防食されていたのであろう。(アドミラ

ルティーメタルの使用によって約 20 年運転された実績があるが、これは配管や水室に裸の鉄が使用されていた。ただし最近の復水器管にアドミラルティーメタルは使用されていないので、配管や水室にゴムライニングをした場合の実績はない。)

これに対しアルブラックはそれ自身保護皮膜の成長性が大きく、1 週間後で $33\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、3 週間後で $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで減少し、海水の流れが正常な限り、それ自身で優れた耐食性を示している。これに Fe^{++} が添加されれば 1 週間後で $1.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、3 週間後で $0.9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度にまで減少する。したがってこのような場合にも Fe^{++} の効果が大きいということができる。

Fig. 7 Time effect of polarization curve of Albrac in 3% NaCl + Fe⁺⁺ sol. (2m/sec).Fig. 8 Time effect of polarization curve of Admiralty Metal in 3% NaCl + Fe⁺⁺ sol. (2m/sec).

以上が正常な流れの 3% NaCl 水溶液中における Fe⁺⁺ イオン添加の効果であるが、復水器管は管の入口部にインレットアタックと称する渦流による腐食をうけることがある。このような場合の防食に Fe⁺⁺ イオン添加が有効であるかどうかを併せ検討した。このような条件下における試験は本装置入口部で行なった。この場合のアルブラックの分極曲線は Fig. 11 のごとく、ほとんど経時変化を示さず、初期腐食速度がかなり長時間継続するものと思われ

る。このような場合にも Fe⁺⁺ イオン添加によって分極曲線に経時変化が認められるようになり、耐食性の向上が認められる。これを Fig. 12 に示す。この場合の腐食電流の経時変化は Fig. 10 の中で点線で併記した。

このような Fe⁺⁺ イオンの添加が分極曲線の経時変化を促進し、とくに陰極分極抵抗を増加させることは、微少な電流のために Fe⁺⁺ の化合物が陰極に吸着するか、保護皮膜の形成が促進されているためと考えられる。

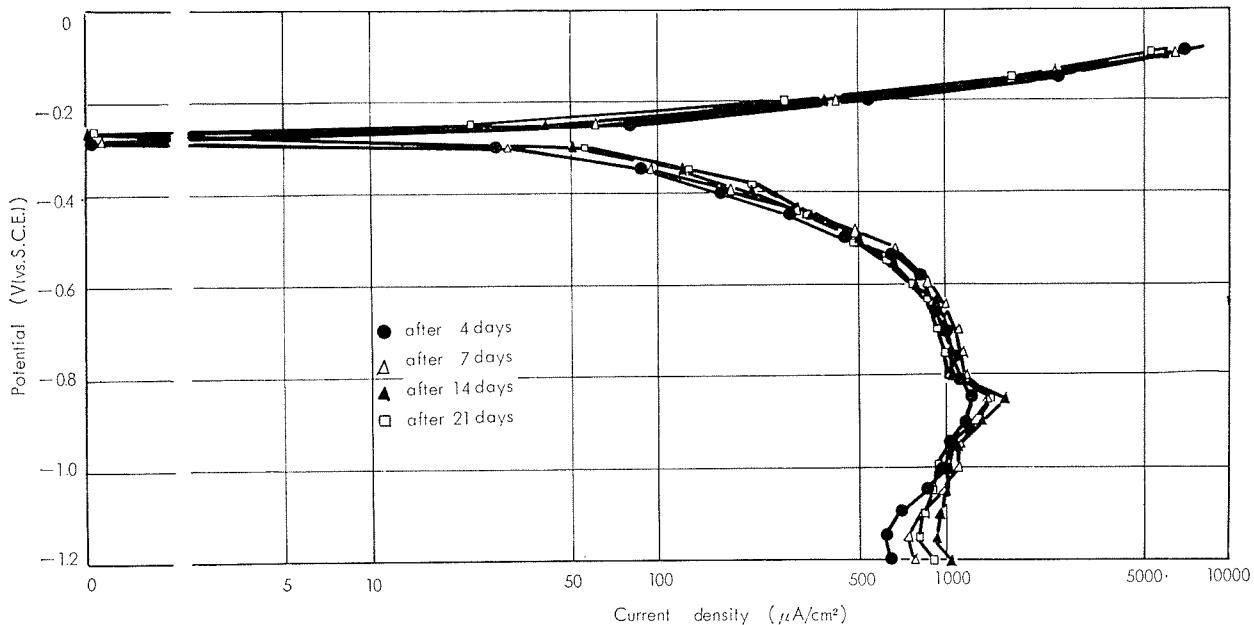


Fig. 9 Time effect of polarization curve of copper in 3% $\text{NaCl} + \text{Fe}^{++}$ sol. (2m/sec).

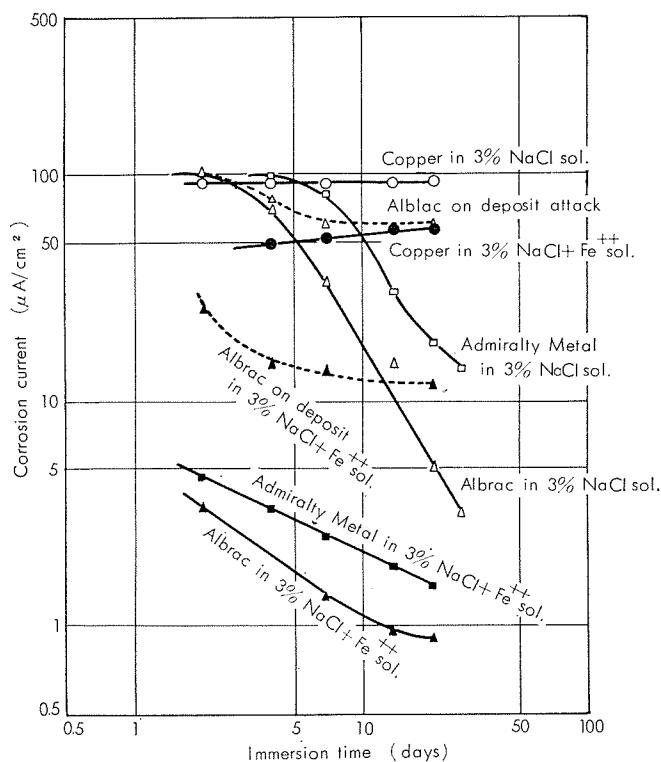


Fig. 10 Effect of immersion time on corrosion rate of alloys in 3% NaCl and 3% $\text{NaCl} + \text{Fe}^{++}$ sol. (2m/sec).

そこで回転腐食試験に微少な陰極電流を併用して、腐食速度がどのように変化するかを検討した。（この回転試験装置は試料が水を切り、インレットアタックの試験を含むことになる。なお流速は回転数と直径から計算して 2m/sec とした。）

また印加した陰極電流は腐食電流に比べて非常に小さい $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を採用し、同時に無通電のもの、 Fe^{++} を含まないものの試験を行なってこれと比較した。これを

Table 1 回転腐食試験による腐食速度（5日間、常温）

腐食条件	腐食速度
3% NaCl 水溶液	0.247 mm/y
3% NaCl 水溶液に 0.1 ppm Fe^{++} 添加	0.144
3% $\text{NaCl} + 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陰極電流を印加したもの	0.132

Table 1 に示す。

上記のうち Fe^{++} イオン添加の効果はよくあらわれている。 $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陰極電流印加の効果はこの数字のみではわからないので有意差検定を行なったところ、0.1% の危険率で有意差ありと認められた。

$0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陰極電流の印加がもしそれぞれ防食効果として作用したとしても 0.0001 mm/y のオーダーにしか作用しないはずであり、これに対して本実験による効果は 0.012 mm/y である。したがってこれは陰極電流による Fe^{++} 化合物の吸着の促進または保護皮膜生成の促進と考えられる。

陰極電流を大きくすると陰極防食の効果があらわれてくるため、本実験はこれにとどめたが、 Fe^{++} イオン添加は陰極防食と併用されると、その効果が非常に大きくなることが期待できる。

これを明確にするために電子回折によって電流の効果をしらべた。この場合印加電流は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に増し、40時間後に測定した。この回折像を Photo. 1 (無通電のもの) および Photo. 2 (通電のもの) に示す。これによれば通電したものの方が回折像がシャープであり $\gamma-\text{FeOOH}$ が認められ Fe 化合物が生成しやすいことを示している。

これと同じ試料を分光分析して反射スペクトルを測定した。これを Fig. 13 に示す。これによれば 3% NaCl 水溶液中において単純浸漬したものは浸漬前のアルブラック

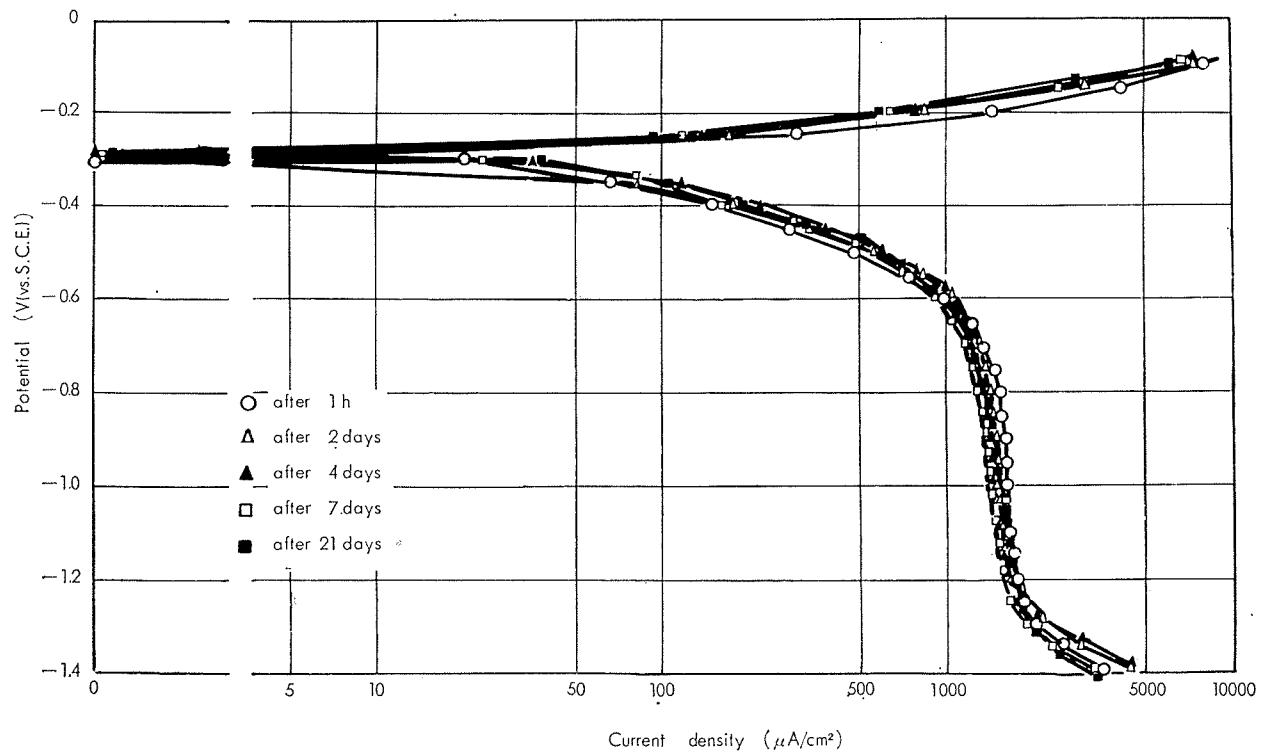
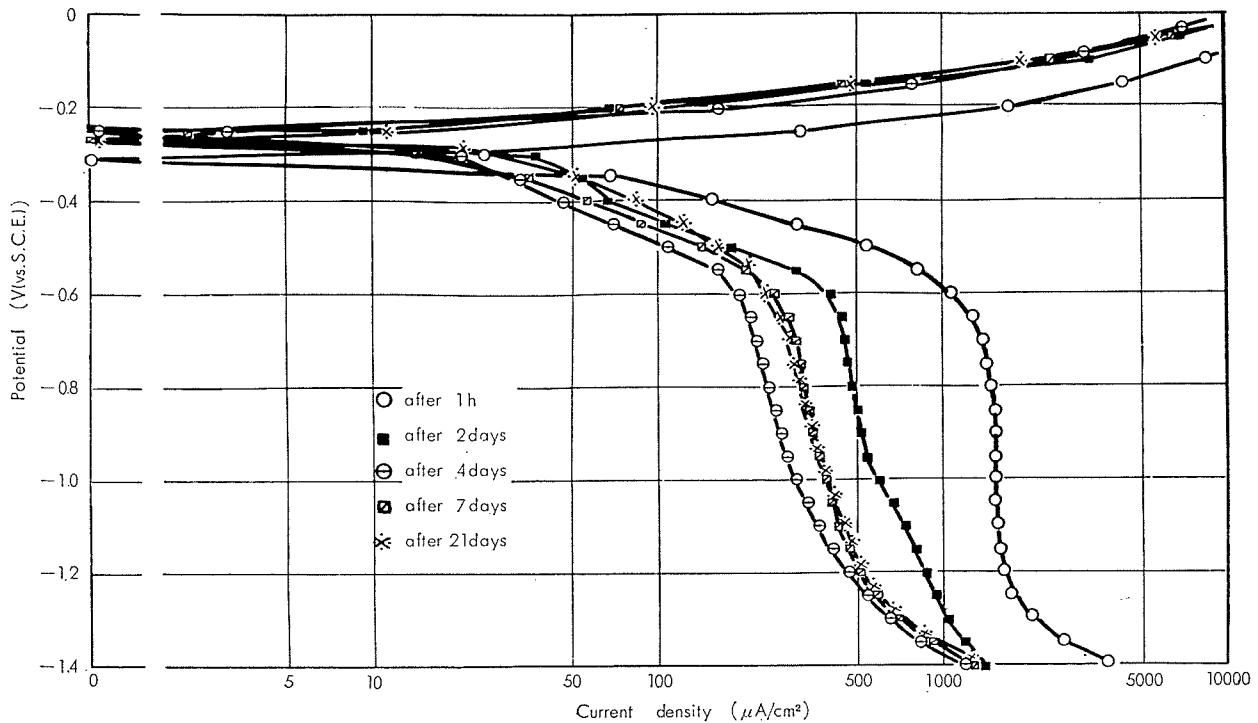


Fig. 11 Time effect of polarization curve of Albrac on deposit attack in 3% NaCl sol. (2m/sec).

Fig. 12 Time effect of polarization curve of Albrac on deposit in 3% NaCl + Fe⁺⁺ sol. (2m/sec).

表面に比しもちろん反射率が低下しているが、比較的長波長領域の反射率の低下が僅か大きい。しかしながら 3% NaCl 水溶液中で $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 隣極通電した試料の反射率は隣極防食効果のためその低下がすくなく、ほぼ一様に低下しているにすぎない。これは 3% NaCl 水溶液中に浸漬した際に生成される腐食生成物による差と考えられる。(隣極防食されたものは当然腐食生成物はすくないと考え

られるので)

これに対し Fe^{++} イオンを含む 3% NaCl 水溶液中に浸漬されたものは長波長側において比較的反射率の低下はすくなく、短波長側で大きい。このことは 3% NaCl 水溶液中で生成されるような腐食生成物がすくなくて他の物質が生成されていることを示している。これは Fe^{++} を含む化合物と考えられる。また隣極電流を印加したものは隣極防

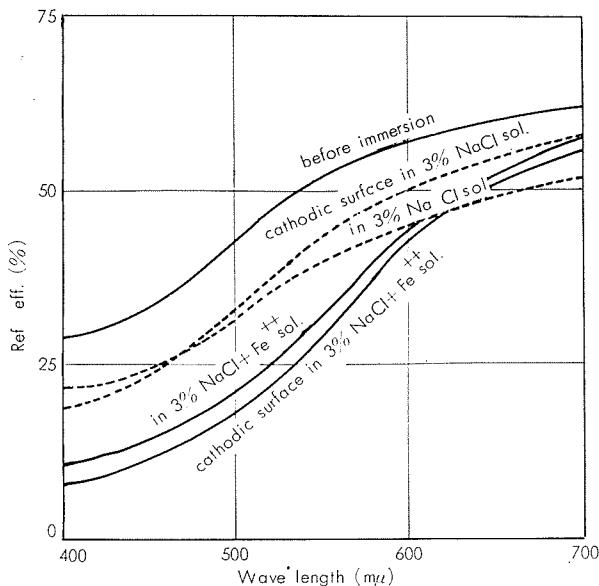


Fig. 13 Spectrophotogram of Albrac in various solution.

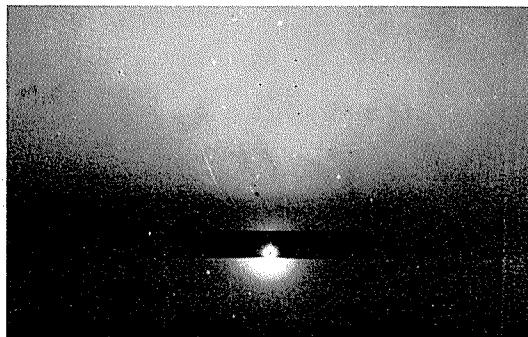


Photo. 1 Electron diffraction ring obtained from surface of Albrac in 3% NaCl + Fe++ sol..

Diff. Line No.	Measurement		Estimation	
	Photo. 1		Cu ₂ O (4)	
	d (Å)	I/I _i	d (Å)	I/I _i
1	2.478	100	(3.02) 2.465	9 100
2	2.151	50	2.135	37
3	1.751	40	1.743	1
4	1.502	10	1.51	27
5	1.286	20	1.287	17

Photo. 1 Electron diffraction ring obtained from surface of Albrac in 3% NaCl + Fe++ sol..

食のため無通電のものより反射率の低下はすぐないはずであるが、かえって反射率の低下が大きく、電流によりFe⁺⁺化合物がより多く生成していることを示している。

4. まとめ

3% NaCl水溶液中の復水器管用銅合金の腐食に対しFe⁺⁺イオンを添加することによって腐食が軽減できるかどうかを分極曲線の測定、回転腐食試験、分光分析などによって検討し次の結果を得た。

(1) 純銅は2m/secの流速を有する3% NaCl水溶液中においては初期腐食のまま直線的に腐食が進行する。

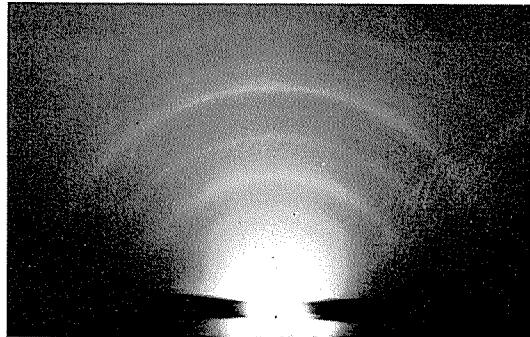


Photo. 2 Electron diffraction ring obtained from cathodic surface of Albrac in 3% NaCl + Fe++ sol..

Diff. Line No.	Measurement		Estimation			
	Photo. 2		Measurement ⁽²⁾ of North et al.		γ -FeOOH ⁽²⁾	γ -FeOOH ⁽⁴⁾
	d (Å)	I/I _i	d (Å)	I/I _i	d (Å)	I/I _i
1	3.25	40	3.21	40	3.29	90
			2.97	2	2.79	10
2	2.44	100	2.74	50	2.47	80
			2.47	30	2.36	20
3	1.91	30	2.34	30	2.09	20
			1.94	90	1.94	70
4	1.70	5	1.83	30	1.85	20
			1.73	25	1.73	40
5	1.51	80	1.52	100	1.57	20
					1.53	20
6	1.36	30	1.49	5	1.496	10
			1.43	5	1.45	10
			1.40	30	1.43	20
			1.38	30	1.43	10
7	1.18	20			1.39	10
8	1.09	10			1.72	30

Photo. 2 Electron diffraction ring obtained from cathodic surface of Albrac in 3% NaCl + Fe++ sol..

Fe⁺⁺イオンを添加しても初期腐食は僅か下げるが、直線的な腐食の進行を防止することはできない。

(2) アドミラルティーメタルはそれ自身腐食速度を下げる経時変化を示すが、その作用は比較的小さい。

Fe⁺⁺イオンを添加するとその経時変化は非常に大きくなり優れた耐食性を示すにいたる。

(3) アルブラックはそれ自身優れた耐食性を示し、Fe⁺⁺イオンを添加するとその経時変化はより大きくなる。

(4) インレットアタックのように渦流が発生する条件下ではアルブラックといえども経時変化がすくなくなり腐食速度が大きくなる。しかしながらFe⁺⁺イオンを添加するとかなり良好な経時変化が認められるようになる。

(5) 微少な陰極電流を印加することによってFe⁺⁺イオン添加の効果は大巾に向こうする。したがって復水器管用銅合金の防食にはFe⁺⁺イオンの添加と陰極防食を併用すると非常に効果がある。

文 献

- 1) T. W. Bostwick: Corrosion, 17 (1961), 12
- 2) R. F. North, M. J. Pryor: Corrosion Science, 8 (1968), 49
- 3) 住友軽金属技術報告書; No. 3688, 3690, 3693 (1965)
- 4) Numerical index of diffraction pattern ASTM (1963)

論 文

p-フェノールスホン酸の解離定数および p-フェノール
スホン酸-硫酸電解浴中の p-フェノールスホン酸, 硫
酸およびアルミニウムの定量方法について

(p-フェノール酸-硫酸電解浴の分析方法 第1報)

沢田敏男 加藤栄

住友軽金属工業株式会社研究部

p-フェノールスルホン酸の解離定数および*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の*p*-フェノールスルホン酸, 硫酸およびアルミニウムの定量方法について*

沢田 敏男** 加藤 栄**

Dissociation Constants of *p*-Phenol Sulfonic Acid, and Determinations of *p*-Phenol Sulfonic Acid, Sulfuric Acid, and Aluminium in Integral Color Anodizing Bath Solution Consisting of *p*-Phenol Sulfonic-and Sulfuric Acids

by Toshio Sawada and Sakae Kato

As a part of the research project for developing the integral color anodizing process of aluminium and its alloys, with respect of *p*-phenol sulfonic- and sulfuric acids system, namely SUMITONE-S bath solution, the dissociation constants of *p*-phenol sulfonic acid have been measured and methods for the determination of *p*-phenol sulfonic acid, sulfuric acid, and aluminium in the bath solution have also been developed to fulfil need.

The primary dissociation constant k_1 and secondary thermodynamic dissociation constant K_2 of *p*-phenol sulfonic acid are found by spectrophotometric measurement to be 2.7×10 (20°C) and 1.11×10^{-9} (24°C), respectively.

Potentiometric titration is applied to determine the concentrations of *p*-phenol sulfonic acid, sulfuric acid, and aluminium, as control factors for anodizing process, in the bath solution. In this procedure, both *p*-phenol sulfonic acid and sulfuric acid are titrated to pH 6.0, and from the peak value of $\Delta E/\Delta V$, at pH 3.5, of differential titration curve the presence of aluminium ion (fortunately, another cations in the bath solution are usually very small and have no effects) is confirmed, thus the content is resulted in the titration from pH 3.5 to 6.0.

Anionic interferences may be eliminated previously by Batch technique with cation exchange resin. Sulfuric acid in the bath solution freed from interferences is determined from the absorbance at $530 \text{ m}\mu$ of chloranilate ion formed by the reaction with barium chloranilate by using 50% ethyl alcohol-10% acetic acid solution of pH 3.0.

By the developed two methods, the concentrations of *p*-phenol sulfonic acid and sulfuric acid, and also aluminium as impurity in the bath solution are accurately, rapidly determined.

I. 緒 言

アルミニウム合金の構造用材料としての需要は近年ますます増大している。この需要増加の技術的基底をなす要素の一つとして、アルミニウムおよびアルミニウム合金の発色陽極酸化皮膜処理法の研究開発があげられる。

本報では、これに関する研究の一環として、電解浴の管理分析方法についてさきに行なった研究成果のうちから、優れた色調と耐候性の酸化皮膜を与えるスミトーンS法で用いられる*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の分析方法についてとりまとめ報告する。

II. *p*-フェノールスルホン酸の解離定数

1. 序

p-フェノールスルホン酸は1個のフェノール性水酸基

とスルホン基を有するので、2段に解離するはずである。しかし、この平衡定数は調査した範囲では報告されていないようと思われる。

そこで著者は、この試薬を主成分とする電解浴の管理分析方法を検討するための必要性から、またこの電解浴を用いた酸化皮膜処理に関する諸現象を解明するさいの一つの基礎資料を提供する目的から、*p*-フェノールスルホン酸の解離定数を分光光度法によって測定した。以下にその成果を報告する。

2. 主な試薬と装置

2·1 試薬

p-フェノールスルホン酸標準溶液：あらかじめ中和容量法によって純分を標定し、そして不純分量を無視してよいことを確認した三若純薬研究所製*p*-フェノールスルホン酸溶液(50%)の一定量を分取してうすめ、 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ *p*-フェノールスルホン酸標準溶液を調製して用いた。

* *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の分析方法(第1報)

** 研究部

フェノール標準溶液：上野化学工業製フェノール（試薬特級）を水に溶解し、 $1 \times 10^{-3} M$ フェノール標準溶液を調製して用いた。

緩衝溶液：Walpole および Clark-Lubs 緩衝溶液を調製して用いた。

硫酸：特級

その他の試薬は、すべて特級または同等品を用いた。

2・2 装置

日立分光光電度計 EPU-2A型 10mm石英セル
日立一堀場 pHメーター M-4型

3. 実験結果および考察

3・1 *p*-フェノールスルホン酸およびフェノールの吸収曲線

p-フェノールスルホン酸標準溶液の一定量を分取し、塩化ナトリウム溶液を加えてイオン強度を 0.005, 0.1, 0.5 および 1.0 とした 4 系列の溶液を調製した。おのの系列溶液に硫酸、緩衝溶液、および水酸化ナトリウム溶液をそれぞれ加えて種々の pH に調節したのち、水でうすめて $5 \times 10^{-5} M$ *p*-フェノールスルホン酸溶液を調製した。系列ごとに調製した *p*-フェノールスルホン酸を含まないほかは同じ溶液組成の同じ pH の溶液を対照用いて、一定温度において 220~350m μ における吸光度を測定した。

測定結果のうちから、イオン強度 0.005 の各種 pH の溶液における *p*-フェノールスルホン酸の吸収曲線を Fig. 1 に示した。このうち負の pH 領域における吸収曲線は変化が小さくて作図が繁雑となるので、吸収のピーク付近の波長における吸光度を pH との関係で Table 1 に示した。イオン強度 0.1, 0.5 および 1.0 の溶液については、測定結果のうちから pH の変化によって吸光度が最も大きく変る 253m μ における測定値を Table 2 に示した。

Fig. 1 から明らかなように *p*-フェノールスルホン酸の吸収曲線は、交点波長 238m μ を軸として、230 および 253m μ に 2 つの紫外域吸収ピークを与えた。そして、これらの吸収ピークの吸光度は pH 8.65 付近を中心として pH の関数として変化しているので、紫外域吸収特性は色

Table 1 Absorption data of *p*-phenol sulfonic acid in strong acid solution.

Acidity (N)	Wave length (m μ)						
	227	228	229	230	231	232	233
Absorbance, $\times 10^{-3}$							
18	541	556	564	564	558	541	519
20	545	561	565	564	556	541	517
22	541	544	550	550	542	526	506
24	530	542	545	544	535	519	499
26	514	520	523	538	511	504	492
28	509	519	527	535	516	506	492
30	502	514	520	524	521	513	507
32	486	511	519	520	514	504	490
34	456	480	490	498	502	503	480

Concentration of *p*-phenol sulfonic acid : $5 \times 10^{-5} M$

Each acidity was adjusted with sulfuric acid.

Temperature of solution : 20°C.

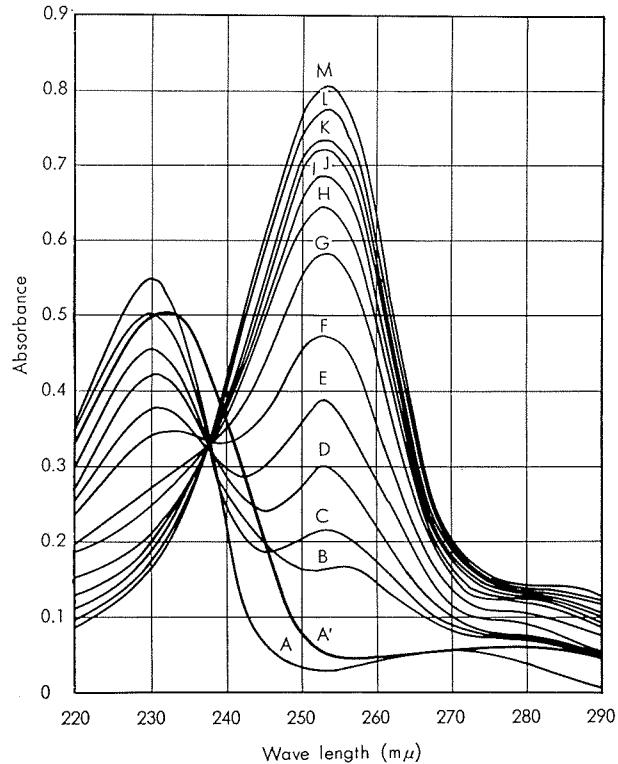


Fig. 1 Absorption curves of *p*-phenol sulfonic acid ($5 \times 10^{-5} M$) as a function of pH.

Curve	pH
A'	-1.53
A	-1.30~7.09
B	8.05
C	8.25
D	8.45
E	8.65
F	8.86
G	9.12
H	9.32
I	9.49
J	9.74
K	9.80
L	10.20
M	11.94~13.34

$\mu = 0.005, 29^\circ C$

Table 2 Absorption data of *p*-phenol sulfonic acid at the wave length of 253m μ as a function of pH at 24°C.

Ionic strength (μ)					
0.1		0.5		1.0	
pH	Absorbance, $\times 10^{-3}$	pH	Absorbance, $\times 10^{-3}$	pH	Absorbance, $\times 10^{-3}$
5.9 ₁	31	5.8 ₄	38	5.7 ₇	22
7.0 ₇	38	7.0 ₈	33	6.7 ₅	33
7.9 ₈	140	7.8 ₇	151	7.7 ₆	144
8.1 ₈	185	8.0 ₆	186	7.9 ₆	175
8.4 ₀	260	8.2 ₈	256	8.1 ₆	246
8.5 ₈	326	8.4 ₈	312	8.3 ₅	304
8.8 ₂	438	8.7 ₁	434	8.5 ₅	385
9.0 ₂	510	8.9 ₂	507	8.7 ₃	474
9.1 ₀	582	9.0 ₃	572	8.8 ₈	556
9.3 ₈	633	9.2 ₃	636	9.1 ₄	631
9.5 ₆	690	9.4 ₁	690	9.3 ₄	678
9.7 ₇	726	9.6 ₂	726	9.5 ₂	724
9.9 ₄	764	9.8 ₃	757	9.7 ₇	760
10.9 ₉	818	10.8 ₀	801	10.6 ₂	801
11.9 ₇	827	11.8 ₄	812	11.8 ₂	812
12.8 ₈	812	12.7 ₄	804	12.8 ₅	810
13.7 ₁	815	13.5 ₀	799	13.6 ₀	818

Concentration of *p*-phenol sulfonic acid : $5 \times 10^{-5} M$

染指示薬のそれとよく類似していることがわかった。また強酸性溶液では、Table 1 から明らかなように、酸濃度が高くなるにつれて吸収ピーク波長が230m μ から232m μ に移動する傾向が認められた。

なお、これらの測定値の正確さを確認する目的から、同様に操作して作成した 1×10^{-4} M フェノール溶液の吸収曲線を pH の関数として Fig. 2 に示した。

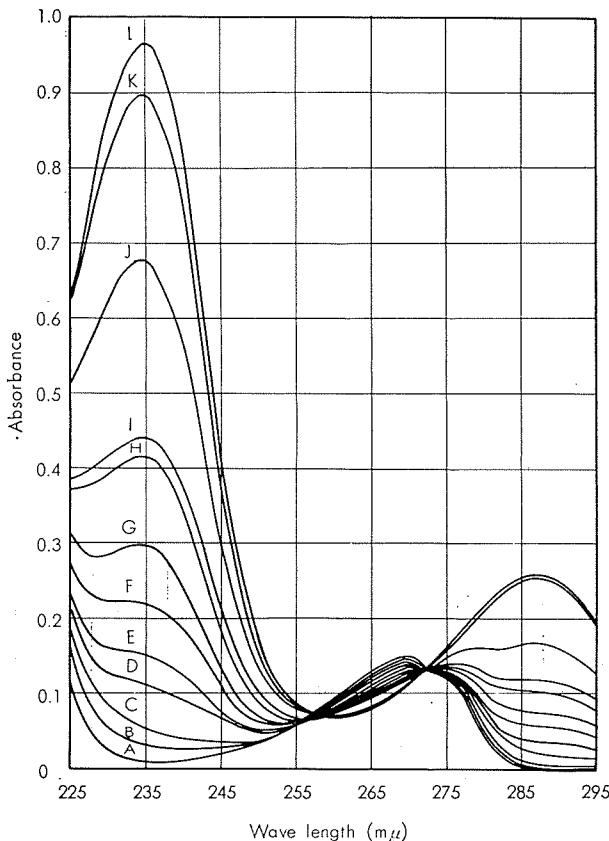


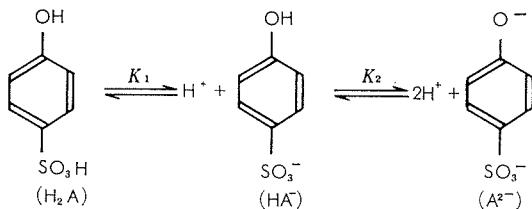
Fig. 2 Absorption curves of phenol (1×10^{-4} M) as a function of pH.

Curve	pH
A	6.10~7.35
B	8.05~8.26
C	8.46~8.65
D	8.86
E	9.12
F	9.32
G	9.50
H	9.74
I	9.80
J	10.18
K	10.88
L	12.00~13.30

$\mu = 0.005$, 29°C

3・2 *p*-フェノールスルホン酸の解離定数

p-フェノールスルホン酸の解離平衡は次のように書くことができる。



おのおの解離定数は質量作用則によって次のように与えられる。

$$K_1 = k_1 \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HA}^-}}{f_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HA}^-}}{a_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (1)$$

$$K_2 = k_2 \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^{2-}}}{f_{\text{HA}^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^{2-}}}{a_{\text{HA}^-}} \quad (2)$$

ここに、 K_1 および K_2 は第 1 段および第 2 段の解離定数、 k_1 および k_2 は第 1 段および第 2 段のみかけ解離定数、 f_i は化学種 i の活量係数、および a_i は化学種 i の活量である。

一般に多塩基酸の解離定数を K'_1, K'_2, \dots とするとき、その大きさの間には $K'_1 > K'_2 > \dots$ の関係がある。それゆえに、Fig. 1 に示した各化学種は明らかに第 1 段解離の $\text{A}' \sim \text{A}$ 系の化学種と第 2 段解離の $\text{B}' \sim \text{M}$ 系の化学種に区分できるものと思われる。そこで、式(1)および(2)から、Table 1 および 2 に示した測定値を用いて *p*-フェノールスルホン酸のみかけ解離定数 k_1, k_2 を求めた。これらの結果を Fig. 3 および 4 に示した。また、 k_2 については

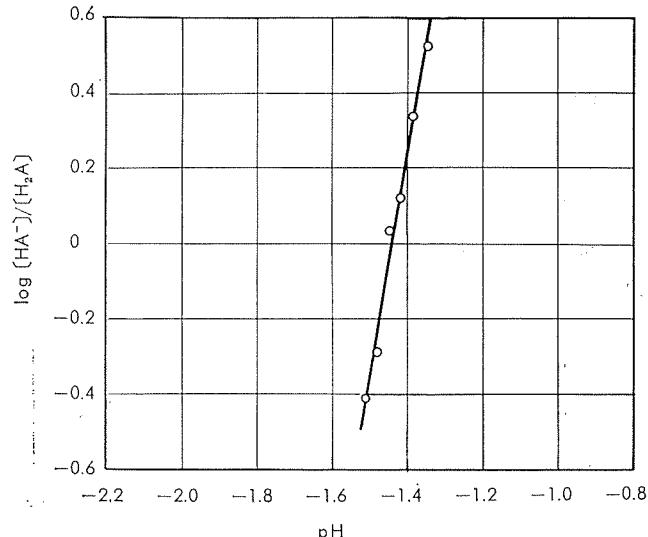


Fig. 3 Plots of $\log [\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}]$ against pH on *p*-phenol sulfonic acid.

pH : Calculated value from acidity

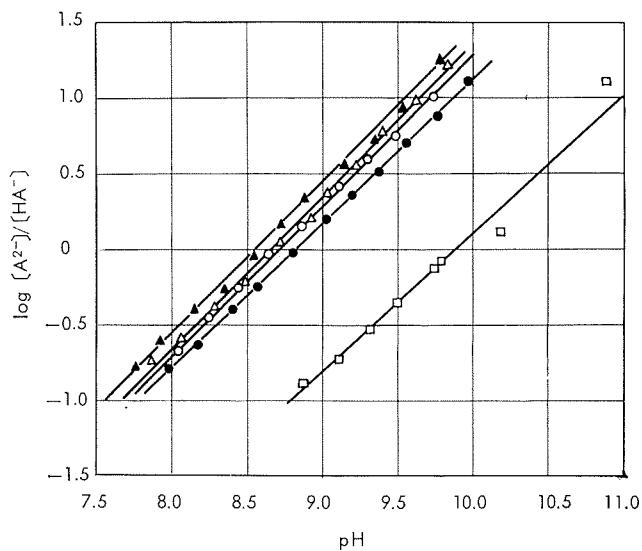


Fig. 4 Plots of $\log [\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-]$ against pH on *p*-phenol sulfonic acid.

- : $\mu = 0.005$, at 29°C
- : $\mu = 0.1$, at 24°C
- △— : $\mu = 0.5$, at 24°C
- ▲— : $\mu = 1.0$, at 24°C
- : $\mu = 0.005$, at 29°C, on phenol

Debye-Hückel の関係式¹⁾:

$$\log f_i = -0.509Z_i^2 \cdot \mu^{1/2} \quad (3)$$

ここに, Z はイオン価であり, そして μ はイオン強度である, から無限希釈状態へ外挿することによって, 熱力学的解離定数 K_2 を求めた。これを Fig. 5 に示した。

p-フェノールスルホン酸の第1段のみかけ解離定数 k_1 は, Fig. 3 から 2.7×10^{-1} (20°C , 硫酸溶液) となる。これはベンゼンスルホン酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ の $k=2 \times 10^{-1}$ (21°C)²⁾ と比較してはるかに大きい。これについては他の測定方法によって数値の正確さが確認されることを期待したい。また, 第2段のみかけ解離定数 k_2 は, Fig. 4 から $\text{pk}_2=8.72$ ($\mu=0.005$, 29°C), 8.83 ($\mu=0.1$, 24°C), 8.86 ($\mu=0.5$, 24°C), 8.57 ($\mu=1.0$, 24°C) となり, その熱力学的解離定数 K_2 は Fig. 5 から 1.11×10^{-9} (24°C) が与えられる。

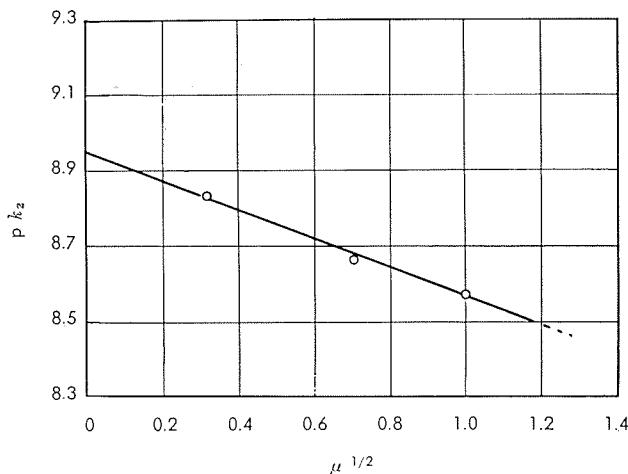


Fig. 5 Extrapolation of the plots of pk_2 vs. $\mu^{1/2}$ to $\mu=0$.

k_2 : Secondary apparent dissociation constant of *p*-phenol sulfonic acid

本測定の正確さを確認するために同様に操作したフェノールの解離定数は, Fig. 4 から $k=1.31 \times 10^{-10}$ ($\mu=0.005$, 29°C) が与えられる。文献によれば, $k=1.05 \times 10^{-10}$ (20°C)²⁾, 1.7×10^{-10} (25°C)³⁾ であることが知られているので, これらの数値から *p*-フェノールスルホン酸の解離定数の測定および測定値の正確さについて大きな誤りはおかしていないものと考える。

4. *p*-フェノールスルホン酸の第2段解離定数に関する一考察

フェノールの酸としての解離定数は鎖状アルコールと比較して著しく大きい。これはフェノールの非解離分子が3つの構造の間に共鳴する結果, 酸素原子が正の形式荷電を帯びるためにあると考えられている。また解離定数の増加は, フェノレートイオンが5つの構造に共鳴するためのエネルギーがフェノール自身の共鳴エネルギーと比較して大きくなればならぬことを意味する³⁾。

この概念にしたがって, *p*-フェノールスルホン酸イオンについても類似の共鳴構造式を対応させることができると思われる。この場合, フェノールにスルホン基を入れる

とこの基が電気的に陰性 (S は炭素環と結合するはずであるから) となるので, その感応効果およびパラ位置では構造が関係するので余分の共鳴効果が現れてくることによって解離定数はフェノールのそれと比較して大きくなるはずである。この形式荷電による考えは仮想の便宜的なものであるので分子およびイオンの実際の電子配置状態にもとづくものとはいえないが, *p*-フェノールスルホン酸の第2段解離定数 K_2 がフェノールの解離定数 k と比較して大きい値を与えたことの理由を説明できるものと思われる。*p*-フェノールスルホン酸の-OH 基および-SO₃H 基は-SO₂-OH の構造を与え得ることによって明らかのように, -OH なる基本的造塩能を与える酸性基と同じ-OH 基を有している。したがって, もし金属と造塩する発色反応を与えるとすれば, 溶液の pH が重要な役割を果たすことになる。しかし, 一般に安定な金属キレート化合物は金属原子1個を含む化合物で5~6員環が普通である⁴⁾。

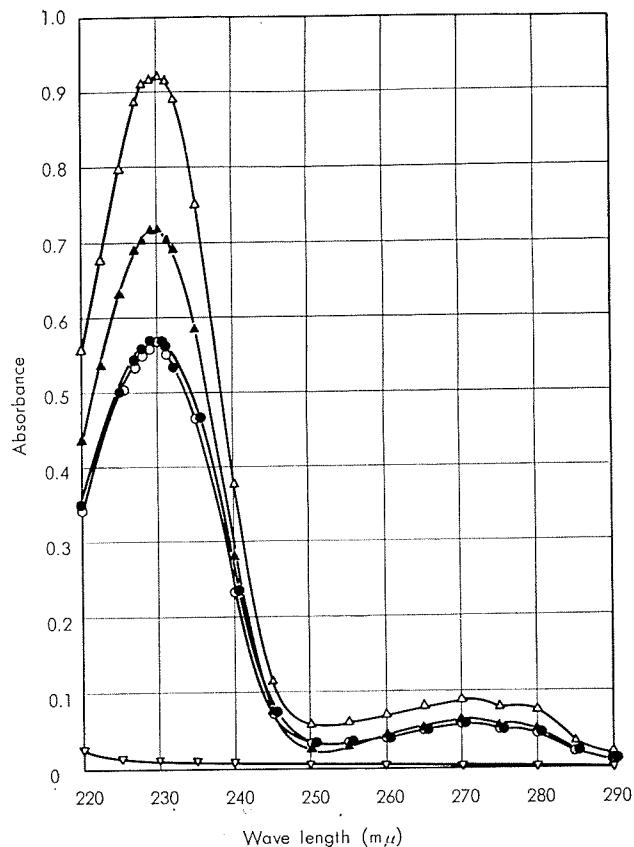


Fig. 6 Absorption curves of dilute sulfuric acid solutions of *p*-phenol sulfonic acid with or without presence of aluminium ion.

