

高温高圧水および蒸気中における銅-亜鉛-アルミニウム  
合金の応力腐食割れについて

佐藤史郎  
永田公二

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# 高温高圧水および蒸気中における銅-亜鉛-アルミニウム 合金の応力腐食割れについて\*

佐 藤 史 郎\*\* 永 田 公 二\*\*\*

## Stress Corrosion Cracking of Cu-Zn-Al Alloys in Pure Steam and Water at High Temperature

by Shiro Sato and Koji Nagata

This paper deals with the investigational data on the examination of service failures of aluminium brass tubes used in the heaters at various applications and the results of the accelerated stress corrosion cracking tests in high temperature degassed steam for the Cu-Zn-Al ternary alloys, commercial aluminium brass and Cu-30% Zn alloys containing small amounts of P, Sn or Fe, respectively. The results obtained were as follows.

- 1) The investigation of the service failures showed that aluminium brass was apt to suffer the intergranular corrosion by the steam at the temperature from 120 to 210°C, which developed to the cracks under internal or external tensile stress. This phenomenon is considered to be a stress corrosion cracking in a broad sense.
- 2) Cu-Zn-Al ternary alloys showed two types of corrosion morphology and two types of cracking behavior in degassed steam from 150 to 300°C under applied tensile stress according to their alloy compositions. Namely, the alloys of low zinc were liable to suffer the intergranular corrosion, which developed to the intergranular cracking under applied tensile stress of 3 to 10 kg/mm<sup>2</sup>. While the alloys of high zinc had a tendency to suffer the layer type corrosion and to be immune to intergranular stress corrosion cracking. They, however, were deteriorated by intergranular cavitation fracture under applied tensile stress.
- 3) Intergranular cracking of commercial aluminium brass in the services was successfully reproduced in the laboratory tests. Threshold stresses for cracking were 15, 9 and 5 kg/mm<sup>2</sup> at the steam temperature of 200, 250 and 300°C, respectively. This phenomenon was remarkably dependent upon the grain size; the larger the grain size was, the deeper the cracks were.
- 4) Commercial aluminium brass had more susceptibility to intergranular corrosion than the Cu-20%Zn-Al ternary alloy in spite of nearly the same content of zinc and aluminium. It is considered that the arsenic of 0.05% added to commercial alloy may affect significantly to the corrosion morphology.
- 5) The addition of phosphorous of 0.03% to Cu-30%Zn alloy was effective to inhibit corrosion, stress corrosion cracking and creep rupture. Therefore, this modified 70-30 brass may be considered to be useful materials for the heater tubes instead of commercial aluminium brass.
- 6) We may conclude that the phenomenon of the intergranular stress corrosion cracking of copper alloys in high temperature pure water and steam is the stress accelerated intergranular corrosion in a strict sense, which may be associated with equilibrium segregation of active alloying elements at the grain boundaries.

\*伸銅技術研究会誌12巻(1973)98。

日本金属学会昭和46年春期大会に一部発表

5th I.C.M.C. (Tokyo, 1972-5) に一部発表

伸銅技術研究会第12回大会(1972-11)に一部発表

\*\*研究部 工学博士

\*\*\*研究部

## 1. 緒 言

Cu-20% Zn-2% Al-0.05% As を標準組成とするアルミニウム黄銅は、流动海水に対しそうれた耐食性を有していることから海水を冷却水とする各種の熱交換器用管材料として広く用いられている。さらに本合金は高温高圧の純水ならびに水蒸気に対しても、その温度が 100°C を大幅に上回らない範囲では比較的すぐれた耐食性を有しているので、高温高圧の純水および蒸気を取り扱う機器一たとえば蒸気タービン低圧給水加熱器、製塩装置のブライン加熱器あるいは化学プラントの各種加熱器等の伝熱管材料としても一般に用いられている。しかし高温高圧の水や蒸気を取り扱う機器に使用された本合金管の腐食事故例はかっては少なくなく、とくに初期においては深刻なものを多く含んでいた。その後使用経験にもとづいて使用環境ならびに製造上からの制限や改良がなされた結果、今日では事故は極めて稀になったが、後に事例として示すように皆無というわけではない。また高温蒸気を取り扱う新らしい機器として多段フラッシュ型の海水淡水化装置があり、本機器の加熱器および蒸発器管材として大量の本合金の使用が最有力であるが、蒸気による腐食現象にかかるトラブルが懸念されないわけではない。従って本合金の高温蒸気中における使用限界条件を確立する必要がある。

高温高圧の純水ならびに蒸気中での銅合金の腐食挙動については、すでに著者の一人がオートクレーブを用いて広範囲にわたって検討を加えており<sup>1)~3)</sup>、その結果高温水および蒸気による腐食は H<sub>2</sub>O による溶質原子の優先的な酸化反応によるものであること、合金系によって腐食形態が異なることおよび温度の上昇とともに腐食性が増大すること等を明らかにした。しかしながらこれらのオートクレーブ浸漬試験結果と実機事故調査結果とを照合すると、両者の間に腐食形態ならびに腐食進行速度の点で著しく大きな隔りのあることに気付くのである。このような隔りはわずかな腐食環境のちがいだけによるものとしては説明することが困難であり、主要な因子として引張応力の作用を無視できないものと考えられた。すなわち実機での損傷が短時間のうちに生じ、曲げ、抜管あるいは抽伸等の加工による何らかの外部あるいは内部応力が存在したとみられる位置に割れとして生じたものであった。したがって実機での損傷は高温蒸気を含む環境下での単なる腐食（粒界腐食）現象だけによるのではなく、腐食部分が何らかの引張応力の作用によって加速された一種の応力腐食割れであると考えられた。

高温高圧の水や蒸気による銅合金の応力腐食割れに関する研究は、Klement ら<sup>4)</sup>による Cu-Al 系合金についての簡単な事故例の紹介と限られた条件下での実験室的な検討があるのみで、Cu-Zn 系合金については実験室的な検討は無論のこと事故例の報告すらないのである。このような状況に鑑み著者らはまず高温高圧の水や蒸気を取り扱う機

器に用いられたアルミニウム黄銅管の割れ事故例を調査し、本環境下での本合金の使用限界を検討した。ついでオートクレーブを用いて実用アルミニウム黄銅およびその基本系である Cu-Zn-Al 合金について高温蒸気による腐食挙動とそれにおよぼす引張応力の影響を検討した。さらに 70-30 黄銅に P, Sn および Fe を微量添加した合金を試作し、その特性を調べ実用アルミニウム黄銅との比較を試みた。

## 2. 腐食事故調査

蒸気を取り扱う各種機器に使用されたアルミニウム黄銅管の腐食事故のうち、その原因が主として応力腐食割れにあると考えられた事例を Table 1 に掲げた。ここでは管の仕様、使用環境、事故発生状況および割れを生ぜしめた応力源をまとめている。

### 2.1. 火力プラント高圧給水加熱器（ケース 1）

今日の新鋭火力プラントの高圧給水加熱器管材料はモネルメタルあるいは軟鋼が一般的であるが、昭和30年以前に建設された出力 60MW 以下の小容量のプラントにおいてはアルミニウム黄銅が広く用いられ、多くの深刻な割れ事故を招いた。これらの機器における温度条件は管外面蒸気温度 242~350°C (6.5~19 kg/cm<sup>2</sup>)、管内給水温度 112~205°C であった。割れ事故には半年程度使用後の早期に起こる場合と10年以上の長期間使用後に起こる場合とがあったが、1~2 年で生じる場合が最も多かった。

早期事故管の割れ部の状況を Fig. 1 に示す。割れはいずれも抜管尻部において主として円周方向に生じており、結晶粒界に沿って進行するものであった。また割れ以外に結晶粒 2~3 個の粒界腐食が局部的にみられた。割れの起点は管外表面いずれの場合ともあった。

長期使用後割れ事故を生じた場合の状況を Fig. 2 に示す。割れ発生位置は Fig. 1 の場合とほぼ同様の抜管部近傍であった。割れ部の形態は激しい一様な粒界腐食とその先端で局部的に粒界腐食が少々加速されたものであった。従ってこの場合には応力の作用より腐食作用の方が支配的であるように考えられた。また 0.01mm 程度の微細粒径を有する管中央部分における粒界腐食深さは 0.2mm 程度と浅いものであった。

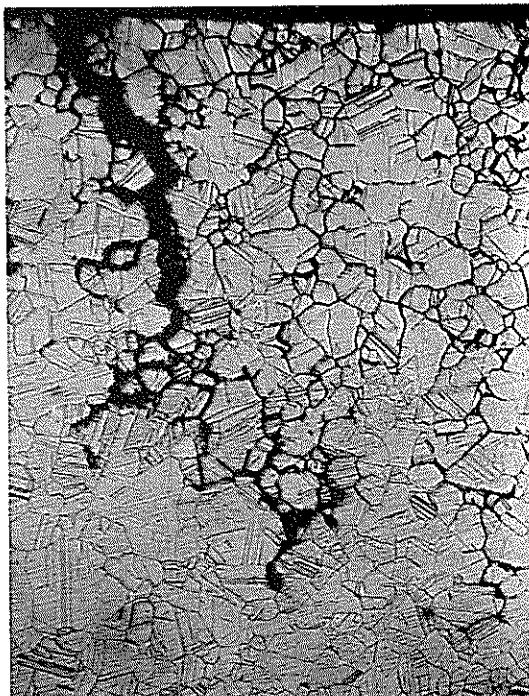
以上の調査により本機器における割れは基本的には高温高圧の給水あるいは蒸気によって生じた粒界腐食部分が、抜管による残留応力の作用によって加速された一種の応力腐食割れであると考えられた。そして応力値が大きい場合には粒界腐食の加速現象が明瞭にあらわれ短期間で割れに至るのに対し、応力値が小さい場合には主として腐食作用によって粒界腐食が進行するため割れに至るまでに比較的長時間を要するものと推察された。さらに本管のように管端焼鉄材では管端部分に限って 0.1~0.2mm の粗大結晶粒を用いているため粒界腐食の進行が早く、それだけ応力の作有を受けやすく、微細粒組織の場合より短時間で割れに至るものと考えられた。

Table 1 Details on the failures of aluminium brass tubes by high temperature steam installed for heaters of various apparatuses.

No.	Application	Tubes			Media	Failures			Origin of tensile stress	
		Size (mm)	Shape	Temper*1		Shell side	Tube side	Time to failure (month)		
1-1	High pressure feed water heater of power plant	20 <sup>t</sup> ×2 <sup>t</sup> ×4322 <sup>t</sup>	Straight	S.R. (Annealed at tube end)	Steam: 330~195°C Feed water: 185~156°C	7	24/600	Tube end	C,L	20~50
1-2			U bend	S.R. (Annealed at U bend)	Steam: 260~178°C Feed water: 171~139°C	120	39/698	Tube end	C,L	Penetrated
2-1	Low pressure feed water heater of power plant	15.9 <sup>t</sup> ×1.25 <sup>t</sup>	U bend	S.R. (Annealed at U bend)	Steam: 179~106°C Feed water: 75~104°C	36	2/300	U bend	C,L	Penetrated
2-2		19.0 <sup>t</sup> ×2 <sup>t</sup> ×3540 <sup>t</sup>	Straight	S.R.	Steam: 200~112°C Feed water: 72~110°C	40	1/600	Tube end	L	None
2-3		20 <sup>t</sup> ×2 <sup>t</sup>	U bend	S.R.	Steam: 250~150°C Feed water: 110~146°C	15	2/?	Straight near to U bend	L	30~50
3	Condenser for air ejector	15.9 <sup>t</sup> ×1.25 <sup>t</sup> ×900 <sup>t</sup>	Straight	S.R.	Steam: 310°C Sea water: 20°C	12	12/504	Straight	L	None
4	Brine heater of salt factory	35 <sup>t</sup> ×1.6 <sup>t</sup> ×7000 <sup>t</sup>	Straight	S.R. (Annealed at tube end)	Steam: 210°C Brine: 140°C	6 to 48	77/1944	Tube end	C,L	Penetrated
5	Air heater of chemical plant	16 <sup>t</sup> ×1.0 <sup>t</sup> ×3000 <sup>t</sup>	Straight	Annealed and then expanded	Air: 70~110°C Steam: 170°C	1 to 3	21/112	Straight	C	40~60
6	Oil heating coils in tanker	32 <sup>t</sup> ×1.6 <sup>t</sup>	U bend	Annealed	Oil: 50~70°C Steam: 150~160°C	?	?	U bend	L	40~60
7	Piping for steam in ship	55 <sup>t</sup> ×2.6 <sup>t</sup>	Straight (U bend)	Annealed	Air: 20°C Steam: 170°C	?	?	Straight	C	Tube bending
8	Brine heater and condenser for desalination plant	19.9 <sup>t</sup> ×1.2 <sup>t</sup> ×1400 <sup>t</sup>	Straight	Annealed	Steam: 130~150°C Brine: 110~120°C	—	—	—	—	—
		19 <sup>t</sup> ×1.0 <sup>t</sup> ×1550 <sup>t</sup>	Straight	Annealed	Steam: 105°C Brine: 100°C	—	—	—	—	100
9	Condenser for desalination plant	25.4 <sup>t</sup> ×1.25 <sup>t</sup> ×6000 <sup>t</sup>	Straight	Annealed	Steam: 54.4°C Sea water: 46°C	4	8/312	Straight	L	None
									?	?

\*1 S.R. : Stress relief

\*2 C : Circumferencial, L : Longitudinal

 $\times 50$  $\times 50$ 

**Fig. 1** Cracks of aluminium brass tubes served for high pressure feed water heater of power plant operated at high temperature of 330°C for 4,900 hours.

**Fig. 2** Intergranular corrosion and cracks of aluminium brass tubes served for high pressure feed water heater of power plant operated at high temperature of 260°C for 70,000 hours.

## 2.2 火力プラント低圧給水加熱器（ケース 2）

出力300MW以下の新鋭火力プラントの低圧給水加熱器管材料としてアルミニウム黄銅等の銅合金が一般に使用されており、本合金は全体の約5割に当る7万本（65プラント）を占めている。機器内の温度条件は管外面蒸気温度150~300°C、管内面給水温度70~150°Cである。本機器に使用され事故を生じた本合金管のうち割れによることが確認されたのはTable 1（ケース2）に示した3例（5本）にすぎず、使用量からみて極めて少数である。また割れに至るまでの時間は1年半~4年と比較的長時間である。なおこれ以外に比較的最近に至って3件（合計13本）の類似の割れ事故の報告を受けており、いずれも使用後1年内に生じたものである。これら3例については割れ原因を確認していない。

ケース2-1における事故管割れ部の状況をFig. 3に示す。割れは最少曲げ半径（24mm）の曲げ部分において生じたもので、曲げ外側、内側および横腹部において主とし

て円周方向に沿って生じている。割れ起点は蒸気側、給水側のいずれの場合もあり、いずれも粒界割れであった。割れ部以外に粒界腐食部は存在しなかった。このような事故発生状況から、割れ原因は応力腐食割れであると考えられた。事故管はU曲げ加工後応力除去焼鈍が施されたものであり管自体には残留応力は存在しないことから、応力源として管取付け時に通常考えられないような異常な力が加わったことによる残留応力が考えられたが確認されなかった。

ケース2-2における割れは拡管尻部で長手方向に約5mmの長さで生じたもので、その形態はFig. 3と類似の粒界割れであり、割れ以外に粒界腐食部は存在しなかったなお割れの起点が管のいずれの側なのか確認できなかった管は応力除去焼鈍材であるため高い耐力を有しており、通常の焼鈍材より拡管による残留応力も大きくなる傾向があり、それだけ応力腐食割れの感受性も大きくなるものと考えられる。

ケース2-3における割れは、400Rで曲げ加工されたU

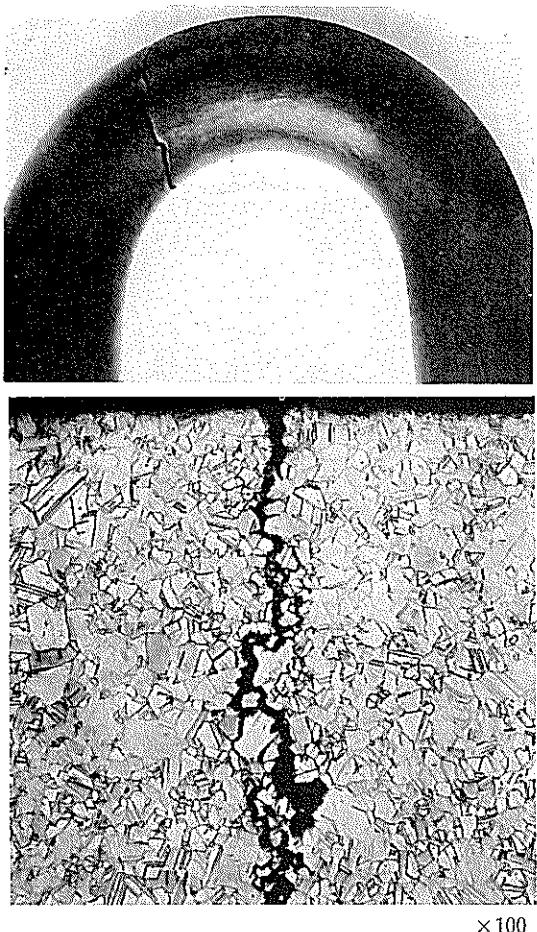


Fig. 3 Cracks of aluminium brass tube served for low pressure feed water heater of power plant operated at high temperature steam from 179 to 106°C for 36 months.

曲げ管の曲げ開始部から直管部へ 50~100mm 離れた位置に、長手方向に約25mmにわたって生じたものである。割れ部の状況を Fig. 4 に示す。割れは管外面側より生じた粒界割れである。割れ部以外に 30~50μ のほぼ均一な粒界腐食が生じていた。本機器の使用温度が前二者より若干高い関係でケース 1 に比較的似かよった形態（粒界腐食がみられる）をとったものと考えられる。また割れに至るまでの時間が前二者に比べ短いのも腐食作用が強かったことによるものと考えられる。管はU曲げ後応力除去焼鈍がなされていないことおよび割れ発生位置が曲げ加工時の固定治具の位置にあり、この部分で残留応力が大きくなる傾向のあることから、割れを生ぜしめた応力源は曲げ加工による残留応力にあると考えられる。

### 2.3. 船舶空気抽出用熱交換器（ケース 3）

海水を冷却水とする船舶の空気抽出器用熱交換器管にアルミニウム黄銅が用いられ、使用後 1 年以内に割れを生じた例がある。本機器の管外面蒸気温度は 310°C と高いものの、管内面側に冷却海水を用いているために管壁温度は 76°C と低い。管は応力除去焼鈍材であり、管板に拡管取り付けされていた。割れ部の状況を Fig. 5 に示す。割れは管長

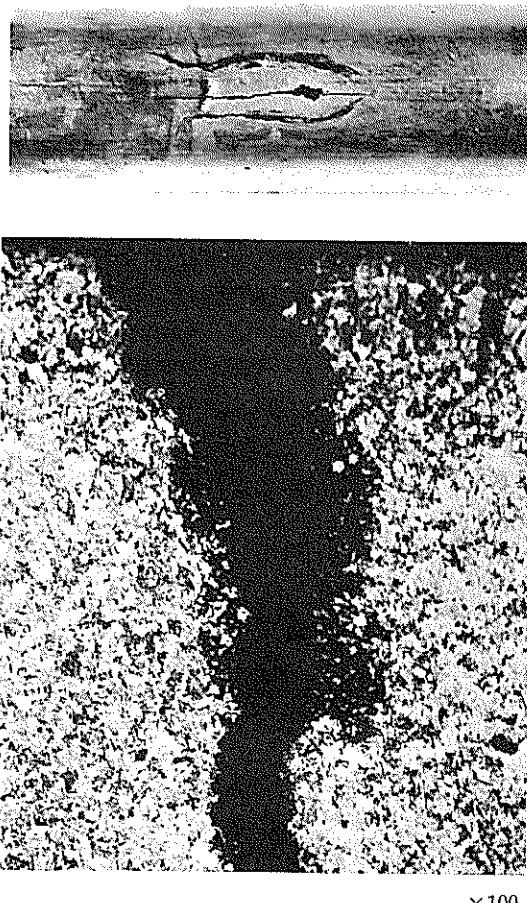


Fig. 4 Cracks of aluminium brass tube served for low pressure feed water heater of power plant operated at high temperature steam from 250 to 150°C for 15 months.

手方向に沿って管外面蒸気側より結晶粒界に沿って生じており、管全長 (900mm) にわたって生じたものもあった。また割れ部以外には粒界腐食部分は存在しなかった。このような事故発生状況から割れの原因は応力腐食割れであると考えられた。割れを生ぜしめた応力源として、製管時の残留応力と管内外面の温度差(約300°C)による熱応力とが考えられた。前者を Crampton 法で求めたところ約 2 kg/mm<sup>2</sup> すぎなかった。

### 2.4 製塩装置ブライン加熱器（ケース 4）

本機器にはアルミニウム黄銅管が専ら用いられてきたが、使用環境が苛酷であったためかしばしば腐食事故を生じた。Table 1 に示した事故例は蒸気温度が設計値を大幅に上廻る 210°C であったため管内面にスケールの析出を生じ、使用後 6 ヶ月後から割れ事故を生じ、3 ヶ年半の間に 77 本もの漏洩管を生じたものである。割れは拡管尻部に限って主として円周方向に沿って管外面側より生じたものである。割れ部の状況を Fig. 6 に示す。漏洩は管外面側よりほぼ一様に生じた粒界腐食が全肉厚をおおった部分で生じており、応力の作用によって粒界腐食が加速されたと思われる部分がほとんど存在していないところから、外観上割れに



×100

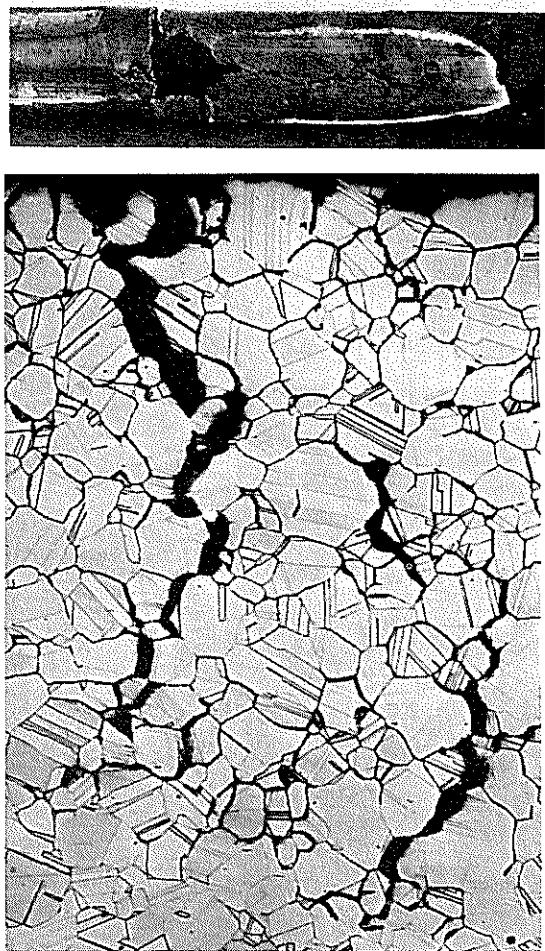
Fig. 5 Cracks of aluminium brass tube served for condenser for air ejector in ship operated at high temperature steam of 310°C for 12 months.

よるとみられた漏洩部は主として広域にわたる粒界腐食の進行によるものとみなされた。本管の調質はケース1と同様管端焼鉄材であり、管端部分は結晶粒径0.1~0.2mmの粗大粒であった。なお管中央部分の微細粒(0.01mm)組織部分では、2ヶ年使用後においても粒界腐食深さは0.1mm程度にすぎなかった。

本機器は多数の漏洩管を生じたため3年半後に全管を取り替え、その際(1)管の調質を焼鉄材とし、全長にわたって結晶粒径を0.02mm程度の微細粒に調整する(2)管外面蒸気温度を150°C程度に保ち、管内面でのスケールの析出を除去する(3)管板への拡管取付けに際し拡管量および管穴と管とのクリアランス等に十分な配慮を加え残留応力の低減を計る等の対策を講じた。その結果使用後5ヶ年間にわざか6本の割れ管を生じたにとどまった。この割れは先の例と同様拡管尻部に限って主として円周方向に生じており、その起点は内面側であった。割れ部の状況をFig. 7に示す。割れ部には極めて激しい粒界腐食が層状に生じているが、その深さは一様でなく局部的に割れ状に進行していた。従ってこの場合には腐食作用と同時に残留応力の作用も働いていたものと考えられ、外観上の割れは前例とは異なり応力腐食割れとみなされた。

## 2.5 硅石乾燥用空気加熱器(ケース5)

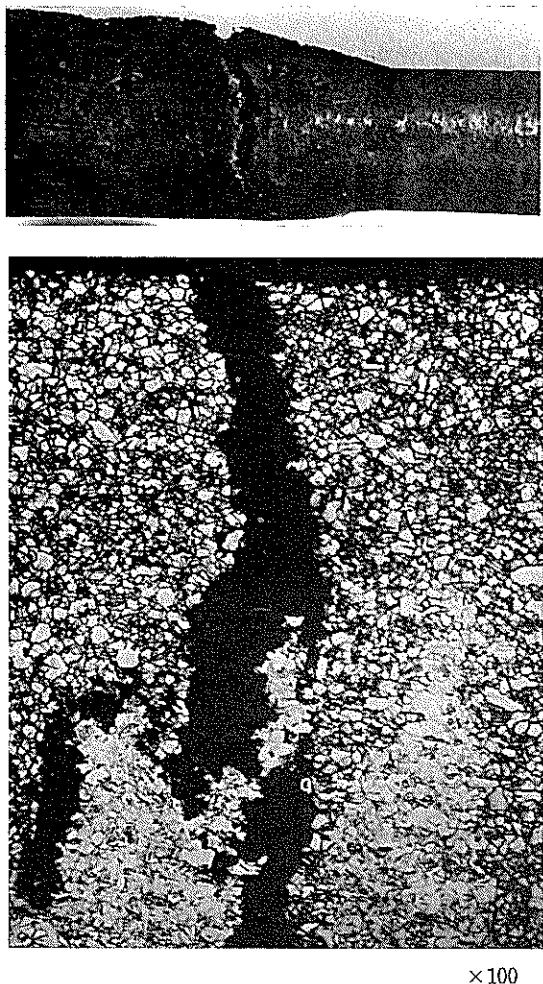
本機器に用いられたアルミニウム黄銅管は管外面側にフインを固定するため全長押抜け拡管されたものであり、使



×100

Fig. 6 Intergranular corrosion of aluminium brass tube served for brine heater in salt factory operated at high temperature steam of 210°C for 6 months.

用後1~3ヶ月という短期間で管内面蒸気側より割れを生じた。割れ部の状況をFig. 8に示す。割れは管円周方向に沿って生じた粒界割れであり、主割れ以外に2~3結晶粒にわたる粒界割れが多数みられた。押抜け拡管による残留応力を測定したところ、拡管量が0.1~0.22mmの場合管内面側には長手方向に12~17kg/mm²、円周方向に3~6kg/mm²の引張応力が存在した。従って割れは押抜け拡管による残留応力を応力源とする応力腐食割れであると考えられた。なお本機器に使用された蒸気は、そのドレン分析によるとpH 11.4~12.3、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1.6~2.7 ppmと著しく高pHであり、アンモニアが今回の割れに対し腐食媒として作用しているようにも考えられた。しかし常温に近い蒸気中に含まれたアンモニアによる応力腐食割れの事例では、割れ形態は粒内破断型であり、今回のものとは異なっている。従って本機器管の割れにおける腐食媒はあくまで蒸気が主体であるとみなされた。なお割れ事故後蒸気温度を120°Cまで下げて運転したが割れを防止することはできなかった。

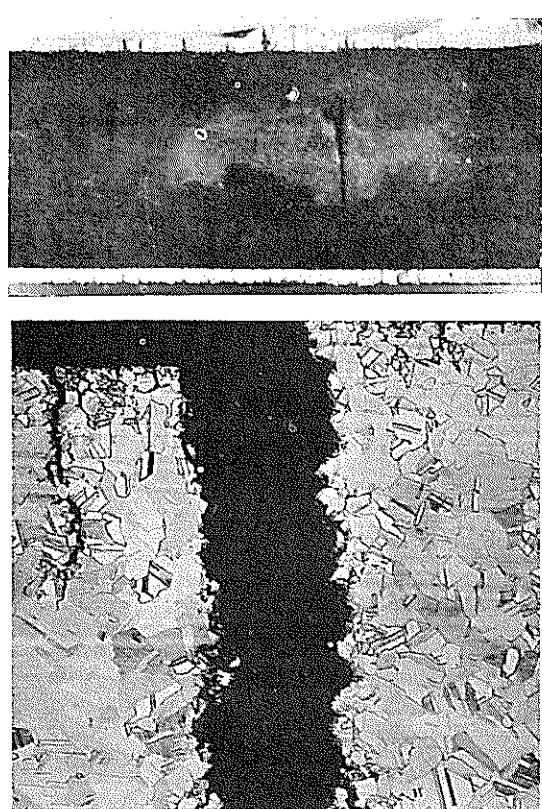


×100

**Fig. 7** Cracks and intergranular corrosion of aluminium brass tube served for brine heater in salt factory operated at high temperature steam of 150°C for about 2 years.

## 2.6 タンカーの重油加熱器（ケース 6）

本機器はヒーティングコイルと称されるアルミニウム黄銅U曲げ管の内面を流れる蒸気によって、ミナス重油を加熱するものである。事故発生の詳細は明らかでないが、割れが曲げ部の外側および内側において管長手方向に沿って100~150mmの長さにわたって生じたものと、曲げ部近傍の直管部およびスリーブ接続部側近において円周方向に沿って生じたものとがあった。割れ部の状況を Fig. 9 に示す。割れはいずれの場合も管内面蒸気側より結晶粒界に沿って進行しており、割れ部以外に2~3結晶粒にわたる粒界腐食が局部的に観察された。このような状況から割れは高温蒸気による応力腐食割れであると考えられた。応力源として、曲げ部分については曲げ加工による残留応力一曲げ加工後応力除去焼純を実施しておらず、曲げ部の硬さは Hv 95~115 と直管部の硬さ Hv 80~85 よりかなり硬い一であり、一方直管部については割れ部に明瞭な打こん跡があることから外部変形による残留応力であり、またスリーブ近傍についてはスリーブ接続時の無理なはめ込みによる



×100

**Fig. 8** Cracks and intergranular corrosion of aluminium brass tube served for air heater operated for 1 to 3 months.

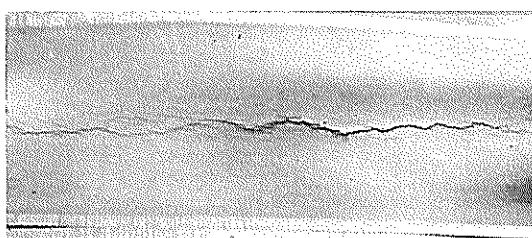
曲げあるいは引張応力が考えられた。

## 2.7 船舶の蒸気配管（ケース 7）

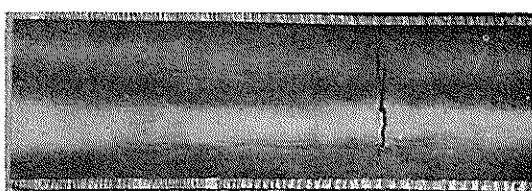
本蒸気配管は約80mの主配管よりなるもので、その間に6個のエキスパンションループ（3 DR）が取付けられ、管内面に重油加熱用の蒸気が流れる。一方管外面側は大気にさらされている。割れはエキスパンションループの曲げ頂点の外側において、管長手方向に沿って約250mmの長さにわたって生じたものである。割れ部の状況を Fig. 10 に示す。割れは管内面蒸気側より結晶粒界に沿って進行しており、割れ部以外に結晶粒1~2個の粒界腐食がみられた。このような状況から割れは高温蒸気による応力腐食割れと考えられた。本管においても曲げ部はケース 6 と同様曲げ加工後応力除去焼純が実施されておらず、曲げ部は直管部よりかなり高い硬度値を示した。また曲げ部の梢円度はかなり大きいものであった。従って本事故の応力源は曲げ加工による残留応力と考えられた。

## 2.8 海水淡水化装置伝熱管（ケース 8）

多段フラッシュ式海水淡水化装置のブライン加熱器管および高圧熱回収部蒸発器管に使用されたアルミニウム黄銅において、割れに至らないまでも粒界腐食が観察されたので簡単に触れておく。本装置は火力プラントに設置されたモデルプラントであり、400 ton/日の造水能力を有する。ブライン加熱器管は4,000時間運転後管内に充塞したスケ



Portion of U bend.



Portion of straight.



Near to sleeve.

 $\times 100$ 

Fig. 9 Cracks of aluminium brass tubes served for oil heating coil in tanker.

ールのために使用不能になったものであり、蒸発器管は7,600時間の全試験期間にわたって使用されたものである。いずれの管においても管外面側に Fig. 11 に示す程度の粒界腐食が観察された。

同様の機器におけるアルミニウム黄銅管の割れ事故例が米国塩水局より報告されているので紹介しておく<sup>5)</sup>。事故を生じた管は熱放出部に相当する環境下で用いられたもので、約4ヶ月間使用後に管外面側より長手方向に沿う粒界割れとそこから枝分れした円周方向に沿う粒界割れを生じ

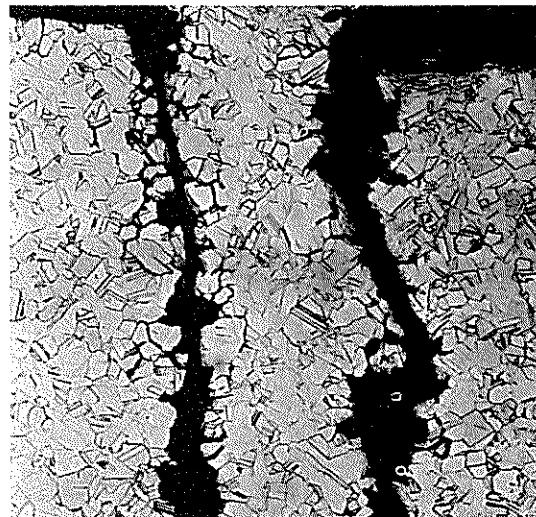
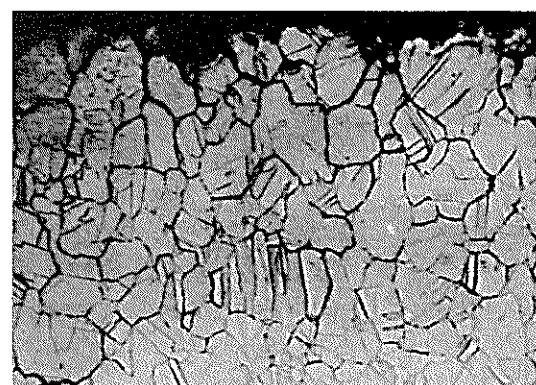
 $\times 100$ 

Fig. 10 Cracking of aluminium brass tube served for steam piping for ship.



Brine heater



Heat recovery

Fig. 11 Intergranular corrosion of aluminium brass tube served for desalination plant. ( $\times 400$ )

た。管外面は固着性の酸化銅スケールに一様におおわれていたが、割れ以外の部分には腐食部分は存在しなかったという。本報告書では、割れの原因は蒸気中の微量アンモニアによる応力腐食割れであると述べ、蒸気の腐食作用については全く考慮していない。本機器における蒸気温度は我々が経験した事故例のそれに比べるとるかに低い54.4°C

である。このような低温の蒸気が腐食作用を有するとは考え難いのであるが、すでに述べたように本合金のアンモニアによる応力腐食割れの形態は、一般に粒内破断型であり本事故における形態とは異なるものである。従って腐食媒についてはアンモニアと蒸気のいずれが支配的であるのか今後検討せねばならぬが、少なくともアンモニアが微量検出されたからといって直ちに腐食媒をアンモニアと断定することは根拠が不充分であり、応力腐食媒としての蒸気の作用を考える必要があるものと考える。

## 2.9 事例に関する考察

以上述べた割れ事例における割れ部分の特長を挙げると次のようである。(1) 割れは高温蒸気側より生じたものであり、100°C以上の蒸気がアルミニウム黄銅の腐食媒であると考えられた(2) 割れは内部あるいは外部応力の作用しているとみなされる部分に限って生じている(3) 割れは結晶粒界に沿って進行している(4) 割れ部以外に粒界腐食部が存在する場合と存在しない場合がある(5) 粒界腐食の進行は結晶粒径に依存し、粒径が大きいほど進行速度が大きい。以上のような特長から割れの原因は高温の蒸気を腐食媒とする応力腐食割れと結論された。

応力源に関しては各事例についてほぼ納得のいく推定がなされたが、割れを生ぜしめた応力値については実測したものは少なく、かつ腐食作用とのかね合いで決まるものであるので容易に求めうるものではなく、今後の研究課題であると考えられた。

腐食媒については高温蒸気のみを考えれば十分なのか、あるいは蒸気中の微量アンモニアの作用も無視できないものなのか明らかでなかった。蒸気中のアンモニアの存在は、ボイラーの防食上給水中にモルフォリンあるいはヒドラジン等が添加されている関係上、これらの分解生成物として避け難いのである。蒸気ドレンのpH値は通常8.5~9.0でありアンモニア濃度は0.5~1 ppmであるが、機器のデザインによっては局部的に高pH位置の存在することも考えられる。しかし常温におけるアンモニア雰囲気によるアルミニウム黄銅の応力腐食割れは例外なく割れ形態が粒内割れ型であり、この点で今回とり上げた高温蒸気中の粒界型とは異なっている。従って少なくともアンモニア支配型の応力腐食割れではないと考えられた。

一方蒸気の腐食作用については蒸気温度、厳密にいえば管壁温度に密接に関係しているようである。すなわち管壁温度が200°Cに近いと推定されるケース1および4では粒界腐食が層状に深く生じており、一方100°C以下と推定されるケース2および3では粒界腐食が生じておらず、両者の中間であると思われるケース5、6、7および8では20~100μ程度の軽微な粒界腐食がみられるのである。このような腐食作用の差は応力腐食割れ発生の難易を左右し、温度における許容応力を制限するものと考えられる。すなわち事例にみると蒸気温度が高い場合は事故発生率が高い。これは高温では粒界腐食が一様かつ早く進行す

るため応力の作用を受けやすくなり、粒界腐食の加速限界応力値が低いところにあるものと考えられる。さらに高温度の割れの事例の多くは管端軟化材であり、粗大な結晶粒を有しているため粒界腐食の進行が加速され、割れというよりほとんど粒界腐食だけで肉厚を貫通し外見上の割れに至ったものが多く、事故率を高める要因になっている。一方蒸気温度が低い場合は事故発生率は極めて低いが、これは上述とは逆に粒界腐食が生じ難いために粒界腐食の加速限界応力値が高く、通常考え難いほどの過大な応力が作用した場合に限り割れに至るためと考えられる。

以上のことから、アルミニウム黄銅管の蒸気中での使用の可否はまず使用蒸気温度(管壁温度)によって決めるべきであり、100°Cを大幅に上廻らない場合には十分使用しうるものと考えられる。但しその場合でも出来る限り残留応力の低減を計る必要がある。今後本合金の多量の使用が見込まれている蒸発式海水淡化装置伝熱管においては、この点に十分な注意を払うことが望まれる。

## 3. オートクレーブによる応力腐食試験

### 3.1 試料および実験方法

#### 3.1.1 試料の化学成分

対象とした試料は(1)実用アルミニウム黄銅(JIS H3632, BsTF2: 77.6% Cu-20% Zn-2% Al-0.3% Si-0.05% As)(2)実用合金の基本系であるCu-Zn-Al三元合金で、Znを0~35%まで5%間隔で、Alを0~5%まで0.5%間隔で添加した合金(3)Cu-30%Znに微量のP、SnおよびFeを各々単独に添加した改良黄銅の三つのグループの合金である。

#### 3.1.2 試験片の作成

高純地金を所定の組成となるよう配合し、高周波電気炉にて溶解し板状の金型に鋳込み、面削後熱間圧延および冷間圧延を加えて0.5mmの板に仕上げた後、圧延方向と直角な方向から全長110mm、平行部長さ20mm、平行部巾3mmの小型引張試験片を採取し、その後非酸化性雰囲気で焼鈍し試験に供した。結晶粒径の影響を検討する場合を除き、粒径は通常0.03mmになるよう調整した。試験片の機械的性質の一例をTable 2に示す。

Table 2 Tensile properties of the specimens.

