

P

232

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 13 No. 4 October, 1972

3%食塩水溶液中における銅合金の保護皮膜について

田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

論文

3%食塩水溶液中における銅合金の保護皮膜について

田 部 善 一*

Protective Films on Copper Alloys in 3% Sodium Chloride Aqueous Solution

by Zen-ichi Tanabe

A widespread use of copper alloys in sea water may be attributed to their high corrosion resistance in sea water. Their corrosion resistance are described as a protective film which formed on their alloys in sea water. Therefore, protective film on copper alloys has been studied with a immersion test, polarization measurement, electron diffraction analysis, infrared multiple reflection spectroscopy and photoelectron spectroscopy (ESCA) in 3% sodium chloride solution.

The results obtained are as follows:

- (1) Atacamite is formed on surface of copper and copper-zinc alloys.
- (2) On copper-tin alloys, stannic oxide is formed on the surface of alloys, atacamite and cuprous oxide are precipitated on the stannic oxide layer.
- (3) On copper-aluminium alloys and copper-zinc-aluminium alloys, cuprous oxide or cuprous hydroxide are formed. A compound of additional elements are precipitated on the cuprous oxide or hydroxide layer. Protective films of these alloys are mainly cuprous oxide or hydroxide. Compounds of additional element affect the growth of cuprous oxide or hydroxide, because these compounds affect for increase of local pH on surface.

1. 緒 言

銅合金が海水に対して優れた耐食性を有するのは、合金表面に生成される保護皮膜によるとされているが、皮膜を形成する物質の種類およびその作用についてはいまだ明らかでない点が多い。

本研究ではこれらの点を明らかにするために、Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn-Al 合金の 3% 食塩水溶液中において生成される保護皮膜の種類とその作用を、浸漬腐食試験、分極曲線の測定、電子回折による測定、多重反射赤外線スペクトルの測定、光電子スペクトルの測定ならびに電位の測定などによって検討した。

2. 試料ならびに実験法

試料の化学成分を **Table 1** に示す。これらを空気雰囲気中で溶解し金型铸造後、熱間および冷間圧延によって 1 mm の厚さにし、これを 650°C で 1 時間加熱、水冷後、表面を #240 カーボランダムペーパーで研磨した。

環流装置は **Fig. 1** のような装置を用い、流速 1.4m/sec, 6 時間おこなった。分極曲線の測定は 10×10mm の露出面を有する矩形試料（露出面以外はビニール塗料で覆つ

た。）を、これの数倍の表面積を有する白金極と、3 cm の極間距離に保ち、静止の場合は 300ml ピーカ中に水溶液を 200ml 入れ、流動状態の場合には **Fig. 2** のような電解槽を用いて行なった。ポテンショスタットは日亜計器製

Table 1 Chemical composition of specimens.

	Cu	Al	Zn	Sn	Fe	Si
a-0	R	—	—	—	0.01	0.01
a-1	R	—	9.79	—	0.04	0.04
a-2	R	—	20.23	—	0.02	0.06
a-3	R	—	30.64	—	0.02	0.02
a-4	R	—	40.84	—	0.03	0.03
b-1	R	0.96	—	—	0.01	0.05
b-2	R	1.97	—	—	0.02	0.03
b-3	R	3.90	—	—	0.03	0.04
b-4	R	6.17	—	—	0.04	0.06
c-1	R	—	—	2.21	0.03	0.02
c-2	R	—	—	4.02	0.05	0.04
c-3	R	—	—	6.04	0.02	0.05
c-4	R	—	—	7.73	0.02	0.03
c-5	R	—	—	10.32	0.04	0.05
c-6	R	—	—	11.91	0.03	0.02
d-1	R	2.01	20.18	—	0.03	0.30

* 研究部

H P-E 型、電位送り速度 2 V/hr, Y-X レコーダーを用いた。

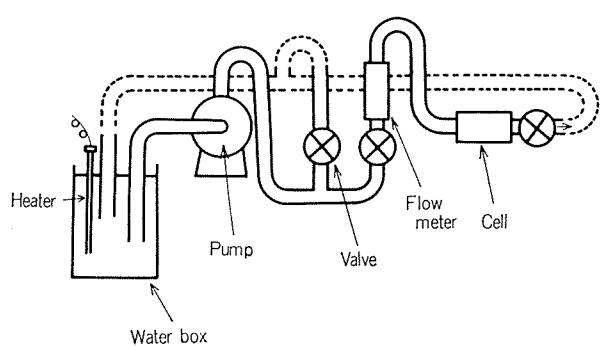


Fig. 1 Schematic diagram of experimental method.

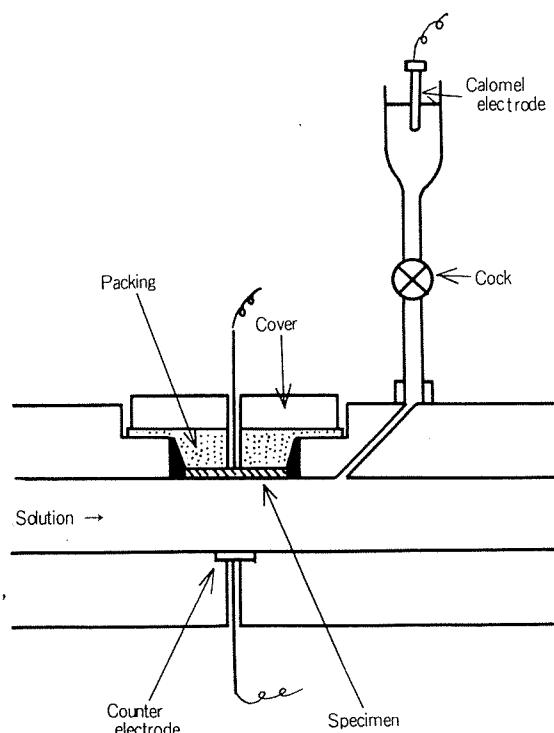


Fig. 2 Structure of cell.

電子回折、多重反射赤外線スペクトル、光電子スペクトルには、試験片を1週間、流速1.4m/secの水溶液中に浸漬した後用いた。水溶液は試薬1級食塩をイオン交換水に溶解して3%溶液を作り、pHは6.9~7.1である。使用した装置は日立製電子顕微鏡 HU-11型、日本分光製多重反射赤外線分光光電度計 I.R.G-PR-20、Varian 社製 IEE、VIEE-15などである。

3. 実験結果ならびに考察

浸漬後数時間以内の銅合金の分極曲線は Fig. 3 に示す様であって、水溶液の流速の影響をうけている。また同じ装置によっておこなった6時間の浸漬腐食試験結果より求めた腐食電流も流速の影響をうけている。いま分極曲線における陰極限界拡散電流密度と腐食電流密度の流速との関係

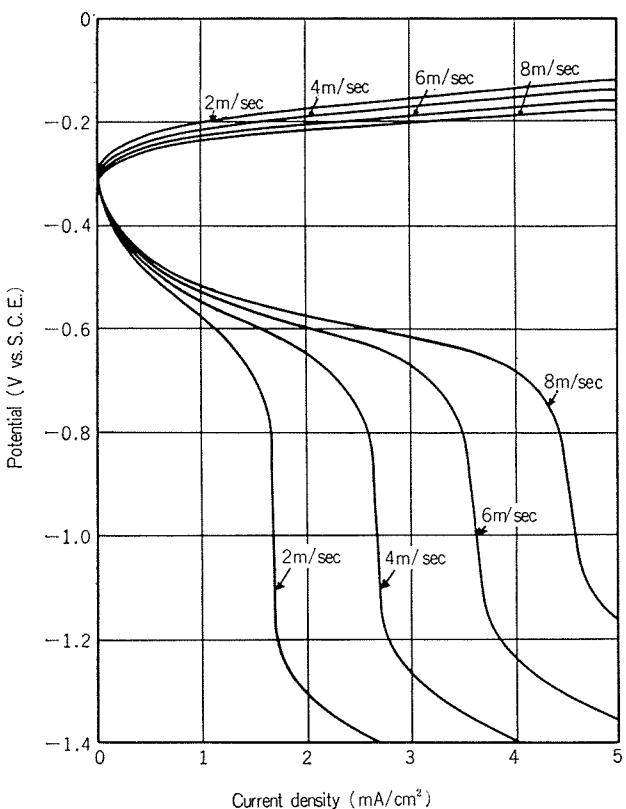


Fig. 3 Effect of solution rate for polarization curve of Cu-20%Zn-2%Al alloy in 3% NaCl solution.

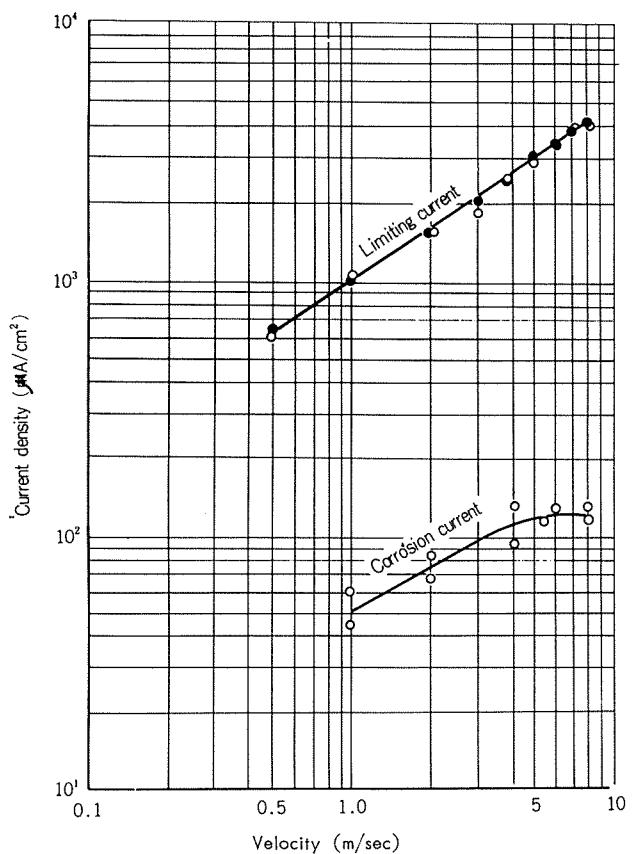


Fig. 4 Relations between cathodic limiting current, corrosion current and flow rate.

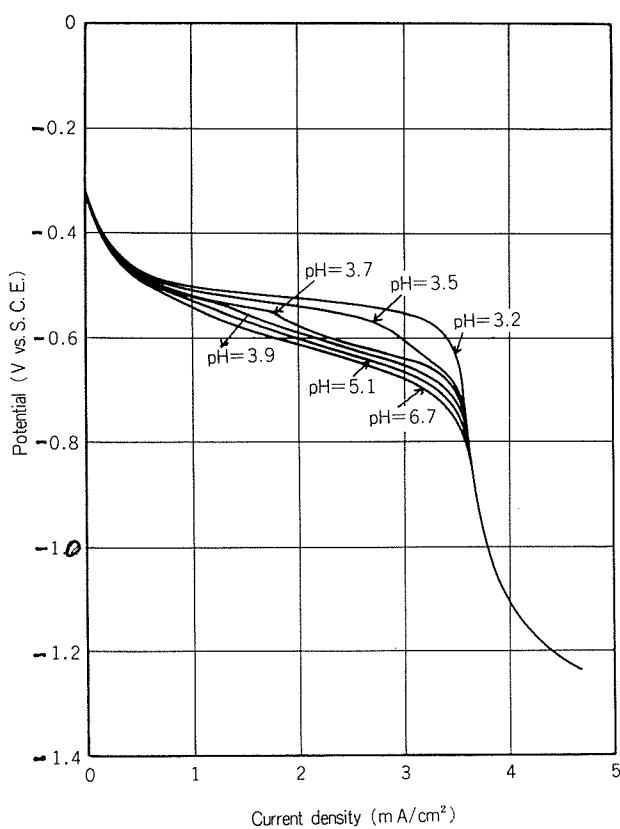


Fig. 5 Effect of pH for cathodic polarization curve of copper alloy in 3% NaCl solution. (5m/sec)

を図示すると Fig. 4 のごとくなり、両者の間に10倍以上の差が認められる。したがってこの腐食は、単純な溶存酸素の拡散律速ではない。また陰極反応として

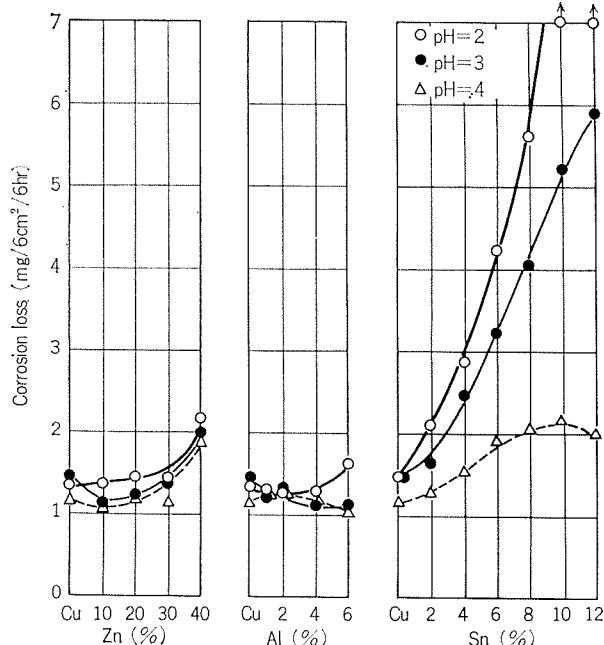
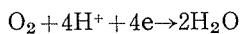


Fig. 6 Effect of additional elements for corrosion weight loss of copper alloys in 3%NaCl solution. (pH=2~4, 1.4m/sec)

を考えた場合、溶存酸素はこの場合 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であり、 H^+ は 10^{-7} mol/l である。したがって H^+ の拡散速度が O_2 の拡散速度の数百倍¹⁾ または数十倍²⁾ としても、なおこの場合の腐食機構は H^+ の拡散律速であると考えられる。

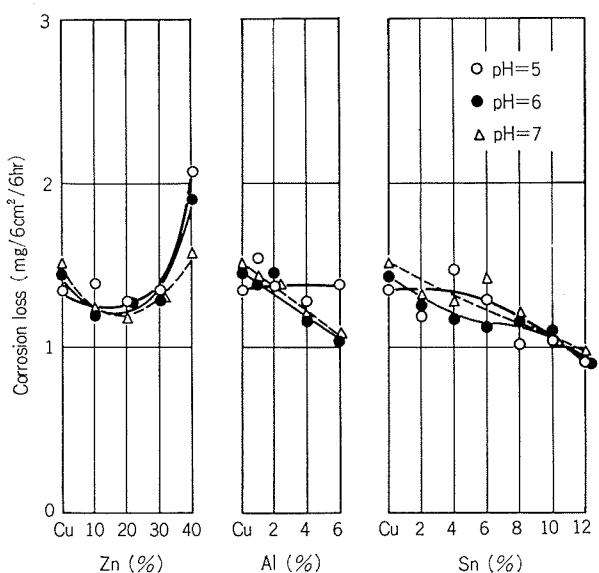


Fig. 7 Effect of additional elements for corrosion weight loss of copper alloys in 3%NaCl solution. (pH=5~7, 1.4m/sec)

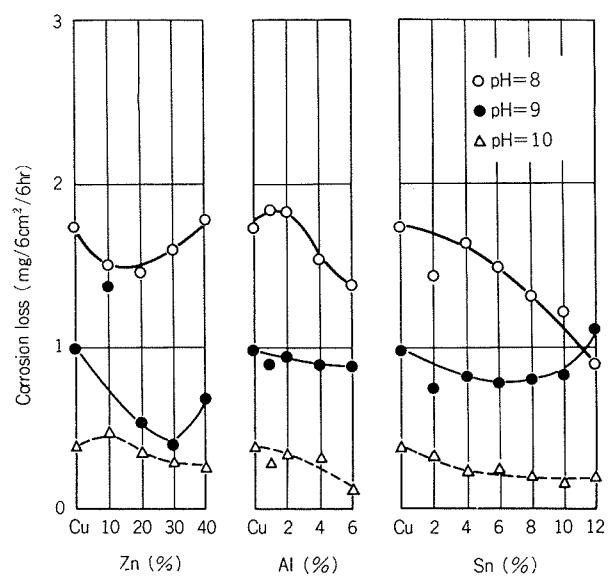


Fig. 8 Effect of additional elements for corrosion weight loss of copper alloys in 3%NaCl solution. (pH=8~9, 1.4m/sec)

高流速における銅合金の陰極分極曲線は pH<5 でのみ H^+ の影響をうける (Fig. 5)。 H^+ の拡散は腐食面に生成された皮膜によって阻止作用をうけるものと考えられる。

そこで環流腐食試験を各種銅合金について行ない、添加合金元素ならびに pH の影響をしらべた。その結果を Fig. 6 より Fig. 9 まで示す。Cu-Zn, (ただし Zn<30%), Cu-Al (ただし Al<6%), Cu-20%Zn-2%Al 合金の場

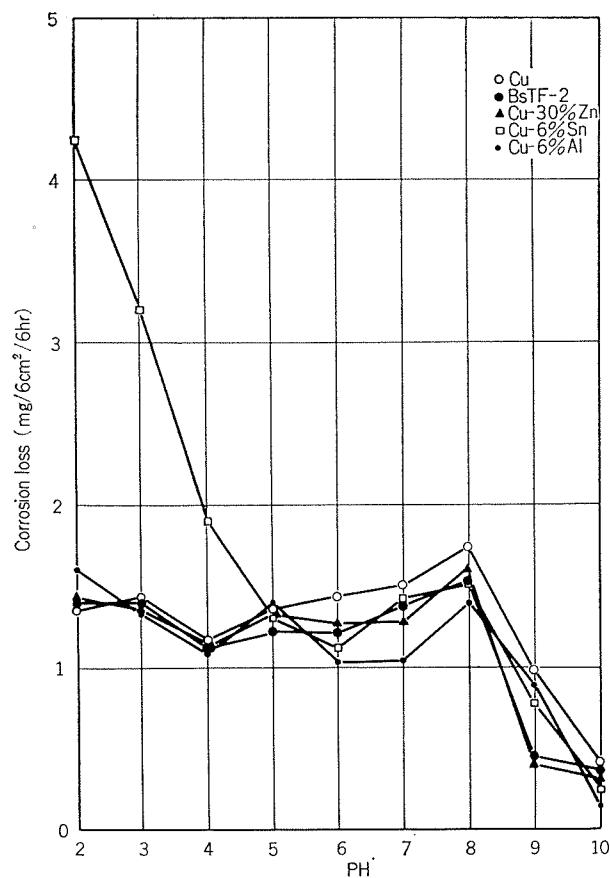


Fig. 9 Effect of pH for corrosion weight loss of copper alloys in 3% NaCl solution.

合には $\text{pH} < 4$ で Cu と同様な腐食量を示し、添加元素ならびに H^+ の影響をうけない。しかし Cu-Sn 合金では $\text{pH} < 4$ で耐食性が劣化し、Sn 量の増加と共に腐食量が多くなる。また $\text{pH} 6 \sim 8$ では、Cu-Zn (ただし Zn < 20%), Cu-Al (ただし Al < 6%), Cu-Sn (ただし Sn < 12%) 合金のいずれも、添加元素量の増加と共に腐食量が減少する。そして H^+ の影響はあまりうけない。 $\text{pH} > 9$ では、いずれの合金も H^+ の減少と共に腐食量が減少する。合金元素の電位-pH 図は Fig. 10 より Fig. 13 までに示す

(Al-H₂O 系電位-pH 図は Pourbaix³⁾ と Kato⁴⁾ の二つの data があるが、3% 食塩水溶液中における環流腐食試験結果—Fig. 14—から考えて Kato⁴⁾ の data を採用した。) ように、Cu-Sn 合金は SnO_2 の安定領域 (本実験の場合の自然電極電位は、いずれも 0 ~ -0.1V—標準水素電極基準一位である。) にあるが、Cu-Zn 合金は $\text{pH} < 8$ で Zn(OH)_2 の不安定領域にあり、Cu-Al 合金は $\text{pH} < 7$ で Al(OH)_3 の不安定領域にある。したがって Cu-Sn 合金では添加元素の保護皮膜が形成されるが、Cu-Zn や Cu-Al 合金は添加元素による保護皮膜が形成されないことが考えられる。

次に陽極分極曲線の測定結果を Fig. 15 より Fig. 17 までに示す。Cu-Zn α 相合金の一次不働態化電位は、Zn の增加にしたがって徐々に貴に移行し、不働態化電流も増大する。分極曲線の形は Cu の場合に似ているが二次不働態

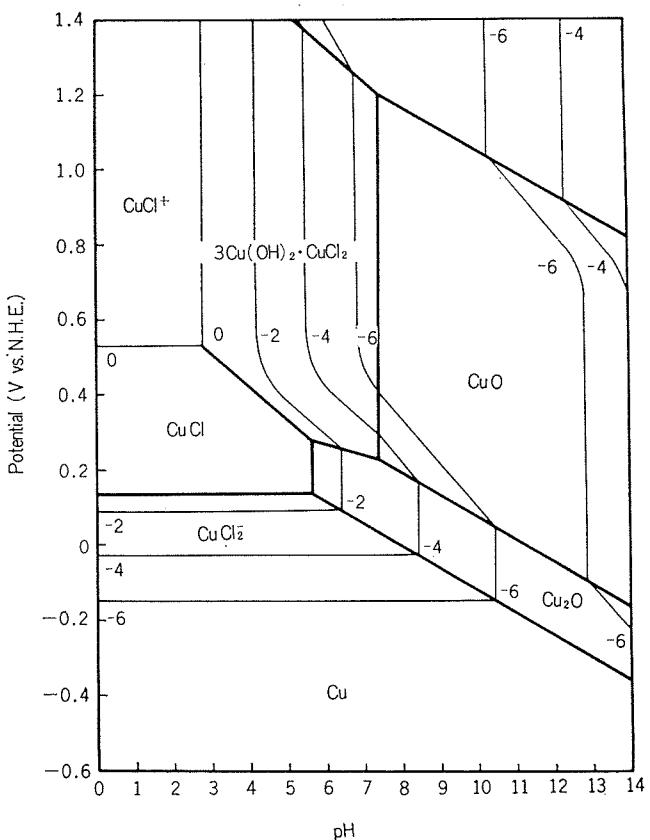


Fig. 10 Potential-pH diagram of Cu-Cl-H₂O system.
($\text{Cl} = 0.5 \text{ mol}$)³⁾

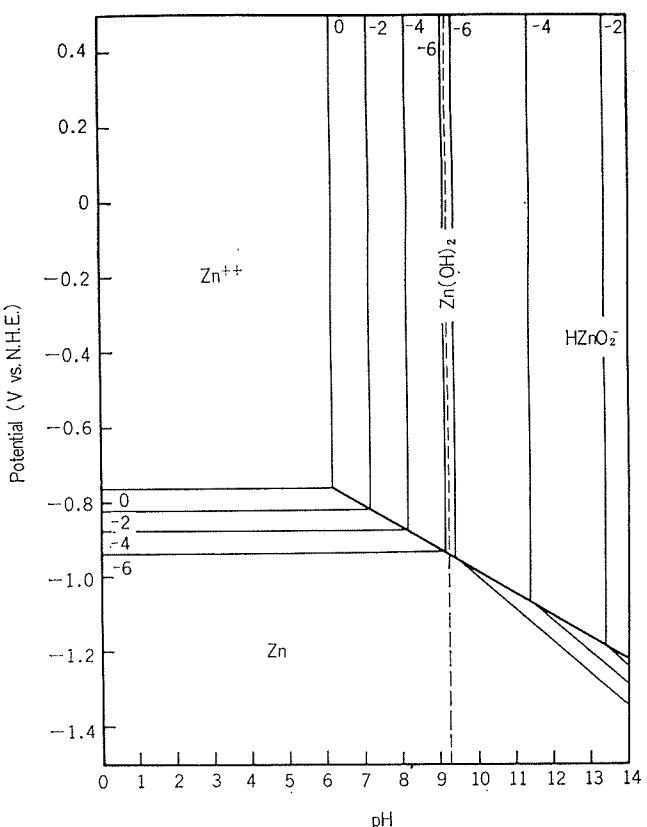


Fig. 11 Potential-pH diagram of Zn-H₂O system.³⁾

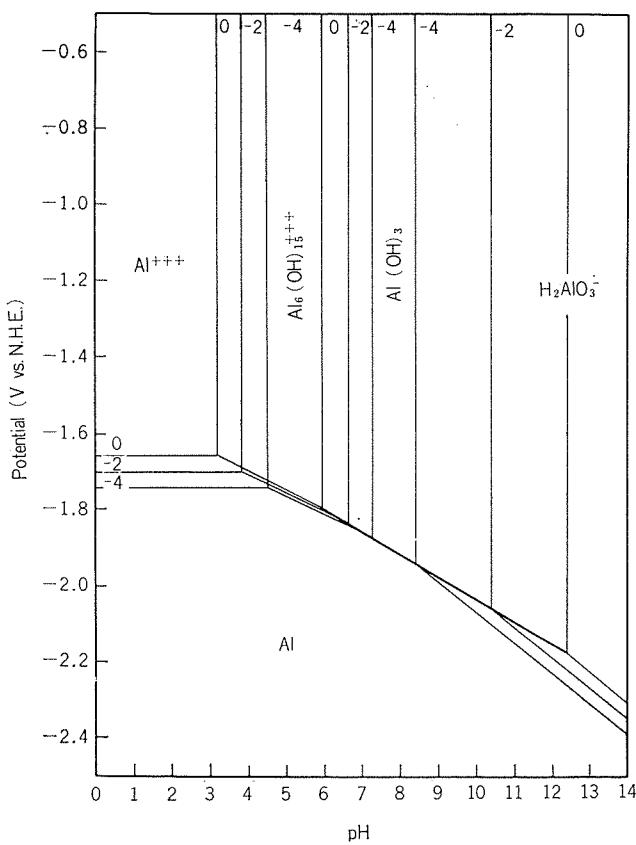
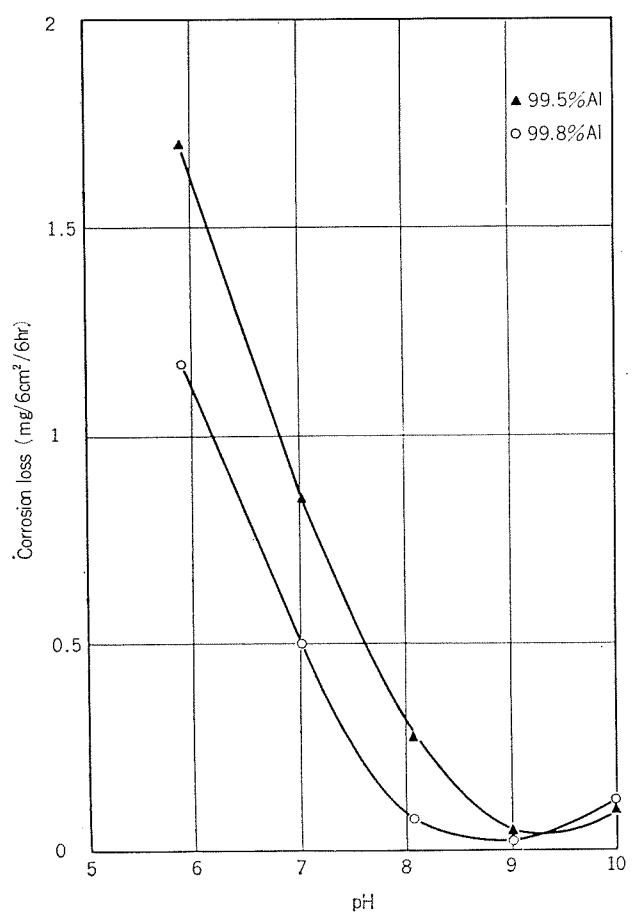
Fig. 12 Potential-pH diagram of Al-H₂O system.

Fig. 14 Effect of pH for corrosion loss of aluminium in 3%NaCl solution.

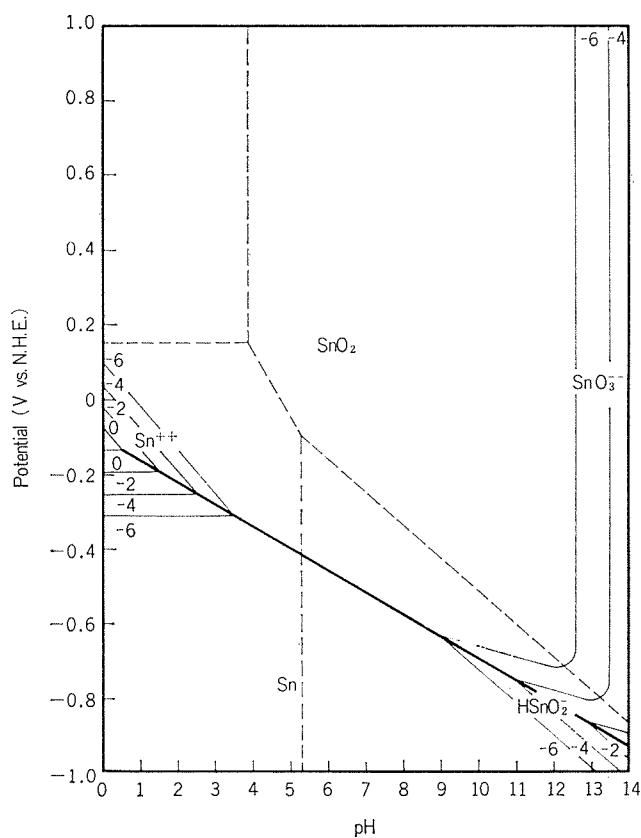
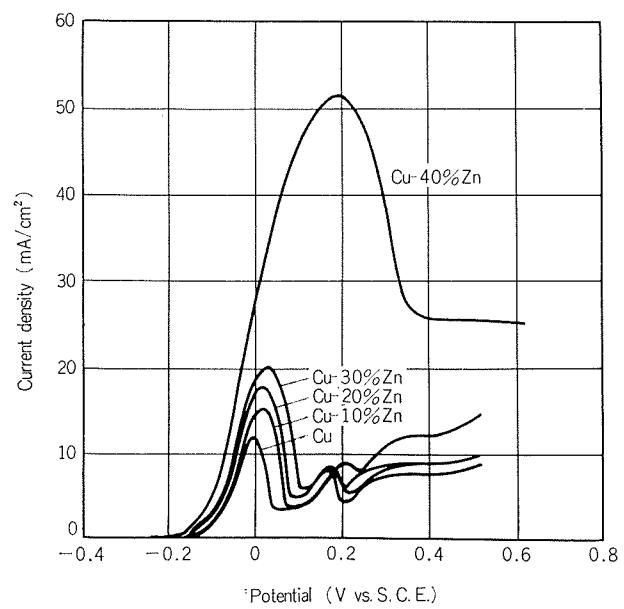
Fig. 13 Potential-pH diagram of Sn-H₂O system.³⁾

Fig. 15 Anodic polarization curves of Cu-Zn alloys in static 3%NaCl solution.

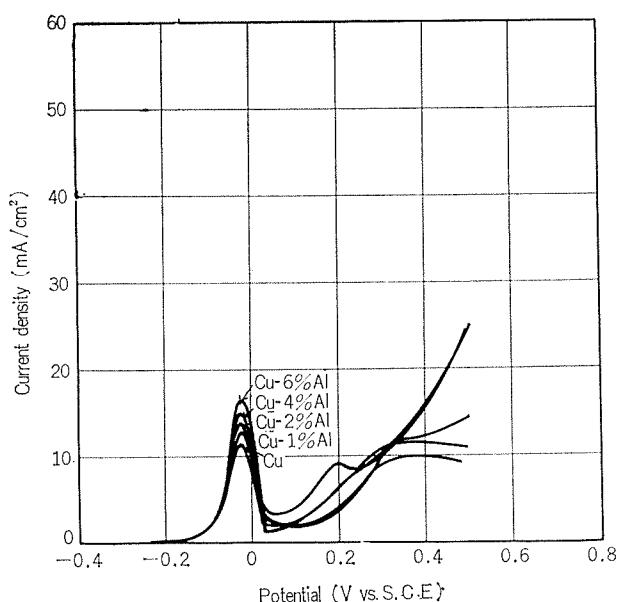


Fig. 16 Anodic polarization curves of Cu-Al alloys in static 3%NaCl solution.

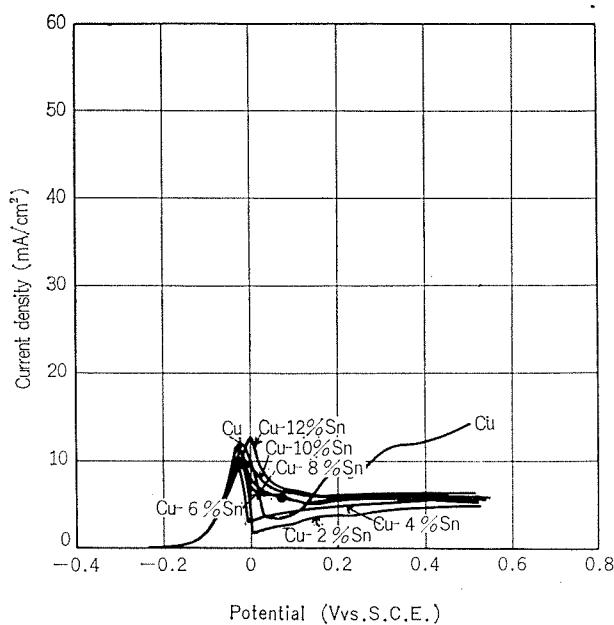
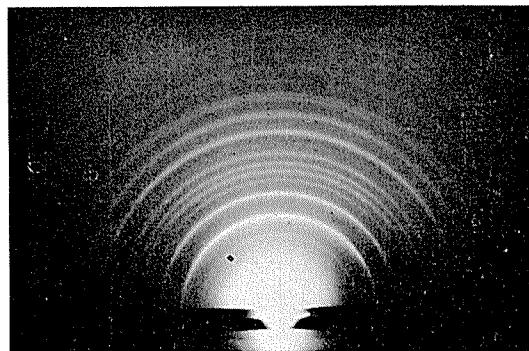


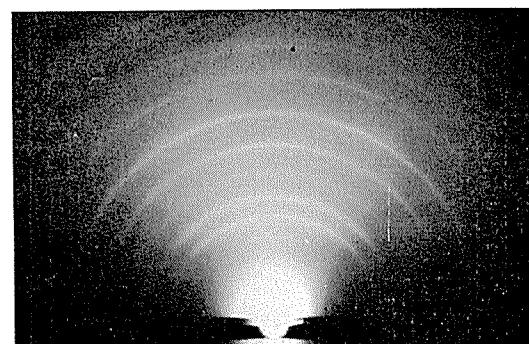
Fig. 17 Anodic polarization curves of Cu-Sn alloys in static 3%NaCl solution.

化領域では電流が小さい。Cu-Al 合金の不働態化電位は Al の影響をうけないが、不働態化電流は大きくなり、不働態保持電流は小さくなる。Cu-Sn 合金では不働態化電流が若干増大し、不働態化電位も貴になるが、一次不働態保持電流は Sn の多いものほど大きい。いずれの合金も自然電極電位近傍においては Cu の陽極分極曲線より電流が大きく、何らかの陽極反応が加わっていることを示している^{5),6)}。これは添加元素の選択溶解反応であると考えられる。合金では自然電極電位近傍から不働態化電位にいたる間に発生する選択溶解のために、表面に残留した Cu がいっそう活性になり、その結果いっそう安定な不働態が形成



Measurement		ASTM card			
		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$		$3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCl}_2$	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
5.40	50	5.46	100	5.40	100
4.70	20	4.66	40	5.00	100
3.41	30	3.39	40		
2.93	5	2.74	100	2.82	100
2.78	100			2.75	100
2.28	80			2.62	20
2.05	20	2.26	100	2.52	40
1.92	20	2.14	40	2.26	100
1.81	20	2.05	40	2.19	40
1.71	20	2.00	40	2.13	60
1.50	40	1.89	60	2.03	20
1.37	15	1.83	80	1.95	40
1.28	15	1.76	40	1.82	80
1.25	10	1.71	80	1.78	40
1.16	10	1.64	40	1.74	60
		1.61	40	1.71	40
		1.57	40	1.67	40
		1.52	40	1.60	80
		1.48	40	1.56	80
		1.46	40	1.50	20
		1.43	60	1.47	20
		1.38	40	1.44	20
				1.41	60
				1.39	20
				1.37	20
				1.35	20
				1.32	20
				1.29	20
				1.25	40
				1.19	20
				1.13	20

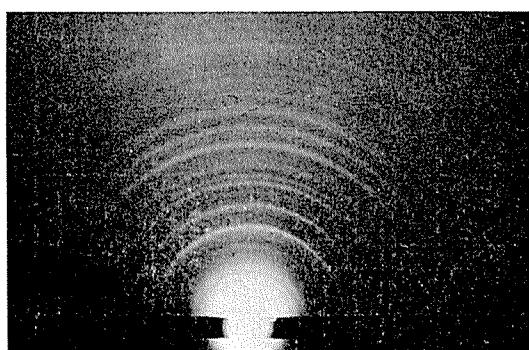
Fig. 18 Electron diffraction pattern of surface film on Cu-20%Zn alloy.



Measurement		ASTM card			
		Cu_2O		Matrix	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.13	30	3.02	9		
2.54	100	2.47	100		
2.20	50			2.19	
2.14	50	2.14	37		
1.83	10			1.89	
1.79	10	1.743	1		
1.53	80	1.51	27		
1.30	90	1.29	17	1.31	
1.10	30				
0.99	20			0.84	

Fig. 19 Electron diffraction pattern of surface film on Cu-6%Al alloy.

されるか、あるいは添加合金元素の化合物が生成して安定な不働態が形成されることが考えられる。Cu-Sn 合金では一次不働態保持電流は Snが多いほど大きいので、Sn の溶解が進行しているものと考えられる。Cu-Zn, Cu-Al 合金のうちもっとも不働態保持電流の小さい Cu-20%Zn, Cu-6%Al 合金、および Cu-Sn 合金のうち中性水溶液中でもっとも耐食性の良好である Cu-12%Sn 合金について、3%食塩水溶液中において生成した表面皮膜を、電子回折によってしらべた。結果を Fig. 18 より Fig. 20 までに示す。



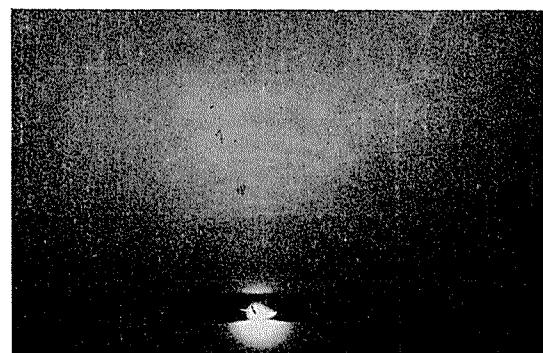
Measurement		ASTM card			
		Cu ₂ (OH) ₃ Cl		Cu ₂ O	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5.40	20	5.46	100		
4.56	40	4.66	40		
3.75	40	3.39	40		
2.78	100	2.74	100	3.02	9
2.57	10				
2.42	10			2.465	100
2.25	70	2.26	100		
2.18	20	2.14 2.05 2.00	40 40 40	2.135	37
2.04	5	2.00 1.89 1.83 1.76	40 60 80 40		
1.89	5	1.83 1.76	40 40		
1.80	50	1.71 1.64	80 40	1.743	1
1.72	30	1.61 1.57	40 40		
1.63	50	1.52 1.48	40 40	1.510	27
1.56	50	1.46 1.43	40 60		
1.50	5	1.38	40	1.287	17
1.38	15				
1.30	40				
1.27	15				
1.20	15				
1.15	10				

Fig. 20 Electron diffraction pattern of surface film on Cu-12%Sn alloy.

Cu-Zn 合金は Cu と同じくアタカマイトであり、Cu-Al 合金では Cu₂O が認められた。Cu-Sn 合金にはその両者が混在していた。また比較のために海水中においてもっとも良好な耐食性を示すアルミニウム黄銅 (Cu-20% Zn-2%Al) の表面皮膜を電子回折によってしらべたとこ

ろ、Fig. 21 に示すように Cu₂O が認められた。次に最外層の表面皮膜をはく離し、その下の皮膜層しらべた。Cu-Sn 合金のみは白色の皮膜があらわれ、これを集めてX線回折によってしらべたところ、Fig. 22 に示すように SnO₂ が認められた。その他の合金には Cu の化合物以外は見あたらなかった。すなわち Cu-Sn 合金では表面皮膜が二重になっており、金属に密着して SnO₂ があり、その上層に Cu₂O や Cu₂(OH)₃Cl が存在する。合金の耐食性を左右するのは主として SnO₂ であろう。

しかしながら Cu-Zn 合金では Cu と同じアタカマイト、Cu-Al および Cu-Zn-Al 合金では Cu₂O 以外は見あたらなかった。このことは、添加元素の化合物が皮膜の中に含まれていないか、存在していても電子回折の感度以下であるかのいずれかであろう。



Measurement		ASTM card			
		Cu ₂ O		Cu(OH) ₂	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.85	20			3.75	100
2.74	30	3.02	9	2.86	100
2.46	100	2.465	100	2.64	82
2.23	5			2.51	46
2.13	70	2.135	37	2.36	33
1.74	70	1.743	1	2.26	66
1.59	30			2.08	5
1.50	20	1.51	27	1.73	59
1.29	60	1.287	17	1.45	13
1.22	5	1.23	4	1.29	6
				1.26	6

Fig. 21 Electron diffraction pattern of surface film on Cu-20%Zn-2%Al alloy.

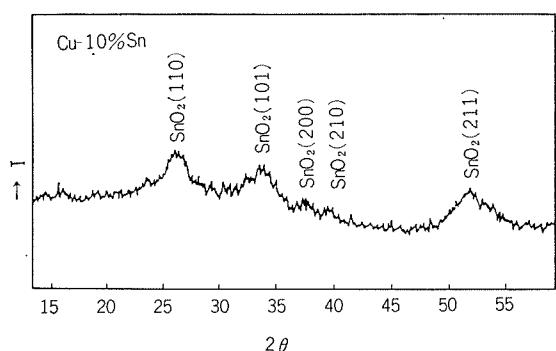


Fig. 22 X-Ray diffraction diagram of inner surface film on Cu-10%Sn alloy.

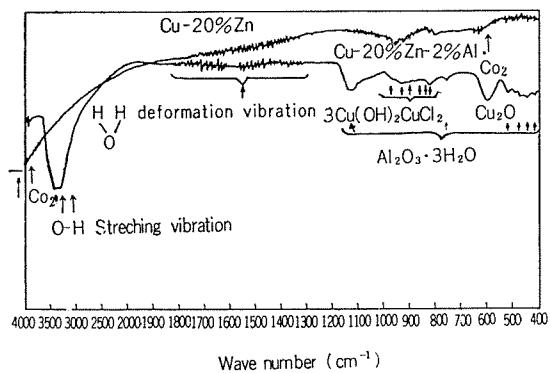


Fig. 23 Multiple reflectance from surface film on copper alloys.