- : 5×10^{-6} M *p*-phenol sulfonic acid in 0.02, and 0.20N sulfuric acid solutions
- : 5×10^{-6} M *p*-phenol sulfonic acid and 1.7×10^{-5} aluminium sulfate in 0.02, and 0.20N sulfuric acid solutions
- ▽— : 1.7×10^{-5} M aluminium sulfate in 0.02, and 0.20N sulfuric acid solutions
- △— : Bath solution (from 3A) diluted to 10^4 times
- ▲— : Bath solution (from 5A) diluted to 10^4 times

そこで、確認のために0.02~0.2N硫酸溶液における*p*-フェノールスルホン酸とアルミニウムイオンとの反応性を吸収曲線を測定することによって調査した。測定結果をFig. 6に示した。

0.02~0.2N硫酸溶液では、*p*-フェノールスルホン酸とアルミニウムイオンとの反応による錯イオンの生成は起らないことを実験的に確認した。それゆえに、さきに求めた解離定数から明らかのように、*p*-フェノールスルホン酸は酸性溶液においてみかけに単なる1塩基酸としてあつかうことができる。

5. 結言

p-フェノールスルホン酸の解離定数を分光光度法によって測定し、第1および第2段のみかけ解離定数 k_1 、 k_2 および第2段の熱力学的解離定数 K_2 として次の値を得た：

$$k_1 \approx 2.7 \times 10 (20^\circ\text{C}, \text{硫酸溶液})$$

$$k_2 = 1.49 \times 10^{-9} (\mu=0.1, 24^\circ\text{C})$$

$$K_2 = 1.11 \times 10^{-9} (24^\circ\text{C})$$

III. *p*-フェノールスルホン酸+硫酸およびアルミニウムの電位滴定法

1. 序

p-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の*p*-フェノールスルホン酸と硫酸は中和滴定法と塩化バリウムによる硫酸の重量法によって定量でき、そしてアルミニウムはオキシン抽出吸光度法によって定量できる。しかし、これらの方法は電解浴の管理分析方法としては繁雑でもありまた迅速に欠けていた。

これらの欠点を改善して分析操作を一元化するために、著者は電位滴定法による*p*-フェノールスルホン酸+硫酸およびアルミニウムの統一定量法を検討した。以下にその成果を報告する。

2. *p*-フェノールスルホン酸、硫酸、およびアルミニウムの滴定終点電位について

p-フェノールスルホン酸の滴定には、I章で測定した解離定数 $k_1 \approx 2.7 \times 10 (20^\circ\text{C})$ 、 $K_2 = 1.11 \times 10^{-9} (24^\circ\text{C})$ から1塩基酸として反応する終点条件を選べばよい。しかし、統一した滴定条件によって*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の*p*-フェノールスルホン酸、硫酸、およびアルミニウムの定量的な分析結果を得るために、それぞれが化学量論的な反応による当量点を与えるように、あらかじめおのの終点電位について考察する必要がある。

p-フェノールスルホン酸を含めた硫酸など2塩基酸の滴定曲線は近似解としての次式によって与えられる。^(注1)

$$\alpha_T = \frac{K_1 a_{H^+} + 2K_1 \cdot K_2}{(a_{H^+})^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 \cdot K_2} \quad (4)$$

ここに、 α_T は滴定度、および a_{H^+} は水素イオンの活量である。

そこで、式(4)により、*p*-フェノールスルホン酸および

硫酸のみかけ理論滴定曲線を求めてFig. 7に示した。ただし、*p*-フェノールスルホン酸の解離定数には実測値 k_1 、 K_2 を用い、また硫酸のそれには文献より $pK_1 = -3$ 、 $pK_2 = 1.9$ ⁵⁾ を用いた。

Fig. 7 から明らかのように、*p*-フェノールスルホン酸の第1段解離の当量点は pH4 にある。滴定度を 0.9999~1.0010 にとるととき、滴定終点電位は pH3~6 の任意の電位にとってさしつかえない。また、硫酸は pH-0.05 において第1段解離の当量点を与える、そして第2段解離の当量点すなわち滴定完了は pH7 とみることができる。しかし、滴定度を pH3においては 1.926 となるが実用上 1.98 以上にとるとときには、終点電位は pH3.5~7 の任意の電位にとってさしつかえないものと思われる。

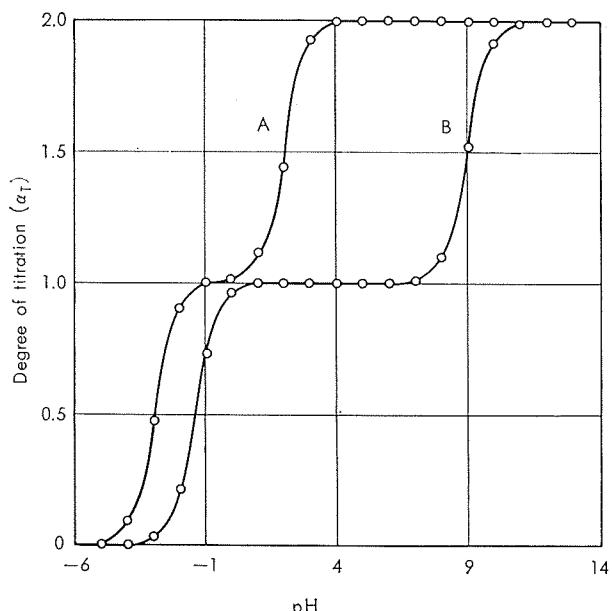


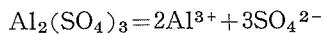
Fig. 7 Theoretics titration curves of *p*-phenol sulfonic acid, and sulfuric acid.

A : Sulfuric acid

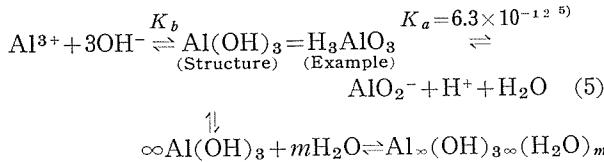
B : *p*-Phenol sulfonic acid

これらの考察から*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴の電位滴定は、みかけ上硫酸の電位滴定にほかならないことがわかる。そのためこのいずれかの含有量を他の適切な方法によって定量することが必要となるが、これについてはIV章で記す。

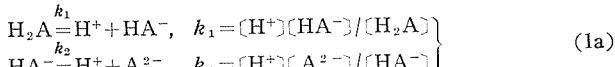
アルミニウムは電解浴中で次式のようにイオン化して溶存するものと考えられる。



いまこの溶液の滴定終点電位を pH6.0 にとるとすれば、 Al^{3+} と相互作用にある SO_4^{2-} を含めた全硫酸とみかけ1塩基酸としての*p*-フェノールスルホン酸がこの段階で定量されることになる。それゆえに、この滴定過程のある一定の pH から次式のように Al^{3+} は3塩基酸として反応するはずであり、結果として生ずると考えられる溶液の電位の飛躍は同時に水酸化アルミニウムの生成電位に相当するものと思われる。



注 1)

2 塩基酸 H_2A については次の解離平衡が存在する。滴定に用いる強塩基を BOH として、滴定度 α_t を次式で表わす。

$$\alpha_t = [\text{B}^+]/[\text{S}] \quad (2a)$$
ここに、 $[\text{S}]$ は酸の全濃度であって

$$[\text{S}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}],$$

および $[\text{B}^+]$ は電気的中性原理より

$$[\text{B}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \text{ の関係にある。}$$

式 (2a) の近似解として次式を得る。

$$\alpha_t = \alpha_1 + 2\alpha_2 \quad (3a)$$

ここに、 α_1 および α_2 は第 1 段および第 2 段の解離度であり、それぞれ次のように定義される。

$$\alpha_1 = [\text{HA}^-] / ([\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]) \quad (4a)$$

$$\alpha_2 = [\text{A}^{2-}] / ([\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]) \quad (5a)$$

これより非解離度 ρ は次のように求まる。

$$\rho = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) \quad (6a)$$

それゆえ式 (4a), (5a) の解離度、および (6a) の非解離度は、式 (1a) の質量作用則を入れて次のように書くことができる。

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{k_2}{[\text{H}^+]}} \quad (7a)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 \cdot k_2}} \quad (8a)$$

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad (9a)$$

式 (7a), (8a) および (9a) は 3 つの化学種の解離度曲線を与える。これより式 (3a) は式 (7a) および (8a) を用いて次のように書くことができる。

$$\alpha_t = \frac{k_1 [\text{H}^+] + 2k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]^2 + k_1 [\text{H}^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (10a)$$

式 (10a) によって 2 塩基酸の滴定曲線が与えられる。すなわち、第 1 段解離の酸根の当量点では $\alpha_t = 1$ 、そして第 2 段解離のその当量点、眞の意味の滴定完了とともに $\alpha_t = 2$ となる。また第 2 段解離の酸根の滴定の中心点は丁度第 1 段解離の酸根の滴定終点に相当するから、第 1 塩生成溶液の $[\text{H}^+]$ は $\alpha_t = 1$ とおいて次式によって与えられる。

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pk}_1 + \text{pk}_2) \quad (11a)$$

3. 主な試薬と装置

3.1 試薬

水酸化ナトリウム標準溶液 (1N)：水酸化ナトリウム(試薬特級) 40g を水に溶解し 1l にうすめて調製する。この溶液の力価はスルファミン酸標準試薬溶液(スルファミン酸標準試薬 2.500g を水 25ml に溶解する)をとりフェノールフタレインを指示薬に用いて滴定して求める；1N 水酸化ナトリウム標準溶液の力価 = 25.75(ml)/1N 水酸

化ナトリウム溶液の滴定量(ml)。

p-フェノールスルホン酸標準溶液：II 章 2・1 で用いた *p*-フェノールスルホン酸溶液 (50%) を必要に応じてうすめて用いた。

硫酸標準溶液 (1N)

硫酸アルミニウム標準溶液：硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ (JIS K8957) の一定量を水に溶解して、溶液 1ml 中アルミニウム 2.0mg を含む標準溶液を調製して用いた。

3・2 装置

日立一堀場 pH メーター M-5型 スターラー附属

4. 実験結果および考察

p-フェノールスルホン酸、*p*-フェノールスルホン酸に一定量の硫酸アルミニウム標準溶液を添加した溶液、および硫酸アルミニウム標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用いて電位滴定を行なった。滴定曲線の一例を Fig. 8 に示した。また硫酸アルミニウム標準溶液の滴定曲線から、 $\Delta E/\Delta V$ が最大となる pH3.5 および pH6.0 の間の水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量と添加アルミニウム量の関係を求めて Table 3 に示した。

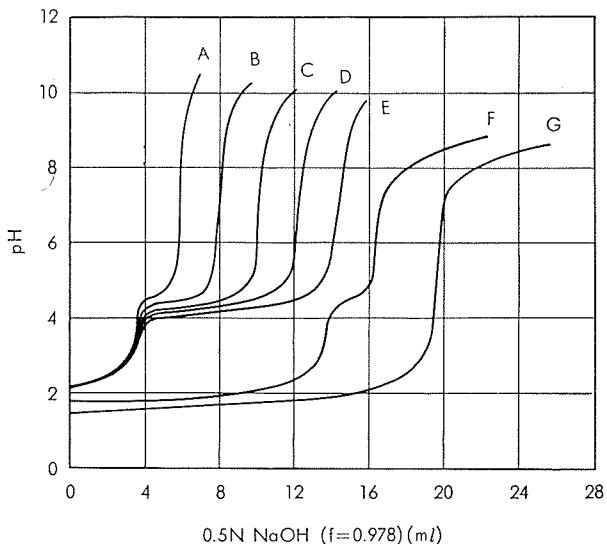


Fig. 8 Titration curves of aluminium sulfate and *p*-phenol sulfonic acid.

A : 10mg Al

B : 20mg Al

C : 30mg Al

D : 40mg Al

E : 50mg Al

F : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{SO}_4 + 12.5\text{mg Al}$ G : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 8 から明らかなように、電位滴定法により pH6.0 まで滴定することによって *p*-フェノールスルホン酸 + 硫酸の定量が、そして pH3.5 に $\Delta E/\Delta V$ 値のピークがあること

Table 3 Potentiometric titration of aluminium sulfate with sodium hydroxide solution.

Aluminium added (mg/100ml)	0.5N Sodium hydroxide (f=0.978) required (ml)	Equivalent* (mg Al/ml N-NaOH(f=1.000))
10.0	2.1 ₅	9.5
20.0	4.2 ₅	9.6
30.0	6.3 ₅	9.6
40.0	8.3 ₅	9.8
50.0	10.4 ₀	9.8
Average		9.6
Theoretical value		8.99

* The equivalent was calculated as follows: added aluminium/milliliters of sodium hydroxide solution required for the titration from pH3.5 to 6.0.

を確認することによって pH3.5~6.0 の間の滴定量からアルミニウムの定量ができることがわかった。式(5)で示したようにアルミニウムは 3 塩基酸として反応し、1N 水酸化ナトリウム標準溶液のアルミニウム相当量の理論値 8.99mg/ml に対して、実験値は Table 3 から 9.6mg/ml となるのでほぼ妥当としてよいものと思われる。ただし、アルミニウムの滴定条件においては他の金属イオンが溶存すると誤差の原因となる。しかし、通常 *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中に含まれるそれらのイオン濃度は無視できるほど希薄であるので、実用上問題を生ずることなく迅速に精度よくアルミニウムを定量できるものと考える。

5. 分析方法

試料溶液 10.00g をビーカー（容量 200ml）に正しくはかりとり、水を加えて 100ml にうすめる。

攪拌子を入れ、pH メーターの電極を溶液中にセットしたのち、スターラーを作動させる。

1N 水酸化ナトリウム標準溶液を用いて $\Delta E/\Delta V$ を読みとりながら、pH 8~10まで滴定する。

pH3.5*1 および pH 6.0 を指示したときの 1N 水酸化ナトリウム標準溶液のおおの滴定量から、次式により *p*-フェノールスルホン酸およびアルミニウムの含有率を求める。

$$\text{p-フェノールスルホン酸} (\%, W/W) = (A - B) \times 0.1742 \times f \times 100/W$$

$$\text{アルミニウム} (\%, W/W) = 0.009 \times f \times C \times 100/W$$

ここに、

A : pH6.0 までの 1N 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量, ml

B : 硫酸を中和するのに要した 1N 水酸化ナトリウム標準溶液量, ml であり、次式によって求める；

$$B = 20.4DW/f$$

ただし、D は硫酸定量値(g 硫酸/g 試料)であり、IV 章 4. 分析方法にしたがって求める。

C : pH3.5 から pH6.0 まで滴定するのに要した 1N 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量, ml

f : 1N 水酸化ナトリウム標準溶液の力価、および

W : 試料はかりとり量, g である。

*1 滴定曲線上 pH3.5 付近の $\Delta E/\Delta V$ 値に最大値があることによってアルミニウムの溶存が確認される。ただし、この場合試料溶液中の他の金属イオン濃度は微量で無視できることが必要である。

6. 分析結果

確立した方法により *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の *p*-フェノールスルホン酸およびアルミニウムを定量した。分析結果の一例を、従来法によって定量された標示値と比較して、Table 9 に示した。

分析結果はよい一致を与えているものと思われる。

7. 結言

p-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の *p*-フェノールスルホン酸およびアルミニウムの適切な管理分析方法の確立を目的として電位滴定法を検討した。その結果

(1) 滴定終点電位を pH 6.0 にとることによって *p*-フェノールスルホン酸+硫酸が定量でき、また pH3.5 に $\Delta E/\Delta V$ のピーク値があることを確認することによって pH 3.5~6.0 の間の滴定量から 3 塩基酸としてアルミニウムを定量できた。

(2) 確立した電位滴定法は操作が簡単でありかつ精度よく定量できるので管理分析方法として実用に適したものと考える。この目的は記録式電位滴定装置を用いることによってさらに改善されるものと思われる。

IV. 硫酸のクロラニール酸バリウムによる吸光度法

1. 序

電位滴定法によって定量された *p*-フェノールスルホン酸+硫酸の合量値から *p*-フェノールスルホン酸および硫酸含有率を求めるために、この 2 成分のうち定量成分として一般的な方法で定量できる硫酸を選び、電解浴中のその濃度と管理分析方法としての実用性からクロラニール酸バリウムによる吸光度法を検討した。

クロラニール酸バリウムによる硫酸の吸光度法については、50% エチルアルコール溶液で反応させる Bertolacini et al^{6,7)} の方法が最も適用例が多い。 Schafer⁸⁾ は 310μm にクロラニール酸の isobestic point を見い出して 80% イソプロピルアルコール溶液に適用し方法の感度および分析精度を高めた。

著者は適用対称から Bertolacini et al⁶⁾ の方法を基礎として諸条件を検討した。その結果エチルアルコール酢酸溶液を用いてさらに感度を高めた分析方法を確立した。以下にその成果を報告する。

2. 主な試薬と装置

2.1 試薬

陽イオン交換樹脂：Dowex50-X4 をあらかじめ膨潤状態にしたのち、付着水を充分におとして用いた。

クロラニール酸バリウム：東京化成工業製クロラニール酸バリウム $\text{Ba}[\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4]$ (試薬特級) を固体のまま用いた。

クロラニール酸：和光純薬工業製 クロラニール酸 $\text{H}_2[\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4]$ を用いた。

酢酸ナトリウム溶液 (1M)

酢酸

エチルアルコール

硫酸アンモニウム標準溶液：硫酸アンモニウム (試薬特級) を 105°C で乾燥したのち、 1.347g を正しくはかりとり、水に溶かして正しく $1l$ にうすめ $1ml$ 中硫酸として 1.0mg を含む標準溶液を調製して用いた。

p-フェノールスルホン酸標準溶液：三若純薬研究所製 *p*-フェノールスルホン酸溶液 (含有率、*p*-フェノールスルホン酸 : 52.86% 、硫酸 2.23%) を必要に応じてうすめて用いた。

その他の試薬は、すべて特級または同等品を用いた。

2・2 装置

日立一堀場pHメーター M-5型

イワキ KM式シェーカー

日立分光光電度計 EPU-2型 10mmセル

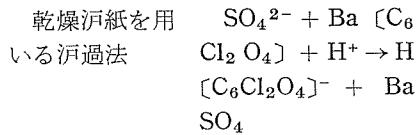
3. 実験結果および考察

3・1 吸光度法の基礎条件について

基礎条件は次の操作にしたがって検討した：硫酸アンモニウム標準溶液を適量分取し、クロラニール酸バリウムを加え、酢酸ナトリウム溶液 (1M) と酢酸で pH3.0 に調節して $50ml$ にうすめたのち、エチルアルコール $50ml$ を加えて20分間ふりまぜる。この溶液の一部を乾燥汎紙を用いてこしわけ、 $530m\mu$ における呈色の吸光度を測定する。

実験の結果次の諸条件を決定した。

操作項目	決定した条件	注および考察
(1) 溶液の構成、および最終溶液体量	水—アルコール溶液 (容量比、 $1:1$) 100ml	呈色強度におよぼす効果はFig. 9から理解される。
(2) クロラニール酸バリウムの添加量	100mg	(7) の測定範囲をカバーできる。
(3) 溶液のpH、およびその調節試薬	pH3.0 酢酸ナトリウム溶液 (1M) 約 $1ml$ と酢酸 約 $10ml$ を加えて調節する。	Fig. 10に示した。 エチルアルコール—酢酸溶液系で反応させるとき、呈色強度はさらに高められてpH3付近で最高となる。
(4) 置換反応時間、および沈殿の分離	ふりまぜ時間 15分	10分間以上ふりまぜることにより呈色の吸光度は一定となる。



(5) 呈色の安定性 1時間以内に測定する。通常の室内、室温で少なくとも1時間は安定である。

(6) 測定主波長 $530m\mu$ 可視域におけるクロラニール酸イオンの極大吸収波長である。

(7) 測定範囲 10mm セルを用いて、 $0.1\sim10\text{mg H}_2\text{SO}_4$ Beerの法則が成立し、呈色の吸光度は $0.089/\text{mg H}_2\text{SO}_4$ である。

Fig. 9 は水溶性有機溶媒として一般的なエチルアルコールの添加効果について検討した結果である。クロラニール

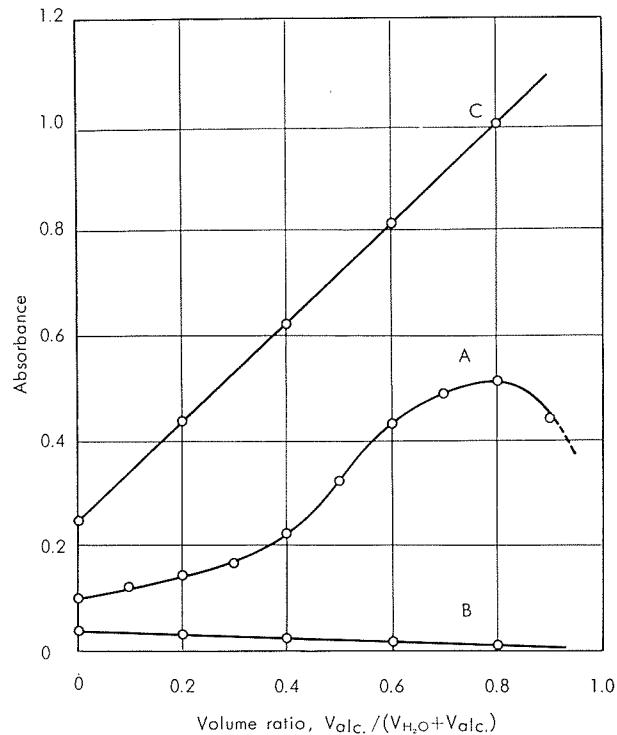


Fig. 9 Color intensity of chloranilate ion at pH 4.0 as a function of the concentrations of ethyl alcohol.

A : Bach. 50mg ($1.45 \times 10^{-3}\text{M/l}$) + H_2SO_4 10mg ($1.0 \times 10^{-3}\text{M/l}$)

B : Bach. 50mg ($1.45 \times 10^{-3}\text{M/l}$)

C : $\text{H}_2\text{ch.}$ 21mg ($1.0 \times 10^{-3}\text{M/l}$)

酸イオンの呈色強度はエチルアルコール量の増加によってほぼ一次的に増大している。それゆえに、エチルアルコールの添加はバリウム塩の溶解度におよぼす効果⁶⁾よりもむしろクロラニール酸の呈色強度を高めることにより大きい効果があるといえる。ここに得られた呈色強度におよぼすエチルアルコールの添加効果は、クロラニール酸の構造式から予想されることと矛盾しないものと思われる。

Fig. 10 はクロラニール酸の酸解離およびクロラニール酸バリウムの溶解度を水および容量比 1 : 1 の水-エチルアルコール溶液を用いて異なる緩衝系について検討した結果である。クロラニール酸イオンの呈色強度は、水溶液中では pH 1.9, 水-エチルアルコール溶液 (1 : 1) 中では酢酸ナトリウム-塩酸によって調節したとき pH 2.25 また酢酸ナトリウム-酢酸によって調節したとき pH 2.75 付近において最大となっている。そしてこの溶液系順で呈色強度が高くなっていることがわかる。クロラニール酸バリウムの溶解度は水および水-エチルアルコール溶液 (1 : 1) ともに pH 1.4 付近で最大となり、pH 値がこれより高く（または低く）なるにともなって減少している。この溶解度の減少におよぼすエチルアルコールの効果は、溶液の誘電率の低下と矛盾しない。これは、pH 2.5~4において、水-エチルアルコール溶液 (1 : 1) で酢酸ナトリウム-酢酸によって pH を調節した溶液中では最も小さくそしてほぼ一定した溶解度を与えていたのに対して、他の溶液系では大きな溶解度を与えていることからも理解される。このクロラニール酸バリウムの溶解度におよぼすエチルアルコール-酢酸溶液の効果は、置換反応によって生成する硫酸バリウムのそれについても同じようにいえるものと考えられる。

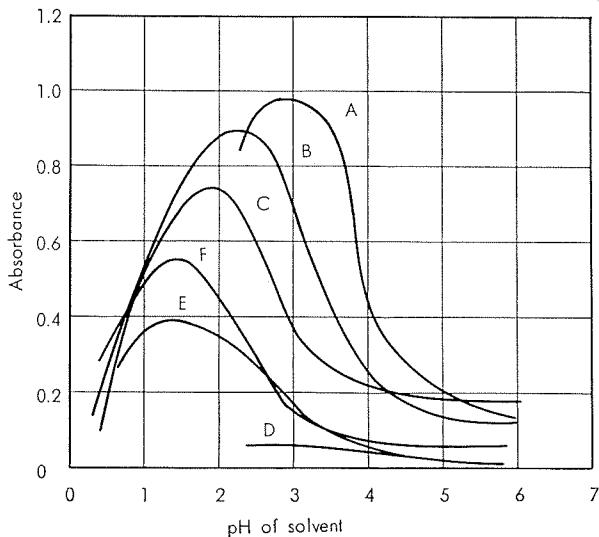


Fig. 10 Effects of solvent and buffer on the color intensity of chloranilate ion and the solubility of barium chloranilate.

Curve	Reagent	Solvent, $V_{\text{H}_2\text{O}}/(V_{\text{alc.}} + V_{\text{H}_2\text{O}})$	Buffer
A	$\text{H}_2\text{Ch.}$	0.5	$\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$
B	$1 \times 10^{-3}\text{M/l}$	0.5	$\text{CH}_3\text{COONa}-\text{HCl}$
C		1.0	
D	BaCh.	0.5	$\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$
E	$1 \times 10^{-3}\text{M/l}$	0.5	$\text{CH}_3\text{COONa}-\text{HCl}$
F		1.0	

クロラニール酸 H_2Ch の解離定数には、 $\text{p}k_1 = 0.85, 1.08, 1.22$ 、そして $\text{p}k_2 = 3.18, 2.42, 3.10$ なる値が報告されている⁹⁾。測定方法および条件などが異なっているために、これらの解離定数値にはかなりの差がある。しかし、選定した pH 3.0 の溶液中で置換反応により生成するクロラニール酸のみかけ溶存状態を考察することについては、大きな支障はないものと思われる。Fig. 11 は、この目的から、それら解離定数の算術平均値 $\text{p}k_{1(\text{av.})} = 1.05$ および $\text{p}k_{2(\text{av.})} = 2.90$ と III 章注 1) の式 (7a), (8a) および (9a) を用いて求めたクロラニール酸の第 1 段と第 2 段のみかけ解離度曲線およびみかけ非解離度曲線である。Fig. 11 から呈色を与える化学種は主に第 1 段解離のクロラニール酸イオンによるものであり、そしてエチルアルコールの添加効果もまたこの化学種について大きくなっていたことが考察される。しかし、Fig. 10 および 11 から明らかのように、クロラニール酸がみかけ的にすべてイオン化する pH 4 (以上) になると呈色強度が著しく減少するが、今のところこの理由を説明できる確かな結果は得ていない。

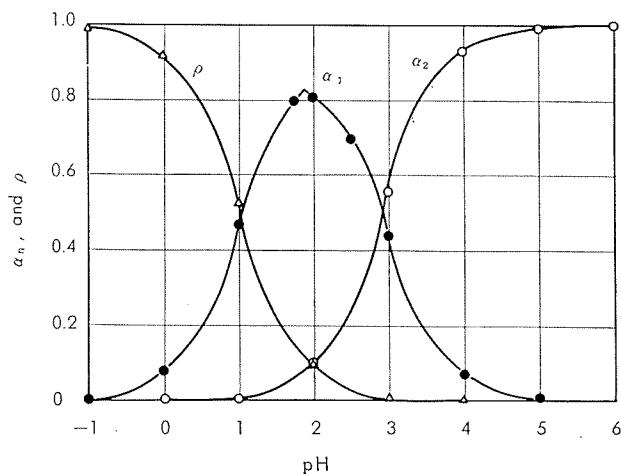


Fig. 11 Dissociation degrees of chloranilic acid as a function of pH.

3・2 吸光光度法の応用条件について

確立した基礎条件を適用して、*p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の硫酸定量に関する諸条件を検討した。

(1) *p*-フェノールスルホン酸の影響

p-フェノールスルホン酸の共存による影響を検討した。実験結果の一例を Table 4 に示した。*p*-フェノールスルホン酸は 265mg まで硫酸の定量に影響しないことを確認した。

(2) 種々の金属イオンの影響

応用分析にさいしていくらかの共存が予想される金属イオンについて、その影響を検討した結果が Table 5 である。

Fe^{3+} はクロラニール酸イオンと錯イオンを形成して吸収し妨害した。 Ca^{2+} を添加した溶液では吸光度がから試験溶液のそれよりも低くなった。これは、 Ca^{2+} がクロラ

ニール酸イオンと反応して難溶性沈殿を生成するので、解離生成したクロラニール酸イオン濃度がそれだけ低くなつたことによるためと考えられ、溶解度積が意味するところと矛盾しない。

Table 4 Effect of presence of *p*-phenol sulfonic acid on the spectrophotometric determination of sulfuric acid with barium chloranilate.

<i>p</i> -Phenol sulfonic acid added (mg/100ml)	Sulfuric acid added (mg/100ml)	Absorbance at 530 m μ	Sulfuric acid found (mg/100ml)
0	0	0.062	
0	0	0.053	
53	2.2	0.187*	2.1
106	4.4	0.374*	4.2
159	6.6	0.606*	6.8
212	8.8	0.791*	8.9
265	11.0	0.962*	10.8

* Absorbance that subtracted the blank value.

Table 5 Effects of diverse ions on the spectrophotometric determination of sulfuric acid with barium chloranilate.

Ions	Added as	Concentration (mg/100ml)	Absorbance at 530 m μ	Remarks
None			0.068, 0.068	blank
Al^{3+}	AlCl_3	0.5	0.259	interfer
		1	0.298	
		2	0.364	
		3	0.384	
Ca^{2+}	CaCl_2	1	0.050	interfer
Cu^{2+}	CuCl_2	1	0.089	
Cr^{3+}	CrCl_3	1	0.080	
Fe^{3+}	FeCl_3	0.1	0.218	interfer
		0.3	0.296	
		0.5	0.476	
		1	0.712	
Mg^{2+}	MgCl_2	1	0.080	
Mn^{2+}	MnCl_2	1	0.089	
SiO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$	1	0.065	
Ti^{4+}	TiCl_4	1	0.088	
Zn^{2+}	ZnCl_2	1	0.086	
Cl^-	6N HCl	0.05 ml	0.094	interfer
		0.10	0.106	
		0.20	0.119	
		0.30	0.115	
		0.50	0.119	
		1.00	0.176	

Al^{3+} については、Table 6 に示したように特にクロラニール酸を用いた確認実験結果から、その溶存によってクロラニール酸イオンの呈色強度が約35%減じられたので、負の妨害作用をもつものであることが明らかとなった。

Table 6 Effect of aluminium ion on the absorbance of chloranilic acid solution.

Chloranilic acid added (mg/100ml)	Aluminium added* (mg/100ml)			
	0	1	3	5
Absorbance at 530 m μ				
5	0.222	0.146	0.148	0.149
10	0.446	0.289	0.277	0.296
15	0.676	0.455	0.422	0.422
20	0.889	0.618	0.565	0.565

* added as chloride solution.

その他の陽イオンはそれぞれ 1 mg まで許容できることが、それら溶液中の Cl^- 濃度の影響を考慮することによって確認できた。 Cl^- の妨害はクロラニール酸バリウムの溶解度を高めることによるものと考えられる。

以上の結果から、特に Al^{3+} および Fe^{3+} の妨害を除くことが必要となったために、陽イオン交換によるこれらイオンの分離法を検討した。

(3) 陽イオン交換分離法による妨害イオンの除去

バッヂ法により、陽イオン交換樹脂に Dowex50-X4 と硫酸アルミニウム溶液を添加して調製した *p*-フェノールスルホン酸-硫酸合成試料溶液を用いて、ふりまぜ時間と交換アルミニウム量の関係を検討した。実験結果を Table 7 に示した。なお、非交換アルミニウム量はオキシンクロロホルム抽出吸光光度法によって定量した。

実験結果から、5 分間以上ふりまぜることによってアルミニウムイオンはその影響を無視できる濃度にイオン交換分離されることがわかった。

Table 7 Effect of shake time on cation exchange separation of aluminium.

Composition of test solution (mg/50ml)	Shake time* (min)	Aluminium remained in solution (mg/50ml)	Separation percent of aluminium
10.5 mg of aluminium	<1/10	>10.1	< 3.81
and	1/6	3.3	68.48
260 mg of <i>p</i> -phenol sulfonic acid	1/2	2.4	77.20
	1	1.2	88.58
	3	0.16	98.48
	5	0.05	99.52
	7	0.03	99.72
	10	0.01	99.90

* with 1 g of cation exchange resin Dowex 50-X4

また、 Al^{3+} , Fe^{3+} および Cu^{2+} を添加した多成分系の分離について、ふりまぜ時間を 5 分間として検討した結果を Table 8 に示した。なお、溶液中に残存した鉄量は 1, 10-フェナヌスロリンを用いる吸光光度法¹⁰⁾により、および銅量はジェチルジチオカルバミン酸-ベンゼン抽出吸光光度法¹¹⁾により定量した。

Table 8 Cation exchange separations of aluminium, iron, and copper in *p*-phenol sulfonic acid solution at pH 1.5.

Composition of test solution (Elements/50ml)	Element		Apparent exchanging capacity (meq./g)
	on resin (mg/g)	in solution (mg/50ml)	
H ₂ A*260mg+Al ³⁺ 40mg	18.3	21.7	2.03
H ₂ A 260mg+Fe ³⁺ 80mg	27.5	52.5	1.47
H ₂ A 260mg+Cu ²⁺ 140mg	60.1	79.9	1.89
H ₂ A 650mg+Al ³⁺ 7.5mg		0.10	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Fe ³⁺ 5.0mg}		0.45	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Cu ²⁺ 5.0mg}		0.45	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Fe ³⁺ 5.0mg}		0.18	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Cu ²⁺ 5.0mg}		0.93	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Fe ³⁺ 5.0mg}		0.55	
H ₂ A 650mg+{Al ³⁺ 7.5mg Cu ²⁺ 5.0mg}		0.65	
		2.15	

* H₂A denotes *p*-phenol sulfonic acid.

Cation exchange resin : Dowex 50-X4, 1 g

Shake time : 5 min

アルミニウム、鉄、および銅について求めたみかけ交換容量は文献値の 4.25meq./g と比較して 1/2 に満たない。しかし、*p*-フェノールスルホン酸 650mg を含む合成試料について得られた結果は、実際試料溶液 5 g のばかりとり量（鉄および銅の添加量については 20 倍以上）による結果に相当しているので、実際操作ではこれら金属イオンの残存量は極く微量となりその影響は無視してよいものと思われる。

以上の結果にもとづいて、試料溶液 10 g をばかりとり、50 ml にうすめたのち陽イオン交換樹脂 2 g を加えて 5 分間ふりませる、分離操作を決定した。

4. 分析方法

試料溶液 10.00 g を正しくばかりとり、50 ml メスフラスコに移して水で標線までうすめよくませる。

この溶液約 40 ml をあらかじめ乾燥した分液漏斗（容量 100 ml）に移し、陽イオン交換樹脂（Dowex50-X4）約 2 g を加える。

5 分間ふりませたのち、この溶液の一部を乾燥汎紙を用いてこしわけ、正しく 5 ml を分取してあらかじめ乾燥した別の分液漏斗（容量 100 ml）に移す。

クロラニール酸バリウム 100 mg (100 mg)^a、水 34.5 ml (36.5 ml)^a、酢酸ナトリウム溶液 (1 M) 1 ml (0.5 ml)^a、酢酸 9.5 ml (13 ml)^a、およびエチルアルコール 50 ml (50 ml)^a を正しく加える^b。

約 15 分間ふりませたのち、この溶液の一部を細密汎紙を用いてこしわける。

溶液の一部を 10 mm セルに移して波長 530 m μ で吸光度を測定する。

次式により試料溶液の硫酸含有率を求める。

$$\text{硫酸} (\%, \text{W/W}) = (X - Y) \times 0.01124 \times 100 / W \times R$$

ここに、

X : 試料溶液の吸光度、

Y : から試験溶液の吸光度、

W : 試料溶液のはかりとり量, g および

R : 分取比, である。

^a から試験溶液に対する試薬添加量^b このときの溶液の pH は 3.0 であり、また溶液量は正しく 100 ml でなければならない。

5. 分析結果

確立した方法により *p*-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の硫酸を定量した。分析結果の一例を、従来法によって定量された標示値と比較して、Table 9 に示した。

分析結果は良好なくりかえし性と再現性を考えており、また分析所要時間は従来法と比較して 1/2 以下に短縮された。

Table 9 Analytical results of integral color anodizing bath solution.

Sample	Element							
	Sulfuric acid	<i>p</i> -Phenol sul- fonic acid	Aluminium		Iron	Copper	Method	
	c	d	e	f	g	f	h	i
Found (%(W/W))								
A ^a	2.23	2.22	52.86	52.82	0.00	—	0.002	0.000
		2.15						
		2.10						
Average		2.16						
B ^b	0.26 _s	0.27	12.72	12.80	0.15 _s	0.16	0.004	0.001
		0.27						
		0.27						
Average		0.27						
C ^b	0.37 _s	0.37	14.75	14.70	0.14 _s	0.14	0.004	0.001
		0.37						
		0.37						
Average		0.37						
D ^b	0.55 _s	0.54	13.20	13.26	0.19 _s	0.20	0.001	0.000
		0.54						
		0.55						
Average		0.54						

^a Mother solution^b Bath solution^c By barium sulfate method^d By developed spectrophotometric method^e By volumetric method^f By developed potentiometric titration method^g By oxin-chloroform extraction spectrophotometric method^h By 1, 10-phenanthroline spectrophotometric method¹⁰⁾ⁱ By diethyldithiocarbamate-benzene extraction spectrophotometric method¹¹⁾

6. 結言

p-フェノールスルホン酸-硫酸電解浴中の硫酸を精度よく迅速に定量するために、クロラニール酸バリウムによる吸光光度法の適用を検討した。その結果

(1) クロラニール酸イオンの呈色強度は、水ーエチルアルコールー酢酸系溶液を用いて pH3.0で操作することによってさらに高めることができた。

(2) 妨害作用のあるアルミニウムおよび鉄イオンなどは、バッヂ法を適用した陽イオン交換分離法によって分離できた。

(3) これらの操作を一連化して確立した分析方法は良好なくりかえし性および再現性を与えた、また管理分析方法として充分実用できることを確認した。

V. 総 括

アルミニウムおよびアルミニウム合金の発色陽極酸化皮膜処理法に関する研究の一環として、さきに検討した研究成果のうちから *p*-フェノールスルホン酸ー硫酸電解浴の分析方法に関して

- (1) *p*-フェノールスルホン酸の解離定数
- (2) *p*-フェノールスルホン酸+硫酸 および アルミニウムの電位滴定法
- (3) 硫酸のクロラニール酸バリウムによる吸光光度法をとりまとめた。

ここに、*p*-フェノールスルホン酸ー硫酸電解浴の管理主成分とされている *p*-フェノールスルホン酸、硫酸、お

よびアルミニウム含有量の分析操作を一元化した電位滴定法は、併せて確立した硫酸のクロラニール酸バリウムによる吸光光度法を併用することによって、管理分析方法としてのその実用性が高められた。

文 献

- 1) W.J. Moore : *Physical Chemistry*, Maruzen Asian 3rd Ed. Maruzen, Tokyo (1962)
- 2) 日本化学会編：化学便覧，丸善，(1958)
- 3) L. Pauling著 小泉正夫訳：化学結合論，共立出版，(1946)，225
- 4) A.E. Martell, M. Calvin : *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall Inc., New York, (1952), 21
- 5) I.M. Kolthoff, P.J. Elving, E.B. Sandell : *Treatise on Analytical Chemistry*, PART I Vol. 1, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York (1959), 427
- 6) R.J. Bertolacini, J.E. Barney : Anal. Chem., **29** (1957), 281
- 7) R.J. Bertolacini, J.E. Barney : ibid., **30**(1958), 202
- 8) H.N.S. Schafer : ibid., **39**(1967), 1719
- 9) W.C. Broad, 上野景平, A.J. Barnard, Jr : 分析化学, **9** (1960), 257
- 10) 加藤 栄：本誌, **4** (1963), 202
- 11) 沢田敏男, 加藤 栄：本誌, **4** (1963), 2

P

196

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

3S インゴット中の Mn, Fe, Si の挙動に およぼす熱処理の影響

広沢 栄一 直江 正久

住友軽金属工業株式会社研究部

3S インゴット中の Mn, Fe, Si の挙動に およぼす熱処理の影響*

廣沢 栄一** 直江 正久**

Effect of Heat Treatment on the Behavior of Mn, Fe, Si in 3S Ingot

by Eiichi Hirosawa and Masahisa Naoe

The effect of heat treatment on the behavior of manganese, iron and silicon in 3S ingot containing 1.18 wt% Mn, 0.58 wt% Fe and 0.09 wt% Si has been studied by the electron microprobe X-ray analyser, electromicroscope and others.

Almost of iron contained in 3S ingot has formed eutectic compounds with manganese as cast state and iron has not been effected by heat treatment. Manganese soluted in matrix of ingot as cast state has precipitated by heat-treatment at the temperature in a range of 300 to 540°C and diffused to the eutectic compounds at 630°C. Silicon which has soluted in matrix and eutectic compounds as cast state and by heat treatment at 630°C has diffused from eutectic compounds to matrix by heat-treatment at 400°C to 500°C.

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金の铸造組織におよぼす熱処理の影響について、主として合金元素、不純物の挙動を中心にして、X線マイクロアナライザーやその他のによって観察している。すでにこの研究の第一報として工業用純アルミニウムにおける铸造組織におよぼす熱処理の影響については報告している。今回は Al-Mn 系合金（3 S）について観察、検討したので報告する。

Al-Mn 系合金の铸造組織に関する研究は、従来から数多くあるが、^{1~3)}これらは主として実用合金をはなれたもので、高純アルミニウムで高い Mn の過飽和固溶体の状態の組織に関するものである。今回行なった調査に用いた鉄塊は通常の連続铸造によって作られているもので、不純物として含まれている Fe, Si 等との相互作用も考慮し、Mn の挙動について検討していく。

2. 試料の作成と測定方法

測定はX線マイクロアナライザーを主とし、電子顕微鏡、導電率等によって行なった。試料は各測定に応じたものを作成した。試料を採取した 3 S 鉄塊は Mn 1.18%, Fe 0.58%, Si 0.09% を含む、連続铸造によって得られたものである。これより 50×50×15mm³ に切り出し 300°, 350°, 400°, 500°, 540°, 580°, 630°C で 14 時間、400°C で 1, 2, 4, 8, 14, 20, 32 時間、630°C で $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 8, 14, 20 時間、各々加熱し空冷もしくは水焼入れした。この後、導電率測定はそのまで、X線マイクロアナライ

ザーによる測定、ミクロ組織観察には樹脂に埋め込み、バフ研磨仕上げしたものを用いた。電子顕微鏡観察は熱処理を終えた鉄塊より機械的切削によって 0.2mm 厚まで落し、その後エメリーペーパーによって約 0.1mm 厚にし電解研磨によって得た薄膜試料によって行なった。

導電率の測定は渦流による方法によって行ない、相対的な変化の測定を主とした。ミクロ組織、電子顕微鏡による観察は主として組織中の 1μ 以下の微細析出物の挙動の観察を目的とした。X線マイクロアナライザによる測定は 3 S 鉄塊中の Mn, Fe, Si の分布状態を走査電子線像、点分析によって観察することを目的とした。

なお、X線マイクロアナライザによる測定での分解能は特性X線による情報では約 2μφ である。

3. 測定結果

熱処理時間 14 時間で各加熱温度での熱処理を行なった 3 S 鉄塊中の Mn, Fe, Si の分布状態を走査電子線像によって得た結果を Photo. 1 に示す。これによると Fe は铸造のままでの分布は熱処理によって変らず、連続した形で強い偏析を示し共晶析出物を形成していることが考えられる。

Mn は Fe と同様な分布を示しているが、熱処理温度の高い場合はさらに共晶部分への偏析の強まる様子が見られる。Si は铸造のままで一部、Mn, Fe の偏析部分、すなわち共晶への偏析もみられるが、全体としてゆるい偏析を示し、ほぼ一様に分散していると考えてよい。しかし 300°C から 500°C での熱処理によって Si は共晶部分か

* 軽金属学会第36回春季大会で発表

** 研究部

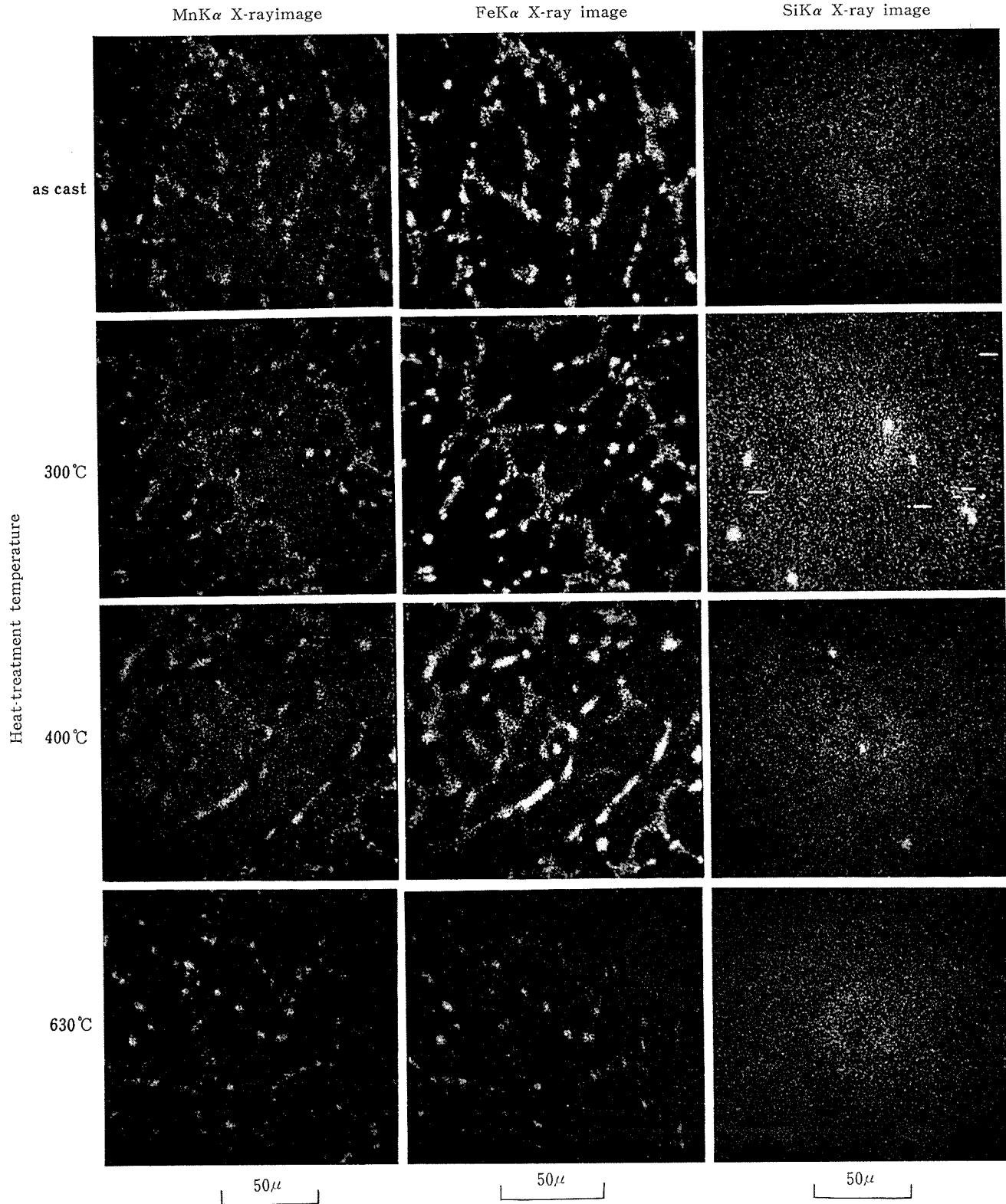


Photo. 1 Electron beam scanning image of 3S ingot heat-treated at each temperature for 14h.