Alloys	Yield strength 0.2% offset (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Cu-5%Zn-1%Al	7.3	26.0	51
Cu-10%Zn-1%Al	8.3	28.5	51
Cu-20%Zn-1%Al	9.9	32.6	65
Cu-30%Zn-1%Al	10.6	34.0	71
Cu-35%Zn-1%Al	14.7	40.2	54
BsTF 2			
Grain size: 0.02mm	16.8	43.3	61
size: 0.04mm	11.7	36.6	74
0.13mm	8.3	40.2	77

### 3.1.3 実験装置および試験片取付け

試験容器として容量 5 l の 18-8 ステンレス鋼製のオートクレーブを用いた。引張応力の付加は高速度鋼製スプリング（線径 3 mm $\phi$ , コイル径 13 mm $\phi$ , 卷数 12, 自由長 60 mm）によった。試験温度におけるスプリングの圧縮力一歪曲線を予め求め、これにもとづき所定の引張応力を Fig. 12 に示す要領で付加し試験に供した。なお試験片と持具との間はテフロンで絶縁した。応力無付加試験においては試験片をキュプロニッケル線で作った棒に取付けオートクレーブ内に保持した。

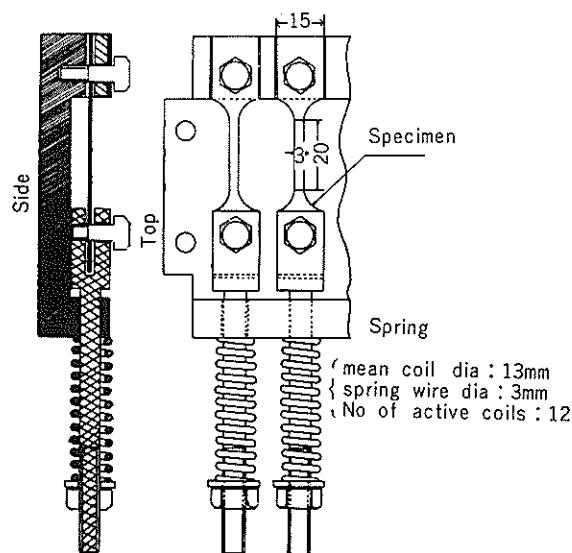


Fig. 12 Spring load fixture for autoclave tests.

### 3.1.4 実験方法および条件

オートクレーブ内に蒸留水を 2 l 入れ蒸気中に試験片がくるよう持具を設置し、真空ポンプにて充分吸引した後加熱し、120°C で蒸気の一部を抜くことによって脱気した。その後所定温度まで昇温させ試験を開始した。実験計画を Table 3 に示す。応力付加試験においては、500時間毎に試験片を取り出し割れ発生の状況を観察した。腐食試験後試験片の外観状況の観察、重量変化量の測定、引張試験および顕微鏡による腐食部断面の観察等をおこなった。機械的性質の変化は引張強さとのびとの平均値で求めた。

Table 3 Schedule of the autoclave tests.

Test No.	Alloys	Test conditions
1	Cu-0~35%Zn-0~3%Al	200~300°C × 500~3000 hours Non stressed
2	Cu-5~35%Zn-1%Al	250°C × 500 hours 2~20kg/mm <sup>2</sup> stressed
3	BsTF2	200~300°C × 500~3000 hours Non stressed
4	G.S.: 0.03mm	200~300°C × 1000 hours 1~20kg/mm <sup>2</sup> stressed
	G.S.: 0.02, 0.04, 0.13mm	180°C × 1500 hours 10~20kg/mm <sup>2</sup> stressed
5	Cu-30%Zn-X*	180°C × 1500 hours 10~20kg/mm <sup>2</sup> stressed
	Cu-30%Zn-0.03%P.	150°C~250°C × 500 hours 5~20kg/mm <sup>2</sup> stressed

\*X : 0.008%P, 0.032%P, 0.18%Sn, 0.96%Sn, 0.48%Fe

### 3.2 試験結果

#### 3.2.1 テスト No. 1

本試験は Cu-Zn-Al 三元合金の合金組成と 200~300°C の高温蒸気中における腐食形態との関係について検討したもので、応力無付加状態での試験である。腐食試験後の外観状況は純銅を除きいずれも金属光沢が消失し暗赤色を呈していた。

250°C × 3,000 hrs 試験した試料の腐食部断面ミクロ組織の代表例を Fig. 13 に、腐食深さ測定結果を Fig. 14 に示す。腐食形態ならびに腐食深さは合金組成によって著しく異なっている。すなわち Cu-Zn 二元合金は Zn 量の少ない場合にはひげ状の、Zn 量の増大につれて均一層状の脱 Zn 腐食を呈し、Zn 量の増大とともに腐食深さを増す。Cu-Al 二元合金は粒界腐食を呈し、Al 量の増大とともにその深さを増す傾向にある。一方 Cu-Zn-Al 三元合金においては、Zn 量 15% 以下では粒界腐食を、Zn 量 20% では層状およびこれに次ぐ粒界腐食を、Zn 量 30% 以上では均一な層状腐食を呈す。腐食深さは Zn 量 10% で最大値を示し、Zn 量の増大とともに低下する傾向にある。Al 添加量の影響は 0.5~2% の添加量の範囲では顕著でない。このような腐食形態は蒸気温度によって大幅に異なるものではなく、300°C × 500 hrs 試験したものについてもほぼ同様であった。ただ 200°C × 2000 hrs 試験したものでは腐食深さが 10μ 程度と浅く、250°C で明瞭な層状腐食を呈した試料でもひげ状の腐食を呈するととどまっていた。

次に 250°C × 3000 hrs 試験材の腐食試験後の機械的性質の変化を Fig. 15 に示す。腐食深さの増大とともに機械的性質の低下率は増大しており、特に粒界腐食を呈する試料では大きな低下率を示している。

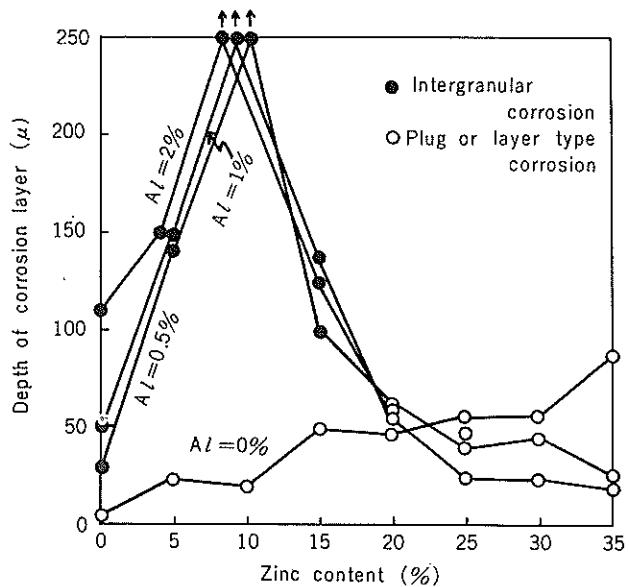


Fig. 14 Effect of the alloy composition on the corrosion morphology and the depth of the corrosion layer for the Cu-Zn-Al alloys exposed to degassed steam at 250°C for 3,000 hours.

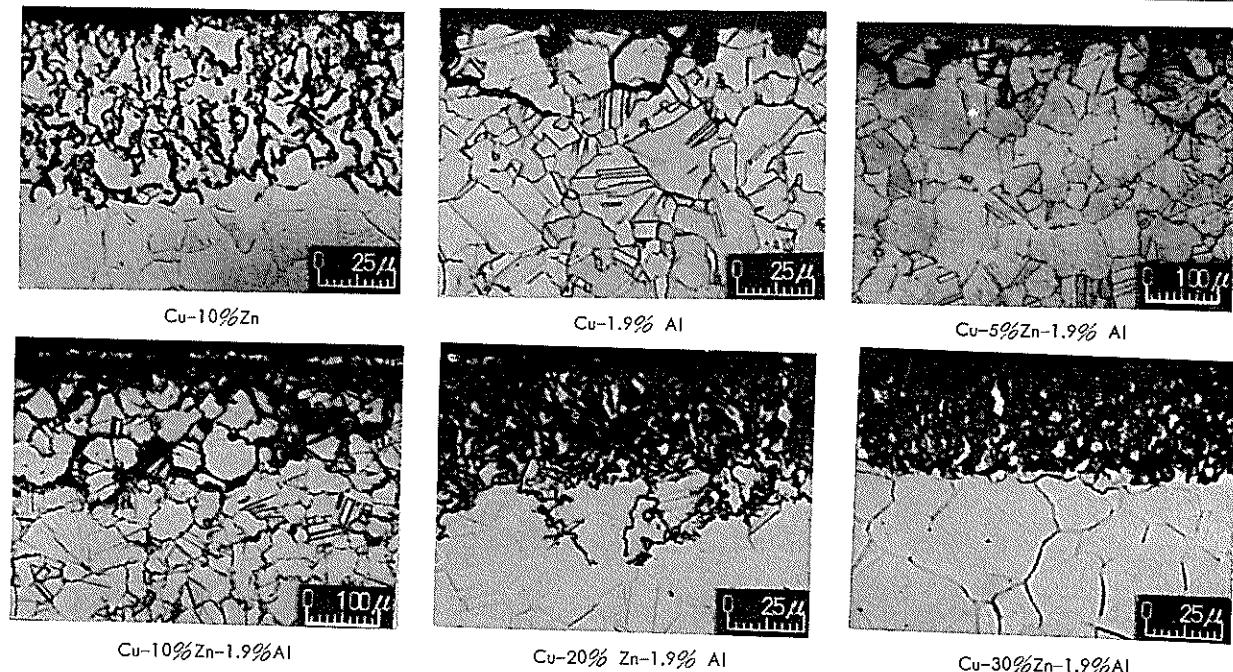


Fig. 13 Corrosion morphology of Cu-Zn, Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys exposed to degassed steam at 250°C for 3,000 hours.

### 3.2.2 テスト No. 2

本試験は Cu-5~35% Zn-1% Al 合金について高温蒸気中での腐食挙動におよばず引張応力の影響を検討したものである。蒸気温度として前述のテストNo. 1 の腐食状況にもとづき250°Cを選んだ。付加応力として耐力前後の値を幅広く選びくり返し試験した。付加応力と腐食深さの関係を Fig. 16 に、腐食試験後の引張試験結果を Fig. 17 に示す。粒界腐食を呈する Zn 量10%以下の試料では、顯

微鏡組織上では付加応力 10kg/mm<sup>2</sup> 以上で、引張試験では 5kg/mm<sup>2</sup> 以上で明瞭な粒界腐食の加速現象があらわれている。一方層状腐食を呈する Zn 量20%以上の試料では、付加応力の作用による腐食の加速現象はみられないが、付加応力 8kg/mm<sup>2</sup> 以上で機械的性質の低下が生じている。これは以下に示すようなクリープ変形による損傷に起因するものであった。Fig. 18 は付加応力の作用が生じたもののうち応力腐食割れによると思われる部分とクリープ

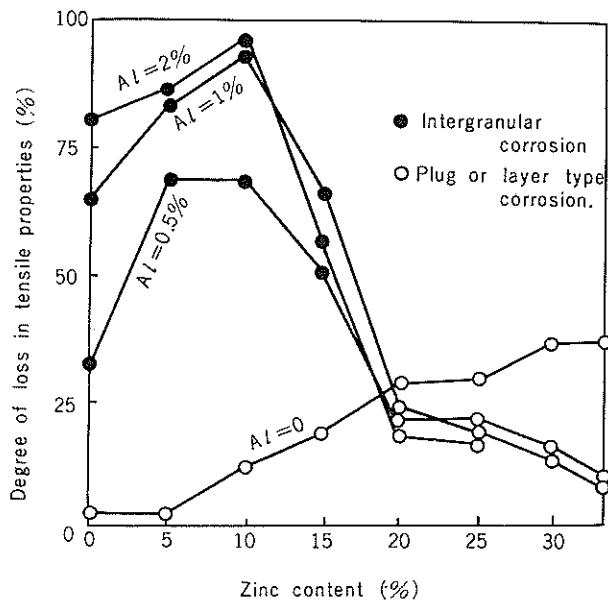


Fig. 15 Effect of the alloy composition on the corrosion morphology and the degree of loss in tensile properties for the Cu-Zn-Al alloys exposed to degassed steam at 250°C for 3,000 hours.

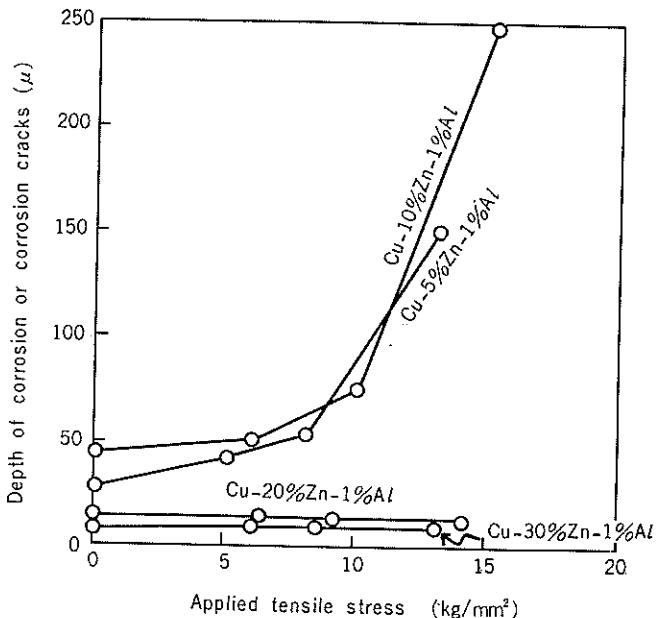


Fig. 16 Effect of the applied tensile stress on the depth of the corrosion or corrosion cracks for the Cu-Zn-Al alloys exposed to degassed steam at 250°C for 500 hours.

損傷によると思われる部分に関するミクロ組織を示している。次に割れ発生の有無に関する付加応力値と合金組成との関係を Fig. 19 に示す。低 Zn 合金では耐力の約 5 割に相当する  $4 \text{ kg/mm}^2$ 、高 Zn 合金では耐力の約 8 割に相当する  $8 \text{ kg/mm}^2$  の付加応力が割れ発生の限界応力値である。

次にテスト No. 1 で蒸気にに対する耐食性がすぐれていたとみなされた Cu-30% Zn-1% Al 合金について、 $200\sim300^\circ\text{C}$  で 3,000 hrs までの応力付加試験をおこなった。全温度域にわたって腐食は  $10\sim20\mu$  の軽微な層状腐食を呈するにすぎなかったものの各温度においてクリープ破断した。割れ発生の限界応力は  $200$ ,  $250$  および  $300^\circ\text{C}$  において各々  $7$ ,  $5$  および  $3 \text{ kg/mm}^2$  であった。

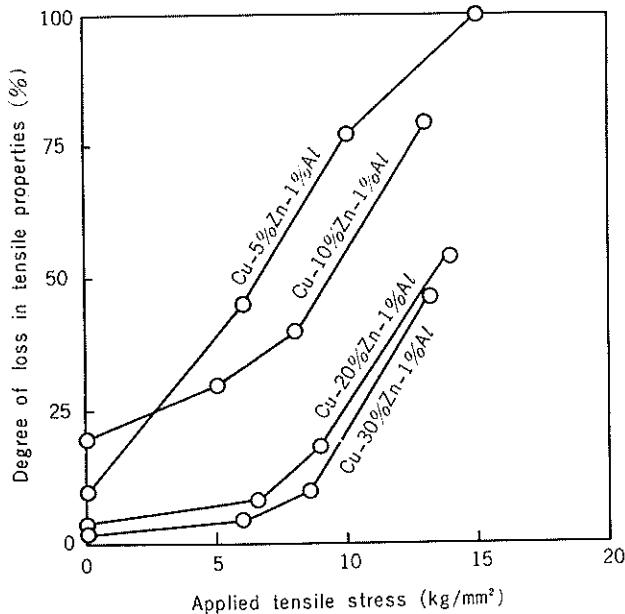
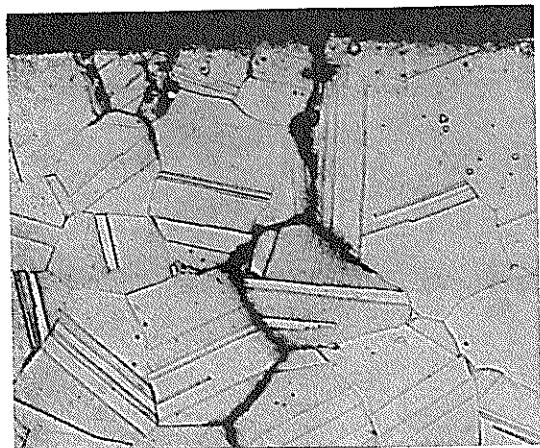
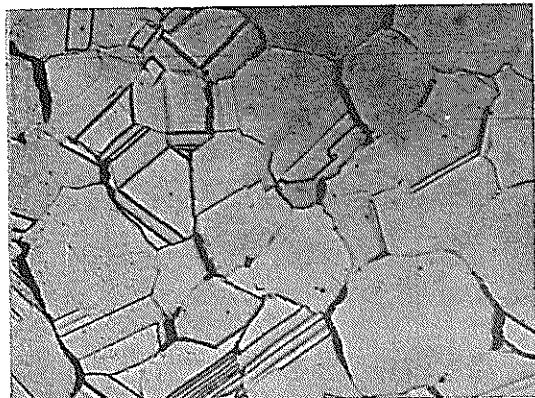


Fig. 17 Effect of the applied tensile stress on the degree of loss in tensile properties for the Cu-Zn-Al alloys exposed to degassed steam at  $250^\circ\text{C}$  for 500 hours.



C-10% Zn-1% Al (Stress corrosion cracking)



Cu-20% Zn-1% Al (Creep rupture)

Fig. 18 Microstructures of the Cu-Zn-Al alloys exposed to high temperature steam of  $250^\circ\text{C}$  under applied tensile stress of  $10 \text{ kg/mm}^2$  ( $\times 400$ )

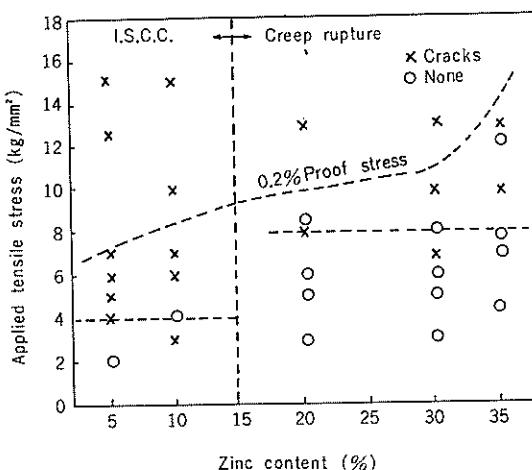


Fig. 19 Effect of the applied tensile stress on the crack formation of the Cu-5~35% Zn-1%Al alloys exposed to degassed steam at  $250^\circ\text{C}$  for 500 hours.

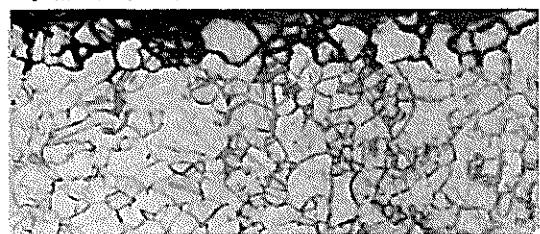
### 3.2.3 テスト No. 3

本試験は実用アルミニウム黄銅の高温蒸気中における腐食形態を検討したものである。各試験温度における腐食部の断面ミクロ組織を Fig. 20 に示す。 $250^\circ\text{C}$ 以下では粒界腐食を、 $300^\circ\text{C}$  で層状腐食を呈している。本合金と同一 Zn 量および Al 量を含有する三元合金が全温度域にわたって明瞭な粒界腐食を示さず、主として層状腐食を呈した（テスト No. 1）ことと比べると、本実用合金が三元合金よりも粒界腐食を受けやすい傾向を有していることがわかる。このような腐食形態のちがいは引張応力が作用した場合の割れ挙動に著しい影響を与えるものであるので、極めて重要なことである。

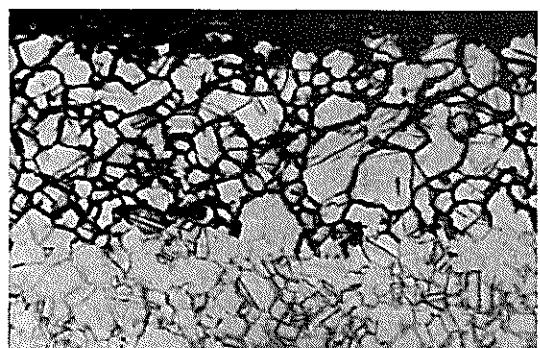
### 3.2.4 テスト No. 4

本試験は実用アルミニウム黄銅の高温蒸気中の腐食挙動におよぼす引張応力の影響を検討したものである。付加応力値と腐食深さの関係を Fig. 21 に、粒界腐食部の断面ミクロ組織を Fig. 22 に示す。蒸気温度  $200^\circ\text{C}$  および  $250^\circ\text{C}$  では、応力無付加状態で生じた軽微な粒界腐食部が付加応力約  $10 \text{ kg/mm}^2$  で粒界割れへと発展している。付加応力値が大きい場合には軽微なクリープ損傷もみられる。蒸気温度が  $300^\circ\text{C}$  の場合には、専らクリープ損傷により破

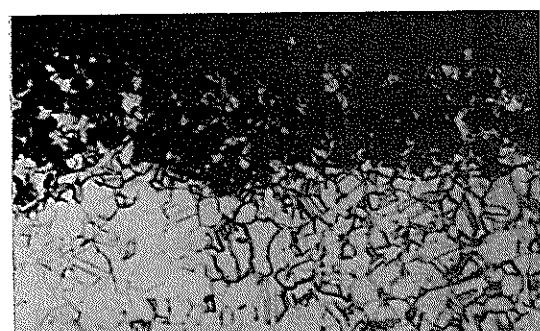
断した。蒸気温度と割れ発生応力値との関係を Fig. 23 に



200°C × 3,000h



250°C × 3,000h



300°C × 500h

Fig. 20 Corrosion morphology of commercial aluminium brass exposed to high temperature degassed steam.  
( $\times 400$ )

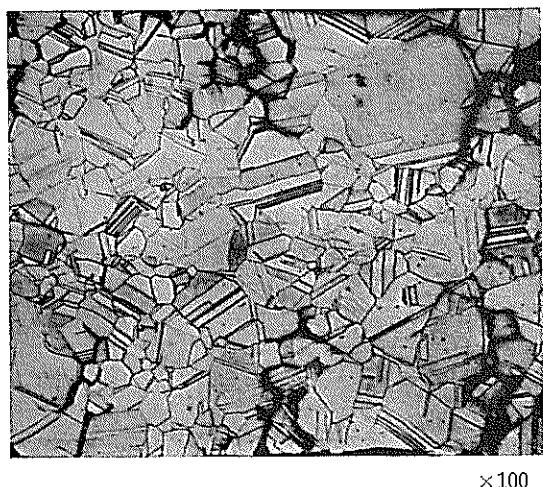


Fig. 22 Intergranular cracks of commercial aluminium brass exposed to degassed steam at 250°C for 1,000 hours under applied tensile stress of 10 kg/mm<sup>2</sup>.

示す。200, 250および300°Cにおける割れ発生の臨界応力値は各々 15, 9 および 5 kg/mm<sup>2</sup> であり、先に求めた Cu-30%Zn-1%Al 合金のそれに比べ各々 2 倍大きな値である。

次に結晶粒径と粒界腐食深さとの関係を Fig. 24 に示す。本試験では粒界腐食を生じやすく、かつクリープ損傷が生じがたいという点から蒸気温度として 180°C を選んだ。本

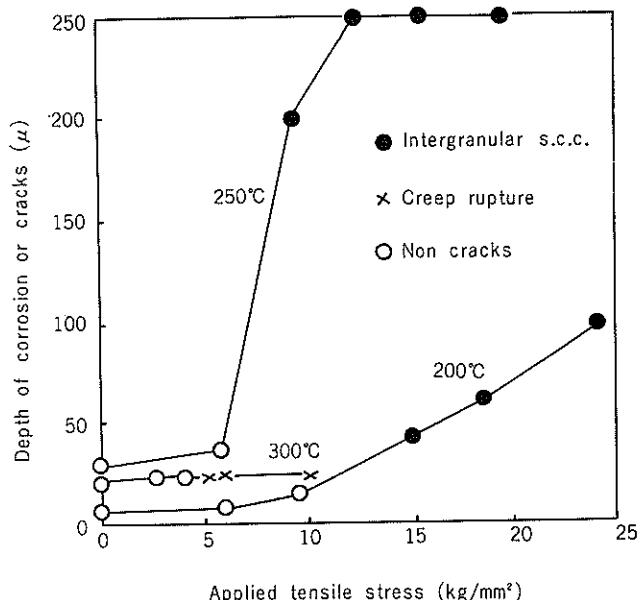


Fig. 21 Effect of the applied tensile stress on the depth of corrosion or cracks for commercial aluminium brass exposed to degassed steam from 200 to 300°C for 1,000 hours.

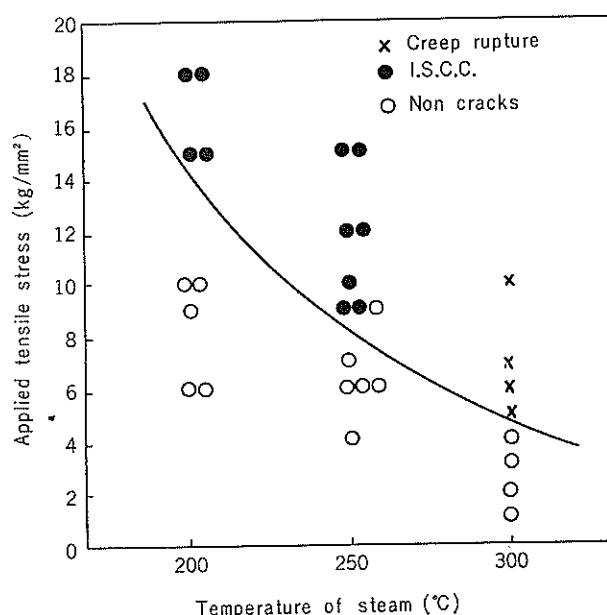


Fig. 23 Relation between the steam temperature and the applied tensile stress of the crack formation of commercial aluminium brass exposed to degassed steam.

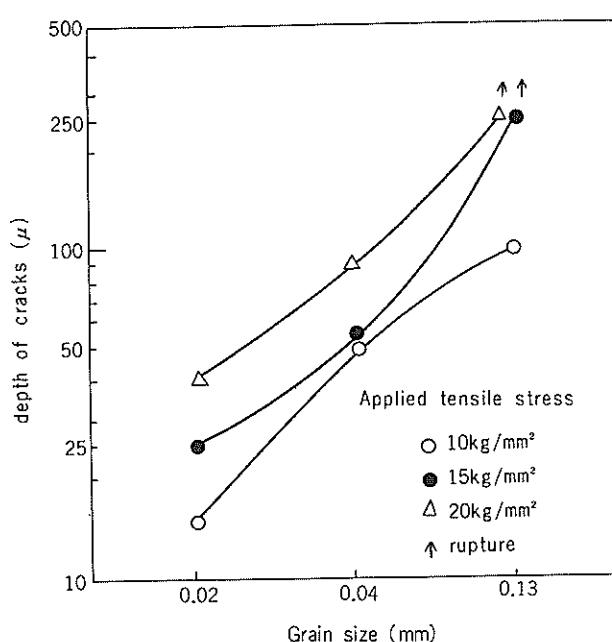


Fig. 24 Effect of the grain size on the depth of intergranular cracks for commercial aluminium brass exposed to degassed steam at 180°C for 1,500 hours under applied tensile stress of 10 to 20 kg/mm<sup>2</sup>.

試験温度で1500時間試験した場合の粒界腐食深さは5~10μと軽微であったが、10kg/mm<sup>2</sup>の引張応力の付加により粒界腐食の加速現象がみられ、結晶粒径の増大とともに割れ深さは増大した。結晶粒径0.13mmの粗大粒試料においては15kg/mm<sup>2</sup>以上の付加応力によって板厚(0.5mm)を貫通する割れに至っている。

### 3.2.5 テスト No. 5

本試験は実用アルミニウム黄銅にかわる高温蒸気用改良黄銅の開発を目的として実施したもので、経済性の点も考慮しCu-30%Znをベースとした。添加元素としてP, SnおよびFeを選んだ。これらの元素の高温高圧水および蒸気中のCu-Zn合金の腐食におよぼす作用については、著者の一人がすでに検討を加えており<sup>2)</sup>、応力無付加状態では耐食性の向上をもたらすことが確認されている。試験片の結晶粒径は、付加応力の作用が生じやすくなる点を考

慮し、0.1~0.15mmという粗大なものに調整した。また蒸気温度は粒界腐食が生じやすくかつクリープ損傷が生じがたい点から、180°Cという比較的低い温度を選んだ。なお供試材の室温における機械的性質は0.2%耐力6.5~7.5kg/mm<sup>2</sup>、引張強さ31~32kg/mm<sup>2</sup>、伸び55~70%である。

腐食試験後、断面組織観察をおこない腐食状況を調査した。結果をTable 4に示す。応力無付加状態での腐食深さはいずれの試料とも5μ前後の極めて軽微なものであり、斑点状の脱Zn腐食を主体とするものであったが、PあるいはSn添加試料には局部的に粒界腐食部も存在した。応力付加状態では、Sn添加試料にはFig. 25に示すような明瞭な粒界腐食の加速現象がみられ、Fe添加試料にはクリープ損傷がみられた。一方P添加試料では添加量が0.03%と大きい場合には粒界に空洞が稀れにみられる程度であり、明瞭な粒界腐食の進行もクリープ損傷もみられなかった。

以上の試験により、0.03%のPを添加した改良黄銅が最も有望であると考えられたので、試験温度150~250°C、付加応力値5~20kg/mm<sup>2</sup>の条件下で実用アルミニウム黄銅と比較しながら更に実験をおこなった。なお試験片の結晶粒径はいずれも0.1~0.15mmと粗大なものである。

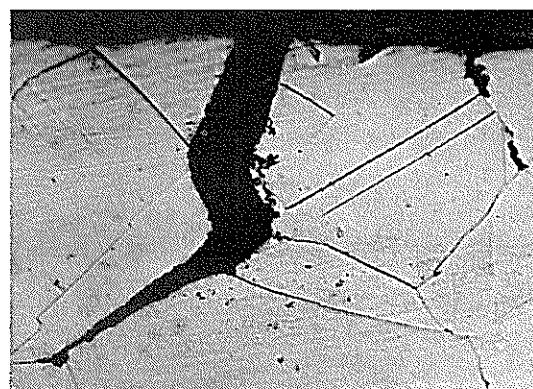


Fig. 25 Intergranular cracks of Cu-30% Zn-0.18% Sn alloy exposed to degassed steam at 180°C for 1,500 hours under applied tensile stress of 15 kg/mm<sup>2</sup> (×400)

Table 4 Results of the Test No. 5 on the Cu-30%Zn-X alloys exposed to degassed steam at 180°C for 1,500 hours under applied tensile stress of 10 to 20kg/mm<sup>2</sup>

Additional element (wt%)	Morphology		Depth of cracks (or corrosion) (μ)			
	Corrosion	Crack	0	10	15	20
P (0.008)	Plug	Creep	5	5	25	70*2
P (0.03)	Plug and intergranular	None	<5	10	10	10*3
Sn(0.18)	"	I.S.C.C.*1	5	10	100	145
Sn(0.96)	"	"	5	10	30	190
Fe(0.48)	Plug	Creep	10	35	30	240*2

\*1 Intergranular stress corrosion cracking

\*2 Intergranular parting by creep deformation

\*3 Void formation

Table 5 Comparison of Cu-30%Zn-0.03%P alloy with aluminium brass as to corrosion behaviors at 150 to 250°C degassed steam for 500 hours under applied tensile stress.

Conditions of the test		Depth of intergranular corrosion or cracks ( $\mu$ )		Degree of loss in tensile properties(%)	
Temperature (°C)	Applied tensile stress (kg/mm <sup>2</sup> )	BsTF2	Cu-30%Zn-0.03%P	BsTF2	Cu-30%-0.03%P
150	0	10	< 5	0.9	0.5
	10	20	< 5	5.5	1.1
	15	90	10	19.5	1.2
	20	110	20	37.0	4.8
200	0	20	5	7.5	1.5
	10	30	10	4.4	1.3
	15	80	15	24.5	2.6
	20	140	25	49.5	9.0
250	0	25	10	1.2	0.2
	5	30	10	1.2	0.8
	10	140	(40)*1	20.7	16.5
	15	>250	(100)*1	(100)*2	60.5

\*1 Intergranular parting by creep deformation.

\*2 Rupture within 500 hours.

腐食試験後断面組織観察および引張試験をおこない、粒界腐食深さおよび機械的性質の低下率を求めた。結果をTable 5に示す。実用アルミニウム黄銅については3.2.4に述べたのと同様全温度域にわたって付加応力による粒界腐食の明瞭な加速現象がみられた。いっぽうP添加材は全温度域にわたって5μ程度の極めて軽微な粒界腐食が生じているのみで、付加応力による明瞭な加速現象はみられず、機械的性質の低下も僅かであった。ただし250°Cではクリープ損傷が激しく生じていた。以上の試験結果からPを0.03%添加したCu-30%Zn合金は高温蒸気用材料として有望であることが確認された。

### 3.3 考察

以上のオートクレーブ試験結果において明らかにしたように、銅合金の高温蒸気による応力腐食割れは粒界腐食が付加応力の作用によって加速される現象であり、応力無付加の状態で粒界腐食を受けやすい合金に生じる現象であった。従って高温蒸気中での腐食形態が極めて重要になってくるが、これは合金組成と蒸気温度に依存し、Cu-Zn-Al三元合金ではZn量15%以下の合金に、またAsを含む実用アルミニウム黄銅に、さらにSnを添加したCu-30%Zn合金に粒界腐食が生じやすく、また蒸気温度が低い程粒界腐食が生じやすい傾向にあった。このような腐食挙動を呈すために、実験室での加速試験においては、単に蒸気温度を高くすることによってのみ現象を加速させることは、実機の割れ状況を再現できない場合がある。また付加応力を過大にし現象を加速させることは、本試験装置のような定荷重装置を用いる場合にはクリープ変形に伴う現象も生じるため、得られた試験結果の解析を複雑にする。従って実験室での加速試験に際しては実験条件の選定に十分な注意を払う必要がある。本試験においては、粒界腐食が材料の結晶粒径に依存する点に着目し、専ら結晶粒径を粗大にすることにより現象を加速させ、短時間で実機と類似の現象がえられるよう努めた。

実用アルミニウム黄銅は同一ZnおよびAl量よりなる三元合金に比べ粒界腐食を受けやすい傾向にあり、それだけ付加応力の作用により粒界割れに至る危険性を有する合金であることが明らかになった。本実用合金のこのような特性について考察を加えた。本合金には海水中での脱Zn防止の目的で0.05%程度のAsが添加されている。Cu-20%ZnおよびCu-20%Zn-2%Al合金中のAsの固溶量についてDürrschnabelら<sup>6)</sup>が電気抵抗法を用いて測定し、Asの固溶量は三元合金においては温度低下とともに著しく減少することを明らかにした。例えば400°Cでは0.05wt%であり合金元素量と同程度となり、今回の腐食試験温度である300°C以下では過飽和Asの析出現象が生じる可能性がある。析出挙動の詳細については明らかでないが仮に結晶粒界にCu<sub>3</sub>Asとして析出してくるならば、粒界が優先的に腐食されるひとつの理由としてあげられる。粒界が腐食される別の考え方として、結晶粒界での合金元素の平衡偏析にもとづくものがある。平衡偏析の駆動力は主として溶質原子と溶媒原子との原子半径差にもとづく弾性歪エネルギーと考えられている<sup>7)</sup>。本合金においてはAlおよびAsがCuより各々約12%，15%大きい原子半径を有しており、結晶粒界上へ平衡偏析する可能性がある。因に銅合金系のうち粒界平衡偏析することが確認されているBi<sup>8)</sup>およびSb<sup>9)</sup>のCuとの原子半径差は、各々38%および17%である。Alの粒界偏析についてはFerrante<sup>10)</sup>の報告がある。またKlementら<sup>4)</sup>もCu-Al二元合金の高温蒸気中での粒界腐食の説明にこの考え方を用いている。Asの粒界偏析についての報告はないが、上述の大きい原子半径差に加え本元素が周期律表上BiおよびSbと同一のVb属に属しかつ同一結晶構造を有していることから、これらの元素と同一挙動をとる可能性は十分考えられる。Cu-30%Zn-0.36%As合金を300°C脱気蒸気中で300hrs加熱しその後金属組織を理水クロム酸で腐食して検鏡したところ、Fig. 26に示すように加熱試験後の試料に限って

結晶粒界が幅広くエッティングされた。Cu-30% Zn 合金においてはこのような現象がみられないことおよび Cu-30% Zn 合金における As の 300°C での固溶量は少なくとも添加量以上 (Cu-20% Zn 合金では 400°C で 2.8%)<sup>6)</sup> と考えられることから、Fig. 26 にみられる加熱による特異現象は、300°C での加熱中の As の結晶粒界への平衡偏析によるものと考えられた。以上の考察から実用合金における粒界腐食現象は合金元素として微量添加されている As の挙動、特に粒界への平衡偏析に関係しているものと考えられる。

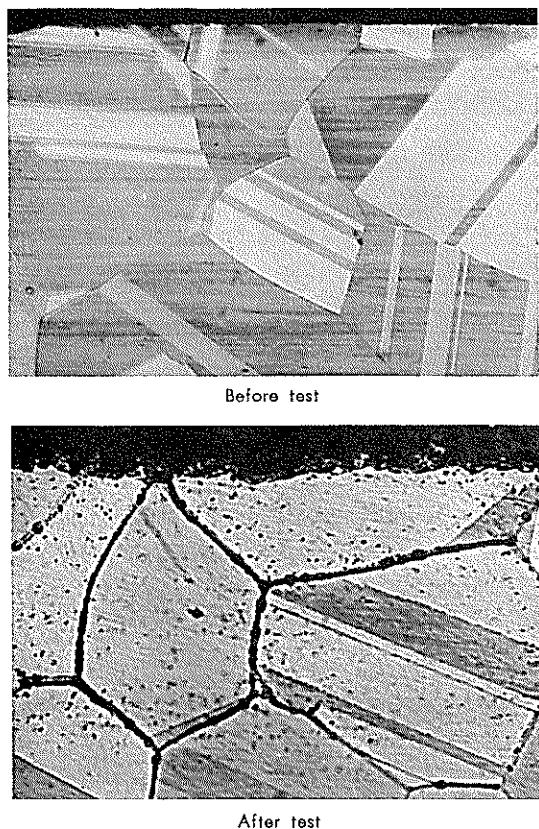


Fig. 26 Microstructures of Cu-30% Zn-0.36% As alloy exposed to degassed steam at 300°C for 300 hours.  
( $\times 400$ )

実用アルミニウム黄銅にかわる蒸気用黄銅系耐食材料の検討を 2, 3 試みた結果、P を 0.03% 程度含有する Cu-30% Zn 合金が有望であった。本試作合金は高温蒸気中での腐食量が極めて少ないと加え、付加応力による損傷を受け難い傾向を有しており、今後更に検討するに値する合金であるとみなされた。一方 P を 0.004~0.04% 含む Cu-P 二元合金の常温のアンモニア性雰囲気中での応力腐食割れ性を検討したところ<sup>11)</sup>、本合金は粒界腐食を受けやすく、応力付加条件下では粒界割れに至ることが確認された。この場合も P の粒界への平衡偏析にもとづく粒界の優先的な腐食が考えられた。P の平衡偏析については確証はないが、McLean<sup>7)</sup> の提示した式に従って計算するとその可能性は十分ある。このようにアンモニア性雰囲気中での P の影響と高温蒸気中でのそれとは逆であり、前者では P の添加

は有害であり後者では有益であった。両者の差異は合金ベースのちがいによる結晶粒界での P 濃度の差と腐食媒の作用の差によるものであろうが詳細については今後検討せねばならない。

#### 4. 総括

Cu-Zn-Al 合金の蒸気による応力腐食割れに関する事例調査ならびにオートクレーブテストの結果をまとめると次のようである。

(1) 高温蒸気を取扱う機器に使用されたアルミニウム黄銅管の割れ事故例を解析した結果、本合金は 150°C 程度の蒸気中では軽微な粒界腐食しか呈されないものの引張応力の作用により比較的短時間で管肉厚を貫通する粒界破断を呈するものであることが判明した。

(2) 実用アルミニウム黄銅の基本系である Cu-Zn-Al 三元合金の高温蒸気中での腐食形態は Zn 量によって異なり、低 Zn 合金では粒界腐食を、高 Zn 合金では層状腐食を呈し、高 Zn 合金程腐食深さが浅い。引張応力作用下においては、粒界腐食を呈する合金は粒界腐食が著しく加速され、粒界破断に至る。本現象に対する結晶粒径の影響は著しく大きく、粒径の増大とともに割れ感受性は増大する。一方層状腐食を呈する合金は専らクリープ損傷によって脆性破断する。

(3) 実用アルミニウム黄銅は同一 Zn 量および Al 量の Cu-Zn-Al 三元合金に比べ粒界腐食を受けやすい傾向にある。この原因は明らかでないが実用合金に含まれている As の粒界への平衡偏析あるいは析出によると考えられる。さらに実用合金は引張応力の作用を受けやすい場合があり、蒸気用耐食材料として必ずしも最上の合金とは言い難い。

(4) Cu-30% Zn に 0.03% の P を添加した合金は、高温蒸気に対する耐食性がすぐれているうえ、引張応力による割れ感受性が小さく、蒸気用耐食材料として有望である。なお静的試験ですぐれた耐食性を示した 1% Sn 添加試料 (アドミラリティー黄銅) は引張応力作用下では粒界割れを呈した。

#### 文獻

- 1) 佐藤史郎: 本誌, 5 (1964), 2.
- 2) 佐藤史郎: 本誌, 5 (1964), 121.
- 3) 佐藤史郎: 本誌, 5 (1964), 231.
- 4) J. F. Klement, R.E. Mearsch and P.A. Tully: Corrosion 15 (1959), 295t, 16 (1960), 519.
- 5) A.J. Fiocco; O.S.W. Seventh Annual Report, Denver, Colorado, (1969), 241.
- 6) W. Dürrschnabel und H. Stür: Z. Metallkde, 63 (1972), 265.
- 7) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Oxford At The Clarendon Press (1957), 116.
- 8) A. Joshi and D.F. Stein: J.I.M., 99 (1971), 178.
- 9) E.D. Hondros: Metal Sci. J., 2 (1967), 36.
- 10) J. Ferrante: Acta Met., 19 (1971), 743.
- 11) 佐藤史郎, 永田公二: 昭和48年度 日本金属学会春季大会講演概要 151.