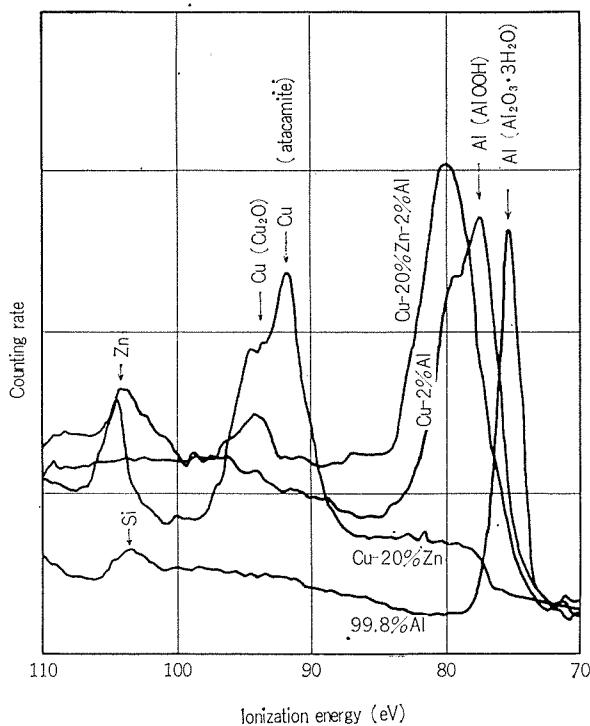


Fig. 24 Photoelectron spectra from surface film on copper alloys.

次に多重反射赤外線スペクトルによって表面皮膜物質の検討をおこなった結果を Fig. 23 に示す。Cu-Zn 合金の場合にはアタカマイトと H_2O の変角振動以外は認められなかつたが、Cu-Zn-Al 合金においては Cu_2O 、アタカマイト、バイアライトなどに相当する吸収が認められ¹¹⁾、また H_2O の変角振動に比較して OH の伸縮振動による吸収が大きく、水酸化物が多く含まれていることを示している。これを確定するために ESCA (光電子スペクトル測定による分析装置) によって、厚さ 10~100 Å の最外表面層¹²⁾ をしらべた結果を Fig. 24 に示す。Cu-Zn 合金の光電子スペクトルは Cu と Zn によるピークが認められ、しかも Cu によるピークは 2 つ認められるが、Cu-Al 合金では Cu によるピークは認められず、Al によるピークのみが認められた。このピークは大気中に放置した 99.8% Al (表面にはギブサイト— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —が存在する) に

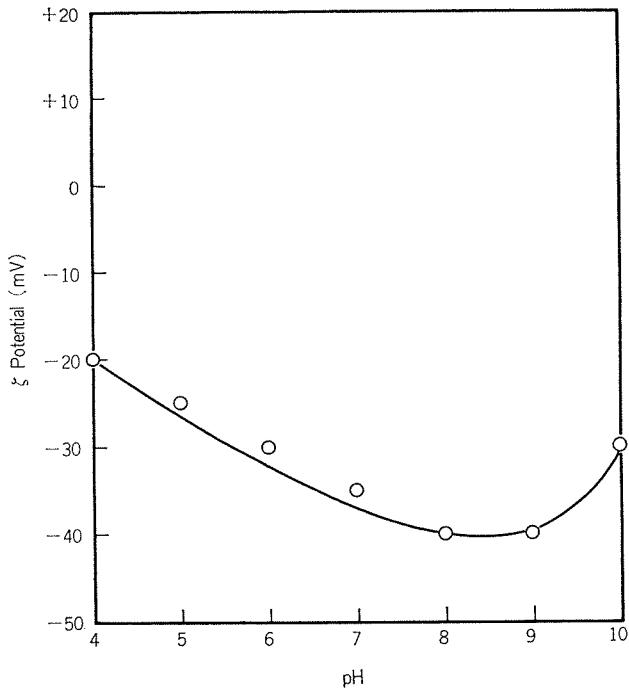


Fig. 25 Effect of pH on ζ potential of aluminum dissolved compound in 3% NaCl solution.

おけるピークよりエネルギーが大きく、バイアライトであると考えられる⁹⁾。Cu-Zn-Al 合金ではいずれのピークもあらわれたが表面層中の Al が合金成分比に比べて多いことを示している。したがって Cu-Zn-Al 合金の表面層もバイアライトを主成分としている。

このように Al を含む Cu 合金の表面層 10~100 Å において Al の化合物が多い理由として、溶出した Al^{3+} が $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、これが表面に吸着することが考えられる。

そしてこの吸着した $\text{Al}(\text{OH})_3$ が、その合金の水溶液中における分極抵抗を増大させ、また溶液の流動によってあらたにアノード部が発生することを防ぐものと考えられる。

これを確認するために、Al の電解生成物の 3% 食塩水溶液中における ζ 電位を測定した。この結果は Fig. 25 のようであつて、Al より生成したものは ζ 電位が負である。そしてこの $\text{Al}(\text{OH})_3$ が、正に帶電している合金表面のカソードに吸着し、合金の耐食性が向上される。このように負電荷のコロイドができていてから、金属表面にできる皮膜は表面とコロイドの相互作用によると考えるべきである。金属表面が溶液と接している界面の状態が、液の流動によって変化することはよく知られている¹⁰⁾。静止の溶液中においては、イオンは表面から近い距離内で全体として中和するように分布している (Fig. 26 (a))。表面電荷が反対電荷のイオンを引きつけていたが、それを乱すのが溶液の流動である。表面の静電気力がおよぶ範囲は温度と溶液のイオン強度によって 1~10³ Å の範囲内で変化する。

いっぽう流動が激しいと、このイオンの分布が破られて、流動電位の効果に加えて、溶液中のかなりの距離まで表面電荷の影響がおよぶ (Fig. 26 (b))。この場合には溶液中に

あるコロイドが表面の電場の中に入り、表面にひきつけられて、流動する溶液で除去されない¹⁰⁾。したがってカソード表面は局部的なアルカリとなりアタカマイトはCu₂Oに変化する。ZnがZn⁺⁺となって溶出するCu-Zn合金ではこのような変化がすくないので、アタカマイトは変化をうけない。したがって耐食性の優れたCu-Zn-Al, Cu-Al合金の表面にはCu₂Oが認められ、比較的耐食性の劣ったCu-Zn合金の表面にはアタカマイトが認められる。これらの表面皮膜を電子顕微鏡で観察すると、Fig. 27およびFig. 28に示すように、Cu-Zn合金の表面皮膜は比較的粗であるが、Cu-Zn-Al合金やCu-Al合金では密であることがわかる。

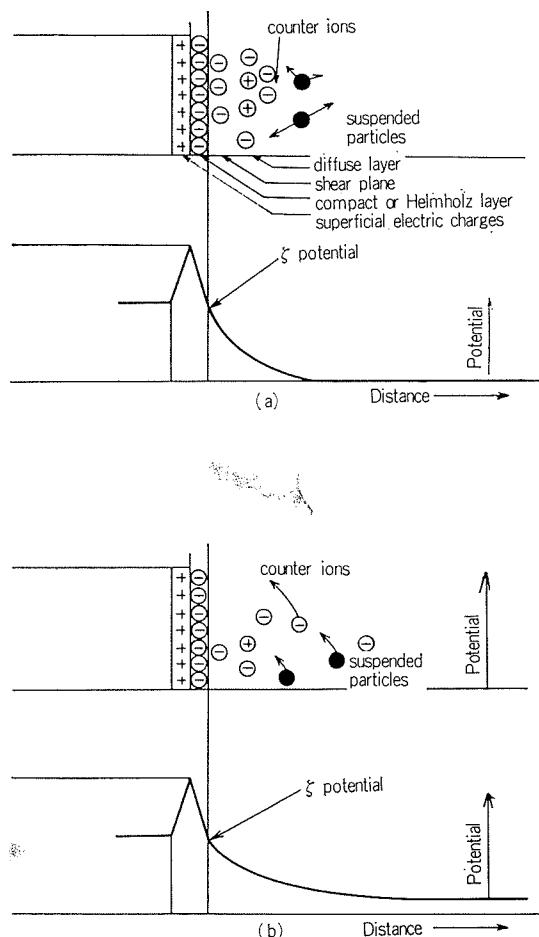


Fig. 26 Qualitative trend of the electric potential near an immersed surface:
 (a) in stagnant conditions.
 (b) in relative-motion conditions.

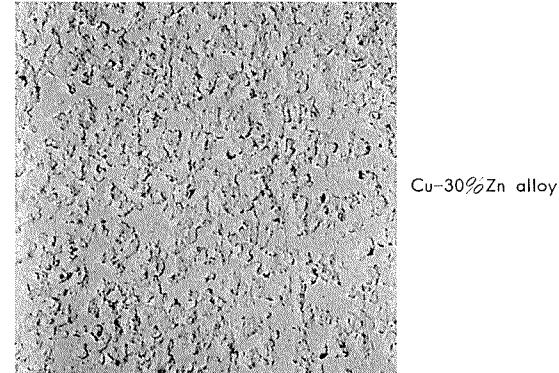
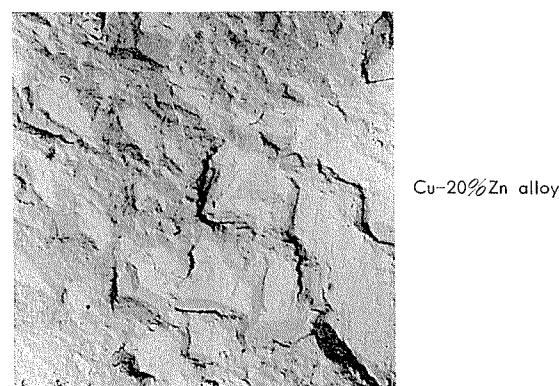
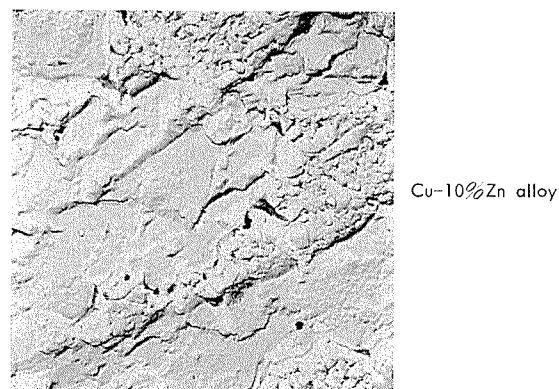
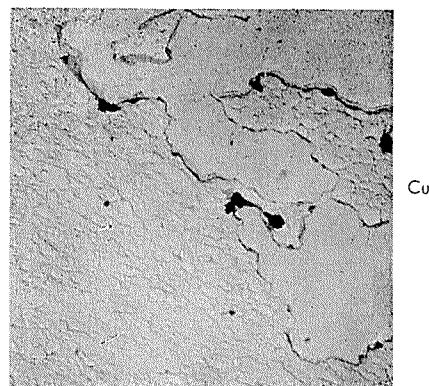


Fig. 27 Microstructure of surface on Cu-Zn alloys.
 ($\times 2000$)

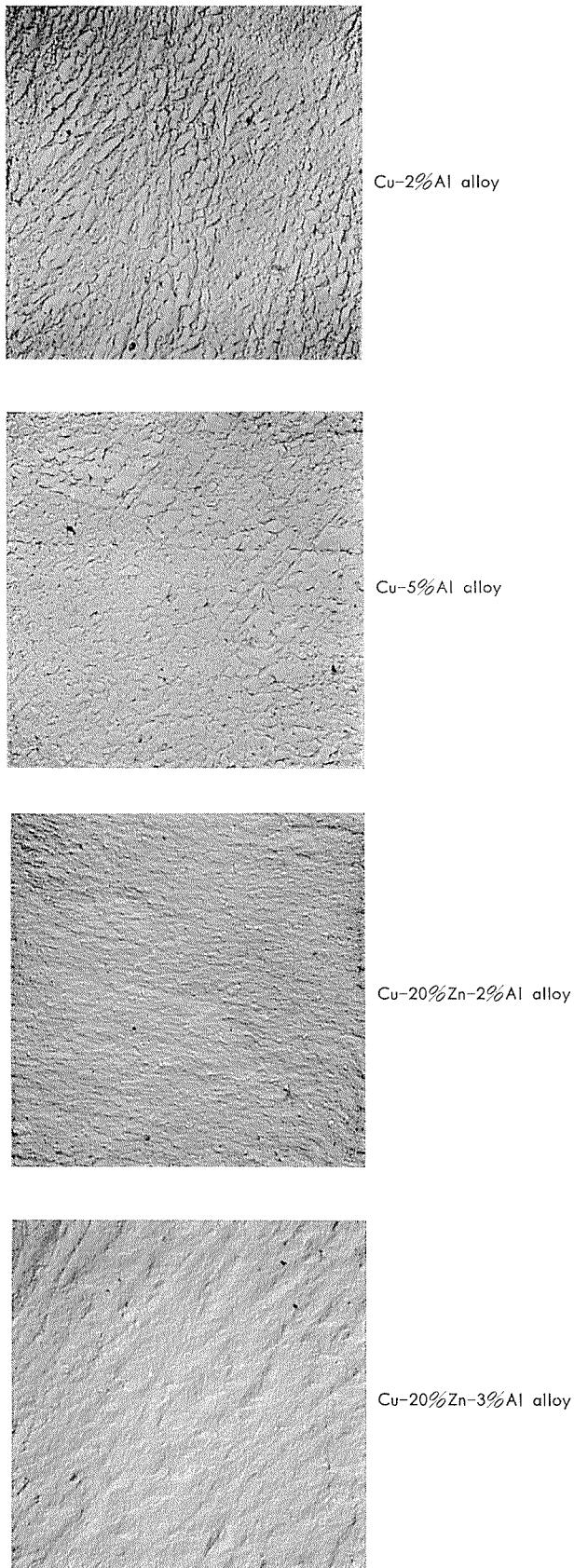


Fig. 28 Microstructure of surface on Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. ($\times 2000$)

4. まとめ

3%食塩水溶液中において Cu, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn および Cu-Zn-Al 合金がいかなる保護皮膜を生成するか、またいかなる作用があるかを浸漬腐食試験、分極曲線の測定、電子回折、多重反射赤外線スペクトルの測定、光電子スペクトルの測定ならびに電位の測定などによって検討し、次の結果を得た。

- 1) Cu, Cu-Zn 合金は 3%食塩水溶液中においてアタカマイトを主成分とする皮膜を生成する。
- 2) Cu-Sn 合金においては金属に密着して SnO_2 皮膜が生成され、その上層にアタカマイトと Cu_2O からなる皮膜が生成される。合金の耐食性は SnO_2 皮膜によって左右される。
- 3) Cu-Al, Cu-Zn-Al 合金では主として Cu_2O の表面皮膜を生じ、その上層にアルミニウムの酸化物を主成分とする極めて薄い皮膜が生成される。これはいったん溶出した Al^{3+} が $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、これが負に帯電しているために、正に帯電しているカソードに吸着されるためである。このためにカソードは局部的にアルカリとなってアタカマイトが Cu_2O に変化する。したがって Al を含む銅合金は耐食性が優れている。合金の耐食性は Cu_2O 皮膜によって左右される。

文 献

- 1) J. M. West : *Electrodeposition and Corrosion Process*, Van Nostland Co., London, (1965).
- 2) 下平三郎, 沢田可信 : 電気化学, 26(1958), 603.
- 3) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 4) M. Katoh : Corrosion Science, 8 (1968), 423.
- 5) 田部善一 : 日本金属学会誌, 26 (1962), 467.
- 6) 田部善一, 下平三郎 : 日本金属学会誌, 26 (1962), 612.
- 7) D. M. Hercules : Analytical Chemistry, 42(1970), 20A.
- 8) L. A. Harris : J. Appl. Physics, 39(1968), 1419.
- 9) P. G. Gigl, G.A. Savanick and E.W. White : J. Electro chem. Soc., 117(1970), 15.
- 10) R. Gasparini, C.D. Rocca and E. Ioannilli : Corrosion Science, 10(1970), 157.
- 11) G. A. Dorsey : Analytical Chemistry, 40(1968), 971.

無酸素銅およびりん脱酸銅の酸化還元加熱による水素ぜい化と それにおよぼす加熱温度・加熱時間およびりん含有量の影響

大 川 瞳

住友軽金属工業株式会社

無酸素銅およびりん脱酸銅の酸化還元加熱による 水素ぜい化とそれにおよぼす加熱温度・加熱時間 およびりん含有量の影響*

大 川 瞳**

Effects of Heating Temperature, Heating Time and Phosphorus Content on the Hydrogen Embrittlement of Copper by Oxidation and Reduction

by Mutsumi Ōkawa

Concerning the hydrogen embrittlement of oxygen-free and phosphorus deoxidized coppers when heated alternately under oxidizing and reducing conditions, the experiments were conducted in order to reaffirm this phenomenon and to investigate the effects of temperature and time of heating and phosphorus content on the penetration depth of embrittlement.

The results obtained from these experiments are as follows:

- 1) Even the copper materials containing no oxygen and having immunity to ordinary hydrogen embrittlement, such as OFHC and phosphorus deoxidized coppers, can still be embrittled if it is heated in hydrogen atmosphere after heating in air at high temperature.
- 2) The sensitivity to this kind of hydrogen embrittlement is generated by the penetration of oxygen into the copper during the heating in air.
- 3) The penetration-depth of hydrogen embrittlement depends upon only the penetration-depth of oxygen during the previous heating in air, and it does not affected by the conditions of heating in hydrogen atmosphere.
- 4) The depth of oxygen penetration during heating in air increases evidently with the decrease in phosphorus content in the copper, as well as with the increase in time and temperature of the heating. Therein, the relationship between the depth of oxygen penetration and the three factors including phosphorus content, temperature and time can be shown by the following equation, in the range of 0.003 to 0.5% phosphorus and 600° to 900°C:

$$X^2 = \frac{c \cdot t}{P^n \cdot 10^m / T}$$

where, X is the depth of oxygen penetration(mm), P is phosphorus content (wt%), T is the oxidizing temperature (°K), t is the time of oxidizing (hr), c is constant of 8.13×10^6 , n is constant of 1.20, and m is constant of 1.12×10^4 .

1. 緒 言

本来酸素を含有しないところの無酸素銅や脱酸銅でも、酸化性雰囲気での過度の加熱を受けた後還元性(水素)雰囲気で加熱されると水素ぜい化を起すことが、すでに30年余前からのいくつかの研究^{1)~3)}で明らかにされている。この現象は、酸化性雰囲気中での加熱によって銅中へ酸素が拡散侵入し、それが後の加熱中に侵入して来る水素と反応することによって生ずるものである。したがって、無酸素銅、脱酸銅といえども、熱処理や溶接等に際しては雰囲

気その他の加熱条件に注意を払うことが必要である。

このような酸化還元加熱によるぜい化損傷の程度は加熱の温度および時間によって支配されることはあるが、銅中に含まれる他元素の種類や量による影響も無視することができない。Wyman¹⁾は無酸素銅よりもりん脱酸銅の方がこのぜい化現象に対する抵抗性が大きいことを示しており、また Rhinesら²⁾は銅に各種の元素を少量添加することによりこのぜい化現象が緩和されることを実証し、りんはその効果の最も大きい元素の一つであることを示している。また、筆者の知るりん脱酸銅のこの種の水素ぜい化事故例においても、事故の発生が材料のりん含有量と密接に関係していた(りん量の特に少ないもののみに発

*第11回伸銅技術研究会講演会(昭和46年11月東京)に発表

**研究部

生した)ことがある。したがって、銅材料として最も一般的なりん脱酸銅に関して、このぜい化現象と加熱条件との間の関係を正確に知るためには、材料自身のりん含有量を考慮に入れることが必要である。

そこで筆者は、Cu-P 稀薄合金について、酸化還元加熱による水素ぜい化の程度と加熱条件およびりん含有量との間の定量的な関係を明らかにするための実験を行なったので、ここにその結果を報告する。

なお、酸素を含まない銅材料にもこのような水素ぜい化現象があることは、冒頭に述べたごとくかなり以前から明らかにされているにもかかわらず、一般工業界においては意外に認識が薄いようであり、不用意な加熱処理で思わぬぜい化事故を惹起し原因究明と対策に苦慮したという事例を時おり見受けことがある。このような現状を考慮して本稿では、まずこの現象に対する認識を深めるために二、三の事故例と簡単な予備実験の結果を第2章において紹介した後、第3章以降で上述の定量的実験について述べることとする。

2. 事故例および予備実験

2.1 無酸素銅管の事故例

無酸素銅の熱間押出し管を素材として、つぎのような手順で銅被覆ジュメット線の製造が行なわれたところ、最後の引抜き加工において無酸素銅管の全面に無数のぜい性割れが発生した。

- (1) 热間押出し管 : $45\phi \times 5t$
- (2) 冷間引抜きと大気炉での中間焼鉈 (7回繰返し) : $18.3\phi \times 1.15t$
- (3) 管内へジュメット棒 (14.5ϕ) を挿入
- (4) 冷間引抜きにて縮付け : 16.3ϕ
- (5) 水素炉で加熱ろう付け : $950^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$
- (6) 冷間引抜き : $14.5\phi \dots\dots$ (割れ発生)

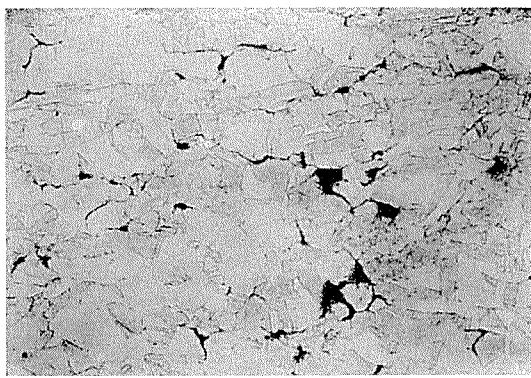


Fig. 1 Micro-structure of the OFHC copper tube failed with hydrogen embrittlement in a practical application. ($\times 100 \times 2/3$)

事故管の断面ミクロ組織は Fig. 1 のようになっており、結晶粒界に無数のぜい化部が認められた。また化学分析の結果、銅中へのジュメット成分の侵入(拡散)は全く認められなかった。水素炉加熱以前の引抜き加工では全く異常

が生じなかっことと Fig. 1 の組織からみて、明らかに水素炉加熱時に生じた水素ぜい化と判断された。また、素材(熱間押出し管)の時に実施された水素ぜい化試験では異常がなかったことからみて、その後の大気中中間焼鉈において不十分な温度管理のためオーバー加熱による酸素吸収を生じたことが、水素ぜい化を招く原因になったものと推定された。

2.2 りん脱酸銅管の事故例

$7\text{ mm}\phi \times 1\text{ mmt}$ のりん脱酸銅管H材を用いて、300m長さに切断した後、焼鉈(灯油炉、 $760 \sim 800^{\circ}\text{C} \times 8 \sim 10\text{ min}$)、曲げ加工、再焼鉈(前と同条件)の順で加工処理がなされたところ、再焼鉈後の管の1部に、軽い変形を与えるのみでぜい性破断してしまうものが現われた。その事故管の断面ミクロ組織を調べたところ、Fig. 2 のごとく結晶粒界に水素ぜい化特有のぜい化(連点状気孔および粒間分離)が認められた。また組織全般に内部酸化の形跡がみられるとともに、結晶粒度は 900°C 程度まで加熱されたと推定され得るほど粗大な状態を呈していた。さらに、同一化学成分の未加工残管(H材)について水素ぜい化試験を行なったがぜい化は生じなかった。これらの状況から推定して、この事故は灯油炉での焼鉈において、炉内雰囲気が酸化性から還元性へと変動しかつ温度が高かったことによって、銅中への酸素侵入と水素侵入が起つて生じた水素ぜい化によるものと判断された。

なお、この事故において、同一加工ロット内のぜい化損傷管と健全管とを選別して化学分析を行なった結果、りん含有量が損傷管は $0.004 \sim 0.006\%$ 、健全管は $0.017 \sim 0.032\%$ の範囲内にあることが認められ、この種のぜい化現象に対してりん含有量の影響が極めて大きいことを示唆していた。この時の健全管(りん量 0.025%)のミクロ組織は Fig. 3 のごとくであり、表層に約10ミクロン程度の



Fig. 2 Micro-structure of the phosphorus deoxidized copper tube failed with hydrogen embrittlement in a practical application. ($\times 100 \times 2/3$) This tube contained 0.004% of phosphorus.

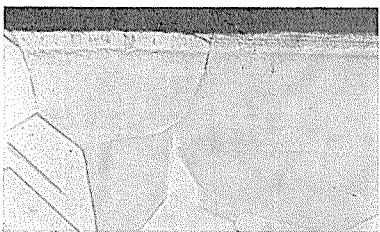


Fig. 3 Micro-structure of the phosphorus deoxidized copper tube unfailed in a same application as that shown in Fig. 2. ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)
This tube contained 0.025% of phosphorus.

極めて浅い粒界せい化と内部酸化層が認められるに過ぎなかつた。

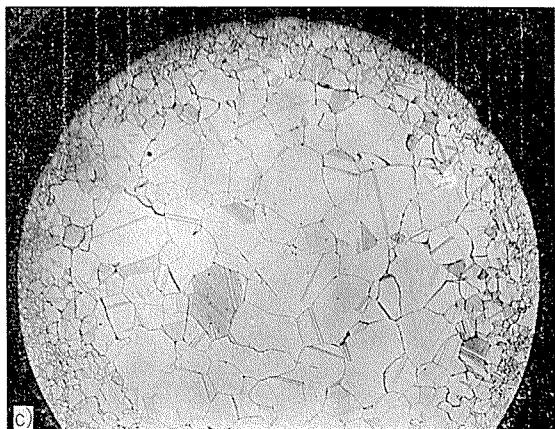
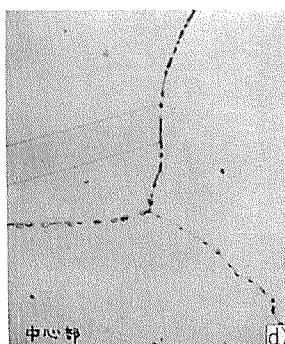
2・3 無酸素銅による予備試験

鉄塊から冷間引抜きされた $7\text{ mm}\phi$ の無酸素銅棒 (Cu

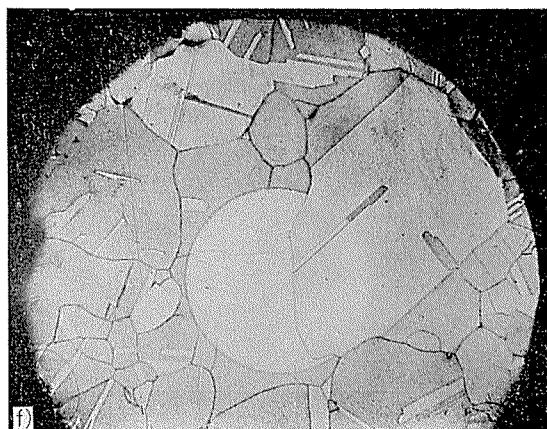
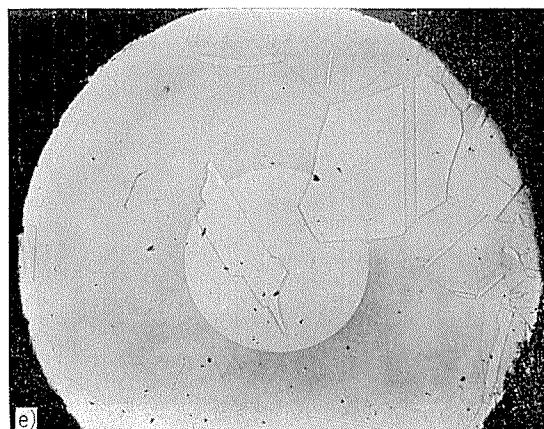
純度 99.987%) を用いて、空気中で $900^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 加熱水冷した後と、それをさらに水素中で $850^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 加熱した後の、各断面ミクロ組織を調べたところ **Fig. 4** の a ~ d のごとくであった。空気中加熱後の組織 (a, b) には特別な異常が認められなかつたが、これをさらに水素中で加熱したもの (c, d) には水素せい化特有の形態をもつた結晶粒界せい化が認められた。

2・4 低純度無酸素銅による予備試験

実験室で溶製した純度の低い無酸素銅 (Cu 99.95%) の $7\text{ mm}\phi$ 引抜き棒を用いて前項と同様の加熱処理を行なつた結果、 $900^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ の空気中加熱によって、**Fig. 4-e** に示すごとく、棒の全表面から約 2.4mm の深さまで稀薄な内部酸化を生じているのが認められ、これを水素中加熱すると **Fig. 4-f** のごとく、内部酸化層の範囲だけ結晶



- a) Commercial OFHC copper : After air-heating only. ($\times 20 \times \frac{1}{2}$)
- b) Same as the a). ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
- c) Commercial OFHC copper : After air-heating and hydrogen treatment. ($\times 20 \times \frac{1}{2}$)
- d) Center region of the c). ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)
- e) Low purity OFHC copper (99.95% Cu) ; after air-heating only. ($\times 20 \times \frac{1}{2}$)
- f) Low purity OFHC copper (99.95% Cu) ; after air-heating and hydrogen treatment. ($\times 20 \times \frac{1}{2}$)



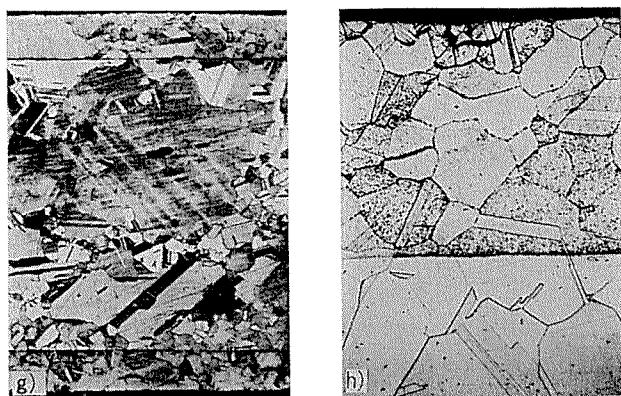


Fig. 4 Result of preliminary test—Micro-structures of several copper bars and plate heated for 2 hours at 900°C in air and then hydrogen-treated for 30 minutes at 850°C.

粒界上にぜい化が認められた。

この結果は、空気中での高温加熱によって銅中へ酸素が侵入しそれが水素ぜい化の発生に関与したことを明白に示している。そして、酸素の侵入は結晶粒界部を優先的に進行するのではなく、典型的な拡散現象によって全表面から内部へ向って一様に進行して行ったことを示している。前項の無酸素銅の場合にも、高純度のため内部酸化層は生成しなかったが、本項の場合と同様の全面的な酸素侵入が空気中加熱の間に棒の中心部まで完全に進行していったものと考えられる。

2・5 りん脱酸銅による予備試験

4 mm厚のりん脱酸銅圧延板（りん含有量 0.020%）を、空気中で 900°C×2hr 加熱した結果表面から約 0.6mm の深さまでの明瞭な内部酸化層が生じ（Fig. 4-g），これをさらに水素中加熱するとその範囲のみに粒界ぜい化が発生した（Fig. 4-h）。前述の無酸素銅の場合に比して、加熱条件は全く同じであるにもかかわらず、酸素侵入およびぜい化の深さはかなり小さいものであった。

3. 試料および実験方法

3・1 試 料

実験に用いた試料の化学分析値を Table 1 に示した。試料Aは工場で溶製された工業純度の無酸素銅であり、B

Table 1 Analysis of used alloys

Mark of alloy	Chemical composition (wt%)					Note
	Cu	P	Fe	Pb	Cu ₂ O*	
A	99.986	(0.00009)	<0.01	<0.01	Nil	OFHC copper
B	99.97	0.0025	〃	〃	〃	—
C	99.97	0.005	〃	〃	〃	—
D	99.96	0.010	〃	〃	〃	—
E	99.96	0.014	〃	〃	〃	—
F	99.95	0.021	〃	〃	〃	—
G	99.92	0.052	〃	〃	〃	—
H	99.80	0.145	〃	〃	〃	—
I	99.35	0.560	〃	〃	〃	—

* By microscopic examination

- g) Phosphorus deoxidized Copper (0.020%P) ; after air-heating only. ($\times 20 \times \frac{1}{2}$)
- h) Phosphorus deoxidized copper (0.020%P) ; after air-heating and hydrogen treatment. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

～Iは研究室の実験工場においてつぎのような要領で溶製したものである。

まず電気銅と赤りんを用いて Cu-1%P および Cu-0.1%P の中間合金を溶製し、ついでその中間合金と電気銅を配合してりん含有量の異なる稀薄合金B～Iを溶製した。溶解は、Fig. 5 に示したような 10kg 容量の蓋付き黒鉛るつぼに 7 kg の配合地金を装入し、木炭とCO₂カバーによる還元性雰囲気のもとで、エレマ炉によって加熱溶解し、

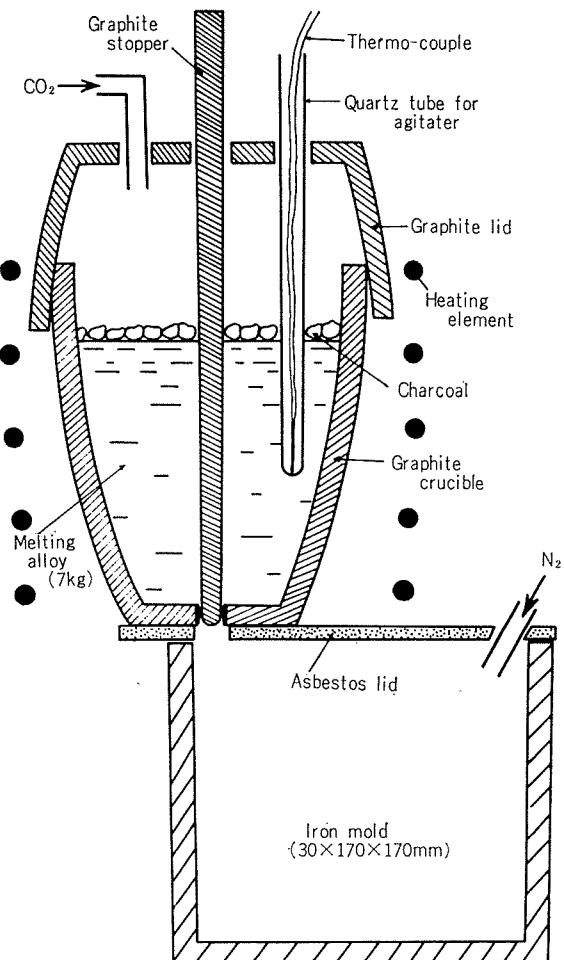


Fig. 5 Method of melting and casting of the alloys for experiment.

石英管で十分に湯の攪拌を行なった。したがってこれらの合金は普通のりん脱酸銅とは製法が異なるが、りん量0.005%以上のものは本質的にりん脱酸銅とほとんど同じものとみなしてよいと思われる。溶解後、エレマ炉からるつぼを取り出し、Fig. 5 のような要領で、るつぼ底部の穴から窒素シールした金型に鋳込んだ。

上記の鋳塊をつぎのような工程で5mm厚の冷間圧延板に仕上げ、これから30mm×30mmの試験片を多数切出して実験に供した。

鋳塊(厚さ30mm)→両表面各2.5mmを切削除去→厚さ16mmまで冷間圧延→中間焼鈍(光輝焼鈍炉にて550°C×30min)→厚さ5mmまで冷間圧延

なお、圧延後の各試料について断面ミクロ組織検査と水素せい化試験を行なった結果、いずれの試料にも内部酸化層およびその他の組織的異常はみられず、また水素せい化の発生も認められなかった。

3・2 実験方法

まず、実験室用の管状電気炉を用いて空気中の加熱を、600°C×4種時間(1~100hr)、700°C×4種時間(0.5~50hr)、800°C×5種時間(0.5~30hr)、850°C×5種時間(0.5~15hr)および900°C×5種時間(0.5~8hr)の各種条件で行なって、水冷後それぞれの試験片の断面ミクロ

組織を調査し、内部酸化層の深さを100倍ないし800倍の顕微鏡によって測定した。なお、加熱中には、炉内の空気が外気と適当に換気され得るように、炉の蓋を少し開いておいた。また、試験片は予熱した磁製板の上に垂直に立てた状態で設置して、所定温度の炉内へ挿入した。加熱温度は試験片実体温度でコントロールした(±5°C)。

つぎに、上記と同じ条件で空気中加熱した別の試験片を、さらに水素炉の中に移して850°C×1hr加熱水冷した後、断面ミクロ組織を調査して水素せい化の深さを測定した。

ついで、水素中加熱の温度および時間の影響をみるために、試料F(0.021%P)の試験片を用いて、予め空気中で700°C×10hrならびに900°C×4hrの加熱を与えた後、水素炉中にて600°C、800°Cおよび1000°Cの各温度でそれぞれ10min, 20min, 40min, 2hrおよび4hrの加熱を行ない、水素せい化の侵入深さを断面顕微鏡観察によって調べた。

4. 実験結果

4・1 組織ならびに内部酸化・水素せい化深さ

温度および時間を変えて空気中加熱した試験片、およびそれをさらに800°C×1hr水素中加熱した試験片について、断面ミクロ組織の代表例をFig. 6に、内部酸化深さ

Table 2 Penetration depth of the internal oxidation by heating in air at various temperatures and times, and that of the hydrogen embrittlement by subsequent heating in hydrogen atmosphere for 1 hour at 850°C.

Temp. and time, in air	Penetration of internal oxidation (mm in depth)									Penetration of subsequent hydrogen embrittlement (mm in depth)	
	Sample (%P)										
	A (OFHC) (0.0025)	B (0.005)	C (0.010)	D (0.014)	E (0.021)	F (0.052)	G (0.145)	H (0.560)	I	A	B~I
600°C × 1hr	0	0.023	0.009	0	0	0	0	0	0	0.080	s.i. *
〃 4hr	0	0.063	0.041	0.017	0.015	0.009	0.008	0.007	0	0.20	s.i.
〃 30hr	0	0.16	0.120	0.057	0.051	0.039	0.019	0.012	0	0.50	s.i.
〃 100hr	0	0.28	0.19	0.109	0.098	0.077	0.041	0.021	0	1.05	s.i.
700°C × 0.5hr	0	0.112	0.081	0.048	0.043	0.035	0.021	0.010	0.004	0.45	s.i.
〃 2hr	0	0.20	0.142	0.097	0.080	0.067	0.044	0.018	0.007	0.70	s.i.
〃 15hr	0	0.62	0.49	0.28	0.24	0.17	0.103	0.061	0.022	2.04	s.i.
〃 50hr	0	1.19	0.78	0.54	0.44	0.33	0.20	0.17	0.041	>2.5	s.i.
800°C × 0.5hr	0	0.37	0.28	0.17	0.14	0.107	0.063	0.033	0.003	1.45	s.i.
〃 1hr	0	0.52	0.43	0.24	0.20	0.15	0.091	0.045	0.013	2.05	s.i.
〃 2hr	0	0.72	0.64	0.33	0.29	0.22	0.125	0.075	0.033	>2.5	s.i.
〃 4hr	0	1.12	0.76	0.50	0.41	0.31	0.18	0.100	0.041	〃	s.i.
〃 30hr	0	>2.5	2.25	1.34	1.14	0.84	0.48	0.30	0.120	〃	s.i.
850°C × 0.5hr	0	0.71	0.46	0.32	0.25	0.19	0.120	0.065	0.028	>2.5	s.i.
〃 1hr	0	1.00	0.67	0.44	0.36	0.28	0.17	0.084	0.037	〃	s.i.
〃 2hr	0	1.44	1.08	0.62	0.51	0.40	0.25	0.13	0.053	〃	s.i.
〃 4hr	0	2.05	1.31	0.90	0.73	0.57	0.34	0.18	0.080	〃	s.i.
〃 15hr	0	>2.5	>2.5	1.78	1.40	1.11	0.63	0.32	0.15	〃	s.i.
900°C × 0.5hr	0	1.04	0.67	0.47	0.40	0.30	0.17	0.093	0.037	>2.5	s.i.
〃 1hr	0	1.50	1.00	0.65	0.56	0.40	0.25	0.14	0.065	〃	s.i.
〃 2hr	0	2.10	1.43	0.95	0.81	0.60	0.36	0.20	0.080	〃	s.i.
〃 4hr	0	>2.5	2.03	1.43	1.15	0.86	0.52	0.27	0.12	〃	s.i.
〃 8hr	0	〃	>2.5	2.01	1.64	1.23	0.74	0.39	0.18	〃	s.i.

* s.i.: Same as the depth of internal oxidation.

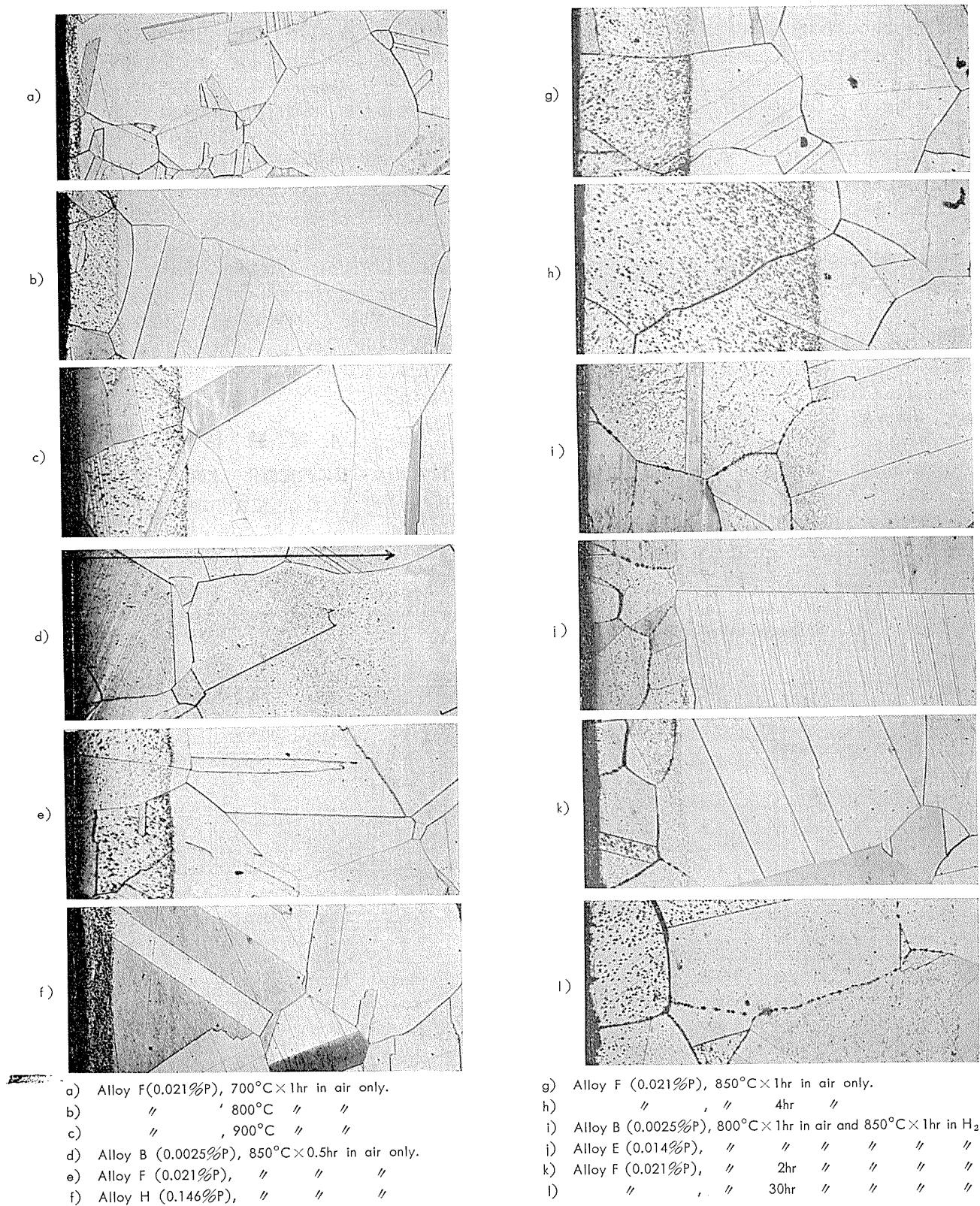


Fig. 6 Typical microstructures of specimens after oxidation and reduction treatments in the experiment
($\times 100 \times 2/3$)

と水素せい化深さの測定結果を **Table 2** に示した。

試料A（無酸素銅）は、空気中加熱のままでは内部酸化もその他の組織的な異常も何ら認められなかつたが、水素中加熱によって粒界せい化（ほとんどが連点気孔型で部分的に粒間分離を含む）が認められた。その深さはりんを添加した試料よりもかなり大きい傾向にあり、空気中加熱温度700°C以上もののは大部分が全肉厚にわたつてゐた。

りんを含む試料B～Iは、空気中加熱後の試験片に内部酸化層が認められ（ただし600°C加熱材の一部を除く）、水素中加熱後はその層内の結晶粒界に水素せい化が認められた。いずれの試験片においても、内部酸化層の front は試験片の表面とほとんど平行な線状をなしておる、全表面から内部へ向つて結晶粒の方位とは関係なく一様に進行してきたと考えられる状態を呈していた。いっぽう水素せい化の深さは、同一試験片内においても個々の結晶粒界によつて必ずしも一様ではなかつたが、内部酸化層の深さと同じところまで達している個所がいずれの試験片においても多数認められ、また内部酸化層の範囲を越えて進行していくところは全く認められなかつた。このことは、空気中加熱の際の酸素の侵入深さが、粒内、粒界とも同じであり、かつ内部酸化の生成深さと同一であることを示してゐる。

なお、試料A～Iを通じて、水素せい化層内における粒界のせい化様相は個々の結晶粒界によってまちまちであり、亀裂状に分離した粒界、隙間なく連なつた連点状気孔を有する粒界、いろいろな間隔をもつた連点状気孔を有する粒界、せい化しない粒界などが無秩序に混在してゐた。いずれの試験片においても、せい化層の深部には後者の割合が多く、また試料間で比較すると、りん量の少ない試料ほど連点気孔型の個所が多いのに対してりん量の多い試料ほど粒間分離型の個所が多い傾向がみられた。

4・2 水素加熱条件の影響

予め空気中加熱にて一定深さまでの内部酸化を与えた試料に対して、いろいろな温度および時間で水素中加熱した場合の水素せい化層の深さを測定した結果、**Table 3** のごとくであった。すなわち、本実験範囲内の加熱条件では、水素せい化の深さに対する水素中加熱の温度および時間の影響は全く認められず、せい化深さはすべてその前の酸素侵入深さによって決定されることがわかつた。

4・3 空気中加熱条件およびりん含有量の影響

Table 2 の測定結果を用いて、空気中加熱における酸素侵入深さと加熱温度、時間およびりん含有量との関係を検討した。もちろん、ここでいう酸素侵入深さは、その後の水素中加熱によって起る水素せい化の深さを意味するものである。

まず、加熱時間との関係を図示すると **Fig. 7** のごとく

Table 3 Effect of time and temperature of hydrogen treatment on the penetration depth of embrittlement in 0.021% phosphorus-copper to which have been given the internal oxidation to the definite depth.