らマトリックス部分へ移行し、Mn, Feと逆の偏析を示す。さらに高い温度での熱処理によって Si は再び全体にほぼ一様の分散をするようになることがわかる。

X線マイクロアナライザによる点分析によって Mn,

Fe, Si のマトリックス中での濃度変化の測定を行なった。Fig. 1 に熱処理時間14時間、各熱処理温度での熱処理を行なった 3 S 鋳塊マトリックス中の Mn, Fe, Si の濃度変化の点分析による測定結果を示す。Mn は Photo. 1 から

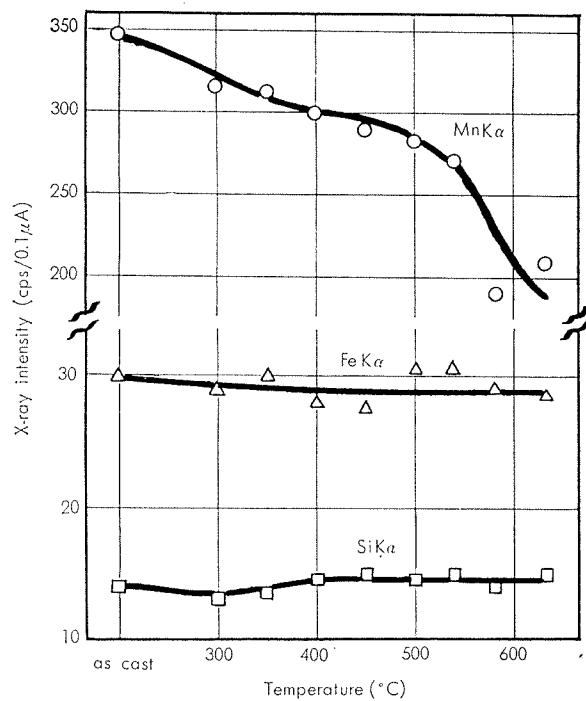


Fig. 1 Point analysis of Mn, Fe, Si at matrix of 3S ingot heat-treated at each temperature for 14 hours

も予想されたごとく、540°C を越えるとマトリックス中の濃度が下る。これは Mn がマトリックス中から共晶部分へ移行したことを示すものと思われる。Fe は熱処理によってマトリックス中での濃度変化はほとんどみられないが、高い熱処理温度で幾分下るようである。Si については熱処理によってマトリックス中の濃度には大きな変化はみられないが、Photo. 1 に現れた 400°C 近傍での熱処理による共晶部分での排出に対応するような弱いが増加が認められる。

熱処理温度 400°C および 630°C で熱処理時間を見て、熱処理を行なった場合の鉄塊中の Mn, Fe, Si の分布変化を走査電子線像で観察した結果を Photo. 2, 3 に示す。400°C では Mn, Fe の分布状態には熱処理時間の経過により変化はみられない。一方 Si は熱処理時間が長くなるにしたがい铸造のままではほぼ一様に分布していた状態から、共晶部分での濃度の減少がはっきりと認められる。630°C では熱処理時間の経過にともない、Fe, Si の分布状態には変化は認められないが、これに対し Mn は共晶析出物上での濃度の増加が認められる。これは Photo. 1, Fig. 1において観察されたことと一致することである。熱処理温度を一定にし、熱処理時間を変えて熱処理を行なった 3S 鉄塊マトリックス中の Mn, Fe, Si の濃度変化についての点分析による結果を Fig. 2, 3 に示す。

400°C の場合、Mn, Fe の濃度には変化はとくにみられない。Si については時間の経過とともに、少しはある

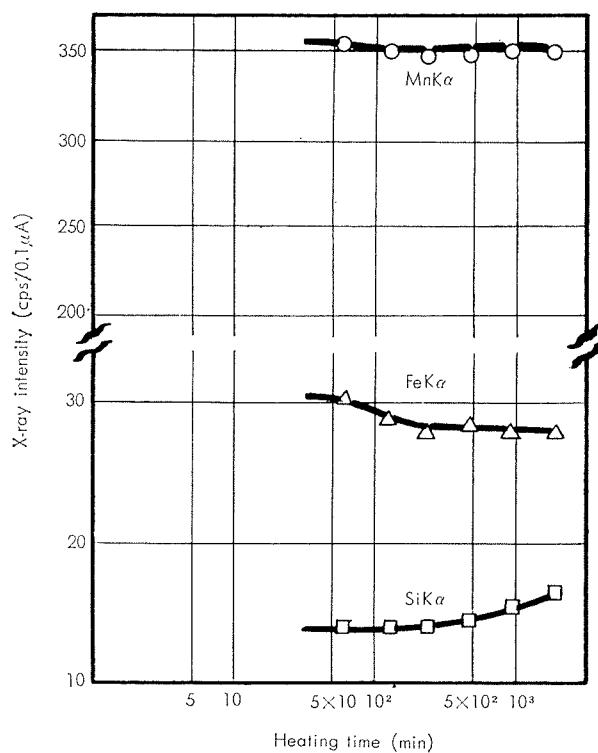


Fig. 2 Point analysis of Mn, Fe, Si at matrix of 3S ingot heat-treated at 400°C.

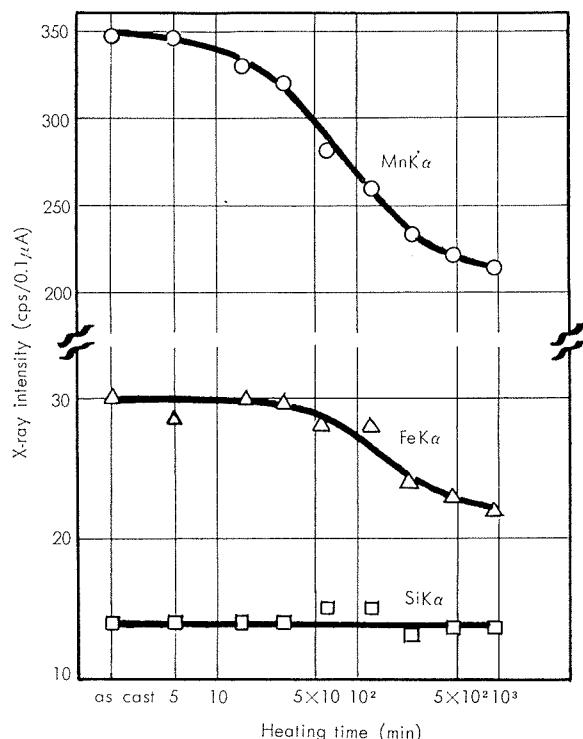


Fig. 3 Point analysis of Mn, Fe, Si at matrix of 3S ingot heat-treated at 630°C

が共晶部分での減少に対応する増加が認められる。

630°C の場合、Fe, Si の濃度には時間の経過によっては、大きな変化は認められない。しかし Fe については多少ではあるが長い熱処理時間によって濃度の減少がみられるよ

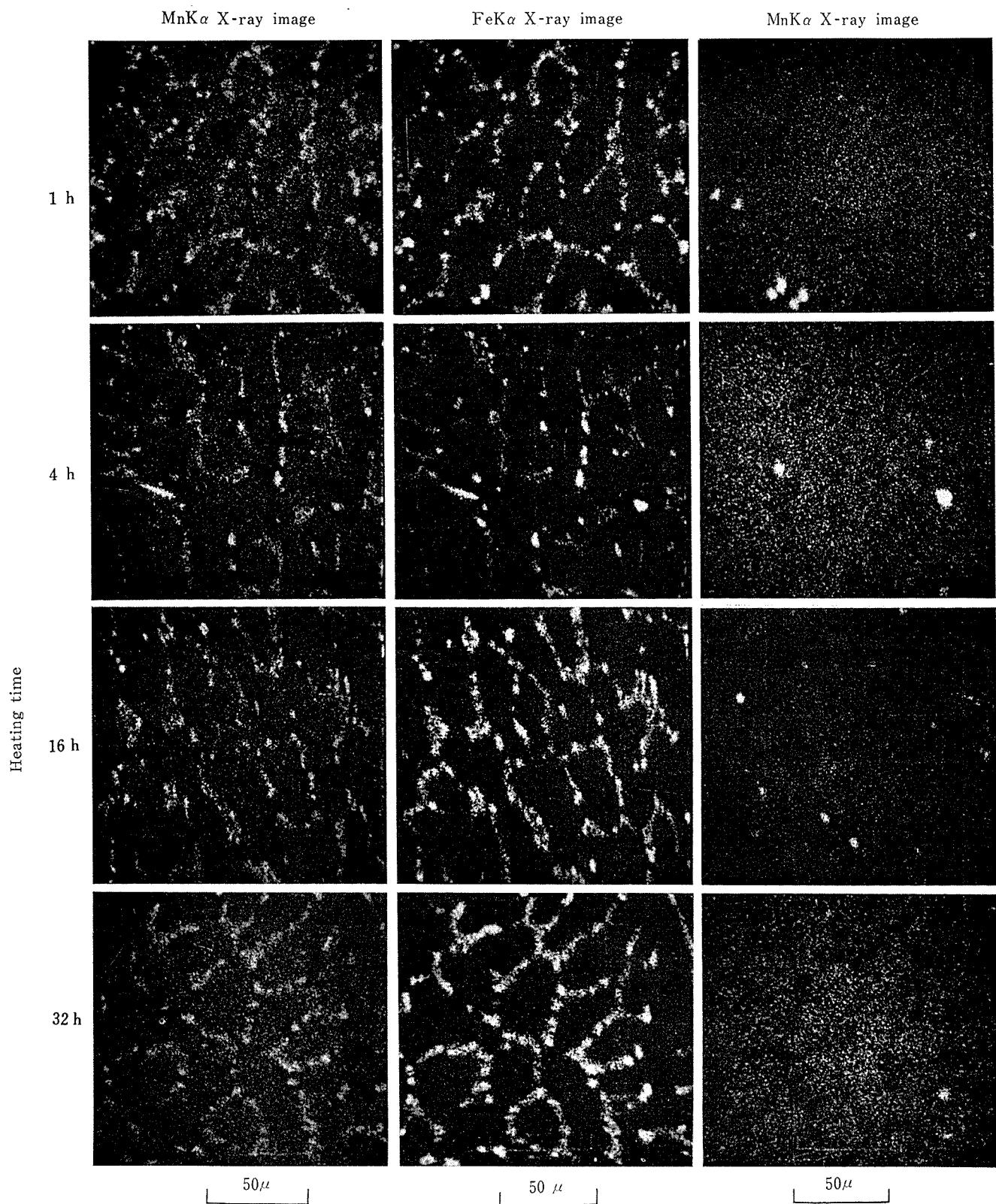


Photo. 2 Electron beam scanning image of 3S ingot heat-treated at 400°C.

うである。Mn については熱処理が始まると同時に濃度の減少が認められ、32時間の熱処理によって鋳造のままのお

よそ $\frac{1}{2}$ にまで下る。これは Mn のマトリックスから共晶析出物への移行を示すものである。

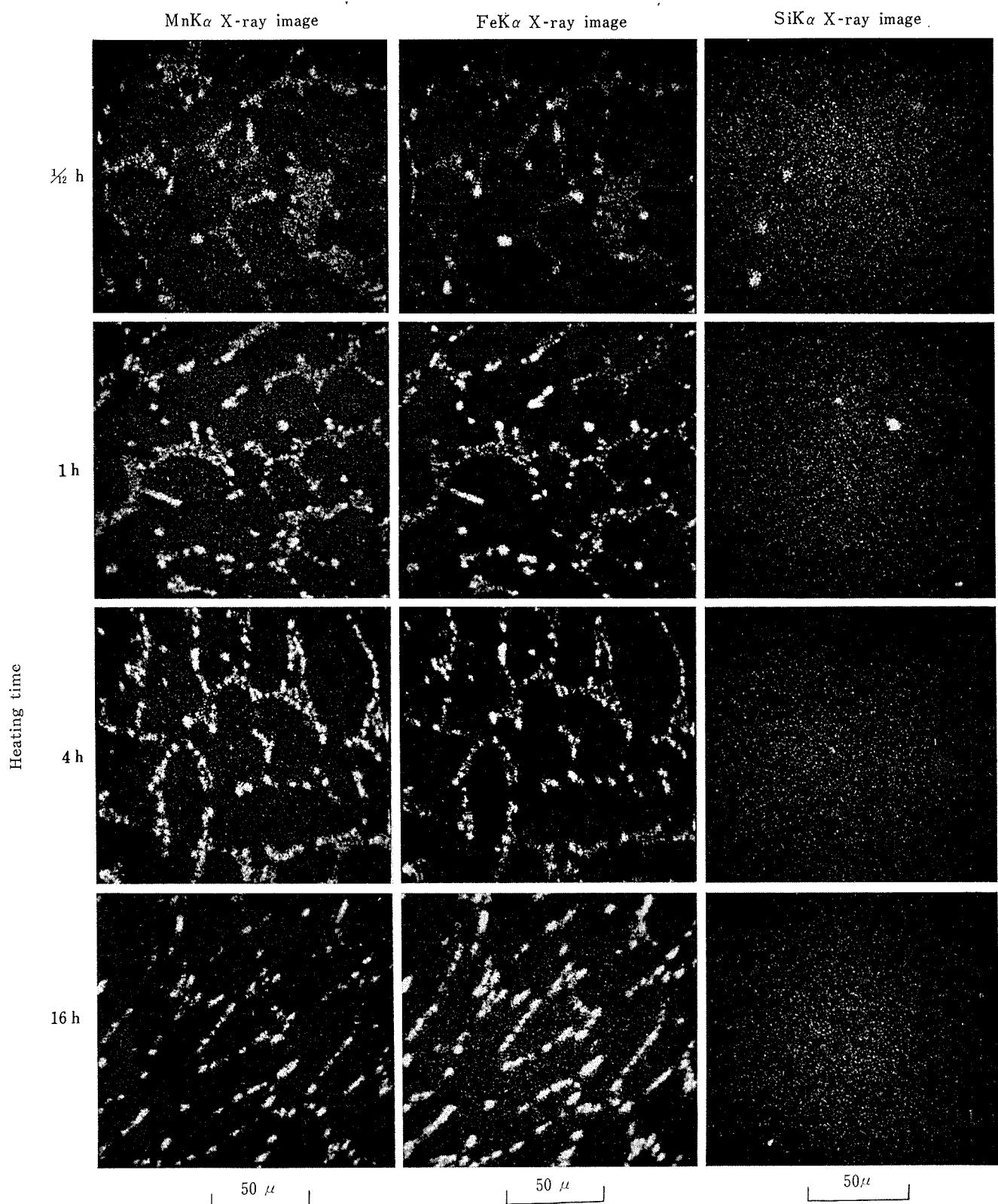


Photo. 3 Electron beam scanning image of 3S ingot heat-treated 630°C.

次にマトリックス中に含まれる Mn, Fe, Si の存在の形態を推定する手段として各熱処理条件で熱処理を行な

った鋳塊の導電率の測定結果を, Fig. 3, 4 に示す。

熱処理温度によって導電率は大きな変化を示し 450°C 近

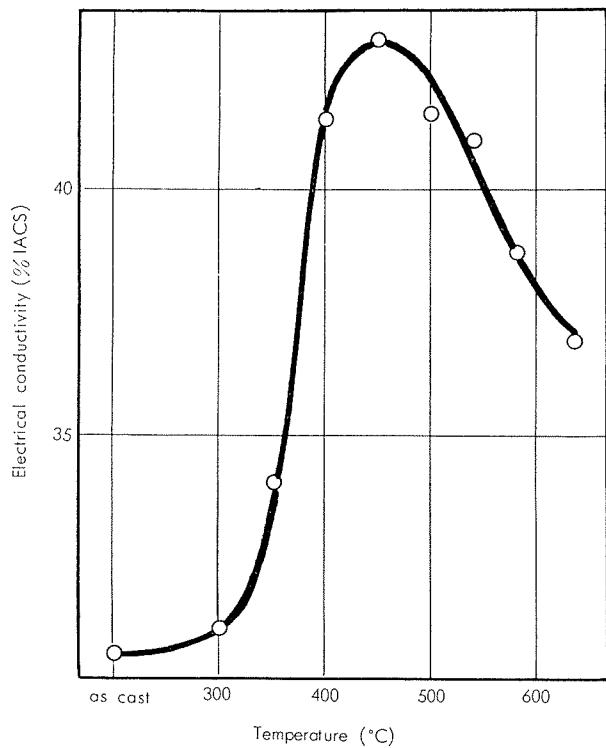


Fig. 4 Influence of heat-treatment on the electrical conductivity of 3S ingot.

傍では鋳造のままの30% (IACS) に対し40% (IACS) 以上まで増加しておりこれはマトリックス中の固溶量の大きな減少のあったことを示すものである。630°Cにおいてもおよそ5%の増加が認められる。

熱処理温度を400°C, 630°Cにし熱処理時間の経過による導電率の変化は400°Cの場合は時間とともに増加し32時間では45% (IACS) にも達し、630°Cの場合は5分ですでに数%の増加を示しその後、徐々に増加している。こ

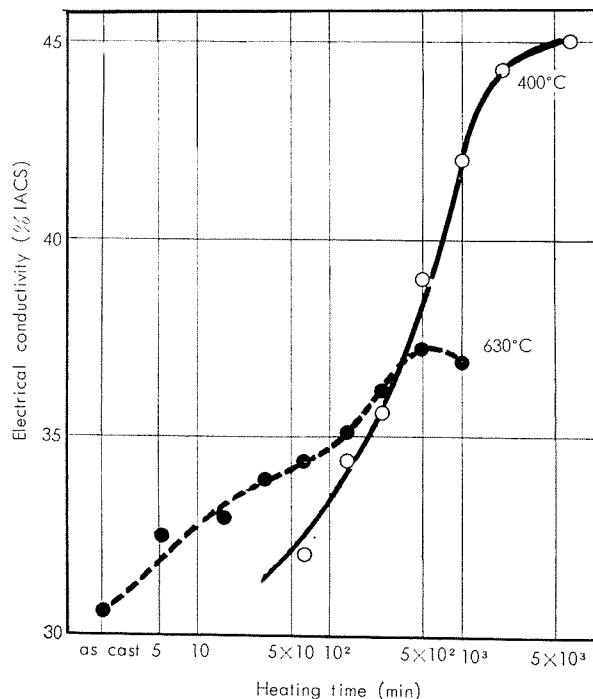


Fig. 5 Influence of heat-treatment on the electrical conductivity of 3S ingot.

れらの増加の様子から、固溶量の減少には二つの現象が原因になっていることが予想される。

X線マイクロアナライザーによる観察、測定および導電率の測定を行なった試料について、電子顕微鏡による実体観察、ミクロ観察を行なった結果の一部を Photo. 4, 5 に示す。これらによると 400°C での熱処理によってマトリックス中に微細な析出物の存在していることがわかる。630°C で熱処理した場合、長い熱処理時間では微細な析出物はマトリックス中には認められないが、1/4時間の場合、少ないが微細な析出物が認められる。これは 630°C の場

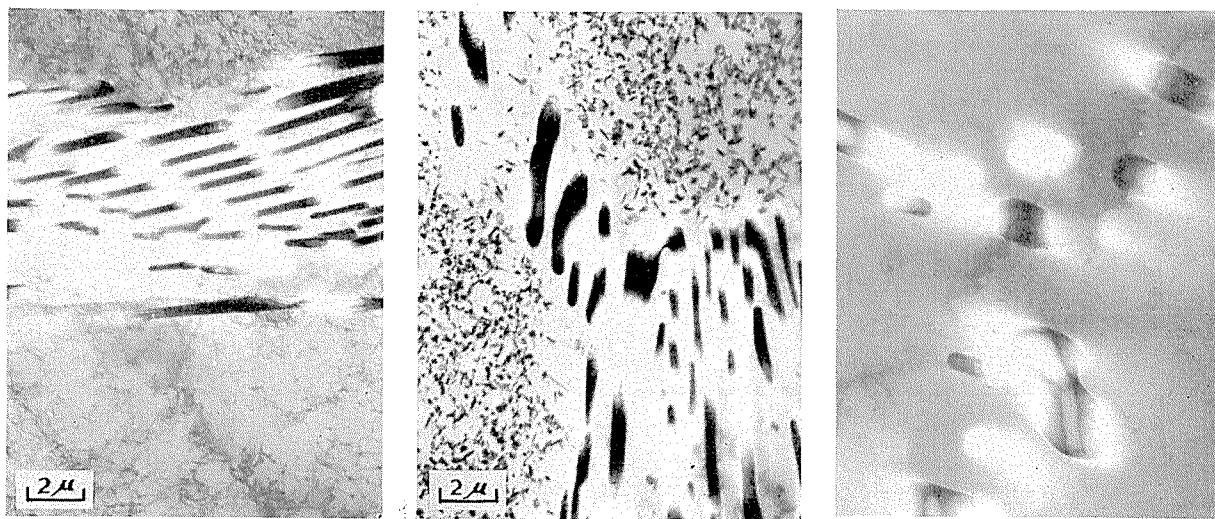
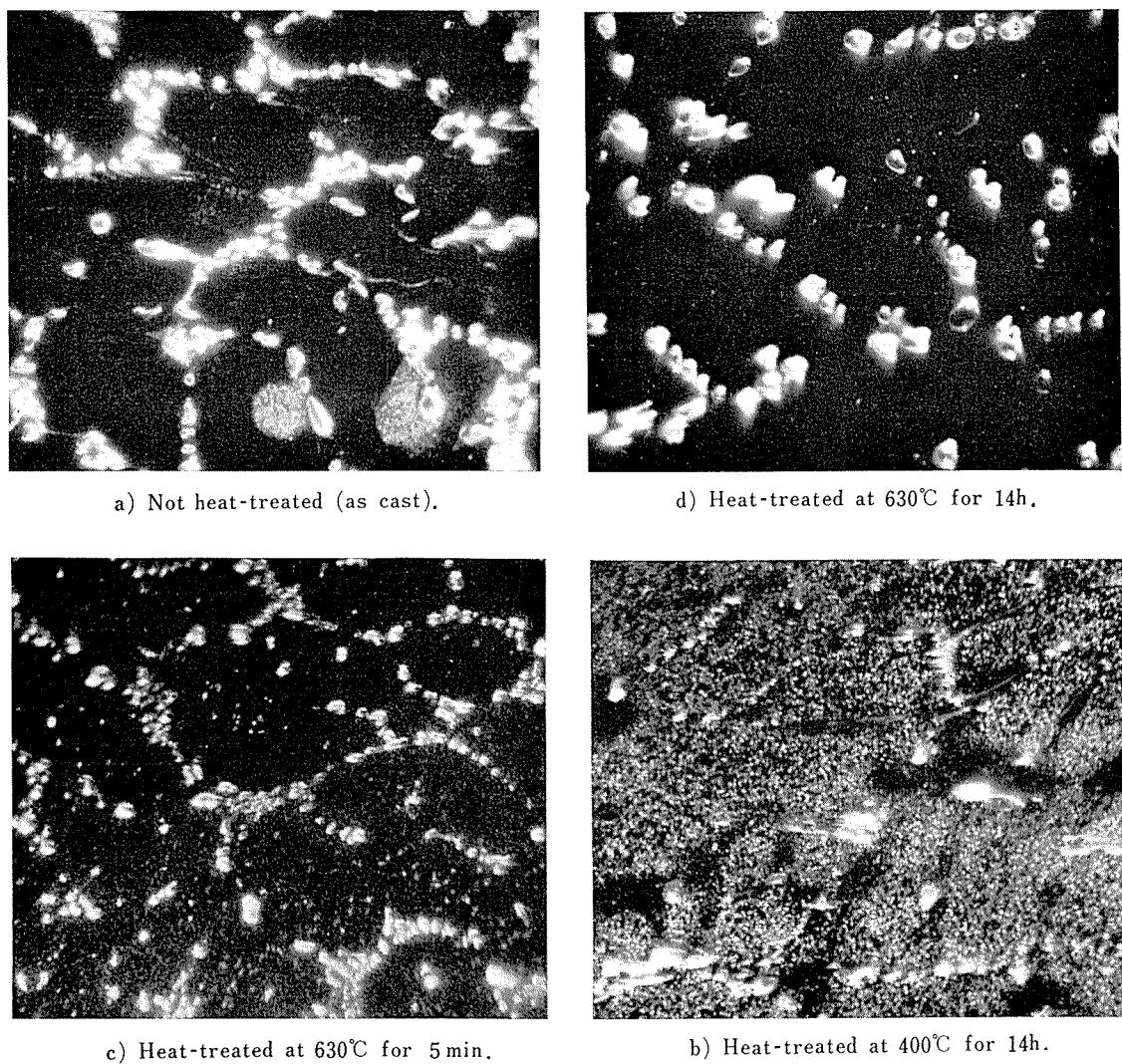


Photo. 4 Electro-micro-structures of 3S ingot heat-treated.

Photo. 5 Micro-structures (dark image) of 3S ingot heat-treated ($\times 600$).

合の導電率の初期の増加に対応するものと思われる。なお電子顕微鏡による実体観察の結果 630°C で熱処理された鋳塊での共晶析出物は鋳造のままおよび低い温度で熱処理された鋳塊の共晶析出物の連続した細長い形に比べ丸い形になっていることがわかった。

4. 考 察

以上 3 S 鋳造組織におよぼす熱処理の影響について、おもに合金元素、不純物の挙動の観察から各種の方法を用いて調べてきた。この結果、見かけ上各元素は次のとおり挙動を示すといえよう。

- 1) Fe は熱処理によって X 線マイクロアナライザーの測定範囲では変化なく一部は共晶を形成し、一部はマトリックス中に固溶体もしくは微細析出物として存在する。
- 2) Mn は分布の上では Fe と同様の形を取り一部は Fe と共に共晶を形成し、一部はマトリックス中に固溶体もしくは微細析出物として存在する。しかし Mn のマトリックス中の量は熱処理によって変化し、 540°C 以上の熱処理温度による熱処理によって Mn はマトリックス中から共晶

部分へ移行する。

3) Si は熱処理によって分布状態が変り、高い温度での熱処理では鋳造のままと同様な全体に一様な分布をするが、 400°C 近傍の温度での熱処理によって、共晶部分から排出され Fe, Mn と逆の分布を示す。

4) マトリックス中に存在する各元素は熱処理により、固溶したり微細析出物を形成する。 400°C から 450°C での熱処理によって含まれている各元素は大部分微細析出物を形成し固溶量が大きく減少している。鋳造のままおよび、高い温度での熱処理を受けた場合はマトリックス中の各元素は固溶している。しかし高い温度での熱処理の際にも、熱処理時間の短い場合は、少ないが微細析出物となって存在する。

さて今回測定した 3 S 鋳塊中にみられる共晶析出物および微細析出物については、X 線マイクロアナライザーでは両者ともサイズが定量的な分析を行なうに十分な大きさでないため、組成その他詳細を知ることは困難であった。

Al-Mn-Fe 系の場合、共晶析出物として Al_3Fe , $\text{Al}_6\text{-Mn}$ が共存する⁴⁾としており、同様に Al-Mn-Si の場合、

共晶析出物として $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$, Al_6Mn が共存するとしているデータ⁴⁾がある。しかし共晶は $\text{Al}-\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Si}$ および $\text{Al}-\text{Mn}-\text{Fe}$ の組成を持つことがX線マイクロアナライザーの分解能での分析では考えられる。また微細析出物については $\text{Al}-\text{Mn}$ 系の場合, G相といわれる Al_6Mn にいたる準安定相が 400°C 近傍での熱処理の際安定相として存在するという報告²⁾がある。今回の鋳塊は不純物として Fe, Si を含んでいるため, その他の相も存在することは異論のないことである。

630°C で熱処理を行なった際, 热処理時間の短い時にみられる微細析出物については, 2 S鋳塊についてはみられなかつたもので,⁵⁾ Fe, Si を含まぬものと考えると, 热処理温度から考えて Al_6Mn の可能性がある。

今回測定した Mn, Fe, Si の挙動の中で Mn の 540°C を越えた温度での熱処理の際のマトリックスから共晶への移行は注目すべき現象である。すなわち過飽和な状態でマトリックス中に固溶していた Mn は, 630°C での熱処理を受けた場合, 400°C 近傍と同様, 微細な析出物としてマトリックス中に析出すると考える方が一般的である。Mn の共晶への移行の機構については, Fe との親和性を考えねば説明のつかぬことである。これに類似した現象は 2 S鋳塊中の Si の 400°C で熱処理を受けた際の挙動にみられる。この場合についても Fe との親和性によって説明できることになると思われる。このアルミニウム鋳塊中の合金元素, 不純物元素間の親和性の存在の有無については今後の検討を必要とするが面白い問題と思われる。

5. 結 論

3 S鋳塊に含まれる合金元素ならびに不純物の挙動に対する熱処理の影響についてX線マイクロアナライザーその他の測定の結果次のことがわかった。

1) Mn は鋳造のままで大半は Fe と共に共晶析出物を形成し, マトリックス中に含まれるものは 400°C 近傍での熱処理により, 微細析出物を形成し 540°C を越える温度での熱処理によりマトリックス中より共晶へ移行し, マトリックス中の濃度をほぼ鋳造のままの $\frac{1}{2}$ にまで下げる。

2) Fe の大部分は熱処理にはあまり影響されず, Mn と共に共晶析出物を形成し, マトリックス中の Fe は 400°C 近傍での熱処理により, 微細析出物を形成するものと思われる。また Fe の熱処理によるマトリックスと共晶析出物の間での出入はほとんどみられない。

3) Si は鋳造のままで一部共晶析出物で偏析している以外は組織全体にほぼ一様に分散している。 400°C 近傍での熱処理により共晶部分に含まれていた Si はほとんど排出されマトリックス中で出てくる。この一部は微細析出物を形成している可能性がある。

4) 630°C での長時間の熱処理ではみられぬマトリックス中の微細析出物の形成が短時間の熱処理では現れ, 短時間の熱処理でみられる導電率の上昇の原因となったものと思われる。

5) 630°C での熱処理により共晶析出物は鋳造のまま, ならびに低い温度での熱処理の細長い形に対し丸形の連続し並んだものとなっている。

文 献

- 1) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 120 他
- 2) 村上, 森: 軽金属, **18** (1968), 339
- 3) J. A. Horwath and L. F. Mondolfo: *Acta Met.*, **10** (1962), 1037
- 4) H. Hanemann and A. Schrader: *Ternäre Legierungen des Aluminium* (1952)
- 5) 広沢栄一, 直江正久: 本誌, **10** (1969), 14

論文

ショウ酸-硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化処理

寺井士郎 鈴木敏夫

住友軽金属工業株式会社研究部

ショウ酸-硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化処理*

寺井士郎** 鈴木敏夫***

Anodizing of Aluminum in Aqueous Solutions of Oxalic- and Sulfuric Acid

by Shiro Terai and Toshio Suzuki

Using an aluminum alloy (Al-Mn-Cr-Ag alloy) the anodic reactions of oxalic acid with small additions of sulfuric acid are examined.

Uniform integral colored film formations are related to the strength of the acid electrolytes (e.g. conductivity), both singly and in combination with temperature, current density and anodizing time. Especially, dissolved aluminum in the bath and small additions of sulfuric acid are related to the conductivity which has significant effects on the color value and anodizing voltages. It is necessary to maintain the conductivity within a limited range.

1. はじめに

アルミニウムまたはその合金の自然発色皮膜処理法の一つに、ショウ酸を単独に電解質として用いた処理がある¹⁾。

しかしながらこのショウ酸単独浴によって厚膜を生成させて均一な発色皮膜にするにはかなりの困難が伴う。

その原因の一つは直流の電解電圧が生成する皮膜の厚さと共に、いい換えると電解時間と共に著しく上昇することであり、この結果として陽極溶解、いわゆる、バーニングの発生、または製品の場合に端部と中央部における皮膜厚さの不均一になること、このために仕上り色調が揃わないという現象が生じやすくなるからである。

このような直流電解電圧を上昇せしめないか、あるいはその上昇の巾を低く抑えるためには交流の重畠などによる電流波形を変化させること²⁾、あるいは微量の硫酸を添加することが効果的である³⁾。

他方生成する発色皮膜の色調はこれらの電流波形の影響または添加硫酸量によって変化しうる可能性があり、それらはいずれもある限定された範囲でなければならないと思われる。以下の報告は自然発色用合金 MQ 103****) を用いる場合に、発色皮膜に及ぼす要因効果をできるだけ多く検出し、工業的生産時における作業管理のための標準電解条件設定のための実験結果である。

2. 実験の方法

2.1 実験項目

実験順序に従い実験目的を以下に記す。

* 軽野学会第35回秋期大会（昭和43年11月）発表

** 研究部 工学博士

*** 研究部

**** 社内規格名 Al-0.3 Mn-0.2 Cr-0.15 Ag 合金

(1) 建浴時の電解挙動

ショウ酸濃度、添加硫酸量および直流電源の種類の3つの因子を選び、三元配置の組合せを用いて実験を行なった。具体的な因子と各水準は Table 1 に示す。なお実験順序はランダムとし、各組合せ毎にその都度新液を建浴した。

Table 1 Experimental conditions - 1.

Factor \ Level	1	2	3	4
A; Concentration of oxalic acid (w/v %)	5.0	8.0		
B; Rectifier	three phase all wave	single phase all wave		
C; Addition of sulfuric acid (ml/10l)	0	8	16	24

Remarks

1) Electrolytic conditions : bath temperature (20°C), current density (3A/dm²), anodizing time (50 min)

(2) アルミニウム溶存量の影響

あらかじめ 5% のショウ酸浴を 100l 建浴し、同浴中で高純度アルミニウム (99.85% Al) を高電流密度 (10 A/dm²) で陽極処理を行なった。この結果溶液中のアルミニウム溶出量は 0.30 (w/v) % になった。またこの液の遊離ショウ酸を分析した結果は 5.44 (w/v) % であった。この浴組成に対して、添加硫酸量と直流電源の種類の 2 つを因子に選び、二元配置の組合せによる実験を行なった。具体的な因子とその水準は Table 2 に示す。実験順序はランダムとし、毎回建浴して行なった。

(3) スケールアップのための要因効果の検出

前項と同じ方法でアルミニウム溶存量の異なる浴組成をあらかじめ準備し、添加硫酸量、電解液温度、電流密度、電解時間の 5 つを因子として、各因子毎に 2 水準を選び L₁₆ 直交表によるわりつけを行なって実験条件をきめた。具体的実験条件は Table 3a, 3b に示す。実験順序はラン

ダムとし、各組合せ条件毎に建浴した。

2・2 実験装置と材料

電解浴建浴に使用したショウ酸と硫酸はいずれも試薬一級を用いた。

実験装置はガラス製内容積12lの電解槽を内槽とし、外側に冷却水を循環させる二重槽を用い、電解槽内には陰極材に黒鉛プレートを設置し、電解槽底部には攪拌用空気配管（ガラス製）を取りつけた。

使用した電源は三相全波整流機を三相全波方式または單相全波方式に切り替えて使用した。

発色合金MQ103は0.8t×45w×90lの大きさに切断

Table 2 Experimental conditions - 2.

Factor	Level	1	2	3	4
A ; Rectifier		three phase all wave	single phase all wave		
B ; Addition of sulfuric acid (ml/10l)		0	8	16	24

Remarks

- 1) Electrolyte : oxalic acid (5.44 w/v %), dissolved aluminum (0.30 w/v %)
- 2) Electrolytic conditions : bath temperature (20°C), current density (3A/dm²), anodizing time (50 min)

Table 3a Experimental conditions - 3.

Factor	Level	1	2
A ; Dissolved aluminum in the bath (w/v %)		0.35	0.23
B ; Addition of sulfuric acid (ml/10l)		8	12
C ; Bath temperature (°C)		17	23
D ; Current density (A/dm ²)		2.5	3.0
E ; Anodizing time (min)		40	50

Remarks

- 1) Rectifier : three phase all wave

Table 3b Arrangements of experimental conditions.

Exp. No.	Dissolved aluminum in the bath (w/v %)	Addition of sulfuric acid (ml/10l)	Bath temperature (°C)	Current density (A/dm ²)	Anodizing time (min)
1	0.35	8	17	2.5	40
2	〃	〃	〃	3.0	50
3	〃	〃	23	2.5	〃
4	〃	〃	〃	3.0	40
5	〃	12	17	2.5	50
6	〃	〃	〃	3.0	40
7	〃	〃	23	2.5	〃
8	〃	〃	〃	3.0	50
9	0.23	8	17	2.5	〃
10	〃	〃	〃	3.0	40
11	〃	〃	23	2.5	〃
12	〃	〃	〃	3.0	50
13	〃	12	17	2.5	40
14	〃	〃	〃	3.0	50
15	〃	〃	23	2.5	〃
16	〃	〃	〃	3.0	40

し、有機溶剤で軽く脱脂を行ない、5%苛性ソーダ浴60°Cで2分間エッティング処理をし、水洗、中和した。

3. 実験結果

各実験で得られた酸化皮膜については、カラースタジオによる色調の調査、皮膜生成率^④の測定を行なった。電解中ににおける直流電解電圧の変化は5分毎に記録した。

建浴状態における浴組成での各実験条件で得られた皮膜のカラースタジオ測定値(L, a, b)、皮膜生成率はTable 4に示す。またこれらの各電解中の電解電圧の変化はFig. 1a～1dに示す。試料外観はPhoto. 1に示す。

アルミニウムが溶存している場合の各実験条件で得られた皮膜のカラースタジオ測定値(L, a, b)、皮膜の生成率はTable 5に示す。またこれらの各電解中の電解電圧の変化はFig. 2aと2bに示す。試料外観はPhoto. 2に示す。

スケールアップのための実験計画での各電解条件で得られた皮膜のカラースタジオ測定値(L, a, b)、皮膜の生成率はTable 6に示す。またこれらの各電解中の電解電圧の変化はFig. 3a～3dに示す。試料外観はPhoto. 3に示す。

4. 実験結果の解析

4・1 建浴時の電解挙動

3 A/dm²の定電流密度で50分間陽極酸化処理した場合の最終電解電圧、皮膜の生成率、カラースタジオ測定値(L, a, b)の各々に及ぼす諸要因効果の解析は、通常の実験計画法の解析手順に基き分散分析表を作成して解析した。この結果はFig. 4a～4dに示す。

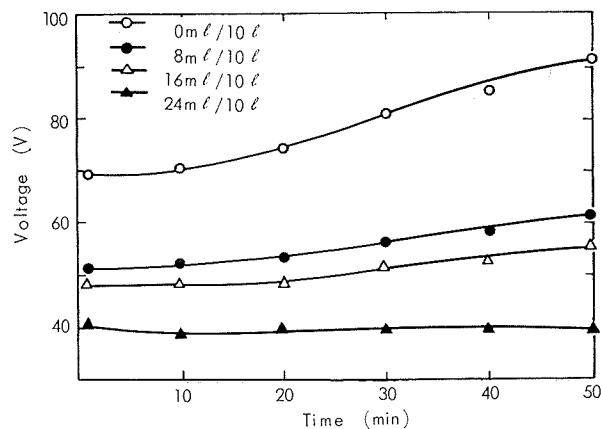
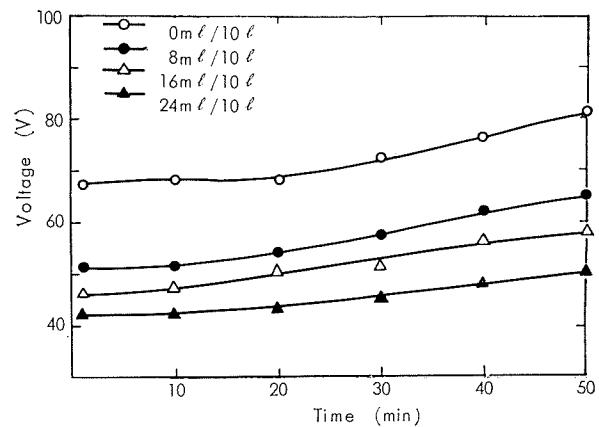
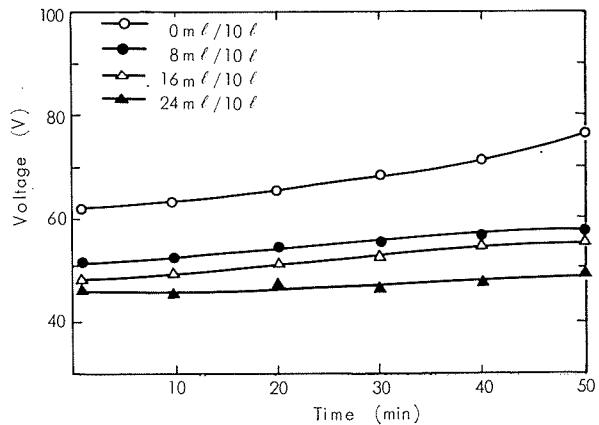
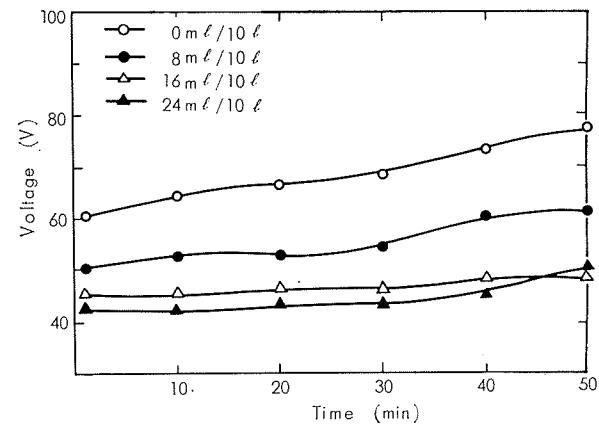
最終電解電圧に及ぼす要因効果としては添加硫酸量の寄与率が極めて大きく、他の要因効果は認められない。皮膜

Table 4 Results of anodizing in electrolytes composed of oxalic- and sulfuric acids.

Exp. No.	Experimental conditions			Coating ratio	Color-studio			Appearance
	Rectifier	Concentration of oxalic acid (w/v %)	Addition of sulfuric acid (mL/10L)		L	a	b	
1	three phase all wave	5.0	0	1.46	34.9	-1.8	+9.3	Fine bronze
2	〃	〃	8	1.47	31.2	-2.3	+7.1	Little brownish bronze
3	〃	〃	16	1.52	29.3	-2.5	+7.0	A little brownish bronze
4	〃	〃	24	1.45	29.8	-1.2	+5.3	Brownish bronze
5	〃	8.0	0	1.43	35.8	-0.6	+10.8	Yellowish bronze
6	〃	〃	8	1.47	30.9	-2.0	+8.4	Fine bronze
7	〃	〃	16	1.41	30.3	-2.0	+7.1	Faintly brownish bronze
8	〃	〃	24	1.53	30.7	-1.5	+7.0	Little brownish bronze
9	single phase all wave	5.0	0	1.47	34.0	-2.2	+9.8	Fine bronze
10	〃	〃	8	1.54	29.6	-1.1	+6.0	brownish bronze
11	〃	〃	16	1.59	26.0	-1.4	+4.2	Brown
12	〃	〃	24	1.61	27.4	-1.6	+4.9	Brown
13	〃	8.0	0	1.47	34.4	-1.6	+8.3	Fine bronze
14	〃	〃	8	1.54	31.8	-1.1	+7.6	Fine bronze
15	〃	〃	16	1.53	31.4	-3.0	+7.1	Faintly brownish bronze
16	〃	〃	24	1.49	29.8	-3.0	+9.8	Little brownish bronze

Remarks

1) L (light index); a (+red, -green); b (+yellow, -blue)

Fig. 1a Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 5.0 w/v %; current density, 3A/dm²; three phase all wave rectifier.Fig. 1b Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 5.0 w/v %; current density, 3A/dm²; single phase all wave rectifier.Fig. 1c Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 8.0 w/v %; current density, 3A/dm²; three phase all wave rectifier.Fig. 1d Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 8.0 w/v %; current density, 3A/dm²; single phase all wave rectifier.

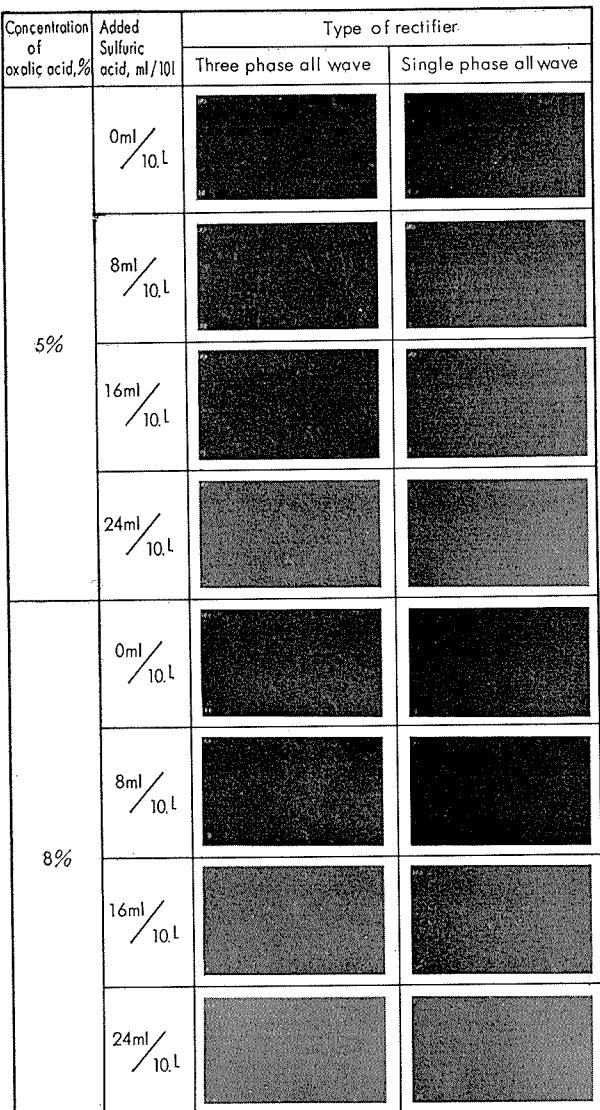


Photo. 1 Appearance of anodic coating produced by experimental conditions, Table 1.

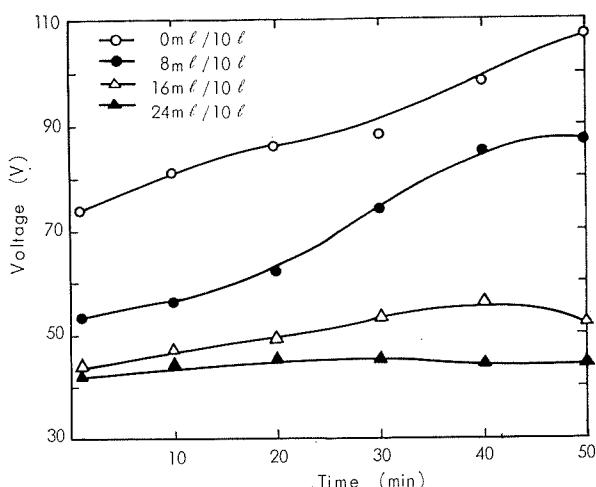


Fig. 2a Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 5.44 w/v %; dissolved aluminum, 0.30 w/v %; three phase all wave rectifier.

Table 5 Results of anodizing in electrolytes composed of oxalic- and sulfuric acids with dissolved aluminum (0.30 w/v %).

Exp. No.	Experimental conditions Rectifier	Addition of sulfuric acid (ml/10l)	Coating ratio	Color studio			Appearance
				L	a	b	
1	three phase all wave	0	1.42	37.8	-2.9	+10.0	Little dull bronze
2	"	8	1.56	26.0	-3.2	+4.7	Dark bronze
3	"	16	1.60	27.2	-2.8	+5.6	Little fitful brown
4	"	24	1.62	31.2	-3.2	+4.7	Fitful brown
5	single phase all wave	0	1.49	35.5	-2.2	+10.0	Muddy bronze
6	"	8	1.60	25.7	-3.3	+4.6	Dark brown
7	"	16	1.11	29.7	-4.8	+6.3	A little fitful brown
8	"	24	1.62	37.4	-4.3	+5.9	A little fitful brown

Table 6 Results of anodizing at various experimental conditions based on Table 3b.