## Al-Mg-Mn 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鉄および珪素の影響

福 井 利 安  
難 波 圭 三

住友軽金属工業株式会社

# Al-Mg-Mn 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鉄および珪素の影響\*

福井利安\*\* 難波圭三\*\*

## Influences of Iron and Silicon on Notch Toughness and Tear Resistance of Al-Mg-Mn Alloy Plates and Welds.

by Toshiyasu Fukui and Keizo Namba

Experiments were conducted to study effects of Fe and Si on notch toughness and tear resistance of Al-Mg-Mn alloy plates and welds. Notch toughness was evaluated by a ratio of notch-tensile strength to tensile strength (notch-tensile ratio), that of notch-tensile strength to yield strength (notch-yield ratio) and Charpy impact values and tear resistance by crack initiation and propagation energies in the Navy tear tests.

The notch-tensile ratio, the yield ratio and the Charpy impact value of annealed plates and welds as well as crack initiation and propagation energies in the Navy tear test were reduced with increasing amounts of Fe and Si. Fe, Si and Fe+Si, if these contents were equal, had a similar influence on the notch toughness and the tear resistance. However, in a strict sense, the effect of Si was most notable.

As the amounts of Fe and Si increased, the dimple pattern associated with ductile fracture gave way to the quasi-cleavage pattern associated with a relatively brittle fracture and the intergranular or interdendritic rupture was also noted. Fine lamellar cracks were observed in second phases containing Fe and Si. From these observations, it was considered that the crack initiation and propagation in the Al-Mg-Mn alloy plates and welds were closely related to the distribution of the second phases.

### 1. はじめに

Al-Mg-Mn 系の5083合金は強度、耐食性、溶接性などの点で溶接構造材として最もすぐれた合金の一つであり、車両、船舶をはじめとする各種の大型構造物に種々用いられている。また低温での破壊靱性にもすぐれているので<sup>1,2)</sup> LNG タンクなど極低温容器への利用も多い。しかしながら、溶接構造物の信頼性を高める上で、母材および溶接部の靱性をいつそう改善することは、工業的にきわめて大切な問題であり、5083合金といえども例外ではない。

筆者の一人は、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は不純物である Fe および Si 量を少なくすることによりいちじるしく改善されることを明らかにした<sup>3)</sup>。しかしながら、Al-Mg-Mn 合金およびこの溶接部の靱性におよぼす Fe および Si の影響について調べられた例はあまりない。筆者らはアルミニウム合金の溶接凝固に関する研究<sup>4)</sup>で、Al-Mg-Mn 合金の強度は Fe および Si 量が増してもあまり変化しないが、その延性はかなり劣化する結果をえている。しかしこれらの挙動が観

性といかなる関係を持つかはまだ明らかでない。

本報は5083合金およびこの溶接部の靱性を改善する目的で、Fe および Si の影響について調べた結果である。

### 2. 供試材および実験方法

実験は Test A および B の 2 つよりなる。まず Test A では地金純度を変えることにより Fe および Si 量を同時に変化させた場合の靱性の変化を調べるために、供試材として Al-4.5%Mg-0.7%Mn-0.1%Cr 合金を 99.99%Al, 99.85%Al および 99.5%Al 地金で溶製した。30kg の金型鋳塊を 450°C × 24hrs. で予備加熱、420°C で熱間圧延し、その後冷間圧延を行なって 4, 6 および 8 mm 板にした。最終焼鈍は 350°C で行なった。これらの溶接 (MIG) に用いる溶加材には、上記の母材成分に応じて 3 種の地金を用いて製造した 1.6mmφ の電極ワイヤを用いた。

つぎに、Test B では、Fe および Si 量を個々に変化させた場合の靱性の変化を調べるために、Fe および Si を単独および等量を同時添加した試料を 10 種溶製し、前述の 3 種の供試材と同様の処理を施して実験に供した。この溶接 (TIG) にはそれぞれ共金の溶接棒を用いた。供試材の化学成分を Table 1 に総括して示す。

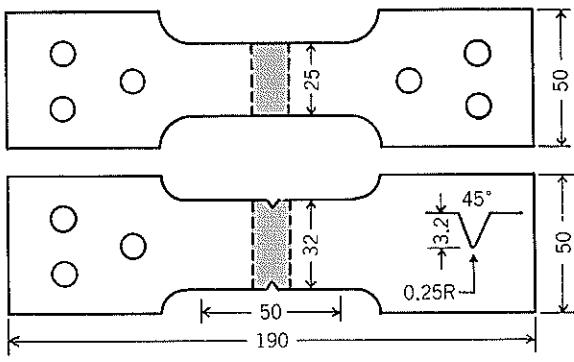
\*軽金属, 23(1973), 8に発表

\*\*研究部

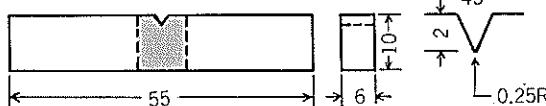
Table 1 Chemical compositions of test specimens used in this experiment.

Test number	Materials	Chemical composition (%)								Remarks
		Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Cu	Fe	Si	
Test A	Base metals	4.63	0.70	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	99.99%Al
		4.64	0.69	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.08	0.04	99.85%Al
		4.62	0.69	0.10	<0.01	<0.01	0.01	0.26	0.10	99.5 %Al
	Filler metals	4.57	0.73	0.11	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	99.99%Al
		4.61	0.77	0.10	<0.01	<0.01	0.01	0.09	0.06	99.85%Al
		4.56	0.76	0.11	<0.01	0.01	0.01	0.25	0.10	99.5 %Al
	Weld metals	4.51	0.75	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	99.99%Al
		4.55	0.77	0.10	<0.01	0.01	<0.01	0.08	0.04	99.85%Al
		4.46	0.73	0.10	<0.01	0.01	0.01	0.26	0.10	99.5 %Al
Test B	Base, filler and weld metals	4.50	0.72	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	None
		4.57	0.71	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.01	Fe
		4.55	0.69	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	0.01	
		4.57	0.72	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.39	0.01	
		4.45	0.70	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	Si
		4.48	0.69	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	
		4.41	0.71	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.32	
		4.51	0.69	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.06	Fe+Si
		4.52	0.71	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.09	
		4.50	0.70	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	0.17	

(A) Notched and unnotched tensile tests



(B) Charpy impact test



(C) Tear test

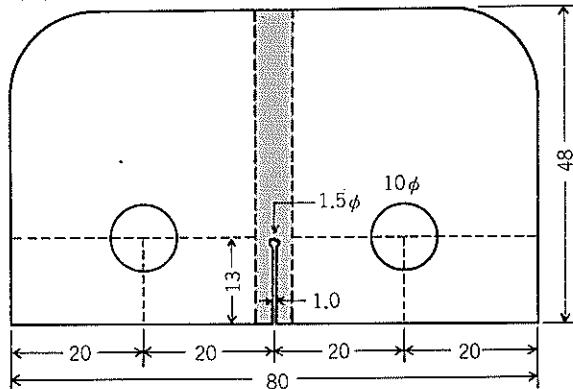


Fig. 1 Form and size of test specimens.

実験は母材(軟質板)および溶接材の切欠一平滑引張り(4および6mm板), シャルピー衝撃試験(8mm板)および小型のNavy tear試験(4mm板)について行ない, 切欠強度比, 降伏比, およびシャルピー衝撃値で切欠韌性を, Tear試験での亀裂の発生ならびに伝播エネルギーとくに後者で引裂抵抗を評価し, FeおよびSiの影響について検討した。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。

つぎに韌性試験片の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, それらの材料の破壊特性を調べ, 韌性の関連性について検討した。

### 3. 実験結果

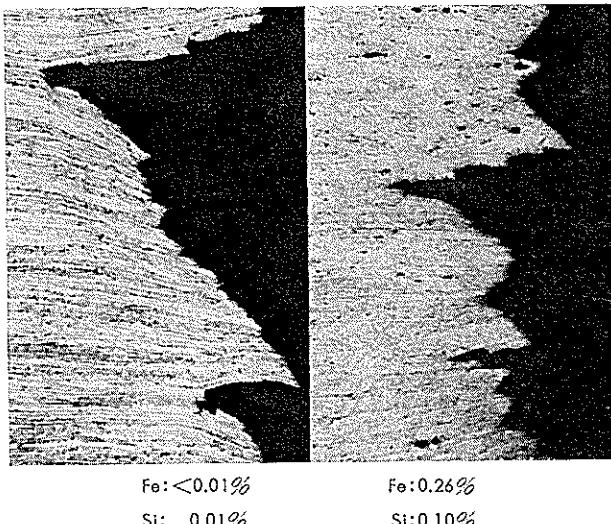
#### 3.1 圧延板の切欠韌性および引裂抵抗

Table 2に圧延板(軟質材)の切欠一平滑引張り性質およびこれらの強度比を示す。切欠韌性は切欠強度比( $\sigma'_B/\sigma_B$ )および切欠降伏比( $\sigma'_B/\sigma_{0.2}$ )で評価した。Table 2より明らかのように, FeおよびSi量が増加しても, 平滑材の引張強さおよび耐力はあまり変らないが, 切欠引張強さは著しく低下し, 従って, 切欠強度比ならびに降伏比はともに低下し, 韌性は失われていく。ただこの変化は室温および-75°Cではかなりいちじるしいが-196°Cではあまり顕著ではない。

Fig. 2に-196°Cで行なった切欠引張り試験片の破断部先端の断面ミクロ組織を示す。低温引張り試験材であるの

Table 2 Notched and unnotched tensile properties and their strength ratios of annealed Al-Mg-Mn alloy sheets.

Testing temperature	Contents (%)		Tensile properties			Ratios	
			Unnotched		Notched		
	Fe	Si	Tensile strength $\sigma_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Proof stress $\sigma_{0.2}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation $\delta$ (%)	Tensile strength $\sigma'_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma'_B/\sigma_B$
Room temperature	<0.01	0.01	31.0	15.9	25	28.7	0.93
	0.08	0.04	31.2	15.9	27	27.0	0.87
	0.26	0.10	30.1	15.9	26	24.7	0.82
-75°C	<0.01	0.01	30.7	15.1	30	29.6	0.96
	0.08	0.04	30.6	14.3	30	27.8	0.91
	0.26	0.10	29.7	14.2	29	25.3	0.85
-196°C	<0.01	0.01	46.0	17.4	42	31.4	0.68
	0.08	0.04	44.5	17.5	43	30.4	0.68
	0.26	0.10	43.1	17.1	43	29.5	0.68

Fig. 2 Cross-section of fracture regions in notched tensile test specimens of annealed Al-Mg-Mn alloy sheets, tested at -196°C. ( $\times 100 \times 4/5$ )

でいずれの破断部もファイバー組織に沿った二次的なラメラ割れを示している。しかし Fe および Si 量による差はあまり明確でない。

Fig. 3 に圧延板で、ノッチを圧延方向に直角および平行に入れた場合のシャルピー衝撃値と Fe および Si 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、また当然のことながら、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 量の増加とともにシャルピー衝撃値はいちじるしく低下している。

これらの衝撃試験片の肉眼観察を Fig. 4 に示す。いずれの試験片にもラメラ状の二次クラックが生じている。Fe および Si 量の少ない試料では大きな割れであるのに対し、Fe および Si 量の多い試料では小さな割れが数多く生じているのが特徴的である。このような二次クラック

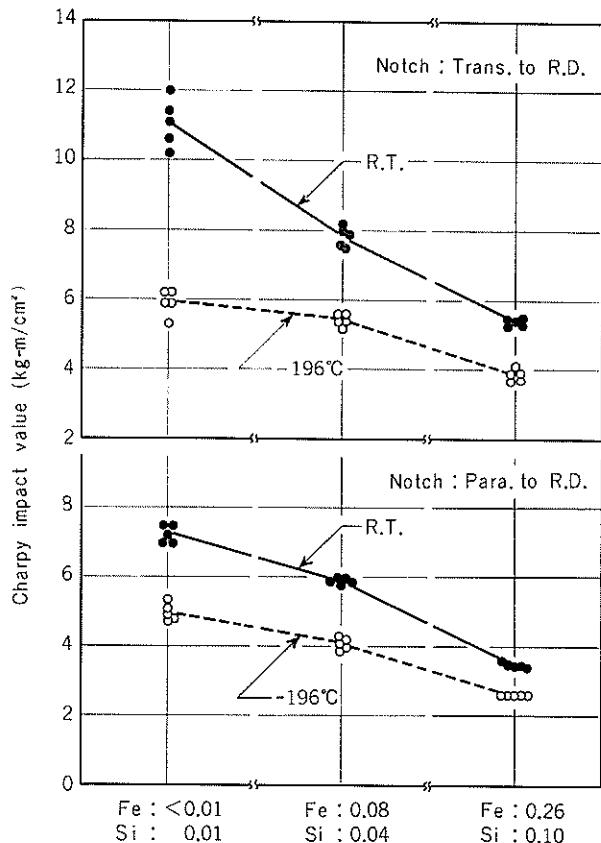


Fig. 3 Influences of Fe and Si contents on Charpy impact values of annealed Al-Mg-Mn alloy plates. Upper figure: Notched transversely to rolling direction. Lower figure: Notched parallel to rolling direction.

は室温試験材ではほとんど認められなかった。

Fig. 5 に上記試験片の電子顕微鏡による破面観察の結果を示す。いずれの破面にも tear dimple が認められるだけで shear rupture dimple はあまり認められず、延性破壊と開き破壊が同居したような破面になっている。Fe および Si 量が増すと tear dimple はこまかくなり

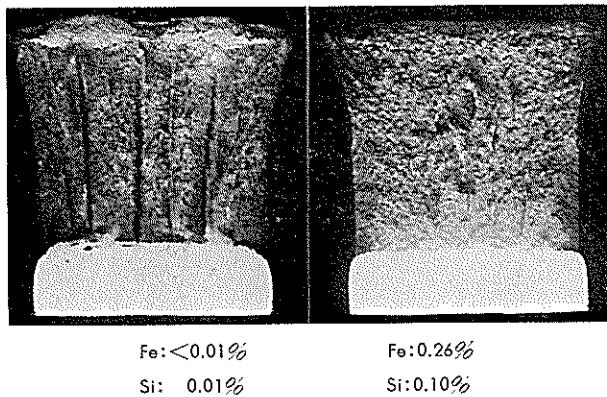


Fig. 4 Fractures of Charpy impact test specimens of annealed Al-Mg-Mn alloy plates, tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ( $\times 5 \times 4/5$ )

その数も増している。

Fig. 6 に母材の引裂抵抗におよぼす Fe および Si 量の影響を示す。Fig. 6 の上側はノッチの方向が圧延方向に直角の場合であり、下側は平行の場合である。韌性の評価は亀裂の発生および伝播エネルギーとくに後者で行なった。Fig. 6 より明らかなように、亀裂の発生および伝播エネルギーとも Fe および Si 量の増加とともに減少している。また全引裂エネルギー（亀裂の発生エネルギー + 亀裂の伝播エネルギー）も Fe および Si 量の増加とともに減少している。とくに亀裂の伝播エネルギーの減少は引裂抵抗の低下を意味している。これらの結果は前述の切欠強度比および降伏比、シャルピー衝撃値などの切欠韌性の結果に類似している。

以上の結果より、圧延板の切欠韌性および引裂抵抗は

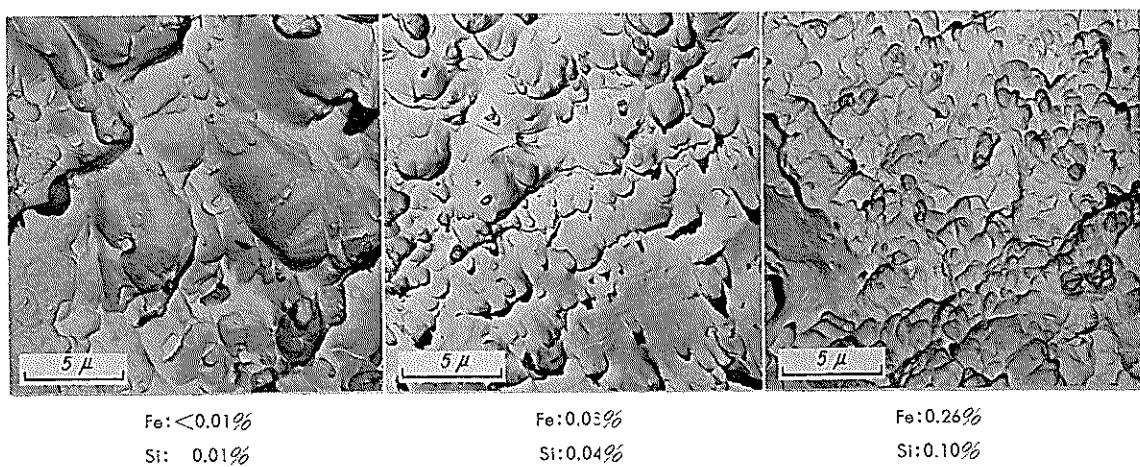


Fig. 5 Electron microscopic fractographs of Charpy impact test specimens of annealed Al-Mg-Mn alloy plates, tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ( $\times 4000 \times 2/3$ )

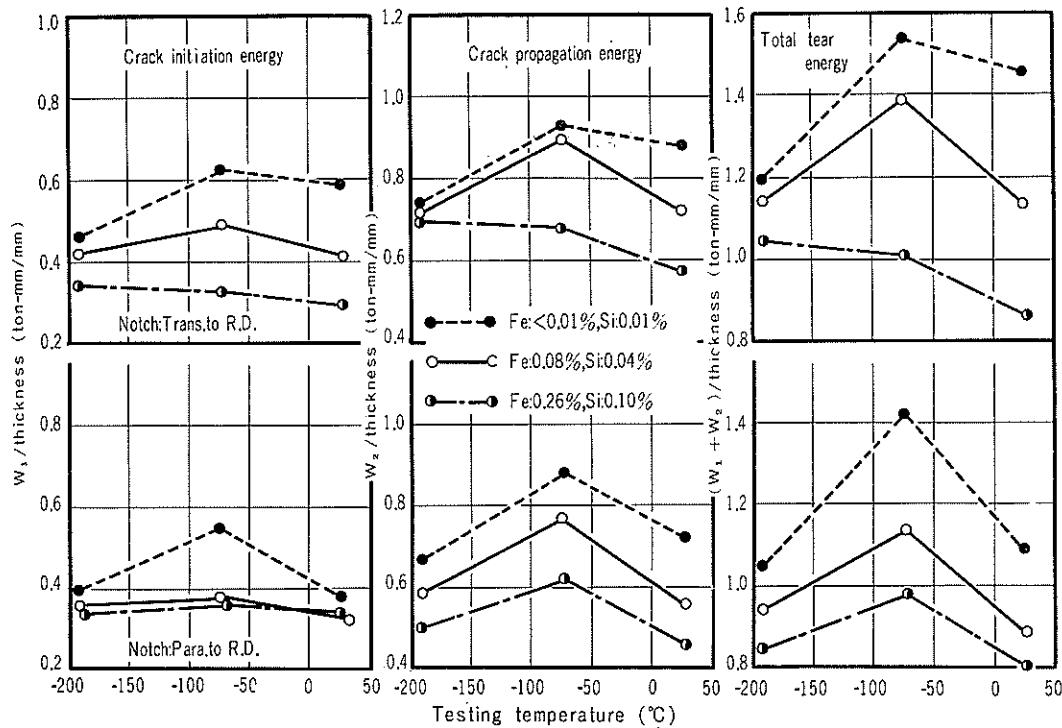


Fig. 6 Influences of Fe and Si contents on tear properties of annealed Al-Mg-Mn alloy sheets. Upper figure: Notched transversely to rolling direction. Lower figure: Notched parallelly to rolling direction.

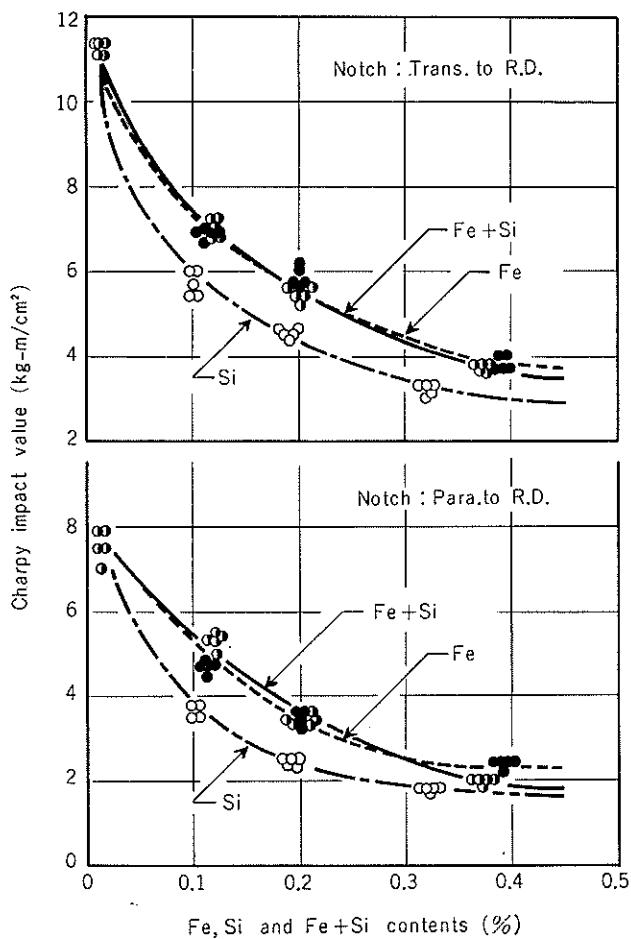


Fig. 7 Influences of Fe, Si and Fe+Si contents on Charpy impact values of annealed Al-Mg-Mn alloy plates, tested at room temperature. Upper figure: Notched transversely to rolling direction. Lower figure: Notched parallelly to rolling direction.

Fe および Si 量の増加とともにいちじるしく低下することがわかった。しかしこの実験 (Test A) では Fe および Si 量は同時に変化しており、Fe あるいは Si のいずれが

より支配的な影響をおよぼしているかは明らかでない。そこで Fe および Si 量を個々に変化させた場合 (Test B) について、シャルピー衝撃試験を行なった。

Fig. 7 に室温でのシャルピー衝撃値におよぼす Fe, Si および Fe+Si 量の影響を示す。ノッチ方向の影響は前述の Fig. 3 とほぼ同じである。Fig. 7 より明らかなように、Fe, Si および Fe+Si のいずれもシャルピー衝撃値をいちじるしく低下させており、これらの影響力にはあまり差はない。しかし強いて言えば、Si の影響が最も強いように思われる。すなわち、Fe, Si および Fe+Si 量が同一であれば、Si を含む試料のシャルピー衝撃値が最も低い。Fe 単独と Fe+Si 共存の場合ではほとんど差はない。同様の実験を  $-196^{\circ}\text{C}$  についても行なったが、絶対値に差はあるものの、室温試験材とほぼ同じような結果がえられた。

### 3.2 溶接部の切欠靱性および引裂抵抗

Table. 3 にMIG 溶接部の切欠一平滑引張り性質およびこれらの強度比を示す。平滑材の引張り強さおよび耐力は Fe および Si 量が増してもあまり変わらないが、切欠引張り強さはかなり減少している。したがって切欠強度比および降伏比は Fe および Si 量の増加とともにいちじるしく減少している。切欠強度比の絶対値は  $-196^{\circ}\text{C}$  で最も低いが、Fe および Si 量の増加によるこの低下率は、むしろ室温における方が大きい。

Fig. 8 に  $-196^{\circ}\text{C}$  での切欠引張り試験片の肉眼破面を示す。低温試験材であるので、いずれも脆い破面を示しているが、Fe および Si 量の多い試料でとくに平坦で脆い破面となっている。Fe および Si 量の少ないものでは、マクロ的な観点での凹凸はかなり多く認められる。

Fig. 9 に室温での切欠引張試験片の電顕破面を示す。室温試験材であるので、いずれも shear rupture dimple を有した延性破面であるが、Fe および Si 量の多いものは少ないものにくらべて規則的な dimple pattern でなくなってくる。

Fig. 10 に MIG 溶接部のシャルピー衝撃値におよぼす

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

Testing temperature	Contents (%)		Tensile properties				Ratios	
			Unnotched			Notched		
	Fe	Si	Tensile strength $\sigma_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Proof stress $\sigma_{0.2}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation $\delta$ (%)	Tensile strength $\sigma'_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma'_B/\sigma_B$	$\sigma'_B/\sigma_{0.2}$
Room temperature	<0.01	0.01	28.2	15.1	13	25.4	0.90	1.68
	0.08	0.04	29.5	15.2	14	24.4	0.83	1.61
	0.26	0.10	30.6	16.0	12	23.5	0.77	1.47
$-75^{\circ}\text{C}$	<0.01	0.01	29.3	14.7	13	27.6	0.94	1.88
	0.08	0.04	29.7	14.5	17	26.5	0.89	1.83
	0.26	0.10	29.8	14.9	14	23.8	0.80	1.60
$-196^{\circ}\text{C}$	<0.01	0.01	44.5	18.3	23	30.3	0.68	1.66
	0.08	0.04	44.6	18.1	25	29.3	0.66	1.62
	0.26	0.10	41.7	17.8	17	27.3	0.65	1.53

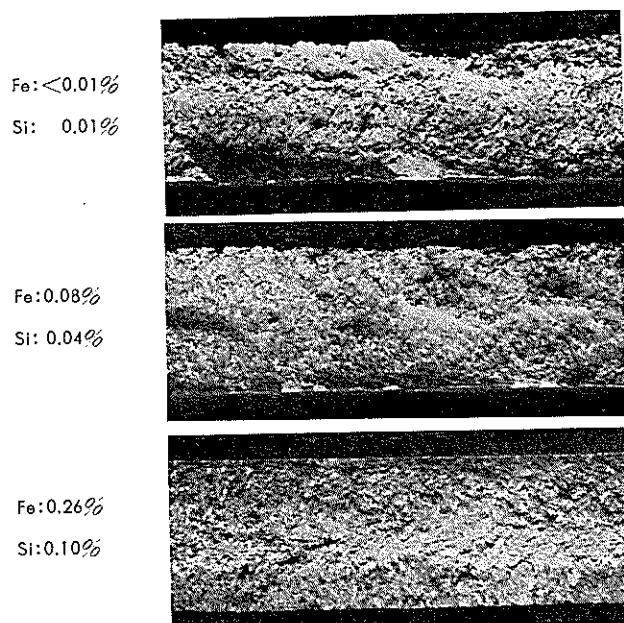


Fig. 8 Fractures of notched tensile test specimens of Al-Mg-Mn alloy welds, tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ( $\times 5$   
 $\times 3/5$ )

Fe および Si 量の影響を示す。Fe: <0.01%, Si: 0.01% がそれぞれ Fe: 0.08%, Si: 0.04% に増加してもシャルピー衝撃値はほとんど変化していないが、Fe: 0.26%, Si: 0.10% にまで増加するとシャルピー衝撃値はいちじるしく低下している。シャルピー衝撃値は室温、 $-75^{\circ}\text{C}$  および  $-196^{\circ}\text{C}$  でかなり異なるが、Fe および Si 量の増加によるシャルピー衝撃値の低下の傾向は同様に認められる。

Fig. 11 に  $-196^{\circ}\text{C}$  でのシャルピー衝撃試験片の電顕破面を示す。Fe および Si 量の少ないものでも dimple pattern は認められないが、Fe および Si 量の多いものでは quasi-cleavage のような、かなり脆い破面になっている。

Fig. 12 に MIG 溶接部の引裂抵抗（亀裂の発生、伝播および全引裂エネルギー）における Fe および Si 量の影響を示す。亀裂の発生エネルギーは Fe および Si 量が増加

してもあまり変わらないが、伝播および全引裂エネルギーは Fe および Si 量の増加とともにいちじるしく低下している。これらのエネルギーは室温より  $-75^{\circ}\text{C}$  に温度が低下するといったん増加するが、 $-196^{\circ}\text{C}$  まで温度が下がるとこれらのエネルギーは再び低下する。

Fig. 13 に  $-196^{\circ}\text{C}$  で tear 試験した破面の電顕写真を示す。延性破面特有の dimple pattern は全く認められず、quasi-cleavage pattern のような破面を呈している。Fe および Si 量が増しても破壊機構が變るとは思えないが、破面上に認められる凹凸は、Fe および Si 量の増加とともにかなり微細になっている。これらの破面は Fig. 11

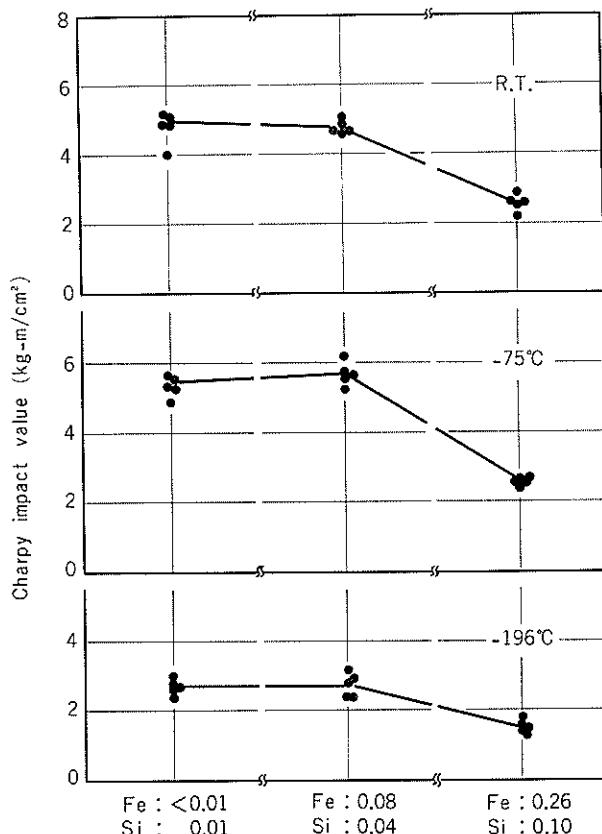
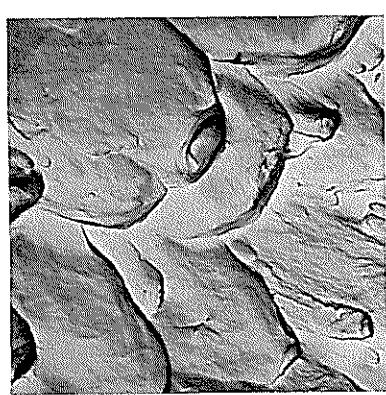


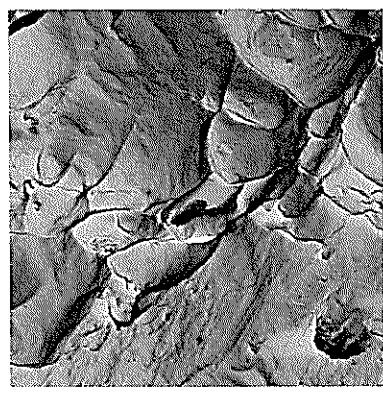
Fig. 10 Influences of Fe and Si contents on Charpy impact values of Al-Mg-Mn alloy welds.



Fe: <0.01%  
Si: 0.01%



Fe: 0.08%  
Si: 0.04%



Fe: 0.26%  
Si: 0.10%

Fig. 9 Electron microscopic fractographs of notched tensile test specimens of Al-Mg-Mn alloy welds, tested at room temperature. ( $\times 4000 \times 1/2$ )

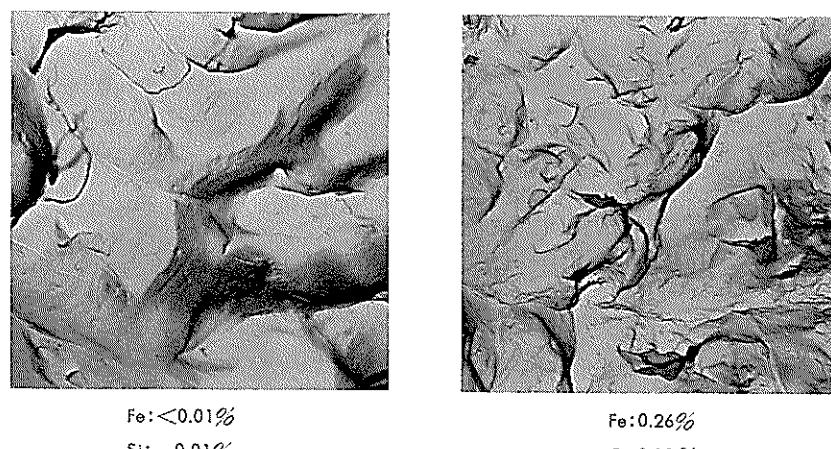


Fig. 11 Electron microscopic fractographs of Charpy impact test specimens of Al-Mg-Mn alloy welds, tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ( $\times 4000 \times 1/2$ )

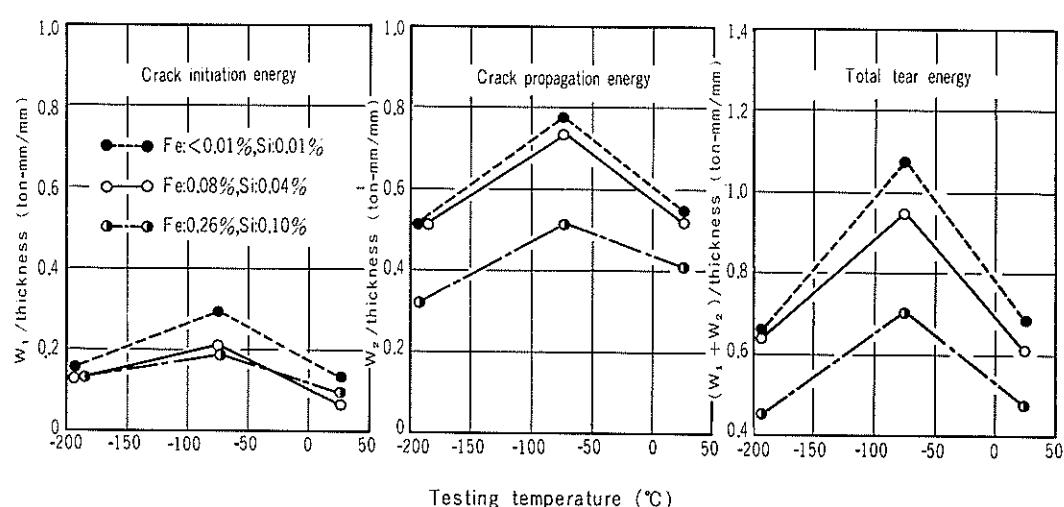


Fig. 12 Influences of Fe and Si contents on tear properties of Al-Mg-Mn alloy welds.