Temp. and time, in H ₂	Penetration depth of hydrogen embrittlement(mm)	
	Internal oxidation depth : about 0.15mm*	Internal oxidation depth : about 0.85mm**
600°C × 20min	0.14 ***	NT
〃 40min	0.15 ***	NT
〃 2hr	0.14 ***	0.86 ***
〃 4hr	0.15 ***	0.85 ***
800°C × 10min	0.14 ***	NT
〃 20min	0.15 ***	0.86 ***
〃 40min	0.13 ***	0.86 ***
〃 2hr	0.14 ***	NT
〃 4hr	0.14 ***	0.84 ***
1000°C × 10min	0.14 ***	0.86 ***
〃 20min	0.15 ***	NT
〃 40min	NT	0.84 ***
〃 2hr	0.15 ***	NT
〃 4hr	0.14 ***	0.85 ***

*) By heating in air for 10 hr at 700°C

**) By heating in air for 4 hr at 900°C

***) Same as the depth of internal oxidation

NT Not tested

である。すなわち、いずれの試料および温度においても、酸素の侵入は加熱時間の平方根に比例して進行することがわかつた。そして、その進行速度に対して加熱温度はもちろんのこと、銅中のりん含有量の影響が極めて大きいことも明白にわかる。

Fig. 7 から、次のような酸素侵入速度式が得られる。

$$X^2 = k \cdot t \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 X ; 酸素侵入深さ (mm)

t ; 加熱時間 (hr)

k ; 温度およびりん量に依存する定数

つぎに、各温度および試料に関する(1)式の速度常数 k の値を **Fig. 7** から読みとり、これを加熱温度の関数として図示すると **Fig. 8** のようになった。この図から、700～900°Cの範囲において、りん量一定のときの k と温度との間に(2)式の関係式が得られた。

$$\log k_1 = -m/T + \log a$$

$$\therefore k_1 = \frac{a}{10^m T} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 k_1 ; りん量を一定とした時の k

T ; 加熱温度 (°K)

m および a ; 定数 (いずれも正数)

常数 m の値はいずれの試料（りん量）に関しても一定 (1.12×10^4) であり、常数 a は試料 A が 8.59×10^{10} 、B が 8.71×10^9 、C が 4.72×10^9 、D が 1.66×10^9 、E が 1.18×10^9 、F が 7.33×10^8 、G が 2.53×10^8 、H が 7.87×10^7 、

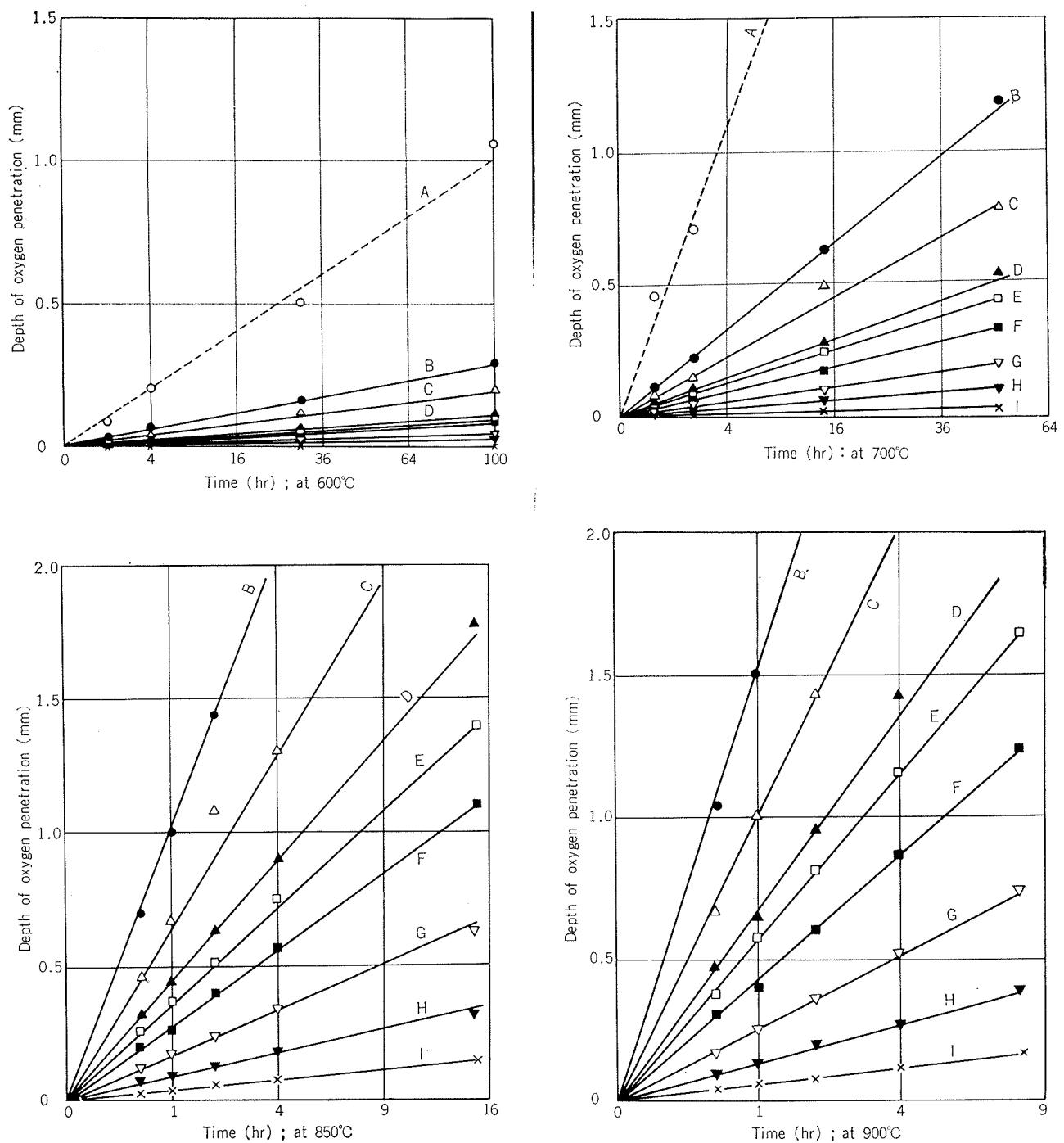


Fig. 7 Relation between heating time in air and depth of oxygen penetration.

そして I が 1.38×10^7 の値を示した。

上記の定数 a の値とりん量との関係を図にすると Fig. 9 のようになり、これから(3)式が得られた。

$$\log a = -n \cdot \log P + \log c$$

$$\therefore a = \frac{c}{P^n} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 P ；銅のりん含有量 (wt%)

n ；定数 = 1.20

c ；定数 = 8.13×10^6

いっぽう、 k とりん量の関係を図にすると Fig. 10 のよ

うになり、りん量 0.0025~0.56% の範囲内において(4)式の関係式が得られた。

$$\log k_2 = -n \cdot \log P + \log b$$

$$\therefore k_2 = \frac{b}{P^n} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 k_2 ；温度を一定としたときの k

n および b ；定数 (いずれも正数)

(4)式の定数 n は(3)式の n と同じ 1.20 であり、いずれの温度においても一定である。 b はそれぞれの温度によって特定の値となり、600°C では 6.59×10^{-7} 、700°C では 1.91

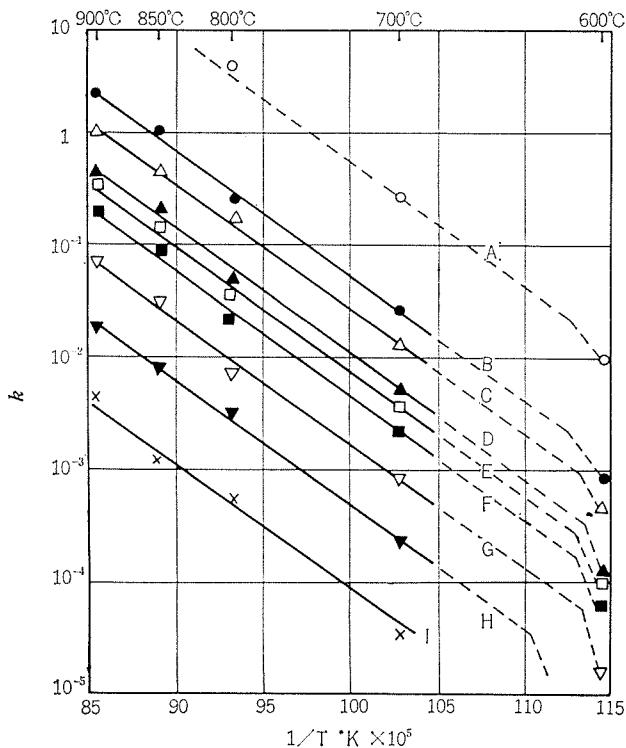


Fig. 8 Relation between temperature and "k" in equation (1).

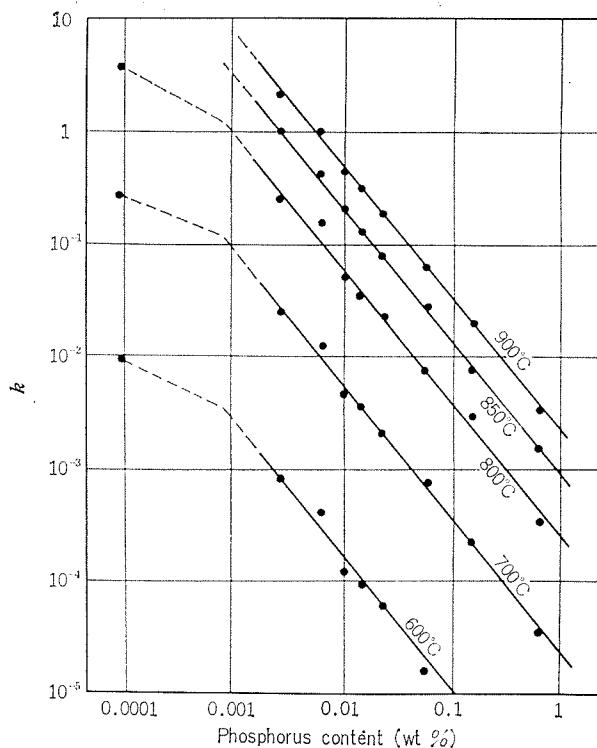


Fig. 10 Relation between phosphorus content and "k" in equation (1).

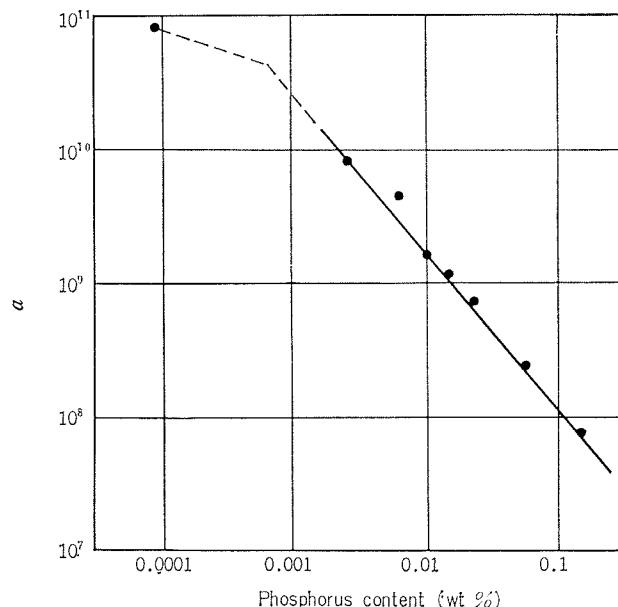


Fig. 9 Relation between phosphorus content and "a" in equation (2).

$\times 10^{-5}$, 800°C では 2.17×10^{-4} , 850°C では 8.21×10^{-4} , そして 900°C では 2.2×10^{-3} の値を示した。

この b の値と温度との関係を図にすると Fig. 11 のようになり, これから(5)式が得られた。

$$\log b = -m/T + \log c$$

$$\therefore b = \frac{c}{10^{m/T}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

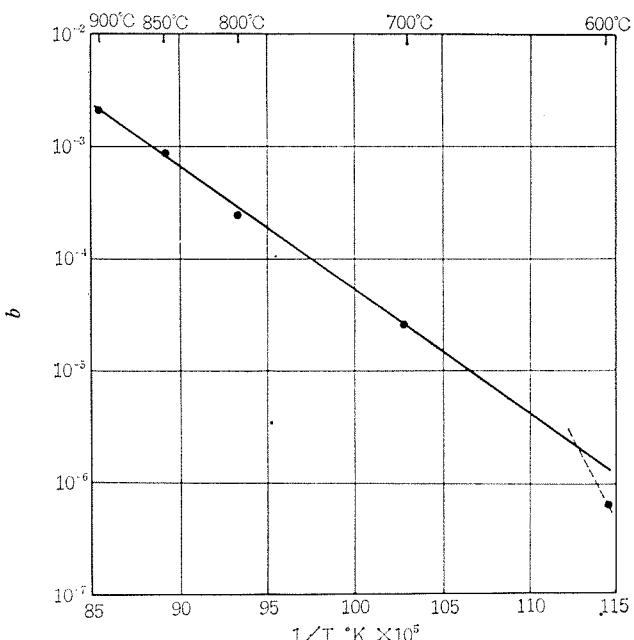


Fig. 11 Relation between temperature and "b" in equation (4).

ここで, m ; 定数 = 1.12×10^4

c ; 定数 = 8.13×10^6

上記の(2)式と(3)式, または(4)式と(5)式から, k と温度 T およびりん量 P との間の関係は(6)式のようになり, これを(1)式に代入することによって, 空気中での加熱温度, 加熱時間および銅のりん含有量の 3 因子と酸素侵入深さとの間に(7)式の関係が認められた。ただし, この関係は温度 700

~900°C, りん含有量 0.0025~0.56 % の範囲内に関してであり、600°C またはりんをほとんど含まない無酸素銅の場合には、酸素侵入深さが(7)式の関係よりも小さい方へずれる。

$$k = \frac{c}{P^n \cdot 10^{m/T}} \quad \text{(6)}$$

$$X^2 = \frac{c \cdot t}{P^n \cdot 10^{m/T}} \quad \text{(7)}$$

ここで、
 X; 酸素侵入深さ (mm)
 P; 銅のりん含有量 (wt%)
 T; 加熱温度 (°K)
 t; 加熱時間 (hr)
 c=8.13×10⁶
 n=1.20
 m=1.12×10⁴

なお、(7)式は c, n および m の常数値を用いることによって (7') 式のように変換できる。

$$X^2 = \frac{8.13t}{P^{1.20}} \times 10^{6-1.12 \times 10^4 / T} \quad \text{(7')}$$

4・4 無酸素銅およびりん脱酸銅に対する

危険加熱条件の比較

最後に、無酸素銅、りん量範囲 0.004~0.012% の脱酸銅 (ASTM の低りん脱酸銅に相当) およびりん量範囲 0.015~0.040% の脱酸銅 (ASTM の高りん脱酸銅に相当) の 3 種類の材料を仮定し、それぞれに関する空気中加熱条件と水素ぜい化感受性の概略的な関係を、前述の実験結果から導いて Table 4 に示してみた。この表は、表面からの水

Table 4 Sensitivity to hydrogen embrittlement of the three kinds of copper materials heated previously in air under the conditions.

Copper Time (min)\Temp (°C)	OFHC			DLP (0.004~0.012%P)			DHP (0.015~0.040%P)		
	5	30	60	5	30	60	5	30	60
600	○	●	●	○	○	○	○	○	○
700	●	●	●	○	●	●	○	○	○
800	●	●	●	●	●	●	○	●	●
850	●	●	●	●	●	●	○	●	●
900	●	●	●	●	●	●	●	●	●

Depth of embrittlement when heated in hydrogen:
 ○ Less than 0.05mm
 ● 0.05~0.3mm
 ● More than 0.3mm

素ぜい化深さが 0.05mm 程度で実用上問題となる場合、または 0.3mm 程度以上で問題となる場合についての、加熱条件の安全範囲を指示してくれる。この表からもわかるように、この種のぜい化現象に対しては、無酸素銅よりもりん脱酸銅の方が、しかも低りん脱酸銅より高りん脱酸銅の方が、より安全性が高いといえる。

5. 結 言

酸化性雰囲気での高温加熱につぐ水素雰囲気加熱によつて起る無酸素銅およびりん脱酸銅の水素ぜい化現象に関する、その現象を確認するための簡単な実験に引き続き、ぜい化の程度（深さ）におよぼす空気中および水素中加熱の温度と時間ならびに銅のりん含有量の影響を確認するための詳細な実験を行なった。得られた結果をまとめると、つぎのごとくである。

- 1) 無酸素銅およびりん脱酸銅といえども、酸化性雰囲気で高温度の加熱を受けた後水素雰囲気で加熱されると、水素ぜい化を生じる。
- 2) この水素ぜい化感受性は、酸化雰囲気での加熱中に銅中へ酸素が拡散侵入することによって生まれるものである。
- 3) りん脱酸銅および純度の特に低い無酸素銅の場合は、酸素の侵入によって内部酸化層が生成するため、水素と接する前の段階において侵入酸素の有無を断面顕微鏡観察で確認することができる。しかし、普通純度の無酸素銅は、水素と接する前の段階では侵入酸素の有無を顕微鏡観察で確認することができない。

4) 実験範囲内の加熱条件 (600°C 以上, 10min 以上)において、水素中加熱の温度および時間はぜい化の侵入深さに全く影響をおよぼさず、ぜい化の深さはすべてその前の酸素侵入の深さによって決定される。

5) 空気中加熱による銅中の酸素侵入深さは、加熱の温度、時間および銅のりん含有量に依存するところが大であり、加熱温度が高く、加熱時間が長く、りん含有量が少ないほど酸素侵入深さは大きくなる。

6) したがって、使用材料のりん含有量を考慮して加熱条件に注意を払う必要があり、またある程度の酸化還元加熱が避けられない場合にはなるべくりん量の高い材料を用いる方が安全性が高いといえる。例えば 1 時間程度の空気中加熱において、酸素の侵入を 0.05mm 未満に抑えるための安全温度は、無酸素銅の場合約 550°C 以下、低りん脱酸銅 (0.004~0.012%P) の場合約 650°C 以下、高りん脱酸銅 (0.015~0.040%P) の場合約 700°C 以下とみられる。また、例えば 700°C における前記と同様の安全加熱時間は、無酸素銅で約 40sec 以下、低りん脱酸銅で約 10min 以下、高りん脱酸銅で約 1 hr 以下程度とみられる。

7) りん含有量 0.003~0.56%, 温度 700~900°C の範囲内にて、空気中加熱による酸素侵入深さ X(mm) と加熱温度 T(°K), 加熱時間 t(hr) およびりん含有量 P(wt%) との間に、次式のような関係がある。

$$X^2 = \frac{c \cdot t}{P^n \cdot 10^{m/T}} = \frac{8.13t}{P^{1.20}} \times 10^{6-1.12 \times 10^4 / T}$$

ここで、c=8.13×10⁶, n=1.20, m=1.12×10⁴ である。

終りに、本研究の遂行に当つて懇切なご指導を賜わった大津武通博士（現当社技術調査役）に対して深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) L.L. Wyman : Trans. AIME, **104** (1933), 141; **111** (1934),
205; **137** (1940), 291
- 2) F. N. Rhines and W.A. Anderson : Trans. AIME,
143 (1941), 312
- 3) 渡辺幸健 : 古河電工時報, No. 18 (1958), 53

P

234

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 13 No. 4 October, 1972

アルミニウム冷間圧延におけるロールベンディングに関する一実験

馬 場 武 明
安 藤 正 男
小 川 真

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム冷間圧延におけるロールベンディング に関する一実験*

馬場 武明** 安藤 正男** 小川 真**

The Effect of Work Roll Bender on Roll Gap Shape Control on an Aluminium 4 High Cold Mill

by Takeaki Baba, Masao Ando and Atsushi Ogawa

A study was made on the effect of work roll bender installed on a 4 high cold mill, aiming at roll gap shape control.

Experiments were carried out on the work roll bending shape regarded as a function of the work roll bending force, rolled material's width, and roll separating force.

The results obtained were summed up as follows:

- (1) The work roll bender can change the roll gap shape so much as can control the rolled strip shape.
- (2) The work roll gap shape control are affected by the contour of back up roll.
- (3) The theoretical roll gap shape doesn't always meet the experimental results; but this discrepancy may refer to the contour change of back up roll.
- (4) The narrower the width of the rolled strip, the greater the effect of the work roll bender.
- (5) The higher the roll separating force, in the more negative roll gap shape range the roll gap shape is controlled.

1. はじめに

最近、熱間圧延および冷間圧延の如何にかかわらず製品の板厚および平坦度に関してその要求は日毎に苛酷となってきた。これら制御の技術開発初期において大きな分野をしめたのは長手方向の板厚制御に対してであった。熱間および冷間圧延機の両者に対して種々の型の板厚自動制御 (A. G. C.) が過去着実に開発されている。

いっぽう、板幅方向に対する板厚制御、換言すれば平坦度制御に関してより優秀な装置が開発されなければならないというのが最近の傾向である。また、この問題はそれ自体二つの分野に分けることができる。すなわち、ストリップクラウン制御およびストリップ形状制御である。しかしながら両者共根本的には同じ圧延技術、すなわち、ロールクラウンの適正制御によって達成することができる。

このようなことから、ここ数年来、圧延業界においては板材の形状制御に主眼をおき、これに対処するためロールベンダを装備するのが通例となっている。ロールベンダの形式は開発当初においてはワーカロールベンダがあり、その後ロールの曲げ形状および曲げ量よりバックアップロールベンダが開発された。しかしながら現在でも装備されているものの大半はワーカロールベンダであり、バックアップロールベンダはその建設費用が高いことに原因しているためかその数は少ない。

* 昭和46年度春期塑性加工連合講演会に一部発表

** 技術部

当社においてもワーカロールカウンターバランサの一定圧力を可変にし油圧を任意に設定するワーカロールベンダを装備し板の形状およびワーカロールのクラウンを保証している。これらの装置は簡易な装置ながら、アルミニウムの圧延のためもあってその効果は非常に大きなものがある。

今までのこれらのロールベンダ装置の使用法は多分に経験的要素が大勢を示めこれらを定量的に把握しあつ管理している例は少ないようと思われる。このようなこともあるて最近の圧延研究者達はロールベンディングの解析を試み実験との対比を行なっている。この目的はロールベンディングの定量化と形状制御の自動化にある。

著者らはアルミニウム冷間4段圧延機においてロールベンダの実験を行ない、その能力を把握し、かつバックアップロールの経時的に変化する摩耗量に着目しそれと関連させてワーカロールの形状を求めてみた。

2. ロールベンディングの解析

これまでロールベンディングの解析法は1966年 Stone¹⁾に始まり、その後塙崎²⁾、鈴木、河野²⁾他と続いている。本項ではこれらの解析法を簡単に紹介する。

2・1 Stone の解析法

4段圧延機のワーカロールがとるクラウン形状はワーカロール軸受箱、あるいはバックアップロール軸受箱に作用

する力の状態を弾性はり問題におきかえて計算すれば可能である。

このような弾性状態下におけるはりに対する微分方程式は次式で与えられる。

$$EI_w \frac{d^4y}{dx^4} = -ky \quad \dots\dots\dots(1)$$

(1)式に対するたわみ曲線の一般解は次式で与えられる。

$$y = e^{\beta x} [A \cos \beta x + B \sin \beta x] + e^{-\beta x} [C \cos \beta x + D \sin \beta x] \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{ただし } \beta = \sqrt{\frac{K}{4EI_w}}$$

A, B, C, D ; 荷重様式および境界条件によって決定される積分定数

いま、例として図1に示されるような弾性はりの状態および負荷を考える。(2)式をこのような弾性状態に対して解き、定数 A, B, C, D を決定すれば4段圧延機のワークロール軸受箱に負荷されるワークロールの曲げ力によってストリップに接触している上下ワークロールのクラウン形状曲線を解くことができる。

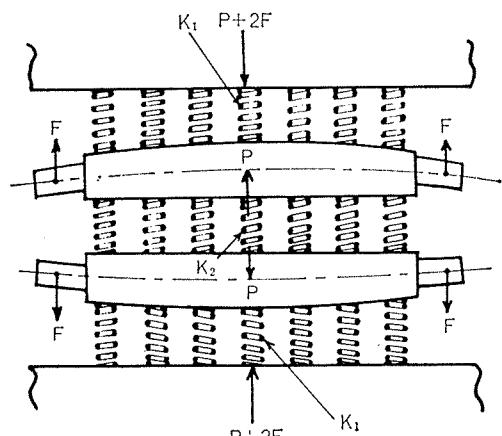


図1. Stone の解析用に用いた力学的モデル

$$y = \frac{4FB}{K(\sinh \beta l + \sin \beta l)} \left[\{ \cosh \beta x \cos \beta l(l-x) + \cosh \beta(l-x) \cos \beta x \} \right. \\ \left. + c \beta \{ \sinh \beta x \cos \beta(l-x) - \cosh \beta x \sin \beta(l-x) + \sinh \beta(l-x) \cos \beta x - \cosh \beta(l-x) \sin \beta x \} \right] + \frac{F(d+e)}{EI_b} [x(l-x)] \dots\dots\dots(3)$$

ただし F ; ロール端部におけるワークロール曲げ力, kg.

K ; はりの弾性定数, kg/mm・mm.

I_w ; ワークロールの慣性モーメント, mm⁴

c ; ロール端部に対する力 F のモーメント腕, mm

l ; ワークロールの胴長, mm

x ; ロール端部より胴軸にそなう任意の点までの距離, mm

I_b ; バックアップロールの慣性モーメント, mm⁴

d ; バックアップロール軸受中心とロール端間の距離, mm

e ; ロール端から力 F が作用する点までの距離, mm また、はりの弾性定数 K の決定に対しては二円筒の接触に対する Föppl の式を用いている。

2.2 鈴木、河野および他の解析法（分割モデル）

バネモデルにおいてはロールのせん断変形を直接、式にとりいれることができない。また、バネ定数をロール軸方向に一定としている点は板幅方向のロール弹性变形を厳密に求めようとする際には大きな制約となる。そこで本解析においては以下に述べるような分割モデルを考えている。

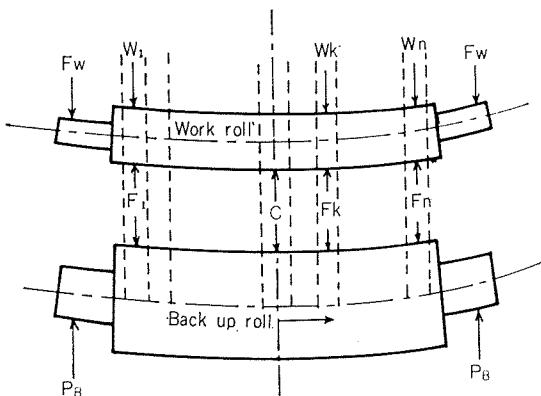


図2. 分割モデル

この方法は図2に示すようにワークロールとバックアップロール間の弾性接触部およびワークロールの板側部分をロール軸方向に適当数の領域に分割する。そして各々の分割領域に働くロール間接触力をその領域の中央点に働く集中力 F_R で代表させる。この F_R の分布を求めロール軸心あるいはロール表面の変位を決定しようというものである。圧延はロールの中央を横断する面に関して対称と考え、力の釣合より

$$\sum_{i=1}^{n/2} F_i = P_B - F_w \quad \dots\dots\dots(4)$$

が成立する。分割領域の中央点でロールが互いに接触しているための幾何学的適合条件より $k=1, 2, \dots, n/2$ において

$$\sum_{i=1}^{n/2} \left(\delta_{k,i}^{(w)} + \delta_{n-k+1,i}^{(w)} + \delta_{k,i}^{(B)} + \delta_{n-k+1,i}^{(B)} \right) F_i + \sum_{i=1}^{n/2} (\Delta_{k,i}^{(w)} + \Delta_{k,i}^{(B)}) F_i + V(a_k) = c \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで $\delta_{k,i}$ はロール弹性变形に対する影響係数を示す。すなわち $x=a_i$ 点に単位荷重を加えたとき $x=a_k$ 点における変位が $\delta_{k,i}$ である。肩文字 w, B はそれぞれワークロール、バックアップロールに関するものであることを示す。同様 $\Delta_{k,i}$ はロール軸心の曲げ変形に対する影響係数を示す。また、 $V(a_k)$ は圧下力 W_i ($i=1 \sim n/2$)、バックアップロール軸受荷重 (P_B)、ワークロール曲げ荷重 (F_w) などによるロール軸心変位の $x=a_k$ 点における値およびロールにつけたクラウン形状等を示す。(4), (5)式で未知数 F_i ($i=1 \sim n/2$) および c で合計 $(n/2+1)$ 個、いっぽう、

方程式の数は(4)式1個、(5)式 $n/2$ 個合計 $\left(\frac{n}{2}+1\right)$ 個で(4),

(5)式の連立方程式を解けば F_R , c が定まる。 c はロール中央における両ロール軸心接近量を示す。

2・3 圧延機をバネ系と考えたときの解析

Stone の理論的取扱い法は、例えばバックアップロールベンディングに関してはワーカロールの影響を無視し、またワーカロールベンディングに関してはバックアップロールの影響を無視するというように簡略化したもので一般性に乏しい。そこで4段圧延機のロールベンディング機構を図3に示すような力学的モデルに置きかえて解析するものである。すなわち(1)式をバックアップロールおよびワーカロールに適用し、それぞれの境界条件および連続条件よりたわみ曲線を求めるもので、その詳細な解析法については省略する。

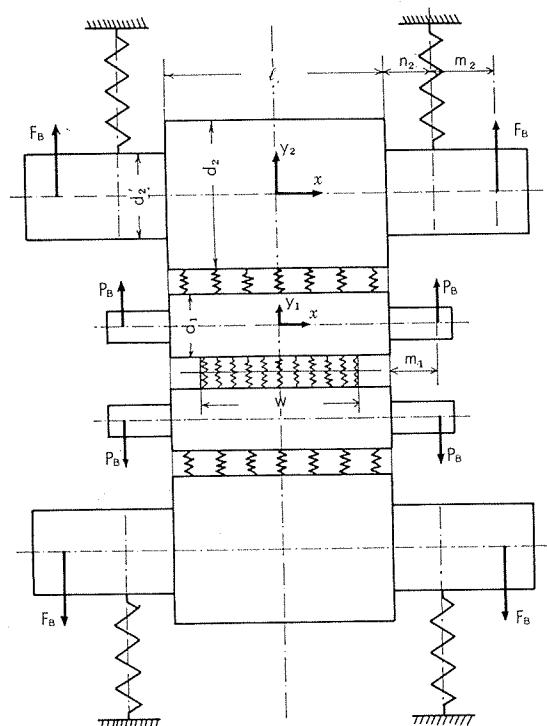


図3. バネ系モデル

3. 実験

3・1 実験方法

3・1・1 実験に使用した圧延機

実験に用いた圧延機は非可逆式4段冷間圧延機で以下に示すような寸法のものである。

バックアップロール径 ; 1120mm^φ

ワーカロール径 ; 392mm^φ

ロール胴長 ; 直径 90mm^φ×2 の油圧シリンダを上下ワーカロール間に置き 0~22トンまで任意に制御可能なものである。

3・1・2 実験材

実験材は A1100-R 材で寸法は以下に示すものである。

7mm^t×820mm^w×1000mm^l

7mm^t×1020mm^w×1000mm^l

7mm^t×1220mm^w×1000mm^l

なお、ワーカロールの無負荷時の形状は直円筒、すなわち初期クラウン0のものを使用した。

3・1・3 曲げ測定方法

ワーカロールの形状測定としては、上側ワーカロール（初期クラウン0）長手方向に9点ストレンゲージを貼付し曲げによるひずみを測定して行なった。なお、測定ひずみが小さいので2ゲージ方式をとり感度を2倍にして行なった。

3・1・4 実験方法

実験材を上下ワーカロール間にさみ、ロールベンディング力 F をゼロにして締め込み、荷重 P が100トンに達したときワーカロールの形状を測定する。ついで F を12トン、22トンに上げ、それについてワーカロールの形状を測定した。同様な実験を荷重 P が200トンの場合について行なった。また、このような実験を板幅820, 1020および1220mmについて行ない、バックアップロールの摩耗に対する影響を調査するためバックアップロール入替後、1か月、2か月および3か月後について同様な実験を行なった。

3・2 実験結果

3・2・1 整理法

実験によって得られたロール表面のひずみ量では実際にどのような曲げ量になっているのか推測の域を出ない。つまり、ある程度理解できるとしてもそれは定性的なものであって定量的にワーカロールのたわみ量および形状といったものがわからない。したがって、測定したひずみ量からつぎのようにしてワーカロールのたわみを計算で求めた。

曲げによるたわみ量 δ ははりの曲げモーメント M 、断面二次モーメント I 、およびはりの弾性係数 E が与えられれば、次式によって与えられる。

$$\delta = \int \int -\frac{M}{IE} dx dx \quad \dots \dots \dots (6)$$

また、はりの表面のひずみ ε および断面係数 Z が与えられれば、曲げモーメント M は次式のごとくなる。

$$M = -Z\varepsilon \cdot E \quad \dots \dots \dots (7)$$

(7)式を(6)式に代入して整理すると

$$\delta = \frac{Z}{I} \int \int \varepsilon \cdot dx \cdot dx \quad \dots \dots \dots (8)$$

となる。また、 Z および I は次式で与えられる。

$$Z = \frac{\pi d^3}{32}, \quad I = \frac{\pi d^4}{64} \quad \dots \dots \dots (9)$$

ただし、 d はワーカロールの直径 (mm) である。

(9)式を(8)式に代入して整理すれば

$$\delta = \frac{2}{d} \int \int \varepsilon \cdot dx \cdot dx \quad \dots \dots \dots (10)$$

で与えられる。一般に曲げひずみ ε ははりの長手方向の距離を x とすると x の関数で与えられる。したがって、測定

曲げひずみ分布をワークロール軸方向距離の関数としてあらわされれば、このひずみ分布を(10)式に代入することによってたわみ曲線が計算される。曲げひずみ ϵ の分布の一例を図4に示すが、一般に非常に複雑である。したがって整理法としては測定曲げひずみ間を直線で近似し、しかも基点をロール中心（ロール中心で $\delta=0$ ）において計算を行なった。

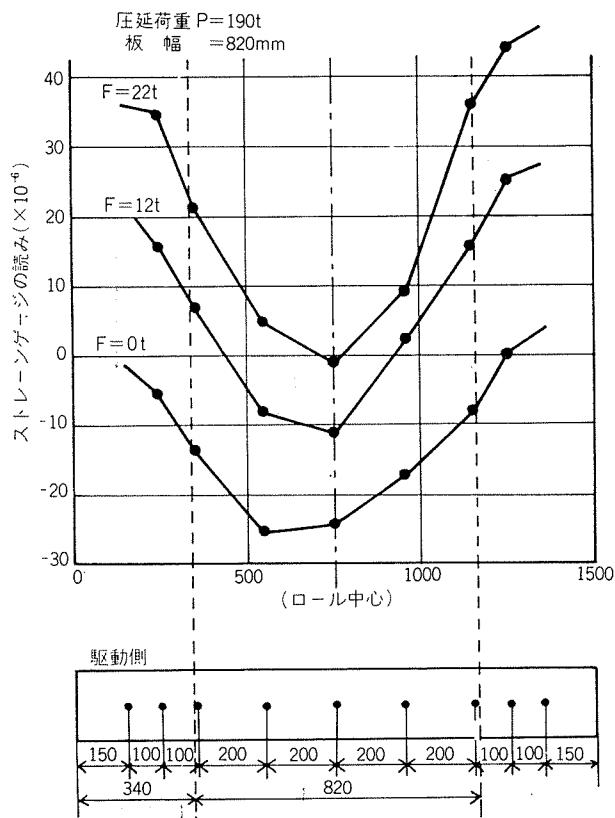


図4. ワークロールの曲げひずみ測定結果

3・2・2 実験結果ならびに考察

バックアップロール入替後1か月、2か月および3か月後の実験結果を図5、図6および図7に示す。これらの図は横軸がロール胴長を示し縦軸はたわみ量である。またロールベンディング力 F をパラメータとしている。これらの図より一般的にいえることはロールベンディング力 $F=0$ のときのたわみ曲線はほぼ放物線で近似されるということである。また、これらの図からバックアップロールの使用期間によって著じるしくたわみ曲線が変化しているのが明瞭に出ている。すなわち、使用期間の延長に伴いロールベンディング力 $F=0$ のときのたわみ曲線は正の方向に移動し、かつロールベンディングを使用した場合、ロール胴長にわたる曲げ量は増加していることがわかる。

1) 板幅の影響

バックアップロール入替後1か月、圧延荷重200トン、板幅820, 1020, 1220mmの条件で行なった実験結果を図8～図10に示す。これらの図からロールベンディング力 F を使用しない場合はたわみ曲線はほぼ放物線に近似される

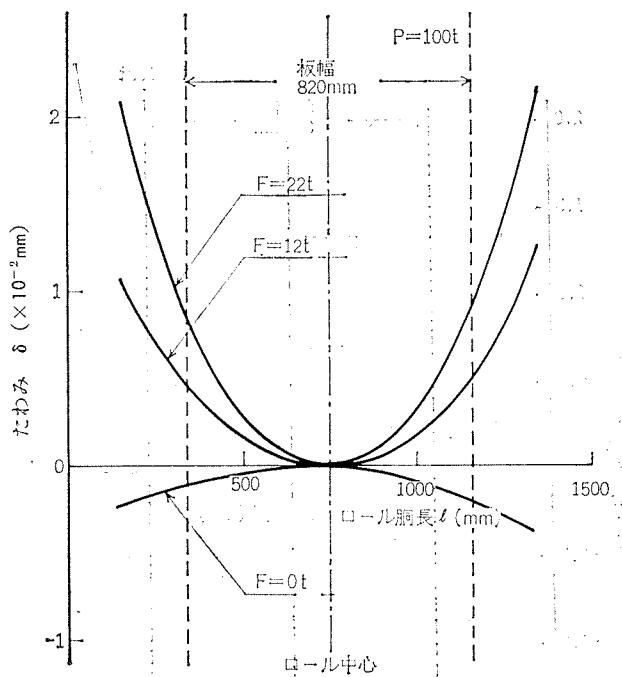


図5. 実験結果—ワークロールのたわみ曲線（バックアップロール入替後1ヶ月）

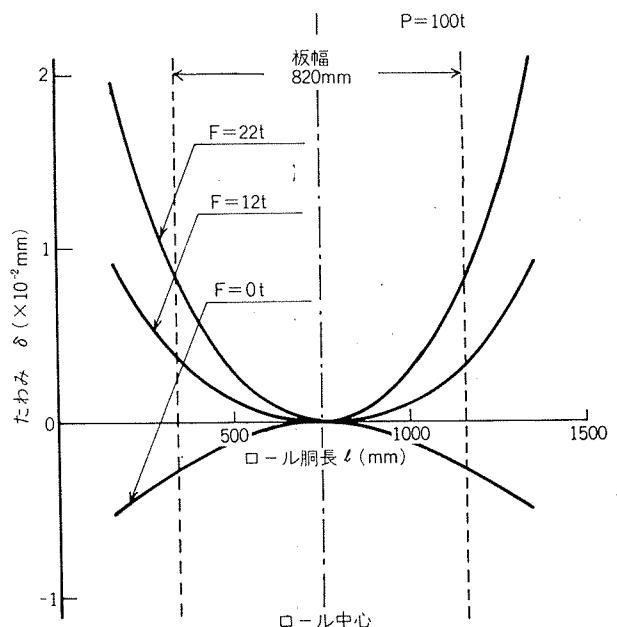


図6. 実験結果—ワークロールのたわみ曲線（バックアップロール入替後2ヶ月）

がロールベンダ F を増大せしめるとともに複雑な曲線となる。また、 F の作用によるたわみ曲線の変化量は板幅が狭いほど大きい。

つぎにバックアップロールの使用期間によって板幅に対してどのように影響するかを調べた結果が図11～図13である。これらの図より $F=0$ の場合、板幅が狭いときは負のたわみを示しているが板幅が広くなるとともに正の方向に移動し、板幅が1220mmになると完全に正のたわみとなる。この原因はバックアップロールの形状が変化したものとし