Exp. No.	Coating ratio	Color studio			Appearance
		L	a	b	
1	1.57	31.8	-1.2	+5.2	A little brownish bronze
2	1.54	27.8	-1.1	+5.3	Dark brown
3	1.50	31.7	-1.1	+5.3	Brownish bronze
4	1.51	31.7	-0.6	+5.5	Brown
5	1.58	26.3	-0.6	+3.7	Dark brown
6	1.59	26.5	-1.0	+3.8	Dark brown
7	1.54	32.8	-0.8	+5.5	Little brownish bronze
8	1.56	27.8	-0.7	+4.7	Brown
9	1.51	32.3	-0.7	+6.0	Little brownish bronze
10	1.53	32.7	-0.7	+5.3	A little brownish bronze
11	1.46	35.7	-1.4	+5.9	Fine bronze
12	1.49	31.4	-1.0	+6.0	Little brownish bronze
13	1.55	33.7	-0.7	+5.2	Little brownish bronze
14	1.56	37.6	-0.7	+4.5	Dark bronze
15	1.55	33.1	± 0	+5.4	Fine bronze
16	1.52	32.6	-1.2	+5.7	Fine bronze

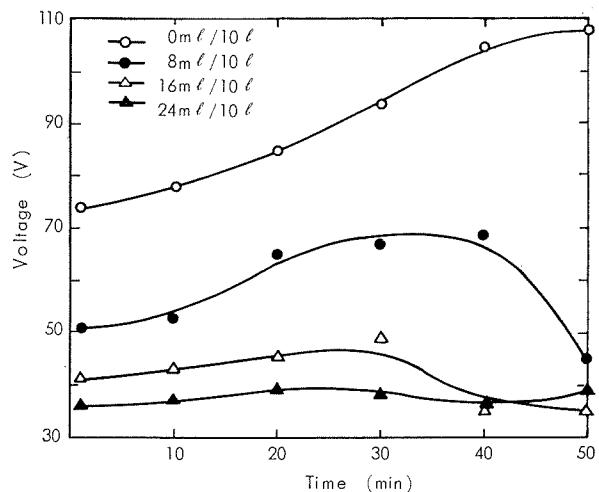


Fig. 2b Variation of voltage with anodizing time at various additions of sulfuric acid; oxalic acid, 5.44 w/v %; dissolved aluminum, 0.30 w/v %; single phase all wave rectifier.

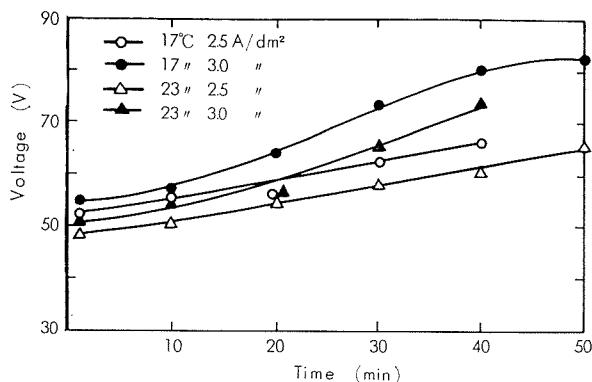


Fig. 3a Variation of voltage with anodizing time at various experimental conditions; oxalic acid. 4.97 w/v%; addition of sulfuric acid. 8ml/10l; dissolved aluminum. 0.35 w/v%.

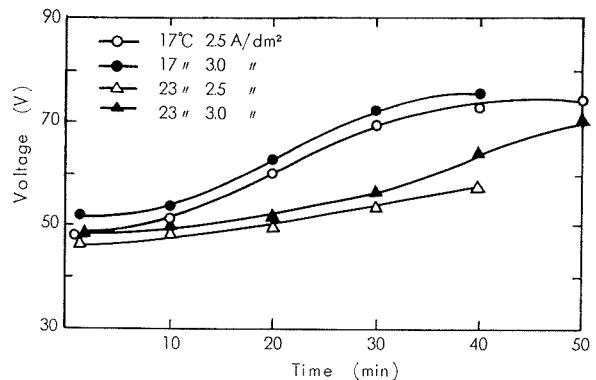


Fig. 3b Variation of voltage with anodizing time at various experimental conditions; oxalic acid. 4.97 w/v%; addition of sulfuric acid. 12 ml/10l; dissolved aluminum. 0.35 w/v%.

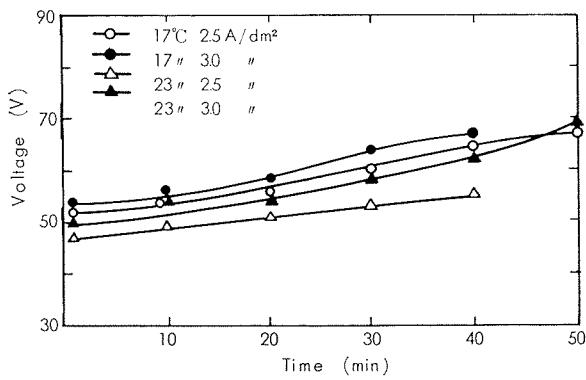


Fig. 3c Variation of voltage with anodizing time at various experimental conditions; oxalic acid. 4.74 w/v%; addition of sulfuric acid 8 ml/10l; dissolved aluminum. 0.23 w/v%.

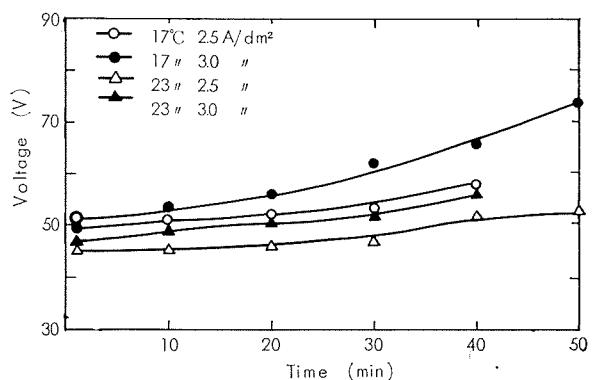


Fig. 3d Variation of voltage with anodizing time at various experimental conditions; oxalic acid 4.74 w/v%; addition of sulfuric acid 12 ml/10l; dissolved aluminum 0.23 w/v%.

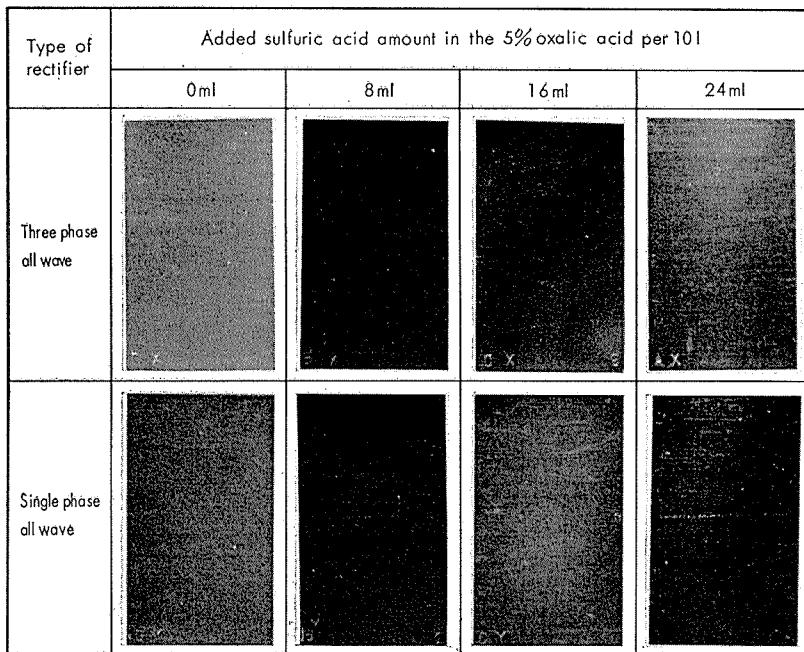


Photo. 2 Appearance of anodic coating produced by experimental conditions, Table 2.

の生成率に及ぼす要因効果としては使用した直流電源の影響が認められ、単相全波整流による直流の場合に生成率が高くなっている。生成された皮膜のカラースタジオ測定値、L, a, b の個々に対しては次のことがいえる。

Lに対する要因効果として添加硫酸量、ショウ酸濃度に有意差が認められ、硫酸の添加量が多いほどLは低下し(明度は低下し), またショウ酸濃度が大きいほどLは高い(明度は高い)。aに対する要因効果の検出は認められない。bに対する要因効果の検出は認められない。bに対する要因効果としてショウ酸濃度と添加硫酸量について有意差が認められ、ショウ酸濃度の高いほどbはよりプラス側に移行し(黄色味が強くなり), 添加硫酸量については明らかな傾向として、添加硫酸量が多くなるとbは小さくなる(黄色味は薄くなる)といえる。

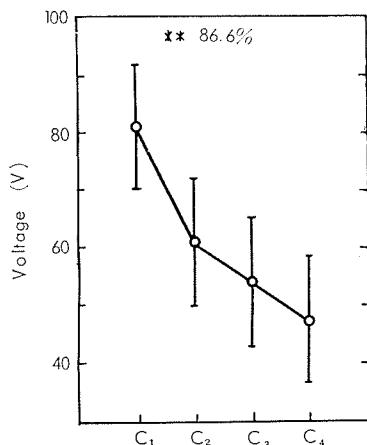


Fig. 4a Results of test of significance; influence of factors on voltage by experimental design, Table 1.

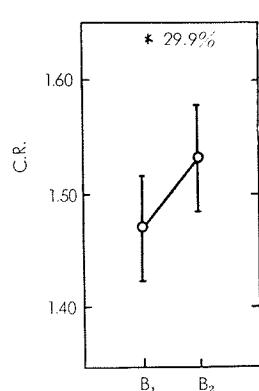


Fig. 4b Results of test of significance; influence of factors on coating ratio by experimental design, Table 1.

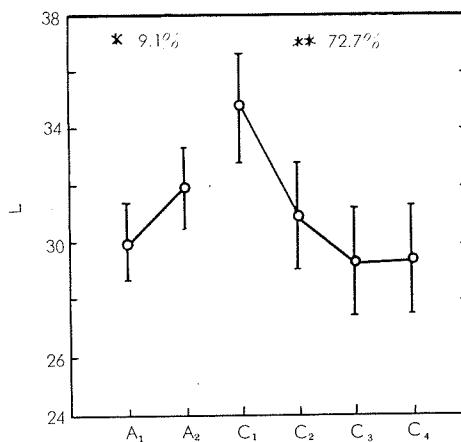


Fig. 4c Results of test of significance; influence of factors on "L" by experimental design, Table 1.

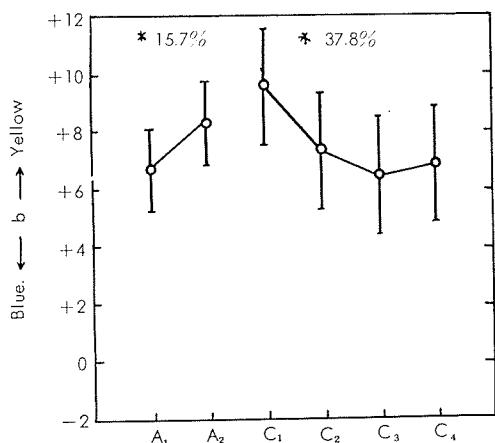


Fig. 4d Results of test of significance; influence of factors on "b" by experimental design, Table 1.

remark.

* significant

** highly significant

numeral; contribution rate

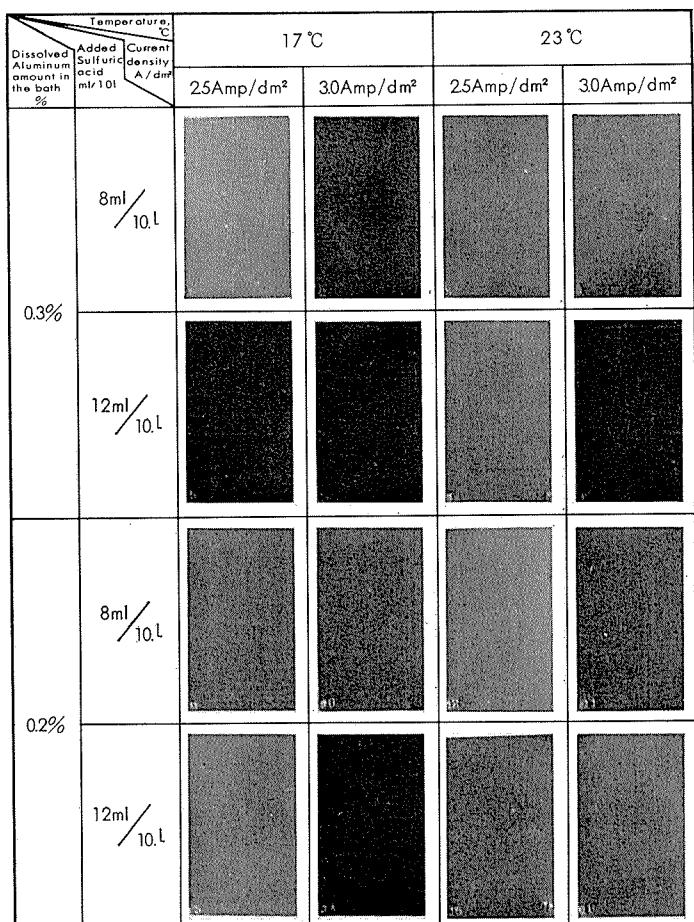


Photo. 3 Appearance of anodic coating produced by experimental conditions, Table 3b.

4・2 アルミニウム溶存量の影響

アルミニウム溶存量が 0.30 (w/v) % の場合に添加硫酸量が多くなると皮膜の生成は不均一になりやすい。この現象は電解電圧の変動となって現れてくる。

4・3 スケールアップのための要因効果の検出

実験条件 Table 3b の各実験において、40分電解後の電解電圧、各最終電解条件後の皮膜の生成率とカラースタジオ測定値に及ぼす要因効果の解析結果は Fig. 5a～5e に示す。この結果、40分後の電解電圧はアルミニウム溶存量が多い場合、添加硫酸量が少ない場合、液温の低い場合および電流密度の高い場合に高くなるといえる。

皮膜の生成率はアルミニウム溶存量が多い場合、添加硫酸量が多い場合、液温の低い場合に高くなるといえる。生成された皮膜の色調に関しては次のことがいえる。

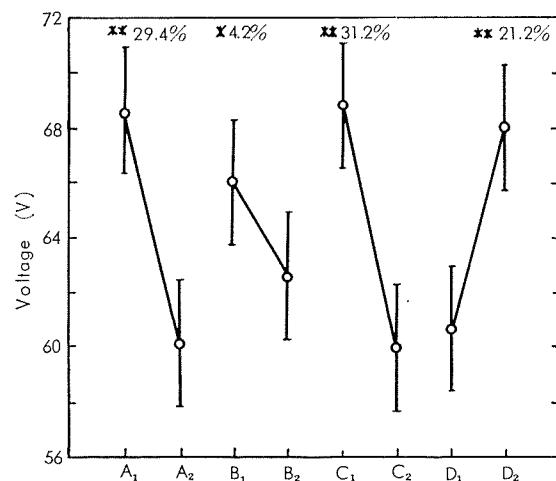


Fig. 5a Results of test of significance; influence of factors on voltage by experimental design, Table 3a.

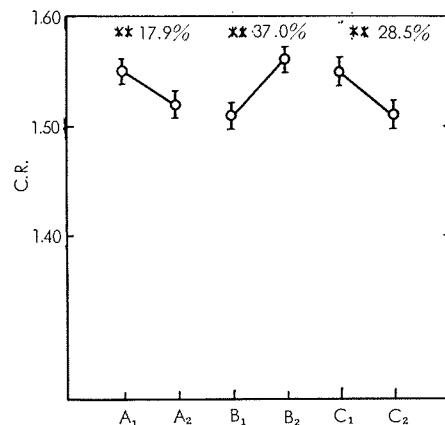


Fig. 5b Results of test of significance; influence of factors on coating ratio by experimental design, Table 3a.

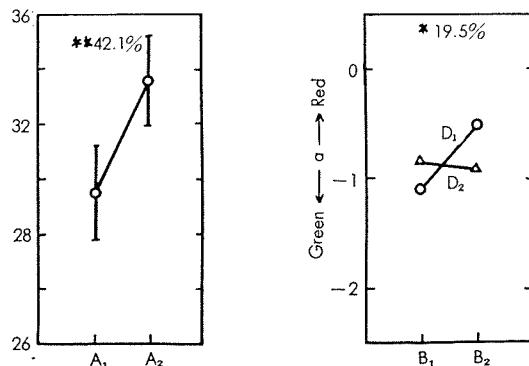


Fig. 5c Results of test of significance; influence of factors on "L" by experimental design, Table 3a.

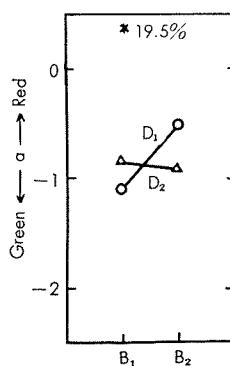


Fig. 5d Results of significance; influence of factors on "a" by experimental design, Table 3a.

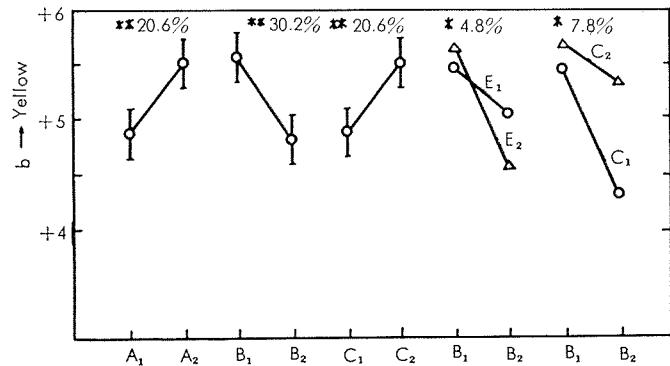


Fig. 5e Results of significance; influence of factors on "b" by experimental design, Table 3a.

Lは溶存アルミニウム量が低い場合に高くなる（明度は高い）といえる。aに対しては添加硫酸量と電流密度との交互作用が危険率5%で有意差が認められるが、寄与率は20%弱であまり問題にはならないと思われる。bについては、アルミニウム溶存量、添加硫酸量、液温に関して明らかに有意差が認められ、アルミニウム溶存量が少ない場合、添加硫酸量が少ない場合、液温の高い場合によりプラス側、黄色味が強くなるといえる。なお添加硫酸量と電解時間、添加硫酸量と液温のそれぞれの交互作用についても危険率5%で有意差が認められた。このうちでは添加硫酸量が12ml/10lの割合で添加された場合に液温の差によるbの値の差がかなりあることは注目すべきである。

5. 考 察

以上の解析結果から、実験条件に取り上げたおののの因子が電解電圧などにいかに影響しているかを考察してみる。なお実験2では一部バーニングを生じているのでこれらのデータは参考値にしておく。

(i) 添加硫酸量

実験1から硫酸の添加量が多くなると明らかに電解電圧は低くなる。同時に生成皮膜の明度は低下し、皮膜の黄色味も少なくなる。この結果は濁った感じになりやすい。

実験3からは添加量が8ml/10l～12ml/10lとなってもその影響は電解電圧の低下、黄色味の低下となって表われている。なお皮膜生成率は添加量が12ml/10lの場合に高くなっている。

(ii) 溶存アルミニウム量

溶存アルミニウム量が多い場合には、電解電圧は高くなり、皮膜生成率も高くなるが、明度は低下し、黄色味も低くなる。この場合も皮膜は濁ってくることになる。

(iii) 直流電源

実験1から単相全波整流の場合に皮膜生成率が高くなる。

(iv) 電解液温度

液の温度が低くなると電解電圧は高くなり、黄色味は低くなる。硫酸添加量が12ml/10lの場合には液温17°Cと23°Cの差はかなり大きくなる。

(v) 電流密度

$2.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ と $3.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ の差は電解電圧に対して後者の場合にかなり高くなるが皮膜の性質には影響を与えていない。

さて、シュウ酸-硫酸浴について以上の実験中からシュウ酸濃度が約 5% の場合の電解浴の導電率を見てみると Table 7 のようになる。

Table 7 A comparison of some physical properties of electrolytes by adding various amounts of sulfuric acid and dissolved aluminum to aqueous solutions of 5% oxalic acid.

Electrolyte composition			Conductivity ($\mu\Omega/\text{cm}$, 25°C)	pH
Concentration of oxalic acid (w/v %)	Addition of sulfuric acid (mL/10L)	Dissolved aluminum (w/v %)		
5.0	0	0	5.81×10^4	0.9
〃	8	〃	6.36 〃	1.1
〃	16	〃	8.18 〃	0.9
〃	24	〃	7.68 〃	1.1
4.74	8	0.23	6.50 〃	0.64
〃	12	〃	6.61 〃	0.66
4.97	8	0.35	6.03 〃	0.66
〃	12	〃	6.26 〃	0.70

この結果から、明らかに電解浴の導電率は添加硫酸量と溶存アルミニウム量によって変化し、その変化の仕方は溶存アルミニウムが無い場合には添加硫酸量の増加によって導電率が向上する傾向にあるが、必ずしも直線的ではなく添加硫酸量が $16 \text{ mL}/10\text{L}$ の割合をこえて $24 \text{ mL}/10\text{L}$ の割合まで増加すると少し低下している。またシュウ酸濃度が約 5% で添加硫酸量が $8\sim 12 \text{ mL}/10\text{L}$ の割合の場合には溶存アルミニウム量が増加してくると導電率は明らかに低下している。

以上のことから導電率を連続的に管理すれば電解中における電解電圧の上昇傾向は他の電解条件が一定である限り

同じ傾向になると考えられる。

なおカルボン酸系電解浴において導電率が最低どの程度必要であるかについては Kape⁵⁾ は $3200 \mu\text{mhos}$ よりさらに低くなるとピッティングを生ずると述べていることから、今回の実験における導電率では十分に電解できる範囲にあると考えられる。

6. まとめ

シュウ酸に微量の硫酸を添加した浴で発色合金を陽極酸化処理して均一な仕上り色調をうるための標準電解条件設定用実験を行なった。この結果仕上り色調は液温、電流密度、電解時間、添加硫酸量、溶存アルミニウム量によって変化し得ることがわかった。またこれらの諸因子はいずれも電解中の電解電圧上昇傾向に影響を与えることがわかった。これらの諸因子のうち、液温、電流密度、電解時間は一定に管理しやすいが、添加硫酸量、溶存アルミニウム量は必ずしも作業管理が容易ではない。

しかし電解浴の導電率を検討すると、添加硫酸量、アルミニウム溶存量によって導電率は変化し、一般に前者はその添加量が増えると高くなり、後者については溶存量と共に低下することがわかった。従って液の管理に導電率測定を導入し限定された範囲内にあるように液組成の管理を行なえば、電解中の電解電圧上昇の傾向は同一になり仕上り色調の均一性が期待できるものと思う。

文 献

- 1) J. M. Kape : Electroplating and Metal Finishing, Nov. (1961)
- 2) 田島、佐藤、馬場、福島：電気化学, 27 (1959), 647
- 3) Canadian Patent 683, 013
- 4) B. Mason and E. Fowle : J. Electrochem. Soc., 101 (1954), 53
- 5) J. M. Kape : Trans. Inst. Metal Finishing, 45 (1967), 34

P

198

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

アルミニウム合金の疲労強度におよぼす表面処理の影響

竹内 勝治 田中 英司 鈴木 敏夫

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウム合金の疲労強度におよぼす

表面処理の影響

竹内勝治* 田中英司** 鈴木敏夫**

Effect of Surface Treatments on the Fatigue Strength of Aluminium Alloys

by Katsuzi Takeuchi, Eiji Tanaka and Toshio Suzuki

It is well known that the surface treatment has an important effect on resistance to cyclic stress. In this paper, the effects of surface treatments—i. e. anodic and chemical conversion treatments—on the fatigue strength of aluminium alloys were determined.

The results of the investigation may be summarized as follows:

- (1) The thinner film obtained by anodizing in chromic-, sulfuric- and oxalic-acid electrolytes had a slightly beneficial effect on the fatigue strength of aluminium alloys, while the thicker film had a slightly harmful effect.
- (2) The fatigue strength of integral color anodizing and hard anodizing specimens decreased with the increase of film thickness, and the reduction in fatigue strength was considerable.
- (3) In case of chemical conversion treatments, the specimen protected by Alodine treatment had about equal fatigue strength to that shown in unprotected specimen. On the other hand, the fatigue strength of M. B. V. treated specimen was lower than that of non-treated specimen, but no difference was detected in the fatigue strength of ZG43-T6 alloy with M. B. V. coating.

1. 緒 言

アルミニウム合金の表面に陽極酸化処理を施して耐食性を改善する方法はよく知られている。しかしながら、陽極酸化処理は生成皮膜が延性に乏しいため、繰返応力を受けるとき強度の低下は避け難いものと一般に考えられており、通常の硫酸法¹⁾やしう酸法²⁾また硬質陽極酸化処理³⁾などを用いた場合の疲労試験結果はそのようになっている。これに反し、クロム酸法による場合は AK 6 合金の疲労強度が10%程度向上したという結果⁴⁾があり、また 7076-T6 鍛造材についても類似な一例⁵⁾が報告されている。いっぽうにおいて、疲労強度は陽極酸化皮膜が厚くなるほど低くなる傾向¹⁾も一般に認められているが、まだ不明の点も多い。

本報は各種の陽極酸化処理が疲労強度におよぼす影響を調べ、皮膜の厚さと疲労強度の関係を検討することにより、前述した相反する結果を明らかにする目的で実験を行なったものであり、さらに化成処理した皮膜の効果についても若干調査したのであわせて報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材はアルミニウム合金 2024-T4, 5052-O, 5083-O,

6061-T6, 7076-T6 および ZG43-T6 の 6 材質で、その化学成分および機械的性質を Table 1 および 2 にそれぞれ示す。試材は 7076 合金のみが 22 mmφ 鍛造棒で、その他はすべて 20mmφ 押出棒である。

2.2 疲労試験方法

小野式回転曲げ疲労試験機 (1700 rpm) を用い、実験は繰戻回数 10^4 ないし 2×10^7 の範囲にわたって行なった。以下において疲労強度は繰戻回数 10^7 の値を用いる。

試験片は標準仕上試験片 ($d=10$ mmφ, $D=15$ mmφ, $L=150$ mm, 理研カーボランダム研磨紙 #400 仕上げ)

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Material	Chemical composition (%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	
I	2024-T4	0.24	0.28	4.53	0.65	1.45	0.01	0.09	0.01	Bal.
	6061-T6	0.58	0.23	0.36	0.04	0.98	0.27	0.02	0.04	Bal.
	7076-T6	0.07	0.18	0.64	0.55	1.75	<0.01	7.63	0.02	Bal.
	ZG43-T6	0.05	0.16	0.02	0.31	1.65	<0.01	4.24	0.05	Bal.
II	2024-T4	0.24	0.28	4.53	0.65	1.45	0.01	0.09	0.01	Bal.
	6061-T6	0.62	0.24	0.26	0.04	0.94	0.24	0.02	0.04	Bal.
	7076-T6	0.04	0.17	0.70	0.60	1.61	<0.01	7.50	0.01	Bal.
	ZG43-T6	0.07	0.16	0.04	0.33	1.42	<0.01	4.52	0.01	Bal.
III	2024-T4	0.24	0.28	4.53	0.65	1.45	0.01	0.09	0.01	Bal.
	5052-O	0.11	0.22	0.01	0.02	2.43	0.25	0.03	0.01	Bal.
	5083-O	0.09	0.23	0.04	0.67	4.52	0.20	0.01	0.01	Bal.
	ZG43-T6	0.06	0.18	0.01	0.35	1.44	<0.01	4.22	<0.01	Bal.

* 研究部 工学博士

** 研究部

Table 2 Mechanical properties of specimens.

Material	Tensile properties			Brinell hardness number (10/500/30)	
	Yield strength (0.2% strain) (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)		
I	2024-T4	40.1	57.6	14	120
	6061-T6	36.7	39.9	15	105
	7076-T6	49.7	53.8	15	151
	ZG43-T6	44.4	48.5	12	117
II	2024-T4	40.6	58.2	14	114
	6061-T6	35.4	38.7	16	101
	7076-T6	48.3	52.8	14	148
	ZG43-T6	43.0	46.2	14	119
III	2024-T4	40.6	58.2	14	114
	5052-O	7.6	20.3	34	44
	5083-O	14.0	31.9	28	72
	ZG43-T6	44.8	48.0	14	116

とし、次のような表面処理を施して試験に供した。

2・3 表面処理

試験片の表面処理は次の8種類とし、処理方法の詳細および表面処理と供試材の組合せをTable 3に示した。

- (1) 無処理（標準仕上げのまま）
 - (2) クロム酸法
 - (3) 硫酸法
 - (4) しゅう酸法
 - (5) 硬質皮膜法
 - (6) スミトーン法
 - (7) M.B.V. 法
 - (8) アロジン法
- } 陽極酸化処理
- } 化成皮膜処理

3. 実験結果および考察

3・1 陽極酸化処理材の疲労強度

3・1・1 クロム酸法

クロム酸法による陽極酸化処理材の疲労強度と無処理材の疲労強度に対する減少率をTable 4に示す。Fig. 1は皮膜厚さと疲労強度の関係を図示したものである。

これらの結果からみるとクロム酸法の場合には、疲労強度は皮膜厚さ3~4μまでは厚さが増すと向上し、皮膜がさらに厚くなると低下し始める。材質によって疲労強度と皮膜厚さの関係に多少の散らばりが見受けられるものもある

Table 4 Effect of anodizing in chromic-acid on fatigue strength of aluminium alloys.

Material	Film thickness (μ)	Fatigue strength (kg/mm²)			Reduction in fatigue strength (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
2024-T4	0	32.3	22.7	21.2	0	0	0
	0.8	33.6	23.4	21.4	-4.0	-3.1	-0.9
	1.8	34.1	24.8	21.6	-5.6	-9.3	-1.9
	3.9	30.9	23.0	21.8	4.4	-1.3	-2.9
6061-T6	0	26.1	19.8	16.2	0	0	0
	1.1	27.1	20.6	16.9	-3.8	-4.1	-4.3
	1.5	26.3	20.5	16.8	-0.8	-3.6	-3.7
	2.5	26.4	19.9	17.8	-1.1	-0.5	-9.9
	3.3	25.3	18.8	17.9	3.1	-5.1	-10.9
7076-T6	5.1	26.1	20.3	16.6	0.0	-2.5	-2.5
	0	25.2	18.3	17.2	0	0	0
	0.7	25.7	19.7	18.0	-3.0	-7.6	-4.6
	2.9	26.3	20.2	19.1	-4.4	-10.4	-11.1
	3.9	23.4	18.6	17.8	7.1	-1.6	-3.5
	6.0	26.9	16.2	15.3	-6.7	11.5	11.0
ZG43-T6	0	21.4	17.3	16.1	0	0	0
	0.6	22.5	17.6	15.2	-5.1	-1.7	5.6
	2.1	20.9	18.4	15.9	3.3	-6.4	1.3
	3.1	20.1	18.3	17.6	6.1	-5.8	-9.4
	4.7	22.3	17.1	15.3	-4.2	1.2	4.9
	5.7	20.5	17.6	15.9	4.2	-1.7	1.3

が、傾向としては4材質共通である。したがって、皮膜の厚さは3μ程度が最も好ましく、その場合には疲労強度の若干の向上が期待できる。

なお、6061-T6材の疲労強度が通常より若干高い値を示したが、これは静的強度が高かったことと関係があると考えられる。

3・1・2 硫酸法およびしゅう酸法

硫酸法およびしゅう酸法による陽極酸化処理材の疲労試験結果をそれぞれTable 5および6に示し、皮膜厚さと疲労強度の関係をFig. 2に図示した。

皮膜厚さの比較的薄いこの実験の範囲では、硫酸法およびしゅう酸法の両処理材とも無処理材と同程度あるいはこれを若干上回る疲労強度を持ち、皮膜の厚い方が疲労強度はやや高くなるような傾向を示している。しかしながら、皮膜がさらに厚くなるとクロム酸法の場合のように疲労強度は低下するものと考えられる。

Table 3 Surface treatment of specimens.

Type of treatment	Coating solution	Treatment				Seal		Material group
		Current (A/dm²)	Temperature (°C)	Time (min)	Time (min)	Material		
Anodizing	Chromic-acid process	10% CrO₃	3(A/ft²)	34	20 to 120	30	Boiling water	I
	Sulfuric-acid process	15% H₂SO₄	1	20	4 12	4 12	Boiling water	II
	Oxalic-acid process	5% (HOOC)₂·2H₂O 0.15% H₂SO₄	1	15	4 12	4 12	Boiling water	II
	Hard anodizing process	15% H₂SO₄, 2% H₂C₂O₄	3	-2.5	25 to 85	None		III
	SUMITONE ⁽¹⁾ process	Organic sulfonic-acid 13%	1 2.5	18	5 12 to 50	30	Boiling water	II
Chemical conversion	M.B.V. process	Na₂CO₃, K₂CrO₄	—	90 to 100	10	10	95°C 1% Na₂O·SiO₂	II
	Alodine process	Alodine 1200	—		2	None		III

(1) Integral color anodizing process.

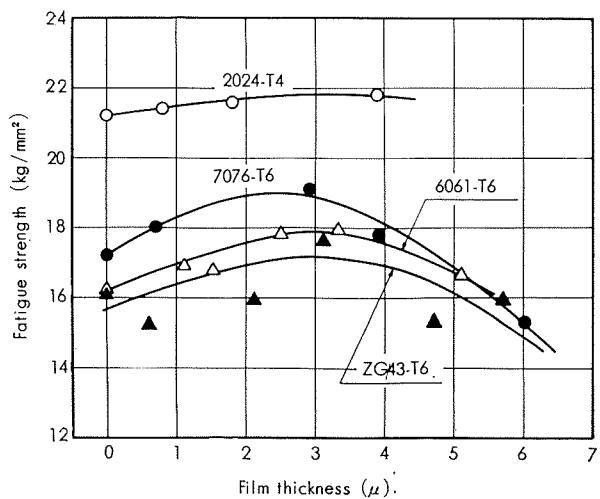


Fig. 1 Relations between film thickness obtained by anodizing in chromic-acid electrolyte and fatigue strength at 10^7 cycles of aluminium alloys.

Table 5 Effect of anodizing in sulfuric-acid on fatigue strength of aluminium alloys.

Material	Film thickness (μ)	Fatigue strength (kg/mm^2)			Reduction in fatigue strength (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
2024-T4	0	30.6	21.0	18.9	0	0	0
	1.3	29.8	22.1	19.2	2.6	-5.2	-1.6
	2.5	33.3	23.7	21.1	-8.8	-12.9	-11.6
6061-T6	0	25.0	19.0	16.4	0	0	0
	0.5	26.0	20.5	16.7	-4.0	-7.9	-1.8
	2.7	26.0	20.7	17.4	-4.0	-8.9	-6.1
7076-T6	0	23.6	17.9	17.1	0	0	0
	1.0	24.5	19.1	18.9	-3.8	-6.7	-10.5
	3.0	25.9	19.8	19.6	-9.7	-10.6	-14.6
ZG43-T6	0	22.4	17.4	15.0	0	0	0
	1.5	23.4	18.3	16.1	-4.5	-5.2	-7.3
	3.5	23.9	19.0	16.5	-6.7	-9.2	-10.0

Table 6 Effect of anodizing in oxalic-acid on fatigue strength of aluminium alloys.

Material	Film thickness (μ)	Fatigue strength (kg/mm^2)			Reduction in fatigue strength (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
2024-T4	0	33.6	21.0	18.9	0	0	0
	1.3	32.0	22.5	18.6	-4.6	-7.1	1.6
	1.8	31.1	24.3	21.6	-1.6	-15.7	-14.3
6061-T6	0	25.0	19.0	16.4	0	0	0
	0.7	25.7	20.8	16.8	-2.8	-9.5	-2.4
	1.5	26.2	20.6	15.9	-4.8	-8.4	3.0
7076-T6	0	23.6	17.9	17.1	0	0	0
	0.7	23.0	17.0	16.6	2.5	5.0	2.9
	1.5	25.5	20.3	20.0	-8.1	-13.4	-17.0
ZG43-T6	0	22.4	17.4	15.0	0	0	0
	0.7	23.5	18.3	16.1	-4.9	-5.2	-7.3
	2.7	23.6	18.2	16.4	-5.4	-4.6	-9.3

3・1・3 硬質皮膜法

2024-T4 材の硬質皮膜処理材の S-N 曲線を Fig. 3 に掲げ、疲労強度を Table 7 に示す。

硬質皮膜は疲労強度をかなり著しく低下させ、皮膜厚さの増加につれて疲労強度が低下する傾向を示す。

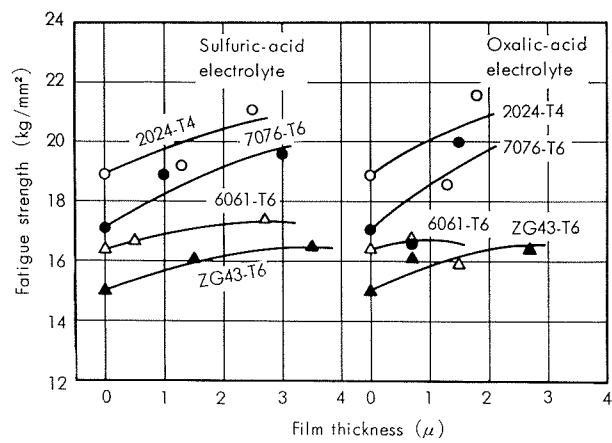


Fig. 2 Relations between film thickness obtained by anodizing in sulfuric-and oxalic-acid electrolyte and fatigue strength at 10^7 cycles of aluminium alloys.

3・1・4 スミトーン法

スミトーン法処理材の疲労強度を Table 8 に、また皮膜厚さと疲労強度の関係を Fig. 4 にそれぞれ示す。

スミトーン法処理材の場合、ZG43-T6 合金のみは皮膜厚さ 7μ で疲労強度がごくわずかながら向上しているが、5052-O および 5083-O 合金はこのような傾向がみられず、皮膜厚さの増加につれて疲労強度は漸減する。

3・2 化成皮膜処理材の疲労強度

M.B.V. 法およびアロジン法による化成皮膜処理材の疲労強度を Table 9 に示す。

アロジン法処理材の疲労強度は無処理材に比し 2024-T4 合金が $0.5 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、5052-O 合金が $0.2 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 向上

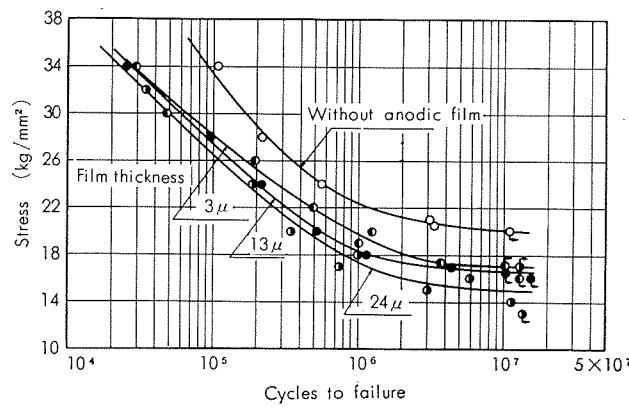


Fig. 3 Endurance data for hard anodized 2024-T4 aluminium alloy.

Table 7 Effect of hard anodizing on fatigue strength of 2024-T4 aluminium alloy.

Film thickness (μ)	Fatigue strength (kg/mm^2)			Reduction in fatigue strength (%)		
	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
0	33.3	22.3	20.2	0	0	0
3	28.2	19.6	17.2	15.3	12.1	14.8
13	27.5	18.3	16.8	17.4	17.9	16.8
24	26.6	17.3	15.0	20.1	22.4	25.7

Table 8 Effect of SUMITONE on fatigue strength of aluminium alloys.

Material	Film thickness (μ)	Fatigue strength (kg/mm^2)			Reduction in fatigue strength (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
5052-O	0	15.6	12.5	11.4	0	0	0
	4	14.2	11.4	10.3	9.0	8.8	9.7
	14	12.2	9.6	8.7	21.8	23.2	23.7
	22	12.1	9.3	8.2	22.4	25.6	28.1
5083-O	0	19.3	16.3	14.0	0	0	0
	4	—	14.3	12.5	—	12.3	10.7
	7	17.0	13.5	12.1	11.9	17.2	13.6
	22	14.4	11.6	10.4	25.4	28.8	25.7
ZG43-T6	0	24.1	18.8	15.9	0	0	0
	7	22.2	18.4	16.5	7.9	2.1	-3.8
	15	20.5	15.8	14.3	14.9	16.0	10.1
	35	19.5	14.0	12.7	19.1	25.5	20.1

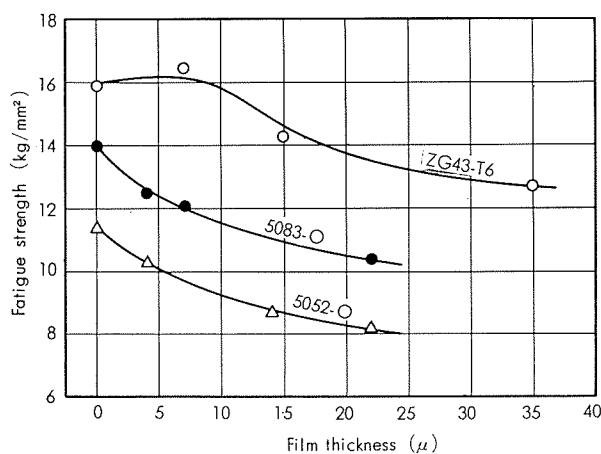


Fig. 4 Relations between film thickness of SUMITONE and fatigue strength at 10^7 cycles of aluminium alloys.

し、5083-O 合金および ZG43-T6 合金はいずれも 0.1 kg/mm^2 低下したが、この程度の相違では無処理材とほとんど差がないとみなして差支えなかろう。

いっぽう、M.B.V. 法処理材の疲労強度は ZG43-T6 合金が 0.2 kg/mm^2 向上したのを除けば、他の 3 合金ともかなり低下した。M.B.V. 法処理材は Photo. 1 に示すように表面は網目状の筋模様を呈するが、ZG43-T6 合金のみはこのような筋模様が認められないことがわかる。この一見割れと見なせる筋模様が疲労強度の低下に結びつくとの確証はないが、それを持たない ZG43-T6 合金のみが疲労強度の低下を示さないことから、表面に生ずる網目状の筋模様が切欠き効果となり、疲労強度低下の要因の一つとなっていると考えてもよかろう。

3・3 考 察

陽極酸化処理のうち、クロム酸法、硫酸法およびしづう酸法は皮膜厚さの薄い $3\sim4\mu$ の場合、疲労強度は無処理材と同程度か若干向上し、皮膜厚さが増すと次第に低下する傾向を示している。スミトーン法もこれと類似の傾向を示す ZG43-T6 合金の例もあるが、皮膜の厚さが増すにつれて疲労強度は低下する。これに対し、硬質皮膜法は疲労強

Table 9 Effect of chemical conversion treatments on fatigue strength of aluminium alloys.

Material	Surface treatment	Fatigue strength (kg/mm^2)			Reduction in fatigue strength (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
2024-T4	Non treatment	33.7	22.4	20.1	0	0	0
	M.B.V.	29.5	19.7	18.6	12.5	12.1	7.5
	Alodine	30.9	21.6	20.6	8.3	3.6	-2.5
5052-O	Non treatment	15.6	12.5	11.4	0	0	0
	M.B.V.	15.5	12.0	10.1	0.7	4.0	11.4
	Alodine	16.6	12.7	11.6	-6.4	-1.6	-1.7
5083-O	Non treatment	19.3	16.3	14.0	0	0	0
	M.B.V.	17.8	14.2	12.1	7.8	12.9	13.6
	Alodine	—	14.8	13.9	—	9.2	0.7
ZG43-T6	Non treatment	24.1	18.8	15.9	0	0	0
	M.B.V.	21.6	17.3	16.1	11.2	8.0	-1.3
	Alodine	21.1	18.5	15.8	0.0	1.6	0.6

度の低下が著しい。したがって、陽極酸化処理が疲労強度におよぼす効果は従来からいわれているように皮膜の厚さにもっとも関係するわけであり、また文献に見られるごくその処理方法の相違により結果の異なることがあるわけである。たとえば、クロム酸法処理材の疲労強度が無処理材より高い結果^{4,5)} はクロム酸処理を長時間施しても皮膜があまり厚くならないという特性と関係しているものと考えられる。

つぎに、化成皮膜処理の場合にも陽極酸化処理とほぼ同様な傾向があるものと考えられる。すなわち、皮膜厚さの極めて薄いアロジン法処理材では無処理材と同程度の疲労強度が得られており、比較的厚い M.B.V. 法処理材の疲労強度の低下が大きいことなどとあわせて考えると、処理方法と皮膜厚さの両者に留意することの必要性を示している。

疲労によるき裂の開始と伝ばは一般に表面から生ずるため、表面状態が耐疲労性におよぼす影響は極めて重要であり、表面処理皮膜は空気中における腐食も含めた耐腐食疲労性を改善する効果と、延性に乏しい皮膜に生じ易いき裂による切欠き効果とが同時に働き、そのどちらが優先するかにより表面処理が疲労強度におよぼす効果は定まるものと考えられる。本報はすべて空気中における疲労試験によるものであるが、表面処理の効果を論ずるには表面処理の主たる目的が耐食性の改善にあることから腐食環境における疲労試験を実施し、表面処理方法の相違と皮膜厚さの影響についての詳細を検討する必要があると考えられる。

4. 結語

アルミニウム合金陽極酸化処理材について、処理方法および皮膜厚さが疲労強度におよぼす影響を検討し、さらに化成皮膜処理の疲労強度におよぼす効果を調べ、次の結果を得た。

(1) クロム酸法、硫酸法およびしづう酸法による陽極酸化処理は皮膜厚さの薄い $3\sim4\mu$ の場合には、疲労強度は無処理材と同程度もしくは若干向上し、皮膜の厚さが増すと次第に低下する傾向を示す。したがって、疲労の見地からは皮膜厚さ 3μ 程度が望ましい。

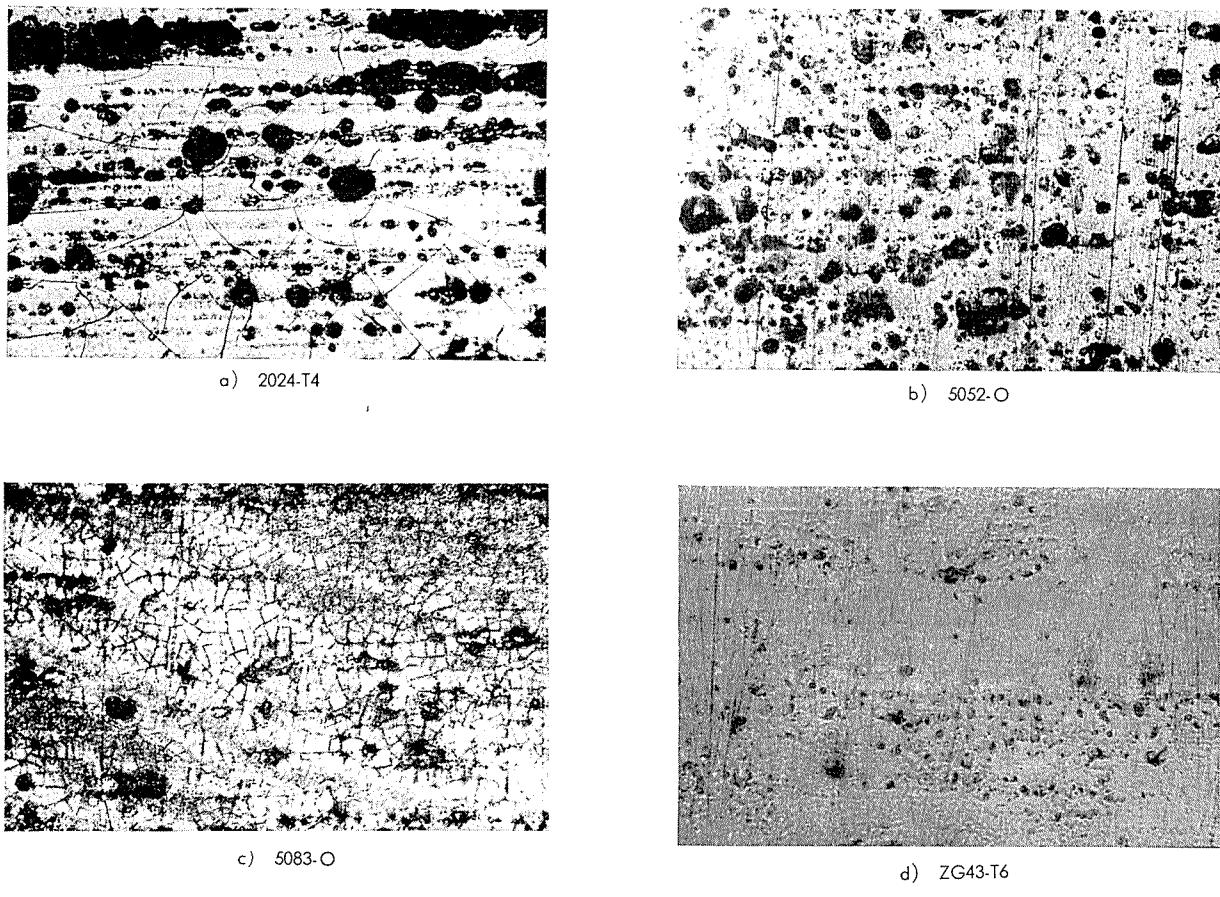


Photo. 1 Surface of M.B.V. treated specimens. $(\times 100 \times \frac{2}{3})$

- (2) スミトーン法処理はこれと類似の傾向を示す ZG 43-T6 合金の例もあるが、表面処理により疲労強度は低下し、皮膜が厚くなるとさらに減少する。
- (3) 硬質皮膜処理は疲労強度の低下が著しく、皮膜が厚くなるほど低くなる。
- (4) 化成皮膜処理のうち、アロジン法処理材は無処理材とほぼ同程度の疲労強度を持つ。いっぽう、M.B.V. 法処理材の疲労強度はかなり低くなるが、表面に筋模様の見られない ZG43-T6 合金のみは低下しなかった。これは興味ある結果であり、今後詳細に検討する必要がある。

文 献

- 1) G. W. Stickely: Proc. ASTM, **60** (1960), 577
- 2) 五十嵐勇、深井誠吉: 住友金属研報, **4** (1940), 134
- 3) Material & Method, **32** (1950), 62
- 4) N. P. Fedotév, S. Ya. Grilikhes: "Electropolishing Anodizing & Electrolytic Pickling of Metals" (1957), A. Behr 訳, Povert Draper Ltd. (1959)
- 5) 竹内勝治、佐々木光三、山盛浩: 材料, **15** (1966), 492

P
199

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 11 No. 1 JAN., 1970

論 文

アルミニウム板の成形限界

西 村 嘉 彦

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウム板の成形限界*

西村嘉彦**

Forming Limit of Aluminum Sheets

by Yoshihiko Nishimura

The formability of sheet metals is recently estimated by the forming limit curves measured with scribed circle test.