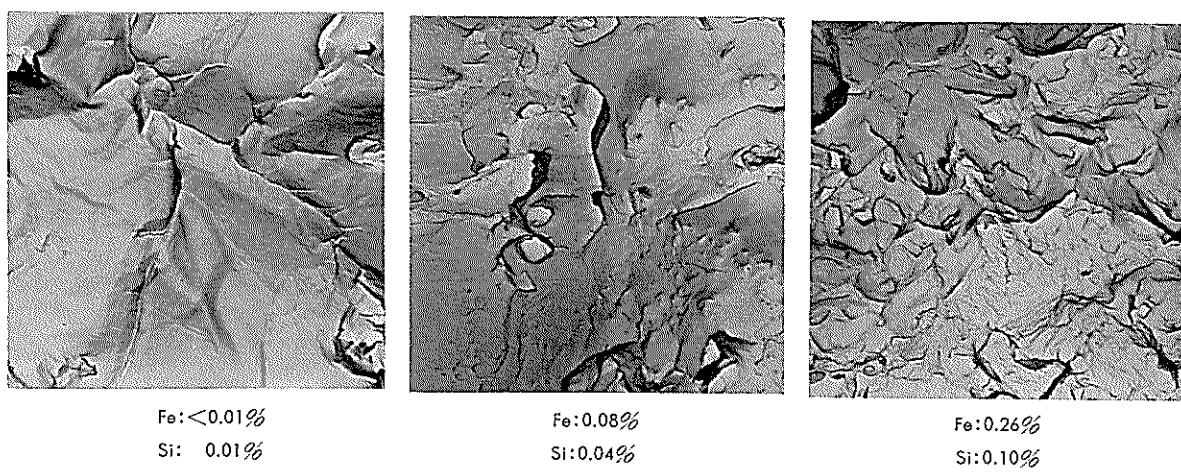


Fig. 13 Electron microscopic fractographs of tear test specimens of Al-Mg-Mn alloy welds, tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ . ( $\times 4000 \times 1/2$ )

に示したシャルピー衝撃試験片の破面に比較的よく似ている。

つぎに溶接部の靱性におよぼす Fe, Si および Fe+Si 量の影響を TIG 溶接材のシャルピー衝撃試験で調べたが、この結果は Fig. 7 に示す圧延板とほぼ同じ傾向を示した。

すなわち、Fe および Si が単独で含まれていても共存 (Fe+Si) の場合と同様にシャルピー衝撃値は低下した。そしてこれらの間ではその影響力にあまり差は認められなかったが、強いて言えば Si の影響が最も強く、靱性の低下も著しいようである。

#### 4. 考 察

アルミニウム合金の韌性とこの破壊特性に関しては、これまでにも多くの研究があり<sup>1)~3),5)~10)</sup>、とくに近年に至っては液化天然ガス貯蔵槽の大型化とともに、この破壊韌性の評価基準の確立が重要な問題となってきた<sup>1),2),11),12)</sup>。

ところでアルミニウム合金の韌性に影響する金属組織あるいは溶質元素や不純物の分布状態など冶金的因子については、Al-Zn-Mg 合金についてはかなり調べられているが<sup>2)~4),13),14)</sup>、Al-Mg-Mn 合金について系統的に検討された例はあまりない。Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠韌性および引裂抵抗は不純物である Fe および Si 量の増加とともにいちじるしく低下することはすでに報告したが<sup>3)</sup>、本研究より明らかのように、Al-Mg-Mn 合金もほぼ同じような結果を示している。すなわち Fe および Si 量の増加とともに韌性はいちじるしく低下している。Fe および Si がそれぞれ単独あるいはこれらが共存している場合、韌性に対していずれもほぼ同じ程度の影響力をもっているが、強いて言えば Si が最も韌性を低下させるようである。

この Fe および Si の分布が亀裂の伝播にどのように影響するかを検討するため、Fe および Si の分布状態を EPMA で測定した。Fig. 14 は圧延材を -196°C でシャルピー衝撃試験した試料の破断部先端の断面ミクロ組織および AlK $\alpha$ 、FeK $\alpha$ 、SiK $\alpha$  特性X線像を示す。これより明らかのように破断面と直角にラメラー状の二次クラックが生じており、この二次クラックの発生領域は Fe および Si の偏析領域と一致している。

Micro-void の核形成から成長に至る過程では固溶元素より析出粒子の影響の方が強いのは言うまでもないが、Fe はアルミニウムにおける固溶度が非常に少なく<sup>15)</sup>、 $\theta$  ( $FeAl_3$ )などの化合物として晶出し、これが亀裂の発生あるいは伝播を容易にしていると思われる。いっぽう Si については Fe と共に存すれば ( $AlFeSi$ ) あるいは ( $AlFeMSi$ ) の形で晶出してくるが、Si 単独では固溶限も大きいので、Fe と同じ理由で亀裂の発生や伝播に影響するとは考え難い。しかし、本実験に用いた試料は Mn や Cr を含んでいるので、Mn シリサイドや Cr シリサイドを形成し、これらの化合物が亀裂の発生あるいは伝播に影響していることは容易に推察される。また針状の  $Mg_2Si$  が形成され亀裂の発生挙動にかかわりあいをもっている可能性もある。

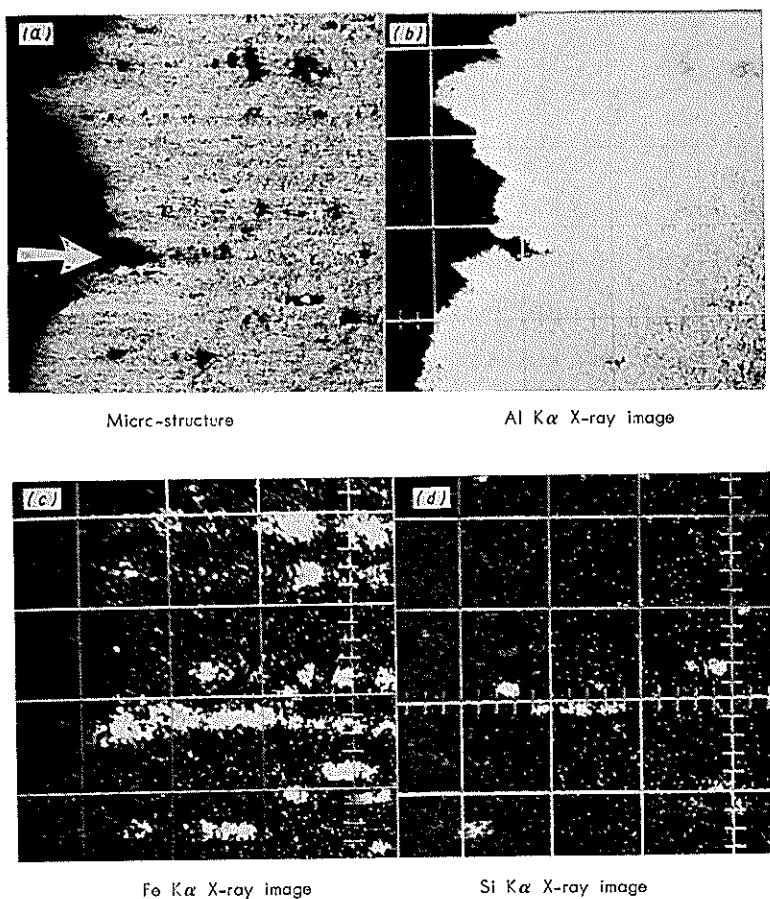


Fig. 14 Micro-structure and electron beam scanning images at the edge of fracture of a Charpy impact test specimen of an annealed Al-Mg-Mn alloy plate containing 0.26%Fe and 0.10%Si, tested at -196°C. Secondary lamellar crack (indicated by arrow) along fibre structure is closely related to the distribution of iron and silicon. ( $\times 200 \times 3/5$ ).

これらの観点より、Siも靱性を低下させる根拠は十分にある。

Kaufmanらは靱性(toughness)を切欠靱性(notch toughness)、引裂抵抗(tear resistance)および破壊靱性(fracture toughness)の三つに大別している<sup>2),9)</sup>。これらは破壊の発生に主眼のあるもの、伝播に主眼のあるものなど、その評価目標は別であり、また評価基準もかなり異なるので、これらを同一視することはできない。しかし互に関連性をもった性質——すなわち、各々の試験結果において比較的類似した傾向を示すことがよく知られており<sup>1),12)</sup>、本実験でも切欠靱性と引裂抵抗においてはこの点が確認された。したがって、冶金学的な観点では切欠靱性や引裂抵抗で各合金の破壊靱性を類推することもある程度可能であり、また相対的な比較評価を行なうことも決して無意味ではないようと思われる。

## 5. おわりに

Al-Mg-Mn合金およびこの溶接の切欠靱性および引裂抵抗におよぼすFeおよびSiの影響について調べた結果、つぎの点が明らかとなった。

- 1) FeおよびSi量が増すと圧延材および溶接材とも切欠強度比ならびに降伏比およびシャルピー衝撃値はいちじるしく低下し切欠靱性は失われている。
- 2) 同様にtear試験での亀裂の発生および伝播エネルギーはとともに低下し、引裂抵抗も失われている。
- 3) 韻性におよぼすFe、SiおよびFe+Si量の影響はほぼ同じ程度である。しかし強いて言えばSiの影響が最も強いようと思われる。
- 4) 破面の電子顕微鏡観察では、FeおよびSi量の増加とともにdimple patternは消滅し、quasi-cleavage patternのような少し脆い破面になる傾向がある。

5) 亀裂破面に認められるラメラー状の二次クラックはFeおよびSiの偏析している部分で生じており、亀裂の発生ならびに伝播はFeおよびSiの分布状態と強い関連性を有しているように思われる。

6) 本実験においては切欠靱性と引裂抵抗との間によい相関性が認められた。

## 文 献

- 1) F. G. Nelson, J. G. Kaufman and M. Holt: Weld. J., 45 (1966), 321S.
- 2) R. E. Zinkham and J. H. Dedrick: *Fracture*, Academic press, New York and London (1969), Chapter 6.
- 3) 福井利安: 日本金属学会誌, 35 (1971), 1035, 35 (1971), 1041.
- 4) T. Fukui and K. Namba: Trans. JIM, 12 (1971), 355.
- 5) J. E. Tomlinson and D. R. Jackson: British Weld. J., 5 (1958), 499.
- 6) J. Sawkill and D. James: British Weld. J., 5 (1958), 517.
- 7) R. E. Lismore: British Weld. J., 5 (1958), 523.
- 8) 田中英司、福井利安: 本誌, 9 (1968), 198.
- 9) J. G. Kaufman und M. Holt: Aluminim, 46 (1970), 103.
- 10) J.G. Kaufman, R.L. Moore and P.E. Schilling: Engineering Fracture Mechanics, 2(1971), 197.
- 11) W. F. Brown Jr. and J. E. Srawley: *Plain Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials*, ASTM, STP-No. 410 (1969).
- 12) C. N. Freed, R. J. Goode and R. W. Judy, Jr.: Engineering Fracture Mechanics, 2 (1971), 359.
- 13) A. T. D'Annessa: Weld. J., 44 (1965), 509S, 47 (1968), 462S.
- 14) T. Fukui, Y. Sugiyama and S. Terai: Trans. JWS, 1 (1970), 216.
- 15) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London (1958), 90.

## 任意断面形材の断面性能計算プログラム

中 村 授  
竹 島 義 雄

住友軽金属工業株式会社

# 任意断面形材の断面性能計算プログラム

中村 授\* 竹島 義雄\*

## Program for Calculating Geometric Properties of Arbitrary Section

by Sazuku Nakamura and Yoshio Takeshima

When an aluminum shape is used as one of structural members, it is essential to know geometric properties of the section: area, centroid, principal axes, moment of inertia, section modulus, radius of gyration, radius of core, etc. However, some aluminum shapes possess complicated sections, which often makes it difficult to calculate accurately these geometric properties.

This paper deals with the program, named GEPRO, developed in order to calculate geometric properties of arbitrary section. In GEPRO, the section placed on an arbitrary  $yz$  coordinate plane is divided into slices with straight lines parallel to  $z$  axis. And then the geometric properties of each rectangular element, the substitute for each slice, are summed up.

The section to which GEPRO is applied must conform to the following conditions:

- (1) Contours of the section consist of straight lines and/or circular arcs.
- (2) The number of contours is five or less.
- (3) The number of nodes is a hundred or less; node is the connecting point of contour straight lines and/or circular arcs.
- (4) The number of intersections of contours and any straight line parallel to  $z$  axis is ten or less.

Virtually, GEPRO is applicable to any aluminum shape. The calculated values were ascertained to be reliable.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金は軽量で耐食性のよいことに加えて、一般に押出加工が容易であるため、複雑な断面を有する押出形材が建築部材あるいは構造部材として広く使用されており、その際の設計指針としては、たとえばアルミニウム合金建築構造設計施工規準(案)<sup>1)</sup>が、昭和48年11月に解説を付して刊行されている。このように強度部材として用いられる押出形材に対しては、通常、強度設計あるいは強度解析が行なわれ、このとき、その形材の断面積、図心の位置、主軸の方向、断面二次モーメント、断面係数、回転半径、核半径等の断面性能が必要となる。しかし、これらの断面性能を正確に計算するのはそれほど容易なことではなく、とくにその断面が複雑な形状であれば、多大な時間と労力を要するのみならず、計算結果の精度も問題となってくる。

著者らは、円管、角管、山形材、溝形材等について、そ

れぞれ断面性能計算プログラム<sup>2)</sup>を作成して有効に利用してきたが、本報では、上記のような単純な断面と異なる複雑な任意断面形材の断面性能計算プログラム GEPRO を開発したので、その内容および計算例を紹介する。

### 2. 計算方法

計算プログラム GEPROにおいては、任意断面を、直線あるいは円弧で構成される1個あるいは複数個の閉線が輪郭線をなしているものとし(各直線あるいは円弧の連結点を節点と呼ぶことにする)、その断面を任意の分割数に等分して、各微小要素を長方形断面におきかえ、個々の要素に対する断面性能を求めて、それらの総和を全断面の断面性能として算出する。

すなわち、Fig. 1に示す $yz$ 座標系に断面を考えた場合、断面の $y$ 軸方向に測った幅( $y_{max} - y_{min}$ )を任意の分割数 $m$ で等分割すれば、 $m$ 個の微小要素の幅 $dy$ は(1)式で与えられる。

$$dy = \frac{y_{max} - y_{min}}{m} \quad (1)$$

\*研究部

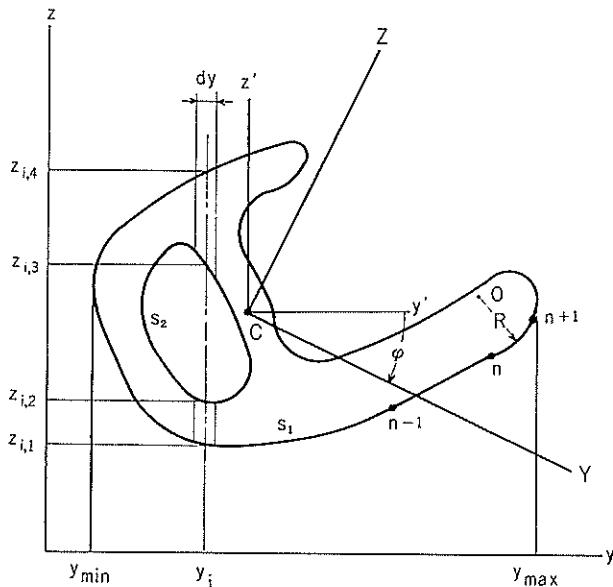


Fig. 1 Model of calculation in GEPRO.

いま、 $i$ 番目の微小要素を長方形断面で近似して考えると、その断面積  $A_i$  は一般に(2)式となる。

$$A_i = dy \sum_{j=1}^k (z_{i,2j} - z_{i,2j-1}) \quad (2)$$

ここで添字付きの  $z$  は、 $i$  番目の微小要素の中心線、すなわち Fig. 1 における直線  $y = y_i$  と、断面を表わす閉線との  $2k$  個の交点の  $z$  座標を表わし、常に  $z_{i,2j} \geq z_{i,2j-1}$  となるように並べるものとする。同様に、 $i$  番目の微小要素の  $y$  軸および  $z$  軸に関する一次モーメント  $(M_y)_i$  やび  $(M_z)_i$ 、二次モーメント  $(I_y)_i$  やび  $(I_z)_i$ 、相乗モーメント  $(I_{yz})_i$  は、それぞれ(3)～(5)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} (M_y)_i &= \frac{1}{2} dy \sum_{j=1}^k ((z_{i,2j})^2 - (z_{i,2j-1})^2) \\ (M_z)_i &= A_i \cdot y_i \end{aligned} \right\} (3)$$

$$\left. \begin{aligned} (I_y)_i &= \frac{1}{3} dy \sum_{j=1}^k ((z_{i,2j})^3 - (z_{i,2j-1})^3) \\ (I_z)_i &= \frac{1}{3} \cdot \frac{A_i}{dy} ((y_i + \frac{1}{2} dy)^3 - (y_i - \frac{1}{2} dy)^3) \end{aligned} \right\} (4)$$

$$(I_{yz})_i = (M_y)_i \cdot y_i \quad (5)$$

したがって、全断面の面積  $A$ 、 $y$  軸および  $z$  軸に関する一次モーメント  $M_y$  やび  $M_z$ 、二次モーメント  $I_y$  やび  $I_z$ 、相乗モーメント  $I_{yz}$  は、それぞれ(2)～(5)式の微小要素に対する値を総和して、(6)～(9)式で与えられる。

$$A = \sum_{i=1}^m A_i \quad (6)$$

$$M_y = \sum_{i=1}^m (M_y)_i \quad (7)$$

$$M_z = \sum_{i=1}^m (M_z)_i \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} I_y &= \sum_{i=1}^m (I_y)_i \\ I_z &= \sum_{i=1}^m (I_z)_i \end{aligned} \right\} (8)$$

$$I_{yz} = \sum_{i=1}^m (I_{yz})_i \quad (9)$$

図心  $C$  の座標  $(y_c, z_c)$  は、(6)、(7)式の値を用いて(10)式で求まる。

$$\left. \begin{aligned} y_c &= \frac{M_z}{A} \\ z_c &= \frac{M_y}{A} \end{aligned} \right\} (10)$$

$yz$  座標系に平行で、この図心  $C$  を原点とする  $y'z'$  座標系における、断面二次モーメント  $I_{y'}, I_{z'}$ 、相乗モーメント  $I_{y'z'}$  は、(6)および(8)～(10)式の値を用いて(11)、(12)式で与えられる。

$$I_{y'} = I_y - A \cdot z_c^2 \quad (11)$$

$$I_{z'} = I_z - A \cdot y_c^2 \quad (12)$$

したがって、断面の主軸に関する相乗モーメントがゼロになるという条件より、 $y'$ 、 $z'$  軸から図心を通る主軸までの回転角、すなわち主軸の傾き角  $\phi$  は、(11)、(12)式の値を用いて(13)式で与えられ、図心主軸である  $Y$ 、 $Z$  軸を求めることができる。

$$\phi = \frac{1}{2} \operatorname{Arctan} \left( \frac{2I_{y'z'}}{I_{z'} - I_{y'}} \right) \quad (13)$$

ここに、 $y$ 、 $z$  座標と  $Y$ 、 $Z$  座標との関係は、(14)式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} Y &= (y - y_c) \cos \phi + (z - z_c) \sin \phi \\ Z &= (z - z_c) \cos \phi - (y - y_c) \sin \phi \end{aligned} \right\} (14)$$

これより、図心主軸  $Y$ 、 $Z$  軸に関する断面二次モーメント  $I_Y$ 、 $I_Z$  は(15)式で求まる。

$$\left. \begin{aligned} I_Y &= I_{y'} \cos^2 \phi - 2I_{y'z'} \cos \phi \sin \phi + I_{z'} \sin^2 \phi \\ I_Z &= I_{z'} \cos^2 \phi + 2I_{y'z'} \cos \phi \sin \phi + I_{y'} \sin^2 \phi \end{aligned} \right\} (15)$$

つぎに、 $Y$  軸および  $Z$  軸から断面最外縁までの距離  $\eta_Y$  やび  $\eta_Z$  を、(14)式を用いて算出すれば、断面係数  $Z_Y$ 、 $Z_Z$  は(16)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} Z_Y &= \frac{I_Y}{\eta_Y} \\ Z_Z &= \frac{I_Z}{\eta_Z} \end{aligned} \right\} (16)$$

ここで  $\eta_Y$ 、 $\eta_Z$  は、 $Y$ 、 $Z$  軸の正負両側について算出されるので、(16)式の  $Z_Y$ 、 $Z_Z$  は、それぞれ 2 つの値が求められる。

核半径  $S_Y$ 、 $S_Z$  は、(16)式の値を用いて(17)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} S_Y &= \frac{Z_Y}{A} \\ S_Z &= \frac{Z_Z}{A} \end{aligned} \right\} (17)$$

また、回転半径  $R_Y$ 、 $R_Z$  は、(18)式で算出される。

$$\left. \begin{aligned} R_Y &= \sqrt{\frac{I_Y}{A}} \\ R_Z &= \sqrt{\frac{I_Z}{A}} \end{aligned} \right\} (18)$$

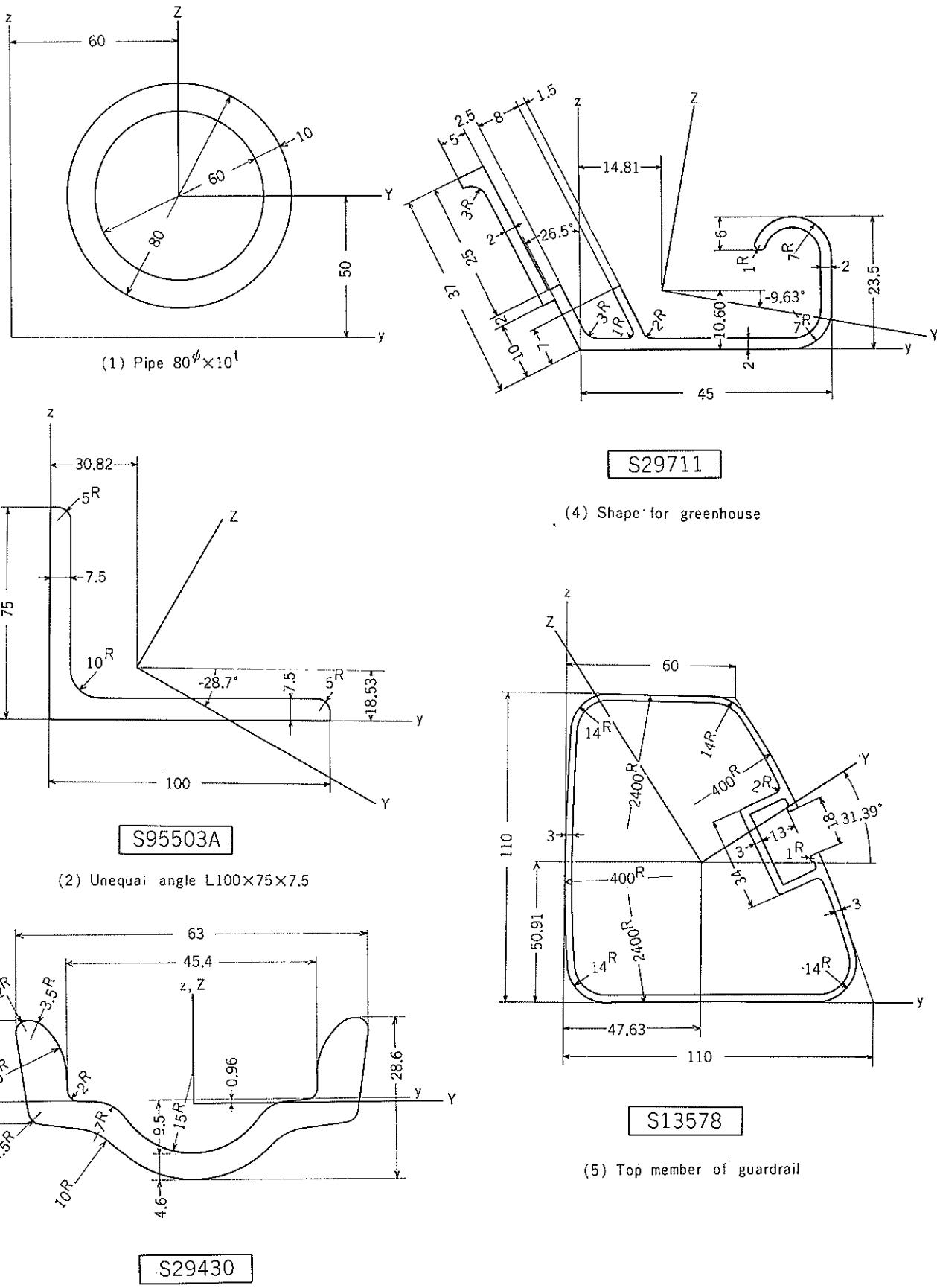


Fig. 2 Examples of sections to which GEPRO was applied.

Table 1 Output Data of GEPOR on Pipe 80<sup>4</sup>×10<sup>4</sup>

## \*\*\* GEOMETRIC PROPERTIES OF SECTION NO. 1 \*\*\*

	YMIN 20.00	YMAX 100.00	ZMIN 10.00	ZMAX 90.00	NCL 2	LP1 2	LP2 4	LP3 0	LP4 0	LP5 0	M 400
NP	Y	Z	TYP	A	B	R					
1	20.00	50.00	1	60.00	50.00	40.00					
2	100.00	50.00	2	60.00	50.00	40.00					
3	30.00	50.00	1	60.00	50.00	30.00					
4	90.00	50.00	2	60.00	50.00	30.00					
AREA			A	2199.10							
WEIGHT			W	5.94							
CENTROID			C	( 60.00 , 50.00 )		ANGLE	0.0	DEGREE	0.0	RADIAN	
MOMENT OF INERTIA	I Y			1.375E 06							
	I Z			1.375E 06							
SECTION MODULUS	ZY			3.437E 04 ( 40.00 )		RADIUS OF CORE	SY		15.63		
				-3.437E 04 (-40.00)					-15.63		
	ZZ			3.437E 04 ( 40.00 )			SZ		15.63		
				-3.437E 04 (-40.00)					-15.63		
RADIUS OF GYRATION	RY			25.00							
	RZ			25.00							

Table 2 Output Data of GEPOR on Unequal Angle L 100×75×7.5 (S95503A)

## \*\*\* GEOMETRIC PROPERTIES OF SECTION NO. 2 \*\*\*

	YMIN 0.0	YMAX 100.00	ZMIN 0.0	ZMAX 75.00	NCL 1	LP1 9	LP2 0	LP3 0	LP4 0	LP5 0	M 800
NP	Y	Z	TYP	A	B	R					
1	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0					
2	100.00	0.0	0	0.0	0.0	0.0					
3	100.00	2.50	2	95.00	2.50	5.00					
4	95.00	7.50	0	0.0	0.0	0.0					
5	17.50	7.50	1	17.50	17.50	10.00					
6	7.50	17.50	0	0.0	0.0	0.0					
7	7.50	70.00	2	2.50	70.00	5.00					
8	2.50	75.00	0	0.0	0.0	0.0					
9	0.0	75.00	0	0.0	0.0	0.0					
AREA			A	1266.97							
WEIGHT			W	3.42							
CENTROID			C	( 30.82 , 18.53 )		ANGLE	-28.70	DEGREE	-0.501	RADIAN	
MOMENT OF INERTIA	I Y			3.271E 05							
	I Z			1.534E 06							
SECTION MODULUS	ZY			8.949E 03 ( 36.55 )		RADIUS OF CORE	SY		7.06		
				-1.053E 04 (-31.05)					-8.31		
	ZZ			2.205E 04 ( 69.58 )			SZ		17.40		
				-2.833E 04 (-54.15)					-22.36		
RADIUS OF GYRATION	RY			16.07							
	RZ			34.80							

### 3. 計算プログラムの概略

本計算プログラム GEPRO は FORTRAN IV (E) 言語で組まれており、入力にはパンチカードを、出力にはラインプリンタを用いている。

#### 3.1 入力データ

GEPRO の入力データとしては、yz 座標系で表示されるつぎのような値が必要である。

i) 断面の輪郭を表わす閉線の座標の最小値、最大値

YMIN, YMAX, ZMIN, ZMAX

ii) 閉線の数 NCL

iii) 各閉線の最終節点番号 LP1~LP5

iv) 分割数 M

v) 閉線を表示するために必要な各節点の座標 Y, Z

vi) 各節点間の線の性質 TYP

直線の場合 0

下に凸な円弧の場合 1

上に凸な円弧の場合 2

節点間に円弧の場合には、その中心の座標(A, B) と半径 R を付け加える必要がある。

これらのうち i)~iv) のデータは、データカードの最初にコントロールカードとしてセットし、2枚目のカードか

Table 3 Output Data of GEPRO on Motorcycle Rim (S29430)

\*\*\* GEOMETRIC PROPERTIES OF SECTION NO. 3 \*\*\*

	YMIN	YMAX	ZMIN	ZMAX	NCL	LP1	LP2	LP3	LP4	LP5	M	
	-31.50	31.50	-14.10	14.50	1	24	0	0	0	0	500	
NP	Y	Z	TYP	A	B	R						
1	14.50	-7.75	2	21.60	-14.70	10.00						
2	20.00	-5.00	0	0.0	0.0	0.0						
3	27.00	-4.10	1	27.00	-1.60	2.50						
4	29.50	-1.60	0	0.0	0.0	0.0						
5	31.50	12.50	2	29.50	12.50	2.00						
6	29.50	14.50	2	29.40	11.00	3.50						
7	27.00	13.50	2	35.20	4.10	12.50						
8	22.70	4.10	0	0.0	0.0	0.0						
9	22.80	1.90	1	20.80	1.90	2.00						
10	20.80	-0.10	0	0.0	0.0	0.0						
11	18.10	-0.20	2	18.10	-7.20	7.00						
12	12.50	-3.00	1	0.0	5.50	15.00						
13	-12.50	-3.00	2	-18.10	-7.20	7.00						
14	-18.10	-0.20	0	0.0	0.0	0.0						
15	-20.80	-0.10	1	-20.80	1.90	2.00						
16	-22.80	1.90	0	0.0	0.0	0.0						
17	-22.70	4.10	2	-35.20	4.10	12.50						
18	-27.00	13.50	2	-29.40	11.00	3.50						
19	-29.50	14.50	2	-29.50	12.50	2.00						
20	-31.50	12.50	0	0.0	0.0	0.0						
21	-29.50	-1.60	1	-27.00	-1.60	2.50						
22	-27.00	-4.10	0	0.0	0.0	0.0						
23	-20.00	-5.00	2	-21.60	-14.70	10.00						
24	-14.50	-7.75	1	0.0	5.50	19.60						
AREA		A		495.27								
WEIGHT		W		1.34								
CENTROID		C	(	0.0	,	-0.96	)	ANGLE	0.0	DEGREE	0.0	RADIAN
MOMENT OF INERTIA	IY			2.688E 04								
	IZ			2.256E 05								
SECTION MODULUS	ZY			1.739E 03	(	15.46	)	RADIUS OF CORE	SY		3.51	
				-2.046E 03	(	-13.14	)				-4.13	
	ZZ			7.162E 03	(	31.50	)		SZ		14.46	
				-7.162E 03	(	-31.50	)				-14.46	
RADIUS OF GYRATION	RY			7.37								
	RZ			21.34								

ら節点番号順に、v), vi) のデータ、すなわち、各節点の座標と、その節点からつぎの節点までの線の性質とを表わす節点カードを並べる。

たとえば Fig.1 の場合、節点 ( $n - 1$ ) の節点カードには、つぎの節点  $n$ までの間が直線であるから、節点座標  $Y, Z$ のみをパンチングすればよいが、節点  $n$ の節点カードには、つぎの節点 ( $n + 1$ ) までの間が下に凸な円弧であるから、節点座標  $Y, Z$  のほかに、線の性質 TYP (この場合 1), 中心 O の座標 A, B および半径 R をパンチン

グしてやらねばならない。

GEPRO の入力データの制限はつぎの通りである。

- i) 閉線の数 5 以下
  - ii) 節点の数 100 以下
  - iii)  $z$  軸に平行な直線 (Fig.1 における  $y = y_i$ ) と閉線との交点数 10 以下
  - iv) 分割数 1000 以下
- 実際には、ほとんどすべての形材について計算可能であるといえる。

Table 4 Output Data of GEPRO on Shape for Greenhouse (S29711)

\*\*\* GEOMETRIC PROPERTIES OF SECTION NO. 4 \*\*\*

	YMIN -21.20	YMAX 45.00	ZMIN 0.0	ZMAX 32.89	NCL 1	LP1 27	LP2 0	LP3 0	LP4 0	LP5 0	M 662
NP	Y	Z	TYP	A	B	R					
1	38.00	0.0	1	38.00	7.00	7.00					
2	45.00	7.00	0	0.0	0.0	0.0					
3	45.00	16.50	2	38.00	16.50	7.00					
4	31.40	18.83	2	32.34	18.50	1.00					
5	31.34	18.50	1	32.34	18.50	1.00					
6	33.29	18.17	2	38.00	16.50	5.00					
7	43.00	16.50	0	0.0	0.0	0.0					
8	43.00	7.00	1	38.00	7.00	5.00					
9	38.00	2.00	0	0.0	0.0	0.0					
10	13.03	2.00	1	13.03	4.00	2.00					
11	11.30	3.21	0	0.0	0.0	0.0					
12	7.11	11.40	0	0.0	0.0	0.0					
13	5.77	10.73	0	0.0	0.0	0.0					
14	9.44	3.45	2	8.55	3.00	1.00					
15	9.55	3.00	1	8.55	3.00	1.00					
16	8.55	2.00	0	0.0	0.0	0.0					
17	3.09	2.00	1	3.09	5.00	3.00					
18	0.41	3.77	0	0.0	0.0	0.0					
19	-3.52	11.63	0	0.0	0.0	0.0					
20	-5.76	10.51	0	0.0	0.0	0.0					
21	-16.73	32.89	0	0.0	0.0	0.0					
22	-21.20	30.66	0	0.0	0.0	0.0					
23	-20.31	28.87	2	-18.97	26.19	3.00					
24	-16.29	27.53	0	0.0	0.0	0.0					
25	-6.70	7.83	0	0.0	0.0	0.0					
26	-4.96	8.95	0	0.0	0.0	0.0					
27	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0					
	AREA	A		252.13							
	WEIGHT	W		0.68							
	CENTROID	C	(	14.81 , 10.60 )		ANGLE	-9.63 DEGREE	-0.168 RADIAN			
	MOMENT OF INERTIA	IY		2.098E-04							
		IZ		1.188E-05							
	SECTION MODULUS	ZY		1.257E-03 ( 16.70 )		RADIUS OF CORE	SY	4.98			
				-1.623E-03 (-12.93)				-6.44			
		ZZ		3.899E-03 ( 30.46 )			SZ	15.46			
				-3.056E-03 (-38.86)				-12.12			
	RADIUS OF GYRATION	RY		9.12							
		RZ		21.70							

Table 5 Output Data of GEPRO on Top Member of Guardrail (S13578)

\*\*\* GEOMETRIC PROPERTIES OF SECTION NO. 5 \*\*\*

	YMIN 0.0	YMAX 105.00	ZMIN 0.0	ZMAX 110.00	NCL 2	LP1 25	LP2 45	LP3 0	LP4 0	LP5 0	M 840
NP	Y	Z	TYP	A	B	R					
1	1.05	14.00	1	15.05	14.00	14.00					
2	15.05	0.0	1	15.00	2400.00	2400.00					
3	91.00	1.20	1	91.00	15.20	14.00					
4	105.00	15.20	2	91.00	15.20	14.00					
5	104.00	20.40	2	-274.10	-110.16	400.00					
6	90.22	55.00	0	0.0	0.0	0.0					
7	87.60	53.60	2	88.00	52.60	1.00					
8	87.00	52.60	1	88.00	52.60	1.00					
9	88.40	51.60	0	0.0	0.0	0.0					
10	89.00	50.20	2	88.10	49.90	1.00					
11	89.10	49.90	1	88.10	49.90	1.00					
12	88.50	47.80	0	0.0	0.0	0.0					
13	78.00	43.50	0	0.0	0.0	0.0					
14	65.80	69.00	0	0.0	0.0	0.0					
15	76.20	74.10	2	76.90	73.30	1.00					
16	77.80	73.70	0	0.0	0.0	0.0					
17	78.70	71.90	2	79.10	71.00	1.00					
18	78.10	71.00	1	79.10	71.00	1.00					
19	79.50	70.10	0	0.0	0.0	0.0					
20	82.28	71.50	2	-274.10	-110.16	400.00					
21	65.00	102.01	2	52.50	95.71	14.00					
22	52.50	109.71	2	15.00	-2290.00	2400.00					
23	15.00	110.00	2	15.05	96.00	14.00					
24	1.05	96.00	2	800.00	55.00	800.00					
25	0.0	55.00	1	800.00	55.00	800.00					
26	4.05	14.00	1	15.05	14.00	11.00					
27	15.05	3.00	1	15.00	2400.00	2397.00					
28	91.00	4.20	1	91.00	15.20	11.00					
29	102.00	15.20	2	91.00	15.20	11.00					
30	101.32	19.00	2	-274.10	-110.16	397.00					
31	91.60	44.50	2	89.70	43.60	2.00					
32	88.80	45.40	0	0.0	0.0	0.0					
33	77.40	39.90	1	77.00	40.80	1.00					
34	76.10	40.20	0	0.0	0.0	0.0					
35	62.00	89.50	1	62.90	70.00	1.00					
36	61.90	70.00	2	62.90	70.00	1.00					
37	62.50	70.80	0	0.0	0.0	0.0					
38	74.20	76.70	1	73.50	78.30	2.00					
39	75.50	78.30	2	73.50	78.30	2.00					
40	75.20	79.20	2	-274.10	-110.16	397.00					
41	62.40	100.91	2	52.50	95.71	11.00					
42	52.50	106.71	2	15.00	-2290.00	2397.00					
43	15.05	107.00	2	15.05	96.00	11.00					
44	4.05	96.00	2	800.00	55.00	797.00					
45	3.00	55.00	1	800.00	55.00	797.00					
AREA		A		1195.76							
WEIGHT		W		3.23							
CENTROID		C	(	47.63 , 50.91 )		ANGLE	31.39 DEGREE	0.548 RADIAN			
MOMENT OF INERTIA	IY		2.017E 06								
	IZ		1.326E 06								
SECTION MODULUS	ZY		2.903E 04 ( 69.46 )		RADIUS OF CORE	SY	24.28				
			-3.007E 04 ( -67.07 )								
	ZZ		3.195E 04 ( 41.50 )			SZ	26.72				
			-2.172E 04 ( -61.03 )								
RADIUS OF GYRATION	RY		41.07								
	RZ		33.30								

### 3.2 出力データ

GEPRO の出力はラインプリンタで打ち出されるが、まず入力データを打ち出したのち、以下の計算結果がプリントアウトされる。

- i) 断面積  $A$
- ii) 単重  $W$
- iii) 図心  $C$  の座標  $y_c, z_c$
- iv) 図心主軸  $Y, Z$  軸の傾き角  $\phi$
- v) 断面二次モーメント  $I_y, I_z$
- vi)  $Y, Z$  軸から断面最外縁までの距離  $\eta_y, \eta_z$
- vii) 断面係数  $Z_y, Z_z$
- viii) 核半径  $S_y, S_z$
- ix) 回転半径  $R_y, R_z$

ここで ii) の単重  $W$  は、入力データの単位が mm の場合に kg/m で表わされ、比重を 2.7 として計算されている。

### 4. 計算例

GEPRO で計算した形材の例として、円管  $80\phi \times 10t$ 、不等辺山形材  $L 100 \times 75 \times 7.5$  (住友国番 S95503A)、オートバイ・リム (S29430)、温室用形材 (S29711) および高欄のトップ・レール (S13578) の断面形状を Fig. 2 に、それぞれの出力データを Table 1~5 に示す。Fig. 2 には  $y, z$  軸とともに、計算結果の一部である  $Y, Z$  軸も記入されている。

円管や不等辺山形材のように単純な断面を有する形材は、どちらかというと本プログラム GEPRO で計算されるべき性格のものではなく、計算結果の精度を確認する意味で、

あくまでも例として取りあげたものである。Table 1, 2 のほかに、ここには示さないが、角管、等辺山形材、溝形材、C 形材、T 形材等の計算結果も含めて、これら単純な断面を有する形材についての誤差は、いずれも 0.1% 以内である。計算結果の精度は、断面の大きさ、分割数、入力データの精度等に影響されるものと考えられ、Fig. 2 (3)~(5) のような断面については、とくに入力データの精度に注意をはらわねばならない。

### 5. 結言

著者らが開発した任意断面形材の断面性能計算プログラム GEPRO の内容と、これによる計算例を紹介した。GEPRO を用いることにより、入力データの作成に要する時間を考慮しても、手計算に比べればはるかに少ない労力で、断面性能を求めることができる。またそれにも増して、正確さという点で、非常に優れていると考えられる。今後、設計および強度解析に大いに役立てていきたいが、もし、入力データを作成する段階で、簡単なプログラム演算ができる小型電子計算機の類を使用できるならば、時間的にも精度的にも、さらに有効であろう。

おわりに、本プログラムを作成するにあたり、ご便宜とご教示をたまわった当社システム部に深く謝意を表す。

### 文 献

- 1) 日本建築学会：アルミニウム合金建築構造設計施工規準案・同解説、(1973)
- 2) 中村 授、竹島義雄：未公表

## Al-Mg 合金の延性破面の観察

廣 津 栄 一  
土 田

住友軽金属工業株式会社

# Al-Mg 合金の延性破面の観察

廣 津 栄 一\* 土 田 信\*

## Observation of Ductile Fracture Surfaces of Al-Mg Alloys

by Eiichi Hirosawa and Shin Tsuchida

Fracture surfaces of hot rolled plates of Al-Mg binary alloys, commercially pure aluminum, AA5052 and AA5083 have been observed by the scanning electron microscope. Dimple sizes obtained from size distributions in the micro-fractographs have been discussed on the effects of tensile speed, temperature and alloying elements.

Mean dimple size depends on the quantity of alloying elements and testing temperature, but not on the tensile speed in the range of 1~500 mm/min.

Dimple sizes have become smaller with increasing tensile strength and decreasing reduction of area. And the relations between total elongations and dimple sizes have shown proportionalities different with testing temperatures.