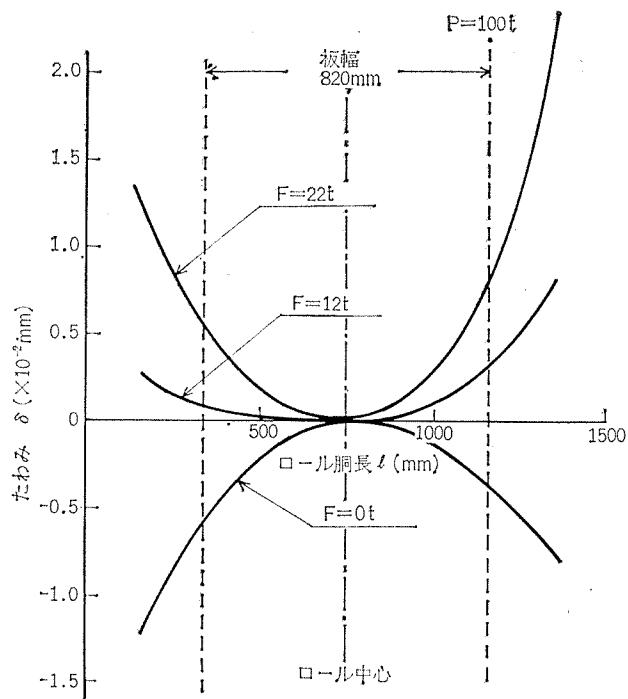


図7. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後3ヶ月）

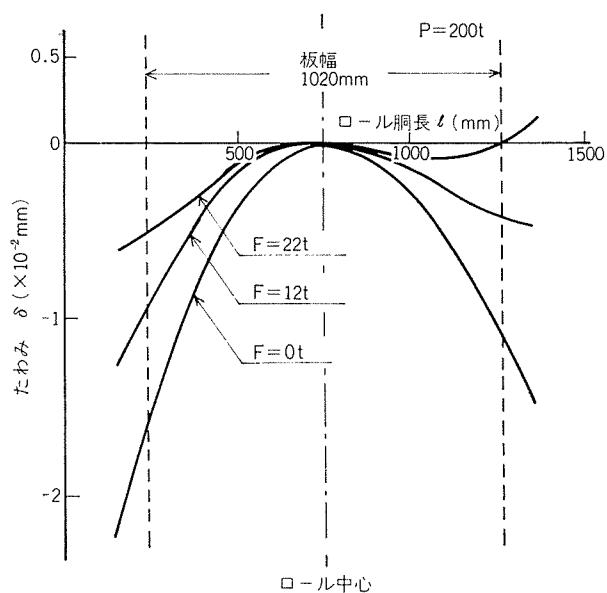


図9. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後1ヶ月）

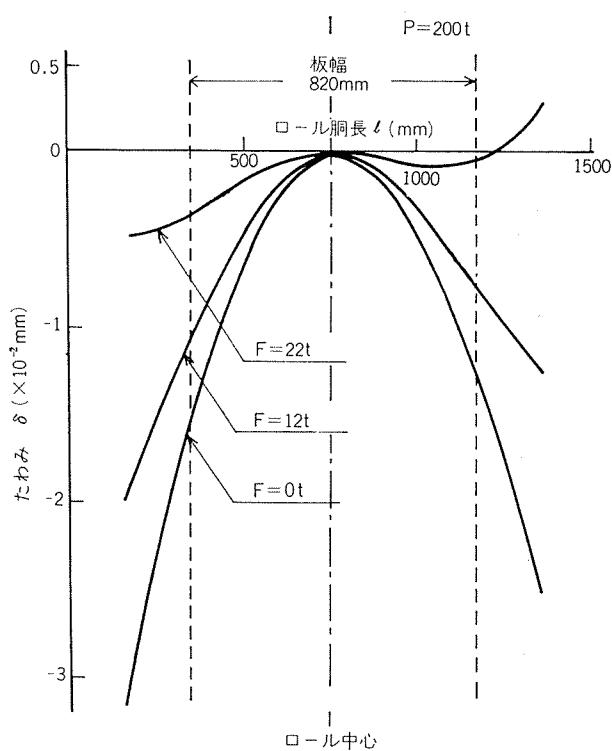


図8. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後1ヶ月）

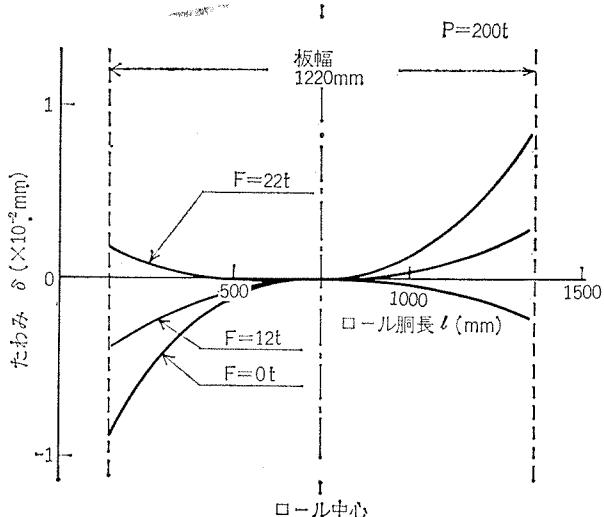


図10. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後1ヶ月）

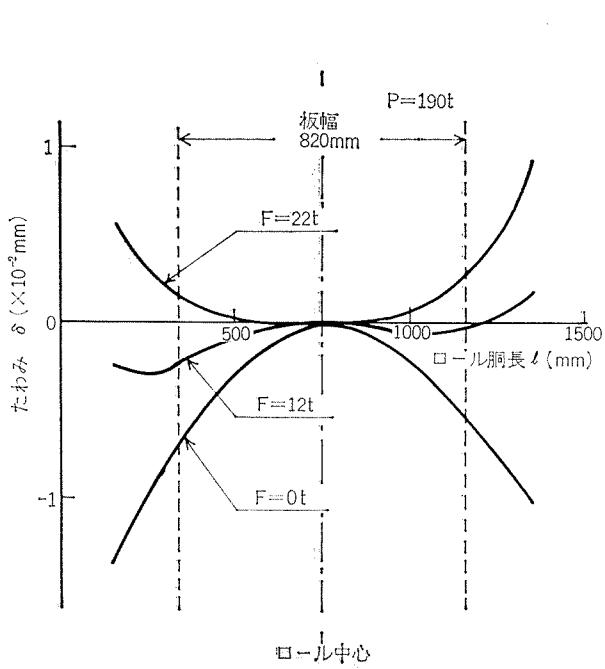


図11. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後3ヶ月）

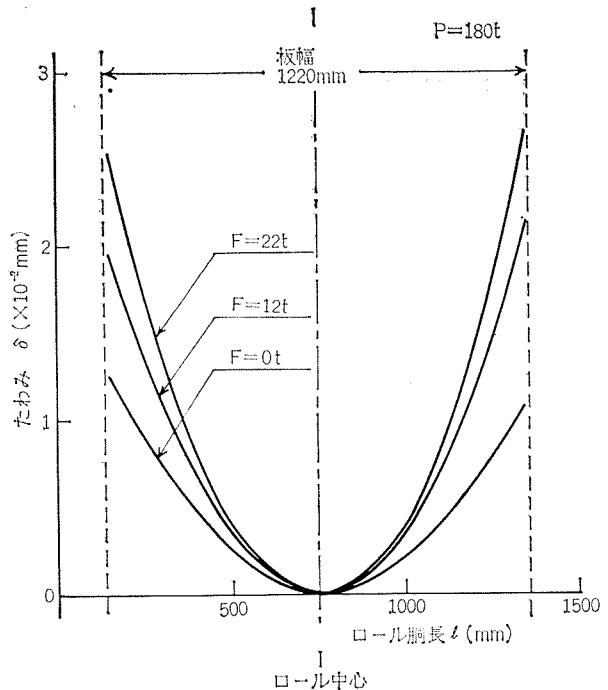


図13. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後3ヶ月）

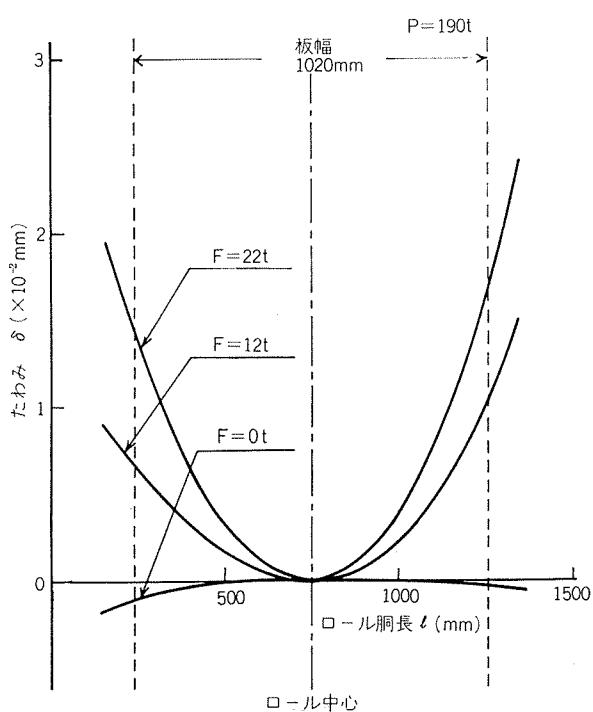


図12. 実験結果—ワークロールたわみ曲線（バックアップ
ロール入替後3ヶ月）

か考えようがない。これを確かめるために使用3か月後バックアップロールを抜き出しその形状を測定した、結果を図14に示す。この図は横軸はロール胴長を示し、縦軸はロール中心の測定値を0とした場合の測定差を示し、かつ斜線部はロール本体側である。図よりバックアップロールの形状は中央部800mm程度にわたっては平坦な直円筒であるが、それ以後はロール端面に向って摩耗度が進行した形状となり全体的には樽状を呈している。この摩耗による形状のため前述したようなたわみ曲線が得られたものと思われる。すなわち、ロールベンディング力 F を増大していく

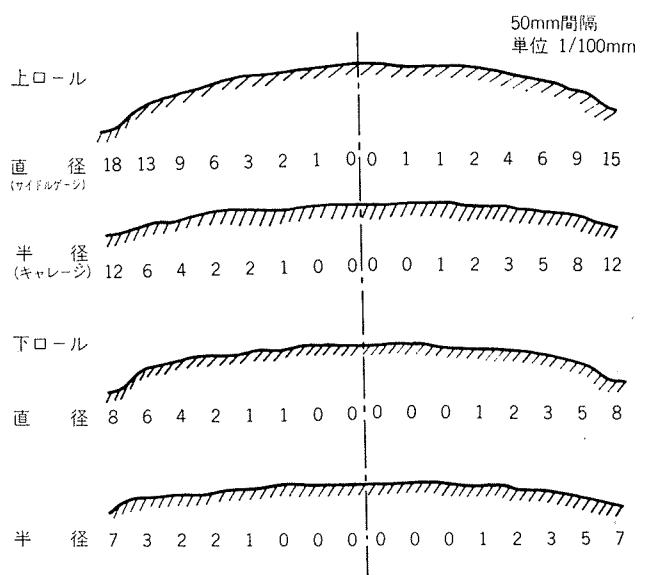


図14. 使用後の形状測定結果（3ヶ月）

と、板幅 820mm のものに対しては圧延荷重による曲げを打消すように働くが、板幅が増大するとともにロールベンディング力 F を使用すると圧延荷重による曲げを助長するようなワーコロールの形状となる。

2)たわみ量の制御範囲

バックアップロール入替後 1か月の条件下で行なった実験に対して圧延荷重 100 トンおよび 200 トンの下でたわみ量の制御範囲を検討したのが図15(a)および(b)である。図の横軸はロールベンダ F を縦軸はたわみ量を示し、図中板幅をパラメータとしている。この場合整理法としてはロール端より 150mm の曲げ量をプロットしている。この図より圧延荷重が小さい 100 トンの場合制御範囲は正負にわたるが圧延荷重が大きくなるとともに制御範囲は負のたわみ領域となる。すなわち、実際の圧延ではワーコロールに正の初期クラウンを補正しなければならないことから当然の結果である。

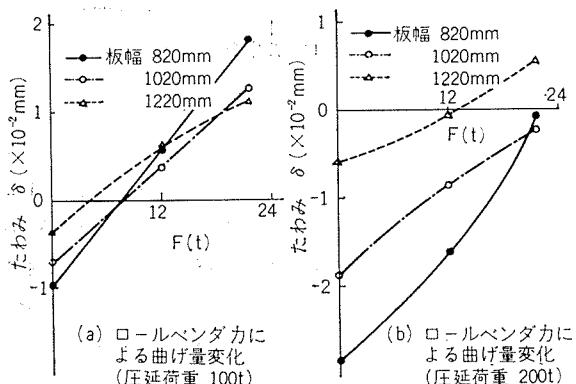


図15. ロールベンダによる曲げ制御量

3)バックアップの使用期間による曲げ量の変化

バックアップロールの使用期間がのびるに従って摩耗が進行しワーコロールの曲げ形状が変化していくことは先に述べた。この状態を具体的に示したのが図16～図18である。これらの図より板幅がせまいときは変化量はあまり大きくないが板幅がひろくなるとともに変化量は大きくなる。さらに板幅がひろくなるとロールベンディング力 F による制御範囲が正のたわみとなる。しかもこれらの図からバックアップロールの摩耗の進行状態がある程度推定できるものと思われる。すなわち、バックアップロールの摩耗は入替後急速に進行するが 2か月経過するとその進行状態が遅くなり、3か月後にある値に収めんしていくものと思われる。

4)理論計算との比較

図19～図21にバックアップロール入替後 1か月後の実験結果および Stone の式で理論計算した結果を板幅 820mm, 1020mm および 1220mm のものに対して示す。これらの図で実験値を太線および理論値を細線で示している。これらの図よりロールベンディング力 $F=0$ のときのワーコロールのたわみ量は理論値と実験値とは大体一致しているが、

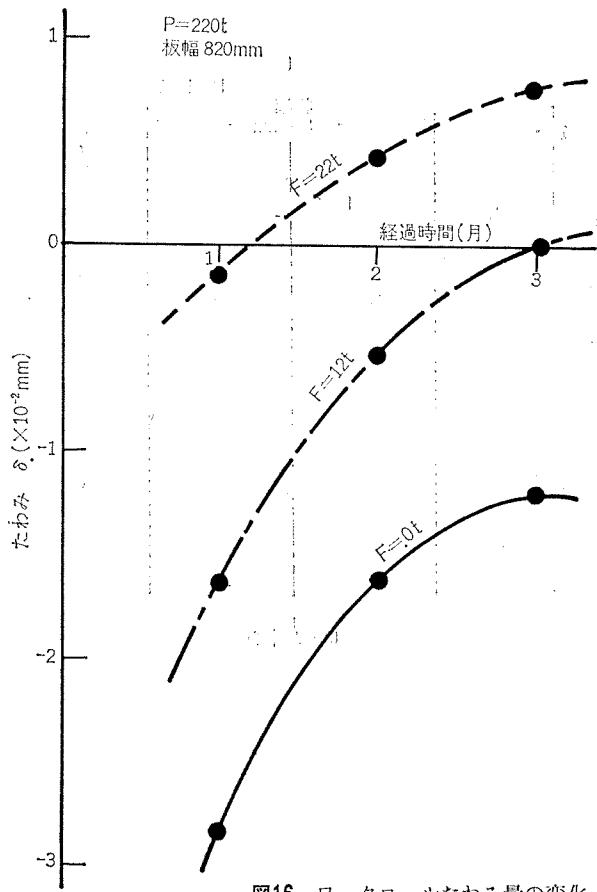


図16. ワーコロールたわみ量の変化

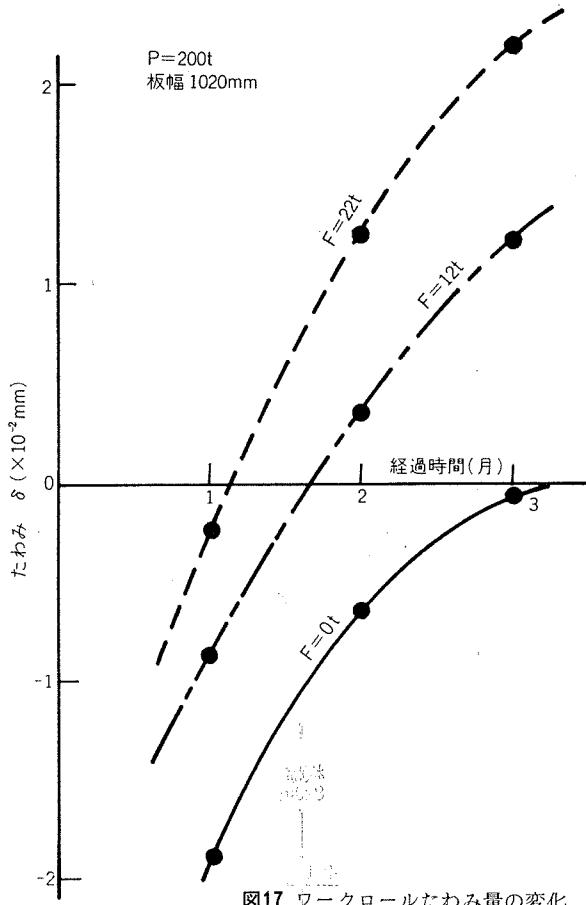


図17 ワーコロールたわみ量の変化

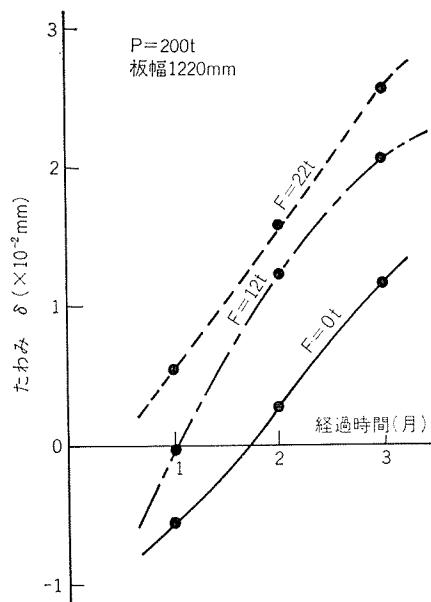


図18. ワークロールたわみ量の変化

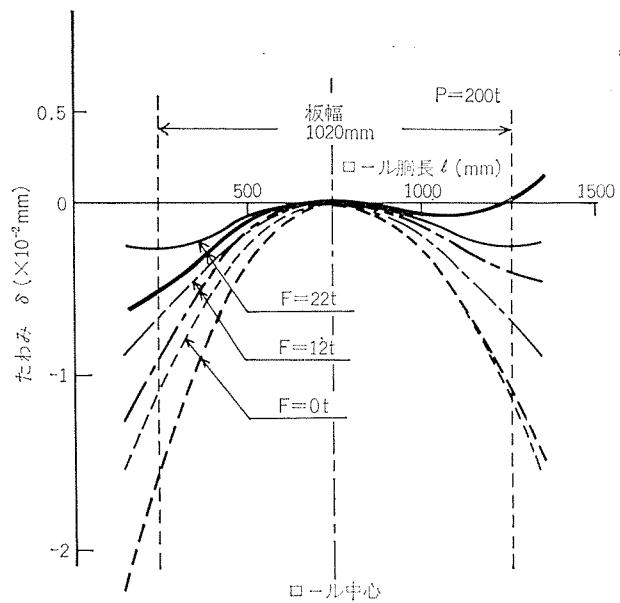


図20. 実験値（太線）と計算値（細線）の比較

じやっかん実験値の方が負の方向に大きくたわんでいる。しかもこの傾向は板幅がせまいときに顕著で、逆に板幅が広くなると理論値の方が負の絶対値が大きくなる。このことは前述したごとくバックアップロールの摩耗による形状変化を考えれば説明できると思われる。

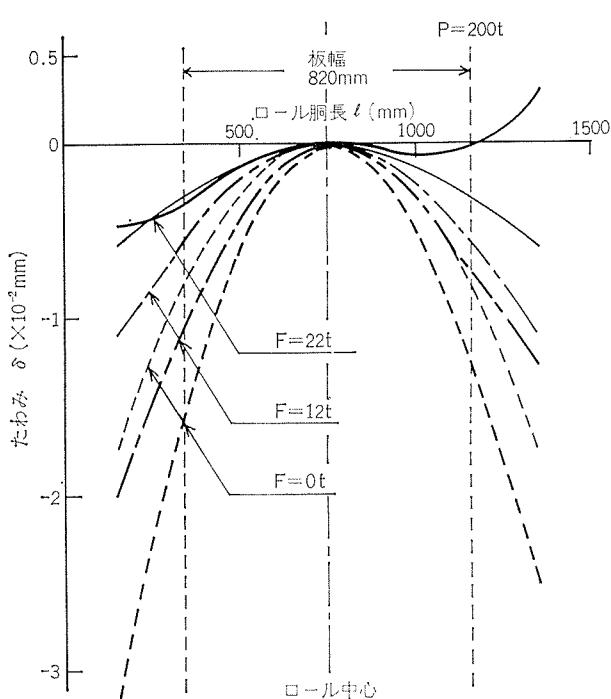


図19. 実験値（太線）と計算値（細線）の比較

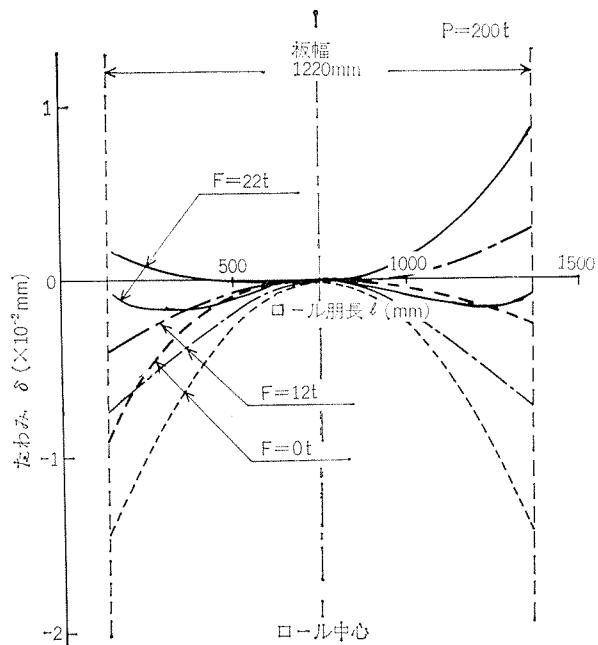


図21. 実験値（太線）と計算値（細線）の比較

また、クラウン制御量はいずれの場合も実験値の方が大きくなっている。これは理論計算の場合、バックアップロールの形状は直円筒であるとして計算したものである。すなわち、ロールベンディング力Fによるモーメントの作用点をバックアップロール端部においていたためであって、実際はバックアップロールの形状が摩耗によって樽状に変化したためモーメントの作用点がバックアップロールの中心方向にある距離だけ移動して理論計算より大きなロールベンディング力Fのモーメントが作用しているためであると思われる。

4. 結論

著者らは今までに発表されているロールベンディングの解析法を簡単に紹介し、これらの解析結果と実際とのつながりを求めるために生産圧延機で実験を行なってみた。これらの結果、バックアップロールの経時的形状変化とともにワーカロールのたわみ形状は時々刻々変化していることがわかった。したがって、理想的なバックアップロールの形状を考えた計算では実験値とある程度くいちがうのはやむを得ないと思われる。したがって稼動中の圧延機のクラウン制御によるワーカロールの形状を推定するにはそのときのバックアップロールの形状を正確にとらえる必要がある

ると思われる。

あるいは逆にバックアップロールの入替基準の確立およびバックアップロールに積極的に凸のクラウンを研磨でつけてバックアップロールの形状を一定に保ち、作業の安定化を図ることも一方法であろう。

文 献

- 1) M. D. Stone and R. Gvay : Iron and Steel Engineer, 42-8 (1965), 73
- 2) 鈴木 弘, 河野輝雄: 塑性加工連合秋期講演会論文集 10-1968
- 3) 塩崎 宏: 塑性と加工 9 (1968), 315

P

235

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 13 No. 4 October, 1972

Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性および 引裂抵抗におよぼす Fe および Si の影響

福 井 利 安

住友軽金属工業株式会社

Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性 および引裂抵抗におよぼす Fe および Si の影響*

福 井 利 安**

Effects of Fe and Si on Notch Toughness and Tear Resistance of Al-Zn-Mg Alloys and their Welds

by Toshiyasu Fukui

Experiments were carried out on the effect of Fe and Si contents on notch toughness and tear resistance of Al-Zn-Mg alloy plates and welds. The notch toughness was evaluated by notch-tensile and yield ratios and Charpy impact value and the tear resistance was evaluated by crack propagation energy in a modified Navy tear test.

The notch toughness and tear resistance of T4-and T6-treated Al-Zn-Mg alloy plates were reduced markedly with increasing amounts of Fe and Si as impurities, while they were considerably influenced by tempering conditions of plates, notch directions, testing temperatures and so on. The notch toughness and tear resistance of TIG-welds were also reduced with increasing amounts of Fe and Si, while they were generally poorer than those of base plates. Fe, Si and Fe+Si, if these contents were equal, had almost the same influence on notch toughness, but strictly speaking, the influence of Si was most remarkable.

With increasing contents of Fe and Si, the dimple pattern associated with ductile fracture tended to turn into a quasi-cleavage pattern associated with a comparatively brittle fracture, showing the intergranular rupture. It was considered that the crack propagation in Al-Zn-Mg alloy plates and welds was closely related to the distribution of second phases containing Fe and Si.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金は溶接構造材として注目され、Al-Mg 系の A5083 合金とともに車両をはじめとする各種の大型構造物の強度メンバーに用いられ¹⁾²⁾、また最近では低温容器への適用についても種々検討されている³⁾⁴⁾。しかしながら Al-Zn-Mg 合金は Al-Mg 合金にくらべて比較的靱性——とくに低温での靱性が劣るとされており、本系合金の靱性の改善は耐応力腐食割れ性や溶接性の改良とともに非常に重要な問題となっている。

冶金学的な観点よりの Al-Zn-Mg 合金の靱性とその破壊特性についてはこれまでにもいくつかの報告があり、Zn および Mg 量の影響⁵⁾⁶⁾、微量添加元素の影響⁷⁾、熱処理の影響⁵⁾⁷⁾⁸⁾などについて調べられており、粒界析出物、precipitate-free-zone の巾などの観点より考察されている。いっぽう、本系合金の溶接部についても dendrite cell size⁹⁾、cell matrix 中の溶質濃度¹⁰⁾、第2相の分散度¹¹⁾¹²⁾などの観点より調べられている。

しかしながら、本系合金およびその溶接部の靱性におよ

ぼす不純物としての Fe および Si の影響については、断片的に調べられた二、三の研究⁶⁾¹⁰⁾¹³⁾があるだけでこの詳細については不明な点が非常に多い。本研究は Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性ならびに引裂抵抗とその破壊特性におよぼす Fe および Si の影響を明らかにすることを目的としている。

2. 供試材および実験方法

供試材は Al-4.5wt%Zn-1.5wt%Mg-0.3wt%Mn-0.2wt%Zr 合金を 99.99%Al, 99.85%Al および 99.5%Al 地金で溶解し、金型铸造（30kg 鑄塊）して後、鑄塊予備加熱（450°C×24hr）、熱間押出ならびに熱間圧延（420°C）および冷間圧延を行なって 4 および 6 mm 厚の板にした。**Table 1** に供試材の化学成分を示す。熱処理は 465°C で 3 hr の溶体化処理後水焼入れし 30 日間の室温時効（T4 材）および室温での予備時効の後 120°C×24hr の焼戻し処理（T6 材）を施した。いっぽう溶接は TIG 法で 4 mm 板は片面 1 パス、6 mm 板は両面各 1 パスの計 2 パス溶接でそれぞれ突合せ継手を作成した。溶接材は圧延母材と同じロットより採取した共金である。

実験は切欠一平滑引張試験（4 mm 板）、シャルピー衝

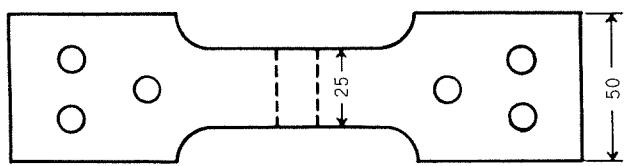
*日本金属学会誌、35(1971), 1035 および 35(1971), 1041 に発表

**研究部

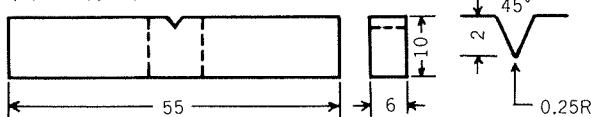
Table 1 Chemical compositions of test materials.

Materials		Chemical compositions (%)									Remarks
		Zn	Mg	Mn	Zr	Cr	Ti	Cu	Fe	Si	
Test A	A 1	4.53	1.50	0.30	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	99.99% Al
	A 2	4.57	1.50	0.30	0.19	<0.01	0.01	<0.01	0.10	0.04	99.85% Al
	A 3	4.53	1.50	0.30	0.19	<0.01	0.02	0.01	0.26	0.08	99.5% Al
Test B	B 1	4.61	1.61	0.27	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	—
	B 2	4.42	1.49	0.27	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.15	<0.01	
	B 3	4.61	1.60	0.27	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	Fe
	B 4	4.62	1.56	0.28	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.39	<0.01	
	B 5	4.56	1.53	0.28	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.09	
	B 6	4.43	1.51	0.28	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.18	Si
	B 7	4.61	1.60	0.28	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.38	
	B 8	4.61	1.51	0.27	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.04	
	B 9	4.60	1.54	0.28	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.08	Fe+Si
	B 10	4.63	1.56	0.28	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	0.17	

(A) Notched and unnotched tensile tests



(B) Charpy impact test



(C) Tear test

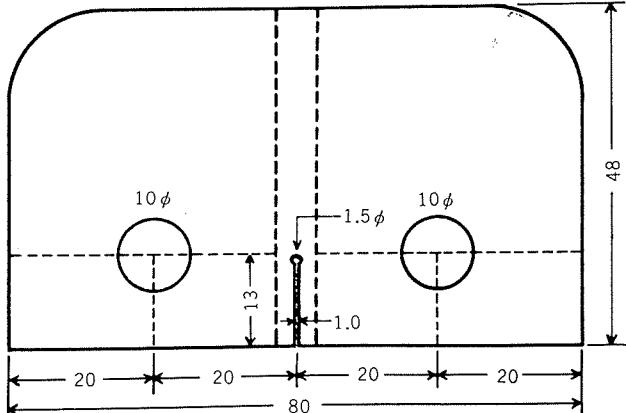


Fig. 1 Form and size of test specimens.

撃試験（6 mm板）および小型のNavy tear 試験（4 m板）について行ない、切欠一平滑強度比、衝撃値、割れの発生および伝播エネルギーでそれぞれの切欠靱性および引裂抵抗を評価し、Fe および Si の影響について検討した。一般に靱性（toughness）は切欠靱性（notch toughness）、引裂抵抗（tear resistance）および破壊靱性（fracture toughness）の3つに大別されるが^{6) 14)}、ここでは前2者についてのみ検討した。試験片の概略図をFig. 1に示す。試験温度は20°～25°C（室温）、-75°C（ドライアイスとエチールアルコールの混合）および-196°C（液体窒素）の3条件である。つぎに破面および破断部断面を肉眼、拡大鏡、光学顕微鏡および電子顕微鏡（レプリカ法）で観察し、それぞれの材料の破壊特性を調べ切欠靱性や引裂抵抗との関連性について検討した。

以上の実験はTable 1にも示したごとく Fe および Si 量を（Fe : 0.01%， Si : <0.01 %），（Fe : 0.10%， Si : 0.04%）および（Fe : 0.26%， Si : 0.08%）同時に変化させた場合であるが、つぎに Fe および Si の個々の影響を調べるため、Fe および Si を単独および等量を同時添加した試料も溶製し上記3種の供試材と同様の処理を施して実験に供した。この化学成分もTable 1に合わせて示した。

3. 実験結果

3.1 圧延板の切欠靱性および引裂抵抗

Table 2に切欠材および平滑材の引張性質およびこれらの強度比におけるFe および Si 量の影響を示す。各々の引張性質はいずれも3点の平均値である。切欠靱性は次の二つの強度比で評価した。

$$\text{切欠強度比} = \frac{\text{切欠材の引張強さ} (\sigma_B')}{\text{平滑材の引張強さ} (\sigma_B)}$$

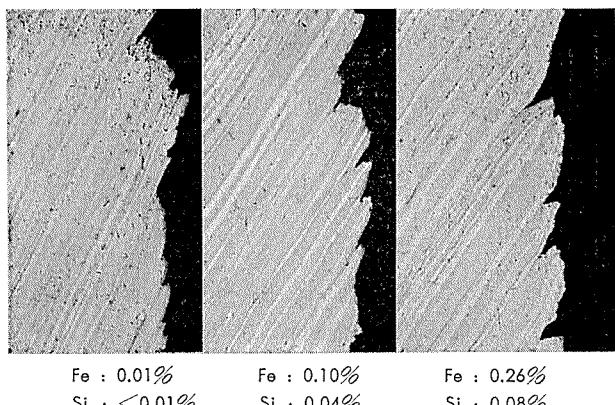
$$\text{切欠降伏比} = \frac{\text{切欠材の引張強さ} (\sigma_B')}{\text{平滑材の耐力} (\sigma_{0.2})}$$

Table 2 Notched and unnotched tensile properties and their ratios of T4-and T6-treated Al-Zn-Mg alloy sheets.

Temper	Contents (%)		Tensile properties				Ratios	
			Unnotched			Notched		
	Fe	Si	σ_b (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)	σ_b' (kg/mm ²)	σ_b'/σ_b	$\sigma_b'/\sigma_{0.2}$
T 4	0.01	<0.01	39.9	25.7	11	34.9	0.87	1.36
	0.10	0.04	40.3	26.4	13	34.1	0.85	1.29
	0.26	0.08	40.2	27.0	12	33.7	0.84	1.25
T 6	0.01	<0.01	43.2	30.6	14	38.6	0.89	1.26
	0.10	0.04	42.2	31.1	13	38.5	0.91	1.24
	0.26	0.08	42.6	31.8	16	38.4	0.90	1.21

Table 2 より明らかなごとく、T 4 および T 6 材とも平滑材の引張強さは Fe および Si 量が増してもほとんど変化していないが切欠材の引張強さは少し低下している。したがって Fe および Si 量の増加とともに切欠強度比 σ_b'/σ_b は低下し、切欠感度の増大を示している。いっぽう、平滑材の耐力は Fe および Si 量の増加とともに少し高くなり、逆に切欠材の引張強さが低下しているため、切欠降伏比 $\sigma_b'/\sigma_{0.2}$ も低下している。

これらの切欠引張試験材の破断部断面の一例を T 4 材につき Fig. 2 に示す。破断は剪断方向に生じているが、長くひき伸ばされた結晶粒に沿って lamellar 状の割れが認められる。Fe および Si 量の多い試料でこの傾向が顕著であるが、程度の差はあっても Fe および Si 量の少ない試料でも同様の割れは認められる。



Fe : 0.01% Fe : 0.10% Fe : 0.26%
Si : <0.01% Si : 0.04% Si : 0.08%

Fig. 2 Cross-sections of fractures in notched tensile test specimens of T4-treated Al-Zn-Mg alloy sheets. ($\times 400 \times 2/3$)

Fig. 3 に T 4 および T 6 材のシャルピー衝撃値と Fe および Si 含有量の関係を示す。ノッチの方向が圧延方向に直角の時は平行の時にくらべて全体的にかなり高い衝撃値を示しており、また低温（-196°C）試験材より室温試験材の方が衝撃値はすぐれている。しかしいずれの場合においても、Fe および Si 量が増すにしたがいシャルピー衝撃値は著しく低下していることがわかる。なお、T 6 材より T 4 材の方が全体的に高いシャルピー衝撃値を示している。

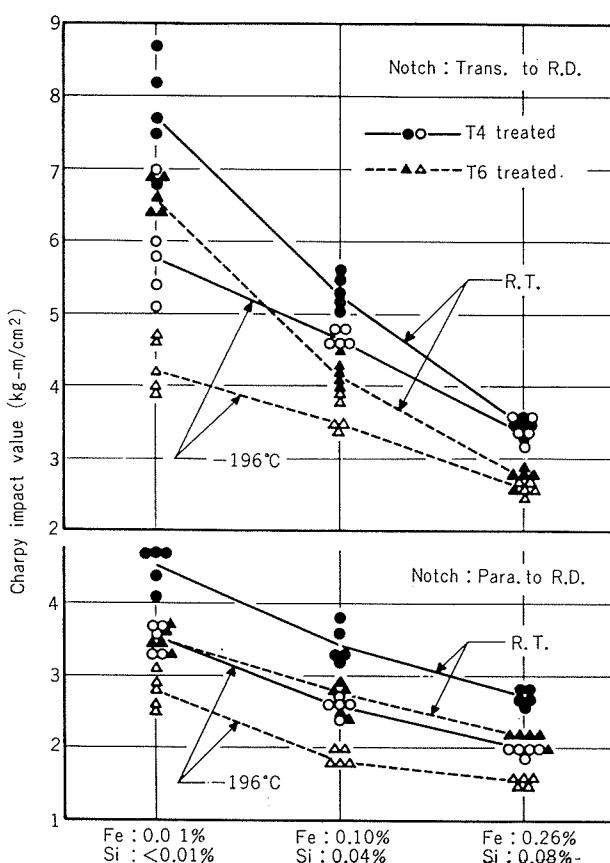


Fig. 3 Effects of Fe and Si contents on Charpy impact value of T4-and T6-treated Al-Zn-Mg alloy plates.

これらの衝撃試験片の破断部先端の断面マクロ組織を Fig. 4 に示す。-196°C で試験したものであるので著しい lamellar 状の割れが圧延方向に沿って生じ、この lamellar 状の割れと割れの間では局部的であるが shear-rupture となっている。室温試験材では lamellar 状の割れはあまり認められなかった。Fe および Si 量が変化しても、マクロ的な破断状況にはあまり変化はない。しかしながら Fig. 5 に示すごとく、電子顕微鏡による破面観察の結果では少し差異が認められる。すなわち Fe および Si 量の少ない試料では比較的 shear-rupture dimple を呈しているが、Fe および Si の多い試料では開き破壊的

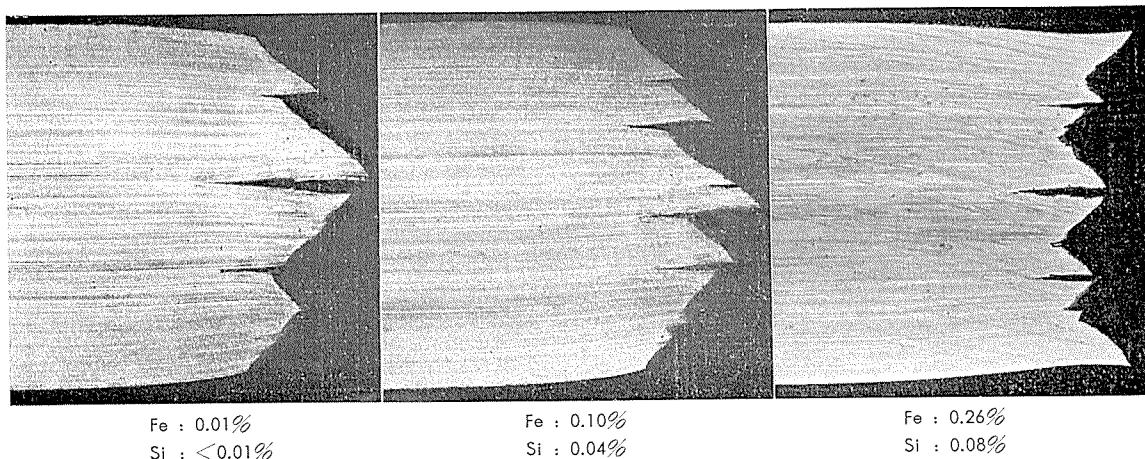


Fig. 4 Cross-sections of fractures in Charpy impact test specimens tested at -196°C in T4-treated Al-Zn-Mg alloy plates. ($\times 8$)

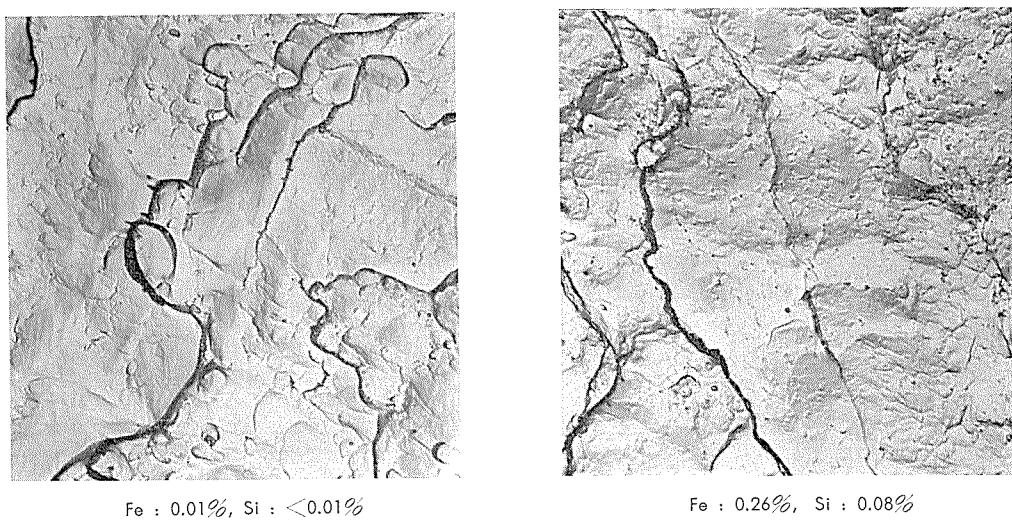


Fig. 5 Electron fractographs of Charpy impact test specimens tested at -196°C in T6-treated Al-Zn-Mg alloy plates. ($\times 4,000 \times 2/3$)

な様相が強くなり、部分的には dimple pattern を残しているものの、quasi-cleavage pattern のような少し脆い破面になってくる。

Fig. 6 に T4 材の Navy tear 試験の結果を総括して示す。それぞれ 3 点の測定値の平均で示した。試験温度が低くなるにしたがい最大荷重は増加するが割れの発生エネルギーは低下している。しかし割れの伝播エネルギーは少し増加あるいはほとんど変化しない場合（ノッチが圧延方向に直角の時）と減少する場合（ノッチが圧延方向に平行の時）の両方がある。割れの発生エネルギーはいずれの温度でも Fe および Si 量の増加にともない著しく減少している。いっぽう割れの伝播エネルギーで見た場合、室温および -75°C では Fe および Si の影響は明確でないが、 -196°C では Fe および Si 量の増加とともに伝播エネルギーは少し低下し低温での引裂抵抗が失われていくことがわかる。T6 材についても同様な試験を行なったが、絶対値にいくらか差異は認められるものの、全体的な傾向に大差

はなく——とくに Fe および Si の影響については T4 材と同様の傾向が認められた。

Fig. 7 は T6 材の低温における tear 試験材の電子顕微鏡破面であるが、延性破壊と開き破壊が同居したような tear dimple を有する破面になっていることがわかる。Fe および Si 量が増すと dimple はこまかくなり、その数も増しているが破壊様式そのものが変化している様子は認められない。

以上より明らかなごとく、切欠靱性を切欠一平滑引張性質、シャルピー衝撃値および引裂抵抗を Navy tear 試験での割れ伝播エネルギーで評価した場合比較的類似した傾向が認められ、いずれの場合にも Fe および Si 量の増加とともに切欠靱性および引裂抵抗は低下していくことがわかる。

ところで、この Fe および Si のいずれがより支配的な作用をもつかについては明らかでないので、つぎに Fe および Si をそれぞれ単独および同時添加した試料でシャル

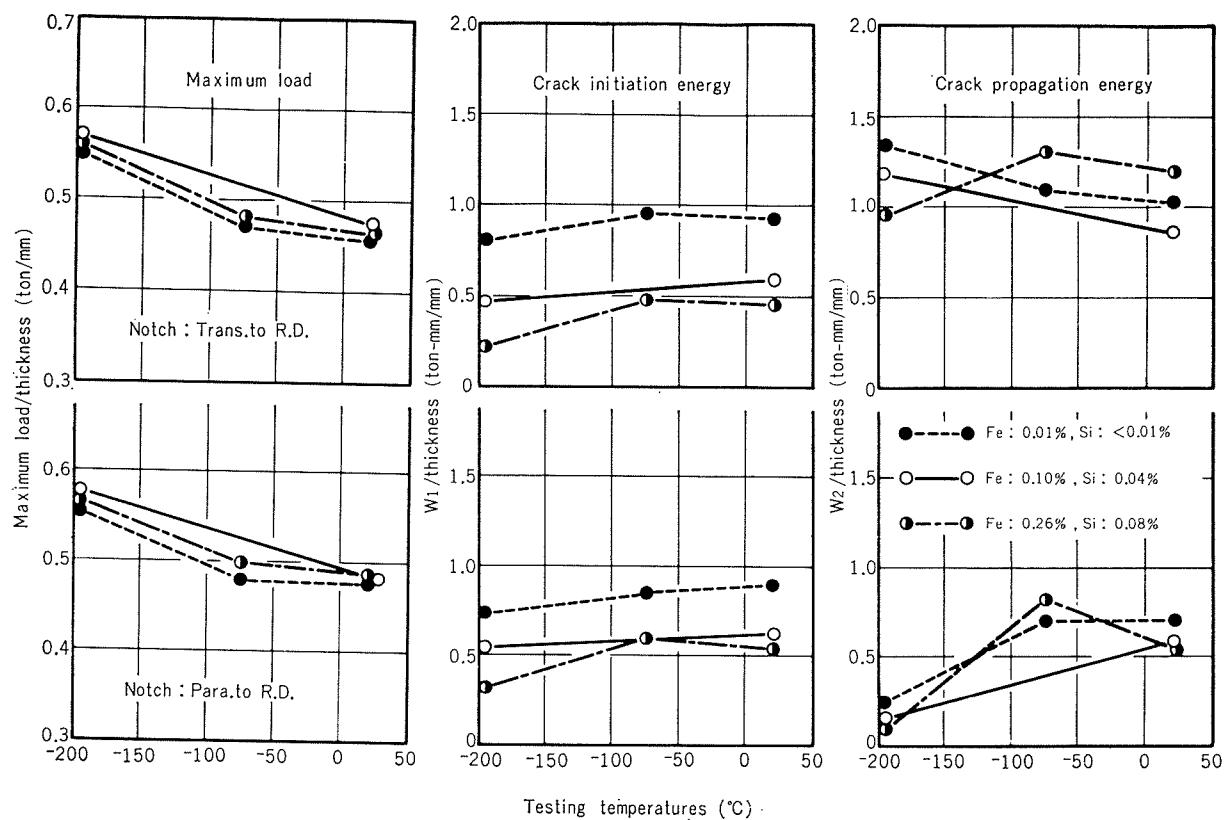


Fig. 6 Effects of Fe and Si contents on tear properties of T4-treated Al-Zn-Mg alloy sheets.