The forming limit of aluminum sheets has been studied by simulative tests such as Erichsen cupping test and the forming limit curve, and also the effect of strain path on the safety forming zone has been studied.

The results obtained were as follows:

- 1) The effects of the tool form, dimension and lubricants on the estimation of formability were quantitatively obtained with simulative tests such as Erichsen cupping test of aluminum sheets.
- 2) The forming limit curves of aluminum sheets were obtained by hydraulic circular and ellipse bulging, plain strain forming and uni-axial stretching by means of S. C. T. These forming limit curves clearly showed the difference of materials and thickness of the specimens.
- 3) The safety forming zone of secondary forming sheets increases in uni-axial pre-stretching and decreases in equi-biaxial pre-stretching compared with the original specimen.

1. 緒 言

金属薄板の成形性の評価、予知は従来より機械的性質、 r 、 n 値等塑性理論的数値、およびエリクセンカッピング試験等の模型試験によって行なわれている。特に模型試験による方法は実際加工に一番類似しているために各方面で広範に利用されているが形状的、寸法的な面で多くの問題を含んでいる。すなわちプレス加工は成形という観点から考えた場合、変形状態が（縮み一伸び）変形である深絞り成形と（伸び一伸び）変形である張出し成形に大別される。実際の成形品はこの両者が複雑に組み合わされたものでありその複合割合も千差万別である。したがって単純な寸法、形状の工具で複雑な成形品の成形性の評価、予知を完全に行なうのは無理であり、たとえばある形状の製品成形に最良な材料が他の形状の製品成形にかならずしも最良ではあり得ないのである。さらにこの模型試験方法では材料製造にフィードバックできるような材料因子との相関がまだ確立されていないという問題もある。それゆえに実際成形を忠実に反映し、簡単、迅速に行なうことができ、また材料製造にフィードバックできるような評価方法の確立が望まれる。

この問題に対して最近〔スクライブドサークルテスト

（以後 S.C.T. と呼ぶ）〕の手法を応用した評価方法が提案されて盛んに検討され一部では実用化されている。S.C.T. 方法は素板上に $5 \sim 20 \text{ mm} \phi$ の連続した円群を描いておいて成形後に最大変形部の円の変形を測定して成形限界曲線あるいは変形状態図を作成して材料の成形性を評価するものである。この方法にもまだ解決せねばならない多くの問題があり実用化には今後さらに検討、改善を加えねばならないがアルミニウム板に対する適応性は是非検討しておく必要がある。本実験は数種のアルミニウム板を使用して先ず模型試験における寸法効果、形状効果および潤滑剤の影響を定量的に明らかにし、次に S.C.T. の手法により成形限界曲線を作製して模型試験による評価方法と比較しながら検討を加えた。

2. スクライブドサークルテスト方法 (S.C.T.)

この (S.C.T.) 方法は米国で開発されたもので現在自動車工業を中心に大いに利用されている。この方法の原理は成形する前に素板に $5 \sim 20 \text{ mm} \phi$ の連続する円群を描いておいて成形後その変形状態を調べて Fig. 1 に示すように最大変形部の円の最大伸びひずみを ε_x 、それに直交する方向のひずみを ε_y として、これを $\varepsilon_x - \varepsilon_y$ 座標上にプロットして材料の変形能を示すものである。したがってたとえば等 2 軸引張り、楕円張出し、平面ひずみ、1 軸引張り、および深絞り（縮み一伸び変形）の各モデルを作つて各々の

* 日本塑性加工学会第20回講演会で一部発表

** 研究部

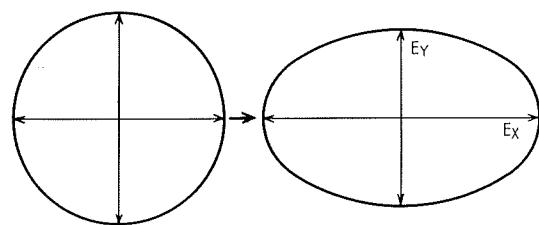


Fig. 1 Deformation of circle.

加工における臨界（局部ネック発生）ひずみの測定を行ない $\varepsilon_x-\varepsilon_y$ 座標上にプロットして各点を結ぶと一つの曲線ができる。この曲線が成形限界曲線である。そしてこの曲線の原点側が成形可能領域であり、曲線近傍が臨界領域、原点と反対側が破断領域である。したがってこの成形限界曲線が原点から遠方にある材料ほど成形性は良好となる。このような方法で各材料間の成形性を比較することができる。その他に工具形状、プランク形状および潤滑剤の影響等もこの方法によって検討できる。この（S.C.T.）方法で問題となるのは素板に多くの連続する小円群を描く方法と変形後のひずみの測定である。前者に関しては電解腐食による方法を採用した。Fig. 2 にこの方法を示す。電解液は塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩酸、硝酸の混合水溶液である。使用した電流、電圧は 150mA/mm 素板でそれぞれ 25A, 15V である。次にひずみの測定には主にコンパレーターを使用した。

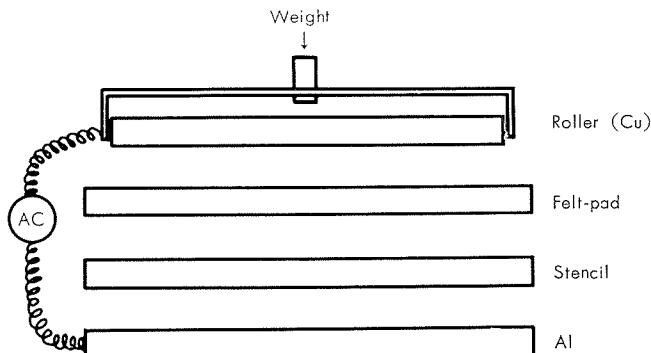


Fig. 2 Electro-etching method.

3. 実験方法

3.1 実験項目

本実験は模型試験における形状効果、寸法効果および潤滑剤の影響と成形限界曲線の 2 項に分類して行なった。後者に関してはさらに (1) 各種アルミニウムおよびその合金板の成形限界曲線 (2) 材料の板厚が変化した場合の成形限界曲線の変動 (3) 材料に引張り予変形を与えた場合の成形限界曲線（変形経路の影響）の 3 項に分類してそれぞれ模型試験による方法と比較しながら実験を行なった。

3.2 供試材料

本実験に使用した材料は通常プレス加工に使用されるアルミニウムおよびその合金板である。その諸元を Table 1 に示す。

4. 実験および考察

4.1 模型試験における諸変動要因に関する実験

模型試験において工具形状、寸法および潤滑等の変化によってその測定値が異なることは定性的に知られているが本実験はアルミニウム板を使用して測定値の変化を定量的に把握することを目的とした。実験はエリクセン社製薄板成形試験機 123 型を使用した。寸法効果に関する実験は 50 Ton 油圧プレスを併用した。成形試験機で使用した工具の諸元を Table 2 に示す。

4.1.1 ポンチ頭部半径 r_p の影響

Table 2 に示したポンチ 5 個とダイス肩部半径 3 mm のもの 1 個を使用して各々の限界絞り比 (L.D.R.) を求めた。

使用した材料は Table 1 における材料 No. 3 の軟質材と半硬質材で板厚は 1 mm である。潤滑剤はジョンソンワックス 150# を使用した。結果を Fig. 3 に示す。結果より軟質材では r_p が大きくなるほど絞り性は良くなり半硬質材では r_p が 4 で最大の絞り性が得られた。 r_p が小さいと曲げ変形が厳しくなり荷重牽引部の板厚減少量が大きくなり、 r_p が大きいとポンチと素材の初期接触部分が局部的となりその部分に張出しが強要されるために材料の機械的性質とのかねあいで以上の結果になったものと考えられる。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of the test specimens.

Material No.	Temper	Typical composition	Tensile properties			Hardness, Hv5kg	Erichsen value (mm)	r value	n value
			$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_b (kg/mm ²)	δ (%)				
1	O	99.8% Al	2.7	7.9	47	18.3	11.5	0.814	0.260
2	O	99.5% Al	2.8	8.2	45	21.0	11.0	—	—
3	O	99.3% Al	3.2	8.9	47	22.9	10.7	0.846	0.286
	$^{1/2}H$	99.3% Al	13.5	14.5	10	48.3	7.8	—	0.060
4	O	Al-0.4%Mg-0.1%Cu	3.1	9.9	34	24.2	10.1	0.763	0.232
5	O	Al-2.5%Mg-0.2%Cr	10.5	21.1	24	53.2	9.4	—	0.360
6	O	Al-1.2%Mn-0.15cu	4.2	11.8	37	23.9	10.2	—	—
7	O	Al-4.5%Mg-0.6%Mn-0.2%Cr	14.4	32.1	22	77.9	8.7	0.561	0.277

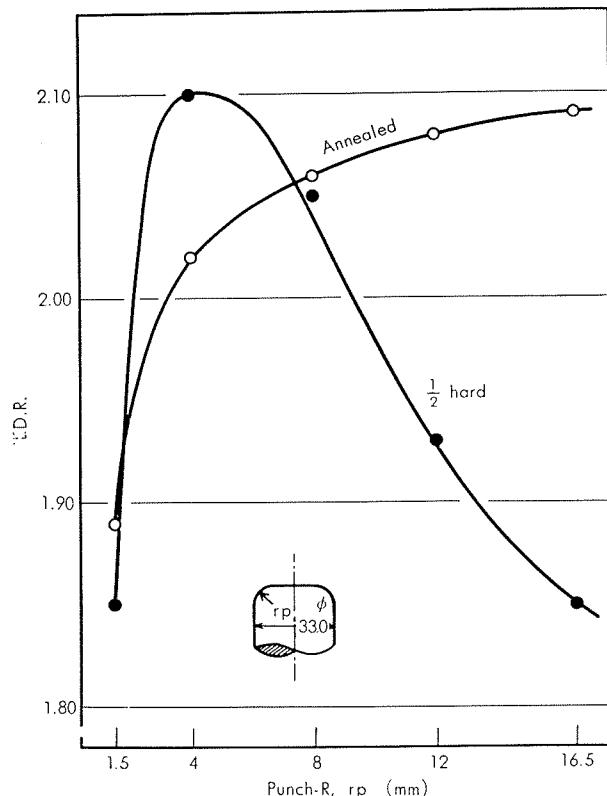


Fig. 3 Effect of punch-R.

4・1・2 ダイス肩部半径 r_D の影響

Table 2 に示したダイス 5 個と $r_P = 4, 16.5$ の 2 種類のポンチを使用した。材料をはじめ他の条件は 4・1・1 と同じである。結果を Fig. 4 に示す。結果よりすべての場合においてダイス肩部半径が大きくなるほど絞り性は向上している。これは r_D が小さくなるとその部分での曲げ変形が厳しくなり破断しやすくなるためと考えられる。反面 r_D が大きくなると形状凍結性、およびしづ抑制の点で不利となる。

Table 2 Tool dimension.

Punch	Diameter(mm)	33.0				
	Punch-R(mm)	1.5	4.0	8.0	12.0	16.5
Die	Diameter(mm)	35.4				
	Die-R(mm)	1.0	3.0	5.0	6.5	8.0

4・1・3 ポンチ、ダイス間隙（クリアランス）の影響

ポンチ、ダイス間隙（クリアランス）も絞り性に影響を与える因子である。Table 3 に示す工具を使用してクリアランスの影響を調べた。結果を Fig. 5 に示す。結果より軟質材はクリアランスが大きくなるほど絞り性は向上し、半硬質材ではクリアランス 1.5 前後に絞り性の最少値がある。一般にクリアランスが大きいほど絞り性には有利であるが r_D の場合と同様にしづ抑制の点で不利となる。

4・1・4 ポンチ直径の影響（寸法効果）

ポンチ直径の大きさも成形性評価に大きな影響を与える。模型試験に用いる小さな径のポンチで大きな径の実際

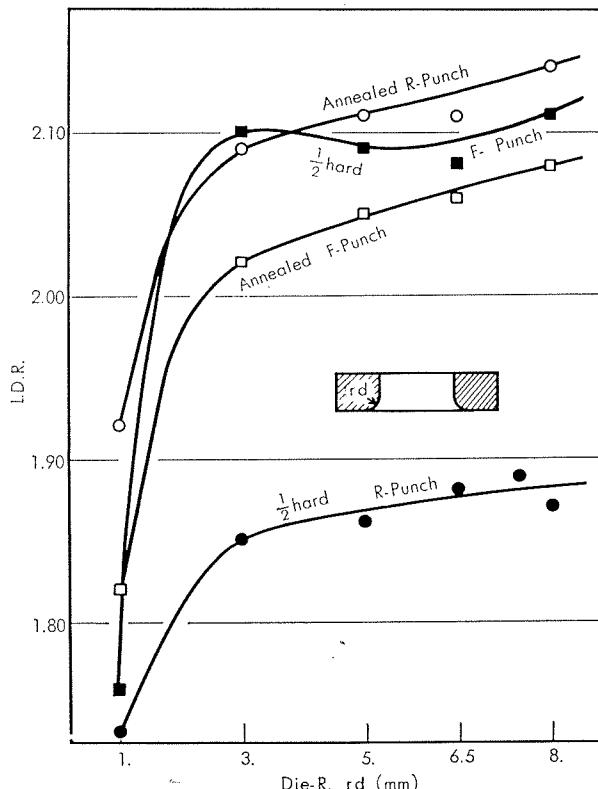


Fig. 4 Effect of Die-R.

Table 3 Tool dimension.

	Diameter(mm)	Punch-R(mm) Die-R(mm)	Clearance
Punch	33.0	4.0	
		16.5	
	34.6	3.0	0.8
	35.0	3.0	1.0
	35.4	3.0	1.2
	36.0	3.0	1.5
	36.5	5.0	1.75
	37.0	5.0	2.0
Die	38.2	7.0	2.6
	41.0	7.0	4.0

製品の成形性を評価するにはこの寸法効果の現象を十分把握しておかねばならない。Table 4 に使用した工具諸元を示す。供試材料は材料 No. 3 の板厚 1 mm である。結果を Fig. 6 に示す。ポンチ直径 50mm ϕ までが成形試験機で、80mm ϕ 以上が 50Ton 油圧プレスでの測定値である。結果より平底、球底両ポンチの場合ともポンチ直径が増加するにつれて成形限界は減少している。なお寸法効果に関しては後の実験 (4・2・2) でさらに検討する。

4・1・5 潤滑剤の影響

潤滑剤も成形性に大きな影響を与える因子である。潤滑剤の成分、粘度等によって成形性は大きく変化する。本実験は水溶性と油性の粘度の異なるものの数種類を選んで限界絞り比とエリクセン値を求めた。Table 5 に使用した潤

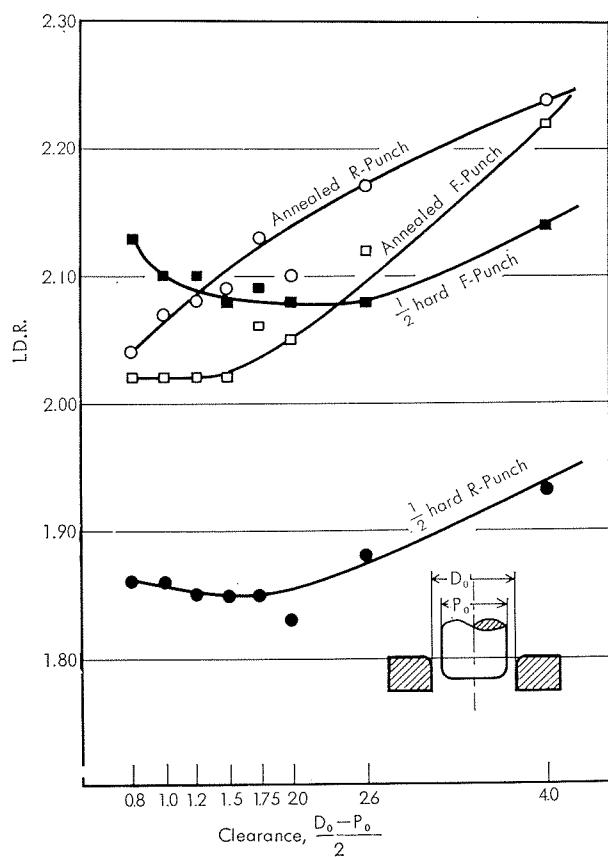


Fig. 5 Effect of clearance.

Table 4 Tool dimension.

Diameter(mm)	Punch		Die	
	Punch-R(mm)		Diameter (mm)	Die-R(mm)
33.0	4.0	16.5	35.4	3.0
50.0	4.0	25.0	52.4	3.0
80.0	5.0	40.0	82.4	10.0
100.0	5.0	50.0	102.4	10.0
120.0	10.0	60.0	122.4	10.0
240.0	10.0	—	242.4	10.0

Table 5 Lubricant.

Lubricant	Viscosity RW50°C	Property	Lubricant	Viscosity RW50°C	Property
A	34	Water soluble	G	1235	〃
B	58	Oil soluble	H	1616	〃
C	123	〃	I	2100	〃
D	201	〃	J	—	〃
E	473	〃	K	1009	〃
F	685	〃	L	—	Vaseline

滑剤を示す。限界絞り比測定結果をFig. 7に、エリクセン値測定結果をFig. 8に示す。Fig. 7により潤滑剤によって限界絞り比が相当変化することがわかる。粘度の大小による傾向は特に認められない。また材料の調質度の違いによって潤滑剤の効果が異なるのが特長である。張出し性に関してはFig. 8により油性潤滑剤の間ではあまり差は認めら

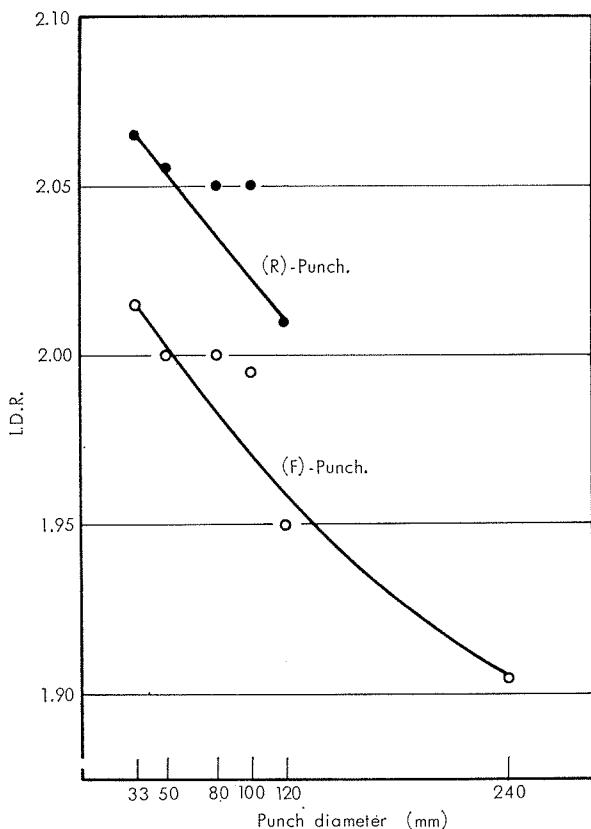


Fig. 6 Effect of punch diameter.

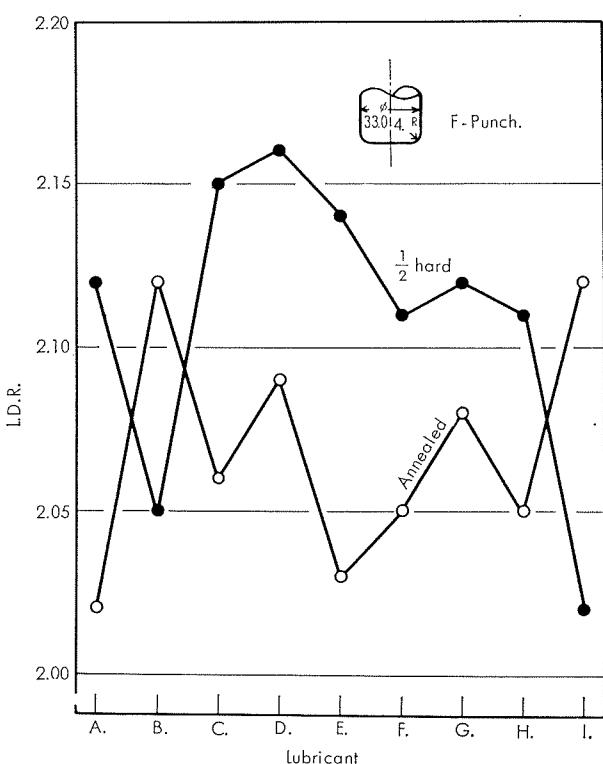


Fig. 7 Lubrication effect in deep drawing.

れど、水溶性のものが特に効果がすぐれているのが特長である。

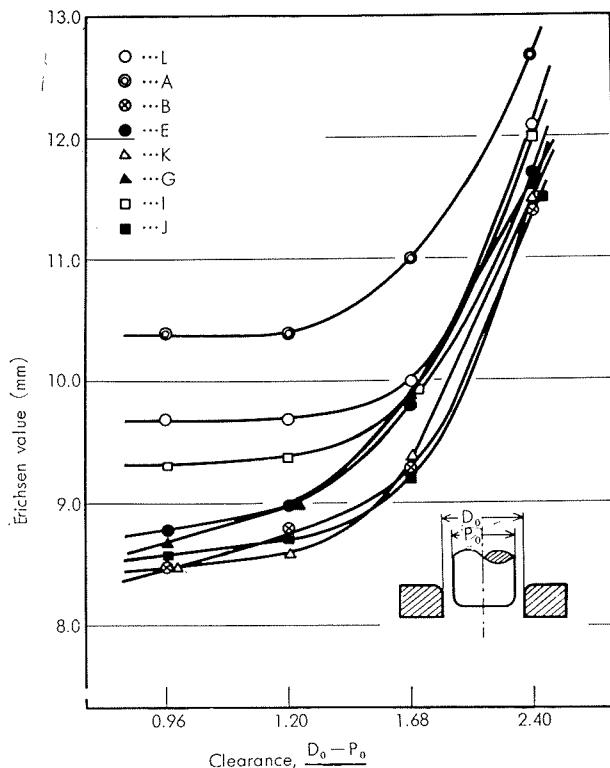


Fig. 8 Lubrication effect in bulging.

4・2 成形限界曲線に関する実験

成形限界曲線による成形性評価方法がアルミニウムに適用できるか否かを検討するために基本的なモデルを作つて2～3の実験を行なった。使用したモデルは、円形(等2軸)液圧バルジ試験、楕円形液圧バルジ試験、近似的に平面ひずみとなるプレス加工、および1軸引張り試験を行なった。液圧バルジ加工は手動式水圧ポンプを使用した。素材寸法は150mm ϕ である。型については円形の場合100mm ϕ のダイスとプランクホルダー、楕円形は長軸、短軸比5:4、長軸寸法100mmのダイスとホルダーを使用した。素材はダイス穴内への流入がないようにビードを設けて完全にクランプした。Photo. 1に製品を示す。平面ひ

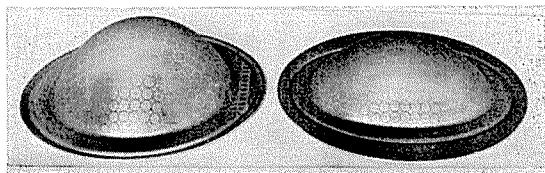


Photo. 1 Example of hydraulic bulging.

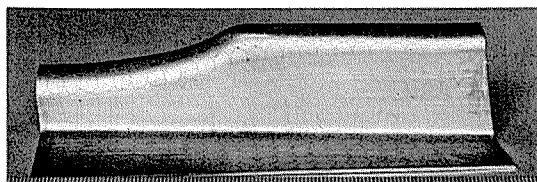


Photo. 2 Example of plane strain.

ずみ加工はPhoto. 2に示すような形状のものを50Ton複動式油圧プレスで加工した。しづ押え力は8Ton、潤滑剤はジョンソンワックス150#を用いた。素材寸法は180×130(mm)の長方形である。1軸引張り試験はJIS 5号試験片を使用した。なお使用したスクライブドサークル径はすべて直径5mmの連続した円群である。ひずみの測定は局部ネック発生の直前まで加工してその時のひずみを主にコンバレーターを使用して測定した。

4・2・1 各種アルミニウムおよびその合金板の成形限界曲線

本実験に使用した材料はTable 1に示した軟質材、板厚1mmの7種類である。模型試験による限界絞り比とエリクセン値測定結果をFig. 9に示す。成形限界曲線をFig. 10

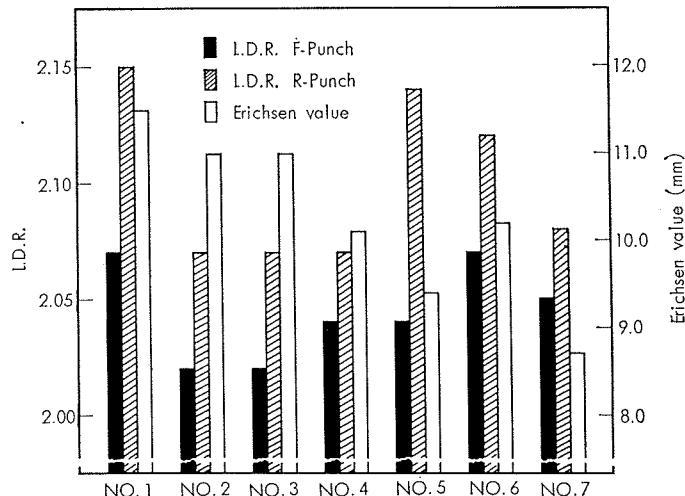


Fig. 9 L.D.R. and Erichsen value of several materials.

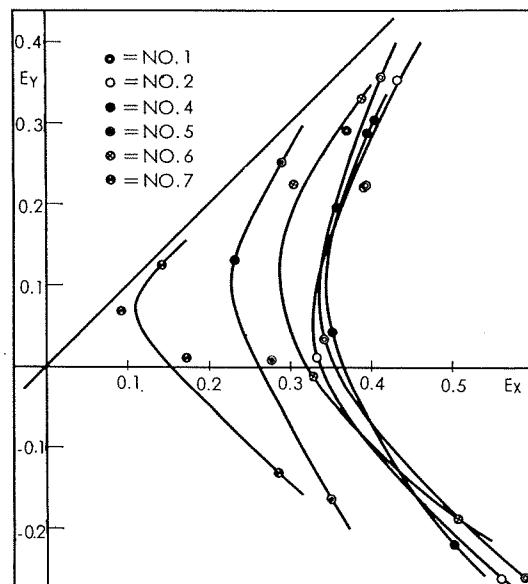


Fig. 10 Forming limit curves of several materials.

に示す。Fig. 9より、限界絞り比は材料によって相当変化しているが材料成分による傾向はあまり認められない。エリクセン値は伸びの少ない材料、合金成分の多い材料ほど

減少している。次に Fig.10 の成形限界曲線は材料によって非常に変化している。合金成分、特に Mg 成分の多いものは限界曲線が純アルミ系の材料に比べて左側に大きくずれている。これは成形性が劣ることを意味している。Fig. 9 のエリクセン値と傾向として対応している。これは成形限界曲線作製に純粋の深絞りのモデルを使用していないということもある程度影響していると考えられるので今後モデルをふやして実験を続けねばならない。しかしながら材質の変化が成形限界曲線に大きく反映されることが本実験で明らかとなった。

4・2・2 材料の板厚が変化した場合の成形限界曲線の変動

本実験は材料の板厚が変化した場合の成形限界曲線の挙動を調べるために材料 No. 3 軟質材、板厚 1.2, 1.0, 0.8, 0.5, 0.3(mm) の 5 種類を使用して実験を行なった。

模型試験結果を Fig.11 に、成形限界曲線を Fig. 12 に示す。Fig. 11 より限界絞り比は平底、球底両ポンチの場合とも板厚の薄い方が良くなる。これはいわゆる寸法効果の影響が顕著に表われた例でありポンチ直径 33mm ϕ における絞り性の優劣を表わしているにすぎない。したがってポンチ直径が大きくなってくればこの優劣順位は当然変わってくる。このことは模型試験によって成形性を評価する場合に注意せねばならない最も重要な事項である。エリクセン値は板厚の減少にしたがって低下している。Fig. 12 の成形限

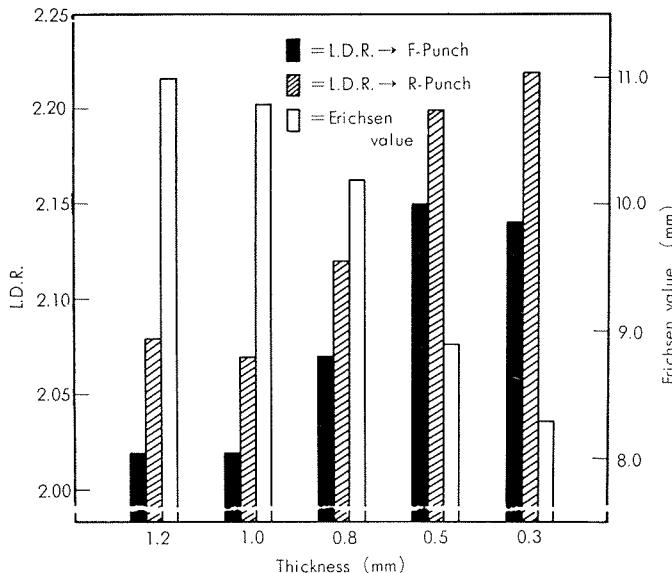


Fig. 11 L.D.R. and Erichsen value of several sheets with different thickness.

界曲線は板厚が増加するにつれて成形可能領域が増加している。この点に関しては模型試験による場合よりも妥当であると考えられる。結論として板厚が変化した場合も限界曲線に反映できることが明らかとなった。

4・2・3 材料に引張り予変形を与えた場合の成形限界曲線

S.C.T. 手法による成形限界曲線、変形状態図の開発、進展とともに成形において変形経路を考慮した二次成形なる概念が提起されて検討されはじめている。すなわちあ

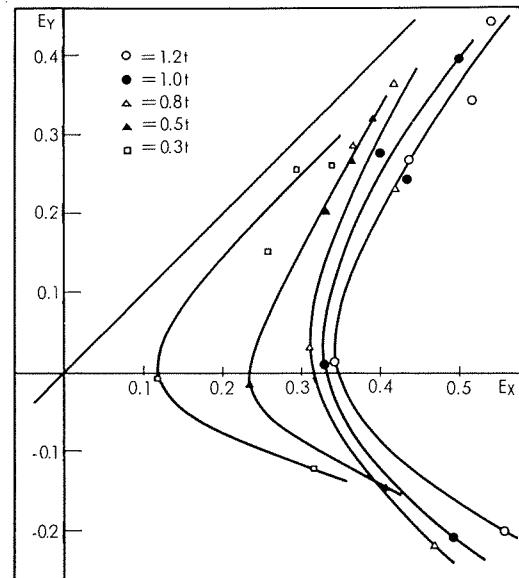


Fig. 12 Forming limit curves of several sheets with different thickness.

る形状の製品成形の変形経路を追跡し、さらにその成形に一番有利な変形経路を求めようとするものである。本実験は 5, 10, 13.5(%) の 1 軸および等 2 軸引張り予変形を与えた後に二次成形を行なって成形限界曲線を求めた。供試材料は材料 No. 3 の軟質材である。1 軸引張り材はストレッチャーで引張って、等 2 軸引張り材は 50Ton のクランクプレスを使用して直径 320mm ϕ の平底ポンチで素材を張り出して容器の底部より採取した。結果を Fig. 13 に示す。

Fig. 13 において中央の曲線が素材の成形限界曲線であり、右側の曲線が 1 軸引張り予変形、左側の曲線が等 2 軸引張り予変形を与えた材料の成形限界曲線である。すなわち 1 軸引張り予変形を与えた材料は素材に比べて成形可能領域が増加し、等 2 軸引張り予変形を与えた材料は素材に

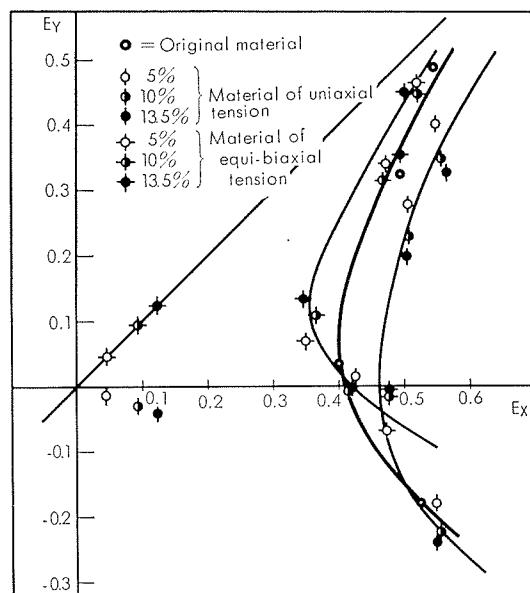


Fig. 13 Forming limit curves of pre-stretching materials.

比べて成形可能領域が減少することを意味している。このことはある形状の製品を成形する場合にできるだけ1軸引張り変形を与える成形形態から出発すべきことを示している。なお予変形量の差による影響は各成形において最大変形方向の総変形量はほぼ一定であり、それに直角方向の変形量が変化している。

5. 結 論

アルミニウム板の成形限界について模型試験による方法とS.C.T.の手法を用いた成形限界曲線による方法で実験を行なった結果以下の諸点が明らかとなった。

1. 模型試験による成形性評価において問題となる形状効果、寸法効果および潤滑剤等の影響を定量的に把握することができた。特に形状効果、寸法効果に関する結果は、模型試験によってアルミニウム板の成形性を評価する場合十分留意しておかねばならない。

2. スクライプドサークルテストの手法により、液圧円

形および橢円形バルジ、平面ひずみおよび1軸引張りを行なってアルミニウム板の成形限界曲線を得ることができた。

材料の材質変化、板厚変化の影響も成形限界曲線に顕著に反映できることがわかった。

3. 材料に1軸および等2軸引張り予変形を与えて後に二次成形を行なって変形経路の影響について調査した結果、1軸引張り予変形材は素材に比べて成形可能領域が増加し、等2軸引張り予変形材は減少することがわかった。本実験については変形経路を種々変化させてさらに詳細な実験を行なう必要がある。

文 献

- 1) Stuart P. Keeler : Machinery, 114-2946(1969)689
- 2) Stuart P. Keeler : Sheet Met. Ind., 45-497(1968-9)633
- 3) 小林敏郎 : 塑性と加工, 8-77(1967-6), 308

技術資料

アルミニウム合金の応力腐食割れ

寺 井 士 郎*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金の応力腐食割れ

寺 井 士 郎*

1. まえがき

アルミニウムおよびその合金の腐食形態として、もっとも一般的なのは、孔食(Pitting Corrosion)であり、大気腐食、水腐食の場合に認められることが多い。しかし合金の種類によっては、応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking)あるいは、剝離腐食(Exfoliation Corrosion)など孔食に比較して進行速度も速く、構造体にとって致命的な腐食形態がある。もちろん、現在使用されている材料は成分的にも、製造条件においても、このような致命的な腐食の起らぬよう十分な考慮がなされている。

アルミニウム合金としては、Al-Fe-Si系、Al-Cu系、Al-Mn系、Al-Si系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系およびAl-Zn-Mg系のそれぞれが実用合金として広く利用されているが、これらの合金中、Al-Mg、Al-Cu および Al-Zn-Mg系の各系が応力腐食割れの傾向があり、Al-Fe-Si系、Al-Mn系、Al-Si系はその傾向はなく、Al-Mg-Si系もほとんどその傾向はないが、場合によっては応力腐食割れを生ずることもある。

アルミニウム合金の応力腐食割れは、結晶粒界割れ(Intergranular Cracking)であり、結晶粒内割れ(Transgranular Cracking)はほとんど認められていないが、その理由として、1)積層欠陥エネルギー(γ)が高いこと、したがって転位はもつれたセル構造(Cellular Structure)になりやすく、かつ交互すべりを起しやすいこと¹⁾、2)結晶粒界にアノード径路を形成すると考えられている析出物の優先析出を起しやすいこと等²⁾がその原因と考えられている。

応力腐食割れの要因として、金属材料的な要因と、環境による要因との二つに大別することができ、実際の割れは両者の相互作用と考えられるのでこの二つの観点から応力腐食割れの実際的な面を主体に、解説することとした。

2. 応力腐食割れにおよぼす諸因子の影響

2・1 金属材料的要因

2・1・1 合金成分の影響

アルミニウム合金の応力腐食割れ感受性は合金成分、加工度、熱処理等によって変化するものであるが、従来の実験および使用実績から第1表に合金別に見た、応力腐食割れ感受性の概要を示した。この表は、概要的なもので細部にわたっては若干異なる結果を示すものがあるかもしれないが、一般に高力系に属するアルミニウム合金は多少とも応力腐食割れ感受性があり、とくにAl-Zn-Mg系の合金

第1表 合金別にみた応力腐食割れ感受性

合金の種類	調質	強度 [*] 引張強さ(kg/mm ²)	応力腐食割れ感受性
アルミニウム 1000シリーズ	O H18	7.0~9.0 13.0~17.0	調質のいかんによらず感受性はない。
Al-Cu 2000シリーズ	O	17.0~20.0	O材の場合感受性はない。
	T 4	35.0~45.0	T4の場合、溶体化処理条件が感受性を左右する。
	T 3	38.0~49.0	
	T 6	40.0~48.0	
	T 8	41.0~50.0	
Al-Mn 3000シリーズ	O H18	11.8~18.3 20.0~28.0	調質のいかんによらず感受性はない。
Al-Si 4000シリーズ	T 6	35.0~38.0	調質のいかんによらず感受性はない。
Al-Mg 5000シリーズ	O	12.0~28.0	O材の場合の感受性は実用合金のMg量では感受性はほとんど認められない。
	H14	16.0~32.0	
	H18	23.0~44.0	冷間加工度の増加とともに、感受性は増加する。100~150°Cの温度範囲ではとくに感受性が増加する。
	H34	16.0~30.0	Mg量3%以下では感受性は低い。
	H38	22.0~40.0	O材の場合、感受性はない。
	H113	27.0~32.0	
Al-Mg-Si 6000シリーズ	O T 5 T 6 T 8	12.0~13.0 18.0~24.0 24.0~32.0 26.0~37.0	T5材の場合も感受性はほとんどない。 Cuを含有した合金系では、熱処理条件によつて感受性に影響を与える。
Al-Zn-Mg 7000シリーズ	O T 4 T 6	18.0~20.0 30.0~35.0 32.0~40.0	O材の場合、感受性はない。 T4材の場合、溶体化処理温度、冷却速度により感受性が変化する。 T6材の場合、高温時効処理条件が上記条件に加重されて感受性が変化する。 微量添加元素の効果が大きい。
Al-Zn-Mg-Cu 7000シリーズ	O T 6	20.0~23.0 54.0~62.0	

*シリーズ合金の種類の中で min および max を採用。

強度数値は代表値である。

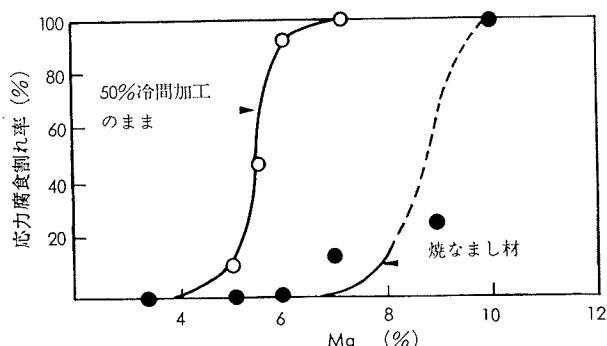
第2表 アルミニウム固溶体と金属間化合物との電極電位
(Binger, Hollingsworth, Sprowls による)

相	電極電位*(V)
Mg	-1.73
Zn	-1.10
Mg ₂ Al ₃	-1.24
Al+4MgZn ₂	-1.07
Al+4Zn	-1.05
MgZn ₂	-1.05
CuMgAl ₂	-1.00
Al+1Zn	-0.96
Al+7Mg	-0.89
Al+5Mg	-0.88
Al+3Mg	-0.87
MnAl ₆	-0.85
99.95Al	-0.85
Al+1Mg ₂ Si	-0.83
Al+1Si	-0.81
Al+2Cu	-0.75
CuAl ₂	-0.73
Al+4Cu	-0.69
FeAl ₃	-0.56
NiAl ₃	-0.52
Si	-0.26
Cu	-0.20

*0.1N カロメル、スケール 53g/l NaCl+3g/l H₂O₂ 水溶液 25°Cで測定。

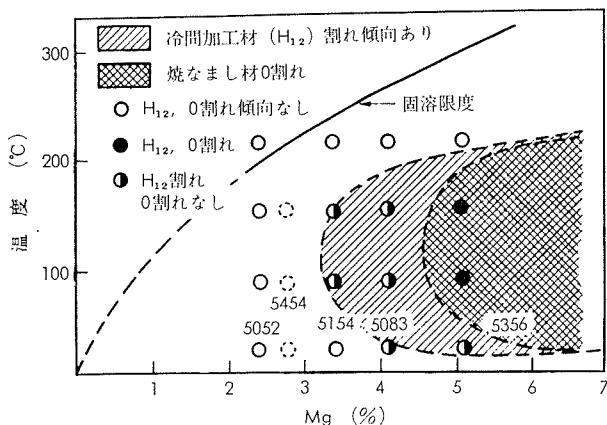
の場合に顕著である。また一般に耐食性アルミニウム合金として広く使用されている Al-Mg 系合金も 3% 以上のマグネシウム含有範囲では、応力腐食割れ感受性が現れる。どのような場合でもまったく応力腐食割れの心配がないのは、純アルミニウムと Al-Mn 系合金、Al-Si 系合金、Al-Mg-Si 系合金（ただし Cu を含んだもの、過剰ケイ素側の合金では場合によって応力腐食割れの懸念がある³⁾）等、比較的強さの低い合金に限られる。このように合金別に応力腐食割れ感受性の異なることは、第 2 表⁴⁾ に示すように、固溶体と析出物、とくに結晶粒界に優先的に析出した析出物と結晶粒内（固溶体と考えてもよい）の電位差にもとづく電気化学的作用によるアノード溶解が原因と考えられている。この電気化学腐食説は 1940 年に Dix²⁾ がアルミニウム合金の応力腐食割れを説明するため提案したもので、現在でも応力腐食割れ機構の一つになっている。

Al-Mg 系合金の場合、前述のように応力腐食割れ感受性は、主要添加元素のマグネシウム量で定まる。第 1 図は、



第 1 図 Al-Mg 系合金の応力腐食割れ性と Mg 量 の関係 (Dix らによる)