### 1. 緒 言

アルミニウムおよびその合金の破壊については、これまでにも多方面から研究が行われており、特にその破面については、フラクトグラフィ（破面形態学）として、破壊の微視的機構と巨視的特性との関連が調べられている。

疲労破壊については、その破面に見られる明瞭なストリーエーションと破壊条件との関係が定量的に検討され、破面観察の技術的進歩に助けられて、今日では、疲労破壊した材料の破面解析は、その破壊原因追求のために欠くことのできないものとなっている。

いっぽう、延性破面については、破面形成機構が複雑なこと、ミクロ破面形態の不均一さのために、定量的検討が著しく困難である。

延性破面には、通常、dimple と呼ばれる微小くぼみが多数観察される。これは破壊に至るまでの塑性変形によって、材料内部の析出物、介在物などのまわりに微少空洞（Void）が形成され、それらが、成長あるいは合体することによって出来るものと考えられている<sup>1), 5)</sup>。

この dimple の形状は、破壊の際の局部的な塑性変形によって変化するものと考えられ、Beachem<sup>2)</sup>は次の三種類の塑性変形によってそれぞれ特徴ある dimple が形成されることを報告している。

(1) Normal plastic fracture : 等軸 dimple。

最大主応力が破面に垂直で亀裂伝播速度が小さい場合。

(2) Shear plastic fracture : 放物線状 dimple。

最大せん断応力面におけるせん断ひずみと負荷応力方向の塑性ひずみが同時に発生する場合。

(3) Tear plastic fracture : 放物線状 dimple。

鋭い亀裂の先端で起る。dimple は亀裂伝播方向と反対向きに伸びる。

Dimple の形状は等軸および放物線状の二種に大別され、特に(3)の場合にはその形状から亀裂伝播の方向を知ることができる。いっぽう dimple の寸法は、破壊部分の局部的塑性変形によって変化するので、定性的には材料の延性と対応があることが知られている<sup>3), 4)</sup>。しかしながらその定量的関係については、局部的塑性変形量や dimple 寸法の決定に問題があって、一般的関係は得られていない。

ここでは、Al-Mg 二元合金と Mg を主合金成分とする実用材料AA5052, 5083合金の延性破面が、Mg 量、破壊温度、引張変形速度によって変化する様子を観察し、さらに、延性破面を定量化する試みとして、破面上に見られる dimple の大きさの分布からその平均寸法を求め、引張強さ、伸び、断面減少率との対応を調べてみた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試験片

破面観察に用いた試験材は、Al-Mg 二元合金と、Mg を主合金成分とする工業用アルミニウム合金 5052 および 5083 である。またこれらと比較するために工業用純アルミニウム 1050 をあわせて試験した。

これらの試験材の化学成分を Table 1 に示す。試験材は鋳造後 480~520°C で数時間 均質化処理した後、480~520°C 熱間で板厚 3 mm または 5 mm に圧延し、空冷した後に Fig. 1 に示すような引張試験片に成形した。

引張試験における伸びは、平行部標点間距離 50mm における破断後の値を測定した。

#### 2.2 試験条件

破断温度による破面の変化を調べるために、試験温度は、

\*研究部

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Materials	Chemical compositions (wt. %)								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
99.98Al	<0.01	<0.01	<0.01	—	0	—	—	—	99.98
Al-0.5Mg	—	—	—	—	0.51	—	—	—	R
Al-1 Mg	—	—	—	—	1.01	—	—	—	R
Al-1.5Mg	—	—	—	—	1.51	—	—	—	R
Al-2 Mg	—	—	—	—	2.06	—	—	—	R
Al-2.5Mg	—	—	—	—	2.59	—	—	—	R
Al-3 Mg	—	—	—	—	3.03	—	—	—	R
Al-5 Mg	—	—	—	—	5.00	—	—	—	R
1050	0.02	0.3	0.1	Trace	Trace	0.01	Trace	0.01	99.5
5052	0.01	0.2	0.1	Trace	2.6	Trace	0.2	0.01	R
5083	0.01	0.2	0.1	0.7	4.5	Trace	0.1	0.01	R

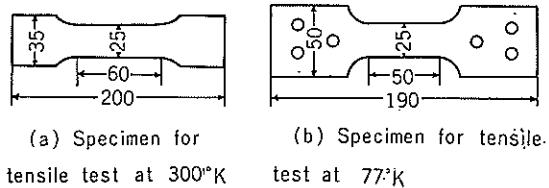


Fig. 1 Shapes of specimens.

室温(300°K)および液体窒素温度(77°K)とした。77°Kにおける引張試験は試験片を液体窒素中に浸漬した状態で行った。

また、変形速度はクロスヘッドの移動速度で調整し、300°Kでは1, 50および500mm/min, 77°Kでは1および50mm/minとした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 Al-Mg二元合金の機械的性質

99.98% AlおよびMg 0.5~5%を加えた二元合金熱延材の引張強さと破断までの伸びはFig. 2に見られる様に変化する。引張強さはMg量の増加とともに上昇するが、伸びの変化はMg 0.5~1%で最小を示している。また77°Kにおいては、300°Kと比較すると引張強さ、伸びともに大きくなっている。

また破断部の断面減少率はFig. 2に見られる様にMg量の増加とともに著しく小さくなり、5%Mgでは、温度によってほとんど差がなくなっている。

#### 3.2 Al-Mg二元合金の破面

Al-Mg二元合金の破断面の変化をFig. 3とFig. 4a, Fig. 4bに示す。Fig. 3は、破断部のマクロ破面であり、これらから破断部の断面減少がMg量とともに変化していることが読みとれる。Fig. 4a, 4bはこれらの破面を走査型電子顕微鏡を用いて拡大観察したもので、それぞれ各破面の平均的な部分を示してある。破面には大部分dimpleが見られるが、一部には、stretchingと呼ばれるさざ波状のうねりが見られている。これは大きな塑性変形に

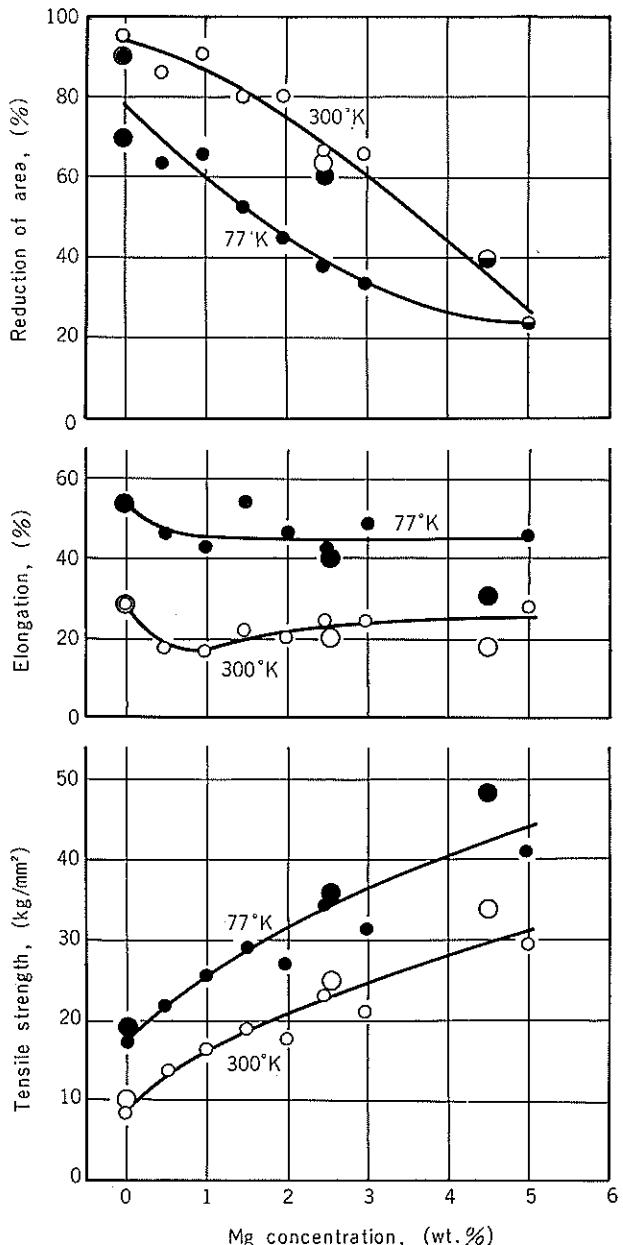


Fig. 2 Mechanical properties of Al and Al-Mg alloys.  
Small circle: Al-Mg binary alloys.  
Large circle: commercial alloys.

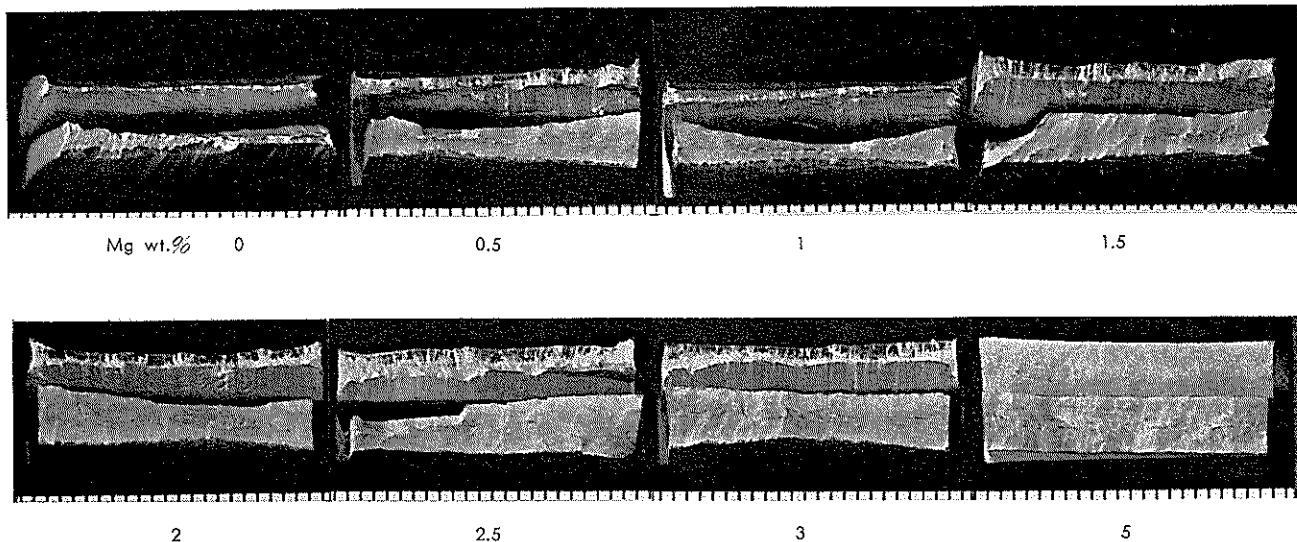


Fig. 3 Fracture surfaces of Al-Mg binary alloy plates. In each pair, the above is obtained at 300°K and the below is at 77°K.

よってすべり面などで破壊したことを見示すもので、Mg量の少ない場合に多く見られる。

Dimpleの大きさは、同一破面内でかなりのバラツキを有しているが、概略の傾向としては、Mgが多くなると細くなるようである。また300°Kと77°Kとを比較すると温度が低い方が細くなっている。

### 3.3 実用合金の機械的性質

工業的に用いられるAl-Mg系の合金5052と5083および純アルミニウム1050について、温度および引張速度を変えた場合の引張強さ、伸びはTable 2に示す通りである。温度および材質によるこれらの値の変化は大きいが、引張速度による変化は、試験値のバラツキ範囲内であって、ほとんど影響を受けないことが分る。Fig. 2に示したAl-Mg二元合金の試験値と比較するため、引張速度50mm/minの場合の値を同図中の、Mg相当量位置に示した。これらの実用合金は、同じMg量の二元合金と比べると、引張強さが大きく伸びが小さい傾向を示している。これは、これらの合金の強度がMg以外の微量成分の影響を含んでいるほか、わずかな加工条件の差によるものと考えられる。

### 3.4 実用合金の破面

Table 2に示した各条件における引張試験片の破断部外観をFig. 5に示した。断面減少率はAl-Mg二元合金の場合と同じ様な傾向を示している。純アルミニウム1050の破断部は大きくびれを生じており、とくに300°Kでは破断部板厚は変形前の約1/6にまで減少し、その断面減少率は約90%である。77°Kにおいては、300°Kの場合よりやや小さくなるが、それでも板厚は約1/3に減少する。板厚の変化が大きいのに比べると試験片巾の減少は300°K、77°Kともにきわめて小さい。

5052合金の場合は、300°Kでくびれが不均一であることと、破面が階段状になっているのが特徴的である。77°K

においてもわずかなくびれを生じているが、その変形は均一であり、破断面は300°Kの場合に比べるとかなり平坦である。断面減少率は300°K、77°Kともに約60%であるが、板厚の減少が300°Kにおける場合の方が大きい。また試験片巾の減少が1.5~4mmあって1050および5083合金の試験片巾減少が小さいことと異っている。

5083合金の場合には、くびれは1050、5052合金に比べるとかなり小さくその断面減少率は40%程度である。くびれは板厚の変化として起っており、試験片巾の減少はほとんどない。

これらの合金の断面減少率は引張速度によってじっかん変化しているが、Fig. 2にはその平均値を示した。

Table 2 Mechanical properties and average dimple sizes of 1050, 5052 and 5083 alloys under the conditions of variable temperature and tensile speed.

$\sigma_B$ =tensile strength (kg/mm<sup>2</sup>),  $\delta$ =elongation (%)

D=average dimple size ( $\mu$ )

Material		1050		5052		5083	
Temperature		300°K	77°K	300°K	77°K	300°K	77°K
Tensile speed 1 mm/min	$\sigma_B$	10.6	18.3	25.4	34.9	35.4	46.0
	$\delta$	22	50	19	42	15	29
	D	5.9	4.5	3.6	2.7	2.2	2.2
50mm/min	$\sigma_B$	13.0	20.0	25.8	37.0	34.7	48.6
	$\delta$	21	53	18	40	16	31
	D	4.5	4.2	3.4	3.2	2.3	2.2
500mm/min	$\sigma_B$	10.7		23.2		33.1	
	$\delta$	30		18		18	
	D	4.8		4.2		2.1	

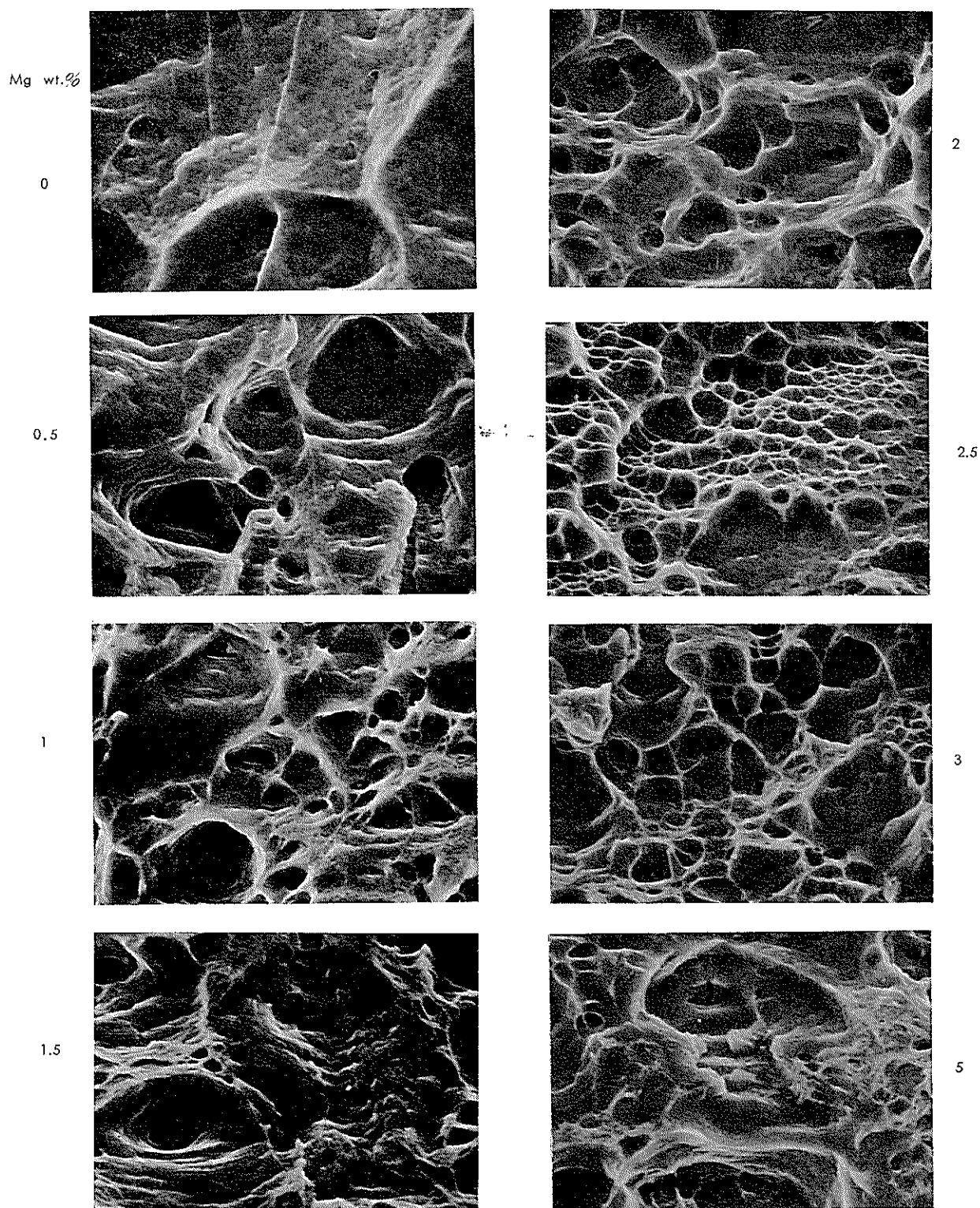


Fig. 4a Micro-fractographs of Al-Mg binary alloy plates obtained at 300°K ( $\times 1000$ ).

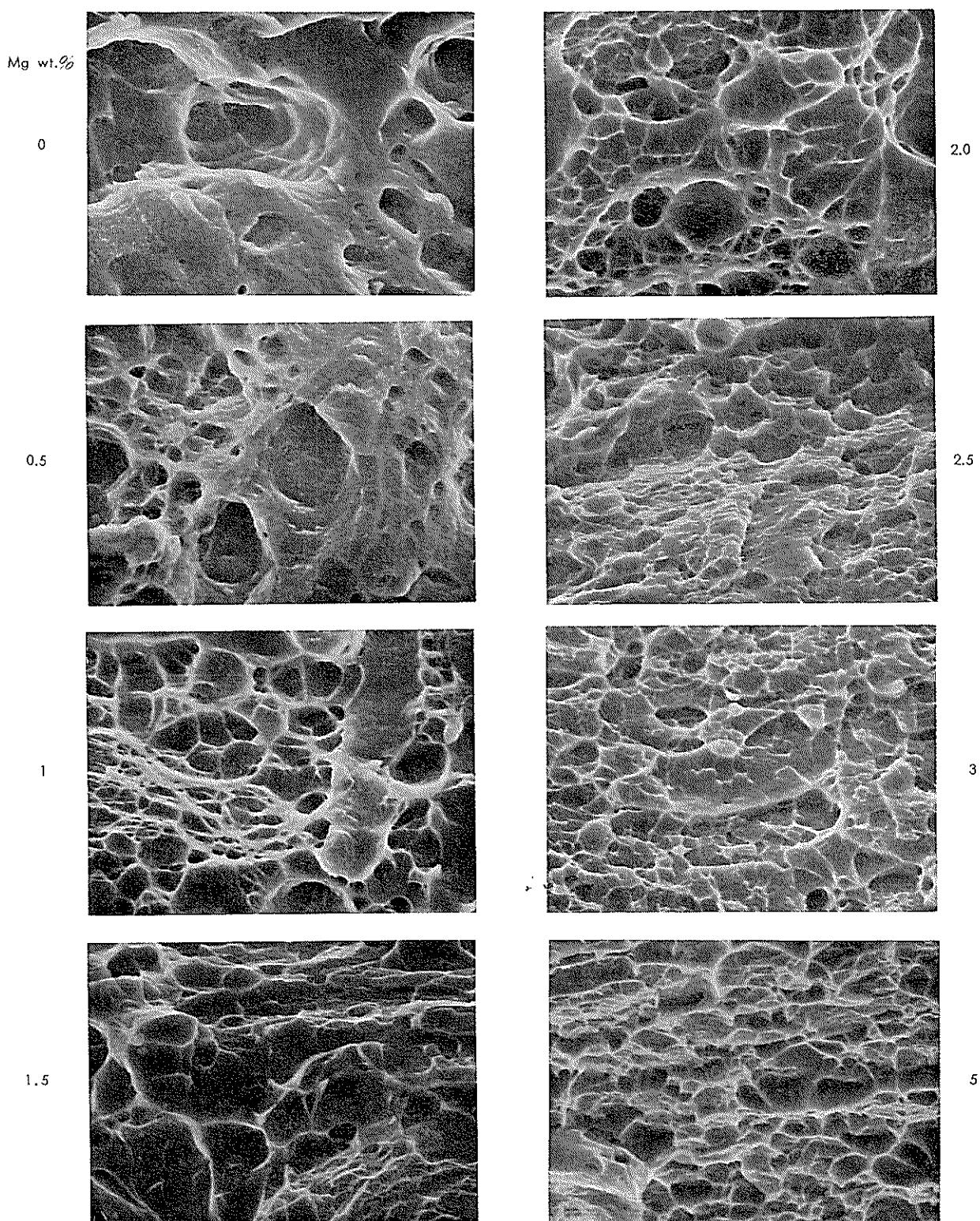


Fig. 4b Micro-fractographs of Al-Mg binary alloy plates obtained at 77°K ( $\times 1000$ ).

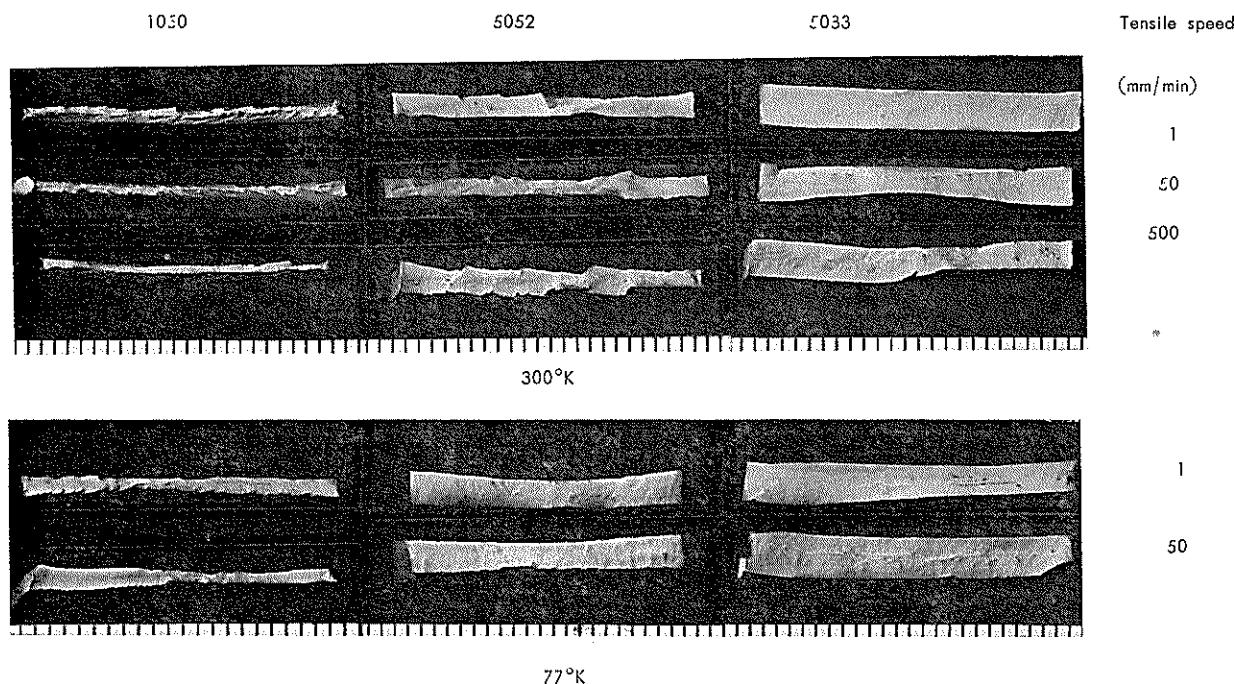


Fig. 5 Fracture surfaces of 1050, 5052 and 5083 alloy plates obtained at 300°K and 77°K. Tensile speed has been changed in 1~500 mm/min.

Fig. 6a および Fig. 6b は、これら実用合金のミクロ破面である。材質によるミクロ破面の形態変化は顕著であるが、温度による変化はわずかであり、引張速度による変化はほとんど認められない。Dimple の大きさは、同じ Mg 量の Al-Mg 二元合金と比べるとやや小さく、また、同一破面内での dimple の大きさは、二元合金の場合よりもその変化が少なく、dimple 大きさを決定することが比較的容易である。

#### 4. 検討

##### 4.1 Dimple の大きさ

延性破面に見られる dimple の大きさを決定することは、延性破面を定量的に取扱う上で必須なことではあるが、いくつかの問題を含んでいる。その最も大きな問題は dimple 形成時の局部的塑性変形による形状変化である。dimple の素となる void は塑性変形中にその大きさを変化している。その変形量は材質、変形条件等によって異なり、同一試料内でも微視的には相当の変化があるものと考えられる。また、一つの dimple は一つの void から形成されるものとは限らず、複数個の void が合成された結果大きな dimple となる場合もある。

Void は変形によって出来る原子空孔が粒界または析出物、介在物の近傍に集まることによって発生、成長するもので、たとえばタフピッチ銅の場合には、くびれ発生前から void は発生し、その後 void 数の増加、体積の増大（成長）が起り、破断直前にこれらの void が一部では合成し合いながら破壊に至ることが報告されている<sup>5)</sup>。

このように dimple の大きさはその素となる void の大

きさとその合成に深い関係を持っているにもかかわらず、その定量的相関には未解決な点が多く、ミクロ破面に見られる dimple の大きさを検討する場合に問題を残している。

ここでは、dimple の大きさが、材質および破壊条件によって変化する様子を調べるために、void および dimple の微視的な形成機構は、材料の巨視的な機械的性質に含まれるものとして、破面に見られる dimple の見掛け上の大きさと、引張強さ、伸び、断面減少率との関係について検討することとした。

見掛け上の dimple の大きさを決定するにあたり、等軸および放物線状の dimple は形状によって区別せず、破面写真上に見られる dimple の開口部面積によって dimple の大きさを分類することにした。同一破面内において、この開口部面積を平均し、その平均開口部面積に相当する円の直径値 ( $\mu$ ) をその破面を代表する dimple の平均的大きさとした。

Fig. 7a および Fig. 7b は三種の実用合金の破面について、その dimple の大きさの分布を測定した結果である。この図から、材質および温度によって dimple の大きさの分布が明らかに変化していることが分る。すなわち、Mg 量が多い場合、または低温になると小さい dimple の数が増えている。また、引張速度によってその分布がわずかに変化するのが純アルミニウムの場合に認められる。この図から求めた dimple の平均寸法は、Table 2 に示す通りである。

##### 4.2 Dimple の大きさと機械的性質との関係

Al-Mg 二元合金と三種の実用材料について得られた dimple の大きさと機械的性質との関係は、Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 に示す通りである。

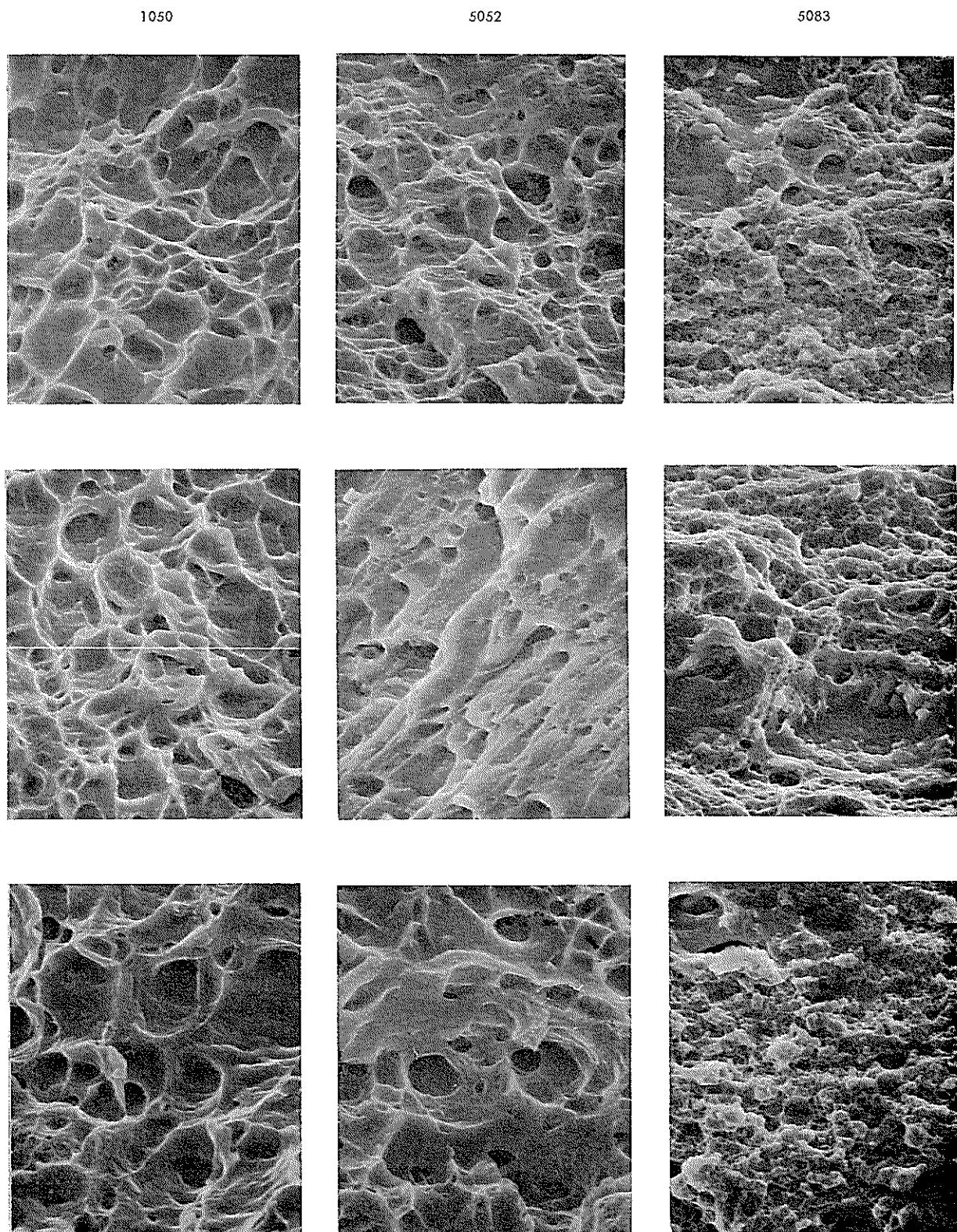


Fig. 6a Micro-fractographs of 1050, 5052 and 5083 alloy plates obtained at 300°K. Tensile speeds are 1mm/min (above), 50mm/min (middle) and 500mm/min (below). ( $\times 1000$ )

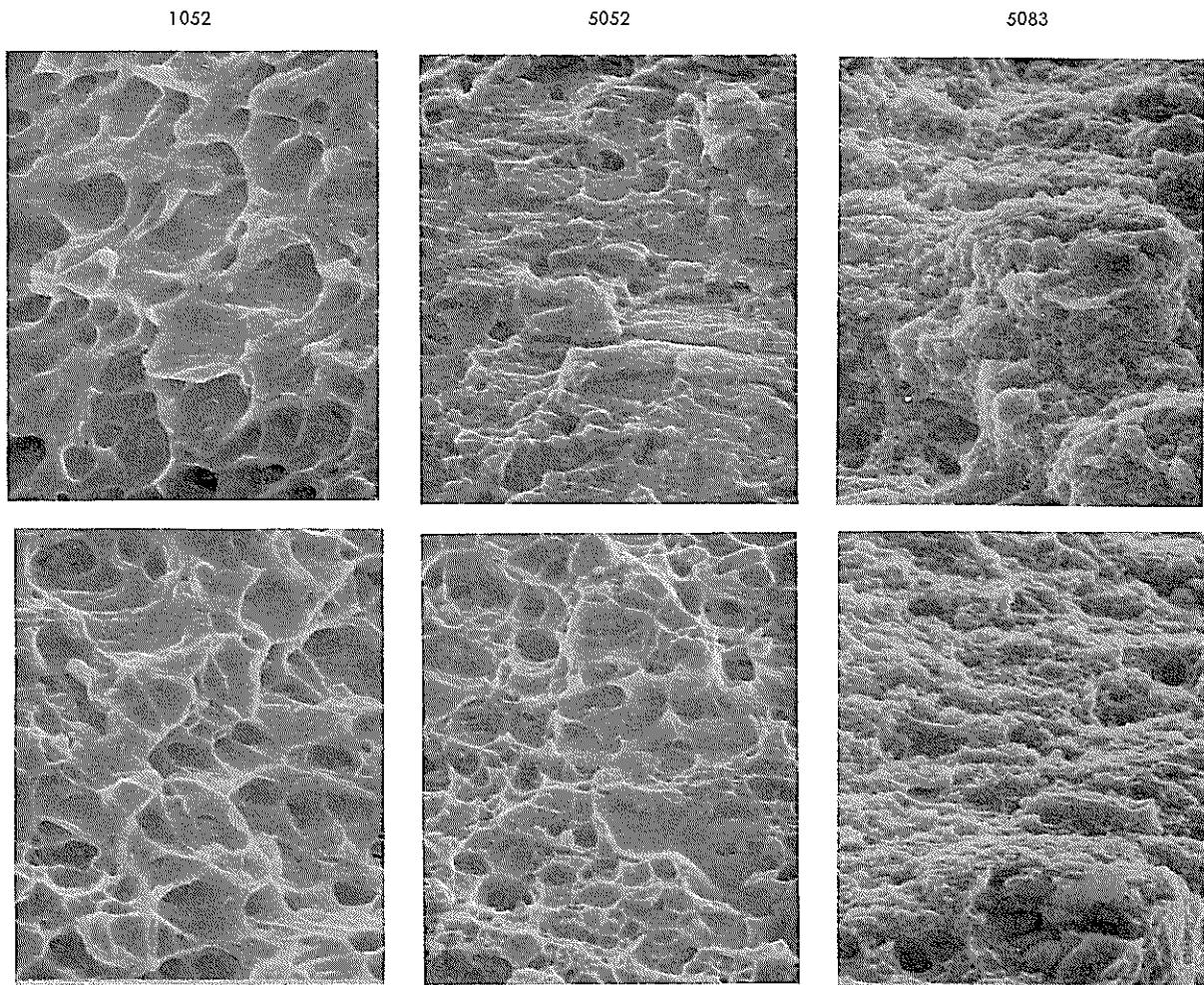


Fig. 6b Micro-fractographs of 1050, 5052 and 5083 alloy plates obtained at 77°K. Tensile speeds are 1mm/min (above) and 50mm/min (below). ( $\times 1000$ )

Fig. 8 は引張強さと dimple 寸法の関係である。 Dimple の大きさは破壊温度によらず引張強さが上昇すると小さくなる傾向を示している。実用材料の場合は Al-Mg 二元合金に比べるとやや dimple 寸法は小さい。これは、実用材料が、Mg 以外の合金成分をわずかずつ含んでいるためと、加工条件の差によるためではないかと考えられる。

いっぽう、伸びと dimple 寸法との対応は Fig. 9 に見られる様に破壊温度によって差が現れている。温度が一定であれば、dimple の大きさは伸びとともに大きくなる傾向を示しており、温度が低いとその増加する割合が小さい。ここに示した伸びは、試験片の均一伸びと不均一伸びを合わせた値であり、その変化は均一伸びに左右される部分が大きいためにこのような対応が現れるものと考えられる。試験片の不均一変形度を表わす断面減少率と dimple 寸法の対応は Fig. 10 の通りである。測定値のバラツキが大きいが、断面減少率の大きい場合には、dimple が大きくなるようである。これは、破断部の局部的変形量が void の成長と、合成を支配しているために現れる現象と考えられる。

#### 4.3 引張変形速度の影響

引張変形速度が变ってもミクロ破面の形態がほとんど変化しないのはなぜであろうか。

Dimple は塑性変形によって発生する原子空孔の集合体である void を核として形成されるものと考えられている。

いま、塑性変形によって発生する原子空孔の濃度  $C_v$  は、Mott<sup>6)</sup>、Seitz<sup>7)</sup> らの求めた関係式

$$C_v = 10^{-a\varepsilon^n} \quad (\varepsilon < 0.1 \text{ のとき } a=4, n=1) \\ (\varepsilon > 0.1 \text{ のとき } a=2, n=2)$$

に従うとすると、仮りに  $\varepsilon = 0.5$  とした時  $C_v = 2.5 \times 10^{-8}$  となり、熱平衡状態で存在する原子空孔が  $300^{\circ}\text{K}$  においても、たかだか  $10^{-18}$  であるのに比べて著しく大きい。

この塑性変形によって発生する大量の原子空孔は、変形中に材料内を移動集結して void となるが、純アルミニウムの場合、熱活性化過程によるその移動速度は原子空孔が任意方向に動くものとして、 $300^{\circ}\text{K}$  で約  $1.5\mu/\text{min}$ 、 $77^{\circ}\text{K}$  では 0 に近い。

いっぽう試験片の破断までの時間は、引張速度  $1\text{ mm}/\text{min}$  の時に約 10 分、 $500\text{ mm}/\text{min}$  の場合数秒である。塑性変形によって発生する原子空孔がすべて void に集結するとしても void の平均間隔は引張速度  $1\text{ mm}/\text{min}$  の場合

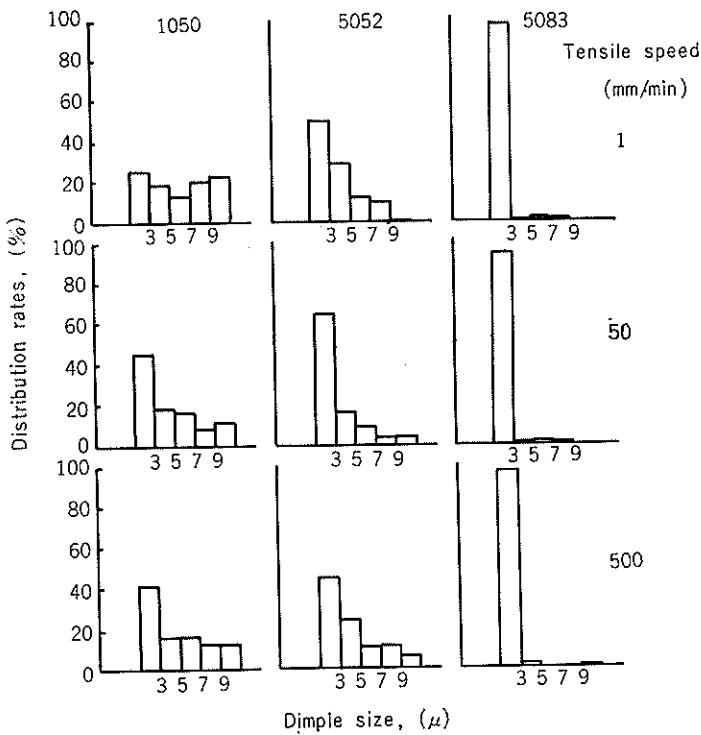


Fig. 7a Dimple size distributions on the fracture surfaces of 1050, 5052 and 5083 alloy plates obtained at 300°K.

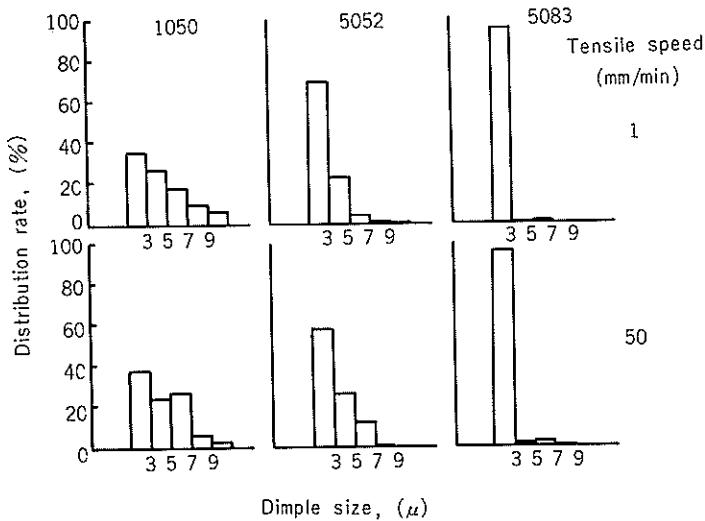


Fig. 7b Dimple size distributions on the fracture surfaces of 1050, 5052 and 5083 alloy plates obtained at 77°K.