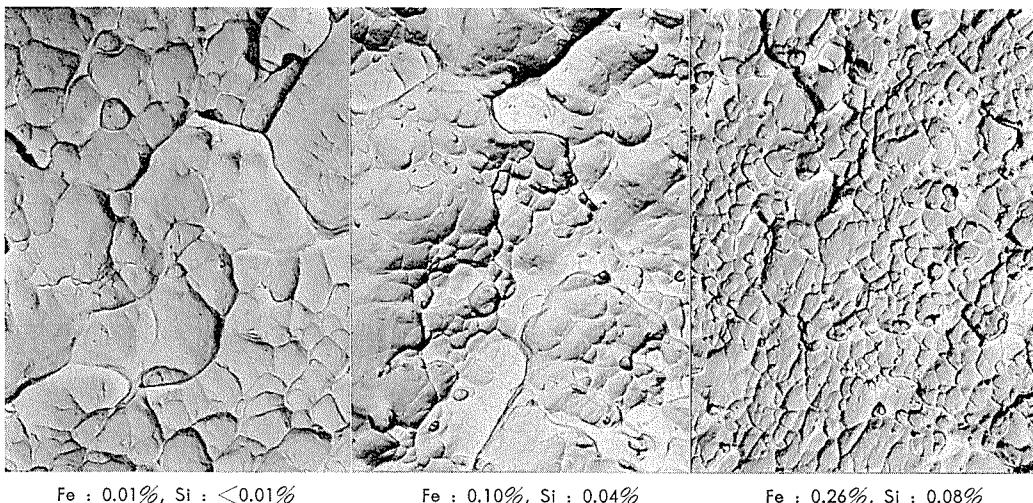


Fig. 7 Electron fractographs of tear test specimens tested at -196°C in T6-treated Al-Zn-Mg alloy sheets. ($\times 4,000 \times 2/3$)

ビー衝撃試験を行なった。この結果の一例を T4 材につき Fig. 8 に示す。Fe, Si および Fe+Si 量 (Fe と Si はほぼ等量) の増加とともにシャルピー衝撃値は著しく低下している。この場合、靱性におよぼす Fe, Si および Fe+Si 量の影響にはあまり差がなく、ほぼ同じ程度の作用をもつことがわかる。同様にして T6 材について調べたが、絶対値にかなりの差は認められるものの、T4 材とほぼ同じような傾向を示した。

3・2 溶接部の切欠靱性および引裂抵抗

溶接部の切欠靱性におよぼす Fe および Si の影響を調べた。Table 3 は TIG 溶接継手の切欠および平滑引張試験の結果である。それぞれの値は 3 点の測定値の平均で示した。切欠靱性を切欠強度比 σ_B'/σ_B で評価した場合、Fe および Si 量の増加にともない平滑材の引張強さは増大するのに対し、切欠材のそれは減少するのでこの強度比 σ_B'/σ_B は著しく減少している。いっぽう切欠降伏比 $\sigma_B/\sigma_{0.2}$ で

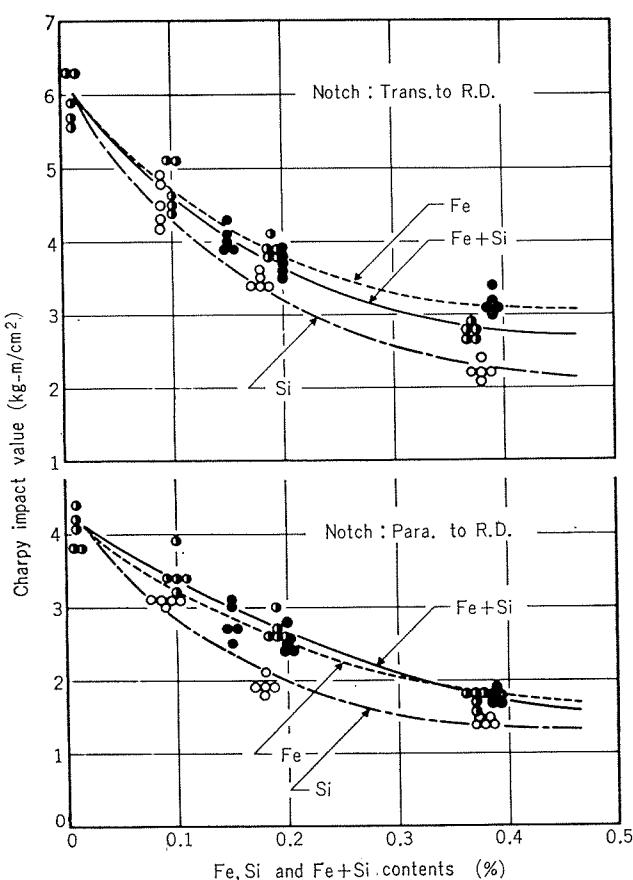


Fig. 8 Effects of Fe, Si and Fe+Si contents on Charpy impact value of T4-treated Al-Zn-Mg alloy plates at room temperature.

評価した場合、Fe および Si 量の増加にともない平滑材の耐力は少し減少するが、切欠材の引張強さの減少率の方が大きいので、この強度比 $\sigma_{B'}/\sigma_{0.2}$ も少し減少している。すなわち切欠強度比および切欠降伏比のいずれで評価しても、Fe および Si 量の増加とともに切欠韌性は低下していることがわかる。

Fig. 9 に切欠引張試験片の破断部断面を示す。Fe および Si 量の少ない試料で粒界破断のみならず粒内貫通型の破断を示しているが、Fe および Si 量の増加とともに粒界破断の傾向が明瞭になってくる。また部分的には dendrite cell 境界での破断も認められる。

Fig. 10 に室温、 -75°C および -196°C における TIG 溶接部のシャルピー衝撃値を示す。試験温度が低下するにしたがいシャルピー衝撃値は低下するが、いずれの温度に

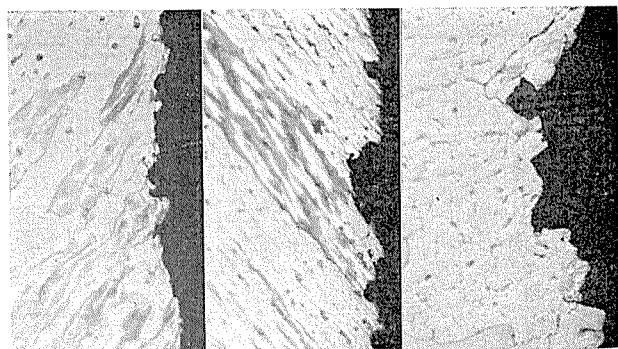


Fig. 9 Cross-sections of fractures in notched tensile test specimens tested at room temperature in Al-Zn-Mg alloy welds. ($\times 400 \times 2/3$)

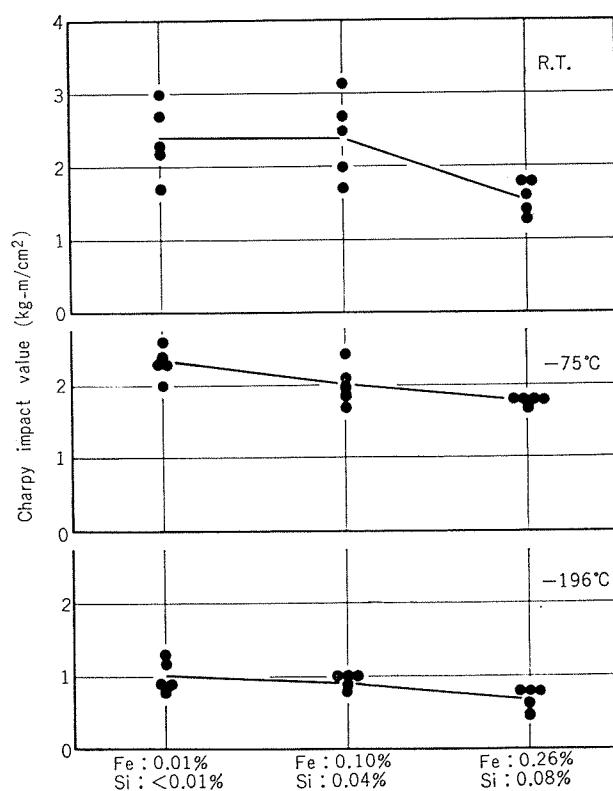


Fig. 10 Effects of Fe and Si contents on Charpy impact value of Al-Zn-Mg alloy welds.

おいても Fe および Si 量の増加とともにシャルピー衝撃値は著しく低下している。なお、前項の Fig. 3 と比較すれば明らかのように、同一成分であっても溶接材のシャルピー衝撃値は圧延材のそれよりかなり低い。

Table 3 Notched and unnotched tensile properties and their ratios of Al-Zn-Mg alloy welds.

Contents (%)		Tensile properties				Ratios	
		Unnotched		δ (%)	$\sigma_{B'}$ (kg/mm²)	$\sigma_{B'}/\sigma_B$	$\sigma_{B'}/\sigma_{0.2}$
Fe	Si	σ_B (kg/mm²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm²)				
0.01	<0.01	29.9	19.7	9	28.7	0.96	1.46
0.10	0.04	31.6	18.9	10	27.3	0.86	1.44
0.26	0.08	31.8	18.4	10	25.5	0.80	1.39

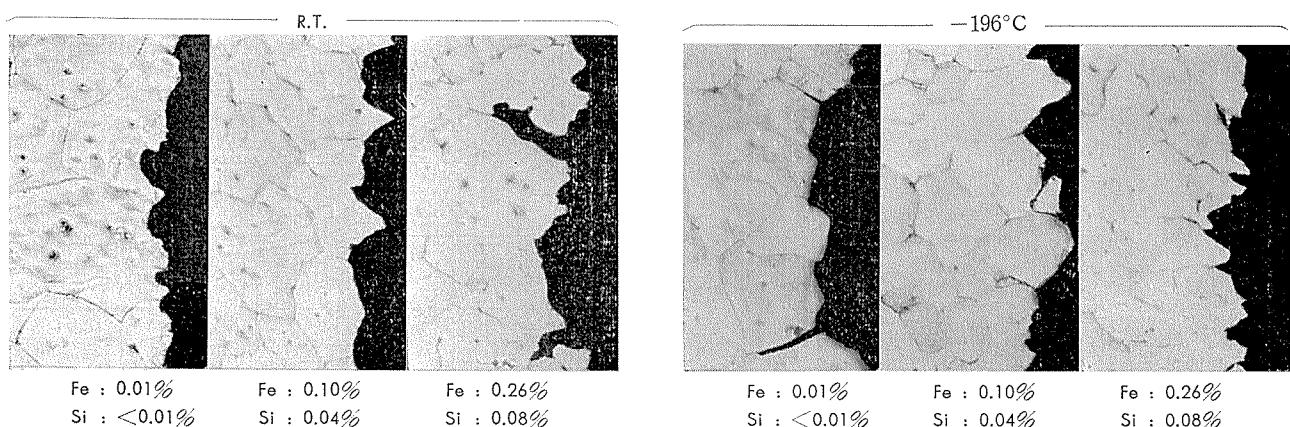


Fig. 11 Cross-sections of fractures in Charpy impact test specimens tested at room temperature and -196°C in Al-Zn-Mg alloy welds. ($\times 400 \times 2/3$)

シャルピー衝撃試験片の破断部断面の顕微鏡組織を Fig. 11 に示す。室温試験材の場合、Fe および Si 量の少ない試料では必ずしも粒界破断とは限らず、粒内貫通型の破断を示すこともあるが、Fe および Si 量が増すとほぼ全面

的に粒界破断を示すようになる。しかし低温 (-196°C) 試験材では Fe および Si 量に関係なく、ほとんど粒界破断を示している。

Fig. 12 に室温におけるシャルピー衝撃試験材の電子顕

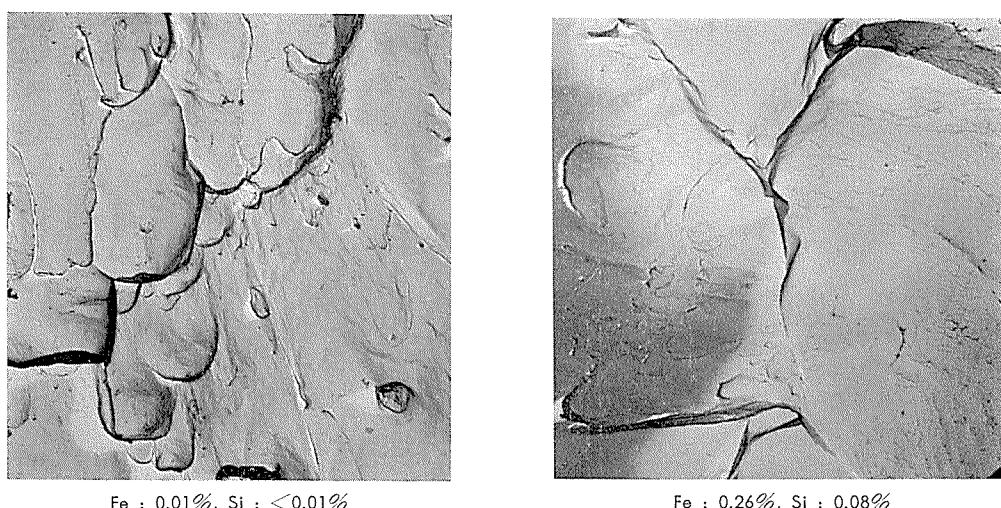


Fig. 12 Electron fractographs of Charpy impact test specimens tested at room temperature in Al-Zn-Mg alloy welds. ($4,000 \times 2/3$)

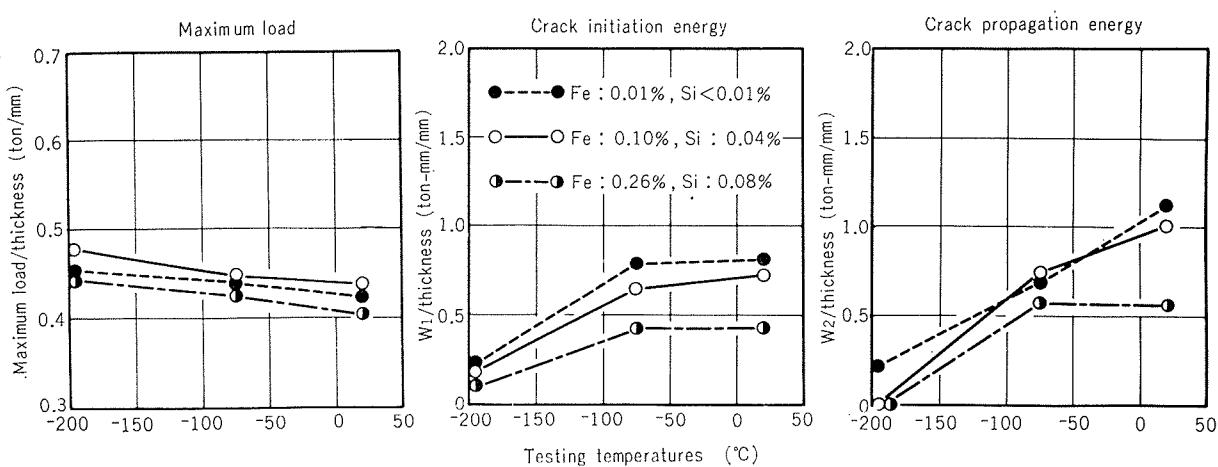


Fig. 13 Effects of Fe and Si contents on tear properties of Al-Zn-Mg alloy welds.

微鏡破面を示す。Fe および Si が少ない試料では dimple pattern を示し延性破面を呈しているが、Fe および Si 量の多いものでは quasi-cleavage に近い様相を示している。しかしながら全領域にわたってこの開き破壊の様相が観察されるのではなく、dimple pattern と quasi-cleavage pattern が混在したような領域も少なからず認められた。

Fig. 13 に Navy tear 試験の結果を示す。プロット点は 3 点の測定値の平均である。試験温度が低下すると最大荷重は増大するが、割れの発生および伝播エネルギーはともに著しく低下している。また、Fe および Si 量が増すとこれらのエネルギーはともに低下している。以上の結果は、試験温度が低くなるにしたがい、また Fe および Si 量が増加するにしたがい引裂抵抗は失われていくことを示している。

この時の試験片の電子顕微鏡破面の一例を **Fig. 14** に示す。室温試験材では典型的な dimple pattern が認められ延性破断を呈しているが、Fe および Si 量が増すと dimple の形成が不規則的になり、またその数も減少して、延性が少し失われていることがわかる。いっぽう低温試験材では開き破面の様相を呈しているが、Fe および Si 量が増すといっそう平坦で脆い破面を示す傾向が強くなることが観察される。

以上の結果より、Al-Zn-Mg 合金溶接部の切欠靱性および引裂抵抗は、Fe および Si 量の増加とともに著しく

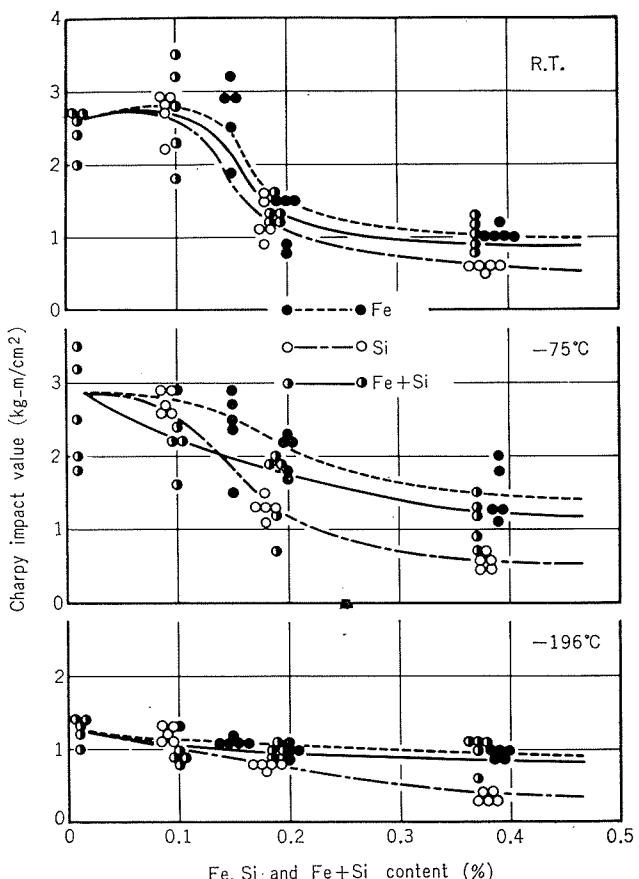


Fig. 15 Effects of Fe, Si and Fe+Si contents on Charpy impact value of Al-Zn-Mg alloy welds at room temperature.

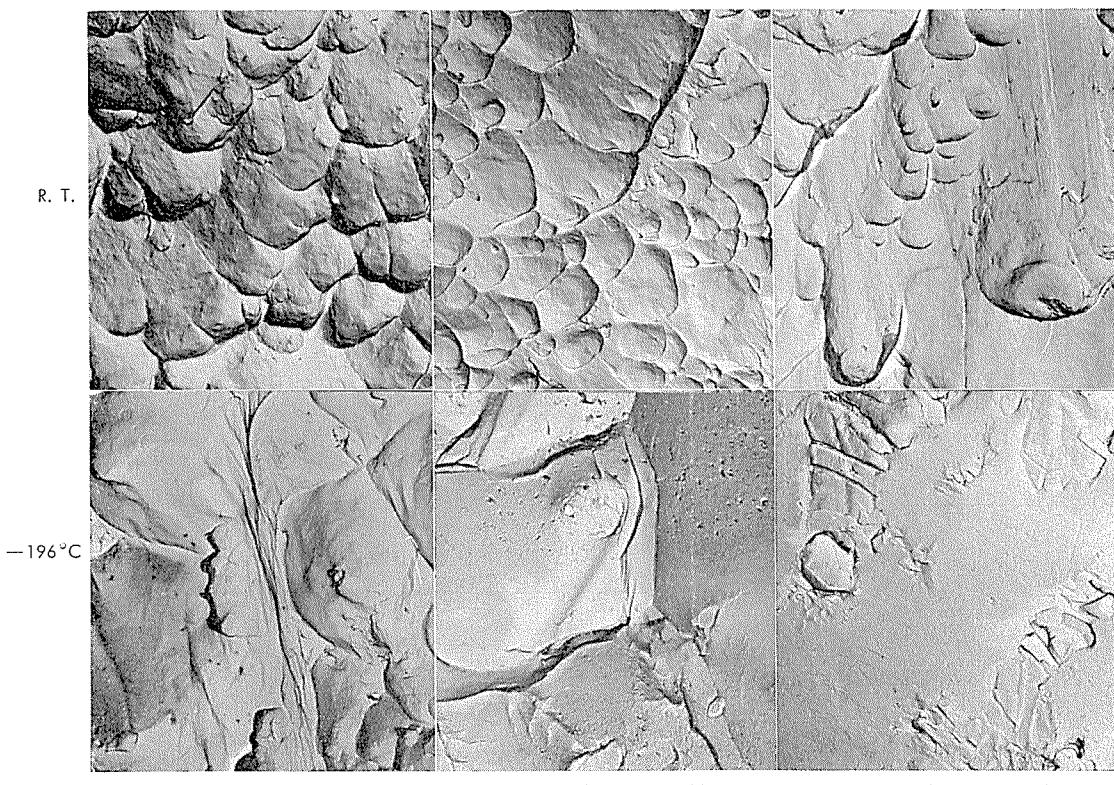


Fig. 14 Electron fractographs of tear test specimens tested at room temperature and -196°C in Al-Zn-Mg alloy welds. ($\times 4,000 \times 2/3$)

低下することが明らかとなった。しかしながら Fe および Si のうち、いずれが靶性に対しより支配的な影響力をもつかについては明らかでないので、つぎに Fe および Si をそれぞれ単独および同時添加 (Fe と Si はほぼ等量) せる試料で試験した。この結果の一例を Fig. 15 に TIG 溶接材について示す。これより明らかなるごとく、Fe, Si および Fe+Si のいずれにおいても、その含有量が 0.1~0.2wt% の範囲でシャルピー衝撃値の低下は最も著しく、0.2wt %を超えるとこの低下率は小さくなる。また、Fe, Si および Fe+Si はいずれもほぼ同じ程度の作用をもつことがわかる。しかし強いていえば、Si の影響が最も強いように思われる。

4. 考 察

本研究においては切欠一平滑強度比、シャルピー衝撃値および Navy tear 試験での割れの発生ならびに伝播エネルギーで切欠靶性および引裂抵抗を評価し、Al-Zn-Mg 合金の靶性におよぼす Fe および Si の影響について調べ

たが、Fe および Si 量の増加とともに靶性がかなり低下することが明らかとなった。しかも Fig. 8 および Fig. 15 の結果より、Fe および Si はほぼ同等の影響をもつものと思われる。

ところで破断部の断面写真より明らかなるごとく、破断はいずれも剪断破壊の様相を呈しているが、部分的には圧延繊維組織に沿って lamellar 状の 2 次的割れが認められる。そこでこの破断状況と Fe および Si の分散度の関係を EPMA で調べた。Fig. 16 は lamellar 状の割れ先端部の顕微鏡組織、試料電流像、Fe および Si の特性 X 線像を示すが、lamellar 状の割れの先端部は Fe および Si、とくに Fe の分布領域と一致しているのがわかる。したがって Fe および Si、とくに Fe の第 2 相の分布に沿って割れが進行しているのではないかと思われる。Fe は単独で存在する時でも容易に第 2 相を形成するが、Si は固溶限が広い¹⁵⁾ので Fe と同様な形態で晶出するとは考えられない。

しかしながら、Fig. 17 に示すごとく Fe および Si が

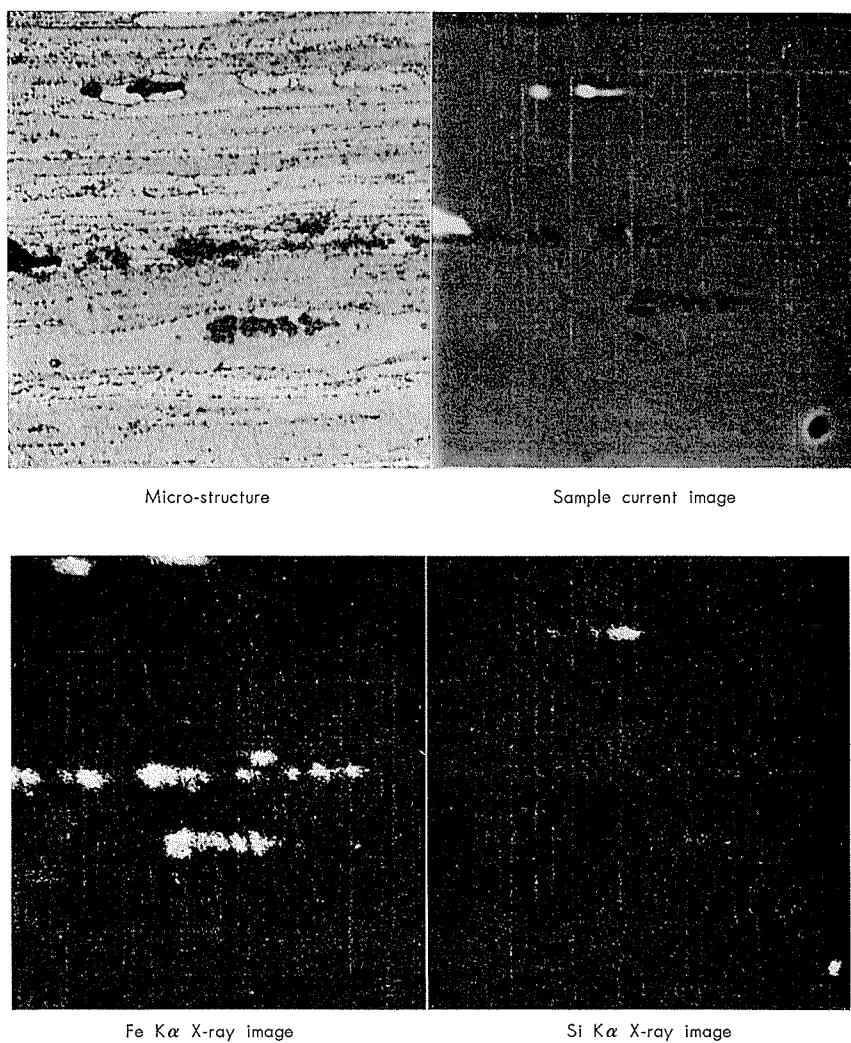


Fig. 16 Micro-structure and electron beam scanning image at the edge of fracture of a Charpy impact test specimen tested at -196°C in T6-treated Al-Zn-Mg alloy plate containing 0.26%Fe and 0.08%Si simultaneously. ($\times 500$)

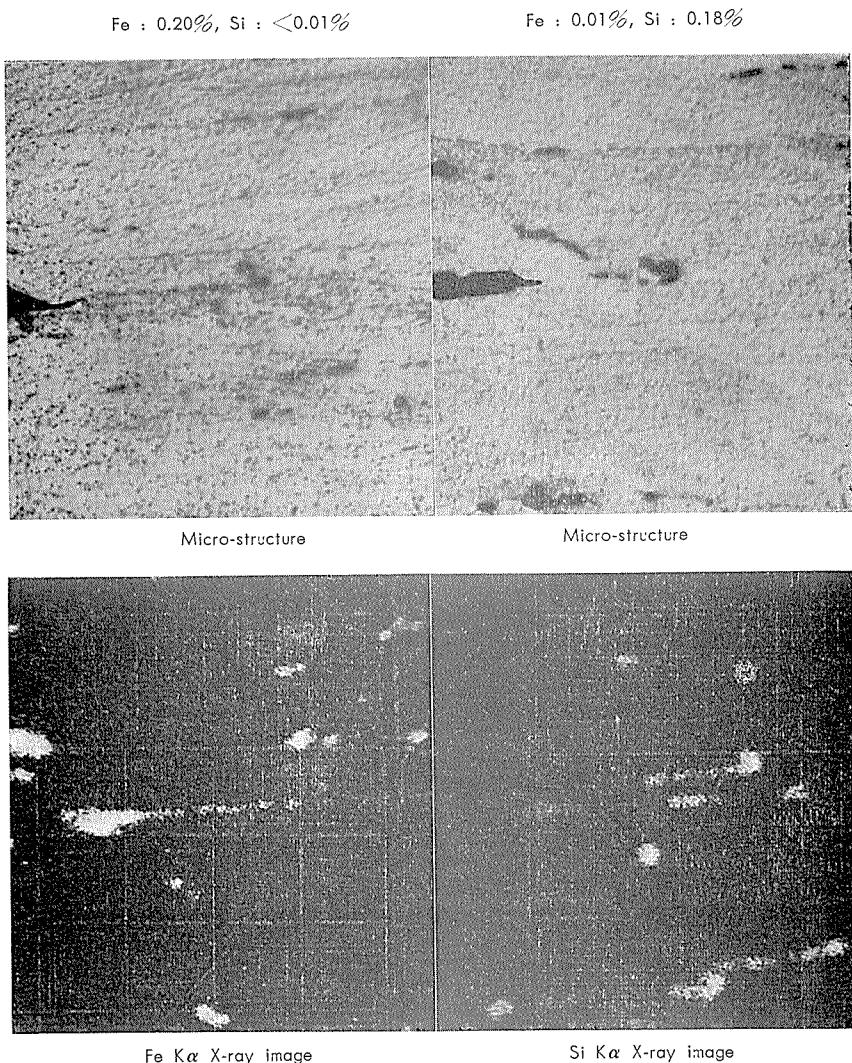


Fig. 17 Micro-structure and electron beam scanning image at the edge of fracture of a Charpy impact test specimen tested at room temperature in T4-treated Al-Zn-Mg alloy plates containing <0.20% Fe> and <0.18% Si> respectively. ($\times 500$)

それぞれ単独で添加されていてもともに著しい偏析を示しており、この偏析領域は割れの伝播位置と密接に関連していることがわかる。

このうち、Fe は $\theta(\text{FeAl}_3)$ として晶出していると思われるが、Si については明らかでない。Mn シリサイドや Zr シリサイドを形成している可能性もある。

Fe と Si が共存する場合、これらは Al-Fe-Si 系の化合物、例えば $\alpha(\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si})$ あるいは $\beta(\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2)$ として晶出し、これらの 3 元化合物の分散が lamellar 状の割れと関係していると推察される。Fe および Si を含む第 2 相は割れ発生の核作用をしたりあるいは割れの伝播を助長するのであろう。分散して存在する第 2 相が割れ発生の核となる点は Singh ら¹⁶⁾によって認められており、また Antes ら¹³⁾は Al-Zn-Mg-Cu 合金の延性は、不純物として Fe を含む場合、 $\beta(\text{Cu}_2\text{FeAl}_7)$ の形成によって著しく損われる点を指摘している。

ところで Al-Zn-Mg 合金では、Fe および Si 量によって焼入感受性あるいは時効硬化性も変化していく¹⁷⁾と思

われるので、切欠靭性におよぼすこれらの因子の影響についても確認しておく必要がある。しかし本実験における T4, T6 处理材の溶体化処理後の冷却はかなりの急速冷却であるので、Fig.18 にも示すごとく、Fe および Si 量の

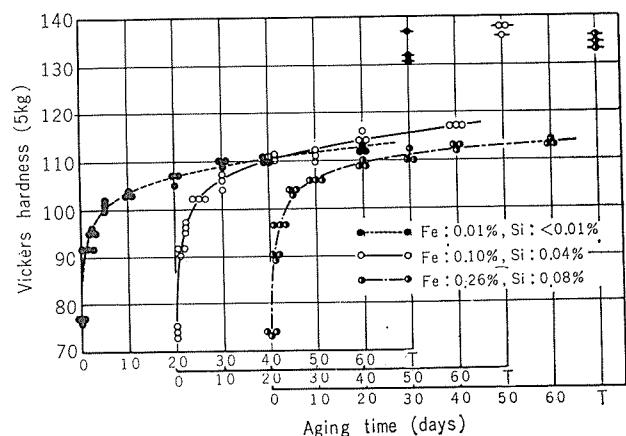


Fig. 18 Effects of Fe and Si contents on age-hardability of Al-Zn-Mg alloy sheets.

変化による硬さの差はあまりなく、この影響はほとんど無視し得るようである。

いっぽう本系合金溶接部の靱性とその破壊特性に関しては、これまでにもいくつかの報告があり、合金元素の影響¹¹⁾、溶接後の時効による変化^{12) 18)}、溶加材や試験温度の影響^{12) 18) 19)}、溶接凝固組織、例えば dendrite cell size や溶質元素——とくに主要合金元素の分布状態の影響^{9) 12)}などについて調べられている。しかしながら、この溶接部の靱性におよぼす不純物としての Fe や Si の影響についてはほとんど検討されていない。

筆者ら^{9) 10)}は以前アルミニウム合金溶接部の強度、延性および靱性は dendrite cell の粗大化とともに著しく低下するが、同時に cell matrix での溶質濃度や cell 境界での第2相の分散度にも強く依存していることを示した。また、これらの機械的性質におよぼす不純物としての Fe や Si の影響も無視できない点を示唆した²⁰⁾。

本実験では、Table 3, Fig. 9~15 に示したごとく、Al-Zn-Mg 合金溶接金属の切欠靱性および引裂抵抗は Fe および Si 量の増加とともに著しく低下することが明らか

となった。さらに、Fig. 15 に示すごとく、Fe および Si はそれぞれ単独で含まれていてもともに靱性を劣下させるようであり、Fe と Si はほぼ同じ程度の作用を示していることがわかった。

Fig. 19 にシャルピー衝撃試験片の破断部先端における割れ伝播部近傍での Fe および Si の分布状態を示す。Fe および Si、とくに Fe は凝固偏析により結晶粒界や dendrite cell 境界で高濃度であり第2相を形成していると思われるが、割れは Fe および Si の分布に沿って生じているように思われる。この結果より、Fe あるいは Si を含む第2相は組織的ノッチとなり、割れ発生の核作用をしたり、あるいは割れの伝播を助長したりするのではないかと推察される。鋳造凝固組織において、Singh と Flemings¹⁶⁾は Al-Zn-Mg-Cu 合金、尾崎、小林ら²¹⁾は Al-Si 合金また Frederick ら²²⁾は Al-Si-Mg 合金鉄物を用いて実験し、それぞれ分散して析出あるいは晶出せる第2相が割れ発生の核となっている点を指摘している。

なお、本実験に用いた供試材の溶接凝固組織に形成される第2相は主として η ($MgZn_2$) および $T\{(Al, Zn)_{49}$

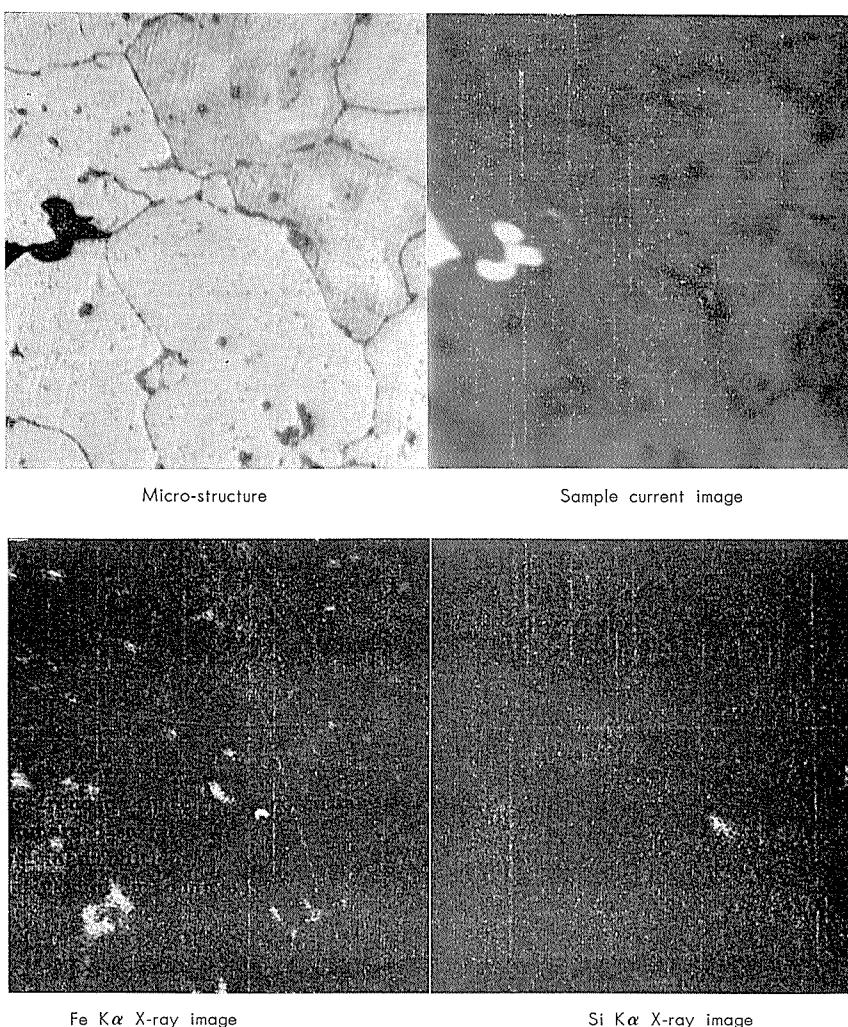


Fig. 19 Micro-structure and electron beam scanning image at the edge of fracture of a Charpy impact test specimen tested at -196°C in Al-Zn-Mg alloy weld containing 0.26%Fe and 0.08%Si simultaneously. ($\times 500$)

Mg_{32} } 相であるが、不純物である Fe および Si 系のものとしては $\theta(FeAl_3)$, $\alpha(Al_{12}Fe_3Si)$ あるいは $\beta(Al_9Fe_2Si_2)$ などが考えられる。

アルミニウム合金の破壊靭性に関してはこれまでにも実用材料を用いた多くの研究結果^{6) 14) 23)~25)}が報告されており、またその試験方法を含めた評価の方法についてもいくつかの提案がなされている^{23) 25)}。

とくに最近では COD や KIC が重要視される傾向にある。これらの COD や KIC に代表される破壊靭性は弾性応力下での不安定な割れの伝播あるいは低延性破壊への抵抗性を示すものであり、本研究で取り上げている切欠靭性や引裂抵抗とは一応区別して考えられるべきものである。また靭性そのものにおいても割れの発生段階に主眼のあるものと割れの伝播に主眼のある場合の両方があり、その評価方法にもかなりの差がある。しかしながら切欠靭性、引裂抵抗および破壊靭性はそれぞれかなり類似した傾向をもつことが知られている^{23) 25)}。したがって、冶金学的な観点での各材料間の靭性比較ならば、切欠靭性や引裂抵抗でもかなり信頼性のある評価が得られるものと思われる。

一般にアルミニウム合金およびその溶接部は極低温においても極端な脆性破壊を示すことなく、この破壊靭性はかなり優れていると考えられている^{23)~25)}。Al-Zn-Mg 合金も例外ではなくじゅうぶんに実用性を有するとされており、また実際の低温容器に用いられた例もある。しかしながら Al-Zn-Mg 合金は時効硬化型合金であり、D'Annessa¹⁸⁾ や筆者ら¹²⁾が示したように溶接後の室温時効とともに溶接金属の切欠靭性は低下する傾向にある。したがって Al-Zn-Mg 合金溶接部の靭性に関しては冶金学的には析出物の種類およびその形状の面よりも今後じゅうぶんに検討されるべきであろう。

5. 結 言

本実験で得られた結果を総括するとつぎのごとくである。

(1) Al-Zn-Mg 合金圧延板およびその溶接部の切欠靭性および引裂抵抗は、Fe および Si 量の増加とともに著しく低下している。

(2) 圧延板の靭性は、質別、ノッチの方向および試験温度によって著しく異なるが、Fe および Si の影響は同じように認められる。いっぽう溶接部の靭性は圧延板のそれにくらべて全体的にかなり劣っている。

(3) 韭性に影響する Fe, Si および Fe+Si の作用はほぼ同じ程度である。しかし強いて言えば Si の影響がもっとも著しい。

(4) とくに溶接部については Fe および Si 量の少ない時は粒界破断のみならず粒内貫通型破断も示すが、Fe および Si 量の増加とともに粒界破断の傾向が強くなってくる。いっぽう破面の電子顕微鏡観察では、Fe および Si 量の増加にともない dimple を有する延性破壊より quasi-cleavage のような脆性破壊的な色彩が強くなる傾向が認められる。

(5) Lamellar 状の 2 次的な割れの先端部には Fe および Si 系の第 2 相が認められ、Fe および Si の分布状態は割れの伝播経路と密接な関係があるようと思われる。

(6) 本実験では切欠靭性と引裂抵抗の間に比較的相関性のあることが認められた。

謝辞：本研究を進めるに際し、種々有益なご助言を賜わった当社研究部寺井士郎部長、杉山禎彦主任研究員および馬場義雄主任研究員に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. Brenner : Aluminium, 37(1961), 633.
- 2) 車両用軽金属委員会：車両と軽金属、No. 4, 軽金属協会編 (1970).
- 3) 土井弥高：軽金属溶接, 6(1968), 360.
- 4) Y. Akita and K. Minoda : IIW, Doc. No. XI-194-68, (1968).
- 5) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindveit : Z. Metallkde., 58 (1967), 28.
- 6) R. E. Zinkham and J. H. Dedrick : Fracture, Academic Press, New York and London, (1969), Chapter 6.
- 7) Y. Baba : Trans. JIM, 11(1970), 404.
- 8) P. N. T. Unwin and G. C. Smith : J. Inst Metals, 97 (1969), 299.
- 9) 福井利安、難波圭三：軽金属, 20(1970), 458.
- 10) 福井利安、難波圭三：軽金属, 21 (1971), 482.
- 11) A. T. D'Annessa : Weld. J., 44 (1965), 509s.
- 12) T. Fukui, Y. Sugiyama and S. Terai : Trans. JWS, 1 (1970), 216.
- 13) H. W. Antes, S. Lipson and H. Rosenthal : Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 1634.
- 14) J. G. Kaufman und M. Holt : Aluminium, 46(1970), 103.
- 15) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, (1958), 132.
- 16) S. N. Singh and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), 1811.
- 17) Y. Baba : Trans. JIM, 9(1968), 356.
- 18) A. T. D'Annessa : Weld. J., 47 (1968), 426.
- 19) 杉山禎彦、福井利安：溶接学会誌, 38(1969) 79.
- 20) T. Fukui and K. Namba : Trans. JIM, 12(1971), 355.
- 21) 尾崎良平、小林紘二郎、森 和胤：日本金属学会誌, 34(1970), 433.
- 22) S. F. Frederick and W. A. Bailey : Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), 2063.
- 23) F. G. Nelson, J. G. Kaufman and M. Holt : Weld. J., 45 (1966), 321s.
- 24) J. G. Kaufman, R. L. Moore and P. E. Schilling : Engineering Fracture Mechanics, 2(1971), 197.
- 25) C. N. Feed, R. J. Goode and R. W. Judy, Jr. : Engineering Fracture Mechanics, 2(1971), 359.