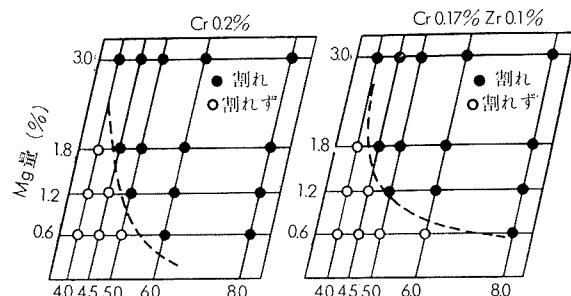
Dix⁵⁾ の研究データの一部でこの図によると応力腐食割れ感受性は、冷間加工をうけた材料と焼なまし材では異なり、冷間加工材ではマグネシウム量約 4% から、焼なまし材では約 6% 程度のマグネシウム量より応力腐食割れ感受性を増加させている。また第 2 図⁵⁾には、Al-Mg 系合金の応力腐食割れにおよぼす温度の影響について示したが、ある温度範囲 50~150°C の範囲でとくに応力腐食割れ感受性



第 2 図 Al-Mg 系合金の応力腐食割れと温度の影響

が増加している。この温度範囲では、 β 相 (Mg_2Al_3) の結晶粒界における優先析出が著しく、結晶粒界は、粒内に比較し、卑であるため、前述の電気化学的な作用による局部電池の形成の結果と考えられる。このような原因で粒内に均一な析出の起る温度範囲では（約 250°C 以上）結晶粒界と粒内における電位差の減少により、応力腐食割れ感受性は減少するものと考えられる。

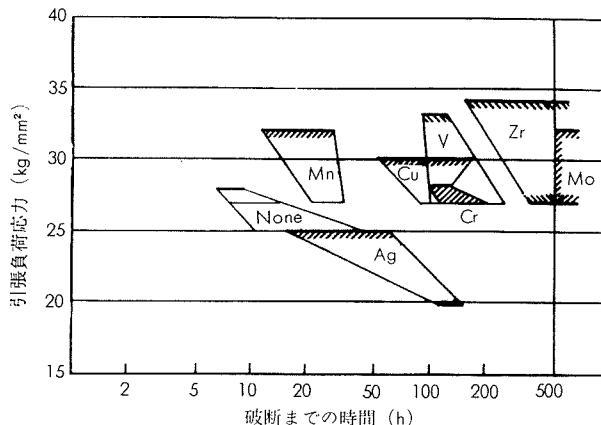
Al-Zn-Mg 系合金は、Al-Mg 合金が加工硬化により強度の調整を行なう合金であるのに比較して熱処理により強度の調整を行なう合金である。すなわち、主要成分である亜鉛およびマグネシウムは、 $MgZn_2$ なる金属間化合物を形成して安定相となり、 $MgZn_2$ の析出過程において強度が得られる。この場合十分なる強度を得、しかも応力腐食割れを起さないとされる ($Zn + Mg$) 量は、熱処理条件、腐食環境によって相異するが、ほぼ 6% 程度が一応の目標と考えられる。この系合金の応力腐食割れ感受性は古くから微量添加元素により影響をうけることが知られており、マンガンおよびクロムの微量添加はその代表的なものである。第 3 図は、微量のクロムあるいはジルコニウムを含む Al-



第 3 図 Cr あるいは Zr を含む Al-Zn-Mg 合金溶接材の応力腐食割れにおよぼす Zn および Mg 量の影響

Zn-Mg 系合金溶接材の応力腐食割れ試験結果を示す⁶⁾。板厚 2 mm の T6 熱処理材を共金でティグ溶接した後、内半径 25 mm でループ状に曲げ 3% 食塩水中に 100 日間浸漬試験した結果である。クロムのみ添加した試料は、亜鉛とマグネシウムの合計含有量が 6% をこえると応力腐食割れを生ずるが、クロムとジルコニウムとを同時に添加したものでは、若干応力腐食割れ性が改善されている。第 4 図⁷⁾ に Al-6%Zn-1.8%Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす代表的元素の 0.1 原子パーセント添加の影響を示す。試験は 465°C から焼入後 120°C で 48 時間焼もどし処理した厚み 1 mm の板を 3% 食塩水中で種々の引張応力をかけることによって行なわれたが、モリブデン、ジルコニウムおよびバナジウムなどもクロムと同等あるいはそれ以上応力腐食割れ防止効果がある。図中の太線は引張応力が各試料の 0.2% 耐力の 75% に相当することを示す。銅および銀の添加は一般腐食を促進するが、熱処理のやり方あるいは他の元素との共存により、応力腐食割れ性を改善する効果がある。

Al-Cu 系の合金もアルミニウム合金中では主要な合金の一つであり、通常 Al-Cu 二元合金が基本となるがさらに、

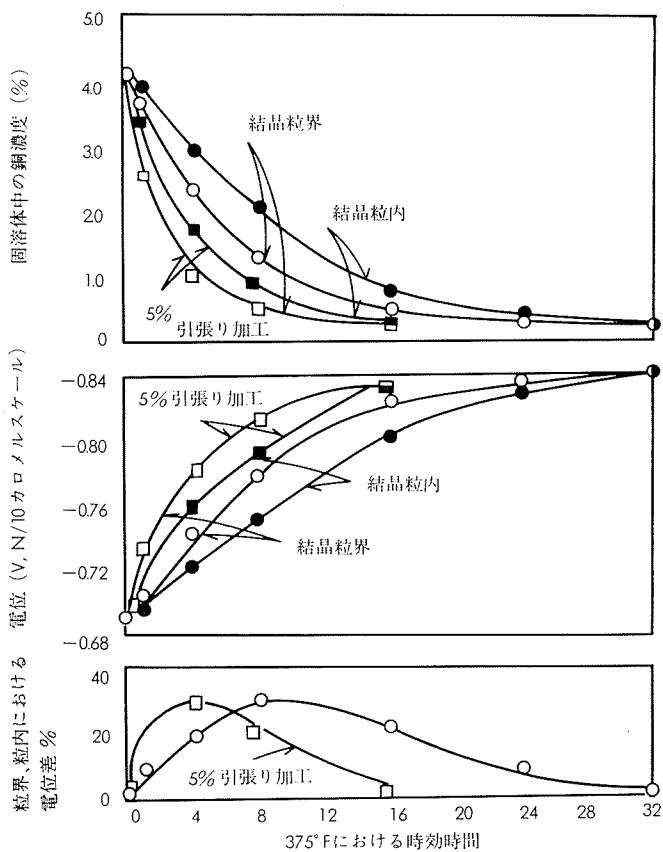


第4図 Al-6%Zn-1.8%Mg合金の応力腐食割れにおよぼす微量(0.1at%)添加元素の影響

Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn および Al-Cu-Li 等の合金が実用されており、溶体化処理——時効によって強度を調整するが、Cu 含有量 4~6% のところで最高の強度が得られ、Al-Cu 二元合金の場合には、CuAl₂ の安定相が、Al-Cu-Mg 三元合金の場合には S 相 (Al₂CuMg) が安定相として析出することが知られ、これら安定相析出の過程における G.P ゾーン、中間相が溶体化処理後の強度に関係することが知られている。これらの析出物は、Al-Zn-Mg 系合金ほど顕著ではないが、熱処理条件によっては結晶粒界に優先析出し、析出物近傍には Precipitation Free Zone (PFZ) の形成することが知られている。析出物が CuAl₂ の場合には、PFZ は CuAl₂ および粒内に比較し卑であるため PFZ の部分に局部電池作用によるアノード溶解が起ることは容易に推察される。Dix ら⁸⁾ は Al-4%Cu 合金において、結晶粒内および結晶粒界 (PFZ を含む) について、時効に伴う電位差変化を調査し第 5 図を得ているが、時効初期の過程での電位差変化は大きく過時効状態になるにしたがって電位差変化の減少を実証している。Al-Cu-Mg 系の合金になると、Al-Zn-Mg の場合と同様 Al₂CuMg は固溶体および PFZ に比較して卑であるため、PFZ の部分における溶解は考えられず結晶粒界自体か、あるいは PFZ と結晶粒内との境界が優先的に溶解すると思われる。現在 Al-Zn-Mg 系の合金において PFZ の巾と応力腐食割れ現象との相關性が問題となっているが、これらの部分における電気化学的な特性が正確には実験されていないため、どのような機構で割れるのかは不明である。

次に、Al-Mg-Si 系合金の応力腐食割れ感受性について若干ふれておく。この系合金の応力腐食割れ感受性は本来、Al-Mg あるいは、Al-Zn-Mg 系の合金よりも少なく、特に現在多量に使用されている 6063 合金にはほとんど応力腐食割れの経験はないが、過剰ケイ素系の合金の方が balanced Mg₂Si 合金よりも応力腐食割れの傾向が大きいことがわかっている。

前述の Al-Zn-Mg 合金の例に見られたように、主要添加元素以外に微量の添加元素を添加することによって、応力



第5図 Al-4%合金を 930°F から冷水焼入した後、375°F で時効させた場合の粒界および粒内の電極電位の変化 (Mears, Brown, Dix による)

腐食割れ感受性を下げることができる。たとえば、実用合金としての Al-Zn-Mg 系合金の成分を第 3 表に示したが、

第3表 7000 シリーズ合金の主要添加元素と微量添加元素の関係

合 金 名	主 要 添加 元 素 (重 量 %)			微 量 添加 元 素 (重 量 %)		
	Zn	Cu	Mg	Mn	Cr	Zr
7005	4.6	—	1.4	0.45	0.12	0.15
7039	4.0	—	2.7	0.25	0.20	—
7075	5.6	1.6	2.5	—	0.30	—
7178	6.8	2.0	2.7	—	0.30	—
7079	4.3	0.6	3.3	0.20	0.20	—
7001	7.4	2.1	3.0	—	0.25	—

いずれも微量添加元素としてマンガン、クロムあるいはジルコニウムが添加されている。このような微量元素の添加による応力腐食割れ改善効果については種々の原因が考えられるが、一つには結晶粒の微細化が考えられる。たとえばジルコニウムあるいはクロム等の Al-Zn-Mg 系合金への添加は再結晶後の結晶粒度を微細にする特徴を有する一方、この系合金の応力腐食割れ感受性の低下は結晶粒界における PFZ の巾に関係しており、実験事実として PFZ の巾の広いものが応力腐食割れ感受性は少ない。その理由として PFZ が粒界あるいは粒内に比較してより変形しやすく、

応力緩和の場として考えられるので、結晶粒を微細化する場合には結果的には結晶粒界を増加し、PFZによる応力緩和の場も増加したこととなり、応力腐食割れ感受性を低下するものと考えられる。またこれらの添加元素は、Al-Zn-Mg系合金の溶体化処理温度では溶体化せずに存在しており、この析出物と固溶体の境界には丁度結晶粒界と同じように、PFZの生成を伴ないこのPFZが応力緩和の場として働くので、応力腐食割れ改善に効果的であるとも考えられる。

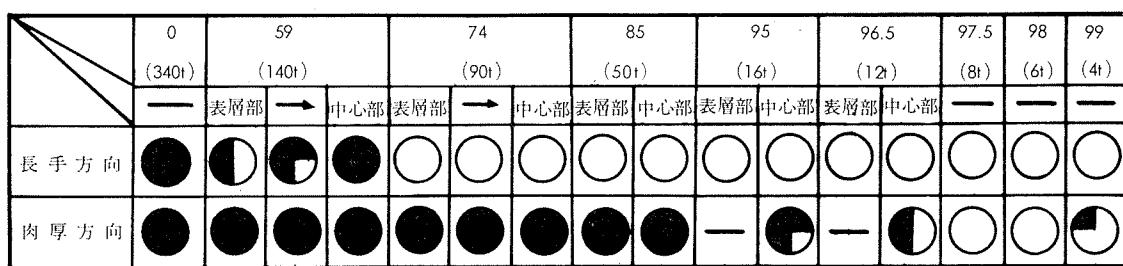
2・1・2 加工の影響

加工に二つの意味を考えて、その一つは成形自体の成形に要する加工で、たとえば同一厚さの板でも、鋳塊からの全加工度が大きい方がよいか少ない方がよいかという問題、他の一つは焼鈍後冷間加工によって強度の調整を行なう材料においては冷間加工度が応力腐食にいかなる影響を与えるかという問題である。

まず第一の同じ調別の材料でも全加工度が、応力腐食割れにおよぼす影響について、Al-Zn-Mg系合金を例にとって調査した結果について述べる。第6図⁹⁾は340mm厚のAl-4%Zn-1.5%Mg合金鋳塊を一方向に圧延し、140mm

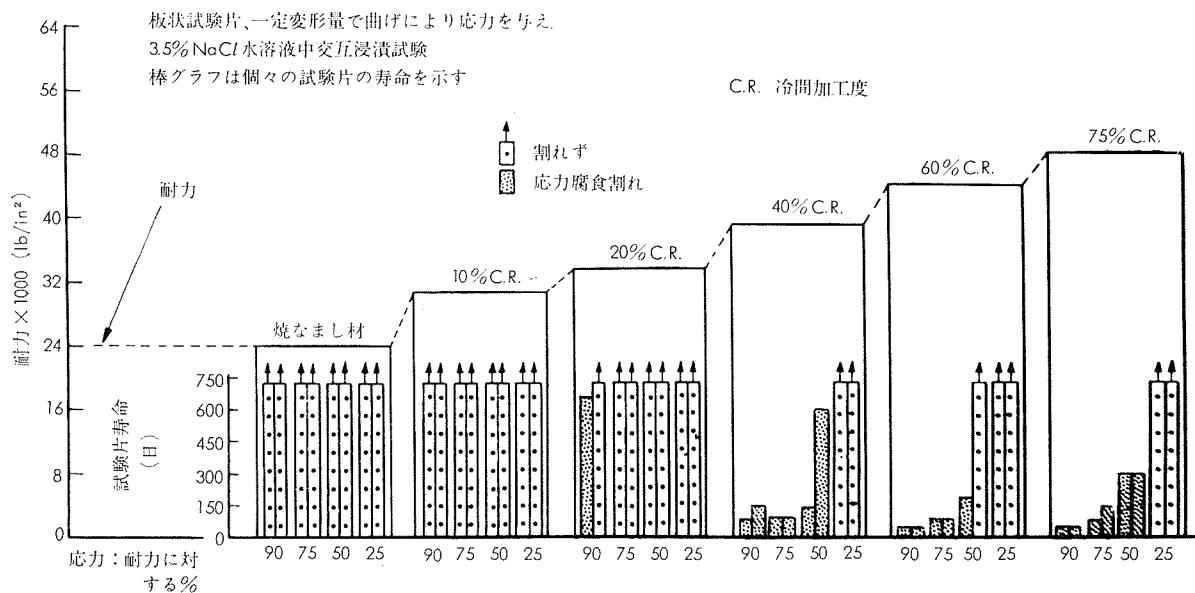
厚から4mm厚にいたる8種類の板をT6状態に調質し、厚板では表層、中心部の各部から薄板の場合には中心からそれぞれ4mm厚の板を削りだして、ループテストならびにシャー割れテストにより促進腐食環境下で応力腐食割れ試験を行なった結果で、長手方向では圧延加工度が74%以上となると応力腐食割れを起さないが、50%程度の加工では割れを起している。この理由は鋳塊の際の結晶粒界における偏析が一因と考えられる。

次に、第二の焼鈍後の冷間加工度が応力腐食割れにおよぼす影響についてDixら¹⁰⁾の研究結果を第7図に示した。この実験は5056合金に相等する5.16%Mg 0.11%Mn 0.11%Crを含む合金を焼鈍した状態より75%冷間圧延を行なった材料について行なわれているが、加工度20%以上で急激に応力腐食割れが大きくなっている。その他の文献例を見ても冷間加工はアルミニウム合金の応力腐食割れ感受性を増加させる。この場合、冷間加工がむしろ応力腐食割れ感受性を減少させるといったようなオーステナイトステンレス鋼に認められる例はない¹¹⁾。この事実は冷間加工にもとづくcell構造への変化といった考え方があるようである。アルミニウム合金の場合の冷間加工による応力腐食割



- 応力腐食割れを生じないもの
- 応力腐食割れにより破断

第6図 Al-4%Zn-1.5%Mgに微量の元素を添加したT6処理材の圧延加工度と応力腐食割れの関係



第7図 Al-Mg-Mn合金(5.16%Mg, 0.11%Mn, 0.11%Cr, 0.09%Cu)の応力腐食割れと耐力におよぼす冷間加工の影響
(Dix らによる)

れ感受性増加の原因として Sprowls ら¹²⁾は、加工による転位のタングルが応力腐食割れの原因となるのでなくて、冷間加工による結晶粒界への析出の増加がむしろ応力腐食割れを増加させるのであるとしている。

2・1・3 熱処理の影響

応力腐食割れが、金属組織たとえば結晶粒界における析出物の挙動に関係のあることはすでに 2・1・1 項に述べた通りである。したがって熱処理条件の影響は応力腐食割れに大きな影響をおよぼすであろう。本項では、Al-Mg 系、Al-Zn-Mg 系および Al-Cu 系の合金について、それぞれの応力腐食割れ形態が熱処理によりいかに変化するかについて述べることとする。

Al-Mg 系合金の場合、現用の加工材の成分範囲では工業的な強度調整の手段として、焼入れ、焼もどし処理による強度調整をすることはない。しかし溶接部の熱影響部に関する加熱のされ方、冷却のされ方などで上述の Mg₂Al₃ 相析出の状態が変化するであろうし、また使用中の雰囲気温度の影響も長期にわたっては Mg₂Al₃ 相の結晶粒界析出を無視するわけにはいかないからである。

まず、溶体化処理温度について考慮してみよう。Al-Mg 系合金の場合の溶体化処理温度は高いほど、応力腐食割れに対する抵抗が高いことを、Brenner および Roth¹³⁾は、Al-7%Mg 合金について報告している。かれらはその原因として高い溶体化処理温度を採用した場合、Mg₂Al₃ 相の析出は、結晶粒界において不連続であり、したがって連続的なアーノド経路(Anodic Path)を形成しないので、応力腐食割れ感受性を低くするものであろうとしている。現在この程度の高マグネシウム含有の Al-Mg 合金は展伸材としては使用されていないが、一般に高温溶体化処理は結晶粒粗大化の傾向をもたらし、粗大結晶は微細結晶の材料に比較して、耐応力腐食割れ性を低下させる性質をもっているので、いちがいに高温溶体化処理が、Al-Mg 系合金の耐応力腐食割れ性を向上させるかどうか疑問である。また、Perryman¹⁴⁾は粒界析出物が連続的でなくとも応力腐食割れは起り得るとしている。

Al-Zn-Mg 系合金については、溶体化処理温度の高低は馬場の研究でも明らかなどとく、溶体化処理温度が高くなればなるほど、応力腐食割れ感受性は増加していく。最近、Bassi および Theler¹⁵⁾は、Al-Zn-Mg 合金(0.15%Si, 0.26%Fe, 0.40%Mn, 1.19%Mg, 4.32%Zn, 0.17%, 0.11%Zr)について、鋳塊における均質化処理温度と応力腐食割れおよび層状腐食現象(Schicht Korrosion, Exfoliation Corrosion)の関係について研究している。結果の一部を第 4 表に示した。表によって明らかなどとく、応力腐食割れと層状腐食によおぼす溶体化処理温度の影響は反対の関係にある。この原因について層状腐食は Al-Fe-Mn 系の化合物の偏析が、低温度の溶体化処理では十分拡散せずに、加工方向に線状につながっており、この部分が選択的に腐食を受けるものと考えられ、したがって層状腐食の場合結晶粒

第 4 表 Al-Zn-Mg₁ 合金の応力腐食割れと剝離腐食におよぼす鋳塊均質化処理の影響

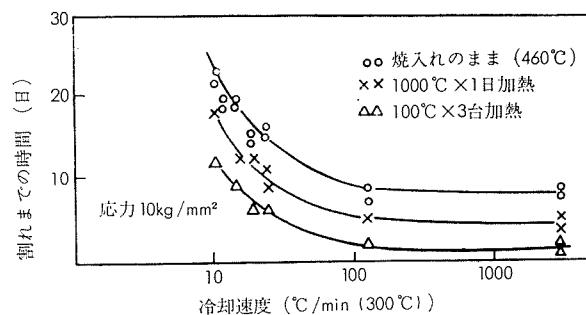
鋳塊均質化処理 温度(°C)	剝離腐食 の程度	低温時効材の応力 腐食割れ時間(日)*
300	なし	3
350	少々	12
400	強	22
450	ク	21
550	中間	8
590	なし	5

* 10 個の試験片中半分が割れた時間。(Bassi らによる)

界における割れとはかぎらない。Bassi および Theler は高温における溶体化処理温度が、応力腐食割れを促進する原因については直接ふれていない。筆者の見解では、高温における結晶粒の粗大化の現象、高温における微量添加元素の固溶化、たとえば Mn および Cr を主体とした金属間化合物が高温で固溶し、焼入れの際、これら金属間化合物の周辺に発生する PFZ が減少するためであろう。

つぎに、溶体化処理温度からの冷却速度の点にふれておこう。この場合の冷却速度は時効硬化性合金の場合強度に影響し、冷却速度の速い方が遅い場合に比較してすぐれた強度を得るが、合金系によって冷却速度の遅速が、強度に与える影響の大きいものと小さいものとがある。この原因是溶体化処理温度からの冷却中に、安定析出相が、析出するかどうか、結晶粒界における PFZ の巾とくに Al-Zn-Mg 合金の場合、この PFZ が顕著に現れ、かつ冷却速度に対する依存度が高くこのような PFZ の巾の変化が応力腐食割れの形態に影響することが知られている。

Al-Mg 系合金について Brenner ら¹³⁾は、Al-7%Mg 合金について溶体化処理の際の冷却速度と応力腐食割れ時間との関係を調査しており、その実験データをもとに第 8 図を作成した。図によって明らかなごとく、Al-Mg



第 8 図 Al-7%Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす冷却速度の影響 (Brenner による)

合金の場合、急冷材よりも徐冷材の方が応力腐食割れに対して抵抗が強いことがわかる。この原因として、かれらは急冷材の場合には、その後の析出過程で結晶粒界に連続的な Mg₂Al₃ の析出が認められるが、徐冷材の場合には、冷却中に Mg₂Al₃ が、結晶粒界に不連続に析出するので、応力下の腐食雰囲気で、とくに結晶粒界にそった連続的な割れにつながらないのであるとしている。

第5表 Al-Zn-Mg系合金の析出過程

析出相	形状・結晶構造	方位関係・コヒーレントの有無
G.Pゾーン	球状	生地にコヒーレント
$\eta'(\text{MgZn}_2)$ 中間相	板状 稠密六方晶 $a=4.96\text{\AA}$ $b=8.68\text{\AA}$	(0001) $\eta'//(111)\text{Al}$ (1120) $\eta'//(110)\text{Al}$ $2a\eta'=9.92\text{\AA}$ $7a220\text{Al}=9.91\text{\AA}$ η' は底面は生地にコヒーレント、 c軸方向に約7%の不整合あり、したがって構造上の転位ができる。
$\eta(\text{MgZn}_2)$ 平衡相	塊状 稠密六方晶 $a=5.15\text{\AA}$ $c=8.48\text{\AA}$	生地にコヒーレントでない。
$T\{\text{Al}, \text{Zn}\}_{49} \text{Mg}_{51}$ 平衡相	塊状 T_{sh} 単位胞に162原子を含む	生地にコヒーレントでない。

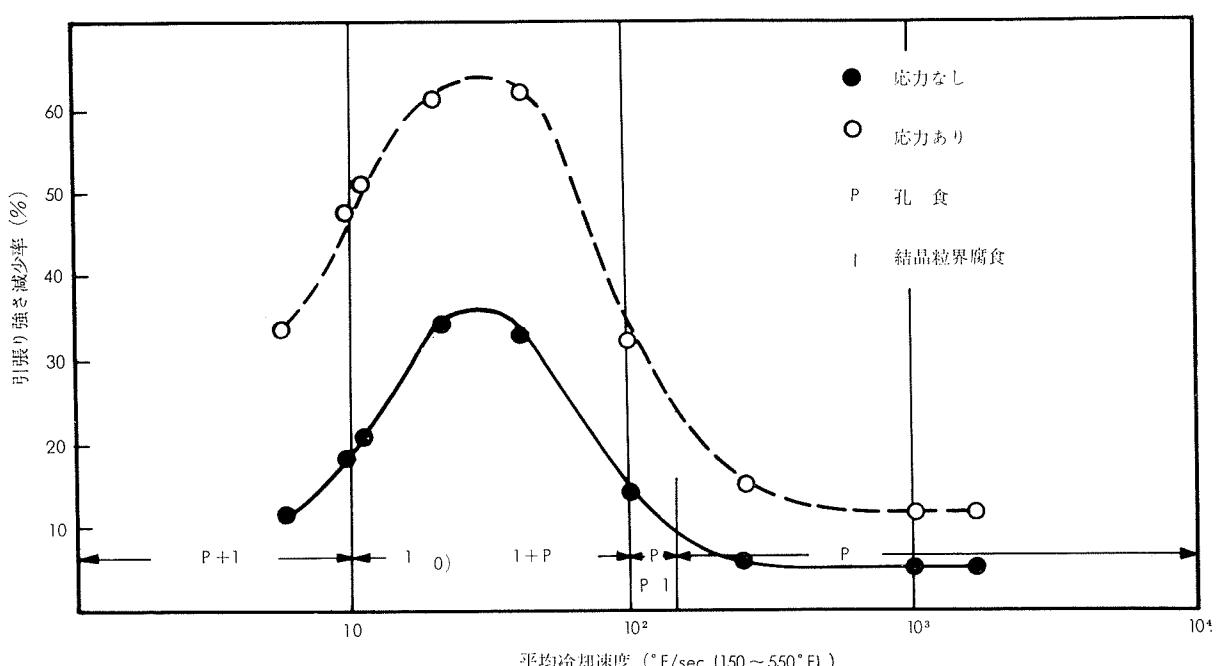
Al-Zn-Mg系合金については、この系合金の時効過程は第5表に示したように、G.Pゾーン \rightarrow $\eta(\text{MgZn}_2)$ 中間相 \rightarrow $\eta(\text{MgZn}_2)$ 平衡相の析出過程をとるが、冷却速度が遅いと、冷却中に平衡相の析出が、結晶粒界、不溶性金属または金属間化合物の周辺に認められる。さて、Al-Zn-Mg合金の溶体化処理温度からの冷却速度の影響についてKent¹⁶⁾が冷却速度の変化に伴うPFZの変化と応力腐食割れ時間の関係を第6表にまとめており、応力腐食割れに対する抵抗は冷却速度の遅延とともに増加している。すなわち、水冷材に比較し空冷材の方が、応力腐食割れに対する抵抗は大きい。溶体化処理温度からの冷却速度が速いと、熱ひずみによる残留応力が大きく、したがって応力腐食割れを起しやすいとは簡単にはいえない。なぜならば、焼入時のひずみは表面においては、圧縮残留応力として作用し、圧縮応力下では応力腐食割れは起らないからである。また銅を含

むAl-Zn-Mg系合金7075合金では、第9図に示すように冷却速度が遅い場合、孔食よりも応力腐食割れを特徴づける粒間腐食の傾向が強く、応力腐食割れが加速されるようになる¹⁷⁾。Al-Cu、あるいはAl-Cu-Mg系合金もAl-Zn-Mg-Cu系と同様な傾向を有し、溶体化処理温度からの冷却速度が早いほど応力腐食割れ感受性は少くなり、孔食形の腐食形態となる。第10図に各種のAl-Cu, Al-Cu-Mg系合金の応力腐食割れ感受性と溶体化処理温度からの冷却速度との関係を示した¹⁸⁾。このように溶体化処理温度からの冷却速度は金属組織的には、

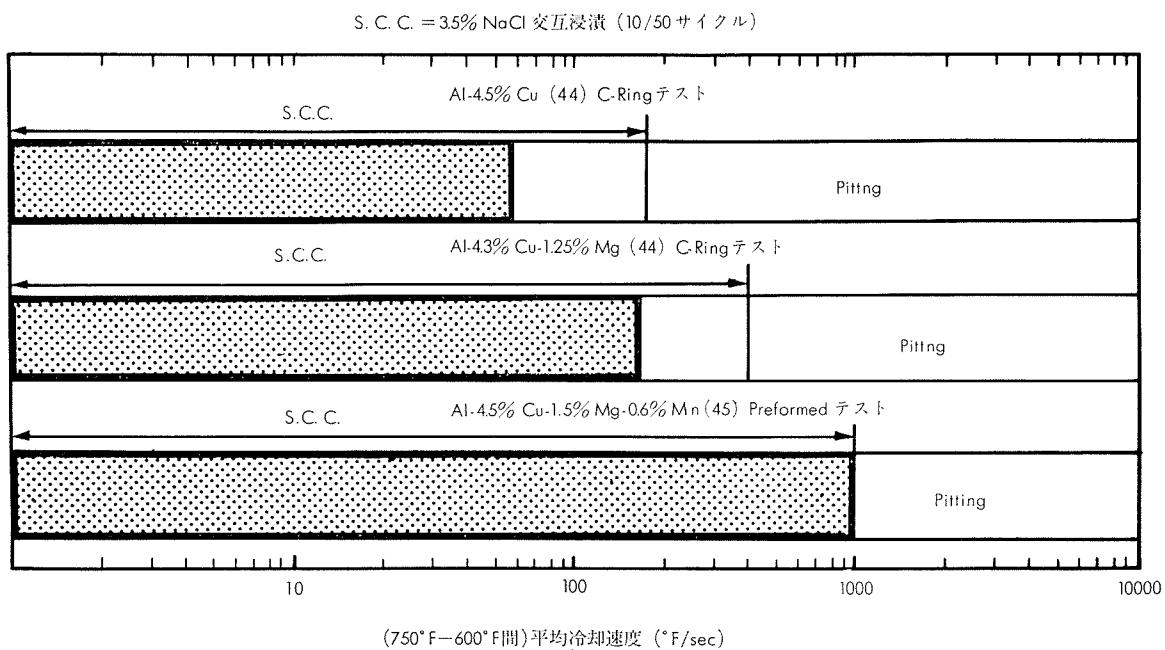
第6表 Al-4%Zn-2%Mg合金の顕微鏡組織強度および応力腐食割れにおよぼす溶体化処理温度(450°C)からの冷却速度の影響(Kentによる)

	冷却方法		
	冷水焼入	沸とう水焼入	空冷
350°Cより 200°Cまでの 冷却時間	1秒	8秒	160秒
結晶粒界における析出	750~1200Å 均一に分布	750~1200Å 均一に分布	3000Å 粗い、間隔が広い粒界のところどころで10000Åの範囲で析出は認められない。
PFZの最大巾	700Å	1000Å	3000Å
亜粒界析出	微細均一分布 代表的大きさ 300~500Å	冷水焼入に同じ しかし亞粒界に 薄板状の析出も認められる。	沸とう水焼入に同じ薄板状の析出物の量が多い。
0.2%耐力	33.9kg/mm ²	34.7kg/mm ²	34.2kg/mm ²
応力腐食試験のさいの応力	31.5kg/mm ²	31.5kg/mm ²	31.5kg/mm ²
応力腐食割れまでの寿命(日) 3.5%NaCl 10分/h浸漬	24	62	365前後も割れない。

*溶体化処理後、3日間室温時効 $\rightarrow 90^\circ \pm 5^\circ \text{C} \times 8\text{h} \rightarrow 150 \pm 2^\circ \text{C} \times 16\text{h}$



第9図 7075-合金-T6処理材の応力腐食割れ性におよぼす焼入速度の影響



第10図 Al-Cu, Al-Cu-Mg 合金の焼入れの際の冷却速度と応力腐食割れ感受性

- 1) 結晶粒界における第2相の析出は冷却速度が遅い場合ほど多くなる。
- 2) Precipitation Free Zone (PFZ) の巾は冷却速度が遅くなるにしたがって広くなる。Al-Zn-Mg合金にはこの特徴が著しい。
- 3) Al-Zn-Mg系合金の場合、溶体化処理温度(450~460°Cが一般的)で溶体化しない、マンガンおよびクロムなどの金属間化合物の周辺にも、結晶粒界と同様にη相の析出、PFZの広がりが冷却速度の遅い場合に認められる。

このような組織的特徴と結晶粒界と結晶粒内との化学的ポテンシャルを考慮に入れて応力腐食割れと冷却速度の関係を論ずるべきであろう。

第7表 Al-Mg合金(Mg以外に Cu0.01~0.05%, Fe0.13~0.19%, Si0.06~0.08%を含む)の応力腐食割れに対する抵抗、20年間室温時効後の試料 (Dix らによる)

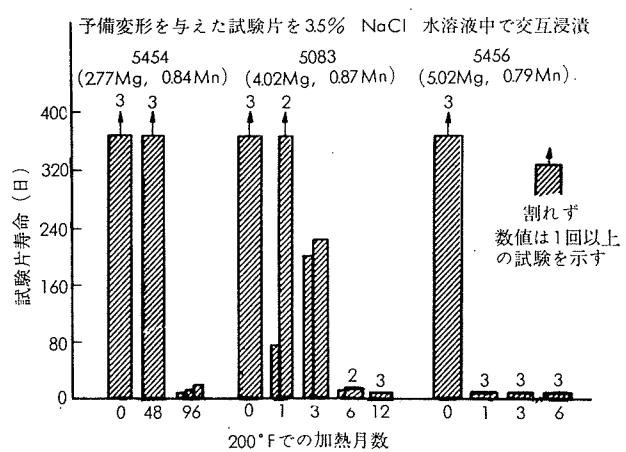
仕 様	F/N ^{a)}	破断までの時間 ^{b)}
焼なましのまま	Al-4.04%Mg	
5%冷間加工	0/2	180
10% "	0/2	180
20% "	0/2	180
40% "	3/3	13,105,135
60% "	3/3	42,42,56
75% "	1/3	62 180
焼なましのまま	Al-6.01%Mg	
10%冷間加工	0/2	180
20% "	2/2	17,17
30% "	2/2	2,48
75%冷間加工	Al-6.15%Mg	2, 2
	3/3	12,13,13
75%冷間加工	Al-5.99%Mg	
	3/3	10,10,20

a) 割れ試験片/全試験片

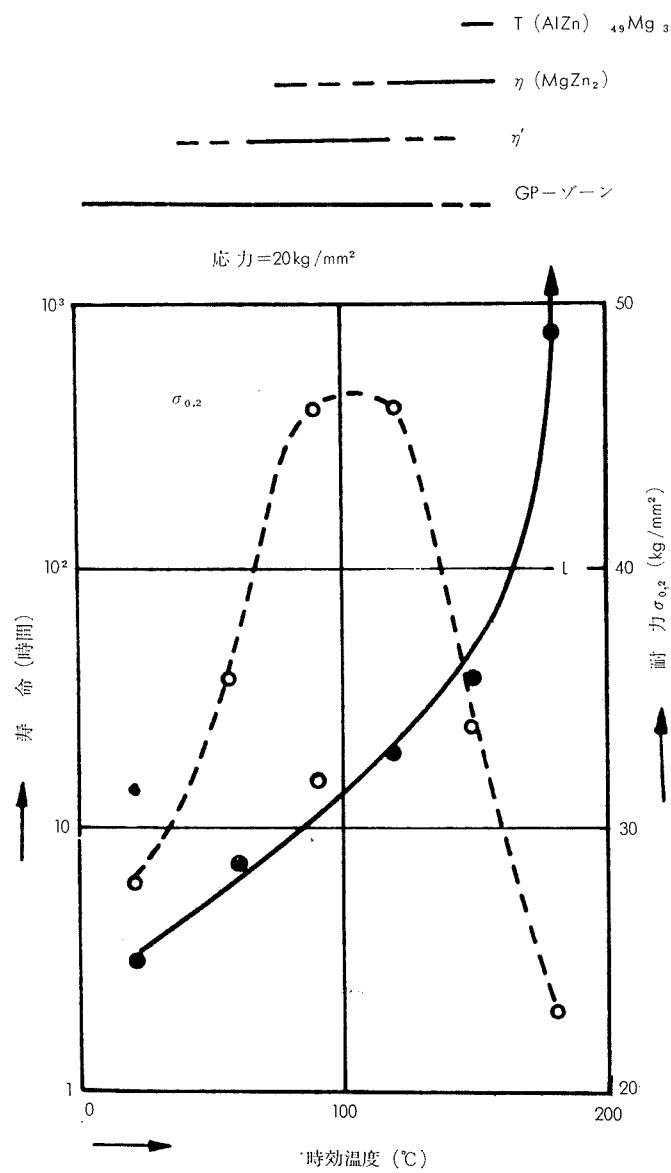
b) 3.5%NaCl交互浸漬、75%耐力の引張応力を与える。

つぎに溶体化処理後の時効条件が応力腐食割れにいかなる影響をもたらすかについて述べておこう。

Al-Mg系合金については、加工材の場合一般には溶体化処理を行なはないが焼なまし処理後の冷間加工度、冷間加工後の低温焼なましなどがMg₂Al₃の析出に関連している。第7表はDixらによるもので¹⁰⁾、マグネシウム含有量を4~6%に変えた場合、室温における20年間の時効が応力腐食割れに与える影響を調査しているが、マグネシウム含有量の増加とともに応力腐食割れを起す最大冷間加工度が減少している点が注目に値する。Al-Mg系合金の場合、時効温度および時間が応力腐食割れ感度にいかなる影響をもたらすかについての実験結果は数多いが合金の種類、応力腐食試験方法が同一条件でないため、各データの比較を行なうことは困難である。Rutemillersら¹⁹⁾がAl-Mg系合金の応力腐食割れと、時効温度、時間との関係を調査した結果を第11図に示した。この系合金では環境、温度、時



第11図 Al-Mg-Mn 合金の応力腐食割れにおよぼす加熱の影響 (Rutemillerによる)

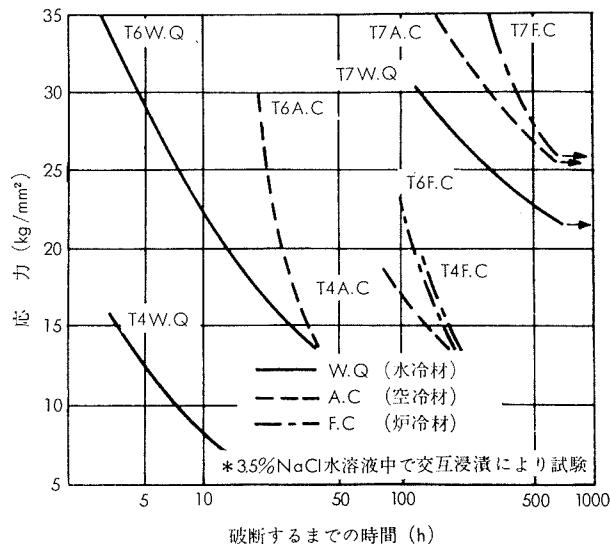


第12図 Al-Zn-Mg₃ 合金の時効温度と応力腐食割れ寿命と耐力の関係 (Gruhl らによる)

間の関係からとくに応力腐食割れ感受性を増加させる範囲があるので使用にあたってはとくに注意すべきであろう。次に Al-Zn-Mg 系合金についての時効処理条件と応力腐食割れについて述べておこう。

この系合金の時効条件と耐応力腐食割れ性に関する研究も数多いが、それらの中で比較的よくまとまつた研究として、Gruhl と Cordier²⁰⁾ の調査した結果を第12図に示した。かれらは Al-Zn-Mg₃ (4.9% Zn, 3.02% Mg, 0.34% Mn, 0.14% Cr, 0.32% Fe, 0.33% Si, 0.06% Cu, 残Al) 合金の溶体化処理後の時効温度を室温より 200°C に変化させて、負荷応力 20kg/mm² の条件で調査している。図によって過時効状態では、応力/耐力比は 1 近くなつても応力腐食を起すまでの時間は長くなり、応力腐食割れ感度を減少させる方向に向う。しかし過時効状態で使用する場合には、耐力の減少は避け得ないので、できるだけ耐力の減少を少なく、しかも応力腐食割れ感度を減少させる方向の熱処

理が望まれるわけで、この意味からも 2 段時効処理方法による応力腐食割れ感度の減少がこころみられ、またある程度の冷間加工を実施したうえ、高温時効処理を行なうなどの方法が採用される理由である。2 段時効処理方法による応力腐食割れ感度については、Alcoa の方法があり²¹⁾、1段目時効処理条件は 104~113°C × 5~30h、2 段目時効処理条件は、166~194°C × 4~20h となっている。馬場らが Al-4%Zn-1.5%Mg 合金について、465°C で 3 時間の溶体化処理後、3 ヶ月常温時効、120°C × 12h 高温時効 (T6)，120°C × 12h 処理後 180°C × 8h 処理 (T73) の各時効処理を実施したあと、3.5%NaCl 水溶液中で交互浸漬による応力腐食試験の結果を第13図に示したが、明らかに T73 処理条件のものは、応力腐食割れ感度が減少している²²⁾。

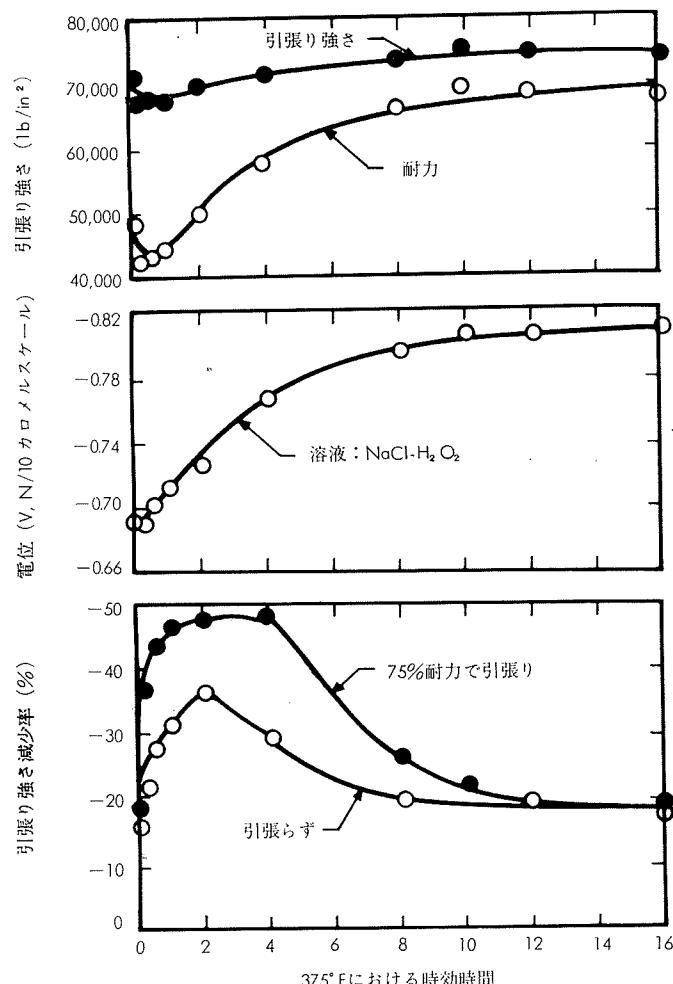


第13図 Al-4%Zn-1.5%Mg に微量の元素を添加した合金の応力腐食割れライフカーブ

Al-Cu-Mg 系の合金についても、高温時効処理が応力腐食割れ感度に影響を与える。第14図は Brown および Dix らの実験結果の一部で⁸⁾、この図により Al-Cu-Mg 系の合金では、高温時効の初期、応力腐食割れおよび一般腐食を増加させる条件があるが時効の進行とともに、応力腐食割れ感度が低下する傾向がある。以上の諸点より溶体化処理後の時効処理条件は応力腐食割れ感度に大きな影響を与えるが、合金別に見ると必ずしも同一傾向を示すものとは限らない。一般に応力腐食割れが、アノード径路の形成に關係があるとすれば、時効条件によってアノード径路の形成に影響を与えるものと思われ、たとえば過時効状態で応力腐食割れ感度が低下するのは、粒内にも析出が認められ、粒界一粒内における化学的なポテンシャルの差が低くなり、結果的には粒界で代表されるアノード径路のアノード的特徴が減少するものと考えられる。

2・1・3 結晶粒度の影響

一般に応力腐食割れに対する抵抗を高める要因の一つに結晶粒度の大小がある。Al-Mg 系合金の耐応力腐食割れ



第14図 2024-T3合金の引張り強さ、耐力、電極電位応力腐食割れにおよぼす、時効時間の影響。応力腐食はNaCl-H₂O₂水溶液中で(1.5/1.5)サイクルで48時間実施(Mears, Brown, Dixによる)

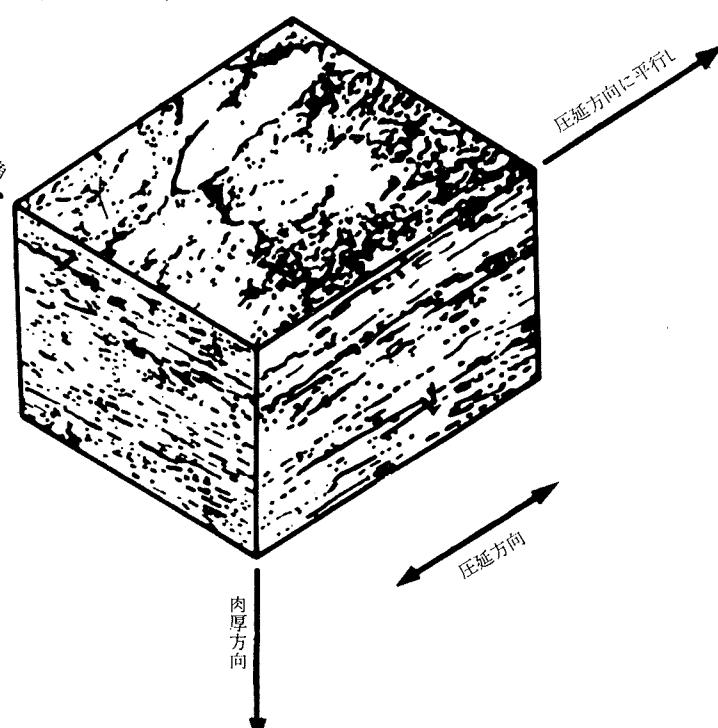
性の向上に微量クロムの添加が行なわれるが、この場合の応力腐食割れ感度の低下は、クロム添加による加工後の再結晶粒の微細化効果であろう。Al-Zn-Mg系合金についても、耐応力腐食割れ性の向上は結晶粒が微細ほど効果的である。Chadwickらの実験でも²³⁾この点は明らかに認められているし、最近の馬場の研究²⁴⁾によっても認められている。

亜結晶粒界も、応力腐食割れ感度に影響があり、ジルコニウムのように亜結晶粒界を生じさせる元素の添加は、耐応力腐食割れ性の改善に効果的である。またクロムあるいはジルコニウムの添加は、結晶粒形を加工方向に伸びた形にするが、このような場合、耐応力腐食割れ感度は加工方向に平行または直角に応力が作用した場合の応力腐食割れ感度は低下させる方向に働くが、応力方向に垂直に作用した場合には、平行または直角の場合のような明確な効果は期待できない。