$15\mu$ ,  $500\text{mm/min}$  の場合数  $\mu$  ( $300^\circ\text{K}$ の場合)となり、発生する原子空孔の総数が等しいとすれば、引張速度によって void の間隔は大きく変化するはずである。

ところが、この void を核として形成される dimple は、それほど大きい変化は示されない。これは、dimple がこれらの void から直接形成されるのではなく、局部的塑性変形によってたがいに結合した void の集合体から形成さ

れるということを推察させるものである。Dimple の大きさが、void ではなくその集合体によって決まるものと考えるのは、同一破面内での dimple の大きさがある分布を有しているという事実を納得させるものである。それは、材料の局部的塑性変形のしやすさによって左右されるもので、変形速度よりも、温度、合金成分等の影響が大きいであろうことを予想させる。ここに得られた実験結果は、供

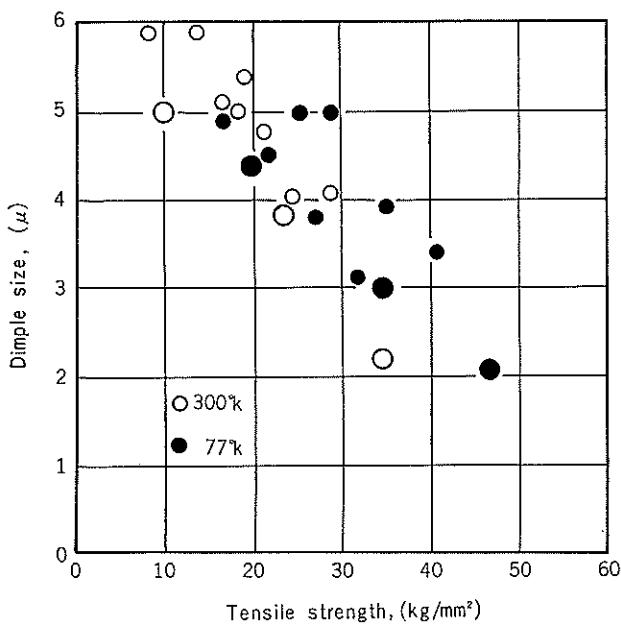


Fig. 8 Relations between dimple sizes and tensile strength of Al-Mg alloys.

Small circle : Al-Mg binary alloys.  
Large circle: commercial alloys.

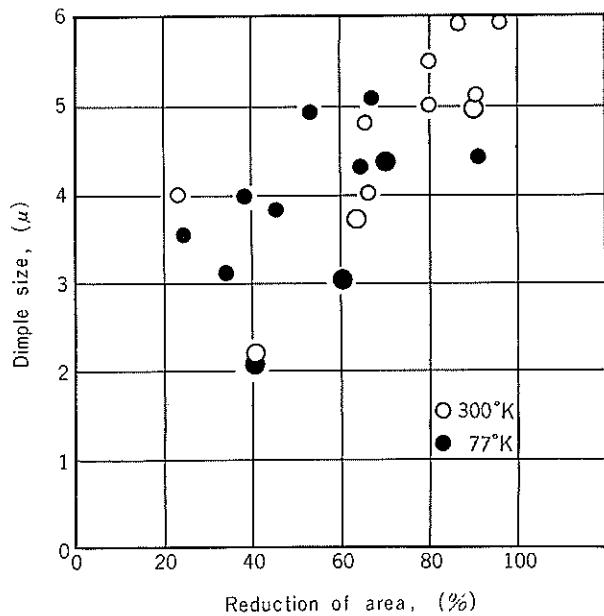


Fig. 10 Relations between dimple sizes and reductions of area of Al-Mg alloys.

Small circle: Al-Mg binary alloys.  
Large circle: commercial alloys.

熱が原子空孔の移動を可能にしているか、あるいは、変形応力による結晶ポテンシャルの大きな変化によって原子空孔が容易に移動し得るためではないかと考えられよう。すなわち変形中における void の成長は、破断温度における原子空孔の熱活性化過程による移動のみでは説明されないものであろう。

低温において dimple が小さくなるのは、熱活性化過程による原子空孔の移動がおさえられることのほか、原子空孔の発生と移動、転位の挙動などを含めた局部的塑性変形に及ぼす合金成分の影響が温度によって変化するためであろう。その素過程と相互の関連を明らかにすることは、今後に残された大きな問題である。

#### 4.5 合金元素の影響

合金成分添加量が異なる場合には、dimple の大きさが変化するが、その変化する割合は、添加量と比例的ではないようである。合金原子は、void の核となる可能性を持っており、添加量が増せば、核が増え、形成される void は細かくなると考えられるが、合金原子は void の核を増すと同時に、原子空孔の発生と移動、void の生長と結合、局部的塑性変形など dimple の形成のあらゆる素過程に影響を及ぼしているはずであって、その機構を定量的に説明することとは困難である。

## 5. 結 言

Al-Mg 二元合金と Mg を主合金成分とする実用合金 5052, 5083および純アルミニウム 1050 の引張破断による延性破面について次のような結果が得られた。

(1) 引張変形速度 1~500mm/min の範囲内では、破面の

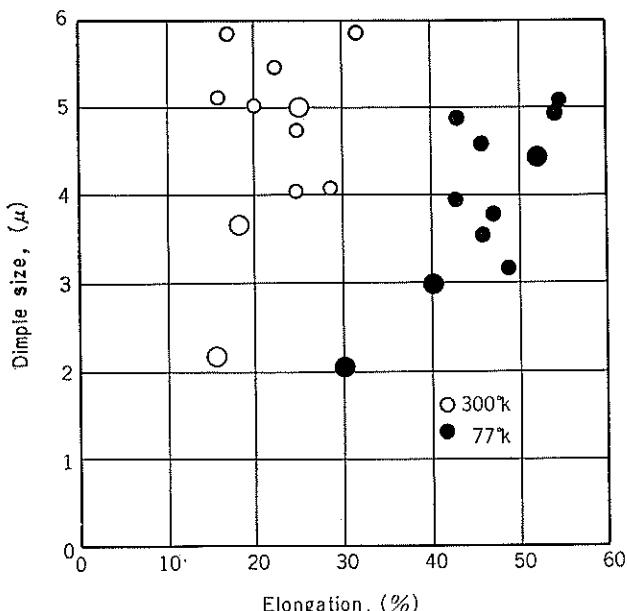


Fig. 9 Relations between dimple sizes and elongations of Al-Mg alloys.

Small circle: Al-Mg binary alloys.  
Large circle: commercial alloys.

試材の局部的塑性変形がこの範囲の変形速度ではほとんど変わらないと解するのが適当であろう。

#### 4.4 温度の影響

各試料ともに、dimple の大きさは低温においてやや小さくなる傾向を示している。77 Kにおいて原子空孔が熱活性化過程ではほとんど移動しないにもかかわらず dimple が形成されるのは、塑性変形により局部的に発生する

状況から推察される破壊の状況は変形速度によってほとんど変化しない。

(2) ミクロ破面に見られる dimple の大きさは、材質によって特有の分布を示す。その平均的大きさは破断温度が低いと小さくなり、また Mg 量が多いと小さくなる傾向を示す。

(3) Dimple の大きさは、引張強さの上昇とともに小さくなる。破断温度の影響は引張強さの変化として現れ、温度および Mg 量が異っても、引張強さが同じであれば dimple の大きさはあまり変わらない。

(4) 伸びと dimple 尺寸との対応は、破断温度によって異なる。温度が一定であれば伸びの大きいほど dimple は大きくなる傾向を示す。

(5) 破断部の断面減少率は破断温度が低いと小さくなるが、

dimple の大きさは温度によらず断面減少率の減少とともに小さくなる。

#### 文 献

- 1) C. D. Calhoun and N. S. Stoloff: Electron Microfractography, ASTM STP-453, (1969), 173.
- 2) C. D. Beachem: Trans ASM., 56 (1963), 318.
- 3) J. C. Williams et al: Electron Microfractography, ASTM STP-453 (1969), 215.
- 3) 志村宗昭: 軽金属, 18 (1968), 561.
- 5) 大路清嗣ほか 2 名: 第 1 回フラクトグラフィ研究会資料 (1973).
- 6) N. F. Mott: Phil. Mag., 43 (1952), 115. 44(1953), 187, 742.
- 7) F. Seitz: Adv. in Phys., 1 (1952), 43.
- 8) Electron Fractography, ASTM STP-436.

R178

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 15 No. 2 April 1974

---

## マグネシウム量の少ない Al-Zn-Mg 系合金の実用化

馬 場 義 雄  
福 井 利 安  
高 島 章

住友軽金属工業株式会社

## 技術資料

# マグネシウム量の少ない Al-Zn-Mg 系合金の実用化\*

馬 場 義 雄\*\* 福 井 利 安\*\*\* 高 島 章\*\*\*

## Newly Developed Al-Zn-Mg Alloys Containing Less Magnesium.

by Yoshiro Baba, Toshiyasu Fukui and Akira Takashima

Extensive studies were carried out to develop new Al-Zn-Mg alloys with excellent extrudability, weldability, resistance to stress-corrosion cracking and medium strength. Besides above properties, aging characteristic, corrosion resistance, resistance to weld cracking, strength of welded joints, fatigue strength, resistance-weldability and low temperature characteristic of several Al-Zn-Mg alloys with less Mg were investigated in detail. From these studies, the following two alloys were developed and put to practical use.

The alloy, ZK 60, with 6%Zn, 0.7~0.8%Mg, 0.1~0.2%Zr and Mn had better extrudability than common alloys with 4~5%Zn and 1~2%Mg and 6061. Strength, weldability and resistance to stress-corrosion cracking of this new alloy was nearly equal to those of common Al-Zn-Mg alloys, when it was T5-treated.

The alloy, ZK61, with 6%Zn, 0.3~0.4%Mg and 0.1~0.2%Zr was also developed and had remarkably good extrudability which was equivalent to that of 6063 alloy. Tensile and yield strength of the naturally aged alloys were 30 and 18kg/mm<sup>2</sup>, respectively and seemed to be higher than those of 5083 alloy. Weldability and corrosion resistance were similar to those of 5083 alloy. However, the alloy had better resistance to stress-corrosion cracking and low temperature characteristics.

These two alloys are currently and widely used as strength member of container, trailer, rolling-stocks, rims of auto-cycles and bicycles.

### 1. はじめに

Al-Zn-Mg 系合金が溶接構造材として使われだしてからすでに10年以上になり<sup>1)~3)</sup>、この間わが国でも A7NO1 として JIS 化され、鉄道車両をはじめ、バントレーラー、コンテナーなど陸、海上輸送車体に多く使用されるようになってきた。従来、これらの Al-Zn-Mg 合金のほとんどは Mg 添加量が 1%以上で使用されている<sup>4),5)</sup>。たとえば、JIS A7NO1 では Zn : 3.8~5.0%, Mg : 1.0~2.2% と規定されている。

一般的に Mg 量が多い程強度は向上し構造材としても望ましい。しかし 1%以下の低 Mg 領域では押出加工性がすぐれるので、あまり高い強度を必要としないような場合には Mg 量が少なくても実用合金として使用しうる用途はかなり広いと思われる。事実、本報でも述べるごとくこの低 Mg の Al-Zn-Mg 合金は押出形材として実用化に

成功し<sup>6,7)</sup>、トレーラのフレーム、ならびにオートバイ、自転車のリムなどに大量に使用されている。

本報では 1%以内での Mg の添加が Al-Zn-Mg 合金の押出加工性、時効特性、耐応力腐食割れ性、溶接性、低温特性などにおよぼす影響について調べた結果について述べ、低 Mg の Al-Zn-Mg 合金の開発過程とこの実用化に際しての諸問題について明らかにした。

### 2. 実験材料および方法

#### 2.1 実験材料

実験材料は Zn 量を約 6%にして Mg 量を 0.2~0.8% に変化させた X1~X4 合金、Zn 量 7~9%, Mg 量 0.3~0.7% を含有する Y1, Y2 合金および Zn 量が約 6% で Mg 量が 0.35 および 0.75% の Z1, Z2 合金の計 8 種類である。この内 X1~X4 合金はとくに Mg 量の影響を調べるためのもので、直径 8", 長さ 350mm の半工業用鋳塊を 150mm 巾のスパンドレルおよびブスバー状の形材に押出した。Y1, Y2 合金は Zn 量がさらに多くなった場合の影響を調べるためのもので、直径 43mm, 肉厚 1.3mm のパ

\*軽金属、24(1974), 25に一部発表

\*\*研究部、工学博士

\*\*\*研究部。

イプおよび150mm幅のスパンドレル状の形材に押出した。Z1, Z2合金は上述の供試材を用いた実験結果より、実用合金として有益と思われる2種の合金について工業的に製作したものでスパンドレル状の形材およびこれ以外に実用製品の形状をした形材も実験材料として用いた。

これらの実験材料の化学成分および肉厚をTable 1に総括して示す。その他比較材として市販の5083, 6061, 6063および7NO1合金も用いた。

## 2.2 実験方法

実験は押出性、時効特性、耐応力腐食割れ性、溶接性、低温特性などの項目について行なった。

押出加工性を調べるための試料は、直径8", 長さ350mmの押出用鋳塊を450°C×24hrで均質化処理後、押出温度450°Cで幅150mm、肉厚3mmに押出したスパンドレル形状のものである。押出加工性は、押出速度を一定にして、押出時の最大圧力と最小圧力を求めた他、押出材の表面が商用的に受け入れられる程度の良好な表面状態、すなわち、JIS H4100に規定するアルミニウム押出形材特殊級の表面あらき許容深さ(1.6mm厚をこえ3.2mm厚以下の場合にはダイスマークを含めて0.05mm以下)を少なくとも満足するような表面状態が得られる時の押出速度を最高押出速度とし、これらの押出圧力および最高押出速度で評価した。

時効特性は、押出加工性を調べた試料をそのまま用いて調べた。押出温度は前述のように450°Cであり、押出時に空冷することによって得られる引張性質は押出後改めて450°C×1hr溶体化処理後空冷ならびに水冷して得られる引張性質と同じであったため、本実験の溶体化処理条件はすべて450°C×1hr A.C.に統一した。溶体化処理はすべて電気炉を用いて大気雰囲気中で行なった。溶体化処理後の自然時効温度は20~30°Cである。自然時効時間は特に断りのない限り約1か月とし、その質別記号はT1とした。人工時効処理はオイルバスを用いて行ない所定の温度に達するまでの時間はできるだけ短くなるように注意した。なお質別記号でT7としたのは、過時効処理を施したもので条件は90~110°C×3~5hr→150~170°C×2~8hrの処理をおこなっている。引張試験はJIS 5号縮少試片をタテ板で採取し、標点距離は50mmとした。

耐応力腐食割れ性はX1~X4については3.5%食塩水中で定荷重、交互浸漬法でおこない、長手方向(Longitudinal)と横方向(Long transverse)の試料にそれぞれ耐力の75%ならびに90%に相当する引張応力をかけ、室温20~25°C、湿度約60%の条件下で行ない破断するまでの時間を求めたが、長時間の試験でも破断しないものは一応、1,200時間で試験を中止した。さらに本実験に用いた残りのすべての試料についてLongitudinal, Long transverse方向の試験片に長手方向の耐力の75%に相当する引張応力をかけ、50日間(1,200hr)にわたる定荷重交互浸漬の応力腐食試験をおこなった。

Table 1 Chemical compositions of test materials used in this investigation.

本実験で用いた試験材料の化学成分

Mark	Chemical compositions(%)					Note
	Zn	Mg	Zr	Mn	Cu	
X1	6.08	0.23	0.17	—	—	3t, 5t
2	6.10	0.39	0.17	—	—	3t, 5t
3	6.17	0.56	0.17	—	—	3t
4	6.05	0.70	0.16	—	—	3t
Y1	7.65	0.68	0.19	—	0.25	pipe
2	9.10	0.32	0.21	—	—	pipe
Z1	6.10	0.35	0.16	—	—	1.5t, 2.5t, 3.5t, etc
2	5.95	0.76	0.16	0.18	—	5t, 10t, etc

この他、押出方向に平行にシャー切削したとき得られる切断面をそのままの状態で、1l中にクロム酸36g、重クロム酸カリ30g、食塩3gを含み、残部は水からなる溶液中で90°C×30minの煮沸をおこない、ダイマークにより、その切断面に割れが生ずるかどうかを調べた。また穴あけ加工部の張りだし加工後の耐応力腐食割れ性を調べるために、Z1, Z2および比較材の6063合金より100mm×100mmの試料を採取し、中心部に直径5mmの穴をドリルであけ、その後エリクセン試験機で高さ3および4mmの張り出しを作り、上記溶液で同条件の煮沸をおこない穴あけ加工部、張り出し加工部にクラックが生じないかどうかも確かめた。

いっぽう溶接性については溶接割れ感受性、溶接継手の諸性能、抵抗溶接性などについて調査した。まず溶接割れ感受性は150l×100w×3t(スリット:9本)の大型Fishbone割れ試験を用い、TIG溶接で調べた。割れ率は

$$\text{割れ率} = \frac{\text{全割れ長さ}}{\text{全溶接長さ}} \times 100(\%)$$

で示した。つぎに多層溶接部特有の共晶融解や微小割れを調べるために5mm厚の材料を20~150°Cの層間温度で片面2パスのMIG溶接を行ない、断面の顕微鏡観察で割れの有無を確認した。

溶接継手の機械的性質はTIGおよびMIG溶接部について静的強度(JIS 5号引張試験)と動的強度(シェンク型平面曲げ疲れ試験)について求めた。溶加材はいずれも5356合金であり余盛あり、なしの両方について調べた。次に溶接部の耐食性は5356合金の溶加材を用いてTIG溶接した材料を工業地帯(名古屋市)に8か月間大気暴露して比較した。また一部海水(清水市)での浸漬試験も行なった。

これらのTIG, MIGなどのイナートガスアーク溶接やフラッシュバット溶接などの抵抗スポット溶接性についても調べた。前者ではZ1, Z2合金およびこれらと異種材とのスポット溶接部の引張剪断強さについて調べ、後者では主としてZ2合金のフラッシュバット溶接部近傍でファイバー状組織に曲がりを生ずる部分でのラメラ割れの有無を調べた。その他溶接構造物の施工でしばしば問題となる

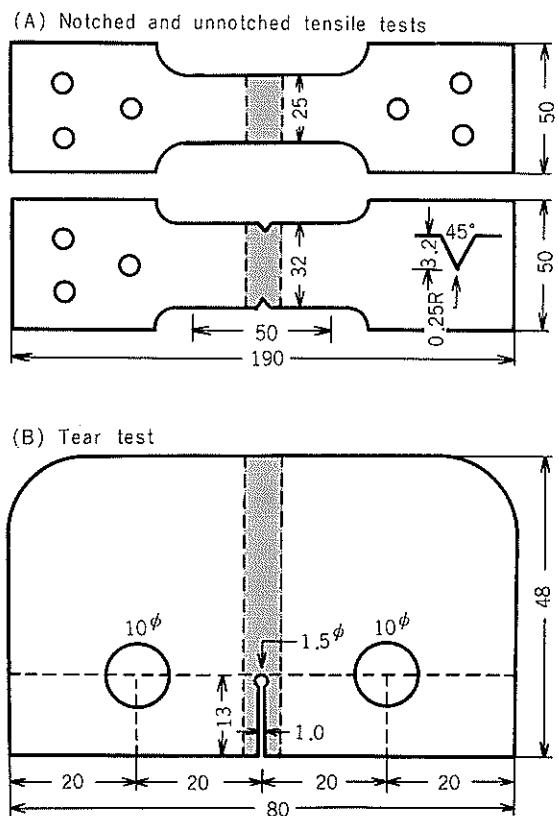


Fig. 1 Form and size of test specimens for evaluating notch toughness and tear resistance.

切欠靱性および引裂抵抗を評価するための試験片の形状と寸法。

ひずみ取り加熱による強度低下については、加熱温度150～400°C、加熱時間0.5～10minの範囲内で種々検討した。

最後の低温特性は母材および溶接継手の平滑および切欠引張試験およびNavy tear試験で比較検討した。とくに低温じん性については切欠強度比、降伏比(切欠じん性)の他tear試験でのき裂伝播エネルギー(引裂抵抗)で評価した。試験温度は室温および-196°C(液体窒素)である。Fig. 1に試験片の形状および概略寸法を示す。

Table 2 Extrudability and tensile properties of test materials(X1～X4, Y1, Y2, Z1 and Z2 alloys)and commercial alloys. 試験材料および市販合金の押出性および引張性質

Alloys	Extrudability			Temper	Tensile properties			
	Extruding pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		Extruding speed (m/min)		Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	
	Max	Min.						
X1	115	100	20	T1	23.0	14.0	15	
X2	135	115	18	T1	28.4	17.5	16	
X3	145	120	17	T1	31.4	21.0	15	
X4	150	130	16	T7	36.0	28.7	15	
Y1	165	145	14	T7	36.0	32.0	13	
Y2	145	125	17	T1	33.0	22.0	16	
Z1	140	120	18	T1	29.0	18.0	16	
Z2	155	135	16	T7	35.0	31.0	14	
5083	230	—	3	O	—	—	—	
6061	180	140	14	T6	31.5	29.0	17	
6063	140	120	18	T5	21.5	18.0	15	
7N01	200	150	10	T5	30.0	35.0	14	

### 3. 押出性および押出材の諸性能

#### 3.1 押出性

Table 2にX1～X4, Y2, Y2, Z1, Z2および市販合金の押出性の比較を示す。押出性は実験方法の項で詳しく述べたように押出圧力および押出速度で評価した。これより明らかなるごとく、Zn量を6%の一定にしてMg量を0.23～0.70%の範囲で変化させた場合、Mg量の増加とともに押出圧力は増加し、逆に押出速度が低下しているのがわかる。いっぽう、Zn量を多くしたY1およびY2合金でもかなりすぐれた押出性能を示したが、押出後リーラー加工し、しばらく室温に放置しておくと継目の圧着部に割れが生じ(一種の応力腐食割れ)、製品となり得なかった。Z1, Z2合金ではこのような現象はほとんど認められなかった。Z1およびZ2合金はZn, Mg量がX2およびX4合金とほぼ同じの実用合金で微量のZrおよびMnを含んでいるが、押出性能はほぼX2, X4合金に類似している。

これら低MgのAl-Zn-Mg合金の押出性を市販の実用合金と比較するとX2およびZ1合金は6063合金と大体同じであり、これよりMg量の多いX4およびZ2合金でも6061や7NO1合金より押出性はすぐれている。なお参考までに、これらの押出材の引張性質もTable 2に示しておいた。

#### 3.2 時効性

Fig. 2にX1～X4合金の室温時効性を示す。押出空冷後室温時効のみでいずれも著しい硬化を示し、30日間の室温時効により、X2合金で引張強さ約30kg/mm<sup>2</sup>、耐力約19kg/mm<sup>2</sup>、X4合金では引張強さ約37kg/mm<sup>2</sup>、耐力約23kg/mm<sup>2</sup>を示している。これらの値は、X2合金では5083合金とほぼ同等、X4合金は7NO1合金とほぼ同等である。

Fig. 3は高温時効性の一例として120°Cで焼戻した場合の引張性質を示す。450°Cでの溶体化処理(空冷)後直ちに120°Cで焼戻したものでは、X4合金を除いてその後の室

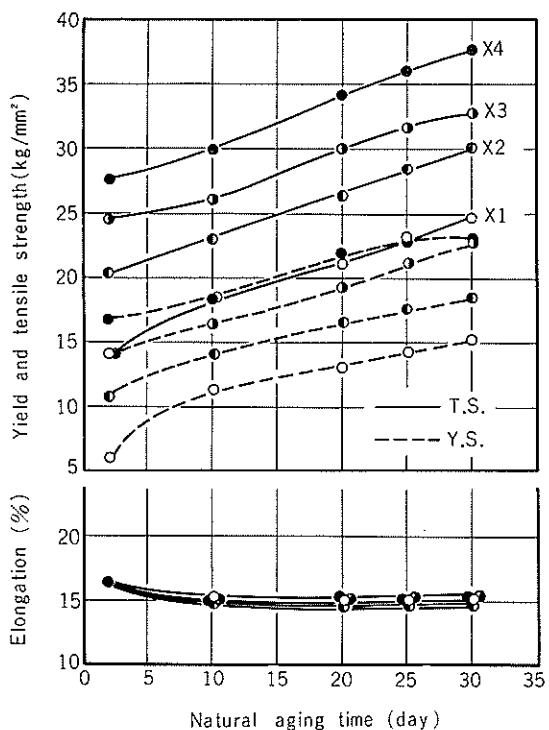


Fig. 2 Natural aging characteristics of test materials (X1～X4 alloys).

試験材料の自然時効特性。

温時効で再び硬化している。たとえば X1, X2 合金では、焼戻し後室温時効すれば、通常の室温時効材とほぼ同程度の強度に達している。これは溶体化処理後、ただちに焼戻した場合、低 Mg 領域の合金では120°C程度の温度でも復元することを示している。溶体化処理(空冷)後、9日間の予備時効を行なった後 120°Cで焼戻したものではこのような復元作用は少ない。

つきに 60～120°C の種々の温度で焼戻した時の引張強さの変化を Fig. 4 に示す。これはいづれも焼戻処理の前に

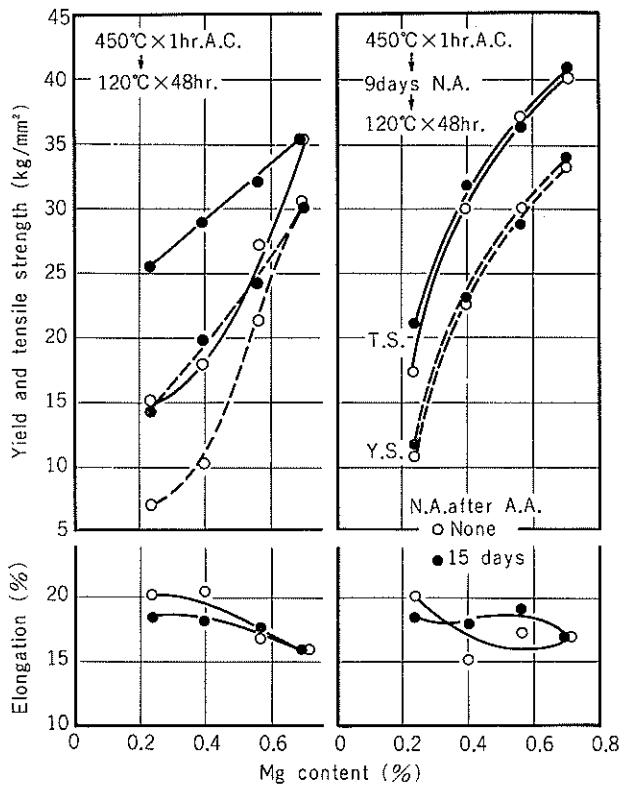


Fig. 3 Effect of Mg content on artificial aging characteristics.

人工時効特性におよぼす Mg 量の影響。

9日間の室温予備時効したものである。低 Mg の X1 および X2 合金では焼戻温度の上昇とともに強度が低下しているのが認められるが、X1 合金は、焼戻し後、さらに室温時効することにより再び硬化しているのが認められる。

以上の結果より、とくに Mg 量の少ない X1 および X2 合金は、少なくとも引張性能に関する限り室温時効タイプの合金であり、X3 および X4 合金は室温時効および高温

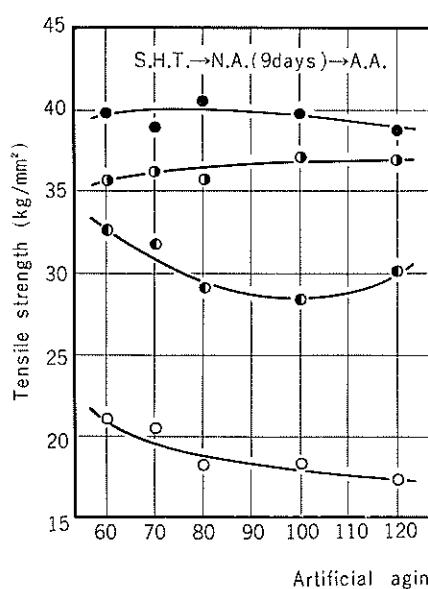
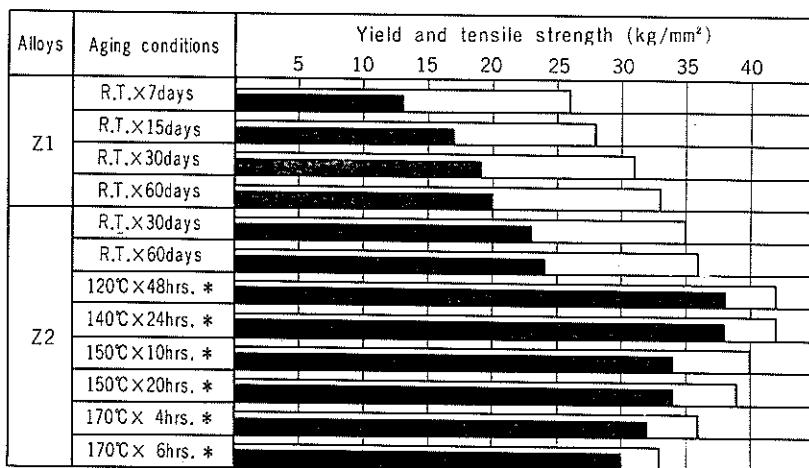


Fig. 4 Effect of artificial aging temperature on tensile strength of test materials (X1～X4 alloys).

試験材料の引張強さにおよぼす人工時効温度の影響。



\* Preaged at R.T. and/or 100°C before tempering.

Fig. 5 Relationship between yield and tensile strengths and aging conditions in test materials (Z1 and Z2 alloys). 試験材料における耐力および引張強さと時効条件の関係。

時効の両方のタイプの合金であることがわかる。参考までに Fig. 5 に実用合金 Z1 および Z2 の引張性質と熱処理条件の関係を総括して示しておく。

### 3.3 耐応力腐食割れ性

Fig. 6 に X1～X4 の L および LT 方向の定荷重交互浸漬による応力腐食割れ試験の結果を示す。X1 合金では耐力の90%の負荷応力でも割れは生じていない。しかし X2 および X3 合金の場合、90%では割れが発生しているが、75%の応力では全く問題はない。ただし X4 合金は75%の応力でも LT 方向で割れを発生している。したがって実用的な観点より考えた場合、X1～X3 合金は室温効材で使用しうるが、X4 合金のみ高温時効（使用条件によって過時効）を施す必要があるといえよう。

Table 3 はそれぞれの材料に最適の熱処理を施したもの

につき、交互浸漬とシャー切断法で試験したものであるが、Y2 合金を除いて全て良好な結果を示した。

次に実用面での問題の一つとして、Fig. 7 に示すような 5 mmφ の小孔をあけ、その部分をエリキセン試験機で高さ 3 および 4 mm に張出し加工して CrO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+NaCl (90°C × 30min) 溶液で促進応力腐食割れ試験を行なった。

この結果を Table 4 に示す。Z1 合金では全く問題ないが、Z2 合金では一部割れが発生した。したがって Z1 合金は室温時効のままでも応力腐食割れの懸念はほとんどないが、Z2 合金の場合、きびしい条件下では室温時効のままで問題があり、なんらかの過時効処理を施さねばならない。

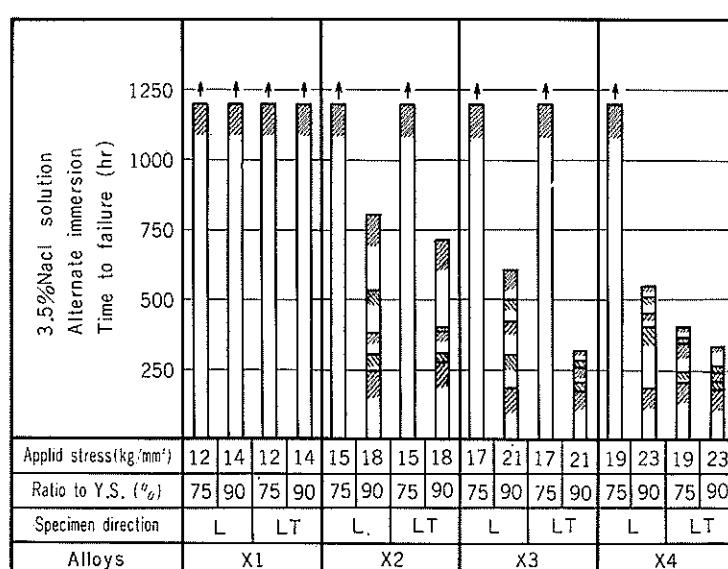


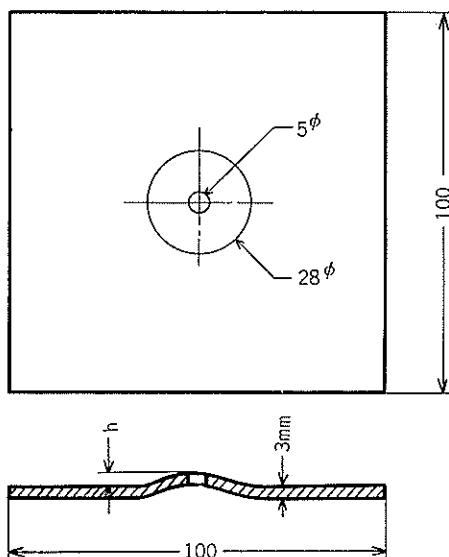
Fig. 6 Resistance to stress-corrosion cracking of test materials (X1～X4 alloys), solution-heattreated and naturally aged for 30 days.

溶体化処理後30日間自然時効した試験材料の耐応力腐食割れ性。

**Table 3** Resistance to stress-corrosion cracking of test materials ( $\times 1 \sim \times 4$ , Y1, Y2, Z1 and Z2 alloys) and commercial alloys.

試験材料および市販合金の応応力腐食割れ性

Alloys	Alternate immersion method				Shear cracking method	
	Testing periods (day)					
	1	10	30	50		
X1(T1)	○	○	○	○	No crack	
X2(T1)	○	○	○	○	No crack	
X3(T1)	○	○	○	○	No crack	
X4(T7)	○	○	○	○	No crack	
Y1(T7)	○	○	○	○	No crack	
Y2(T1)	○	x	-	-	Small crack	
Z1(T1)	○	○	○	○	No crack	
Z2(T7)	○	○	○	○	No crack	
5083(0)	○	○	○	○	No crack	
6061(T6)	○	○	○	○	No crack	
6063(T5)	○	○	○	○	No crack	
7N01(T7)	○	○	○	○	No crack	



**Fig. 7** Form and size of test specimens for evaluating resistance to stress-corrosion cracking due to stretch-flanging.

伸び張出し成形による耐応力腐食割れ性を評価するための試験片の形状と寸法。

#### 4. 溶接性および溶接部の諸性能

##### 4.1 溶接割れ感受性

Fig. 8 に大型 Fish-bone 割れ試験で X1～X4 合金と市販の実用合金の溶接割れ感受性を比較して調べた結果を示す。これより明らかに X1～X4 合金は 5083 や 7N01 合金より高い割れ率を示し 6061 や 6063 合金とほぼ同じである。しかし 5356 合金の溶加材を用いれば割れ率はかなり減少し、また、5083 や 7N01 合金とくらべてもほとんど差はないくなっている。

参考までに X1～X4 合金を 5356 ワイヤで MIG 1 パス

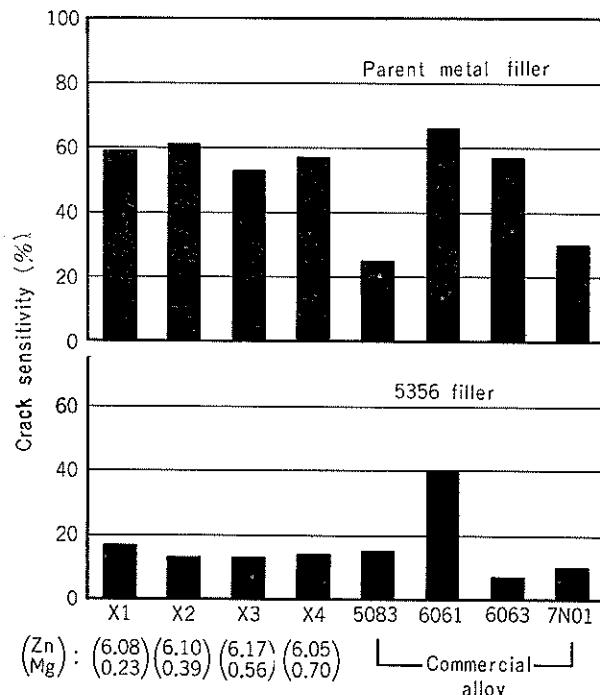
**Table 4** Resistance to stress-corrosion cracking of test materials (Z1 and Z2 alloy) and a commercial alloy due to stretch-flanging.

伸び張出し成形による試験材料および市販合金の耐応力腐食割れ性

Alloys	Test results	
	h=3mm	h=4mm
Z1(T1)	No crack	No crack
Z2(T1)	No crack	0.5～1mm crack
6063(T5)	No crack	No crack

溶接した時の断面組織を Fig. 9 に示す。いずれも良好な溶込状態および融合状態を示している。

つきに一般の Al-Zn-Mg 合金の多層溶接部でしばしば認められる共晶融解および微小割れの発生について調べた。Fig. 10 は 5 mm 厚の試料を 150°C の層間温度で片面 2 層の MIG 溶接を行ない、1 層目と 2 層目の境界部近傍のミクロ組織を調べた結果である。これにより明らかに X1 および X2 合金とも初層側の粒界で共晶融解している。写真には示していないが、層間温度が 60°C 以下のものではこのような共晶融解はあまり生じていなかった。逆に溶接入熱を極端に大きくしたものでは、層間温度が低くても、共晶融解の段階を通り越してかなりの微小割れの発生にまで至っていた。これらの傾向は一般の三元合金と比較的よく似ているように思われる。



**Fig. 8** Susceptibility to weld cracking of test materials ( $\times 1 \sim \times 4$  alloys) and commercial alloys. (Large type fish-bone cracking test).