P

236

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 13 No. 4 October, 1972

Al-9at% Mg 合金の時効特性におよぼす微量元素の影響

馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

Al-9at%Mg 合金の時効特性におよぼす微量添加元素の影響*

馬 場 義 雄**

Effect of Small Amounts of Additional Elements on Aging Characteristics of Al-9at%Mg Alloy

by Yoshiro Baba

Effects of 0.1at%Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In, Si, Ge, Sn and 0.01~0.5at%Cu on aging characteristics of an Al-9at%Mg alloy have been studied by measurements of electrical resistivity and hardness and electron microscope observations.

The rate of clustering in Al-9at%Mg alloy is remarkably decreased by the addition of more than 0.03at%Cu. In the Cu-bearing alloys two kinds of cluster exist : the one is composed of Mg and Al atoms, and the other includes Cu atoms. The latter exists even above 100°C, in which the former is easily dissolved.

Transition elements such as Cr, Zr, Fe and V retard slightly the clustering, but accelerate precipitation at higher temperatures.

The effects of Ag, Be, Cd and In on aging kinetics are also similar to the case of those transition elements, except that these elements prevent the formation of precipitate-free zones and produce a finer dispersion of precipitates.

It seems that Si, Ge and Sn do not have the trace-element effect on the clustering and the precipitation in Al-9at%Mg alloy.

1. 緒 言

Al 合金の時効特性が微量添加元素の影響でかなり変化することはよく知られている。そして、Al 合金の時効におよぼす添加元素の影響について非常に数多くの研究がなされてきた^{1) 2)}。しかしながら、最近に至るまでも Al-Mg 合金に関しては、Ag 添加の効果^{3)~6)}を除いて、あまり興味ある報告が得られていない。Ag 添加は、100°~250°C で Al-Mg 合金を時効する際、その過飽和固溶体の分解を促進し、そしてかなりの硬度増加をもたらす。最近、Al-10wt%Mg 合金の時効におよぼす Cd と Ag 添加の影響に関する論文⁷⁾によると、その析出過程が Cd と Ag の同時添加により著しく促進されることが見出されている。

Al-Mg 合金の時効におよぼす添加元素の影響についての研究が他の時効性合金と比較して少ない理由としては、多分、この 2 元合金の時効硬化特性が劣っていることによるものと思われる⁸⁾。しかしながら、このような研究は、5at%Mg 以上の Al-Mg 合金における粒界アタックと析出の様子にある種の密接な関連があるところから^{8) 9)}、耐応力腐食の観点から実用上非常に重要である。

そこで、本実験は Al-9at% Mg 合金の時効と析出におよぼす微量添加元素の影響を研究するためを行なった。

2. 実験方法

本実験に使用した基合金は Al-9at% Mg 合金で、これに 0.1at% の Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In, Si, Ge, Sn および 0.01~0.5at% の Cu が添加された。使用地金は 99.99% Al, 99.9% Mg および他の高純度金属である。試料の化学組成を Table 1 に示す。

合金を 450°C で 24hr の均質加熱後 380°C で 6mm 厚さまで熱間圧延し、その後 2 mm 厚さまで冷間圧延した。この板からピッカース測定試片として 5mm 幅 × 20mm 長さのもの、電気抵抗測定用に 1.2mm 直径 × 200mm 長さの線を作成した。

各試片を 400° および 450°C で 3hr 溶体化処理後氷水中に焼入れた。ある場合には、450°C からの焼入れを 130°C の油浴で 30sec 中断した。時効は -25°C のエチルアルコールおよび 130°~200°C の油浴で行なった。

時効処理直後 3 sec 以内に試片を液体窒素に移し、電位差計法で電気抵抗測定を行なった。硬度測定は時効処理後できるだけ早く室温（約 20°C）空気中で行なった。通常の方法で薄膜を作成し、電顕観察を行なった。

3. 実験結果

Fig. 1 に 400°C から焼入れた Al-9at% Mg 合金の -25°C での等温時効におよぼす添加元素の影響を示す。基合金において、抵抗は時効中増加するが、急降下をともなう抵抗ピーク（クラスターの臨界サイズ）はみられない。

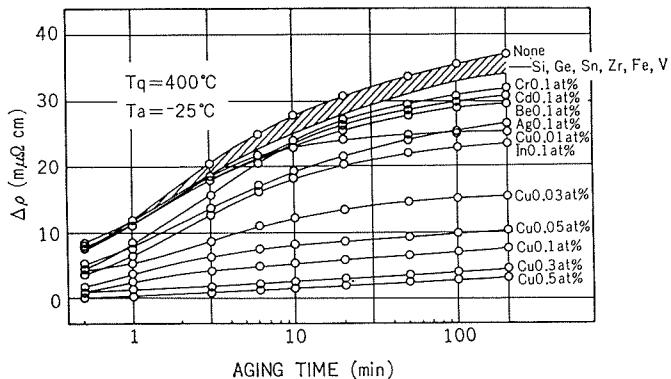
* Trans. JIM, 13(1972), 76 に一部掲載；Al-Mg 系合金の時効と応力腐食に関する研究(第 1 報)

** 研究部 工学博士

Table 1 Chemical compositions of additional elements to Al-9 at% Mg alloys*

Additional element (at%)	Chemical analysis	
	(wt%)	(at%)
None	—	—
Cr 0.1	0.19	0.10
Zr 0.1	0.29	0.09
Fe 0.1	0.21	0.10
V 0.1	0.20	0.11
Ag 0.1	0.43	0.11
Be 0.1	0.04	0.12
Cd 0.1	0.51	0.12
In 0.1	0.44	0.10
Si 0.1	0.10	0.10
Ge 0.1	0.29	0.11
Sn 0.1	0.39	0.09
Cu 0.01	0.02	0.01
Cu 0.03	0.06	0.03
Cu 0.05	0.13	0.05
Cu 0.1	0.26	0.11
Cu 0.3	0.70	0.30
Cu 0.5	1.2	0.51

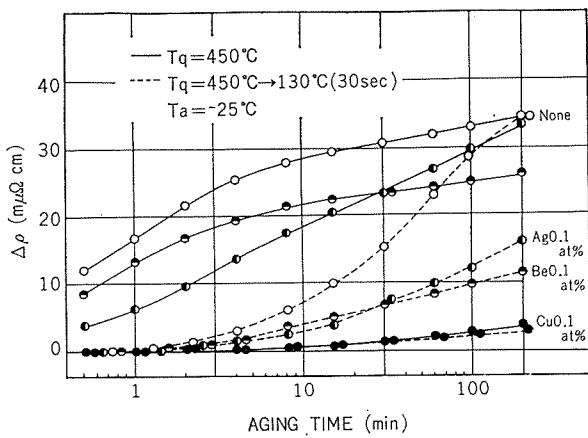
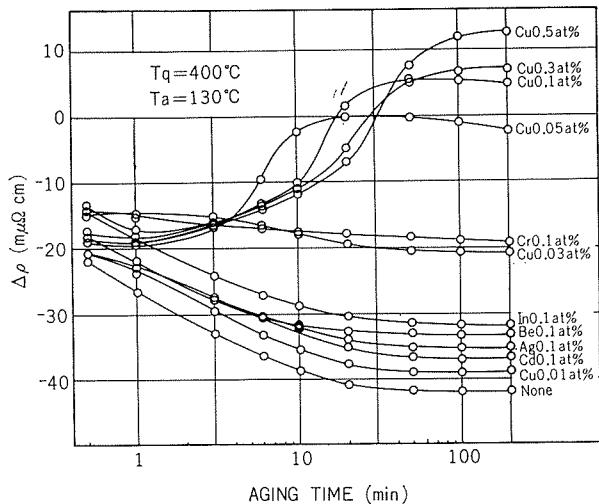
* Mg 8.4±0.1 wt%

**Fig. 1** Effect of additional elements on the isothermal aging at -25°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C .

この Mg 原子のクラスターリングによる抵抗増加¹⁰⁾ の速度は 0.1at% Cr, Be, Cd, Ag, In およびとくに 0.03at% 以上の Cu 添加によりかなり減少する。

Fig. 2 に 450°C から焼入れた Al-9at% Mg 合金の -25°C での等温時効におよぼす焼入れ中断効果および代表的添加元素表の影響を示す。基合金および 0.1at% Ag, Be 含有合金においては、初期時効中の抵抗増加の速度が、 450°C からの焼入れを 130°C で 30sec 中断することにより著しく減少する。0.1at% Cu の添加は 450°C から焼入れしてもその初期時効を制止する。

Al-Mg 合金のクラスターは温度を上げると容易に分解固溶するので、約 100°C で抵抗の減少が観察されることはよく知られている¹⁰⁾。 **Fig. 3** に 400°C から焼入れた Al-9at% Mg 合金の 130°C での等温時効におよぼす添加元素の影響を示す。0.05at% 以上の Cu を含む合金を除く

**Fig. 2** Effects of quench-interruption and typical additional elements on the isothermal aging at -25°C for Al-9at% Mg alloy quenched from 450°C .**Fig. 3** Effect of some additional elements on the isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C .

大部分の合金において、時効により抵抗は減少するが、その減少速度は 0.1at% Cr, In, Be, Ag あるいは Cd の添加により小さくなる。0.05at% 以上の Cu を含む合金においては、抵抗は初期のわずかな降下後時効とともに増加する。この抵抗の増加は 450°C から焼入れた試片においてよりめいりょうに観察される。**Fig. 4** に 450°C から焼入れた Al-9at% Mg 合金の 130°C での等温時効におよぼす焼入れ中断効果と代表的添加元素の影響を示す。0.1at% Cu 含有合金の抵抗は時効とともに増加し、急降下をともなう抵抗ピークが存在する。いっぽう、基合金および 0.1at% Ag, Be 含有合金では単調に抵抗が減少する。前者の抵抗増加速度および後者の減少速度いずれも焼入れ中断により著しく低下する。**Fig. 5** に 450°C から焼入れた Al-9at% Cu 合金の各温度での等温時効曲線を示す。一見して、最大抵抗に到達するまでの時間および抵抗の最大増加量が時効温度の低下とともに増加するのが明らかである。これらの結果から、Al-9at% Mg-0.1at% Cu 合金のクラスターリング

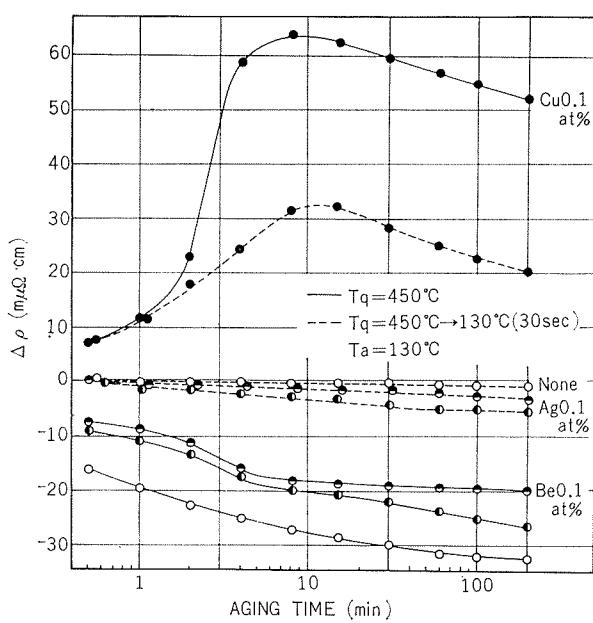


Fig. 4 Effects of quench-interruption and typical additional elements on the isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 450°C.

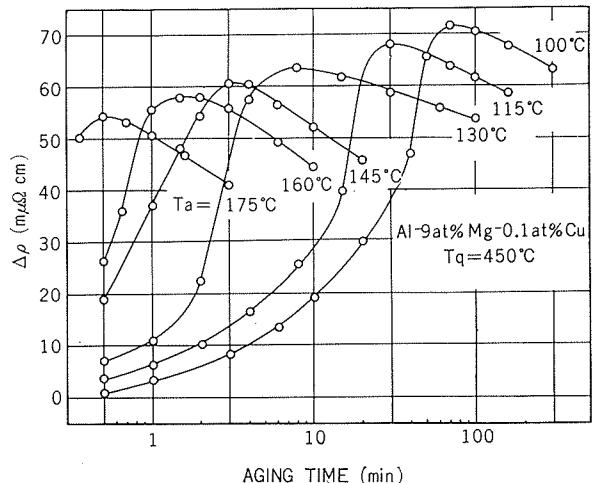


Fig. 5 Isothermal aging curves at various temperatures for Al-9 at% Mg - 0.1 at% Cu alloy quenched from 450°C.

の見かけ活性化エネルギーは $E_m = 0.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ と推定される。

つぎに、高温における析出挙動を電気抵抗と硬度測定により検討した。Fig. 6 に 400°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 130°C での長期等温時効における添加元素の影響を示す。約100hr の長い潜伏期間後突然抵抗が減少する。この抵抗の減少すなわち結晶粒内での β' および β (Mg_2Al_3) の析出¹¹⁾¹²⁾ は 0.1at% の Cr, V, Fe, Ag の添加により促進されるが、0.1at% Sn では促進されない。逆に 0.1at% Cu の添加により遅らされるようである。Fig. 7 に 400°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 130°C での時効硬化における添加元素の影響を示す。時効硬化の速

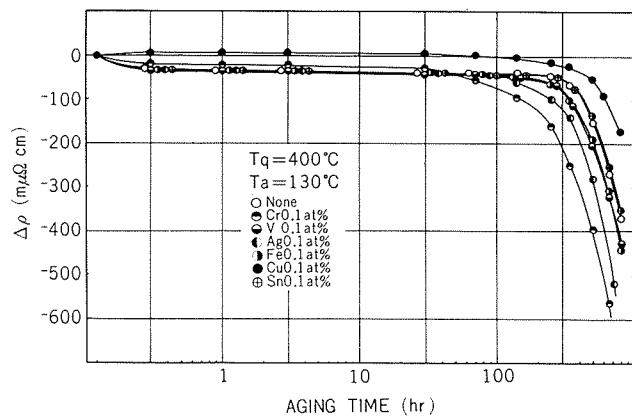


Fig. 6 Effect of some additional elements on the prolonged isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C.

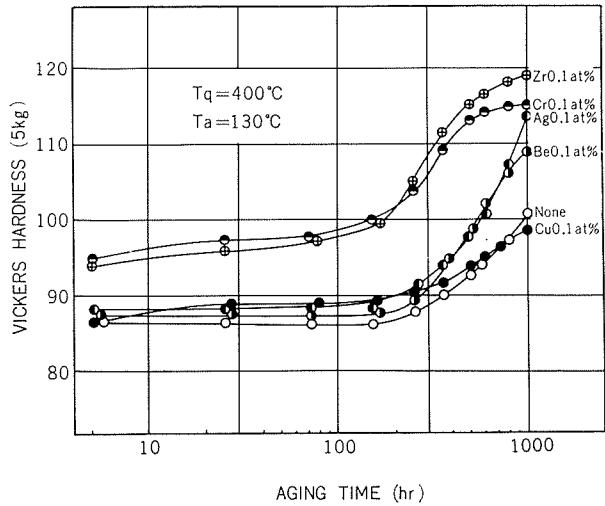


Fig. 7 Effect of some additional elements on the age-hardening at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C.

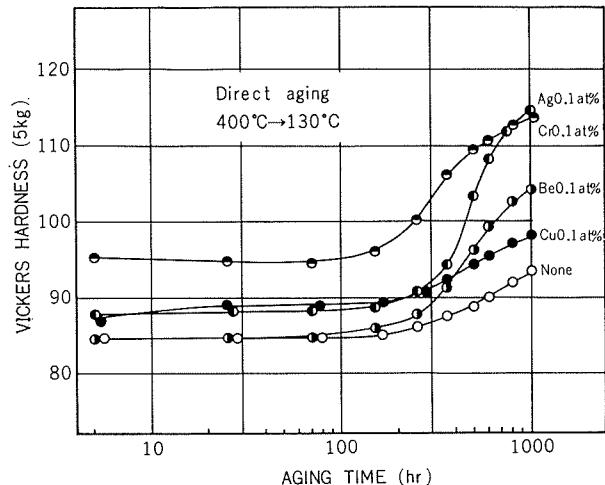


Fig. 8 Effect of some additional elements on the direct age-hardening at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C.

度は 0.1at% の Cr, Zr, Ag, Be の添加により増加するが、0.1at% の Cu 添加によりわずかに減少する。Fig. 8 に 400°C から 130°C へ直接焼入れし、その温度で時効硬化した結果を示す。とくに基合金では時効硬化のはじまりが遅く、時効硬化量も少くなっているが、後述するごとく、直接焼入れにより析出物の分布が非常に不均一になり少なくなることと関連がある。Fig. 9 および Fig. 10 に 400°C あるいは 450°C から焼入れた Al-9at% Mg 合金の 200°

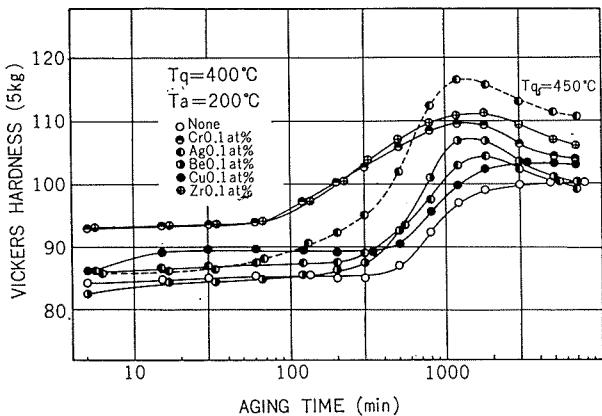


Fig. 9 Effect of some additional elements on the age-hardening at 200°C for Al-9at%Mg alloy quenched from 400°C or 450°C.

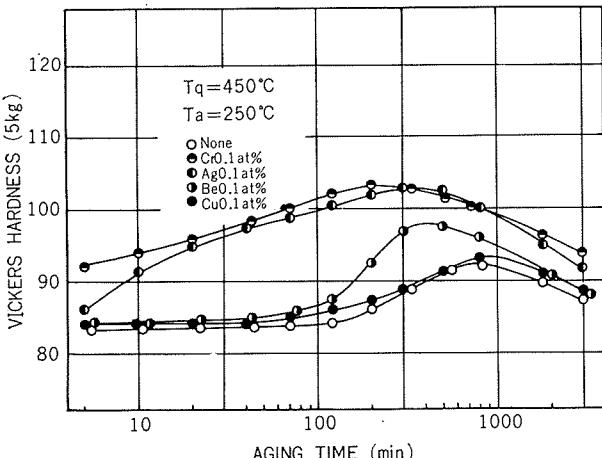


Fig. 10 Effect of some additional elements on the age-hardening at 250°C for Al-9 at%Mg alloy quenched from 450°C.

C および 250°C での時効硬化におよぶ添加元素の影響を示す。0.1at% Ag, Be の添加は硬さ速度のみならず時効硬化の量をも増大する。Ag 含有合金の硬さ量はなおさらに 450°C からの焼入によっても増大する。0.1at% の Cr, Zr の添加は硬さ速度を増すが、時効硬化の量を増大することはない。

Fig. 11 は、各種 Al-9at% Mg 系合金について、400°C から水焼入後室温で 7 日間の予備時効を行ない、しかる後 200°C で時効硬化した結果である。時効硬化曲線は焼入れ直後時効したものとほとんど変わらず、微量添加元素の効果も同様である。

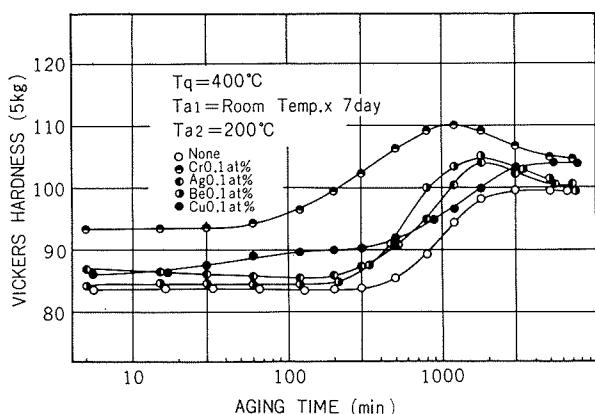


Fig. 11 Effects of some additional elements and pre-aging at room temperature for 7 days on the age-hardening at 200°C for Al-9at%Mg alloy quenched from 400°C.

4. 考察

以上の実験結果から Al-9at% Mg 合金のクラスタリング速度が 0.03at% 以上の Cu 添加により著しく減少することが明らかになった。この発見に対してつきの三つの説明が試みられよう。

(1) Cu 原子は、Mg 原子および空孔と直接相互作用をもたないが、凍結空孔濃度の減少をもたらす sinks の増大により、そのクラスタリングを遅くする。

(2) Cu 原子は、Mg 原子とは直接相互作用をもたないが、空孔との大きな結合エネルギーにより Mg 原子に結合する空孔濃度を減少することによって、そのクラスタリングを遅くする。

(3) Cu 原子は、Mg 原子および空孔と直接相互作用をもち、Mg, Cu 原子およびかなりの量の空孔を含むもう一つのクラスターを形成することによって、そのクラスタリングを遅くする。

Table 2 に示した結晶粒度測定結果および電顕観察より、0.3at% 以下の Cu が Al-9at% Mg 合金において転位、亜粒界、粒界などの空孔の有効な sinks を増すとは結論づけられない。いっぽう、Cu 原子が Mg 原子空孔間の

Table 2 Grain size of Al-9at%Mg alloys containing additional elements. Wire specimens solution-treated at 400°C

Additions (at%)	Grain size (mm)	Additions (at%)	Grain size (mm)
None	0.1~0.2	Si 0.1	0.1~0.2
Cr 0.1	0.02	Ge 0.1	0.1~0.2
Zr 0.1	0.03	Sn 0.1	0.1~0.2
Fe 0.1	0.05	Cu 0.01	0.1~0.2
V 0.1	0.04	Cu 0.03	0.1~0.2
Ag 0.1	0.1~0.2	Cu 0.05	0.1~0.2
Be 0.1	0.1~0.2	Cu 0.1	0.1~0.2
Cd 0.1	0.1~0.2	Cu 0.3	0.10
In 0.1	0.1~0.2	Cu 0.5	0.05

結合エネルギーよりも大きな結合エネルギーをもつことはほとんど期待できない¹³⁾。したがって、Al-9at% Mg-Cu合金のクラスタリング速度は大部分、Mg, Cu原子、空孔間の相互作用により律速されると結論するのがもっとも妥当と思われる。この点を確かめるために、450°Cから焼入れしたAl-9at% Mg合金の等時焼純におよぼすCuと二、三の添加元素の影響について調査し、その結果をFig. 12に示した。基合金および0.1at%Cr, Ag, Be含有合金には

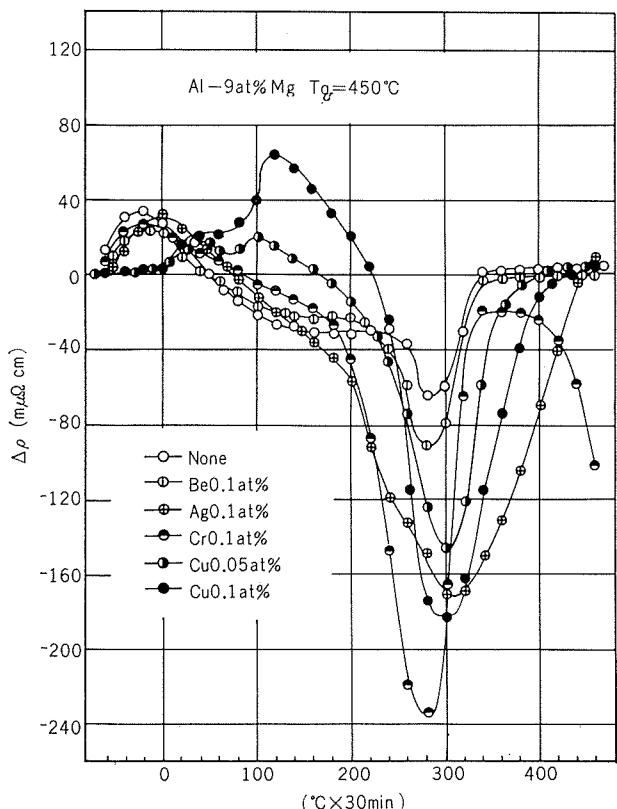


Fig. 12 Effect of Cu and some additional elements on the isochronal annealing for Al-9at% Mg alloy quenched from 450°C.

最初の抵抗ピークしかないが、0.05at% Cu含有合金では二つの抵抗ピークが観察される。この第2の抵抗ピークは0.1at% Cu添加によりかなり増大し、最初の抵抗ピークよりも高くなる。したがって、この第2の抵抗ピークはCu原子を含むクラスターによるものと推察される。これはまた約0.1at% Cuを含むAl-Mg-Cu合金の平衡状態図¹⁴⁾においてβ相以外にT相(Al₆CuMg₄)が存在することによって暗示される。Cu原子を含むクラスターは100°C以上でも存在し、その低温における易動度は比較的小さい。もし、この種のクラスターがかなりの量の空孔を含むならば、Al-Mg合金のクラスタリング速度はCuの添加により減少する。Cuの作用についてのこの説が証明されるにはより一層の実験が必要であろう。

Cr, Zr, Fe, Vなどの遷移元素ならびにAg, Be, Cd, InもまたMg原子のクラスタリングをわずかに遅くするが、高温におけるβ'あるいはβの析出を促進する。この場合、析出による時効硬化量は後者の元素によって増大するが、遷移元素によっては増大しない。その理由を明らかにするために、線および板試片の組織観察を行なった。Fig. 13にAl-9at% Mgおよび0.1at% Cu, Be, Si, FeあるいはCr含有合金線の400°C水焼入れ後、130°C×30day時効後の顕微鏡組織を示す。Cr含有合金のみその再結晶は完全ではなく、結晶粒もかなり細かい。

Fig. 14およびFig. 15にAl-9at% Mgおよび0.1at% Cu, Be含有合金の400°Cから水焼入れあるいは直接焼入れ後130°C×30day時効後の薄膜電顕組織を示す。基合金では、粒内の多くの析出物の分布以外に粒界に沿ってprecipitate-free zonesが認められる。析出物の分布は直接焼入れにより非常に不均一になり、数も少なくなる。Cu含有合金においては、析出物分布は少し粗いようであるが、直接焼入れによりほとんど影響を受けない。Be含有合金の析出物は基合金よりも細かく、分散もより均一で、これが時効硬化の著しい増大(Fig. 7)につながっている。

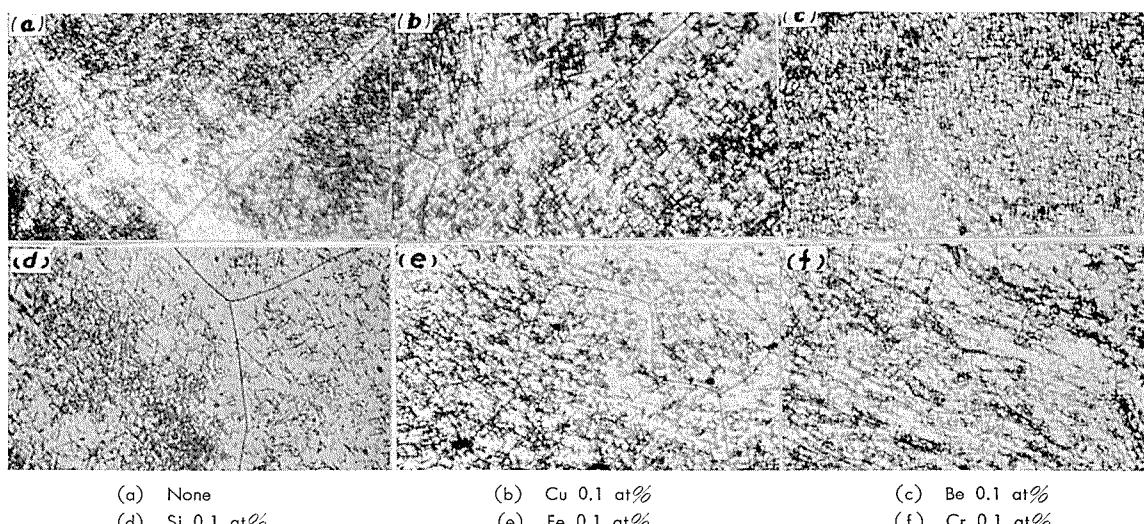
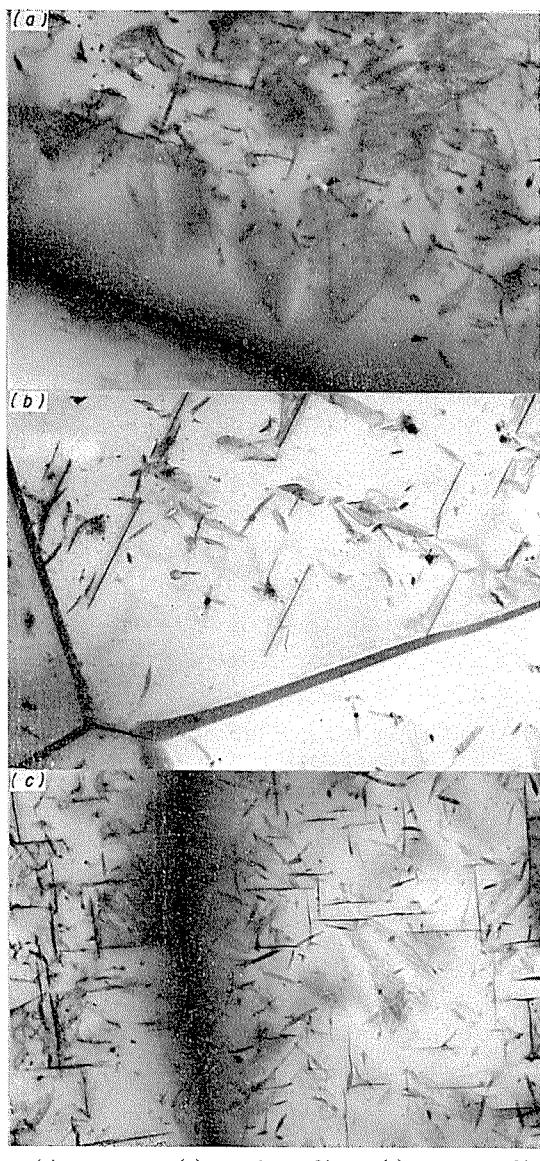
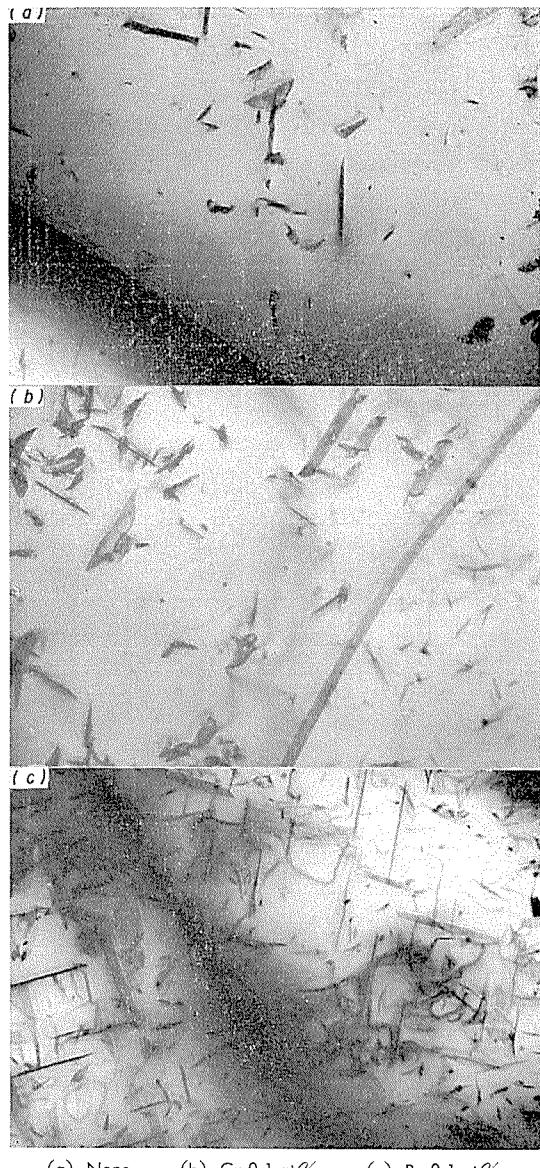


Fig. 13 Microstructures of wire specimens for Al-9 at% Mg and the alloys containing 0.1 at% Cu, Be, Si, Fe, or Cr water-quenched from 400°C and aged at 130°C for 30 days. (×400)



(a) None, (b) Cu 0.1 at%, (c) Be 0.1 at%

Fig. 14 Thin foil electron microstructures of Al-9 at% Mg and the alloys containing 0.1 at% Cu or Be aged at 130°C for 30 days after the water-quenching from 400°C ($\times 4000$)



(a) None, (b) Cu 0.1 at%, (c) Be 0.1 at%

Fig. 15 Thin foil electron microstructures of Al-9 at% Mg and the alloys containing 0.1 at% Cu or Be aged at 130°C for 30 days after the direct-quenching from 400°C ($\times 4000$)

この合金の組織では、precipitate-free zones および直接焼入れの効果も認められない。同様な組織が 0.1at%Ag, Cd, In を含む合金において観察された。以上の結果は、Be, Ag, Cd および In の諸元素は溶質原子-空孔対あるいはそのクラスターとして存在し、Al-9at% Mg 合金の β' 析出物の異種核中心として作用することを暗示している。

いっぽう、**Fig. 16** の Al-9at% Mg-0.1at% Cr 合金の薄膜電顕組織からは、焼入温度でも安定な Cr 系の微細な不溶性化合物が空孔の有孔な sinks としてのみならず粒内で不整合析出物 (incoherent precipitates) の主な核形成場として作用することが推察される。したがって、Al-9at% Mg 合金の時効におよぼす Cr, Zr, Fe および V などの遷移元素の影響は、転位、亜粒界、粒界およびその界

面が凍結空孔濃度を減少する sinks として作用したり、不整合析出物の優先核形成場として作用する不溶性化合物などの格子欠陥の増大によりうまく説明できる。

最後にIV A 族元素とくに Si の添加の影響を考察してみる。**Fig. 17** に 450°C から焼入れた Al-1.5at% Mg, Al-5at% Mg および Al-9at% Mg 合金の等時焼鈍における 0.1at% Si の影響を示す。5at% Mg 以上を含む Al-Mg 合金のクラスタリングおよび析出は 0.1at% Si の添加によって影響を受けないようである。これは Si と Mg 原子が強い結合エネルギーを持ち、Al-Mg 合金中で Si-Mg 対を形成して Si の微量元素効果を失うことにより説明される。この場合、Si-Mg 対の形成による Mg 量の減少は 5at% 以上の大量の Mg 量にくらべれば無視しえよう。いっぽう

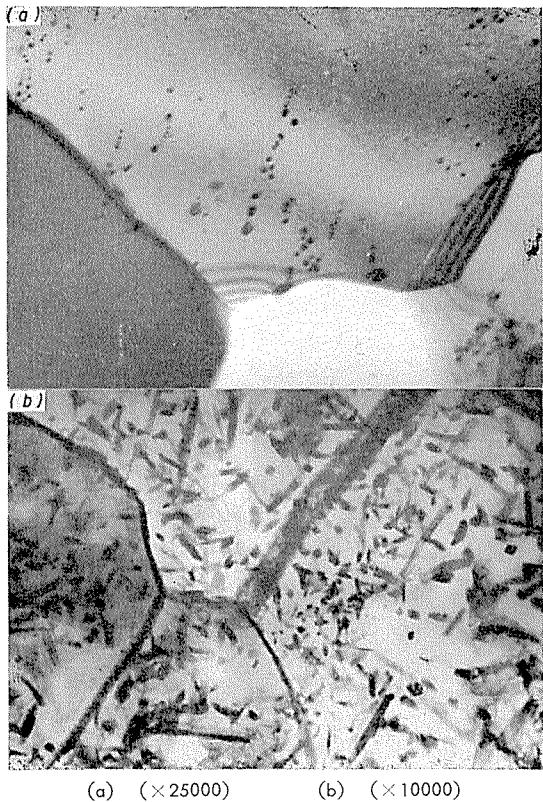


Fig. 16 Thin foil electron microstructures of Al-9 at% Mg-0.1 at% Cr alloy (a) waterquenched from 400°C and aged at 130°C for 7 days. Note the insoluble Cr-rich compounds in as-quenched state.

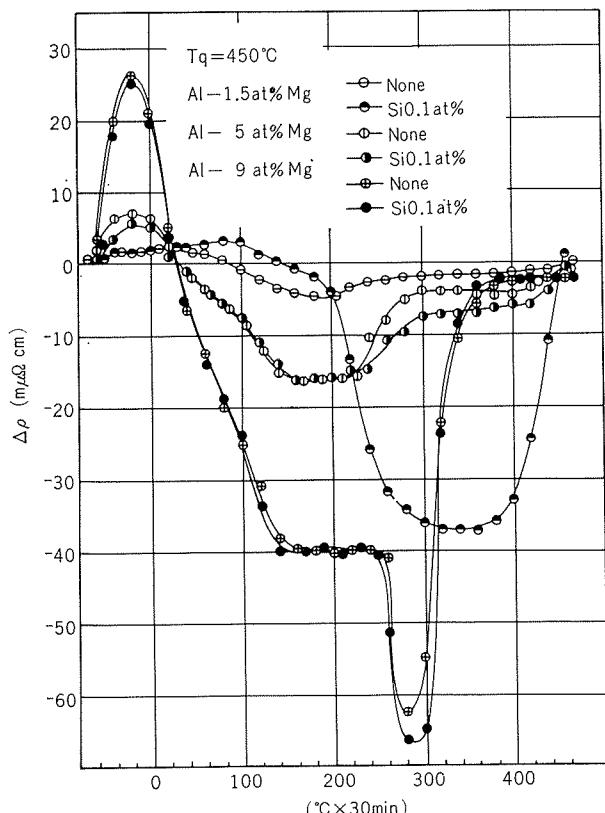


Fig. 17 Effect of 0.1 at% Si on the isochronal annealing for Al-1.5 at% Mg, Al-5 at% Mg and Al-9 at% Mg alloys quenched from 450°C

0.1at%Si を含む Al-1.5at% Mg 合金は、その抵抗曲線で約 100°C の小さなピークならびに 200°C を越えて急激な低下がそれぞれ Mg-Si 対のクラスタリングと Mg₂Si の析出を示すところから¹⁵⁾、結果的には、Si が微量添加元素の効果をもつ合金としてよりもむしろ 3 元時効硬化型合金とみなすべきである。したがって、上記の結果 Fig. 1, Fig. 6 および Fig. 10 から、高 Mg の Al-Mg 合金の時効は、空孔との結合エネルギーが大きいゆえに¹³⁾、その顕著な微量元素効果が期待されるにもかかわらず、微量の Si, Ge および Sn によって影響されないと結論される。

5. 結 論

実験の結果、Al-9at% Mg 合金の時効特性が 0.1at% Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In およびとくに 0.03at% 以上の Cu 添加により影響されるが、0.1at% の Si, Ge および Sn によっては影響されないことが明らかになった。

Cu 含有合金においては、溶質原子のクラスタリングが 0°C 以下で非常にゆっくり起こり、また、2種類のクラスターが存在する。一つは Mg と Al 原子からなり、他は Cu 原子を含むものである。この後者のクラスターは、前者が簡単に分解固溶する 100°C 以上においても存在する。

Cr, Zr, Fe および V などの遷移元素は、クラスタリングを少し遅らせるが、高温における析出を促進する。Ag, Be, Cd および In の影響も、これらの元素が precipitate-free zones の形成を防止し、析出物のより微細な分布をもたらす以外は、遷移元素の場合に似ている。

文 献

- 1) A. Kelly and R.B. Nicholson : *Progress Mat. Science*, B. Chalmers, Editor, Pergamon Press, Vol. 10 (1963), p. 289
- 2) 藤川辰一郎, 平野賢一, 馬場義雄 : 金属学会会報, 7 (1968), 494
- 3) I.J. Polmear and K.R. Sargent : Nature, 200 (1963), 669
- 4) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura : Trans. JIM, 5 (1964), 147
- 5) J.H. Auld : Acta Met., 16 (1968), 97
- 6) 井藤忠男, 松浦圭助, 渡辺勝也 : 金属学会誌, 33 (1969), 1227
- 7) F.J. Kievits and A.J. Zutthoff : 5. Internationale Leichtmetalltagung Leoben, (1968), p.179 Düsseldorf : Aluminium-Verlag Gmb H.
- 8) E.C.W. Perryman and G.B. Brook : J. Inst. Metals, 79 (1951), 19
- 9) P. Brenner and W. Roth : J. Inst. Metals, 74 (1948), 159
- 10) C. Panseri, T. Federighi and S. Ceresare : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 1122
- 11) A.H. Geisler, C.S. Barrett and R.F. Mehl : Trans. AIME, 152 (1943), 201
- 12) M. Feller-Kniepmeier, K. Detert and L. Thomas : Z. Metallk., 55 (1964), 83

- 13) J. Takamura : *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn, Editor,
North-holland Publish, Co., (1965), p. 681
- 14) H. Hanemann und A. Schrader: *Ternäre Legierungen
des Aluminiums*, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf,
(1952), p.73
- 15) C. Panseri and T. Federighi: *J. Inst. Metals*, **94** (1966),
99

アルミニウム合金 A5083P-O およびその溶接継手
の軸方向荷重疲れ強さについて

竹内 勝治
田中 英司
中村 授
篠田 和之

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金 A5083 P-O および その溶接継手の軸方向荷重疲れ強さについて†

竹内勝治* 田中英司**
中村授*** 篠田和之****

1. 緒 言

最近、各種の構造物に主として軽量化の目的からアルミニウム合金、特に溶接性の優れた合金が使用されることが多くなった。これらの構造物の大部分は繰返し荷重を受けるので、設計上疲れ強さがしばしば問題となる。いっぽう、アルミニウム合金の疲れ強さは小型試験片による回転曲げ、もしくは平面曲げ疲れ試験で求めたものが多く、大型試験片による軸方向荷重の疲れ強さの資料は極めて少ない。

本報は溶接性の良好な A5083 P-O、12mm 板およびその溶接継手の軸方向荷重疲れ強さを求めたもので、前者は応力比 $R = -1, -0.5, 0$ および平均応力 $\sigma_m = 10\text{kg/mm}^2$ 、後者は $R = 0$ および $\sigma_m = 10\text{kg/mm}^2$ で試験し、それらの結果から疲れ限度線図を作成したので御参考に供したい。

2. 供 試 材

Table 1 に示す化学成分をもつ A5083 P-O 12mm 板、試材 I, II および III を試験に供した。JIS 5号試験片で求めたそれらの機械的性質を **Table 2** に示す。

試材 I および II で母材の疲れ強さを、試材 III で主に突合せ溶接継手のそれを求めた。この溶接継手は **Table 3** の条件で、Fig. 1 に示すように Y 開先をもつ母材に 4 層盛りで MIG 溶接され、その後、現場的にグラインダーで余盛を仕上げられたものである。ここで、横および縦継手とはそれぞれ繰返し荷重の方向が溶接線と直角または平行となるように試験片を採取した継手である。これらの溶接作業は石川島播磨重工業株式会社で実施した。

Table 1 Chemical compositions of test materials

Material	Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Zn	Cr	Ti	Al
JIS H4000	4.0~4.9	0.3~1.0	<0.40	<0.40	<0.10	<0.25	0.05~0.25	<0.15	Bal.
I	4.39	0.68	0.18	0.08	<0.01	<0.01	0.18	<0.01	Bal.
II	4.36	0.66	0.18	0.08	<0.01	<0.01	0.18	<0.01	Bal.
III	4.15	0.73	0.20	0.14	0.03	<0.01	0.12	0.02	Bal.