2・1・4 応力腐食割れの方向依存性

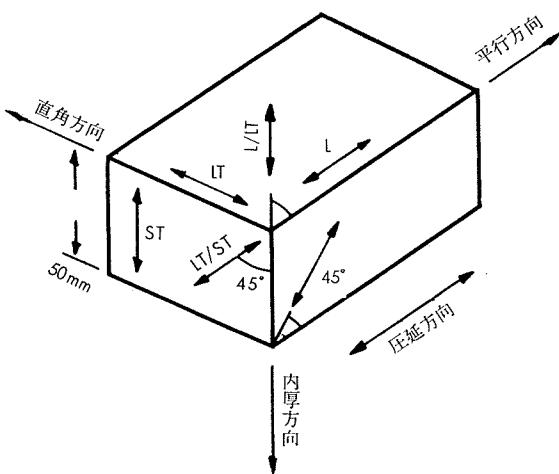
応力腐食割れの場合、材料にかかる応力の方向が第15図に示すように材料の加工方向に対し平行な方向(Longitudinal direction)直角な方向(Long transverse direction)垂直な方向(Short transverse direction)の3方向が考えられ、これらの各方向についての静的な機械的性質に大差の認められない場合においても、応力腐食割れ感度は異なる場合があり、とくに時効によって得られる最高強度の場合、垂直方向の応力に対する応力腐食割れ感度が高い。この問題はとくに、熱処理可能な合金において顕著であるので、本解説ではAl-Zn-Mg系合金についてふれておこう。

さて、応力腐食割れの方向依存性については、Liddardら²⁵⁾が、Al-Cu-Mg系合金の応力腐食割れについて、



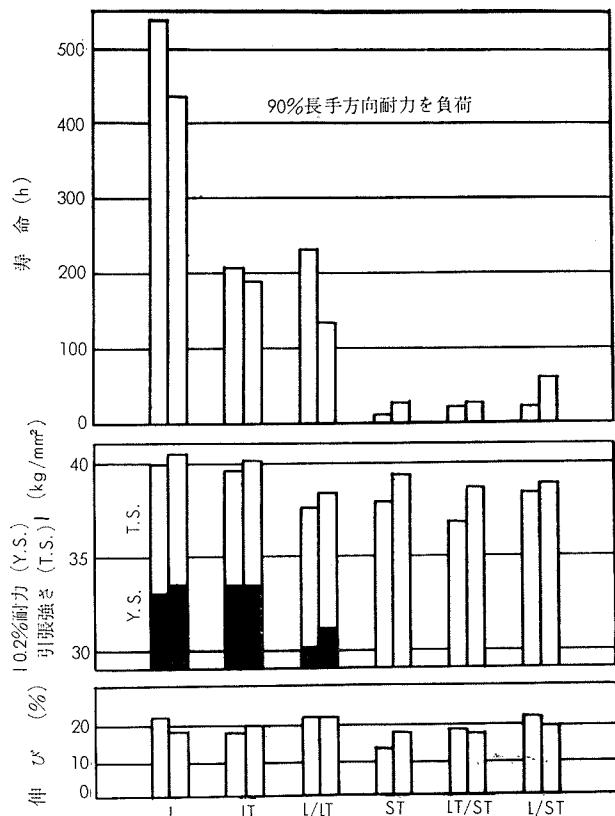
第15図 Al-Zn-Mg系合金、圧延材厚さ約27mmの組織(図式的なもの)

Brenner ら²⁶⁾が Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに対して報告しているが、その後 Alcoa でも²⁷⁾大がかりな研究が進められ、最近 Al-Zn-Mg 系材料の応力腐食割れの問題点として話題となっている。たとえば肉厚材の場合、使用中の応力が肉厚方向にかかる可能性があること、またシャーリングまたはパンチングの際、板厚み方向に引張方向の残留応力が作用し、このため比較的短期間に応力腐食割れを起すなど、薄板の場合にはそれほど問題とならなかった条件が加わり、これらの方向における応力腐食割れ感度を減少させる処理をしないと実際上使用に耐えない材料となる。この現象を改善させるための手段としてこれまで主として加工方向に平行、または直角方向の応力腐食割れ改善の手段がいろいろ行なわれてきたが、今後は肉厚方向の応力腐食割れを改善するのが重要な研究課題である。第16図に

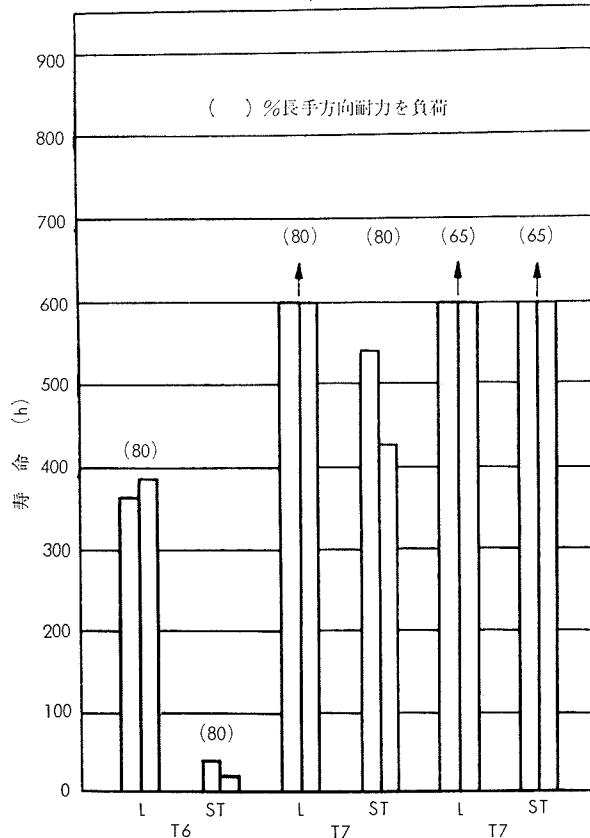


第16図 Al-4.3%Zn-1.5%Mg 系合金厚板から応力腐食割れ試験片を採取した方向

Al-4.3% Zn-1.5% Mg 系合金の肉厚50mmの圧延板について、3%食塩水交互浸漬による応力腐食割れと方向性の関係を調べるために採取した試験片の方向を示す。第17図に T6 处理の引張性質および応力腐食試験結果を示す。一見して、肉厚方向の耐応力の90%引張応力下では、長手方向が 400~500h、直角方向が 200h で破断するのに対し、静的な引張性質ではあまり差の認められなかった肉厚方向の試片はすべて50h以下で破断する。もちろん適当な方法で熱処理することにより、肉厚方向の耐応力腐食割れ性はかなり改善される²⁸⁾。たとえば第18図に示すごとく 160~180°C で高温時効処理したT7処理材は、T6 処理時の長手方向の0.2%耐力の80%引張応力下で腐食試験した場合、400~500h で破断するのに対し、T6 処理材は相変わらず 50h 以下で破断する。そして負荷応力が65%の場合、T7 热処理材の長手方向、肉厚方向ともに 600h たっても破断



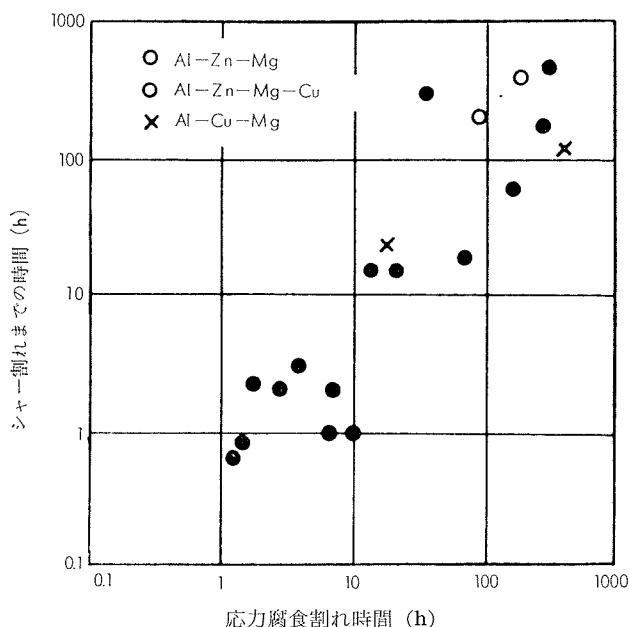
第17図 Al-4.3%Zn-1.5%Mg 系合金厚板の引張特性と応力腐食割れにおよぼす試片採取方向の影響



第18図 Al-4.3%Zn-1.5%Mg 系合金厚板の応力腐食割れにおよぼす試片採取方向加熱処理の影響

しない。いっぽう静的強度はT7処理によってもT6処理材にくらべて15%ほど低下するのみである。以上の結果、この系合金の応力腐食割れの方向性を重視する場合には、T7熱処理が適していることがわかる。

応力腐食割れ傾向と、シャーリング後の割れとの相関性についてはGruhlら²⁹⁾がこの系合金のシャーリング後の割れと厚さ方向の応力腐食割れ時間との関係について実験を行ない第19図に示す結果を得ているが、シャーリング後の割れ



第19図 応力腐食割れ（応力=80.2）の時間とシャー割れ時間の相間性（Gruhl らによる）

までの時間と応力腐食割れの時間には直線的な関係が認められる。すなわち、シャーリング後の割れを起しがたい材料を得るために、厚さ方向における応力腐食割れ感度を減少させる処理、たとえばT7処理を行なえばよいこととなる。

2・2 腐食環境の影響

応力腐食割れは環境脆化の一種であって、溶融塩脆化、溶体金属脆化、水素脆化あるいはプラスチックにおける環境応力割れとよばれる他の環境脆化と同じく、応力の影響とともに環境の効果を同時に被つておこる脆性破壊であるといわれている。応力腐食割れはほとんどすべての実用合金に認められるが、割れを起す腐食媒と合金との組合せは限定される場合が多い。たとえばアルミニウム合金の場合にはCl⁻を含んだ環境が応力腐食割れを発生させる。

さて、環境条件は温度、湿度、Cl⁻濃度、pHなどが考えられるが、一般にはこれらの相乗効果として、応力腐食割れが現れる。

2・2・1 温度効果

応力腐食割れに対する温度効果は著しい。たとえば、Helfrich³⁰⁾は7039-T64のShort transverse方向の応力腐

食割れ性に対する温度効果を調査しているが、30~100°Cにおける腐食割れ速度変化はかなり大きい。このような応力腐食割れ速度の温度依存性について、Gruhl³¹⁾はAl-Zn-Mg₃合金を480°Cで30分溶体化処理後、90°Cで120時間高温時効させたままのものと、時効処理後さらに5%冷間加工を行なった後、3%NaCl溶液中で応力腐食割れ試験を行ない、第20図に示す結果を得、このような応力-腐食割れ限界曲線より求めた(1)式のzの値の温度依存性に着目し、これが(3)式で表わせることを見出した。

$$z = K^* \cdot e^{Co} \dots \dots \dots (1)$$

z =(寿命の逆数) Co =温度に依存しない係数

K^* =定数-温度に強く依存する

ここで K^* は、さらに(2)式のように表わすことができる。

$$K^* = Ke^{-Q/RT} \dots \dots \dots (2)$$

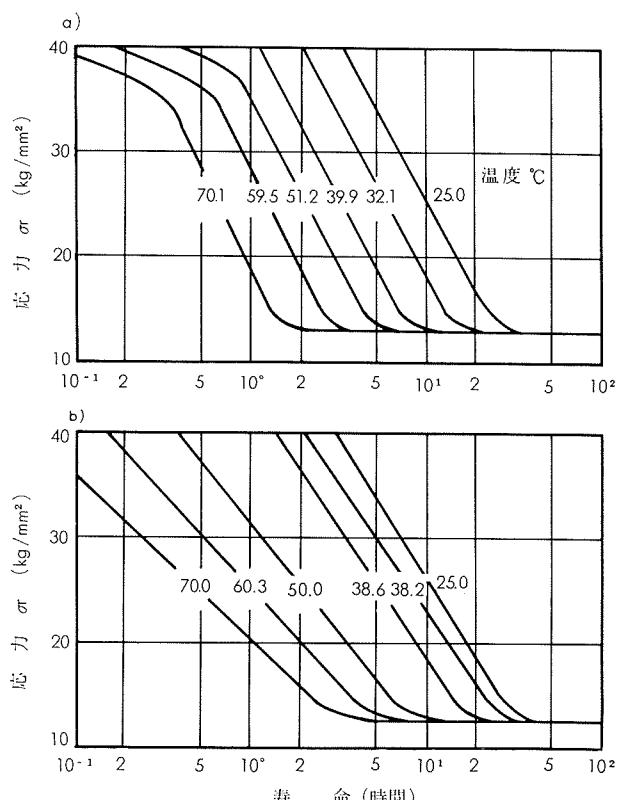
したがって以上のような方法で、Al-Zn-Mg₃合金の応力腐食割れ速度（寿命の逆数） z は

$$z = Ke^{Co - (Q/RT)} \text{ で表わされる。}$$

GruhlはAl-Zn-Mg₃の応力腐食割れ速度に対する活性化エネルギー Q を、時効のままの状態および5%冷間加工材について、それぞれ $Q=12.6\text{kcal}=0.55\text{eV/mol}$, $Q=9.2\text{kcal}=0.40\text{eV/mol}$ を求めている。

2・2・2 塩素イオン濃度

アルミニウム合金の場合の応力腐食割れ因子に塩素イオ

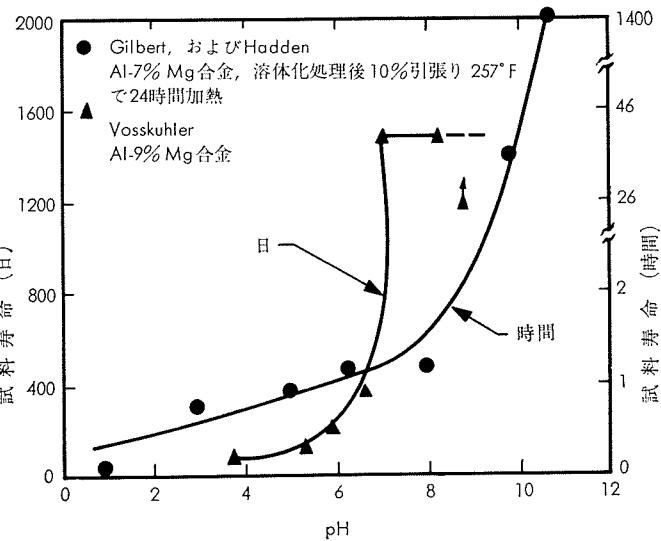


第20図 Al-Zn-Mg₃合金の応力腐食割れ時間曲線と温度の関係
a) 予備引張なし b) 5%予備引張 (Gruhlによる)

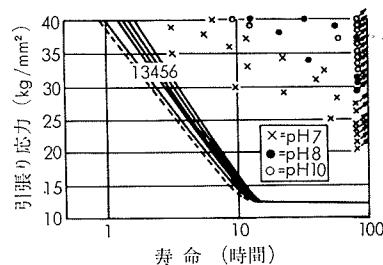
ンが必須条件であることは古くから知られており、大気腐食の場合の応力腐食割れも、大気中に存在する Cl^- の影響であるといわれている。しかばら、どの程度の Cl^- 量で応力腐食割れを発生させるかについては、実験方法あるいは使用環境が一定でないため、かならずしも、絶対的な数値でもって表現することはできない。Sprawls および Brown³²⁾ が Al-Mg および Al-Mg-Mn 合金について、まとめた結果を第21図に示す。この結果によれば NaCl 濃度で 0.005% 以下では、Al-Mg-Mn 系の合金では応力腐食割れの感度は非常に少なくなっていることがわかる。Romans および Craig³³⁾ は、Al-Zn-Mg 合金(4%Zn, 2.8% Mg, 0.3% Mn, 0.2% Cr, 0.1% Ti, 0.4% Fe, 0.3% Si)について、焼入れ時効材の C リング試験片で NaCl 濃度 0.01, 0.1, 1.0 および 2.0M で 100°C および 80°C で試験を行ない、すべての濃度で 100°C で 20 分、80°C で 40 分で破壊し、3.5% NaCl の場合と同様の結果であり、とくに濃度的な差は認めなかつたと報告している。Craig らの実験は温度効果が大きいので、現実の応力腐食割れ現象がそのままあてはまるか疑問であろう。

2・2・3 pH の影響

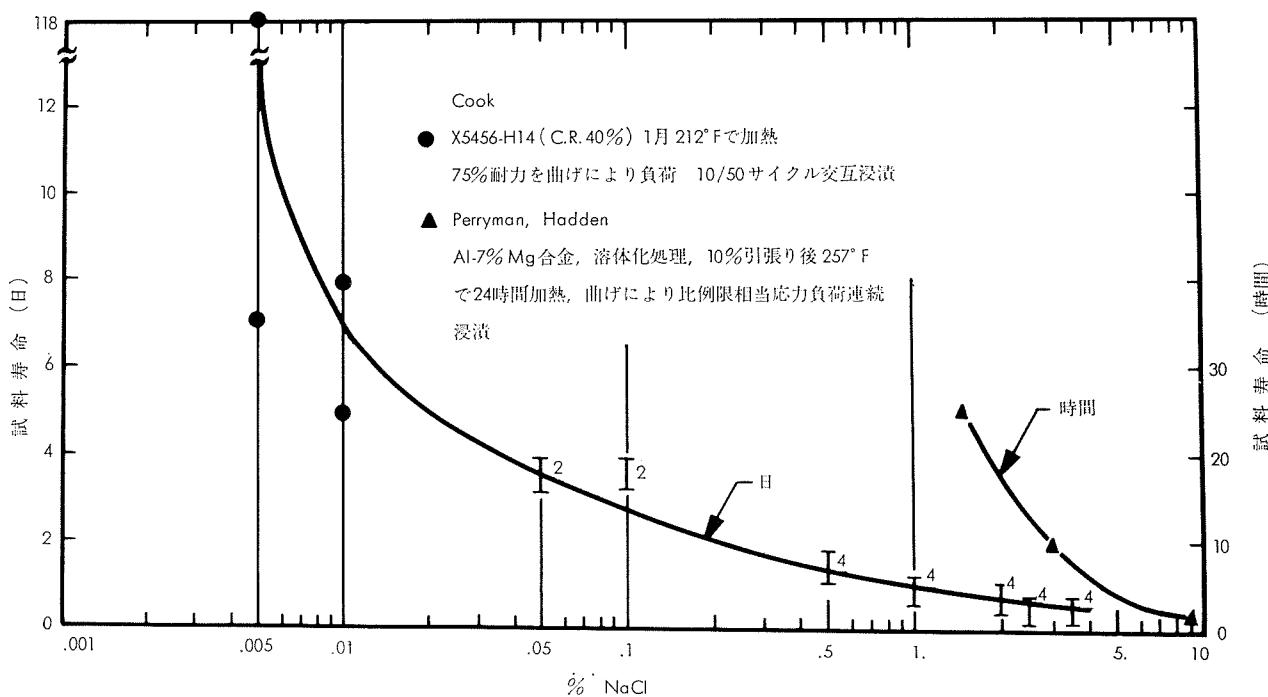
pH の影響に関しても数多くの実験があるが、いずれの実験結果も pH 8.5 以上のところでは、全面腐食形となり、応力腐食割れ感度は減少する。Al-Mg 系合金について、第22図に Gilbert および Vosskuhler の実験^{34, 35)}を示した。この結果も各試料条件が異なっているため、同一に論ずることには抵抗を感じるが、いずれの条件でも pH 8 以上では、応力腐食割れ感度は減少している。Al-Zn-Mg 系の合金については、Gruhl の実験結果を第23図に示す³⁶⁾。Al-Zn-Mg 系の合金についても Al-Mg 系の合金とほぼ同じ結



第22図 Al-Mg 合金の応力腐食割れに対する 3% NaCl 水溶液の pH の影響。
0.062" 厚さの板をほぼ比例限に近い応力がかかるよう
にまげた試験片による。



第23図 Al-Zn-Mg3 合金 T6 材 ($\sigma_{0.2} = 40.0 \text{ kg/mm}^2$, $\sigma = 49.0 \text{ kg/mm}^2$, $\delta\% = 20$ の応力腐食割れ
12% NaCl 水溶液中) における pH 値の影響



第21図 応力腐食割れ感受性を増した Al-Mg あるいは Al-Mg-Mn 合金板の応力腐食割れ時間におよぼす NaCl の影響

果を示している。

2・2・4 温度効果

Al-Zn-Mg系合金などの場合、腐食環境から完全に絶縁してしまうと、たとえば真空中では割れないことは五十嵐³⁷⁾の実験があるが、前述の Romans および Craig も³⁸⁾大気条件を種々に変化させた場合の応力腐食割れ傾向を調査し第8表に示すような結果を得ている。

第8表 Al-4%Zn-2.8%Mg 合金の応力腐食割れにおける湿度の影響 (Romansらによる)

相対湿度 (%)	平均温度 (°C)	環 境	破断までの時間
0	30	真空	5本の試験片は50日に至るも破断せず
0	30	デシケータ中 保管	3本の試験片は12日間で破断
50	23	空調室保管	3本の試験片は4日間で破断
85	30	研究室保管	3本の試験片は3日間で破断
95	38	調湿器中保管	4本の試験片は1日間で破断

2・2・5 大気腐食下における応力

応力腐食割れ試験は一般に、人工的な溶液浸漬による促進形の試験が多い。このような試験結果と大気下における腐食環境下での相関性が問題となる。この点については、今後の数多い実験の結果によって判断するより外はないが、Romans および Craig³⁸⁾ が Al-Mg, Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg の各合金について、Aruba, Kure Beach, Richmond の各地で、定荷重および C リングテストによって、大気腐食下における応力腐食割れと、実験室におけるものとを対比させているが、Al-Mg 合金では定荷重方式の交互浸漬法による応力腐食割れは、大気腐食下よりもはげしく現れ、Al-Mg-Si では、大気中下での定荷重方式では応力腐食割れを起さず、Al-Zn-Mg 合金(7039)では、大気腐食開始の時期が応力腐食割れの進行に影響を与える、冬季の曝露は夏季の曝露よりも寿命の長いことを認めたが、冬季曝露の寿命でもなお、実験室的な応力腐食割れ試験より激しかったことを認めている。Al-Cu 系合金(2024)は、T4 処理のものが応力腐食割れ感度が大気中で大きく、他のものはほとんど問題がなかったと報告している。

2・3 応力効果

応力腐食割れは、応力と腐食環境の相乗効果として表わされ、アルミニウム合金の場合は環境が一定であるならば Keating の理論がそのままあてはまる例である。前述の Helfrich³⁰⁾は、Al-Zn-Mg 合金(7039)について、腐食反応速度を r とした場合

$$r = r_0 \exp\{-(Q - \sigma V / RT)\} \dots \dots \dots (1)$$

$r_0 \exp(-Q / RT)$ は無負荷応力の場合の反応速度

σ は負荷応力の大きさ

V は活性化体積 $V \equiv (\partial Q / \partial \sigma)_{\sigma=0}$

Q は無負荷応力下の腐食反応の活性化エネルギーである。

破壊時間 t は、試験片の厚さを b とすれば

$$\text{近似的に } t = b / r = (b / r_0) \exp\{(Q - \sigma V) / RT\} \dots \dots \dots (2)$$

$$(2) \text{ 式より } \sigma = -a \log t + b \dots \dots \dots (3)$$

a, b は定数

の関係が得られる。なお Helfrich は無負荷応力の場合の活性化エネルギーとして $20 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$, 活性化体積 $28 \sim 34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ を得ている。

3. 応力腐食割れ防止法

以上述べたように、応力腐食割れは使用中の応力と、環境、材料の性質によって発生するものであるから、その防止法もこれら 3 要因の制御によって得られる。まず材料的な問題から応力腐食割れ防止に有利だと思われる事項を述べることとする。

3・1 材料的な特性よりみた防止法

材料的な問題としてはすでに 2・1, 2・2 に述べたように

- (1) 成分範囲の制御、応力腐食割れ防止に効果的であると考えられる元素の微量添加
- (2) 製造条件 製造条件とくに応力腐食割れに影響する因子として、鋳塊の均質化熱処理、溶体化処理条件（とくに溶体化処理温度、冷却速度）、時効処理条件（とくに高温時効、温度と低温時効温度との組合せ、および時間）

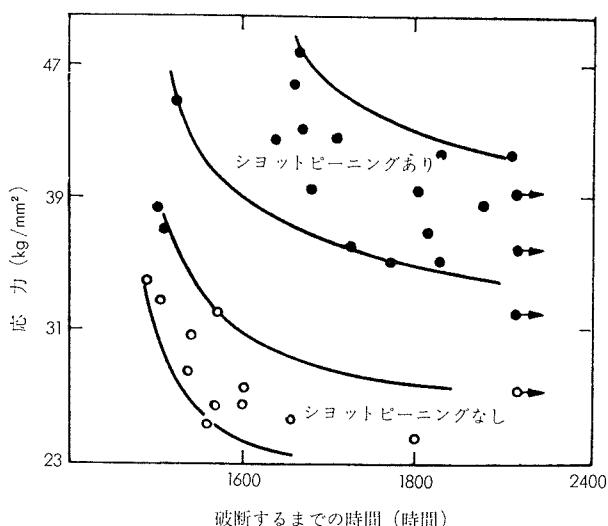
冷間加工条件。Al-Mg 系合金の場合、冷間加工は応力腐食割れ感受性を増加する。Al-Zn-Mg 系合金の場合も同様な傾向を示すが、溶体化処理後一弱加工一高温時効の組合せは、応力腐食割れ感受性を低下させるといわれている。

溶体化処理後、時効処理後のひずみ直しには注意する必要がある。ひずみ分布を均一にすること、および表面に引張り方向の残留ひずみを与えるようなひずみ直しはさける必要がある。

3・2 使用中の応力の調整

応力腐食割れは、使用中の外部応力あるいは材料自体の残留応力（いずれも引張り応力）の大きさによって左右されるから、できる限り引張り応力集中をさける設計が必要となってくる、この場合

1. 引張残留応力をもっているような材料では外部引張応力は残留応力に加算された形となるので、材料的には、過時効材のように残留応力の少ないものが望ましい。過時効材はすでに述べたように単に残留応力の低減といった目的より、金属組織的な因子の方が多いのであるが、
2. 表面に引張残留応力が残っているような材料については、使用中の応力は圧縮方向になるような設計が望ましい、引張残留応力は使用中の圧縮応力により緩和されるからである。この意味で、航空機材料部品にはショットピーニングは有効な手段である。すなわち、ショットピーニングにより表面に圧縮応力を与え、耐応力腐食割れ性を改善することができる。第24 図は Hawkes³⁹⁾が Al-6% Zn-2.4% Mg-0.74% Cu-0.10% Cr-0.28% Mn 合金の押出材 (T6 処理材) の応力腐食割れ性におよぼすショットピーニングの効果で、応力腐食割れ性がショットピーニングにより改善されていることがわかる。

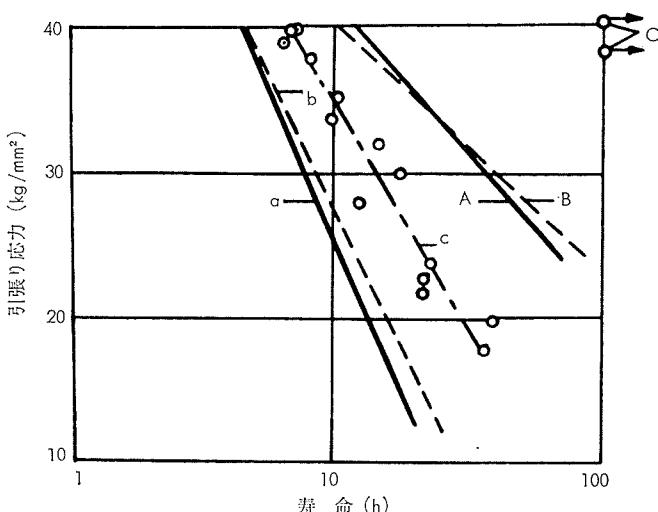


第24図 Al-6%Zn-2.4%Mg-74%Cu-0.10%Cr-0.28%Mn
合金 T6 处理材のショットピーニングの効果

る。

3.3 表面処理

応力腐食割れの防止法の一つとして考えられるものに表面処理効果がある。前述のショットピーニングも表面処理の一環かもしれないが、この場合はむしろ表面における応力調整と考えられる。本項でとりあげる表面処理はあくまで、腐食環境より絶縁するといった意味である。種々の表面処理が考えられ、アルミニウムの場合には一般に陽極酸化皮膜法が採用されることが多いが、陽極酸化皮膜処理が応力腐食防止にどの程度の効果をもたらすかについて、Brungs および Gruhl¹⁰⁾ は Al-Zn-Mg₃ 合金について、表面アルカリエッティング処理のものと、さらに20μの厚さに陽極皮膜処理をしたものと、2%NaCl+0.5%Na₂CrO₄ 水溶液中、pH 5.1 の水道水に 150/l の銅を CuSO₄ の形で添加したもの、および比電導度 2.10⁻⁶Ω⁻¹cm⁻¹ の蒸溜水中で応力腐食試験を行ない、第25図に示す結果を得ている。



第25図 Al-Zn-Mg₃ 合金の応力腐食割れにおよぶ
陽極皮膜(20μ)と腐食媒の影響

陽極皮膜処理の応力腐食割れ防止効果は一応認められてはいるが、腐食環境によって陽極処理によって応力腐食割れに対する懸念を完全にするほどではない。さらに考えられるのは表面塗装などの効果で、第9表に7075-T6材の応

第9表 7075-T6材の応力腐食割れにおよぼす表面処理の効果
応力=75%×σ_{0.2} 尺寸 6×15×20inの自由鍛造品より
切り出す。(Short transverse 方向)

表面処理、保護皮膜処理	寿命(日)	
	3.5%NaCl水溶液	工場地帯
加工のまま	なし	1,5,5,17,28
#230 Steel Shot	なし	OK365,OK730
#25 Steel Shot	なし	OK570
加工のまま	CrO ₃ 陽極皮膜 {Zinc Chro Alum Paint 5,9,11,108,OK182 198,270,1095	1549,1825,2586 1493
#25 Steel Grit	CrO ₃ / {同上 Alum Paint 2回 1395,1825	OK3471, OK3471
#25 Steel Grit	7072Metal Spray 25-75μ	182,1469 1695
		268,OK3471

力腐食割れに対する表面処理効果の一例を示したが²⁷⁾、クロム酸陽極処理後塗装した材料はかなり効果的であることがわかる。

以上に述べた応力腐食割れ防止法は、単独での効果より組合せによる効果の方がより優れているので、使用条件が決定されたならば総合的に、これら方法の採用により、より安心して使用できるように具体策を講じるのが賢明である。

4. あとがき

アルミニウム合金の応力腐食割れについて概要を述べた。現在、溶接構造材として Al-Zn-Mg 系の合金が脚光をあびているが、この系合金はアルミニウム合金中では最も応力腐食割れ感受性の多い合金である。しかしその応力腐食割れの挙動に関しては、かなり明確な回答を与えることができるようになってきている。この系の合金は実験室的な応力腐食試験よりも大気中での使用の場合、より激しい応力腐食割れを起すともいわれているが、このような実際的なデータに関する限りは、まだ少なく、今後このような実際的なデータと、実験室的データとの関連性を追究すると共に、応力腐食割れの機構そのものに関する調査も続けられるべきであろう。

文 献

- 応力腐食割れに関する解説書として、
- Ulick, R. Evans : *The Corrosion and Oxidation of Metals*, London Edward Arnold Ltd. (1960)
- R. N. Parkins : "Stress-Corrosion Cracking", Metallurgical Reviews. 9(1964)
- V.V. Romanov : "Stress Corrosion Cracking of Metals", National Science Foundation, Washington D. C. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem(1961)
- T.N. Rhodin : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion*

- Fracture*, Interscience Publishers, New York(1959)
- W.O. Robertson : *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, John Wiley & Sons Inc., New York (1956)
 - Stress Corrosion Testing ; A symposium presented at the Sixty-ninth Annual Meeting, ASTM-1966
 - H.J. Engell, M.O. Speidel : "Ursachen und Mechanismen der Spannungsrißkorrosion", Werkstoffe und Korrosion, 23 (1969), 281
 - 1) D. R. Swan : Corrosion, 19(1951), 102t
 - 2) E. Dix, Jr : Trans. AIME, 137 (1940), 11
 - 3) D.O. Sprowls, R.H. Brown : *Stress Corrosion Mechanisms For Aluminium Alloys* (1967), 30
 - 4) W.W. Binger, E.H. Hollingsworth and D.O. Sprowls : ASM "Aluminum" (Kent R. Van Horn ed), Vol 1(1967), 209
 - 5) E.H. Dix, Jr, W.A. Anderson, M.B. Shomaker : ALCOA Research Labo. Technical Paper, No.14 (1958)
 - 6) 馬場義雄, 杉山禎彦 : 軽金属, 14(1964), 13
 - 7) 寺井士郎, 馬場義雄 : 本誌, 10(1969), 58
 - 8) R.B. Mears, R.H. Brown and E.H. Dix, Jr : "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals," 1944. ASTM and AIME 239
 - 9) 馬場義雄, 高島章, 寺井士郎 : 軽金属学会第36回に発表
 - 10) E.H. Dix, Jr, W.A. Anderson, M.B. Shumaker : ALCOA Research Labo. Technical Paper, No.14(1958)
 - 11) J.G. Hines : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, ed by T.N. Rhodin (1959), 116
 - 12) D.O. Sprowls, R.H. Brown : *Stress Corrosion Mechanisms For Aluminum Alloys* (1967), 12
 - 13) P. Brenner, W. Roth : J. Inst. Metals, 74(1948), 157
 - 14) E.C. W. Perryman, S.E. Hadden : J. Inst. Metals, 77 (1950), 207
 - 15) G. Bassi, J.J. Theler : Z. Metallk., 60(1969), 179
 - 16) K.G. Kent : J. Inst. Metals, 97(1969), 127
 - 17) E.H. Dix, Jr : Trans. ASM, 42(1950), 1057
 - 18) D.O. Sprowls, R.H. Brown : *Stress Corrosion Mechanisms For Aluminum Alloys* (1967), 25
 - 19) H.C. Rutemiller, D.O. Sprowls : Material Protection, 2 (1963), 63
 - 20) W. Gruhl, H. Cordier : Aluminium, 44(1968), 403
 - 21) 日本特許公報 : 38-18205
 - 22) 馬場義雄, 高島章 : 第36回軽金属学会で発表 (1969)
 - 23) R. Chadwick, N.B. Muit, H.B. Grainger : J. Inst. Metals, 85(1956-57), 161
 - 24) 馬場義雄 : 日本金属学会第60回大会発表
 - 25) E.A.G. Liddiard, W.A. Bell : J. Inst. Metals, 82(1953-54), 426
 - 26) P. Brenner : Z. Metallk., 44(1953), 85
 - 27) D.O. Sprowls, R.H. Brown : ALCOA Research Labo. Technical Paper, No.17(1962)
 - 28) 高島章, 寺井士郎, 馬場義雄 : 第34回軽金属学会で発表
 - 29) W. Gruhl, M. Schippers : Z. Metallk., 58(1967), 679
 - 30) J. Helfrich : Stress Corrosion Testing, ASTM STP 425, ASTM (1967), 21
 - 31) W. Gruhl : Z. Metallk., 53(1962), 670
 - 32) D.O. Sprowls, R.H. Brown : *Stress Corrosion Mechanisms For Aluminum Alloys* (1967), 19
 - 33) H.B. Romans, H.L. Craig, Jr : Stress Corrosion Testing, ASTM STP425, ASTM(1967), 363
 - 34) P.T. Gilbert, S.E. Hadden : J. Inst. Metals, 77(1950), 257
 - 35) H. Vosskuhler : Arch Metallkde, 3(1949), 28
 - 36) W. Gruhl : Metall, 17(1963), 197
 - 37) 五十嵐勇, 北原五郎 : 住友金属研究報告, 3(1939)
 - 38) H.B. Romans, H.L. Craig, Jr : Metal Corrosion in the Atmosphere, ASTM STP435, ASTM(1967), 61
 - 39) G.A. Hawkes : Br. Corrosion J., 3(1968)258
 - 40) D. Brungs, W. Gruhl : Werkstoffe und Korrosion, 20 (1969), 316

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-126)

銅合金の応力腐食割れ*

佐藤史郎**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

銅合金の応力腐食割れ*

佐藤 史郎**

1. 緒 言

銅合金における応力腐食割れの現象はおそらく他の合金における応力腐食割れの現象よりも古くから認識されてきた現象であり、とくに黄銅の応力腐食割れは木材の自然乾燥(Seasoning)に伴って起こる割れと似ているようにみられたことから、時期割れ(Season Cracking)とも呼ばれて、学問上の問題としても、また実用上の問題としてもとくに重要視されてきた。

応力腐食割れに関する最古の論文はAu-Cu合金(Au-33%Cu-12%Ag)の塩化第二鉄溶液中における割れに関するもの¹⁾とされているが、工業材料としての応力腐食割れに関する最初の論文は1906年にDiegel²⁾ならびにSperry³⁾によって発表されたものとみられている。Diegelは黄銅の管、棒、プレス材などが時間を経過して割れを生ずる現象を遅れ破壊(Nachträgliches Reissen)と称して、その現象におけるアンモニアの作用について述べ、対策に低温焼鈍を推奨している。Sperry³⁾は黄銅およびAI青銅の管材のseason crackingについて発表しているが、本現象が応力腐食割れであるとする認識はみられない。Brass World誌1910年にはアンモニアによる黄銅管のseason crackingに関する論文が掲載されており、そこには腐食状況についての関心が示されている⁴⁾。Sven Rask⁵⁾によれば、1917年以前において発表された銅合金の応力腐食割れに関する論文はすでに50を数えることが示されている。しかし、その内容は応力腐食割れ現象の本質に関するものよりも、工業的な観点から加工による残留応力の作用やその対策としての焼鈍に関するものが主流を占めている。1918年にはASTMによりseason crackingに関するシンポジウム⁶⁾が開催されており、実用的な面から討議がなされている。以来、今日まで銅合金の応力腐食割れについては、その関係する応答な領域にわたって、学問的な基礎研究とともに工業的な応用研究もまた極めて多く行なわれてきた。その間の事情はシンポジウムの記録⁷⁾やいくつかの優れた解説論文^{8~10)}または文献の一覧表^{5,11)}などによって比較的容易に知ることができる。

本稿は銅合金の応力腐食割れの現象について解説しようとするものであるが、その全領域にわたって解説することは限られた紙数では不可能である。したがって、本稿では銅合金の応力腐食割れの現象の特徴をよく示しているところを金属学的因素と化学的因素に大別してとりあげることにした。

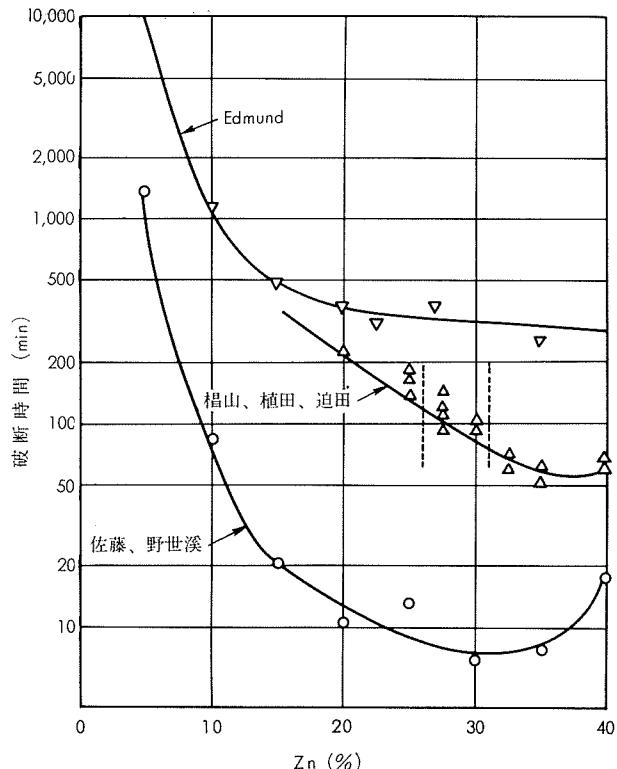
* 日本国学会会報, 10 (1969), 729 に発表

** 研究部 工学博士

2. 金属学的因素

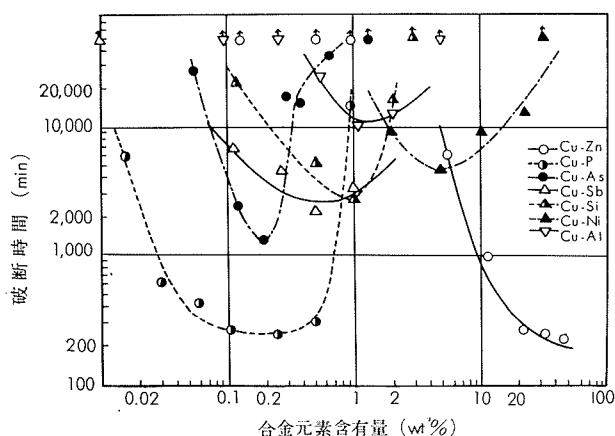
2・1 2元合金の成分と割れ感受性

銅合金の応力腐食割れに関するデータの大半はアンモニアを腐食媒とする環境におけるCu-Zn合金に関するものである。Cu-Zn合金のZn含有量と応力腐食割れ感受性の関係については多くの報告がある。代表的な例^{12~15)}を取りあげて第1図に一括図示する。第1図における各データはそれぞれ試験片の形状、付加応力値ならびに腐食環境などが異なるので、破断時間が同一Zn量の合金の間においても大巾に異なっていることは当然であるが、Zn含有量の増大につれて割れが生じやすくなる傾向に関しては互によく一致している。しかし、Zn含有量が一定値のところで割れ感受性のピークが存在するか否かについては必ずしも一致していない。



第1図 Cu-Zn 2元合金のアンモニア雰囲気におけるZn含有量と応力腐食割れ感受性の関係(Edmund¹²⁾, 梶山・植田・迫田¹³⁾, 佐藤・野世溪¹⁴⁾)

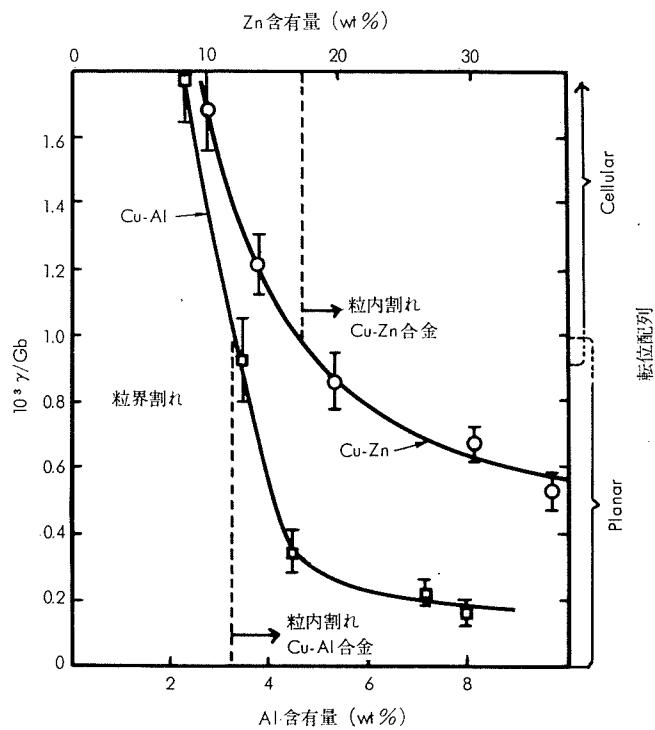
Cu-Zn合金以外の2元合金の応力腐食割れ感受性に関するデータは意外に少ない。Thompson¹⁶⁾は広範な成分の各種2元銅合金のアンモニア雰囲気における応力腐食割れ試験を実施し、応力腐食割れがCu-Zn系合金、つまり黄銅、に限定されるものではなく、それ以外の銅合金にも



第2図 各種の2元合金の成分とアンモニア雰囲気における応力腐食割れ感受性の関係, 10000psi (Thompson¹⁹)

生ずるものであることを示した。データを第2図に示す。純銅は応力腐食割れを生じないとされているにもかかわらず、極く微量の元素、たとえばP, As, Sbなどを含む銅がいずれも応力腐食割れ感受性を有していることが注目される。またP, As, Al, SiまたはNiを含む合金の応力腐食割れ感受性が合金元素の特定の含有量のところにおいてピークを示していることが興味をひく。ただし、このデータはリン脱酸銅に相当する成分の合金の応力腐食割れ感受性が異常に高く示されているように感ぜられ、一般に経験されているところと矛盾するようでもあるので、必ずしも全面的に容認されるべきものであるとは思われない。他に、Cu-Zn合金以外の合金系のアンモニア雰囲気における応力腐食割れ感受性を検討したデータとして、Thompsonらの結果を追試した園部¹⁷らの研究、Cu-Al基合金^{18,19}、Cu-Si基合金²⁰、Cu-Ni基合金²¹、Cu-Sn基合金¹⁸などに関するいくつかの研究を挙げることができるが、Thompsonの結果と根本的に異なるところは見当らない。

基本的な銅合金の成分と応力腐食割れ感受性に関するこのような特性の由来を説明しようとする試みは当然のことながら今まで種々の観点から行なわれてきたが、現時点では多くの銅合金の応力腐食割れ感受性を説明することには必ずしも成功していない。Swann²²は粒内割れを生ずるための合金側の最も重要な要因をその格子欠陥の状態に求め、それを支配する積層欠陥エネルギーの大きさと合金成分の関係から応力腐食割れ感受性について説明を与えた。すなわち、Cu-Zn、Cu-Al両2元合金を例にとれば、積層欠陥エネルギー^{23,24}は第3図のようであり、ともに積層欠陥エネルギーが合金元素含有量の増大に伴って低下する。それについて、転位配列がtangleな状態からよりplanarな状態へ移行し、転位の固着作用が増すことにより応力集中が容易となったり、また溶質原子の偏析などの効果によって活性点が生じ割れやすくなるとするものである。この研究は合金成分と貫粒型の応力腐食割れ感受性の関係について説明を与えたものとして高く評価されている。



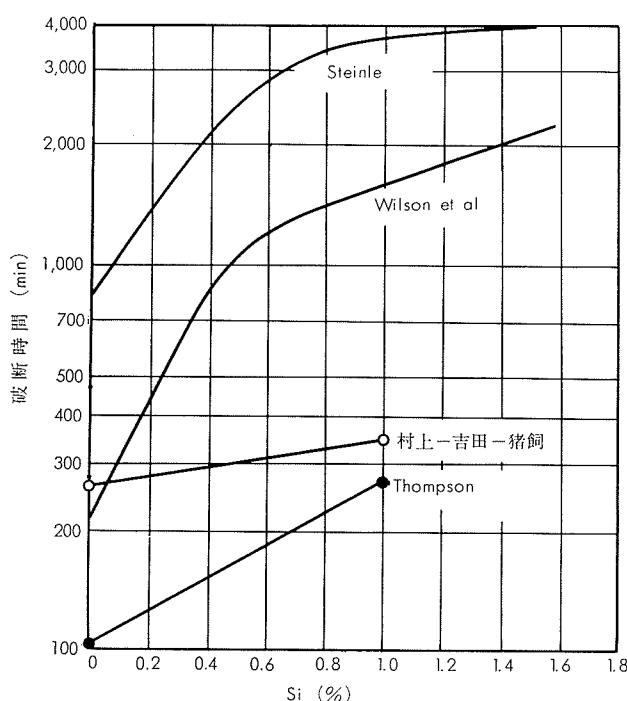
第3図 Cu-Zn, Cu-Al合金の成分、積層欠陥エネルギー(γ)転位配列および応力腐食割れ様式の関係 (Swann²²)