試験材料および市販合金の溶接割れ感受性（大型フィッシュボーン型割れ試験）。

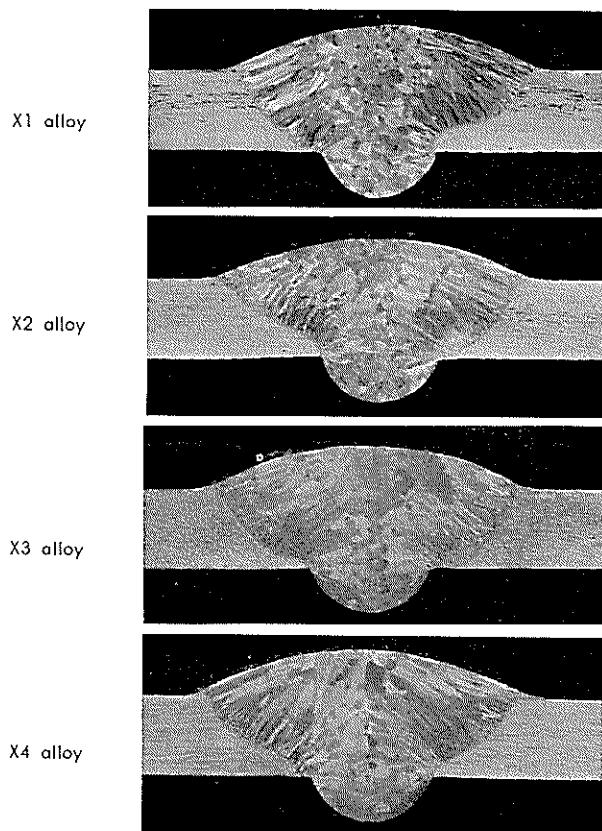


Fig. 9 Macro-structure of cross-section of MIG-welds in test materials (X1~X4 alloys).  
試験材料のMIG溶接部断面のマクロ組織。

#### 4.2 溶接継手の機械的性質

Fig. 11にX1~X4合金をTIGおよびMIG溶接で1パス溶接した試料の余盛ありおよび余盛削除の時の引張強さを示す。当然のことながら、引張強さおよび耐力はMg量の増加とともに増大している。余盛ありではほとんどの試料が熱影響部破断であるが、余盛削除ではX1合金を除いて、すべて溶接金属破断である。したがってX2~X4合金では溶加材(5356合金)の影響が強く、母材による引張強さの差はない。TIG溶接とMIG溶接では、余盛ありの場合低Mg領域(X1, X2合金)でかなりの差があり、MIG溶接の方がすぐれている。しかし比較的Mg量の多い領域(X3, X4合金)ではTIG溶接とMIG溶接の差はない。

つぎに溶接継手の疲れ強さをシェンク型の平面曲げ試験で調べた。一例としてFig. 12にZ1合金の押出形材および溶接継手のS-N曲線を示す。TIGおよびMIG溶接継手とも、余盛削除すれば $10^7$ 回で約 $10\text{kg/mm}^2$ の疲れ強さを有しており、母材(押出しのまま)と同等あるいはそれ以上の性能である。いっぽう余盛ありのままでは $10^7$ 回で約 $6\text{kg/mm}^2$ の疲れ強さである。これらは5083合金溶接継手の性能とくらべて同等の性能である。

同様の疲れ試験をZ2合金について行なったが、その結果、 $10^7$ 回での疲れ強さが余盛削除で $12\text{kg/mm}^2$ 、余盛あ

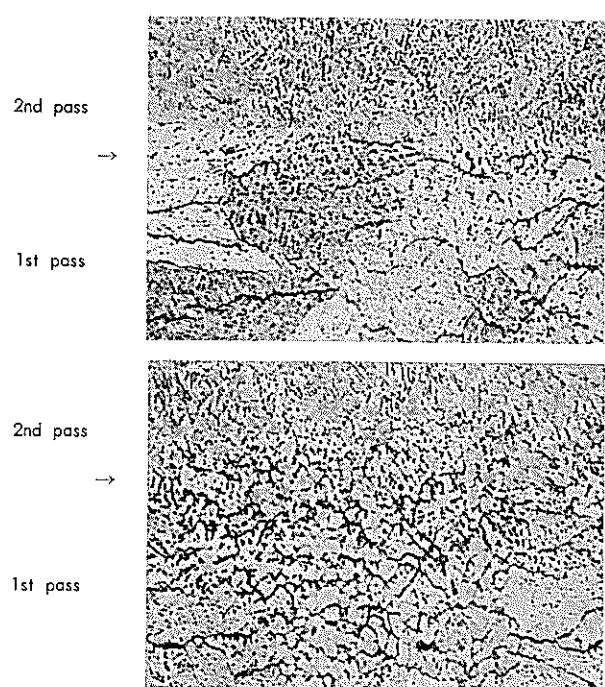


Fig. 10 Micro-structure of multi-pass MIG-welds in test materials (X1~X2 alloys).  
試験材料の多層MIG溶接部のミクロ組織。

りのもので $10\text{kg/mm}^2$ であった。これは一般の7NO1合金とくらべてほぼ同等の性能である。参考までにZ1およびZ2合金の母材および溶接材の疲れ強さをTable 5に総括して示しておく。

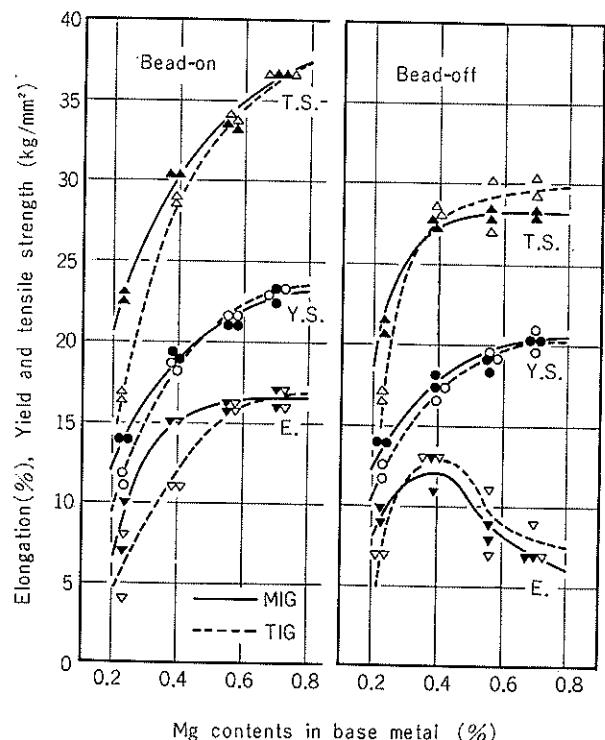


Fig. 11 Effect of Mg content on tensile properties of TIG and MIG-welded joints.  
TIGおよびMIG溶接継手の引張性質におけるMg量の影響。

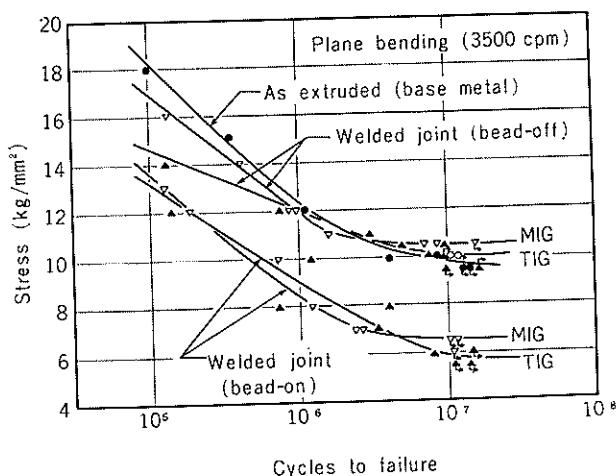


Fig. 12 S-N curves of base metal and welded joints in test materials (Z1 alloys).

試験材料の母材および溶接継手のS-N曲線。

#### 4.3 溶接材の耐食性

Fig. 13にZ1, Z2合金および比較の市販合金のTIG溶接材を工業地帯(名古屋市港区)で約8カ月間大気暴露した後の外観状況を示す。これより明らかにZ1合金は表面状態がほとんど変化しておらず、6063合金とくらべてもほとんど遜色ない。Z2合金はZ1合金よりややピット状の腐食が多いが、一般の7N01合金とくらべるとあまり差はない。またZ1, Z2合金とも溶接部でとくに腐食が著しいような形跡は全くない。

つぎに腐食の程度を機械的性質の変化で調べるために、約8カ月間大気暴露した上記の試料と同期間中デシケータ中で保存した試料(腐食は全く生じていない)の引張性質の差について調査した。この結果をTable 6に総括して示すが、大気暴露材はデシケータ中の保存材にくらべて引張強さおよび耐力ともたかだか1kg/mm<sup>2</sup>低下しているだけで、この低下率はほとんど無視しうるようと思われる。

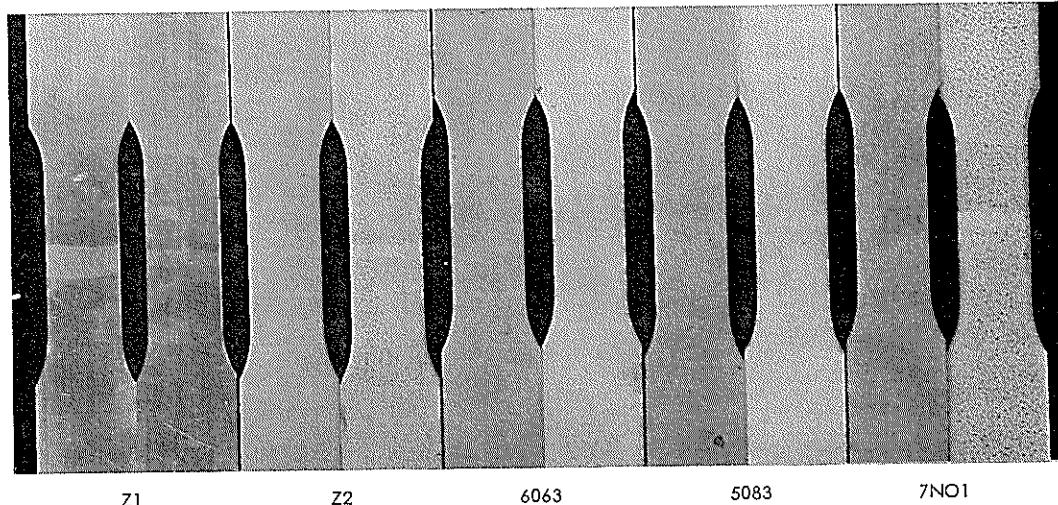


Fig. 13 Resistance to corrosion of welds in test materials (Z1 and Z2 alloys) and commercial alloys. These test specimens were exposed at industrial atmosphere for about 8 months.

試験材料および市販合金溶接部の耐食性。工業地帯で約8カ月大気暴露。

Table 5 Fatigue strength of test materials (Z1 and Z2 alloys) and their welded joints.  
試験材料およびその溶接継手の疲れ強さ

Alloys	Conditions of test specimens	Fatigue strength (kg/mm <sup>2</sup> )		
		10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>
Z1-T1	As extruded*	18.3	12.4	9.8
	TIG-welded	13.2	9.0	5.8
	Bead-on	14.8	12.0	10.0
	Bead-off	13.7	8.5	6.5
	MIG-welded	17.0	12.0	10.5
	As extruded*	19.3	14.9	12.7
Z2-T7	TIG-welded	18.1	12.2	10.1
	Bead-on	18.5	13.3	11.6
	Bead-off	18.2	11.0	9.4
	MIG-welded	18.3	12.5	11.5

\* Not polished with emery-paper.

なお伸びの低下は認められない。

いっぽう同様に作成した試料を海水(清水市)中にも浸漬したが、一般の7N01合金同様、著しい腐食を生じていた。

#### 4.4 その他の諸性能

Table 7にZ1, Z2合金およびこれらと異種材との抵抗スポット溶接部の引張剪断強さを示す。Z1-Z2, Z2-Z2合金の組合せはもちろんのこと、これらと異種材との抵抗スポット溶接部も良好な性能を有している。これらはJIS Z.3612に示す引張剪断試験での最小および最小平均強さを全て満足しており、抵抗スポット溶接性に関してはなんら問題はない。

Fig. 14はオートバイ用のリムの形状をしたZ2合金の形材をフラッシュバット溶接した試料の接合部およびその近傍のミクロ組織を示す。ここでは(A)非常に健全な組織、(B)ファイバー組織に沿ってごく軽微なラメラ割れを生じた

Table 6 Change of tensile properties of welded joints due to corrosion test.  
腐食試験による溶接継手の引張性質の変化

Alloys	Conditions of corrosion test	Tensile properties*		
		Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Z1-T1	Before corrosion test	28.2	18.0	11
	Kept in desiccator	31.7	20.6	12
	8 months	32.5	20.9	10
	Exposured at atmosphere	30.3	19.4	10
	1 month	32.2	21.3	11
	8 months			
Z2-T7	Before corrosion test	30.8	19.8	9
	Kept in desiccator	32.3	21.5	10
	8 months	34.6	24.6	9
	Exposured at atmosphere	31.2	20.9	8
	1 month	32.8	24.2	7
	8 months			
5083-0	Before corrosion test	28.2	14.2	11
	Kept in desiccator	28.5	14.5	12
	8 months	27.9	13.9	10
	Exposured at atmosphere	27.8	14.0	10
	1 month	27.1	14.1	11
	8 months			
6063-T5	Before corrosion test	15.5	9.0	9
	Kept in desiccator	15.3	9.1	9
	8 months	15.6	8.9	8
	Exposured at atmosphere	15.5	9.0	9
	1 month	14.8	9.2	8
	8 months			

\* JIS-No. 5 (Bead-off)

組織、(C)接合部が不完全でしかもラメラー割れも含む組織などを示している。Z1, Z2 合金は一般の 7NO1 合金同様、他のアルミニウム合金よりラメラー割れや接合不良をやや生じやすいことは否定できない。しかしこれらのラメラー割れあるいは接合不良もフラッシュバット溶接条件、とくに溶接電流やアプセット加圧力を適当に調節することにより、ほぼ完全に防止し得ることがわかった。Al-Zn-Mg 合金のフラッシュバット溶接には、使用する溶接機種および容量の選定、適当な溶接条件の設定などが重要な因子である。

ところで実際の溶接構造物では溶接時の熱膨張および収縮にともなうひずみがしばしば発生し、この除去法として

Table 7 Tensile shear strength of spot welds in various combinations of test materials (Z1 and Z2 alloys) and commercial alloys.

試験材料および市販合金の種々の組合せにおける点溶接部の引張剪断強さ。

Thickness (mm)	Combination of test materials	Nugget dia. (mm)	Tensile shear strength (kg/spot)		
			Max	Min.	Ave.
1.5	Z1-Z1	7.7	550	483	525
	Z1-5052	8.2	559	428	496
	Z1-5083	8.0	656	444	592
	Z1-6061	8.7	583	497	486
	Z1-7NO1	8.2	007	510	610
2.5	Z1-Z1	10.5	1,025	865	976
	Z2-Z2	10.8	1,200	1,030	1,121
	6063-6063	10.6	1,015	915	965

加熱水冷法が用いられている。しかし Al-Zn-Mg 合金のような熱処理合金では、ひずみ取り加熱による強度低下についても考慮しておかなければならない。そこで Z1, Z2 合金について検討してみた。

Fig. 15 および Fig. 16 は Z1 および Z2 合金を 150~400°C で 0.5~10 分間加熱後水冷し、1 カ月間室温時効させた時の硬さの回復度（非加熱材に対する強度比）を示す。これより Z1 合金は 150°C 近傍で、Z2 合金は 150~300°C の領域で強度の回復が少ないとわかる。しかし加熱時間を 0.5 分以内のように短くすると強度の低下もひじょうに少ない。従って Z1, Z2 合金に関する限り加熱時間と加熱温度の条件設定をあやまらなければ、ひずみ取り加熱による強度低下の懸念はほとんどない。

## 5. 母材および溶接部の低温特性

### 5.1 引張性質

Fig. 17 は -196°C における母材の引張性質を示す。X1~X4 合金には Mg 量が多くなるにつれ、引張強さおよび耐力は増加し、伸びは減じている。この内、X2 合金程度の Mg レベルで 5083 合金とほぼ同等の引張強さを示し、耐力は少しすぐれている。X4 合金程度の Mg レベルでは 5083 合金より引張強さ、耐力ともすぐれているが、7NO1 合金よりは劣っている。

Fig. 18 は -196°C における溶接材の引張性質を示す。母材同様、Mg 量の増加とともに引張強さおよび耐力は増大し、

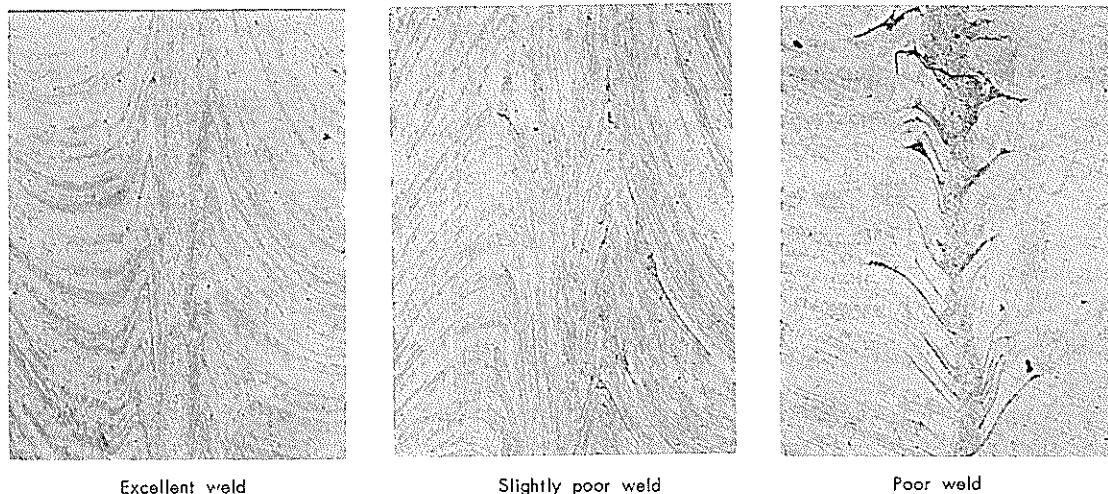


Fig. 14 Micro-structure of flush-butt welds in test materials (Z2 alloy).

試験材料のフラッシュ・バット溶接部のミクロ組織。

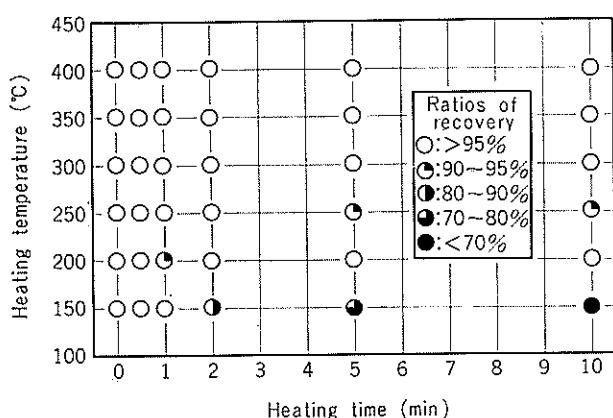


Fig. 15 Reduction of hardness due to short time annealing in test materials (Z1 alloy).

試験材料の短時間焼鈍による硬さの減少。

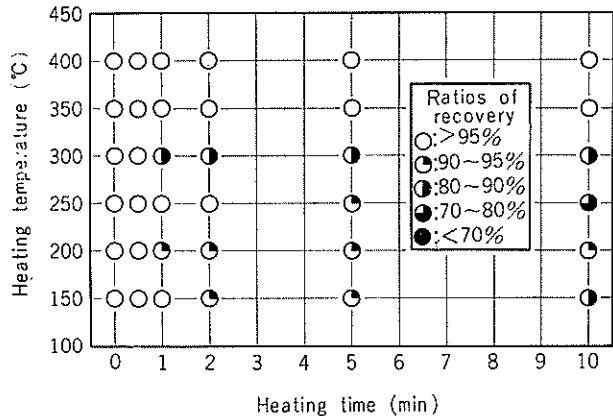


Fig. 16 Reduction of hardness due to short time annealing test materials (Z2 alloy).

試験材料の短時間焼鈍による硬さの減少。

逆に伸びは減少している。ただ母材とくらべた場合、Mg量の変化による引張強さの増加率が少なく、逆に伸びの減少率が大きいのが特徴的である。これを市販の実用合金とくらべるとX2あるいはX4合金は5083合金とほぼ同等の引張強さを有し、耐力はむしろX2、X4合金の方がす

ぐれている。

次に母材および溶接継手の切欠強度比 ( $\sigma'_B/\sigma_B$ ) および切欠降伏比 ( $\sigma'_B/\sigma_{0.2}$ ) を求めるとき Fig. 19 のごとくになる。Mg量が増しても母材および溶接部の切欠強度比はあまり変わらず、また溶接部の切欠降伏比もあまり変わらないが、母材の切欠降伏比のみ少し変化している。すなわちMg量の少ない領域では、母材の切欠降伏比は増大し、切欠じん性が増していることがわかる。これを市販の実用合金とくらべると、たとえば5083合金では、切欠強度比は

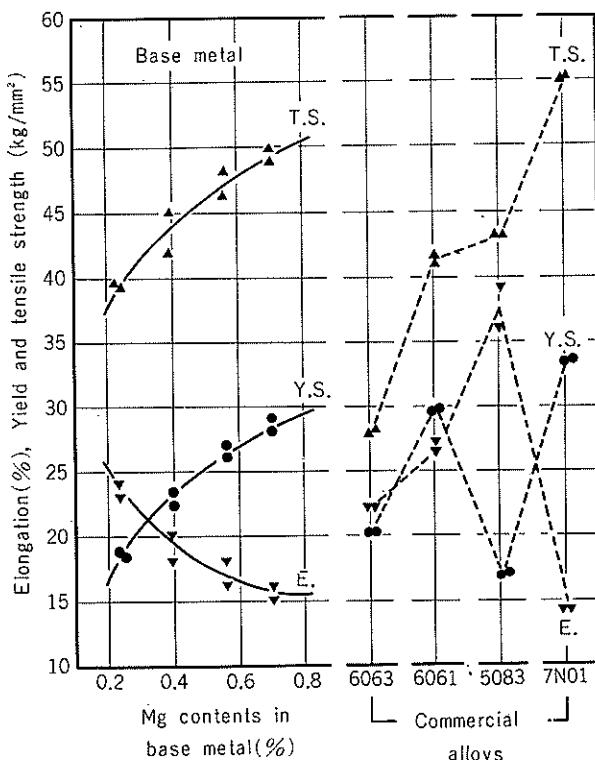


Fig. 17 Effect of Mg content on tensile properties of base metal at -196°C.

母材の-196°Cにおける引張性質におよぼすMg量の影響。

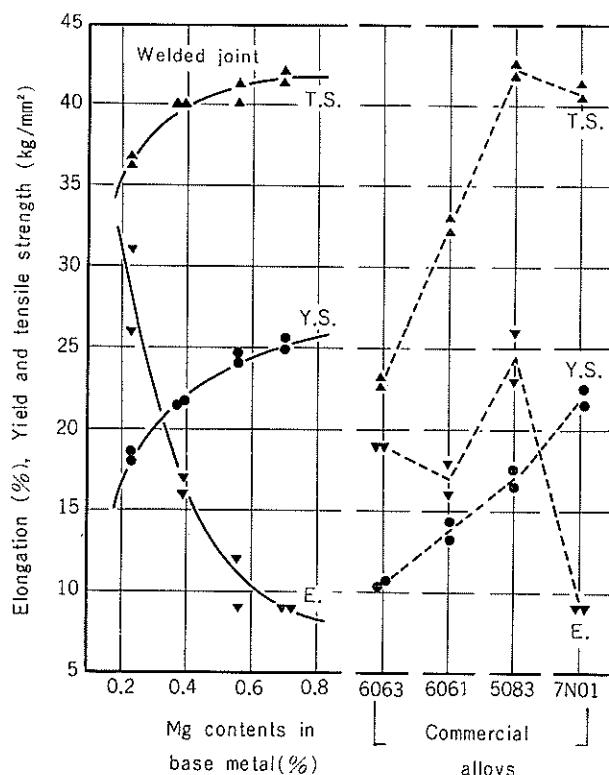


Fig. 18 Effect of Mg content on tensile properties of welded joint at -196°C.

溶接継手の-196°Cにおける引張性質におけるMg量の影響。

X1～X4合金の方が少しずつ伸びているようである。ただし切欠降伏比は、5083合金の耐力がかなり低いため、5083合金の方がすぐれている。

参考までにZ2合金(母材)の-196～350°Cにおける引張性質をTable 8に示しておく。

## 5.2 引裂抵抗

つぎに母材の引裂抵抗を比較するためNavy tear試験を行ないき裂の発生および伝播エネルギー、とくと後者について検討した。試験片はKahnら<sup>8)</sup>により提案されているものより相対的に小さくしたものである。

Fig. 20にこの試験で求められた荷重一伸び線図の代表例を示す。X1からX4へとMg量が増加するに従い最高荷重は増大しているが、最高荷重に到達後のき裂の伝播エネルギーにむしろ減少しているように見える。これらのNavy tear試験でのき裂の発生および伝播エネルギーの種々の補正項(ピン穴の変形、loading armの変形etc)を加味して定量的に求めるとFig. 21のようになる。これより明らかにMg量の増加とともにき裂の発生および伝播エネルギーは減少している。とくにき裂の伝播エネルギーの減少は引裂抵抗の損失を意味している。

き裂の伝播エネルギーを市販の実用合金と比較した場合、室温および-196°Cとも7N01合金よりX1～X4合金の方がすぐれている。5083合金とくらべた場合、室温では5083合金の方がかなりすぐれているが、-196°CではX2～

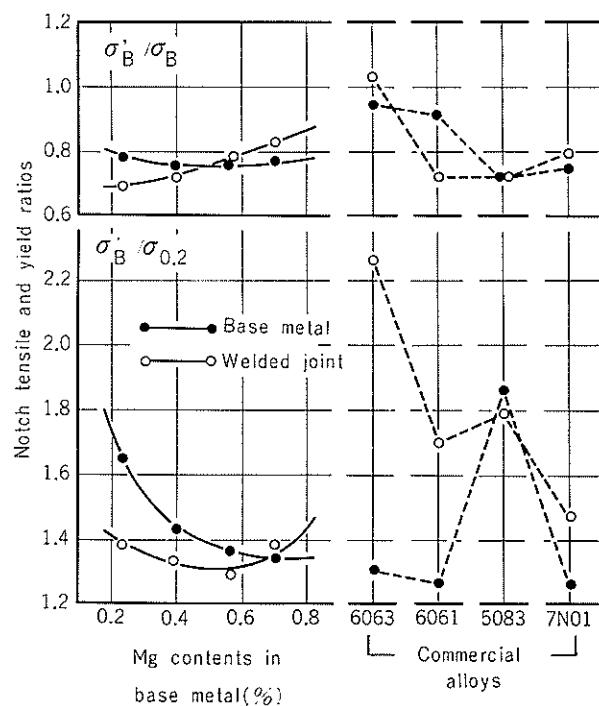


Fig. 19 Effect of Mg content on notch tensile and yield ratios of base metal and welded joints at -196°C.  
-196°Cにおける母材および溶接継手の切欠強度比および降伏比によればMg量の影響。

Table 8 Tensile properties of Z2-T7 alloy at -196～340°C.  
Z2-T7合金の-196～350°Cにおける引張性質。

Testing temp. (°C)	Tensile strength (kg/mm²)	Yield strength (kg/mm²)	Elongation* (%)
-196	48.5	31.6	17
-75	38.6	29.3	15
R.T.	34.6	28.8	15
100	31.2	25.7	17
150	28.3	24.9	21
200	15.1	14.2	27
250	8.1	7.2	41
300	5.6	4.8	55
350	4.8	3.7	66

\*G.L. : 50mm

X4合金と5083合金あまり差はない。X1合金は5083合金よりもしろすぐれている。なお、いずれのMg量(X1～X4)においても室温より-196°Cの方が高いエネルギー値を有している。この点は5083や7N01合金などの従来の実用合金と少し異なる。X1～X4合金は超低温でもかなりductileであることを示している。

## 6. 実用化

本研究は押出加工材にすぐれ、かつ十分に実用しうるような新しいAl-Zn-Mg合金を開発するために行なったもので、まず最初、研究に入る前、つぎの4つの目標を設定した。すなわち、

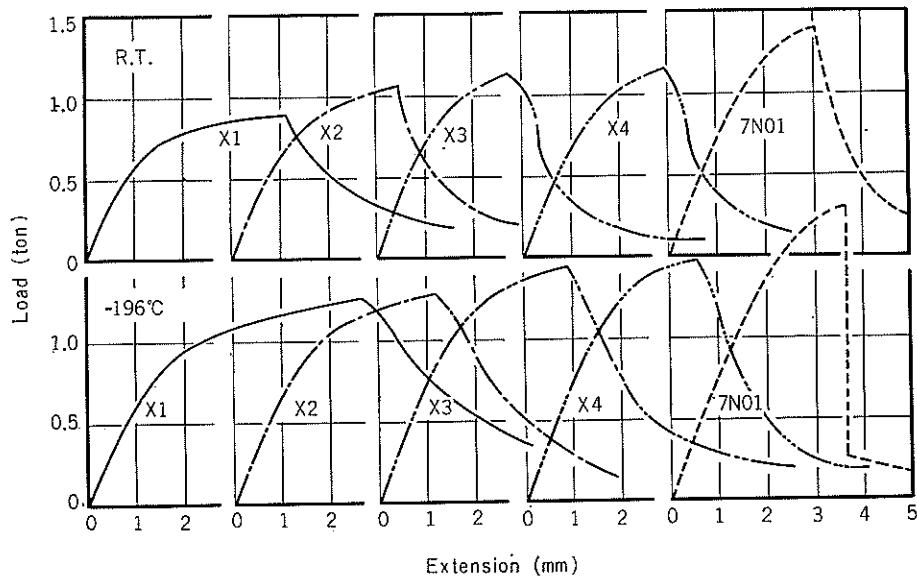


Fig. 20 Typical load-extension curves at a modified Navy tear in test materials ( $\times 1 \sim \times 4$  alloys) and commercial alloy.

試験材料および市販合金の改良型 Navy tear 試験における典型的な荷重一伸び線図。

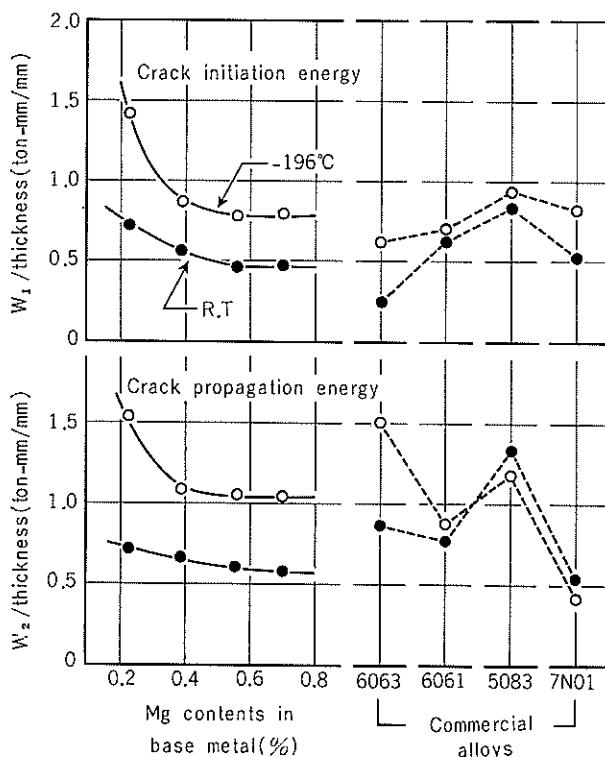


Fig. 21 Effect of Mg contents on crack initiation and propagation energies in a modified Navy tear test.

改良型 Navy tear 試験における亀裂発生および伝播エネルギーにおよぼす Mg 量の影響。

- 1) 6063合金に近い押出加工性を有し、幅広、薄肉の形材の押出しが容易なること。
- 2) 7N01合金など一般のAl-Zn-Mg合金と同等あるいはそれ以上の溶接性を有し、構造物の建造に際しての溶接施工が容易なること。

3) 押出材および溶接部の機械的性質が、現在構造材として多く用いられている5083あるいは6061合金と同等あるいはそれ以上であること。

4) 7N01合金と同等あるいはそれ以上の耐食性および耐応力腐食割れ性を有すること——などである。

本実験の結果より明らかなるごとく、Zn量を約6%の一 定にしてMg量を変化させた場合、Mg量の増加とともに強度は増大するが、押出性は低下している。その他、耐応力腐食割れも少し低下しているが、この方はMg量の多いものは過時効処理することによって解決しうる。溶接性に関しては0.2~0.8% Mgの範囲でも、とくに問題はない。いっぽうZn量をさらに多くした場合はホローの押出しが不可能であり(継ぎ目の圧着部がはがれる)、また一般の応力腐食割れにも少し問題がある。

基礎的な観点よりのこれらの各種性能の比較より、実用上有益と思われるZ1(X2相当)およびZ2(X4相当)合金について、実際の応用面での問題についても種々検討してみた。

この結果、Z1合金は6063合金に匹敵する押出性を有しながら、機械的性質は5083合金と同等あるいはそれ以上であり、溶接性および耐応力腐食割れ性は7N01合金などであることがわかった。いっぽう、Z2合金は6061合金や一般的の7N01合金よりすぐれた押出性を有しながら、強度、耐応力腐食割れ性、溶接性などで7N01合金とほぼ同等の性能である。

これらの2つの合金(Z1, Z2)はそれぞれZK61およびZK60(住友軽金属材質名)として実用化されているが、Fig. 22にも示すごとく他の三元合金とは全く異なった組成領域に属し、他の三元合金には認められない多くの利点を有している。そして、このZK60およびZK61合金は

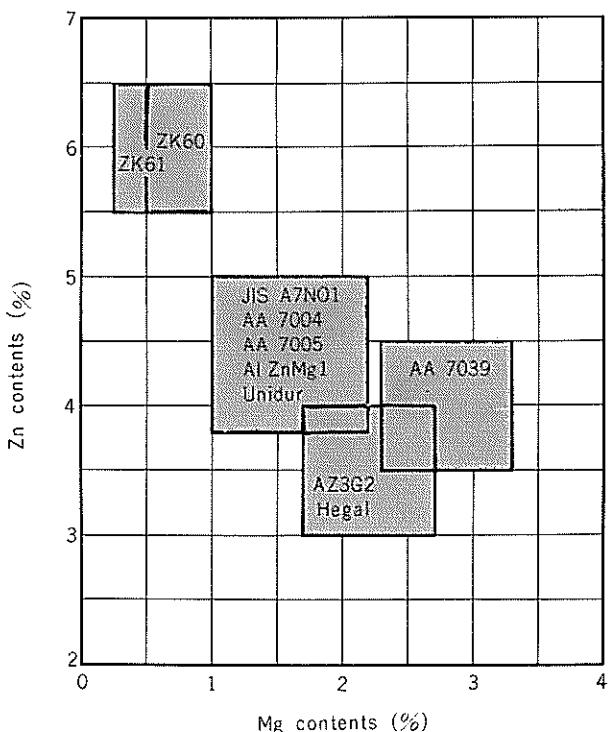


Fig. 22 Chemical compositions of practical Al-Zn-Mg alloys.

実用 Al-Zn-Mg 合金の化学成分。



Fig. 23 Van. (ZK60 alloy)  
バン。



Fig. 24 Truck. (ZK60 alloy)  
トラック。

過去約5年間、バン、トレナー、コンテナー、鉄道車両、オートバイおよび自転車リムなどに多く用いられ、かなりの実績を残している。Fig. 23～Fig. 29にZK60およびZK61合金が用いられている用途例を示す。現在では実用上のトラブルもほとんどない。

なお本実験に用いたX1およびX3合金もそれぞれ多くの特長を有しているが、X2およびX4相当のZ1およびZ2合金で十分に代替しうるので、X1およびX3相当合金は実用化していない。

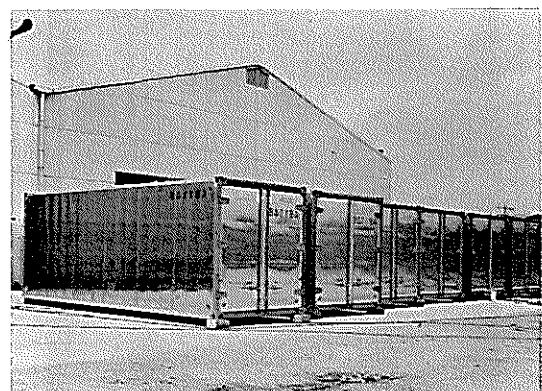


Fig. 25 Containers. (ZK60 alloy)  
コンテナー。



Fig. 26 Rolling-stock. (ZK60 and ZK61 alloys)  
鉄道車両。

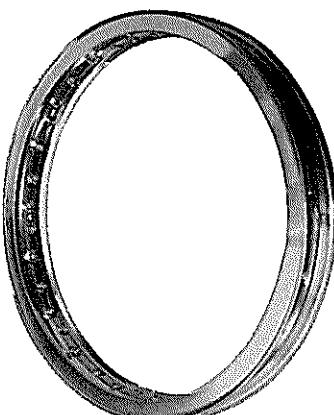


Fig. 27 Rim for auto-cycle. (ZK60 alloy)  
オートバイ用リム。

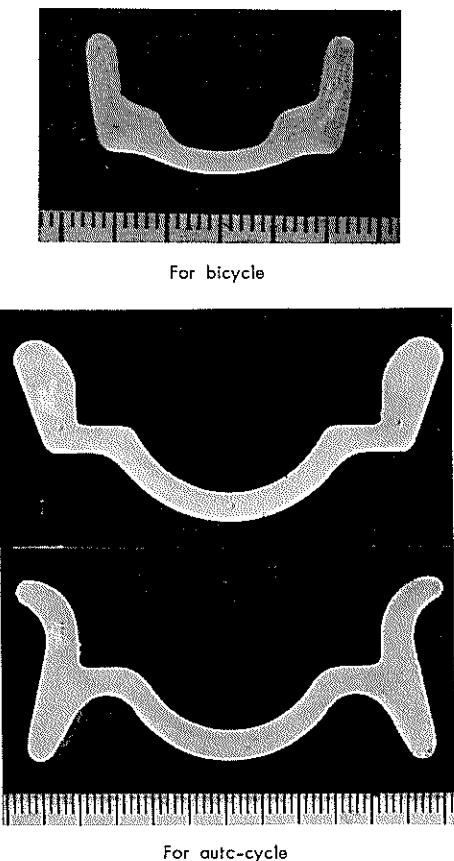


Fig. 28 Cross-section of rims for bicycle and auto-cycle.  
(ZK60 and ZK61 alloys)  
自転車およびオートバイ用リムの断面。

今後、ますます構造物の大型かつ軽量化の必要性が高まるにつれ、薄肉広巾の押出しが容易でかつかなりの高強度を有する低Mg系のAl-Zn-Mg合金の利用もいっそう増大していくものと期待される。

## 7. おわりに

すぐれた押出加工性、溶接性および耐応力腐食割れ性と適度な強度を持つ新しいAl-Zn-Mg系合金を開発するために広範な研究を行なってきた。とくにMg含有量が1%以下の数種類のAl-Zn-Mg合金について、その押出加工性、時効性、耐食性、耐応力腐食割れ性、耐溶接割れ性、継手強度、疲れ強さ、抵抗溶接性、歪取り加熱特性、低温での切欠靱性および引裂抵抗などを詳細に検討し、つぎの2種類の新合金の実用化に成功した。

Zn: 約6%, Mg: 0.7~0.8%を主成分とし、0.1~0.2

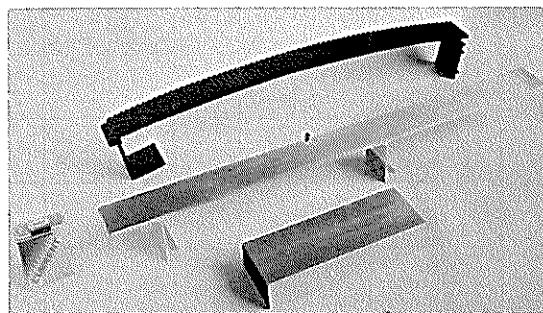


Fig. 29 Extruded shapes with large section.(ZK61 alloy)  
大型押出形材。

%のZrとMnを含む合金(商品名:ZK60)の押出加工性は一般の三元合金(Al-4~5%Zn-1~2%Mg系合金)はもちろんのこと6061合金よりもすぐれている。そしてT5熱処理材の強度、耐応力腐食割れ性、溶接性などの諸性能は一般の三元合金とほぼ同等である。

Zn: 約6%, Mg: 0.3~0.4%を主成分とし、0.1~0.2%のZrを含む合金(商品名:ZK61)の押出加工性は非常にすぐれており6063合金に匹敵する。強度も押出後室温時効のみで引張強さ30kg/mm<sup>2</sup>、耐力18kg/mm<sup>2</sup>に達し5083合金と同等あるいはそれ以上である。その他、溶接性、耐食性は一般の三元合金と同等であり、耐応力腐食割れ性および低温特性は、とくにすぐれている。

謝辞: 本報で紹介した新合金を開発するに際し、基礎的研究よりその応用段階に至るまで、終始御指導賜った当社研究部の上司の方々、およびこの研究開発に御協力戴いた研究部、技術部および開発部の関係諸氏に厚く御礼を申し上げたい。

また、実用化の段階に際しては、多くの顧客各位より深い御理解と絶大なる御協力を賜った。記して深謝したい。

## 文 獻

- 1) P. Brenner: Aluminium, 37 (1960), 633.
- 2) K. P. Mudrack: Schw. u. Schn., 12 (1960), 45.
- 3) 村上陽太郎: 軽金属溶接'2 (1964), 1027.
- 4) K. G. Kent: Metallurgical Reviews, 15 (1970), 135.
- 5) 馬場義雄: 日本金属学会会報, 9 (1970), 491.
- 6) 馬場義雄、萩原理樹、福井利安、高島章: 本誌 13 (1972), 25.
- 7) 馬場義雄: アルミニウム, No. 504 (1972), July, 15.
- 8) N. A. Kahn and E. A. Imbembo: Weld. J., 27 (1948), 169S, 28 (1949), 153S.

R179

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 15 No. 2 April 1974

---

## 空調用アルミニウム細管への亜鉛拡散二重管の応用

萩 原 理 樹

住友軽金属工業株式会社

# 空調用アルミニウム細管への亜鉛拡散二重管の応用

萩 原 理 樹\*

## Application of Zinc Diffusion Double Layer Tubes for Aluminum Air Conditioners

by Michiki Hagiwara

Alclad 3003 alloys are generally used to protect against the penetration-trouble of pitting corrosion in neutral environments. On the other hand, there is a technique of zinc-diffusion to form the diffusion layer corresponding to the clad-part of alclad 3003 alloy. This layer has a gradient of zinc concentration reducing gradually from surface to inner.