Table 2 Mechanical properties of test materials

Material	Yield strength 0.2% offset (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation in 50 mm (%)	Hardness HRF
JIS H4000	13~20	28~36	>16	—
I	15.1	32.7	26	74.3
II	16.1	32.2	25	78.6
III	16.8	32.1	24	75.5

3. 試 験 方 法

溶接継手の疲れ試験片の形状および寸法を Fig. 2 に示す。母材の疲れ試験片の寸法も溶接継手のそれと同じで、平行部幅 50mm、平行部長 100mm とした。目違い継手は約 3.2mm の目違いを有する継手とし、全平行部長を 250mm とした。

疲れ試験は油圧式引張圧縮疲れ試験機を用い、繰返し速度 500cpm で行なった。疲れ限度線図を求めるため、母材については応力比 $R = -1, -0.5, 0$ および平均応力 $\sigma_m = 10\text{kg/mm}^2$ 、溶接継手については $R = 0$ および $\sigma_m = 10\text{kg/mm}^2$ でそれぞれ試験した。

試験に供した溶接継手はプローホールの程度を変えた継手とアンダーカットを有する継手とした。前者は X 線透過試験によって、溶接欠陥を JIS A, B, C 級に分類し、余

† 軽金属学会第38回春期大会（昭和45年5月）、第39回秋期大会（昭和45年11月）に発表

* 開発部 工学博士

** 伸銅製造部（当時研究部）

*** 研究部

**** 石川島播磨重工業株式会社 工学博士

盛仕上げによる板厚の局部減少が板厚の4%以下で、平均約2%の継手である。後者は溶接で生じたアンダーカットをグラインダーで削除し板厚減少が6%以下、平均約5%で、JIS B級以上の継手である。

4. 試験結果

4.1 母材の疲れ強さ

試材ⅠおよびⅡを用いて求めた母材のS-N線図をFig. 3およびFig. 4に示す。試材Ⅱの疲れ強さが試材Ⅰのそれよりもやや高い傾向にあるが、その間の有意差はとくにないと考え、それらの平均値から繰返し数 10^5 , 5×10^5 , 10^6 および 2×10^6 回における疲れ強さを求めて描いた疲れ限度線図をFig. 5およびFig. 6に示す。前者は平均応力と応力振幅、後者は応力比と最大応力の関係で示されている。

油圧式疲れ試験機は繰返し速度が遅く、高繰返し数の疲れ強さを求めるのに時間がかかるので 2×10^6 回までしか求めていないが、試材Ⅰについて、平行部が全く同じ形状と寸法の試験片で応力比 $R=0$ における 10^8 回の疲れ強さを共振型疲れ試験機を用い繰返し速度7,800cpmで測定した。その結果を油圧式疲れ試験機によるそれと合わせ

Table 3 MIG welding conditions

	Transverse weld	Longitudinal weld
Filler wire	5183 2.4mmφ	5183 1.6mmφ
Welding current	280~320A	200~250A
Arc voltage	23~27V	23~26V
Welding speed	400~600 mm/min	300~500 mm/min
Argon flow	25~30 l/min	25~30 l/min

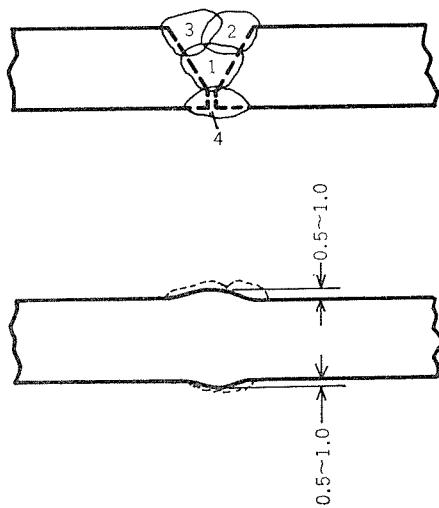
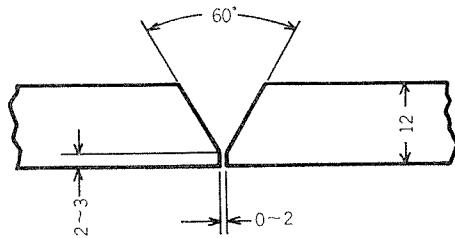


Fig. 1 Joint design, weld schedule and bead dressing.

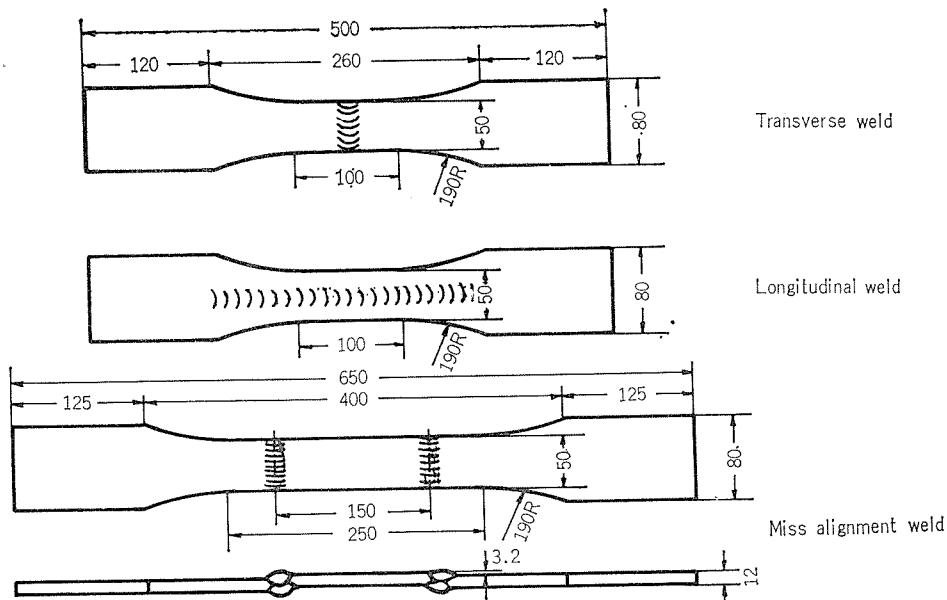


Fig. 2 Fatigue test specimens of butt welds.

て Fig. 7 に示す。繰返し速度の影響がでて、高繰返し速度のほうがやや高い疲れ強さをもつが、高繰返し数における S-N 曲線の傾きは水平に近くなることがわかり、繰返し数 2×10^6 回までの疲れ強さからそれより高繰返し数の

疲れ強さを外挿することも可能であると考えられる。

疲れき裂はその 1 例を Fig. 8 (a) に示すように稜付近から発生する場合が多いが、(b) のように板表面で発生することもある。

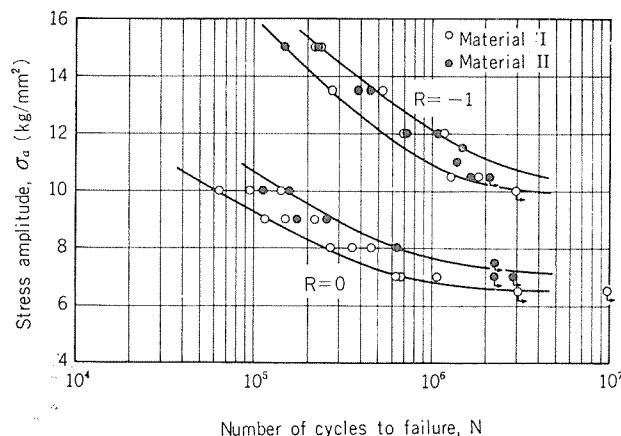


Fig. 3 S-N curves for A5083P-O plate.

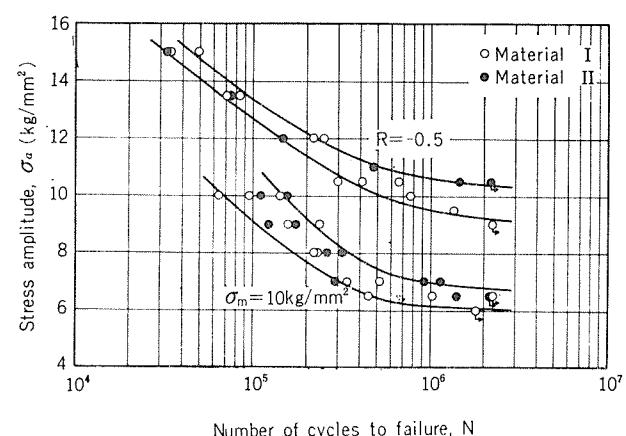


Fig. 4 S-N curves for A5083P-O plate.

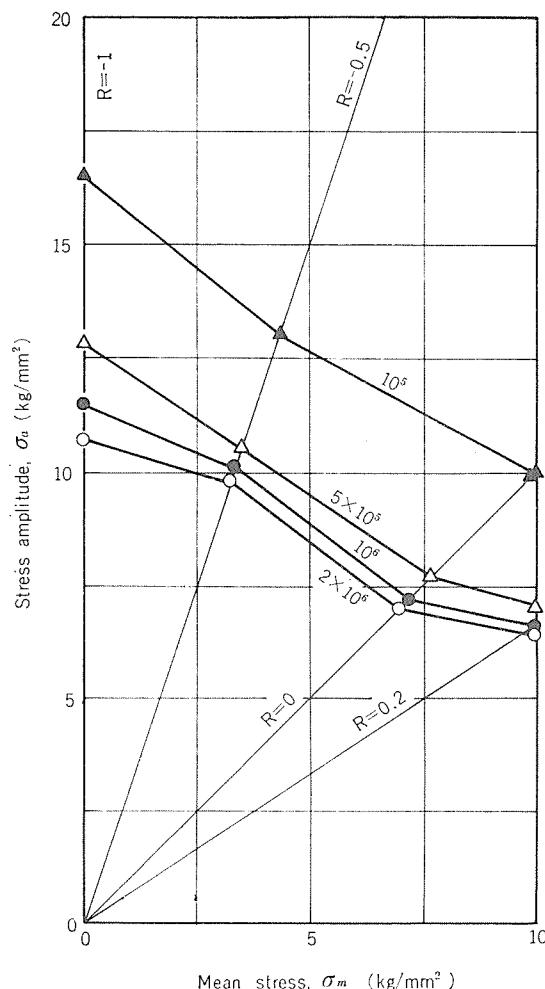


Fig. 5 Fatigue limit diagram for A5083P-O plate.

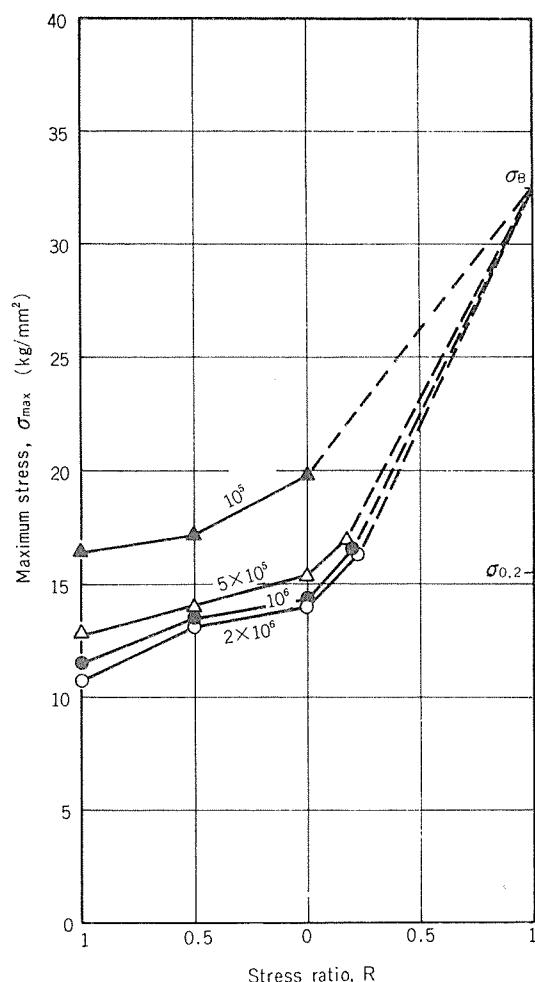


Fig. 6 Fatigue limit diagram for A5083P-O plate.

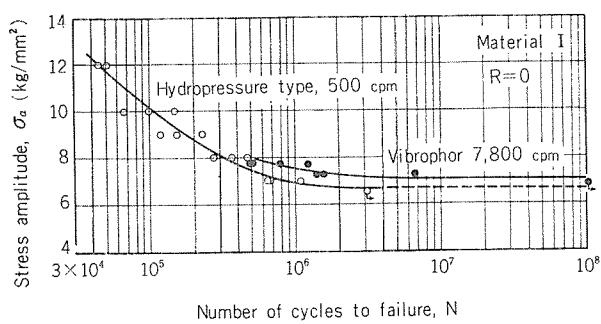
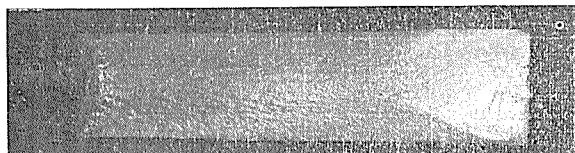


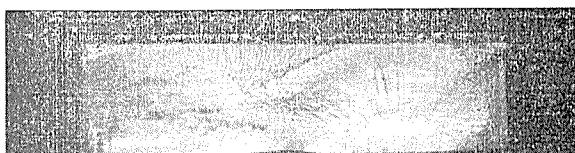
Fig. 7 Fatigue strengths in the range of high cycles for A5083P-O plate.

4・2 溶接継手の疲れ強さ

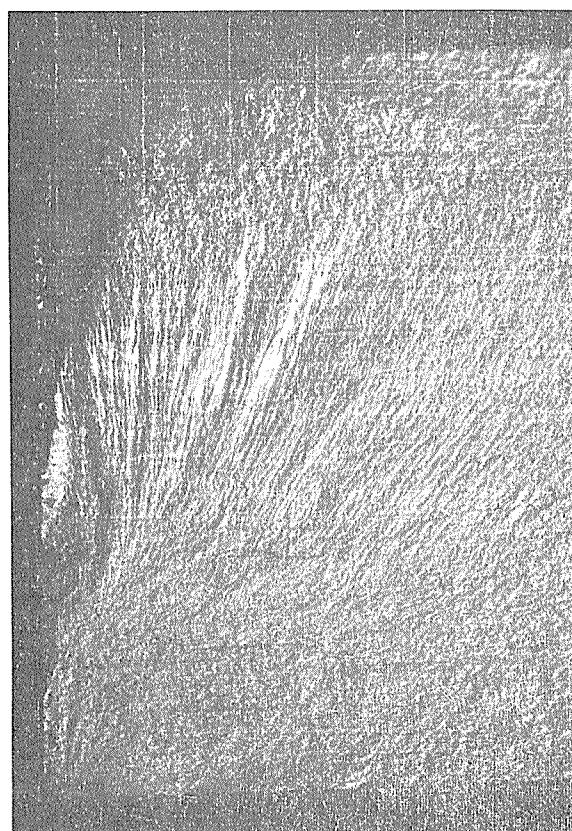
試材Ⅲを用いて求めた突合せ溶接継手のS-N線図をFig. 9~Fig. 15に示す。Fig. 9およびFig. 10はそれぞれ $\sigma_m=10\text{kg/mm}^2$ および $R=0$ の横縦手のS-N線図であり、プロホール継手とアンダーカット継手とのそれを合わせ示している。Fig. 11およびFig. 12は縦縦手のS-N曲線をプローホールB級の横縦手のそれとともに示す。Fig. 13およびFig. 14は約3.2mmの目違い、すなわち板厚の約4/15の目違いをもつ横縦手のS-N曲線を目違いの小さいプローホールB級の横縦手のそれとともに示す。Fig. 15は $\sigma_m=10\text{kg/mm}^2$ の場合の母材および余盛仕上



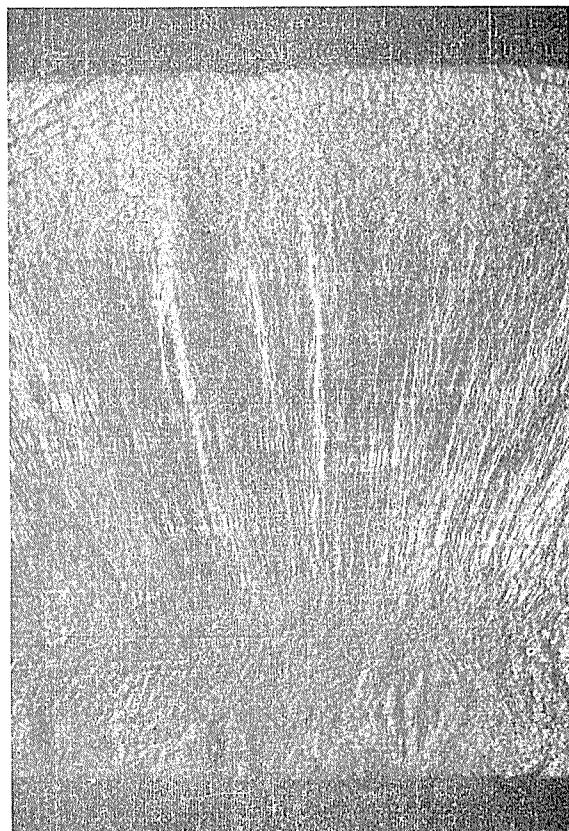
(×1/2)



(×1/2)



(a) $\sigma_m=10\text{ kg/mm}^2$, $\sigma_a=6.5\text{ kg/mm}^2$, $N=1.402\times 10^6$



(b) $\sigma_m=10\text{ kg/mm}^2$, $\sigma_a=9\text{ kg/mm}^2$, $N=1.225\times 10^5$

Fig. 8 Typical fatigue fracture surfaces of A5083P-O plate.

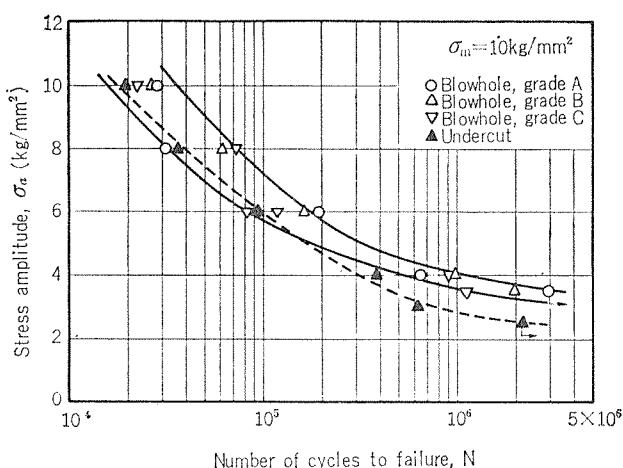


Fig. 9 S-N curves for transverse butt welds of A5083P-O plate.

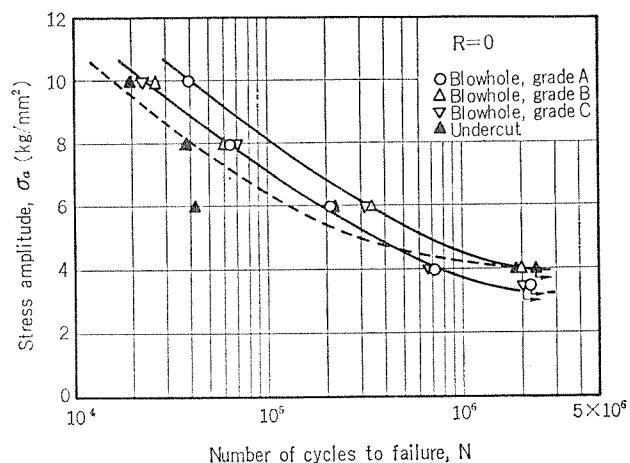


Fig. 10 S-N curves for transverse butt welds of A5083P-O plate.

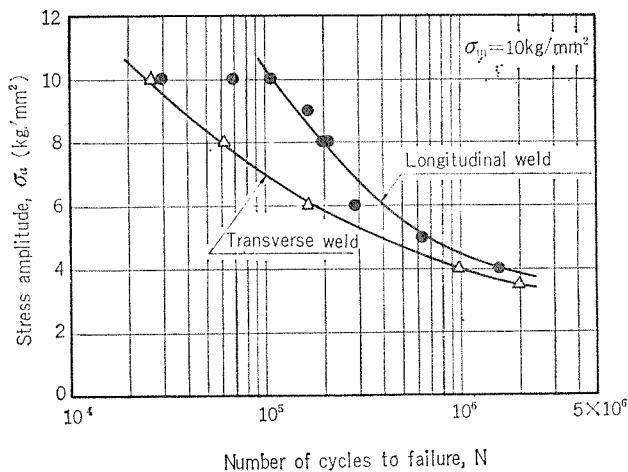


Fig. 11 S-N curves for longitudinal and transverse butt welds of A5083P-O plate.

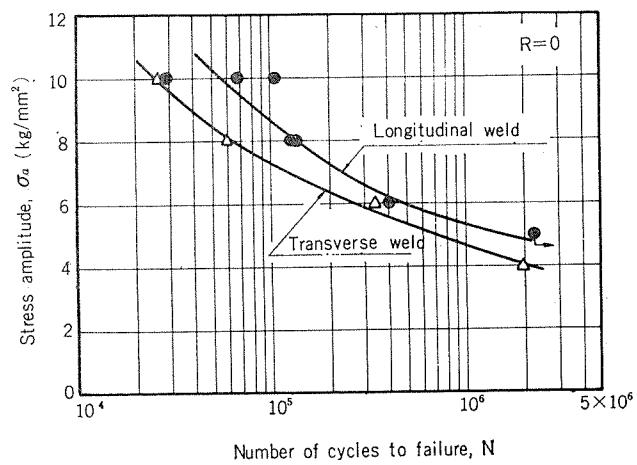


Fig. 12 S-N curves for longitudinal and transverse butt welds of A5083P-O plate.

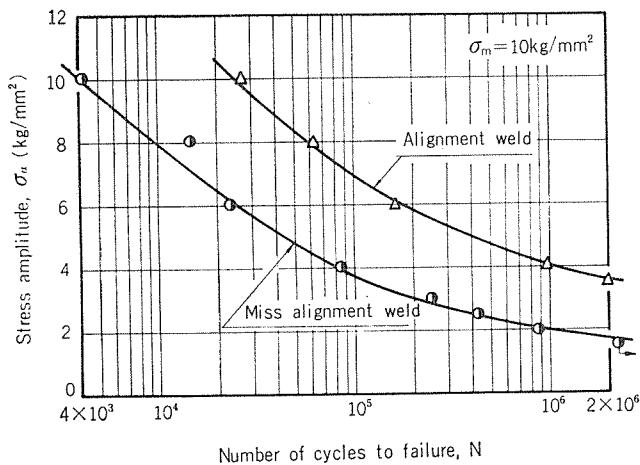


Fig. 13 Variation of fatigue strength with miss alignment for butt welds of A5083P-O plate.

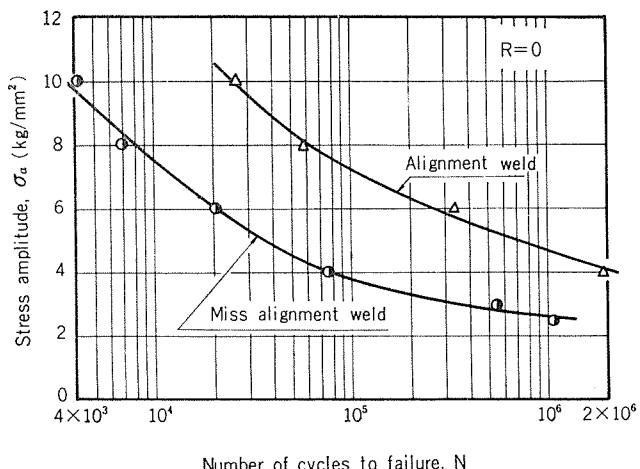


Fig. 14 Variation of fatigue strength with miss alignment for butt welds of A5083P-O plate.

げをしない継手の実験結果を加えて、余盛仕上げの影響を示すS-N線図である。これらのS-N線図から読みとった 10^6 および 2×10^6 回の疲れ強さを母材および溶接継手の種類別にまとめたものがTable 4である。母材に対する継手の疲れ強さ、すなわち疲れにおける継手効率も合わせて示されている。

Fig. 16はプローホール継手と目違継手について 10^5 および 10^6 回の疲れ強さをS-N線図から読みとて疲れ限度線図に示したものである。破線は母材の疲れ強さを示す。

Fig. 17は突合せ継手の疲れ破面を示す写真であり、(a)が横継手、(b)が縦継手のそれである。横継手の大半はグラインダー仕上げされた余盛止端あるいは熱影響部で破壊し、縦継手の疲れき裂の発生は溶着金属部あるいは余盛止端部で起っている。

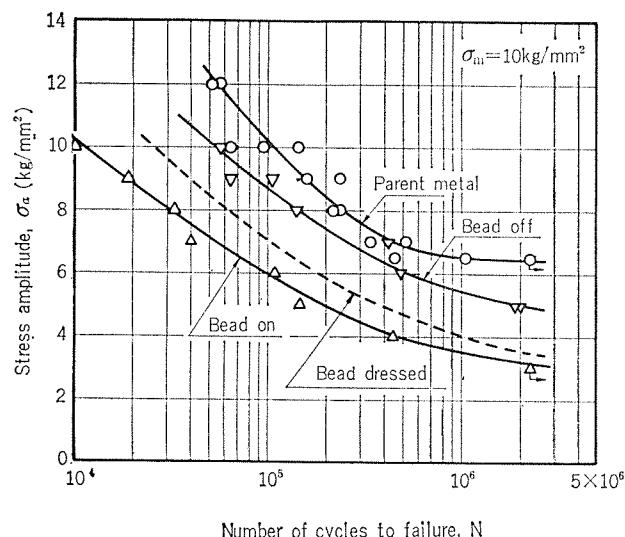


Fig. 15 Variation of fatigue strength with dressing of weld reinforcement.

Fig. 18は目違継手の破壊様相を示すもので、偏心のために生じる曲げモーメントによって引張応力が付加される余盛止端部で破壊が先行している。

5. 結 言

本実験でA5083 P-O、12mm板およびその突合せ溶接継手の軸方向荷重に対する 10^5 ～ 10^6 回の中緑返し数の疲れ強さを求め、 10^6 回以上の高緑返し数におけるS-N曲線が水平に近くなることから、 10^6 回の疲れ強さを長寿命疲れの設計に用いることも可能であることがわかった。さらに

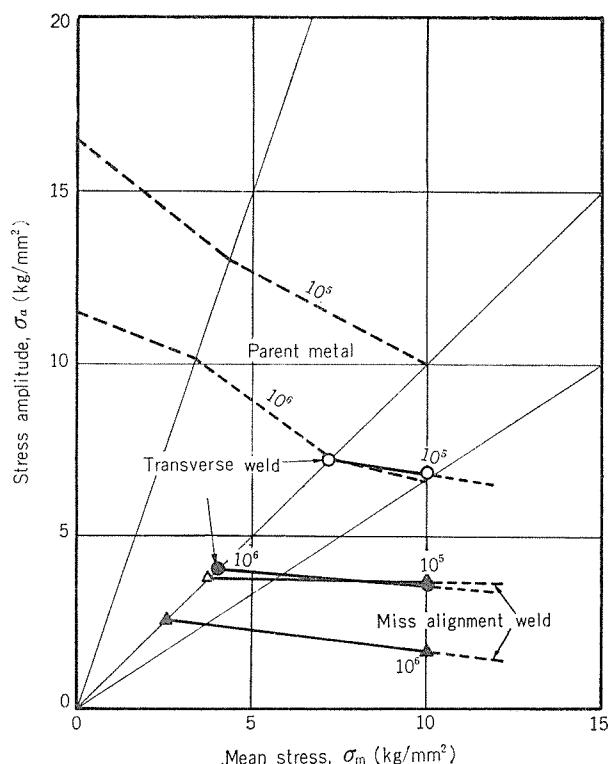
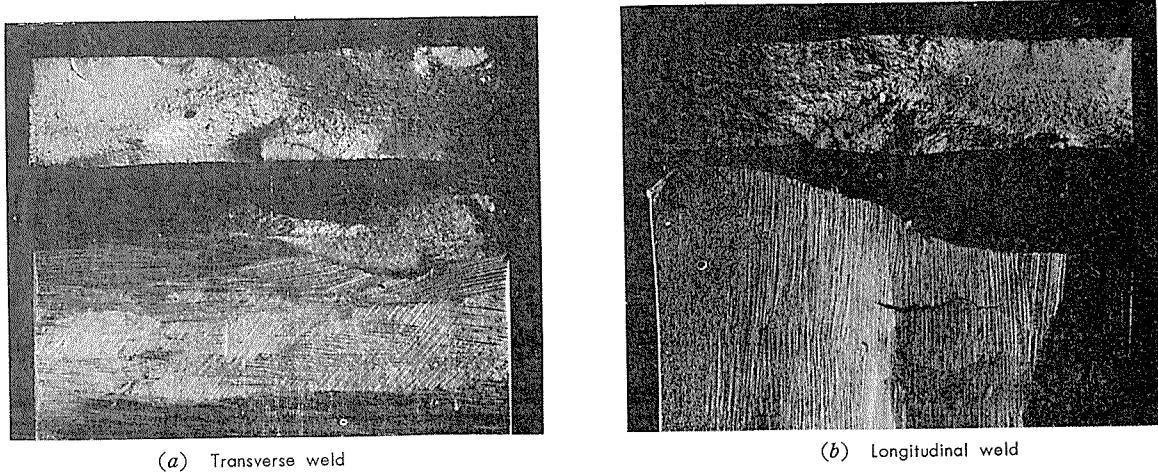
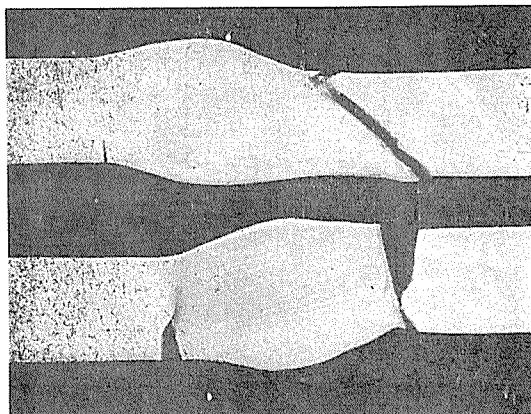


Fig. 16 Fatigue limit diagram for butt welds of A5083P-O plate.

Table 4 Fatigue strengths for parent metal and butt welds, and joint efficiencies*

Specimen		$\sigma_m = 10\text{kg/mm}^2$		R=0	
		10 ⁶ cycles	2×10 ⁶ cycles	10 ⁶ cycles	2×10 ⁶ cycles
Parent metal		6.5	6.4	7.2	7.0
Butt weld	Bead on	3.5 (0.54)	3.2 (0.50)	—	—
	Bead dressed	Transverse weld	4.0 (0.62)	3.5 (0.55)	4.5 (0.63)
		Transverse weld	2.8 (0.43)	2.5 (0.39)	4.2 (0.58)
		Blowhole	1.9 (0.29)	1.7 (0.27)	2.5 (0.35)
		Udercut			3.9 (0.56)
		Miss alignment			2.3 (0.33)
	Longitudinal weld		4.4 (0.68)	3.8 (0.59)	5.3 (0.74)
	Bead off	Transverse weld	5.5 (0.85)	4.9 (0.77)	5.0 (0.71)

* Unit of fatigue strength is kg/mm². The figures in parentheses indicate the joint efficiency values.

Fig. 17 Typical fatigue fracture surfaces of butt welds of A5083P-O plate. ($\times 1$)Fig. 18 Typical fatigue fractures of miss alignment welds. ($\times 1$)

本実験の結果からつぎのような性質が認められる。

1) 母材の $-1 < R < 0.2$ における疲れ限度線図は、両振、すなわち $R = -1$ に相当する縦軸上の疲れ強さと、平均応力を示す横軸上における引張強さの約 $3/4$ に相当する点を結ぶ直線にはほぼ近似される。いっぽう、溶接継手のそれはこう配が小さく、水平に近くなる。

2) 余盛仕上げされた横継手においては、JIS X 線透過

試験で分類されるA～C級のプローホールが疲れ強さにおよぼす影響の差は小さく、この横継手の疲れ強さ（応力振幅）は $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$, $R = 0$ の場合ともに母材のそれの約60%である。

3) 横継手におけるアンダーカットによる板厚減少は片振、すなわち $R = 0$ の場合、疲れ強さをわずかしか低下させない。しかし、平均応力が 10 kg/mm^2 と大きい場合、板厚減少が平均 5 %の継手の疲れ強さは平均 2 %のそれの約70%となる。

4) 板厚の約 $4/15$ の目違いをもつ横継手の疲れ強さは $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$, $R = 0$ とともに目違い量の少ない継手のそれの約 $1/2$ である。

5) 余盛仕上げされた縦継手の疲れ強さは母材のそれの約70%である。

6) すでに述べたように余盛仕上げされた横継手の疲れ強さは母材の約60%であるが、 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$ の場合余盛を仕上げない横継手の疲れ強さは母材の約50%であるので、余盛仕上げによって疲れ強さを向上させることができる。さらに余盛を削除することにより母材の疲れ強さの80%前後に改良することができる。しかし、余盛仕上げによる板厚の局部減少と、表面アラサが疲れ強さにおよぼす影響も大きいので注意を要す。

R155

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 13 No. 4 October, 1972

アルミニウムの陽極酸化皮膜の封孔

鈴木敏夫

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムの陽極酸化皮膜の封孔

鈴木 敏夫*

1. はじめに

陽極酸化処理したアルミニウムのすぐれた耐食性は、その酸化皮膜の厚さとともにその皮膜が熱水とか各種の有機・無機の塩溶液で水和封孔されるという性質によっている。封孔処理をされなければ硫酸皮膜やしゅう酸皮膜のような多孔性皮膜の防食性、表面硬化、耐汚染性などはそれほどのものではない。そこでアルミニウムの陽極酸化皮膜に関する国内規格、JIS H8601-1968では皮膜の封孔に水和封孔を限定し、規定している。そして陽極酸化処理技術基準(JIS H9500-1971, JIS H9501-1971)においては加圧水蒸気封孔または煮沸封孔における処理条件を規定していて、煮沸封孔の場合には封孔助剤の添加は認めているが、有機質封孔処理、いわゆる物理封孔は除外している。

ところで、封孔の現象、そのメカニズムはこの数年間よく知られるようになり、アルマイト工業界にあまねく皮膜の耐食性向上などの目的に利用されているが、一方、現実に行なわれている封孔処理では必ずしもJIS規格を満たすことの目的としたものではない。例えば、建材製品における陽極皮膜上にクリヤー塗装する場合の封孔処理や特殊な封孔助剤の添加された水溶液における低温、短時間封孔などはその典型である。もちろん最終用途における陽極皮膜の性能が実用上さしつかえなければ良いともいわれているが、場合によっては封孔助剤などが廃液処理技術の関係上好ましくないものもある。

そこで、封孔処理における水和封孔をその現象とメカニズムについて、この際に見直し、皮膜性能の向上に関する封孔効果を検討し、合理的な水和封孔のための範囲と限界を確立してみたいと思う。陽極酸化皮膜の封孔全体を取り上げるには限度があるので、多孔性皮膜のもっとも典型的な硫酸皮膜を中心に最近の文献例からの知見をまとめてみたいと思う。

2. 封孔処理の目的

多孔性皮膜を未封孔のままか、不完全な封孔処理の状態で耐食性試験に供するときわめて容易にピッティング状の腐食を呈するようになる。これは皮膜の厚さがかなりの程度であってもおこり、見かけ上の皮膜厚さと耐食性が一致しないことの実証になるが、同時に皮膜における本質的な欠陥または局部的な欠陥のためでもある。皮膜の持つ本質的な欠陥は被処理材の合金成分組成や組織上の不均一性、

陽極処理における一連のプロセス上の問題にも関連するが、これは別の機会に述べてみたいと思う。

見かけ上の皮膜厚さと防食性が一致しないことについては、多孔性皮膜の構造上の特徴に基づくものであり、基金属側に接して存在する多孔性皮膜の底部の薄いバリヤ層のみが耐食性に寄与する不浸透性皮膜であり、かつ腐食媒を含む溶液などが容易に皮膜底部のバリヤ層に達するからであると考えられる。

したがって、封孔の目的は多孔性皮膜全体を不浸透性皮膜に変換し、見かけ上の皮膜厚さ全体をバリヤ層に相応する不浸透性にすることであると考えられる。

陽極処理で生成した皮膜は、無定形で実質的に無水に近いものであり、これを封孔処理すると染色能力をなくし、腐食媒の進入を阻止し、良好な耐食性をそなえた厚い不浸透性皮膜に変質するということは、多孔性アルミナの水和がおこり、ペーマイトとして知られる結晶性水和酸化物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をつくること、そしてそれが孔空間をみなし同時に染料に対する親和力をなくして染色能力を失うことであると考えられており、このような見解が現在一般的に受け入れられている。

しかし、例えば封孔処理は、陽極酸化処理で生成した酸化物が有している活性な状態を不活性な状態にかえることであり、孔をふさぐことではない¹⁾、との見解もある。これは耐食性の向上、染色能力の喪失などの現象から封孔効果の適切な説明にはなるが、電子顕微鏡観察によれば細孔の孔容積減少が認められるので、不活性化だけで封孔効果を規定することは難かしい。

そこで、封孔の目的を酸化物が水を吸着し、孔をふさぎ、そして吸着した水が酸化物の結晶化に寄与するプロセスの結果として皮膜を不浸透性にすることであり、同時に染料や腐食媒に対して不活性な状態にすることであるとして、それらの封孔のプロセスを追求していくことにする。

3. 封孔反応のメカニズム

封孔反応のメカニズムを解明するために適用されている技術手段とその目的とすることの組み合せとしては次のようなものがある。電子顕微鏡観察法による皮膜構造の変化、X線回折法または電子線回折法による酸化物結晶化の測定、EPMA(マイクロアナライザ)による皮膜組成物の観察、赤外分光法やNMR(核磁気共鳴法)による皮膜への吸着力の挙動、インピーダンス測定法による皮膜の物理的性質の測定、ガス吸着法による孔容積や孔面積の測定などである。以下にこれらで得られた知見を利用する。

* 研究部

3・1 酸化皮膜内部へのアニオンの進入

Wood と Marron²⁾ は A.C. インピーダンス法, EPMA 法によって、いろいろな封孔溶液による封孔効果を、皮膜内部におけるアニオンの吸着のされ方および皮膜のインピーダンス変化について報告している。

彼らは 45μ の皮膜を 20°C で各種のクロム酸塩溶液に浸漬し、その断面においてクロム量を定量し、1分内外の浸漬で皮膜の底部までクロムイオンが進入していることを見出している。そしてこれらのクロム量はその溶液の pH が低い場合には時間とともに増加すること、およびその吸着されたクロムの絶対値が孔容積に単にクロム溶液が満たされたとした場合に示す値よりも大きく、吸着されたクロムは皮膜を形成しているアルミナと化学的に結合しているのであろうと推定している。

封孔溶液の液温が 100°C の場合には、溶液が中性以上になると皮膜中のクロム量は浸漬時間1分と24時間とで実験誤差の範囲内で皮膜の底部から上部まで同じになってしまい、しかも底部と上部との絶対値の差も大きくなきことを示し、皮膜中へのクロム酸塩の進入が高温封孔浴では短時間内、1分以内で抑制がはじまることを示している。

他方封孔処理時間の経過をインピーダンス法で追求した結果としては皮膜の抵抗値は24時間の封孔後においてもなお上昇をつけ、封孔による皮膜性質の変化が進行しているとしている。この間にキャパシタンスははるかに短い浸漬時間で小さな値に収束しており、このことから孔内部においては空隙はなくなり、孔はゲル化した物質によって満たされていると推測した。

ニッケル塩溶液による封孔処理についてもほぼ同様な結果を示してはいるが、この場合にはニッケル塩溶液の種類によっては皮膜上部において著しいニッケル濃度の上昇が認められ、またそのような封孔皮膜については抵抗値の上昇も認められず、逆にキャパシタンスはその低下が小さいことを示している。ニッケル塩溶液では希釈酢酸ニッケル溶液が封孔効果として良好な結果を示している。