他方において、応力腐食割れが腐食媒に対する合金の腐食挙動によっても決定的な影響を受けることは当然のことであり、この観点から合金成分に伴う耐食特性の変化と応力腐食割れの関係が注目され、検討が加えられているが必ずしも満足な結果を得るには至っていない。たとえばGraf²⁵は各種腐食媒中におけるCu-Al2元合金などの腐食挙動と応力腐食割れ感受性の関係を求め、合金成分と応力腐食割れ感受性の関係を一般化し、化学的に貴な元素を合金元素として含む合金において応力腐食割れが生ずるとした。そして、アンモニア雰囲気における黄銅の応力腐食割れはCuがアンモニアと反応して錯イオンを形成して容易に溶解することから、あえて、この規則から外れるものではないと主張している。大谷ら²⁶はCu-Al合金の応力腐食割れ感受性がAl量5wt%までAl量増大につれて増し、以後Al量の増大とともに減少することについて、その作用機構の一つとして、Cu-Zn合金の場合と異なり、Cu-Al合金においてはアノードにおける反応生成物質の拡散が反応を律速していることから合金のAl含有量と応力腐食割れ感受性の関係を説明している。

2・2 添加元素または第3元素の作用

Cu-Zn合金のアンモニア雰囲気における応力腐食割れ感受性におよぼす添加元素または第3元素の影響に関する研究はまず不純物の作用の検討から始められた。Bassett²⁷、Crampton²⁸、Jevons²⁹らは不純物として一般の黄銅に混入しているPb、Sn、Feなどの元素が応力腐食割れ感受性におよぼしている作用について検討し、これらの元素がいずれもほとんど影響しないことを示した。Wil-

son³⁰ らは α 黄銅 (Cu-30% Zn 合金) の応力腐食割れ感受性におよぼす36種の添加元素の作用について検討を加え、まず応力腐食割れ感受性を多少であっても軽減させうる可能性をもつ元素として、As, Ba, Ca, Ce, Mg, P, Si および Na の8種の元素を選んだ。さらに詳細に検討し、とくに Si の添加が応力腐食割れ感受性の低下に有効であることを確認した。Si の効果に関する本研究結果はその後、Steinle³¹, Thompson³², 村上³³らによって確認された。しかし、これらのデータを一括して図示すれば第4図のようであって、Si の効果は確実に認められるが、その効果を一定量の Si の添加が破断時間を延長させた割合でみれば必ずしも一致していない。このことは Si を含む合金の応力腐食割れ感受性の相対的な評価が試験の条件によつてもかなり変動する性質のものであることを示すものである。この点について Romanov³⁴ はアンモニア雰囲気において成立した応力腐食割れ感受性と添加元素の効果の関係が他の雰囲気において成立しない場合があることを強調している。



第4図 α 黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす Si 添加の影響 (Wilson et al³⁰, Steinle³¹, Thompson³², 村上・吉田・猪飼³³)

佐藤^{14,15}らは Cu-Zn-Al 3元 α 単相成分域の合金の応力腐食割れ感受性について検討し (第5図(a)), この合金系の応力腐食割れ感受性は Al 含有量の異なる合金について亜鉛当量 (Al の当量: 6) の考え方を導入して求めた見掛け亜鉛量²⁵によって、第5図(b)に示すようによく関係づけられることを示した。Zn および Al はともに合金の積層欠陥エネルギーを低下させる元素であることは第3図に示したようであり、このことから Cu-Zn-Al 合金における上述の現象は積層欠陥エネルギーと応力腐食割れの関

係を明示するものではないかと思う。

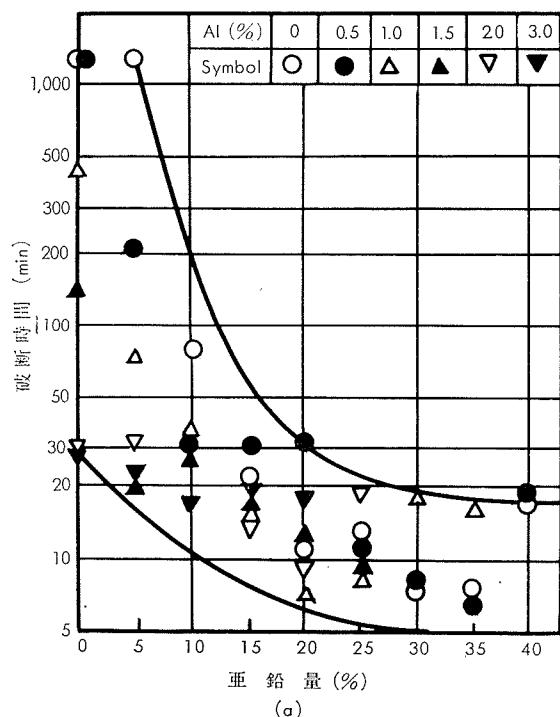
第6図は本3元系合金の応力腐食割れ感受性におよぼす添加元素の作用を検討した結果である。横軸は結晶粒度の影響を単純化するために平均粒度の逆数の平方根をとっている (後述)。本3元系合金においても α 相の Cu-Zn 2元合金におけると同様に Si の添加が応力腐食割れ感受性を低下させるものであることが明らかになっている^{14,15}。 $\alpha+\beta$ 黄銅および β 黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす添加元素の効果に関しては、船舶の推進器の折損事故に関連して、鋳造材について研究した樋山³⁶らの研究がある。これによると、Sn の添加が応力腐食割れ感受性を低下させることとともに微量の β 相が析出している状態が最も割れやすいとされている。日本銅センター³⁷では黄銅棒の応力腐食割れに関する問題の解明のため委員会を組織し、 $\alpha+\beta$ および β 黄銅の鍛練材のアンモニア雰囲気における応力腐食割れ現象におよぼす添加元素の効果について検討を加えた。そして、結論として Si および Mn の添加が応力腐食割れ感受性をかなりよく低減させうることを明らかにした (第7図)。これにつき、村上³⁸らは α および β 両相における添加元素の分配を X 線マイクロアナライザーで調査した結果および両相の強度に関する検討結果ならびに割れの特徴などから、Si が β 相に多く分配され、 β 相の強度増大を生ぜしめることが結果に寄与しているのではないかと考えている。高力黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす添加元素の作用に関しては他に Ti および Zr³⁹, Ni および Co⁴⁰などの添加による割れ発生防止効果が塩水中で確かめられている。

α アルミニウム青銅の水蒸気中における応力腐食割れ現象における添加元素の作用については 3・4 で述べる。

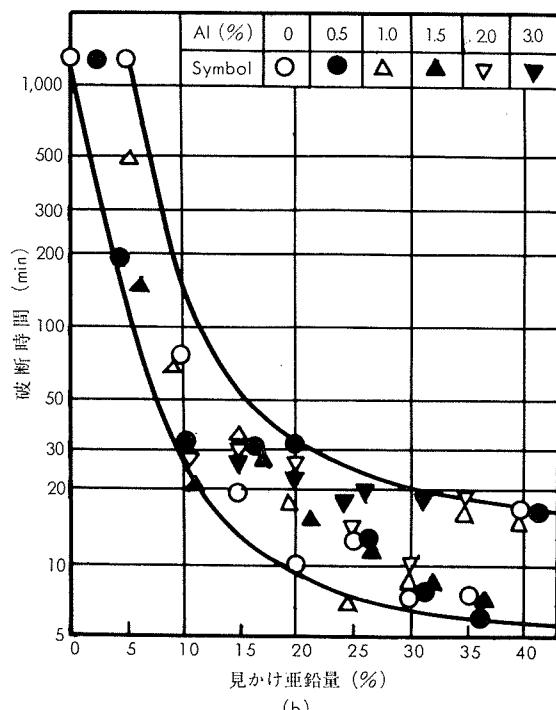
2・3 烧鉈と加工の影響

黄銅の応力腐食割れ感受性は焼鉈によってかなり顕著な変化を示すことが知られている。Edmund¹², 佐藤⁴¹は α 黄銅の圧延材を、村上²³らは同抽伸材をそれぞれ 200~800°C の間の温度で焼鉈し、焼鉈に伴う応力腐食割れ感受性の変化を調べた。結果は第8図に示すように焼鉈温度 300°C または 350°C で最も応力腐食割れに対する抵抗が大きくなっている。そして 400°C またはそれ以上の温度での焼鉈は再結晶の完了とそれにつれて生ずる結晶粒の成長、粗大化によって破断時間の短縮を招いている。佐藤はこの傾向が竹内による疲労試験⁴²においても同様にみられていくことから、割れの伝播過程と関係しているものと推察した。村上らは割れの進行によって生ずる電気抵抗値の変化量の測定結果に基き、再結晶温度以下の焼鉈によって割れ伝播過程が複雑化し、このことがピークを出現させているものと推察している。ただし、Aebi⁴³はプレス加工材より切出した輪状の試験片を用いて実験した結果、300°C × 4h 焼鉈材の方が加工材よりも破断時間が短かかったと報告しており、上記3例とは食違っている。

結晶粒の大きさと応力腐食割れ感受性の関係は α 黄銅¹²

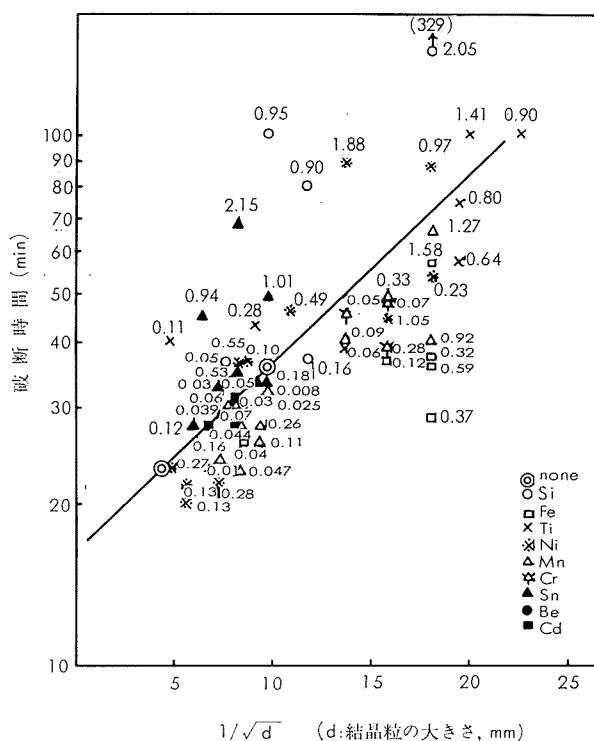


(a)



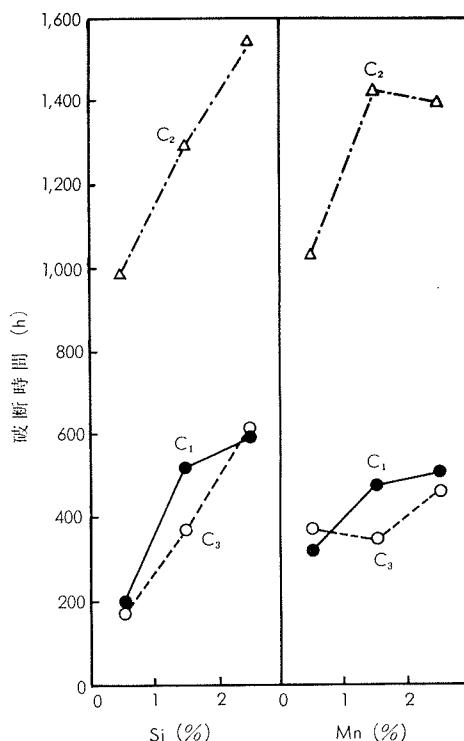
(b)

第5図 Cu-Zn-Al 三元合金のアンモニア雰気中における亜鉛含有量 (a図) よび見かけ亜鉛量 (b図) と応力腐食割れ感受性の関係 (佐藤・野世渕³⁵)



第6図 アルミニウム黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす添加元素の影響

と $\alpha+\beta$ 黄銅⁴⁴⁾について求められており、結晶粒の増大は同一負荷応力下において割れ発生を容易にすることがわかつていて。Robertson⁴⁵⁾ らは応力腐食割れと転位の堆積による応力集中による破壊の関係を重視した。そして、



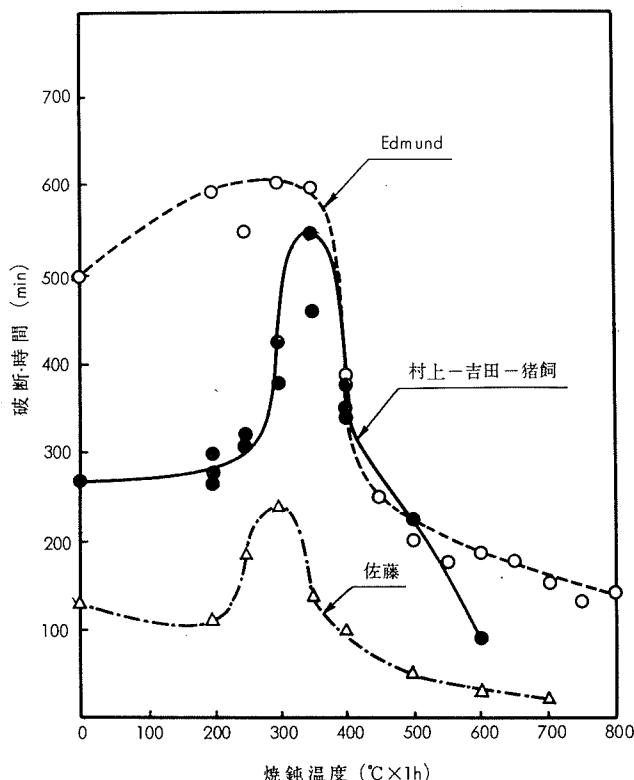
第7図 $\alpha+\beta$ 黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす Si および Mn の効果 (日本銅センター³⁷) (C_1 , C_2 , C_3 は実験者を示す)

結晶粒度と破壊強度に関する Stroh-Petch の関係式に基づき、応力腐食割れによる破断時間(t)と結晶粒の大きさ(L)の関係を検討した。第9図は Edmund¹²⁾ のデータを用いて t と $(L)^{-1/2}$ が直線関係にあることを示したものである。

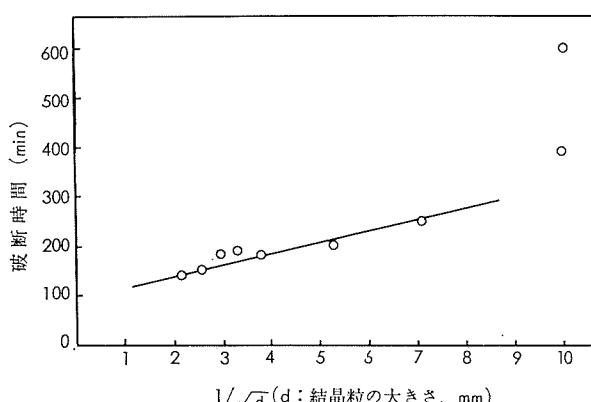
冷間加工が応力腐食割れ感受性に与える影響がその加工内容によって差を生ずることは容易に想像されるところであり、単純に表現できることとは思われないが、加工による硬化を無視して同一負荷応力を与えた場合には一般に破断時間は長くなる¹²⁾。しかし、軽度の加工は不均一な残留応力を分布させるために加工前よりかえって割れを生じやすくする危険があることも指摘されている¹⁶⁾。

2・4 粒界割れと粒内割れ

銅合金の応力腐食割れの通路は粒界である場合、粒内である場合または粒界と粒内が混じっている場合がある。割れの通路は合金の成分によって影響を受けるばかりでなく、わずかな腐食環境の変化も大きく影響する。さらには塑性



第8図 α 黄銅の応力腐食割れ性におよぼす焼鈍の影響
(Edmund¹²⁾, 村上・吉田・猪飼³³⁾, 佐藤⁴¹⁾)



第9図 α 黄銅の結晶粒の大きさと応力腐食破断時間の関係
(Edmund¹²⁾, Robertson et al.⁴⁵⁾)

変形量も影響を与えることが知られている。

Nutting⁴⁷⁾は応力腐食割れにおける起点としての腐食は堆積した転位が表面に現れた点で起こり、その孔食から粒内割れが生じうることを示した。そして、粒内割れが生ずるためには積層欠陥エネルギーを低下させる元素を含有していることが必要な条件であることを提案した。このことは、Cu-P合金やCu-As合金などのように合金元素の添加が微量であって積層欠陥エネルギーが純銅にほぼ等しいとみられる合金の応力腐食割れがすべて粒界割れである¹⁶⁾のに対して、Cu-Zn合金¹³⁾やCu-Al合金¹⁹⁾のように多量の合金元素の添加によって大巾に積層欠陥エネルギーが低下している合金系においては粒内割れが観察されることよく一致する。

Mattson⁴⁸⁾は銅アンモニア雰囲気におけるCu-37.2%Zn合金の応力腐食割れについて研究し、割れの通路がpH値によって粒内割れ(pH: 3.9~5.7および7.8~11.2)になったり粒界割れ(pH: 6.3~7.7)になることを示し、さらに粒界割れが変色層(tarnish layer)を生成する条件下で生ずることを示した。この結果は他の研究者^{49~51)}によても確認されている。

応力腐食割れの通路が塑性変形を加えることによって粒界割れから粒内割れに変化することは Robertson⁴⁵⁾によって指摘されており、Cu-Zn合金における粒界割れから粒内割れへの移行は塑性変形量の増大につれて、Zn含有量がより少ない合金側に移行することが明らかにされている。この現象は塑性変形に伴う粒内における転位の堆積により説明されている。

2・5 応 力

黄銅のアンモニア雰囲気における応力腐食割れについて、引張応力値と割れによる破断時間の関係を検討したデータはきわめて多い。しかし、破断時間は応力値のみによって決まるものではなく試験片の状態や種々の試験条件によって容易に変動するので、個々のデータの違いを論ずることはあまり意味がない。

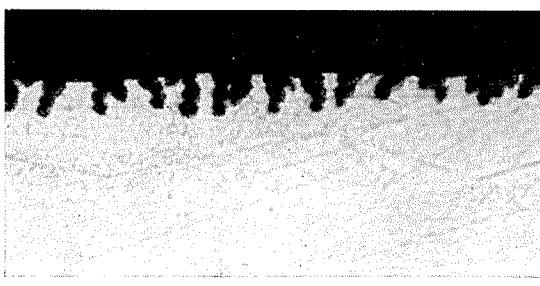
黄銅の応力腐食割れ現象における引張応力の作用機構についての議論は本現象の本質に関する議論として数多く行なわれてきているが、すべり帯の発生を重視することで多くの見解は一致している。村上^{52,53)}らは α 黄銅の単結晶または粗大結晶を用いて応力腐食試験を行ない、割れが生ずるには写真1のようにすべり帯の発生が必要であることを明示し、その応力集中作用を重視した。Forty⁵⁴⁾は α 黄銅の応力腐食割れの観察において、変色層の形成と下部金属の変形によって生ずる変色層の亀裂の繰返しが応力腐食割れの進行過程であることを示した。写真2は α 黄銅について銅アンモニア溶液中への浸漬と変形を繰返したときにみられた断面の割れを示すものである。高野⁵⁵⁾らも変形の生じたところが応力腐食割れの活性点であることを認めるとともに、その位置が表面皮膜の性質によって影響を受けることを示した。

3. 化学的因素

銅合金に応力腐食割れを生ぜしめる腐食媒としてアンモニアが最もよく知られている。アンモニア以外の腐食媒の作用は十分には検討されていない、あいまいな点が多く残されているように思われる。銅合金の応力腐食割れと密接な関係にあるとみられるいくつかの腐食媒について概観してみよう。



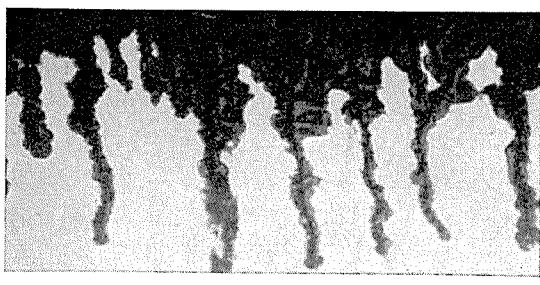
写真1 α 黄銅の単結晶の応力腐食割れ (村上・猪飼⁵²⁾)



繰返し数 : 10



繰返し数 : 20



繰返し数 : 50

写真2 銅アンモニア溶液中への浸漬と応力付加の繰返しにより生じた割れの状況, 70-30 黄銅, 浸漬時間 : 2h, 応力付加量 : 320kg/cm²(Forty et al⁵⁴⁾)

3.1 アンモニア

銅合金の応力腐食媒としてのアンモニアの作用は種々の観点から論じられてきている。まず最初に注意されねばならないことは応力腐食媒としての作用がアンモニア単独で起りうるものではなく、水と酸素(空気)またはそれに代る酸化剤の存在下においてはじめて生ずることである^{44,56,57)}。この点を強調して Thompson⁵⁸⁾ は銅合金の応力腐食割れが生ずるための確率(P_c)と各因子が条件を満たす確率 P との関係を概念的に次式で示している。

$$P_c = P_{NH_3} \cdot P_{Air} \cdot P_{Stress} \cdot P_{Alloy}$$

また、銅アンモニアイオン $Cu(NH_3)_4^{2+}$ の存在を必要条件としているものもあるが^{59,60)}、このイオンは銅とアンモニアと酸素が存在したときに容易に生ずるものであるから、実質上の差はないものと思われる。

Mattsson^{48,61)} は pH の異なる硫酸銅アンモニア溶液中において応力腐食破断試験を実施し、第10図に示すように破断時間は溶液の pH によって著しく影響されることを示した。さらに、pH は割れの通路にも影響を与えることを写真3のように示した。そして、この結果を pH-電位図および試験片の表面状況と対比し、最も割れが生じやすい pH 域が 7.1~7.3 であること、酸化皮膜が形成されやすいこと、陽極における溶解反応の局部(皮膜の欠陥)への集中度が大であること、ならびに、陽極反応生成物が沈着しないために反応速度が停滞しないこと、などによっていると考えた。この研究はアンモニアによる銅合金の応力腐食現象の化学的側面をかなりよく解明し、同時に表面皮膜の重要性を示したものとして高く評価されている。そして、これを起点として、表面皮膜または変色層に着目した研究が多く行なわれるようになってきた。

応力腐食媒としてのアンモニアの作用につき、濃度との関係^{62,63)} や電気化学的な性質について検討^{64~66)} が加えられているが、作用機構についてはそれでもなお十分にわかっていないものとみられる。

3.2 海水

α 黄銅をはじめ α 相よりなる銅合金は海水中で使用されることがきわめて多いにもかかわらず、割れを生じた例は、特異な条件が加わった場合を除きほとんど報告されていない。よって、常温近傍の清浄な海水中において α 相銅合金

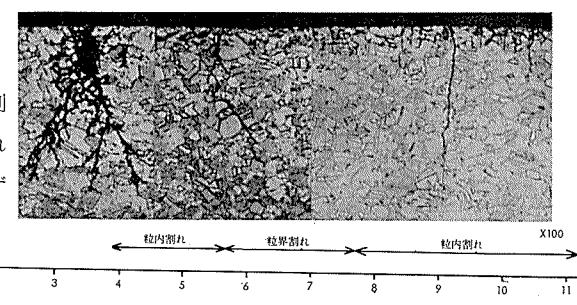
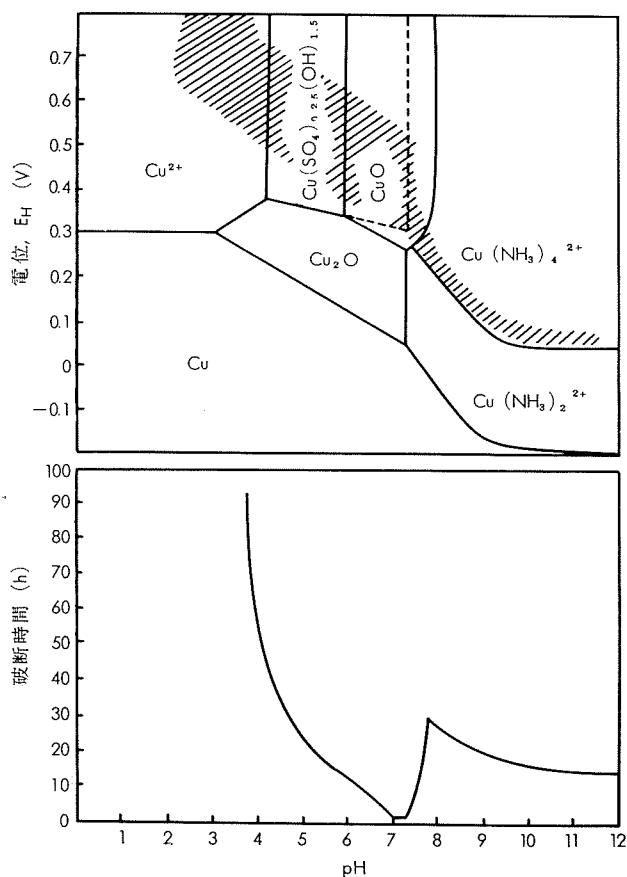


写真3 硫酸銅アンモニア溶液の pH と α 黄銅の応力腐食割れの通路 (Mattsson⁶¹⁾)



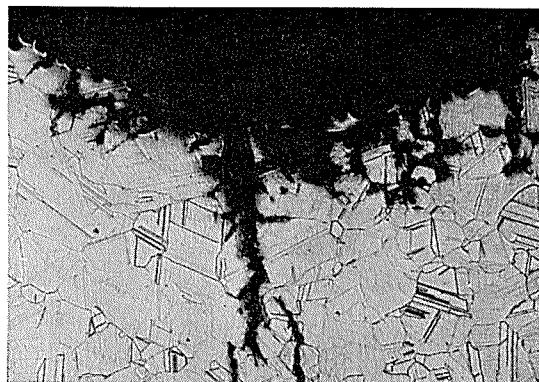
第10図 硫酸銅アンモニア溶液における pH- 電位図と黄銅の応力腐食割れ感受性 (Mattsson⁶¹⁾)

は応力腐食割れを生じないものとみなしてよいように考えられる。 α 相銅合金が海水と接する環境で割れを生じた例⁶⁷⁾としては海水が汚染していて硫化物を含む場合および海水温度が沸騰温度に近いほど高温度である場合などがあげられる。両者の例を写真4に示す。これらの例において、引張応力が作用していないところにおいても粒界腐食がみられることが共通している。

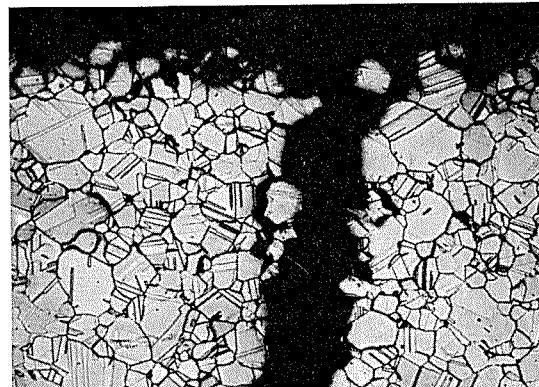
β 黄銅の応力腐食割れの事例の中には、 α 黄銅の場合とは異なり、清浄な海水を腐食媒とする環境で生じたものが少なくない^{68,69)}。とくにAlを含む高力黄銅の船舶部品などに応力腐食割れの事例が多い。Bailey⁷⁰⁾によればこの割れは粒界割れが主体であり、少量でも α 相を含む合金には生じ難く、逆に γ 相を含む合金にはきわめて生じやすいという。割れ発生機構は β 黄銅における粒界への高度の応力集中とハロゲンイオンの吸着による界面エネルギーの低下によるところが大きいといわれている⁹⁾。

3・3 淡水

かつて、常温近傍の淡水は銅合金の応力腐食媒とみなされていなかった。しかし、特定の淡水を冷却水に使用している熱交換器のアルミニウム黄銅管に割れを生ずるもののが少くないことがわかり、検討が加えられた。この現象は、初期には腐食疲労現象によるものと推察されていた。しかし下平ら^{71,72)}はわが国の特定の河川の水を冷却水に使用し



(a) 腐食媒: 汚染海水



(b) 腐食媒: 高温海水

写真4 海水によるアルミニウム黄銅の応力腐食割れ

ている油冷却器のアルミニウム黄銅管が割れによる事故を起した例を検討し、割れがイオウを含む冷却水による応力腐食割れであることを実験により明示した。以後、淡水による応力腐食割れ現象に関して事例⁷³⁾や実験結果⁷⁴⁾が提示され、微量のアンモニア分によるものであるとする報告もあるが疑問点がないわけではない。この種の割れの形態上の特徴は写真5⁷⁵⁾に示すように、割れが孔食を起点にしていること、孔食部に粒界腐食がみられることなどである。また、割れがアルミニウム黄銅管を淡水中でも用いていることが多いわが国において多く生じているのに、アドミラルティ黄銅管を用いることが多い欧米諸国において一例⁷⁶⁾しか報告されていないようであることから、アルミニウム黄銅における孔食とその底部の粒界腐食による応力集中が割れの発生に重要な役割を果しているもののように考えられてくる。したがって、淡水による応力腐食割れは、変色層の形成が関与しているアンモニア雰囲気の割れとは別種の割れであって、孔食が関与している割れであるとみなすべきであるように思われる。したがって、淡水の応力腐食割れの腐食媒としての水質上の特徴や合金の割れ感受性についても、孔食発生との関連において改めて追求される必要があるもののように考えられる。また、この種の応力腐食割れは孔食の発生を抑える無機系のインヒビターを少量(約40 ppm)淡水中に添加するだけで完全に阻止しうるものであることが最近わかった⁷⁵⁾。

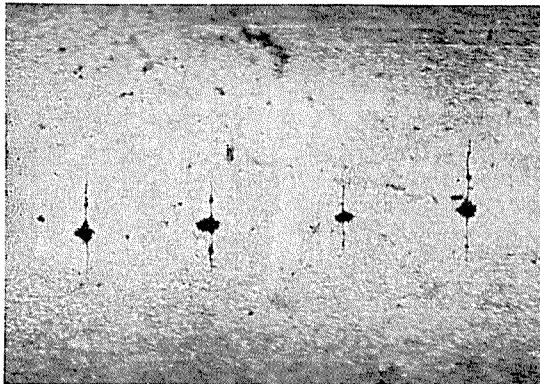


写真5 アルミニウム黄銅管の淡水による応力腐食割れ
(佐藤・野世渕⁷⁵⁾)

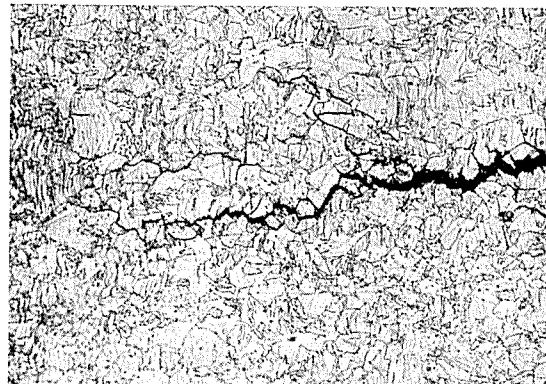


写真6 高温高圧水中における Cu-10%Ni-1%Fe 合金の
応力腐食割れ (佐藤⁷⁹⁾)

3・4 水蒸気

高温度の水蒸気や高圧水が銅合金にとってかなり強い応力腐食媒として作用することはしばしば経験されているところであり、工業的には重要な問題である。しかし、この現象に関する研究はきわめて少ない。

Klement⁷⁷⁾ らは α アルミニウム青銅が水蒸気中において容易に粒界応力腐食割れを呈する現象を紹介した。そして、添加元素の作用として、主合金元素 Al に代って粒界に偏析しうるだけ原子半径が銅より大で、そのうえ水蒸気に対して Al より安定な元素、すなわち Sn, Ag, が応力腐食割れの防止に有効であるとした。なお、この現象に対する添加元素の作用として、それ以前に Davis⁷⁸⁾ は Cd の添加が割れ防止に有効であるとしている。水蒸気中における銅合金の応力腐食割れの例は製塩装置の加熱管およびボイラの給水加熱器などのアルミニウム黄銅管⁷⁹⁾、Cu-10% Ni-1% Fe 合金管⁸⁰⁾ (写真6)、ならびに Cu-30% Ni-0.5% Fe 合金管⁸⁰⁾ にみることができる。これらの例はすべて典型的な粒界割れであることが共通している。蒸気中における各種銅合金の腐食の研究結果によれば、これら蒸気中における応力腐食割れ事例がみられている合金系はすべて応力を負荷しない状態において粒界選択性的腐食を受けることが知られている^{80)~82)}。このことから水蒸気中における応力腐食割れは粒界腐食が引張応力の作用を受けて著しく加速されたものともみなしうる。そして、最も特徴的なことは、アンモニア雰囲気における応力腐食割れ感受性において鈍いグループに入れられていた Cu-Ni 系合金が、水蒸気中においてわずかながら粒界選択性的腐食を受ける傾向を有するために、粒界応力腐食割れを生じていることである。

3・5 大気

黄銅の応力腐食割れが大気中で生ずることは多くの実例が示している。たとえば田辺⁸³⁾ は昭和初期に 10~30 kg/mm² の残留応力を付加した Cu-0~40% Zn 合金管を大阪市内に放置したところ、Zn 量 30% 以上の合金は 1 ヶ月で割れを生じたと報告している。ソビエトでは大気中の応力腐食割れに関する詳細な研究が行なわれた。その結果を

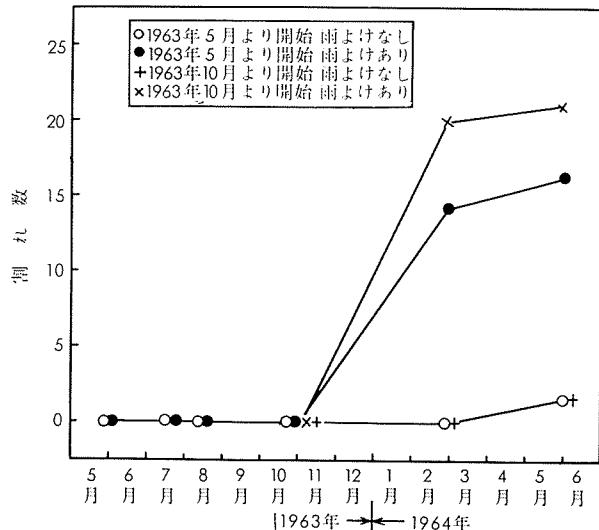
Klark⁸⁴⁾ はつぎのように結論づけている。(1) 黄銅は大気中に SO₂ を多く (0.05~0.25 mg/m³) 含む工業地帯で最も割れやすく、SO₂ を少量 (0.001~0.015 mg/m³) 含む農村地帯ではやや割れ難く、SO₂ を含まない海上では最も割れ難い。(2) Cu-32% Zn 合金と Cu-38% Zn 合金では後者の方が一般に割れやすいが、その相対的な関係は暴露条件、すなわち季節や屋内屋外の差、などによって大巾に変動する。(3) このことは合金の表面皮膜の性質の差によるものであろう。

Mattsson⁸⁵⁾ らによれば、このうち、(1)の結論はスカンジナビア諸国における協同研究においても確認されており、さらに、季節的には冬期に割れが生じやすいという。そしてこのことは金属面における水分の存在および暖房時に生じた廃棄ガス中の SO₂ によるものであろうと推察している。その一例を第11図に示す。割れが雨除けのある場所に放置した試料にのみ生じていることは雨水がかからないため、表面の付着物が洗い落されなかつたためであろうと説明されている。Cotton は割れが大気中の SO₂ 濃度 0.05~0.5 vol% のときにのみ生ずることを明らかにしているといわれているが¹⁰⁾ 詳細は未公表である。

3・6 その他

これまで述べてきた腐食媒の他にも銅合金に応力腐食割れを生ぜしめる腐食媒が多数存在することが不十分ではあるが知られている。

そのうち、窒素化合物による割れがまず知られている。すなわち、アミン化合物は応力腐食媒となりうるものであり⁸⁶⁾、その作用は第1級アミンから第2級、第3級アミンと漸次弱くなる。ボイラの給水処理剤に用いられるモルフオリンは割れを生ぜしめないが、シクロヘキシリルアミンは割れを生ぜしめるといわれている¹⁰⁾。硝酸によっても α 黄銅の応力腐食割れが生ずることは Fraser⁸⁷⁾ によって示されているが、応力腐食媒として作用したもののは硝酸そのものではなく、硝酸が還元されて生じたアンモニアであるとみられている。Uhlig⁸⁸⁾ らは放電式集塵装置を備えた空調装置における黄銅部品の応力腐食割れによる破損事故について調査した。そして、その原因が空気中の窒素ガスと酸



第11図 大気露出応力腐食試験結果, 62.4%Cu-RZn 合金,
深絞り後250°C×2h, (Mattsson et al.⁸⁵)

素ガスが放電時の作用を受けて酸化窒素となり、これが黄銅の亜鉛によって還元されてアンモニアとなり割れを生ぜしめたものであることを実験によって立証した。NaOH溶液中における応力腐食割れについては、Althof⁵⁹によれば、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ Nにおいて β 黄銅が、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Nにおいて $\alpha + \beta$ 黄銅が割れを生ずるが、 α 単相の黄銅は割れを生じないとされている。

Bobylev⁸⁹は広範な銅合金について種々の腐食媒中で応力腐食試験を実施し、硝酸銅溶液中およびSO₂を含む湿った大気中で、Cu-20% Mn合金、Cu-32% Zn合金が割れを生じたこと、さらに、酸化剤を含むNaOH溶液において α 単相の銅合金(Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Si)が割れを生じたことを報告している。そして、応力腐食割れは合金元素が腐食されやすいときに生じやすいことを強調している。このうち、積層欠陥エネルギーが純銅よりも大きいCu-20%Mn⁹⁰においても応力腐食割れが生じていることがとくに注目される。

なお、溶融金属、たとえば水銀や軟ロウによる黄銅の割れや焼鈍時の脆化現象(fire crack)などもしばしば応力腐食割れの問題として一括されていることがあるがこれらの現象は物理冶金学的な観点から解明が進んでおり、応力腐食割れとは異質の現象であるので本稿ではとりあげない。

4. むすび

銅合金の応力腐食割れ現象は以上に述べたように多くの合金系について、種々の雰囲気下で生ずるものである。その形態をみても皮膜を生じて割れに至るもの—皮膜型、孔食部を通って割れに至るもの—孔食型、および粒界腐食の発達により割れに至るもの—粒界腐食型、などがみられる。現段階における銅合金の応力腐食割れへの理解は皮膜型とみられる黄銅のアンモニア雰囲気における応力腐食割れに限っては Swann による合金側の因子の検討や Mattsson による環境側因子の検討などにより、かなり進歩してきた。

しかし、他の組合せについての理解ははなはだ不十分であり、それが工業的見地からもきわめて重要な問題であることはよく理解されているが、全体像を把握するにはなお多くの研究が必要であろう。今後の発展に期待したい。

文 献

- W. C. R. Austen: Proc. Royal Inst. of Great Britain, **11** (1886), 411
- C. Diegel: Verhandl. Ver. Bef. Gewerfleiss, **85** (1906), 177
- E. S. Sperry: Brass World, **2** (1906), 39
- Brass World, **6** (1910), 269
- Sven Rask: *Recent Advance in Stress Corrosion*, ed. by Åke Bresle, Stockholm, (1961), p. 81
- Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **18** (1918), 147
- Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (ASTM-AIME 1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945)
- H. Moore, S. Beckensale and C. E. Mallinson: J. Inst. Metals, **25** (1921), 35
- A. R. Bailey: Met. Rev., **6** (1961), 101
- J. A. Whittaker: *A Survey on the Stress Corrosion of Copper Based Alloys*, International Copper Research Association, London, (1965)
- Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **41** (1941), 918
- G. Edmund: *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (ASTM-AIME 1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945), p. 67
- 相山、植田、迫田: 防蝕技術, **5** (1956), 81
- 佐藤、野世溪: 石油学会誌, **11** (1968), 857
- 佐藤、野世溪: 本誌, **10** (1969), 83
- D. H. Thompson and A. W. Tracy: Trans. AIME, **185** (1949), 100
- 園部、広田、西島、神林: 伸銅技術研究会誌, **2** (1963), 77
- O. Lissner: Sheet Met. Ind., **30** (1953), 45
- J. F. Klement, R. E. Marsch and P. A. Tully: Corrosion, **15** (1959), 295 t
- J. Kopchik: Wire & Wire Prod., **37** (1962), 475
- E. N. Pugh, J. V. Graig and W. G. Montague: Trans. ASM, **61** (1968), 468
- P. R. Swann: Corrosion, **19** (1963), 102
- A. Howie and P. R. Swann: Phil. Mag., **6** (1961), 1215
- P. R. Swann and J. Nutting: J. Inst. Metals, **50** (1961), 113
- L. Graf: *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, Electrochemical Society, Wiley & Sons, New York, (1956), p. 48
- 大谷、松本、俵: 金属学会誌, **33** (1969), 425
- W. H. Bassett: Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **18** (1918), (II), 153.
- D. K. Crampton: Trans. AIME, **83** (1930), 233
- J. D. Jevons: Metal Ind., **50** (1937), 431
- T. C. Wilson, G. Edmund, E. A. Anderson and W. M.

- Pierce: *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (ASTM-AIME 1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945), p. 173
- 31) H. Steinle : Metall., 9 (1955), 492
- 32) D. H. Thompson : Mater. Res. and Std., 1 (1961), 108.
- 33) 村上, 吉田, 猪飼: 金属学会誌, 29 (1965), 1215
- 34) V. V. Romanov : *Stress Corrosion Cracking of Metals*, Translated by Nissenbaum, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, (1961), 79
- 35) 日本金属学会編, 金属便覧, 丸善(1952), 681
- 36) 桐山, 植田, 樺山: 防蝕技術, 4 (1955), 224
- 37) 銅と技術, 3 (1964), 125; 4 (1965), 91
- 38) 村上, 猪飼: 伸銅技術研究会誌, 7 (1968), 109
- 39) M. E. Whitaker : Metallurgia, 39 (1948), 21, 66
- 40) D. K. Fox : Mod. Castings, 42 (1962), 51
- 41) 佐藤: 本誌, 3 (1960), 217
- 42) 竹内: 金属学会誌, 20 (1956), 666
- 43) F. Aebi : Z. Metallk., 46 (1955), 547
- 44) A. Morris : Trans. AIME, 89 (1930), 256
- 45) W. D. Robertson and A. S. Tetelman : *Strengthening Mechanisms in Solid*, ASM, Ohio, (1962), p. 217
- 46) F. W. Nothing : Metall., 10 (1959), 1033
- 47) J. Nutting and D. Tromans : Corrosion, 21 (1965), 143
- 48) E. Mattsson : Electrochim. Acta, 3 (1961), 279
- 49) T. P. Höar and C. J. L. Booker : Corr. Sci., 5 (1965), 821
- 50) E. N. Pugh and A. R. C. Westwood : Phil. Mag., 13 (1966), 167
- 51) W. Lynes : Corrosion, 21 (1965), 125
- 52) 村上, 猪飼: 伸銅技術研究会誌, 6 (1966), 102
- 53) Y. Murakami and Y. Igai : Trans. JIM, 8 (1967), 246
- 54) A. J. Forty and P. Humble : Phil. Mag., 8. (1963), 247
- 55) M. Takano and S. Shimodaira : Corr. Sci., 8 (1968) 55
- 56) R. G. Johnston : Sheet Met. Ind., 14 (1940), 1197
- 57) C. L. Bulow : *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (ASTM-AIME 1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945), p. 19
- 58) D. H. Thompson : Corrosion, 15 (1959), 433 t
- 59) F. C. Althof : Z. Metallk., 36 (1944), 177
- 60) S. Hellings, O. Lissner, S. Rask and B. Ström: Werk. u. Kor. 8 (1957), 569
- 61) E. Mattsson : *Recent Advance in Stress Corrosion*, ed. by Åke Bresle, Stockholm, (1961), p. 50
- 62) F. Aebi : Z. Metallk., 49 (1958), 63
- 63) V. V. Ramanov : *Stress Corrosion Cracking of Metals*, Translated by Nissenbaum, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, (1961), p. 92
- 64) R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix : *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals* (ASTM-AIME 1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945), p. 323
- 65) W. D. Robertson and R. Bakish : *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, ElectroChemical Society, Wiley and Sons, New York, (1956), p. 32
- 66) 田部: 金属学会誌, 30 (1966), 237
- 67) 佐藤: 本誌, 4 (1963), 50
- 68) J. T. Milton : J. Inst. Metals, 1 (1909), 61
- 69) A. R. French : J. Inst. Metals, 85 (1956~57), 293
- 70) A. R. Bailey : J. Inst. Metals, 87 (1958~59), 380
- 71) 下平, 佐藤: 本誌, 1 (1960), 79
- 72) 下平, 佐藤: 防蝕技術, 9 (1960), 297
- 73) 嘉瀬: 石油学会誌, 6 (1963), 937
- 74) 平松, 野中: 石油学会誌, 8 (1965), 451
- 75) 佐藤, 野世溪: 本誌, 10 (1969), 175
- 76) C. Margerand and J. Tourret : Rev. Met., 60 (1963), 669
- 77) J. F. Klement, R. E. Maersh and P. A. Tully : Corrosion, 16 (1960), 519t
- 78) C. H. Davis : U. S. Patent 2,034,561
- 79) 佐藤: 本誌, 1 (1960), 22
- 80) 佐藤: 本誌, 5 (1964), 290
- 81) T. Otsu, S. Sato : Trans. JIM, 2 (1961), 153
- 82) 佐藤: 金属学会誌, 27 (1963), 134
- 83) 田辺: 住友金属研究報告, 1 (1932), 69; 2 (1934), 311
- 84) G. B. Klark: *Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals under Stress*, ed. by I. A. Levin, Consultants Bureau, New York, (1962), p. 311
- 85) E. Mattsson, S. Lindgren, S. Rask, G. Wennström : Reprint, Scandinavian Corrosion Congress, Helsinki (1964)
- 86) H. Rosenthal and A. L. Jamieson : Metal Technology, 11 (1944), Feb., 1
- 87) J. P. Fraser : Material Protection, (1963), Jan., 97
- 88) H. Uhlig and J. Sansone : Material Protection, (1964), Feb., 21
- 89) A. V. Bobylev : *Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals under Stress*, ed. by I. A. Levin, Consultants Bureau, New York, (1962), p. 298
- 90) K. Nakajima and K. Numakura : Phil. Mag., 12 (1965), 361