アニオンが封孔中に皮膜に進入することについて、染料染色法とインピーダンス法による封孔効果の測定を中心に、封孔効果におよぼす陰イオンの影響として、川瀬^{3), 4)} が報告している。

酸根として PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , Cl^- を沸騰蒸餾水に添加すると、 PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- は封孔効果を示さなくなる。 NO_3^- , Cl^- についてはわずかにペーマイト化を示す。

またナトリウム塩として $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl^- を添加しても PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} は封孔効果をほとんど示さない。他のイオン種では 100ppm までなら封孔に悪影響を与えないとしている。他方 NaOH , KOH , NH_4OH のようなアルカリを添加するとペーマイト反応は促進されるが、 NaOH , KOH はその添加量が多くなると皮膜やペーマイト層の溶解をおこすとしている。特に封孔

効果に影響をおよぼす陰イオンとしては PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} であり、これらは皮膜と強く結合し水和反応を妨害することを強調している。

このように PO_4^{3-} が選択的に皮膜に吸着されることを利用して、Amore と Murphy⁵⁾ は封孔時の皮膜表面における粉ふき現象の防止対策に適用している。彼らは封孔浴中に NaH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ などの添加でリン酸イオンを 1.5 から 600ppm の範囲で調整し、(最適添加量は 3~10ppm), pH を 5.5 から 6.5 にすれば粉ふき防止と同時に耐食性も良好なすぐれた封孔効果を呈することができることを報告し、川瀬の評価とは異なる結果となっている。

さらにまた、リン酸イオンについては Spooner⁶⁾ が別の評価をしている。彼はリン酸で生成させたリン酸皮膜が同じ多孔性皮膜であっても硫酸皮膜、しゅう酸皮膜、スルホフタル酸皮膜などとはことなり変則的な封孔過程を示すことをいろいろな手段を用いて報告している。

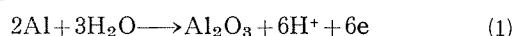
たとえば、リン酸を添加した煮沸浴による皮膜の水和の結果としての重量増加はある程度封孔時間が経過しないとおこらないこと、酢酸ニッケルを添加した封孔浴処理では短時間内でニッケル塩の異常な析出が皮膜におこること、インピーダンスは長時間封孔をしないと上昇しないこと、それでいて亜硫酸ナトリウム溶液による封孔効果測定には高い腐食(変色)抵抗性を示し、しかも封孔後にリン酸-クロム酸浴による皮膜溶解性を調べると容易に溶解してしまうことなどである。そして彼はこれをリン酸皮膜における不活性なリン酸アルミニウムが存在することによると推測している。

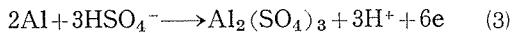
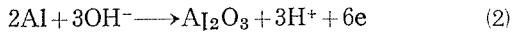
ただし、リン酸皮膜中のリン酸根と封孔浴中に添加したリン酸根では当然その挙動、作用は異なるので、全く同一視することはできない。

酸化皮膜へのアニオン吸着に関しては、Murphy⁷⁾ の仮説が興味深い。

彼は基本的に、封孔は孔をふさぐ効果としてよりもむしろ表面状態の変化の効果として認めている。彼によると硫酸皮膜の場合、皮膜表面の硫酸イオンが水酸イオンによって、置換され、その結果皮膜表面を染料、汚染媒や腐食媒に対して受容的な活性状態からこれらを受けつけない不活性なものにかわるということを述べている。そしてこれを酸化皮膜の構造における、いわゆるコロイドモデル説から説明している。この説は皮膜内部は緻密で水分を含まぬ純アルミナからなっており、外部ほど水酸基や硫酸根を含む導電性のものであるというものであるが、これにさらに陽極酸化時の電解電圧の変動とそれに追従する電流との関係における回復効果(Recovery effect)の解析結果からプロトンスペースチャージの存在を仮定する概念を導入している。

このプロトンの発生機構としては次のいずれかの反応によるものであるとしている；





こうして遊離されたプロトンが皮膜と溶液との界面において反対電荷のイオンを引きよせて相対して存在するようになり、溶液中の二重層に相当するスペースチャージを形成することになる。

このプロトンスペースチャージの仮説と酸化物／封孔浴界面における吸着された対イオン層とを結びつける封孔機構の解明は次のようにまとめられている。

封孔反応の基本をなす現象は皮膜中への水酸イオンのゆっくりした拡散による一部または全部のプロトンスペースチャージの中和である。そして封孔された表面の最終の状態は酸化物中のプロトンスペースチャージの大部分が中和されて等しい数の水素イオンと水酸イオンが酸化物表面に緻密な層を形成する状態であるといふ。すなわち電解中に電解液のアニオンが皮膜中に吸収され、それが封孔時に封孔液の OH^- とアニオン交換が生じ、その結果孔表面上の不活性水和酸化物層が形成するとしている。

このようなタイプのイオン置換はある程度はまちがいなくおこっているであろう。そしてそれが水和酸化物の層を形成する第一段階であろうと思われるが、孔表面あるいは孔壁におけるイオン置換の起る座 (site) が問題となると思われる。たとえば電解液アニオンの皮膜中への吸収が少ないバリヤ型酸化皮膜の場合についてはどうであろうかという問題が提起される。

そこでバリヤ型皮膜の水との反応を報告している Bernard と Randall⁹⁾ の結果を参考にしてみる。

バリヤ型酸化皮膜は電解液の溶解作用がないときには電解中の電圧の閾値となり、1Vあたり 14\AA の酸化物が形成される。電解液が溶解作用を有する時には、その液組成と電解条件によってほぼ一定の値となりその時の電圧からバリヤ層厚さを求めることができる⁹⁾。いいかえると、このバリヤ型酸化皮膜は電気的に整流作用があり、加えられた電圧に対応した厚さに形成されることになる。

ところで、このような皮膜を水和処理すると、この水和酸化物には電気的整流作用はなくなってしまう。したがってバリヤ層と水和酸化物が一緒に存在する皮膜について、バリヤ層形成時の最終漏洩電流に相当する一定電流をあたえうるに必要な電圧を測定すれば、それに対応してバリヤ層の厚みが求められ、水和処理前の電圧から求めた厚みとの差が水和酸化物の厚みとなり、それゆえに水和の程度を測定できることになる。

このようにして水和の結果としてのバリヤ層の減少を測定し、水和プロセスを追跡したところ、水和封孔時間が短かい間は、封孔時間に対して電圧の低下が直線的であり、その後では電圧低下の割合は小さくなることを観察している。そしてこのことから煮沸水で除かれるような皮膜成分が存在するとのべている。すなわちバリヤ型皮膜の場合にも皮膜中における電解液アニオンの影響は考えられるので

ある。

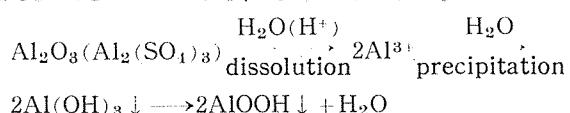
3・2 孔の閉塞

Spooner と Forsyth^{10,11,12)} は XRES (X線発光分光分析法) を主体にする広範囲の硫酸皮膜の封孔に関する調査を行なっている。まず、封孔時間をいろいろな範囲にした場合の皮膜中におけるイオウとアルミニウムの強度を測定し、これらがいずれも煮沸封孔時間と共に長時間にわたって徐々に減少することを示し、次にリン酸・クロム酸溶液によって封孔皮膜を表層側から少しづつ溶解させながらイオウとアルミニウムの強度を測定して、皮膜の表層側ほどイオウやアルミニウムの強度が低くなっている、封孔効果は皮膜の深部よりも表層側において著しいことを示している。

次にX線回折法によても次のように報告している。ペーマイト結晶の形成は煮沸封孔によって表層側に形成され、封孔時間とともにそのサイズや数も増加させる。しかし1000分間封孔した皮膜を HNO_3 溶液に浸漬すると、0.5分程度の浸漬ではペーマイト回折線は鮮明であるが、浸漬時間が長くなり、約11%の重量減少がおこる程度に65分間浸漬すると非常に弱いパターンしかみえなくなる。さらにまた、500分の浸漬封孔をしたものは、リン酸・クロム酸溶液に浸漬して皮膜を表層側から溶解させて同様に測定すると、重量減少が22%になる1分浸漬ではペーマイトの回折線は認められるが、重量減少43%になる3分浸漬ではもはやペーマイトの回折パターンは認められていない。

これらのことから、彼らは長時間封孔によても封孔効果は皮膜表層側における“skin effect”のみであることを強調している。

ところで、この孔部の表層にのみ封孔効果があるとする“skin effect”的生成機構について特異な考え方を述べている。すなわち、封孔反応中には表面における通常の反応に加えて、孔内部での酸化物皮膜成分のいくらかの溶解ならびに硫酸塩の溶解がおこることを仮定する。この溶解反応は孔中にわずかに存在する電解液成分や皮膜中にぐみ込まれた硫酸塩が加水分解することによって生成したイオン種がそのような溶解をうながすからであり、このように溶解して生じたものが孔の出口側である表面側に拡散していく。ところで皮膜の表面側では pH が底部ないしは内部よりも高くなっている、そのため溶解度が小さくなり、孔の出口近傍においては溶解していたものが析出するようになる。反応プロセスは次のように示される。



このような溶解と析出反応のプロセスは陽極皮膜のタイプとか、封孔前の水洗、中和処理の程度によって変化するとしている。

このようにアルミナの水和によるペーマイト形成が体積増加をもたらして、孔を塞ぐという一般的な考え方に対して、Spooner らは孔出口側近傍における水和酸化物の析出が

孔をふさぐという説である。

封孔処理によって孔が閉ざされ、したがって例えば BET 法などを適用してガス吸着量を測定し、封孔前に比較して少なくなることから孔の封鎖を説明しようとする試みがなされている。

柴田、穴田、竹下^{13,14)}は N₂ 吸着等温線を用いてアルミニウム陽極酸化皮膜の構造を研究している。

彼らはまず未封孔の硫酸皮膜やしゅう酸皮膜でえられる等温線が加圧吸着させていく場合と、減圧脱離させていく場合とで等温線の一一致しない部分が中圧部から高圧部にかけて現われ、ヒステリシスカープになることを見い出している。減圧脱離の過程における細孔内のガス分子の脱離が加圧時の圧力よりも低い状態ではじめて起ることの原因として、皮膜における細孔が奥行きの深い、つぼ形の細孔を仮定することによって説明している。そしてガス吸着量から求めた硫酸皮膜の平均細孔径は電子顕微鏡による測定値と一致するとしている。

次にこのような皮膜を加圧水蒸気封孔(4 atm, 30分)、および煮沸封孔(脱イオン水, 100°C, 30分)を行なって、ガス吸着量の変化を求めている。さらにこれらの試料を真空排気しながら室温~400°C の種々の温度で10~12時間保持し、加熱脱水したときの細孔の状況を定量的に調べ、これらの結果から封孔効果を次のようにまとめている。

硫酸皮膜の場合、吸着量は封孔処理によって明らかに少なくなる。そして上述の真空加熱を行なうと、未封孔のものについては真空加熱の温度変化によてもほとんどガス吸着量に変化を示さない。それに対して、水蒸気封孔をしたもののは 150°C 以下の真空加熱では N₂ の吸着量が少ないが、それでもわずかには増加し、150°C 以上の真空加熱では急激に吸着量が増加する。そして未封孔の場合の吸着量に対して 300°C 以上の真空加熱で約 70% の吸着量を示している。他方煮沸封孔したものは、真空加熱温度が 100°C をこえると水蒸気封孔以上に吸着量を増しあり、300°C 以上の加熱では未封孔の場合の吸着量のおよそ 90% 程度まで吸着量を回復させている。

さらに硫酸皮膜の場合に真空加熱した試料の等温線が吸着、脱離でヒステリシスが非常に大きくなることから、封孔皮膜は真空加熱によってつぼ形の細孔が無数にできるとしている。これは細孔内へ吸着し結晶化した水分子が 200°C 以上の真空加熱によって脱離の際、皮膜を破壊し、非常に細かいアルミナ水和物の粒をつくるためであると説明している。

封孔処理の相違による水和の程度と水和された皮膜からの水分子の脱離の容易性は柴田らの上述の報文で理解できるが、水分子脱離の容易性と加熱温度との関係については次に述べる Baker らの見解とすこし異なっている。

N₂ 吸着等温線の解析における表面積の測定と同時に、吸着した水分子あるいは OH 基の状況を広幅 NMR 分光法で測定した Baker と Pearsen^{15,16)} の最近の報文があ

る。

彼らは封孔による水和が、容易に脱離する水分子の吸着なのかどうかということと、それがどこにおいてどのように吸着されているのかという命題を前記の方法によって解析している。これは化学的に吸着した OH 基と水素結合によって皮膜表面 OH 基に物理的に吸着している水分子の OH 基とを判別している。この場合、後者が真空にされたときに脱着されるという仮定のもとに分析を行なっているものである。

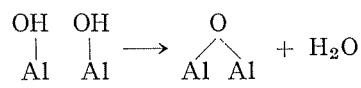
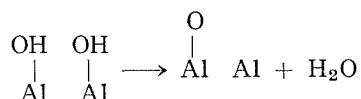
その結果、まず陽極処理で生成した未封孔状態の皮膜初期表面は著しく無水であって、不完全な配位結合体を持つ酸化物イオンとかなりの濃度のアルミニウムイオンからなっている。およそ 25 Å 径のサブミクロ結晶からできていると推定し、そのモデルとしては Murphy などが提案しているモデルに類似して結晶の“rock-pile” 状の酸化物構造モデルを提案している。

そして N₂ 吸着法によって求められる孔容積、およびそれから求めた孔の表面積と比較して、OH 基によってカバーされる表面が明らかにより大きいことから、N₂ 吸着法では N₂ ガスが孔壁表面のみで吸着されるのであり、これに対して同法で求められる表面積は孔壁表面のみならず、孔壁を構成している酸化物結晶のすきまがつくる結晶間の内部表面こそが、OH イオンとか酸化物に対して受容的であり、これは結晶面上の表面移動によって形成されると考察している。

すなわち、封孔は孔壁表面のみならず、孔壁を構成する酸化物の結晶間の内部表面における表面吸着反応であるとしている。そして水、あるいは OH イオンの結晶間の内部表面への浸透の可能なメカニズムとしては酸化物結晶を横切って存在する吸着座から他の座への OH の移動によるものであるとしている。

化学的に吸着した OH イオンと物理的に吸着した水との分析結果例としては、次のように示している。

15% H₂SO₄ 沸騰浴、25°C、12A/ft² の条件で 1 時間陽極酸化を行なう。つづいて pH 6 の封孔浴で 30 分煮沸封孔を行なった。得られた皮膜についての分析結果では、1~4% の物理的に吸着した水と 11~13% の OH 基として求められた水を有していることがわかった。そしてそれらの約半分は表面の近くにあり、比較的ゆっくりした 90°C 程度の加熱でも次の反応のいずれかにより水分子の脱離が起るだろうとしている。



これは加熱前後における OH の減少から推測している。水和封孔で生成される OH 基を赤外分光法で検出、解析

しているものに Dorsey の報文^{17,18)}がある。

彼は未封孔皮膜の構造を、金属側から第一バリヤ層とその上に第二バリヤ層からなる二重層型のいわゆるバリヤ層とその上部に多孔層があるという三重型のモデル構造を提案している。二重型バリヤ層については酸化皮膜中の OH 振動による赤外吸収帯の位置が、 1000cm^{-1} と 900cm^{-1} の間に 2 つの吸収帯を見出したことによつて、それらの吸収帯に第一バリヤ層と第二バリヤ層の仮説を導入した。多孔層については 1000cm^{-1} 以上と 900cm^{-1} 以下に吸収帯を持つものであるとしている。

第一バリヤ層の吸収は水素結合 ($\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{Al}$) によるものであり、第二バリヤ層は OH 基の橋かけ構造をもつ結合 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Al}-\text{O}\cdots\text{Al} \end{array}$ と水素結合の両方が存在することによるとしている。

そしてこれらが封孔されると水和はまず第二バリヤ層に変化を与え、網目構造の水和物にすることがあるとしている。封孔処理の皮膜構造や組成におよぼす影響としては、特にバリヤ層と多孔性層間の境界領域における変化を重視しており、この場合には多孔性皮膜の外側の表面変化は初期のインピーダンス増加に対してもほとんど寄与していないだろうという見解をとっている。

以上の諸説によって封孔反応における細孔の封鎖に関するメカニズムをまとめてみたが、水和がどこにおいてより進行するかということがなお問題であることがわかる。

3・3 酸化皮膜の水和封孔による結晶化

陽極酸化皮膜の構造に関して一般に親しまれている六角柱セル構造について取り上げることはやめ、最近の一、二の結晶学的知見を紹介しておく。

高橋ら¹⁹⁾は陽極酸化皮膜の構造と発色に関する一連の精神性的研究を発表しているが、本項に関してはその四報の緒言に総括された一連の成果のまとめから引用する。

陽極酸化皮膜の構造を研究して、X線回折法による分析から皮膜が無定形であり、約 800°C に加熱することにより、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に類似した構造を取ることを認めていた。次に蛍光X線を用いて皮膜中のアルミニウムの配位数を求めて、配位数 4 と配位数 6 の双方を有することを認めた。これを X 線マイクロアナライザを使用することにより、正確なアルミニウムの配位数を測定して蛍光X線による結果とほぼ一致してアルミニウムが配位数 4 と配位数 6 を取ることを確認している。そして示差動径分布解析法を利用して、これらの配位数 4 と配位数 6 を取るアルミニウムが、酸素と結合して皮膜を形成していると推定している。

川合と水沢²⁰⁾は電子回折法などを用いて皮膜の微細構造を研究し、未封孔の硫酸皮膜は結晶学的に見て均一なものではなく、大部分は非晶質に近い γ -アルミナで構成されている。そして結晶構造は立方格子ではなく、少量の水分を含有する正方格子構造を呈することを報告している。

水和封孔によるペーマイト化については本報でも一部述

べてきたので、他の報文などからも調べてみよう。

Domony と Lichtenberger²¹⁾ は X 線回折法でアルミナの全般について調査しているが、同報における陽極皮膜のペーマイト化に関する結果として次のように述べている。沸騰水による封孔時間とペーマイト化による結晶パターンの検出を追跡すると、沸騰処理の 30 分後にペーマイトの形成が開始し、封孔処理時間と共にそのペーマイト化は進行する。そして 21 時間の連続煮沸処理でペーマイト化が完了し、平衡に達したと報告している。

封孔によるペーマイトがどれくらいから始まるかについて、Spooner¹²⁾ は煮沸封孔 10 分の試料でペーマイト化の開始を検出している。なお、彼は硫酸アルマイト処理条件において、電解液温度が 21°C あるいは 25°C の場合よりも、 30°C における処理の方がペーマイトラインがより強くなるということを報告している。

赤堀²²⁾ は陽極酸化皮膜の微細構造について総括的な報告をしているが、そのなかで電子線回折法による酸化皮膜の結晶化の測定結果を次のように述べている。

硫酸皮膜を 30 分間煮沸封孔してその皮膜断面において制限視野回折を行ない、表面および表面付近の断面にのみ回折リングが現われ、表面層 1μ が結晶化した。また、硫酸皮膜を 5 気圧の加圧水蒸気で封孔した場合は、同様に測定して皮膜の表面側から底部まで全域でペーマイトの回折リングを検出し、全層が結晶化しているということを述べている。

彼はまた、硫酸皮膜、硫酸皮膜を水和封孔するとその表面にホイスカ状の物質が析出することを見つけ、電子回折、電子顕微鏡で調べて、擬ペーマイトであることを確認している。このホイスカの形状は、加圧水蒸気の場合は結晶度の高い針状結晶を作り、煮沸封孔の場合には形も大きく不定形であるが、酸化皮膜の極く表層が水と反応してできたものであり、封孔のときの粉ふきの一原因をなすものであるとしている。

結果として彼は、煮沸封孔は単に染色の色止め程度の封孔ならば効果はじゅうぶんであるが、完全封孔を望むならば、加圧水蒸気封孔の方が優れていると評価している。

4. 封孔効果とその評価について

封孔処理に関する最近の報文による知見を以上にまとめたが、これらをお互いに補足的に解釈すると、封孔のメカニズムは次のようにまとめることができる。

封孔の第一段階は酸化皮膜へのアニオンの吸着である。このアニオンはそのイオン種によって吸着の程度が異なり、 OH^- イオンよりも吸着しやすいものがある。封孔浴の pH、温度、共存する他のイオン種によってもその吸着のされ方と吸着量が影響をうけるようである。

これらのアニオンは比較的短時間に多孔性皮膜の底部まで進入することができる。そして単に孔壁を形成している酸化物の孔表面側に吸着するだけではなく、孔壁を形成す

る酸化物結晶のすきまから、孔壁内部に進入し結晶の内部側表面にも吸着することが考えられる。

こうしたアニオンの吸着の結果は、電解中に酸化物皮膜にくみ込まれたり皮膜に吸着していた電解液アニオンとのイオン交換、プロトンスペースチャージの中和をもたらすことになる。そして細孔壁面などにはゲル状の不溶性沈殿物層を形成することになる。

封孔の第二段階はこのようなゲル状の沈殿物層の形成による新しいアニオン種の皮膜内部への進入が抑制された段階におけるプロセスであるといえよう。このような状態では、皮膜内部に存在していたプロトンスペースチャージのより完全な中和反応、アニオンとしての OH^- イオンの結晶面への化学的吸着の強化、予め吸着した結晶面上の座 (site) から他の結晶面上の OH^- イオンが吸着されうる座への移動が進展するであろう。

この段階においても、水蒸気封孔の場合には孔表面側にできたゲル状態の水和酸化物を通してアニオンの孔内部への進入は比較的容易に行なわれることが考えられ、それに対して煮沸処理の場合には、その進入の割合がかなり少くなることが考えられる。

第二段階から第三段階への移行は連続的であり、水和酸化物の結晶化が進行する段階が封孔の第三段階と考えられる。結晶化は加圧水蒸気封孔の場合には皮膜の全域において同時に同程度に進むものと思われるが、煮沸処理の場合にはアニオンの皮膜への進入抑制があるので酸化物の封孔浴に接する側からのみ徐々に進行するものと思われる。そしてその結晶化完了には相当の時間を必要とする。

以上のような封孔メカニズムの考察においてなお疑問を感じる点は、封孔浴アニオン種、特に OH^- イオンの皮膜内部への進入の推進力についてである。アニオンが孔を通してのみ皮膜に入ってくるのであろうか、ということも疑問点として残っている。

Spooner¹²⁾ が封孔皮膜をリン酸-クロム酸溶液で溶解させた場合の皮膜断面の電子顕微鏡観察を行なっているが、浸漬 1.5 分で皮膜の 15% が減少（重量的に）したものでは、溶解のされ方は、表面側から層状に溶解しているのではなくて、線状体を残しながら重量減に寄与する溶解をしているとして溶解性の不均一なことを認めている。

同じことを赤堀²²⁾も報告している。彼はアルマイトの生長機構の解釈から、アルミニウムを過剰に含む Al_2O_3 が、セルの生長にともない各セルの間にも介在するようになるとしている。

だからリン酸・クロム液浴で皮膜を溶解させると Al_2O_3 部と溶解速度が異なり、各六角柱が個々に分離された状態で線状体の破片をつくるとして、リン酸アルマイト皮膜の破片にみられる線状構造を示している。

著者もこれらの点について同じような成果をえている。陽極皮膜を基アルミニウムからよう素-メチルアルコール法²³⁾ではなく離し、その皮膜を電顕観察のために六角柱の成

長方向に平行に割ってみた。この場合に皮膜の割れ方が六角柱の稜に沿っておこる場合と、細孔を横切って割れがおこる場合と 2 種類に分けられた。

このような割れ方を規定するのは皮膜の種類と皮膜生成条件、ならびに封孔処理によっていると思われるが、皮膜が硬くてち密な場合に細孔を横切る割れ方をしていた。

さらにまた、はく離した皮膜を実体透過試料とするために、希釈 HF 溶液で溶解させて薄膜化させたところ、未封孔皮膜の場合に、孔が内側から溶解されて孔径が拡大するだけでなく、六角柱のセルの稜の部分もかなり速く溶解されることがわかった²⁴⁾。これを写真 1 に示した。

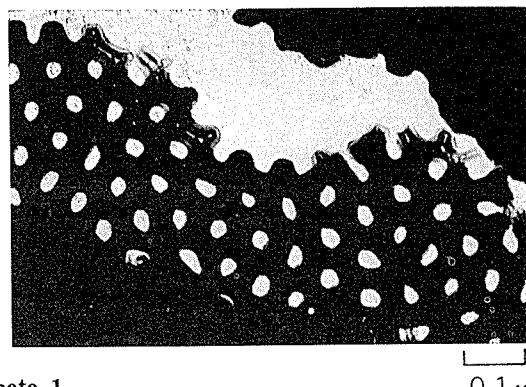


Photo 1

硫酸皮膜の実体透過写真。剝離した皮膜を希釈フッ酸溶液で薄層化する段階でえられたもの。フッ酸の溶解作用を受けやすい個所が細孔内表面とセルの稜線部であることがわかる。（×150000）

これらのことから陽極酸化皮膜については各セル間の構造的特徴、組成について今後の検討の必要性を感じている。

これらのことから、やや極言すれば封孔処理は細孔の内側表面からの水和だけでなく、セルの稜に沿っても起るだろうということである。この場合には稜線域は単に水和反応が起るだけでなく、赤堀が仮定しているように金属アルミニウムが存在していて、メタルとしてのアルミニウムと水との直接反応があると考えられる。さらにまたメタルとしてのアルミニウムが存在するとするならば、稜線域におけるアルミナの結晶としてのひずみが大きくなりその領域は多分にミクロ的多孔質であると考えられるから水、具体的には OH^- の進入は稜線に沿ってもありうると思われる。このように見えてくると、むしろ細孔の内部は不活性な水和酸化物で満たされて腐食媒の進入に対しては完全に近い抵抗体になりうるが、セル稜線部の方は OH^- の浸入がすすまないため金属アルミニウムに富み、腐食媒に対してはじゅうぶんといえない個所となるかもしれない。

次に OH^- あるいは水分子の皮膜への進入程度を確認するため以下のような電顕観察を行なった²⁴⁾。

目的とすることは、水和封孔における煮沸処理でも皮膜内部へ新しいアニオンをより強力に供給することができれば、皮膜の結晶化はより深部までみやかに進行するであろうということを観察するためである。

純度 99.99% の Al 板を 15% H_2SO_4 浴、液温 20°C, 1 A/dm^2 の電流密度で 58 分間陽極処理して 15 μ の皮膜を生成させた。つづいて純水で十分に水洗して次のような封孔処理をおこなった。

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水を約 1/3 容りて、この水中に陽極処理した試料を浸漬し、加熱加圧した。また同容器内で明らかに水蒸気帯となる個所にも陽極処理品をセットして加圧水蒸気封孔に供した。オートクレーブは外部熱源体でその内部圧力が 10kg/cm²・G になるまで加熱し、その状態に 30 分間保持した。

水和処理後の試料は未封孔のものとともに、よう素一メチルアルコール法ではなく離し、十分にメチルアルコールで洗滌して電顕観察の試料とした。

これらの電顕写真を写真 2 から写真 10 に示す。これらの写真において次のような皮膜の特徴がみられる。

写真 2 は未封孔皮膜の表面、写真 3 は加圧熱水中で封孔した表面、写真 4 は加圧水蒸気帶で封孔した表面をそれぞれ示す。加圧水蒸気帶で封孔した表面にはかさぶた状の白い薄層でおおわれていて、熱水中で処理したものとあきらかに異なる表面である。熱水中で封孔した皮膜表面には未封孔の表面にも認められないような微細な孔がみられるが前述の赤堀の報告しているホイスカ状の物質はない。これは加圧熱水の強い溶解作用によるものと思われる。すなわち通常の圧力下での煮沸処理では成長するかもしれないホ

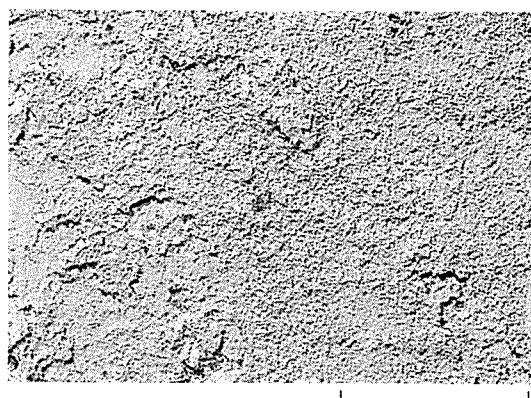


Photo 2

硫酸皮膜の未封孔の表面状態 ($\times 25000$)

イスカも溶解しさったものであろう。なお加圧熱水中で処理した皮膜表面にみられる微細な孔が電解時に生成した通電孔に相当するかどうかはなお検討の余地がある。

写真 5 は未封孔皮膜の全断面、写真 6 は同断面の表層側拡大写真である。皮膜は表層側から裏面側までほぼ均一な組織を示している、表層側拡大写真でこのことがよくあらわれている。なお拡大写真でみると表層側に 0.3 μ 程度の範囲で皮膜がほけてみえるのは、陽極処理後に大気中の湿分によって水和された結果であろう。

写真 7 は加圧熱水により封孔された皮膜の全断面を示し、写真 8 はその表層側拡大写真である。明らかに皮膜のおよそ 2/3 まで表層側から組織に変質がみとめられる。前述の赤堀の結果と比較して、加圧熱水の皮膜中への進入はより

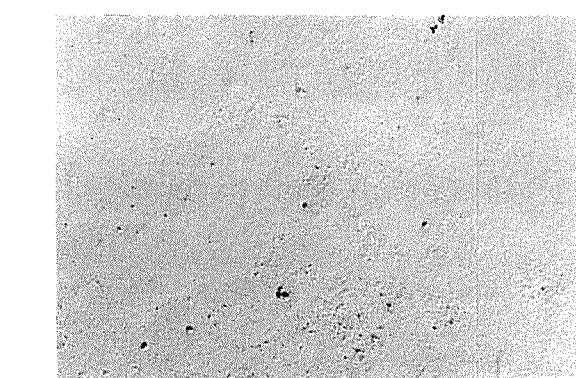


Photo 3

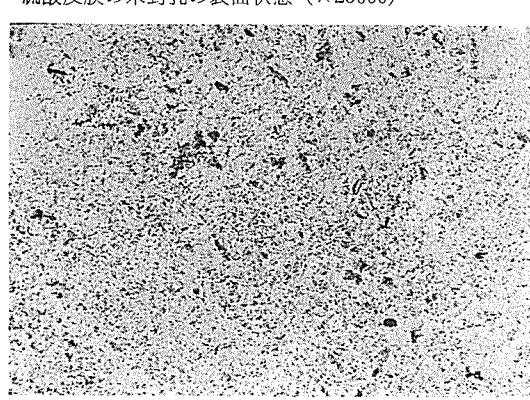
硫酸皮膜の加圧热水で封孔処理した表面状況 ($\times 25000$)

Photo 5

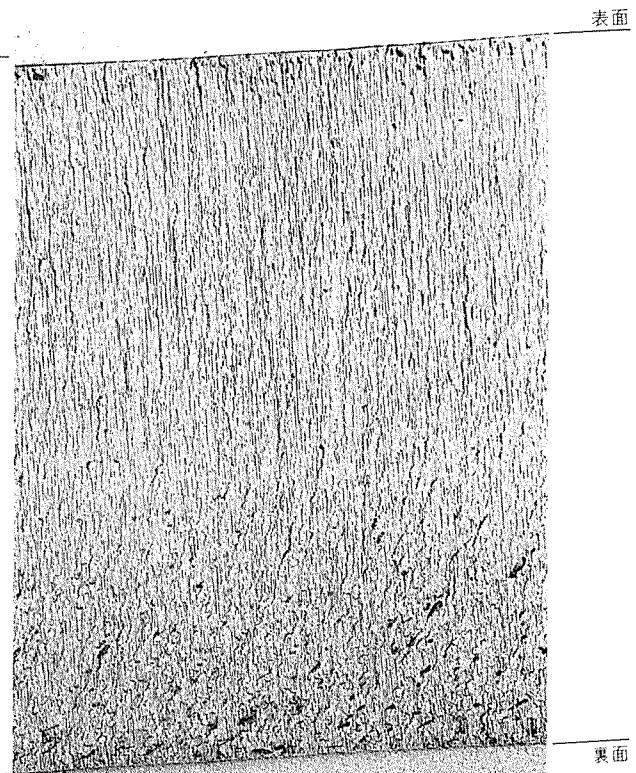
硫酸皮膜の断面状況、未封孔のまま ($\times 10000$)

Photo 6

硫酸皮膜の断面状況、封孔処理したまま ($\times 10000$)

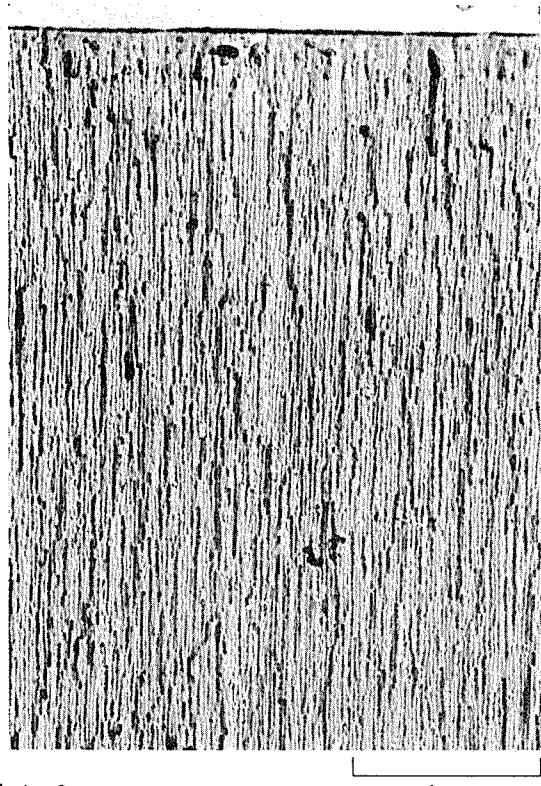


Photo 6
硫酸皮膜の未封孔状態における外表面側断面状況 ($\times 25000$)

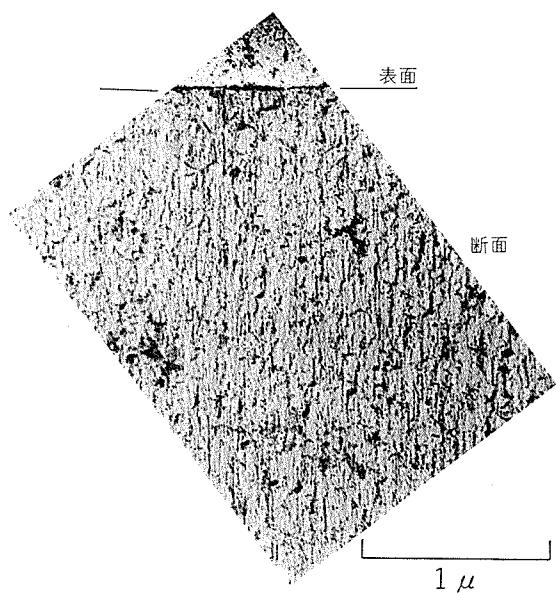


Photo 8
硫酸皮膜の加热水封孔したときの外表面側断面状況
($\times 25000$)

強力であることがわかる。

写真9は加圧水蒸気帶における封孔皮膜の全断面を示し、写真10はその表層側拡大写真である。皮膜はその全厚さにおいて変質しておりしかもその程度は加圧熱水中で生じた変化よりも明らかに顕著である。表層側拡大写真でみるともはやセル構造の特質はほとんどみとめられない。

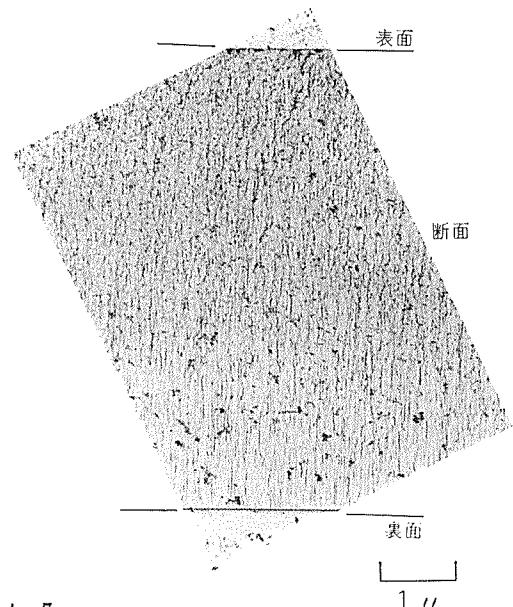


Photo 7
硫酸皮膜の加热水封孔した断面状況 ($\times 10000$)

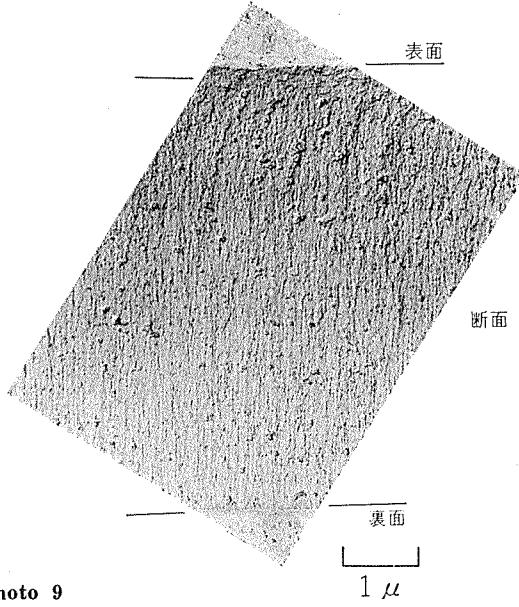
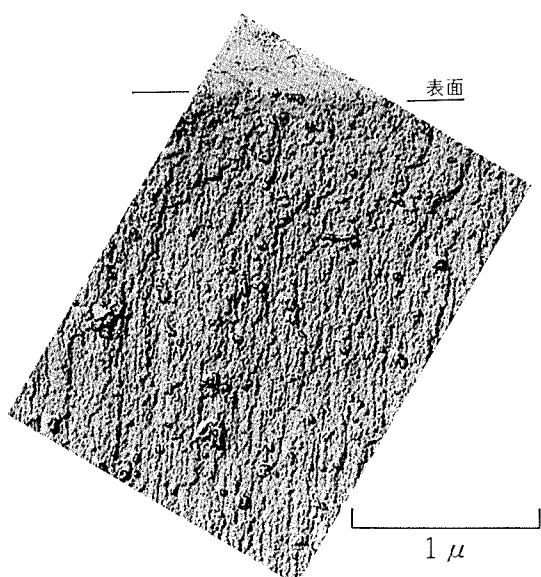


Photo 9
硫酸皮膜の加圧水蒸気封孔した断面状況 ($\times 10000$)

**Photo 10**

硫酸皮膜の加圧水蒸気封孔した断面の皮膜表面側
($\times 25000$)

以上の電顕観察から、加圧热水は常圧煮沸水に比較して皮膜をより深部まで水和させることができ、加圧水蒸気はなお一層強力に水和させることからみて、皮膜内部へのアニオンの進入推進力は沸水または蒸気の温度に起因する要因であることがわかる。いいかえれば、常圧の煮沸処理では皮膜の表層部における初期の皮膜の変質ゾーンがその後のアニオン種の皮膜内部への進入を抑制しているものと思われる。

加圧水蒸気帶で封孔した皮膜の断面拡大写真的示している変質の程度は、皮膜が細孔の孔壁側からのみ水和されたとみるよりも、皮膜の全体が、孔壁表面も、孔壁から孔壁を構成している結晶間の内部表面も、さらにはセル構造体の稜部もすべて水和した結果であろうと思われる。封孔効果の完全性はこのような状態についていえるであろう。

5. まとめ

多孔性酸化皮膜の水和封孔に関する最近の知見をまとめた。封孔効果をどのように評価するかという命題をもって取り組んでみたがうまくまとまらなかつたかもしれない。しかし次のようにまとめることができる。

陽極酸化処理で生成した皮膜は、実質的に無水で無定形のアルミナから成り立っている。煮沸処理を行なうと皮膜中にくみ込まれていた電解液アニオンが、OH⁻イオンとイオン交換を行ない、同時に皮膜を構成する酸化物結晶上に吸着され、その後の新しいOH⁻イオンの皮膜中への進入を抑制するようになる。細孔内表面や結晶面上に吸着された水やOH⁻イオンは封孔処理が進むとより強固な化学結合をして、ペーマイト化するようになる。この間にあらかじめ結晶面上に吸着されていたOH⁻イオンなどはその封孔中に結晶面上を移動することが考えられる。皮膜の封孔は細孔を中心に考えると以上の通りであるが、同時にセ

ルを構成しているAl₂O₃が金属アルミニウムをある程度含むと考えると、それらの金属アルミニウムが水またはOH⁻と直接反応することによるペーマイト化も封孔効果と考えなければならないと思われる。

封孔効果を評価するには皮膜の極く表層のみが封孔されている段階と皮膜の全体が結晶化する段階とを区別できるような評価方法を確立し、その途中段階が判別できれば合理的であろうと思われる。非破壊的にこのような評価をなし得る可能性がある方法としては、インピーダンス法ではなかろうかと思うが、この場合にも抵抗と容量は少なくとも区別して測定することが必要である。

謝辞

未公表写真をご提供いただいた当社研究部廣沢主任研究員に感謝いたします。

文 献

- 1) G. H. Kissin : 金属化学, **1** (1964), 123
- 2) G. C. Wood and V.J.J. Marron : Trans. Inst. of Metal Finishing, **45**(1967), 17
- 3) 川瀬 寛 : 軽金属, **21**(1971), 12
- 4) 川瀬 寛 : ibid., **21**(1971), 120
- 5) C.J. Amore and J.F. Murphy : Metal Finishing, (1965-11), 50
- 6) R.C. Spooner : Plating, **58**(1971), 449
- 7) J.F. Murphy : Anodizing Symposium Birmingham, April (1967)
- 8) W.J. Bernard and J.J. Randall, Jr. : J. Electrochem. Soc., **108**(1961), 822
- 9) M.S. Hunter and P. Fowle : ibid., **101**(1954), 514
- 10) R.C. Spooner and W.J. Forsyth : Plating, **55**(1968), 336
- 11) R.C. Spooner and W.J. Forsyth : ibid., **55**(1968), 341
- 12) R.C. Spooner and W.J. Forsyth : ibid., **55** (1968), 463
- 13) 柴田喜三・穴田敏一, 竹下 清 : 軽金属, **21**(1971), 574
- 14) 柴田喜三, 加門弘光, 穴田敏一, 竹下 清 : ibid., **22**(1972), 193
- 15) B.R. Baker and R.M. Pearson : J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 353
- 16) B.R. Baker and R.M. Pearson : ibid., **119**(1972), 160
- 17) G.A. Dorsey Jr. : Plating, **57**(1970), 1117
- 18) G.A. Dorsey Jr. : J. Electrochem. Soc., **117**(1970), 1177, 1181
- 19) 高橋俊郎, 長野年宏, 和田健二, 池ヶ谷正志, 田賀井秀夫 : 金属表面技術, **23** (1972), 18
- 20) 川合 慧, 水沢 正 : ibid., **22**(1971), 277
- 21) A. Domony and E. Lichtenberger : J. Appl. Chem. USSR, **33**(1960), 1920
- 22) 赤堀 宏 : 金属表面技術, **16**(1965), 398
- 23) M.J. Pryor and D.S. Keir : J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 370
- 24) 廣沢栄一 : 未公表