This paper describes about newly developed double layer tubes by means of the zinc-diffusion technique. They are suitable for aluminum air-conditioner-tubes. They are produced by combination of two-step diffusing process, cold-drawing and annealing.

The diffusion layers of them have thickness more than  $100\mu$ , suitable surface content of zinc and adequate gradients of zinc concentration. No pitting occurs on these tubes even after corrosion tests for long periods under several kinds of environments.

On the contrary, it becomes clear that pitting corrosion penetrates in core-parts as well as clad-parts of alclad 3003 alloy tubes, in the same tests, though they have been accepted to be in safety for pitting corrosion. On the welded double layer tubes, especially, corrosion is apt to concentrate into fusion zone, so these tubes are not favorable to application for aluminum heat-exchanger.

### 1. はじめに

ルーム・クーラーの冷媒管にアルミニウム管を使用する場合の問題点としては、アルミニウム自体の耐食性とアルミニウム管同士の接合技術とがある。前者は、アルミニウムの腐食形態の大部分が通常の環境下において孔食であるという事実のために、従来の銅管とくらべてアルミニウム管が十分な信頼性をもって使用できない原因になっている。いっぽう、後者に関しては、これまでのろう付け方法の作業性とフラックス除去の不完全さによる腐食発生の危険性などが、アルミニウム冷媒管の採用を妨げる原因となってきた。しかしながら、超音波はんだ付け技術あるいはしごき加工を利用した新しいフィン・カラー加工技術などが開発されたことおよびアルクラッド管（2重管）の耐食性ならびに犠牲陽極作用をもつ7072合金フィンの効果などが認識されるに至って、だいに情勢が変化してきている。すなわち、UL社(Underwriters' Laboratories, Inc.)がウェット・コンデンサ冷媒管へのアルクラッド3003合金管の採用を承認したことがひとつの契機となって、米国では価格が安定で、原価低減を計ることが可能なクーラーのアルミ化が促進される機運が高まってきている。これにともない国内の各クーラー・メーカーにおいてもアルミニウム製クーラーの試作を本格的な検討課題としてとりあげようとしている。

アルミニウム製クーラーの耐食性については、筆者らの2年間にわたる家庭用セパレート型クーラーによる試験結果<sup>1)</sup>から、裸のアルミニウム合金管(1200あるいは3003)

でもかなり使用に耐えることが確認されている。いっぽう、米国で行なわれたウインド型クーラーについての実験結果<sup>2),3)</sup>から、Alcoa社は“7072合金フィンによる陰極防食効果が期待できない場合でも、ウェット・コンデンサにおいてはアルクラッド管を使用すれば、銅管と同様の信頼性が期待できる。”と結論している。しかし、現段階ではアルクラッド管はその製造上に難点があり、供給能力、価格、製品の安定性など必ずしも満足のいくものではない。このためアルクラッド管に代るアルミニウム冷媒管として種々検討された結果登場してきたものが、ここにいう亜鉛拡散2重管である。

### 2. 亜鉛拡散処理の概要

亜鉛拡散処理とは、アルクラッド材における7072合金皮材(Al-1%Zn)に相当する部分を、表面から内部に向って漸減する亜鉛濃度勾配を有する合金層でおき代え、この層を拡散処理によって形成せしめるもので、アルクラッド材と同等以上の耐孔食性を得ようとするものである。このような試みは筆者らの研究<sup>4)</sup>のほかにも検討された例<sup>5),6)</sup>がある。

この方法の利点としては、①皮材の厚さに相当する拡散層の厚さと層内の亜鉛濃度勾配とを適当な製造条件の選定により自由に調節できること。②製造方法が容易で、複雑な形状の製品にも自由に応用できること。③拡散層内に亜鉛濃度勾配が存在するため、腐食形態が全面腐食の様相を呈し、局部腐食が進行しないことなどがあげられる。以下にその処理条件と性能についてまとめた。

\*研究部

### 2.1 処理条件と亜鉛濃度勾配

亜鉛拡散処理は亜鉛メッキ処理とその後の拡散処理との2つの工程からなる。メッキ処理の方法は種々あるが、ここではアルカリ性亜鉛酸水溶液(60g/ZnO + 450g/LNaOH)中への浸漬による化学置換メッキを採用し、拡散処理として電気炉による熱処理を実施した場合を例にとって、各処理条件による拡散層の状況の変化を概略説明する。

拡散層内の総亜鉛量はメッキ処理によって表面に付着する亜鉛量に相当する。採用した亜鉛メッキ処理が水溶液中の化学置換反応を利用したものであるから、比液量(被メッキ材の表面積に対する溶液の量)によってメッキされる亜鉛量は変化する。拡散層の厚さは拡散の進行に起因し、熱処理条件によってほぼ決定される。また、拡散層内の亜鉛濃度勾配はメッキ処理と拡散処理との両条件に左右される。比液量13.3mL/cm<sup>2</sup>でメッキ処理を施し、300~400°Cで拡散処理した場合の処理条件による拡散層内の亜鉛濃度勾配は以下のとくである。

Fig. 1 はメッキ処理液温度の影響の1例で、液温度が高いほどメッキされる亜鉛量が多くなり、拡散処理条件が同じ場合、試料表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配は急になる。メッキ処理時間の影響は Fig. 2 にその1例を示すとく、時間の長いほどやはり表面亜鉛濃度が高く、濃度勾配も急になっている。

液温度の影響の方がメッキ処理時間の影響より顕著にみられる。いっぽう、拡散が進行するにつれて、表面にメッキされた亜鉛が内部に侵入していくから、表面亜鉛濃度は低下し、拡散層が厚くなり、濃度勾配がゆるやかになる。すなわち、Fig. 3 に示すようにメッキ処理条件が同じ場合、熱処理温度が高いほど拡散は速く進行し、同一温度では Fig. 4 から明らかなように、時間の長いほど拡散がより進行し、拡散層が厚くなり、濃度勾配がゆるやかになる。拡散の進行に対しては温度の影響の方が時間の影響よりも一層顕著である。

拡散層の顕微鏡組織の例を Fig. 5 に示すが、組織から求めた拡散層の厚さはマイクロアナライザによる亜鉛濃度曲線から求めた値(試料表面から亜鉛濃度がほぼゼロの一定値になる位置までの深さ)とよく一致する。しかしながら、顕微鏡組織は拡散層内の亜鉛濃度勾配の変化を明確には示さない。たとえば Fig. 7 にその典型例を示すように、組織上はかなりよく似た拡散層でも、その亜鉛濃度勾配は Fig. 6 のようにひとつは 20°C で 2 分間メッキし、400°C × 5hr の拡散処理材で、表面亜鉛濃度 0.7%，拡散層厚さ 60μ であるのに対し、他のひとつは 50°C で 10 分間メッキし、同じ条件で拡散処理したもので、表面亜鉛濃度 2.5%，拡散層厚さが 60μ である。したがって、顕微鏡組織から拡散

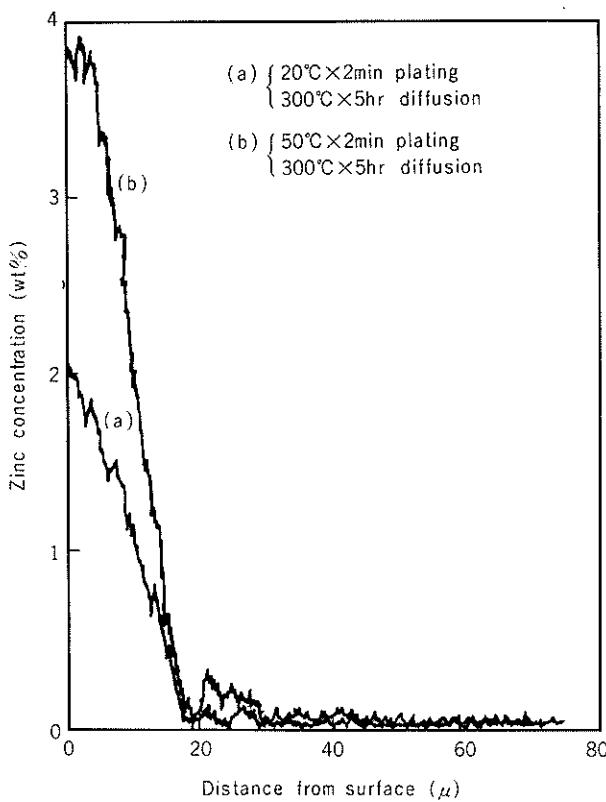


Fig. 1 Effects of plating solution temperature on the gradient of zinc concentration in the diffusion layer.

拡散層内の亜鉛濃度勾配におよぼすメッキ処理液温度の影響

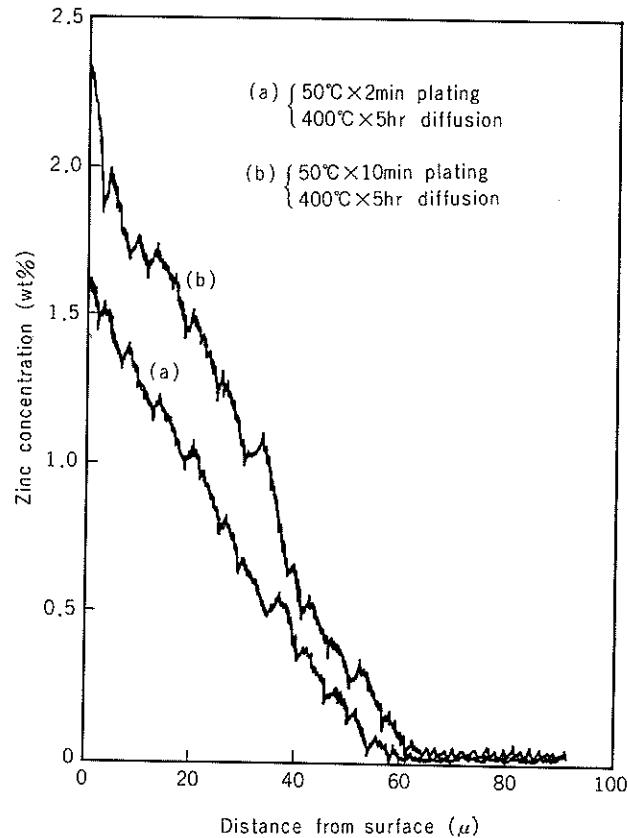


Fig. 2 Effects of plating time on the gradient of zinc concentration in the diffusion layer.

拡散層内の亜鉛濃度勾配におよぼすメッキ処理時間の影響

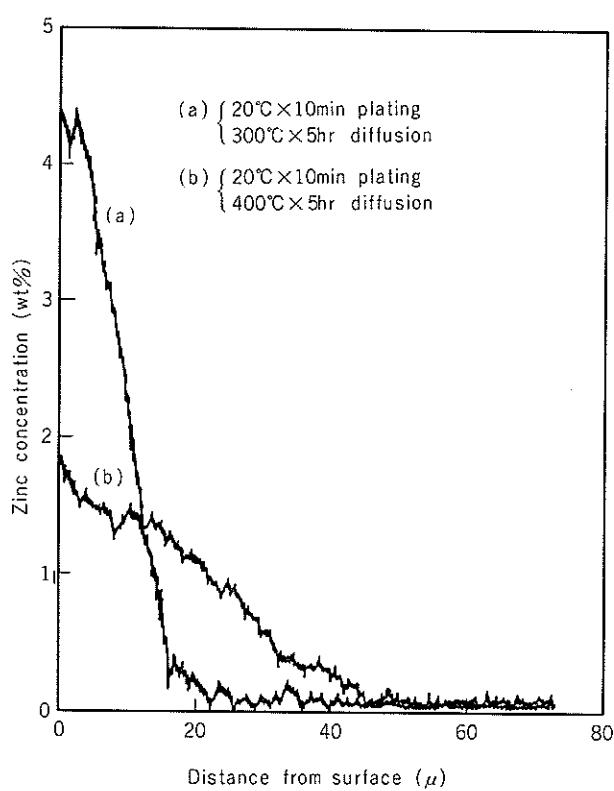


Fig. 3 Effects of diffusion temperature on the gradient of zinc concentration in the diffusion layer.

拡散層内の亜鉛濃度勾配におよぼす拡散処理温度の影響

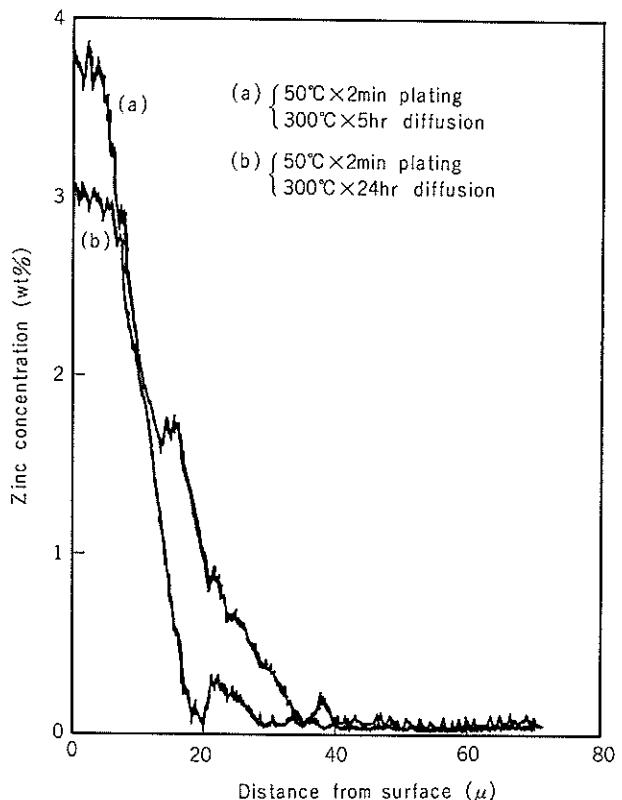


Fig. 4 Effects of diffusion time on the gradient of zinc concentration in the diffusion layer.

拡散層内の亜鉛濃度勾配におよぼす拡散処理時間の影響

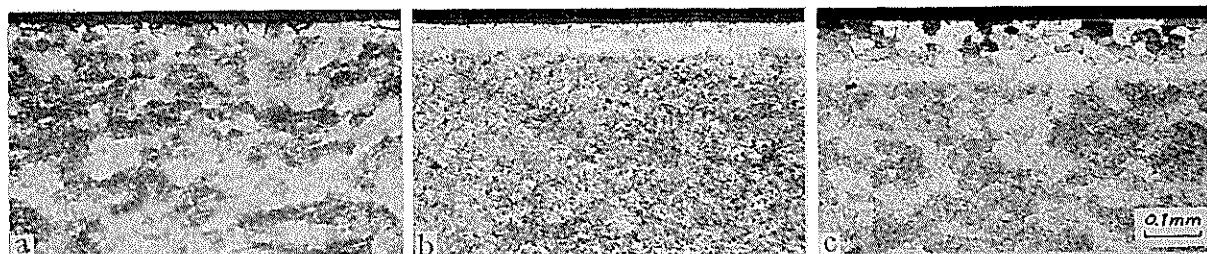


Fig. 5 Micro-structures of diffusion layers treated at each temperature for 5 hours after plating of 20°C × 2 min.

20°Cで2分間メッキ後、各温度で5時間拡散処理した拡散層の顕微鏡組織

(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C

層の厚さを求ることはできても、拡散層内の亜鉛濃度勾配を予測することは不可能である。

## 2.2 亜鉛濃度勾配と耐食性

Al-Zn合金層の腐食速度は亜鉛含有量の大なるほど高い。このため表面亜鉛濃度が高い材料ほど腐食がはげしくなる。アルクラッド材のように孔食の貫通を防止する効果をもたらせるには、拡散層が十分に厚く、しかも層内の亜鉛濃度勾配が適当でなければならない。拡散層の状況すなわち表面亜鉛濃度と拡散層の厚さと腐食の様相との関係は以下のごとくである。

Table 1 に示すような表面亜鉛濃度および拡散層の厚さの異なる6種材料を塩化銅水溶液(0.25g/l CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)

Table 1 Surface content of zinc and thickness of diffusion layer of specimens immersed in 0.25 g/l CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution at 40°C for 30 days.  
40°C の 0.25g/l CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 水溶液中に30日間浸漬した試料の表面亜鉛濃度と拡散層厚さ

Mark	Surface content of zinc (wt%)	Thickness of diffusion layer (μ)
a	4.2	25
b	1.2	60
c	0.7	80
d	2.0	70
e	1.0	100
f	0.4	150

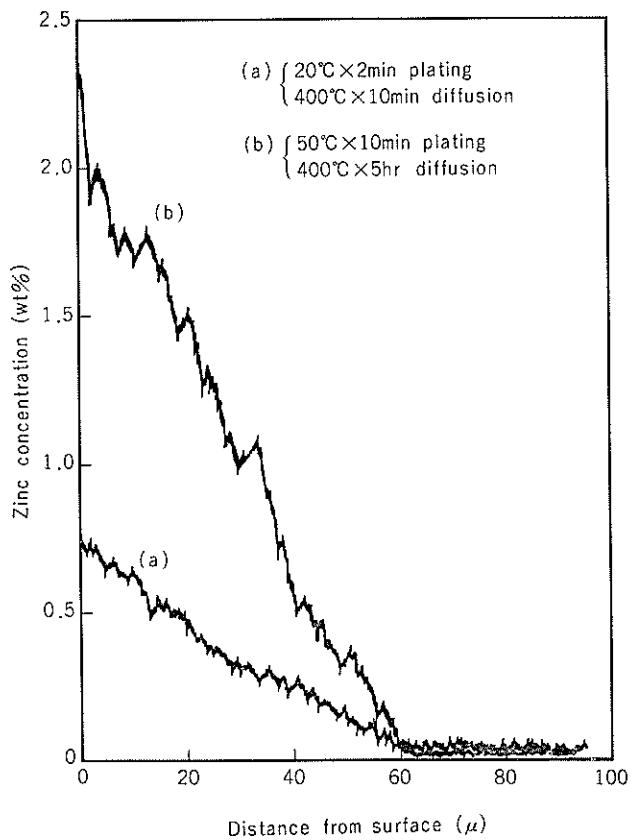


Fig. 6 Difference in the gradients of zinc concentration in diffusion layers whose micro structures are resembled to each other.

顕微鏡組織が似ている拡散層内の亜鉛濃度勾配の差

中に40°Cにて30日間浸漬した場合の試料表面の拡大状況と断面の顕微鏡組織をFig. 8およびFig. 9に示す。拡散の進行が不十分なために表面の亜鉛濃度が高すぎて、拡散層内の濃度勾配が急で、拡散層の薄いものは拡散層の腐食速度が速く、全面腐食を生ずる領域が急速に消耗されてしまい、その後の腐食が孔食になる(Fig. 8-a)。また逆に、拡散が進行しそぎて、表面亜鉛濃度が低く、濃度勾配がゆるやかになりすぎると、拡散層が厚くても層内に孔食が生ずる(Fig. 8-f)。貫通孔食防止のために好ましい材料としては、表面亜鉛濃度があまり高くなく、濃度勾配が適當で、拡散層が十分に厚いことが必要である。Table 1に示したb~eの4種の試料はFig. 8および9からもわかるように腐食が全面腐食のまで進行している。これらの材料はその腐食速度もあまり速くないため、長期間の使用に対しても孔食はほとんど発生しない。したがって、このような拡散層をもつ材料は貫通孔食を防止するためのアルクラッド材と実用上差がなく使用することができる。

### 3. クーラー用細管

クーラー用アルミニウム合金2重管(アルクラッド合金管)としてはいわゆる縫目なし押出2重管と溶接2重管があるが、前者は皮材層の厚さが不均一になりやすく、後

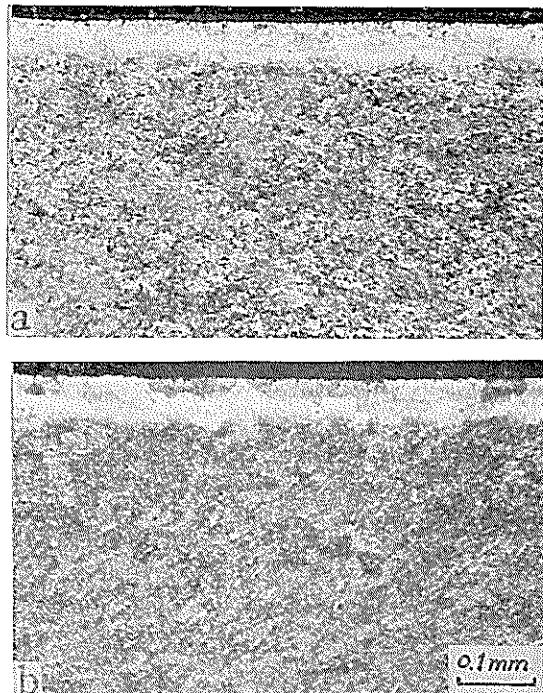


Fig. 7 Micro structures of diffusion layers having gradients of zinc concentration as Fig. 6 shows.

Fig. 6 に示す亜鉛濃度勾配をもつ拡散層の顕微鏡組織  
(a) 20°C × 2 min plating and 400°C × 5 hr diffusion.  
(b) 50°C × 10 min plating and 400°C × 5 hr diffusion.

者は皮材層の厚さは均一であるが、溶接部に接合不良を生じやすく、溶接部の検査方法にも十分な信頼性がない。そこで本章ではこれら2重管に代る材料として検討された亜鉛拡散2重細管の諸性能について説明する。

#### 3.1 亜鉛拡散処理の細管への応用

米国においてクーラー用冷媒管へのアルクラッド3003合金管の採用がUL社によって承認されたということは第1章にも述べたが、この場合のクラッド層の厚さについての規定は明確ではない。最小値については0.0019インチ(約48μ)とされているが最大値についてははっきりせず、ほぼ肉厚の20%程度が考えられているらしい。このため、亜鉛拡散2重管としても拡散層の厚さを50μ以上、好ましくは60μ以上にする必要がある。しかも、クーラー用細管としては外径が約10mmφ、肉厚が0.8~1.0mmの長尺コイルが要求されるから、そのような細管を製造する必要がある。

亜鉛拡散処理を管製造工程中のどの過程で実施するかということは大きな検討課題である。拡散層の様相が変わることをさけるためには最終工程で実施するのが望ましいが、その場合には製品としては軟質材しか得られない。アルクラッド管に代わる管材としては軟質材のみでは不都合であり、ある程度の強度が選べなくてはならない。そのためには拡散層の様相におよぼす抽伸加工の影響が明らかにされる必要がある。この点について種々検討された結果の1例をFig. 10に示す。準工業試験としてメッキ処理における

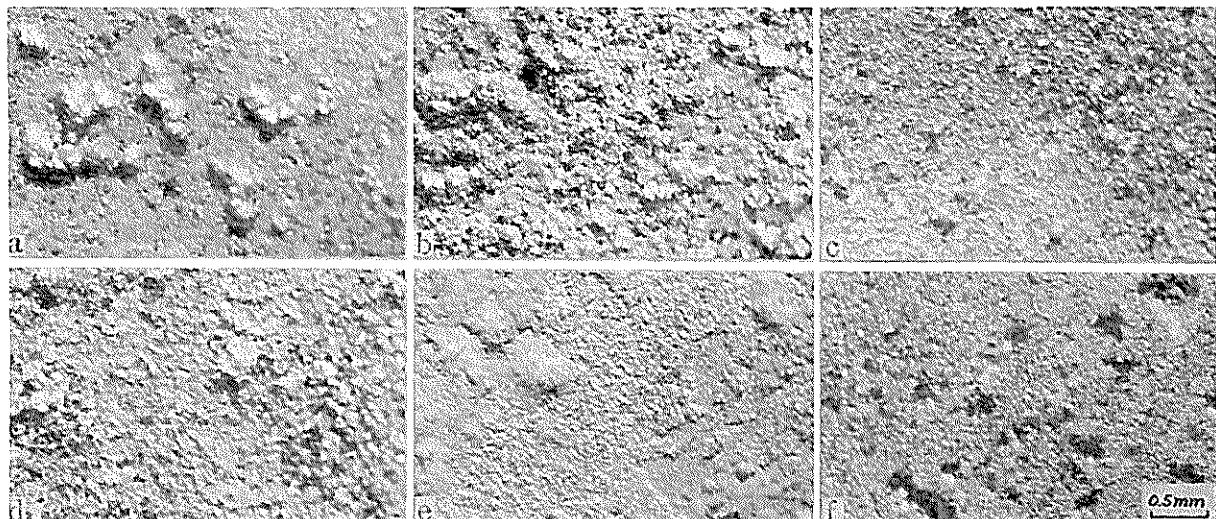


Fig. 8 Magnified surface appearances of specimens immersed in 0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at 40°C for 30 days.

0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液中に40°Cで30日間浸漬した試料表面の拡大外観状況

Surface content of zinc (wt%)	Thickness of diffusion layer ( $\mu$ )
(a) 4.2	25
(b) 1.2	60
(c) 0.7	80
(d) 2.0	70
(e) 1.0	100
(f) 0.4	150

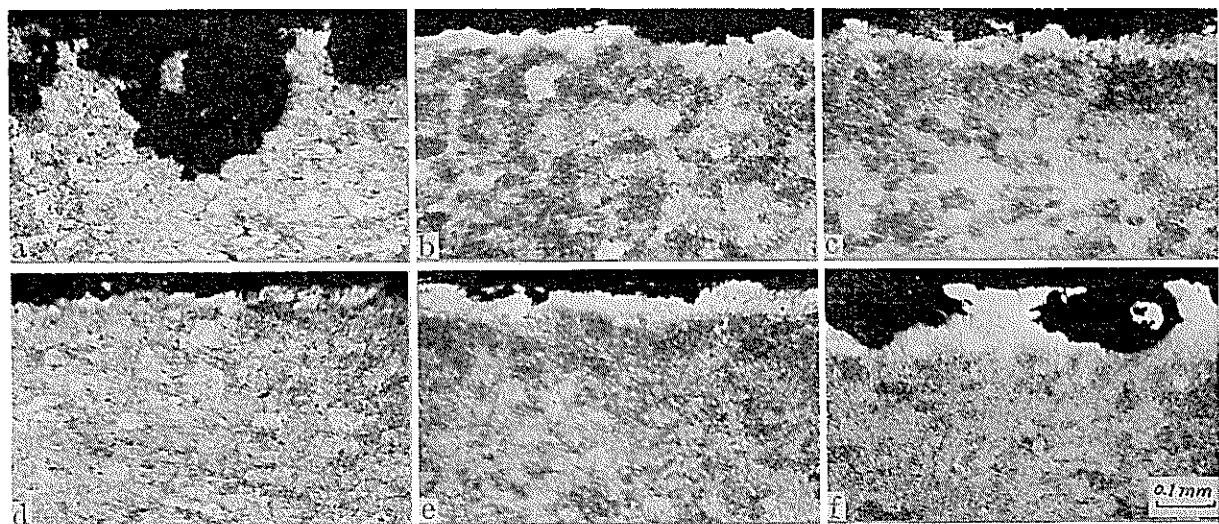


Fig. 9 Micro-structures of cross sections at corrosion parts on specimens immersed in 0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at 40°C for 30 days.

0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液中に40°Cにて30日間浸漬した試料の腐食部断面の顕微鏡組織

Surface content of zinc (wt%)	Thickness of diffusion layer ( $\mu$ )
(a) 4.2	25
(b) 1.2	60
(c) 0.7	80
(d) 2.0	70
(e) 1.0	100
(f) 0.4	150

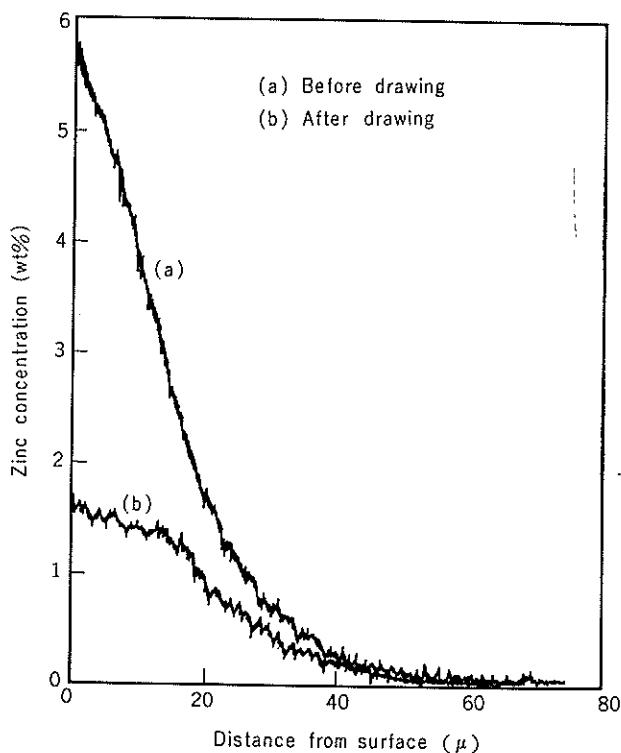


Fig. 10 Change in the gradient of zinc concentration in the diffusion layer of zinc diffusion double layer tube before and after drawing.

亜鉛拡散2重管の抽伸加工前後における拡散層内の亜鉛濃度勾配の変化

Condition of process :  $30^{\circ}\text{C} \times 15\text{ min plating}$  and  $400^{\circ}\text{C} \times 5\text{ hr diffusion}$

Size of the tube before drawing :  $29\phi \times 2t$

Size of the tube after drawing :  $10\phi \times 1t$

比液量を  $50\text{ml/cm}^2$  と多くしたために、メッキ処理時間のわりには付着亜鉛量が多く、押出前素管の表面亜鉛濃度が高くて拡散層内の亜鉛濃度勾配も急である。抽伸加工によって拡散層は均一に伸ばされ、拡散層の厚さをほとんど変化させることなく、拡散層内の亜鉛濃度勾配をゆるやかにすることが確認された。すなわち、拡散処理後の抽伸加工度によっても亜鉛濃度勾配をある程度調節することが可能であるということがわかった。したがって、ある程度表面亜鉛濃度が高く、厚い拡散層を得る手段が確立されれば、押出素管の状態でそのような亜鉛拡散処理を施し、その後の抽伸加工により表面亜鉛濃度および拡散層内の亜鉛濃度勾配さらには材料の強度をも任意に選定することの可能な細管を製造することができるわけである。

拡散層の厚さは熱処理条件で決まり、厚さを大にするには高温で長時間の熱処理を行えばよいが、熱処理温度を亜鉛の溶融点 ( $419^{\circ}\text{C}$ ) より高くすると、表面にメッキされた亜鉛が溶融脱落するし、亜鉛の濃度勾配がゆるやかになりすぎたりするだけでなく、拡散層内で粒界腐食が生ずる危険性もある<sup>4)</sup>ので好ましくない。いっぽう、温度が低け

れば厚い拡散層を得るために長時間の熱処理が要求される。たとえば、拡散温度による拡散層の厚さは  $300^{\circ}\text{C}$  の場合、5 hr で約  $15\mu$ , 16 hr で約  $30\mu$ , 24 hr で約  $45\mu$  になるものが、 $400^{\circ}\text{C}$  では 2 hr で約  $35\mu$ , 5 hr で約  $50\mu$ , 16 hr で約  $65\mu$ , 24 hr で約  $85\mu$  である。メッキによる亜鉛付着量がきわめて多い場合、熱処理による拡散層の厚さは付着亜鉛量の少ない場合より増加する傾向がみられるが、増加の割合はあまり大きくなく、拡散層を厚くするための決定的要因にはなりません。 $60\mu$  以上の拡散層を得るために  $400^{\circ}\text{C}$  では 16 hr 以上の熱処理が必要ということになるが、製造コスト上熱処理時間は短かい方が望ましい。亜鉛の溶融点以上に熱処理温度を上げられない理由が主として表面亜鉛の溶融脱落があるので、厚い拡散層をできるだけ短時間で得るために2段熱処理が考えられる。すなわち、まず亜鉛の溶融点より低い温度で熱処理して、表面の亜鉛を一応内部にすべて拡散させて溶融脱落の危険をなくし、その後にさらに高い温度で熱処理して厚い拡散層を得る方法である。第1段の温度は  $250\sim 419^{\circ}\text{C}$  の範囲内で選ぶべきで、これ

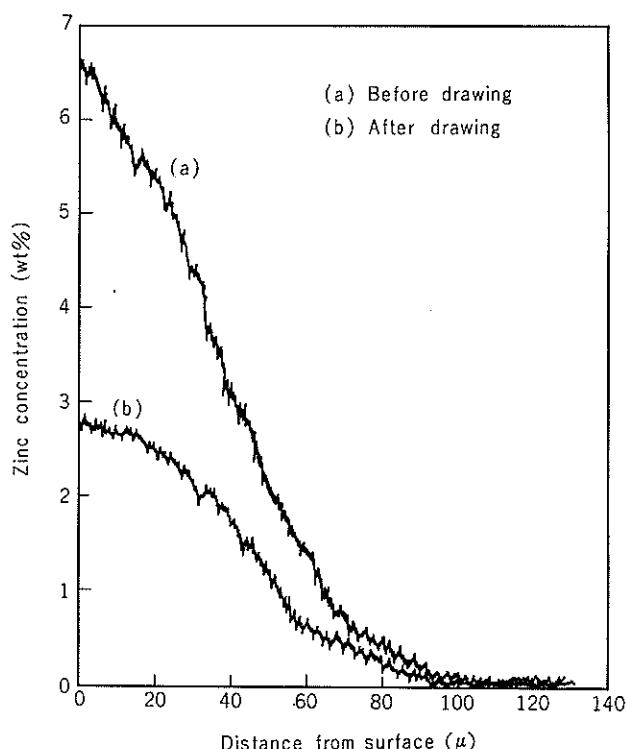


Fig. 11 Change in the gradient of zinc concentration in the diffusion layer of zinc diffusion double layer tube made by two-step diffusing process before and after drawing.

2段拡散2重管の抽伸加工前後における拡散層内の亜鉛濃度勾配の変化

Condition of process :  $30^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min plating}$  and  $400^{\circ}\text{C} \times 5\text{ hr} \rightarrow 500^{\circ}\text{C} \times 5\text{ hr diffusion}$ .

Size of the tube before drawing :  $29\phi \times 2t$

Size of the tube after drawing :  $9.5\phi \times 1t$

より低温になると粒界 優先拡散が著しくなり<sup>7)</sup>満足な拡散層が得られなくなる危険がある。第2段の温度は420~600°Cの範囲内で選ぶことが好ましい。あまり高温になると拡散の進行が速すぎ、適当な濃度勾配を得るのが困難になるだけでなく、拡散層が溶融するおそれもある。

結局、2段熱処理の温度と時間を組合せることにより、適当な厚さと亜鉛濃度勾配を有する拡散層が得られ、さらにその後の引伸加工により材料強度だけでなく表面亜鉛濃度および層内の亜鉛濃度勾配をも適当地調節することが可能になった。Fig. 11は押出素管の状態で亜鉛拡散処理を施した場合とその後に97%の引伸加工をした場合との拡散層内の亜鉛濃度勾配の1例で、Fig. 12はそれらの拡散層の顕微鏡組織である。

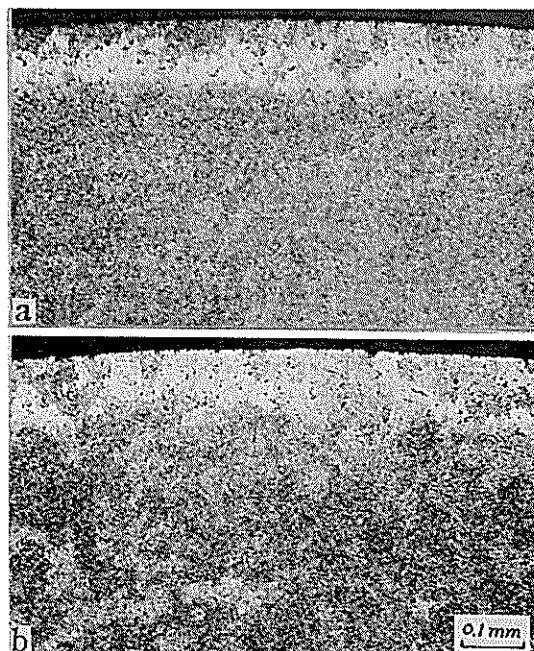


Fig. 12 Micro-structures of diffusion layers having gradients of zinc concentration as Fig. 11 shows.

Fig. 11 に示す亜鉛濃度勾配を有する拡散層の顕微鏡組織

Condition of process : 30°C × 20 min plating and  
400°C × 5hr → 500°C × 5hr  
diffusion

- (a) Diffusion layer of tube before drawing
- (b) Diffusion layer of tube after drawing

### 3.2 外面亜鉛拡散2重管の耐食性

#### 3.2.1 浸漬試験における単管および2重管との比較

99.5%アルミニウム単管、アルクラッド3003合金管(外面クラッド厚さが0.2~0.3mmの押出2重管)および外面亜鉛拡散2重管(99.5%アルミニウム細管に1段拡散処理した材料で、引伸加工は施しておらず、表面亜鉛濃度1.7%, 拡散層の厚さ約50μ)を供試材として、浸漬試験による腐食状況の差を調査した。

試験条件はTable 2に示すように連続浸漬試験を酢酸水溶液と塩化銅水溶液について実施し、乾湿交互浸漬試験を酸性食塩水溶液について行った。

試験後の各試料の外観をFig. 13~15に、それらの腐食部分の断面顕微鏡組織の例をFig. 16~18に示す。

純アルミニウム単管は全面均一溶解反応の起る酢酸水溶液中では孔食を生じなかったが、他の2条件下では著しい孔食を生じ、とくに乾湿交互浸漬試験では管の肉厚1mmを貫通する孔食が随所に認められた。

アルクラッド3003合金管は乾湿交互浸漬試験でははげしいフクレを生じたものがあり、皮材のはく離もきわめて著しく、外観からうける感じは耐孔食性良好とはいえない、決して好ましいものとはいえない。フクレの発生原因は押出2重管の製造条件のバラツキによる皮材の密着性不良と思われる。これらのフクレは皮材の厚さが大きすぎる部分によ

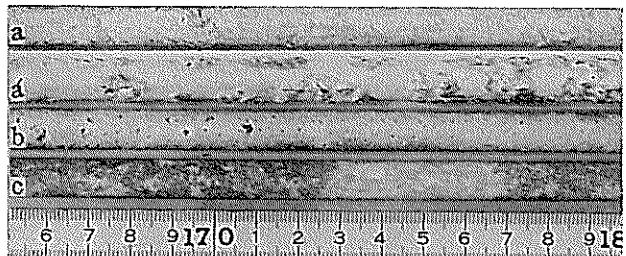


Fig. 13 Appearance of tubes after 3000 hr alternate immersion test in acidic 3% NaCl aqueous solution at 40°C.

酸性の3%NaCl水溶液中での40°C×3000hrの乾湿交互浸漬試験管の外観

- (a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (a') Extruded double layer tube (example of swellings)
- (b) 1050 alloy tube
- (c) 1050-zinc diffusion double layer tube

Table 2 Conditions of immersion tests of aluminum alloy tubes for air-conditioners.

クーラー用アルミニウム合金管の浸漬試験条件

Type of test	Test solution	Condition of Test	Test period (hr)
Alternate immersion in acidic solution	3% NaCl, pH=3.0	Cycle of 40°C×30 min immersion and 50°C×30min drying	1000, 3000
Total immersion in neutral solution	0.25 g/l CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, pH=6.4	40°C, continuous immersion	1000, 3000
Total immersion in acidic solution	2.5% CH <sub>3</sub> COOH, pH=0.4	40°C, continuous immersion	1000, 3000

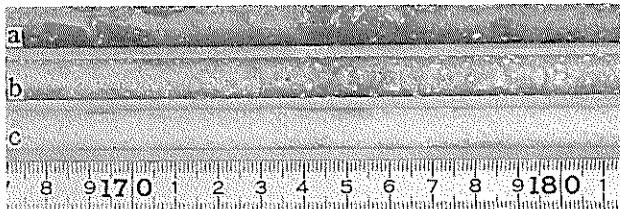


Fig. 14 Appearances of tubes after 3000 hr immersion test in neutral 0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at 40°C.

中性の 0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液中での 40°C × 3000hr 浸漬試験管の外観

- (a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (b) 1050 alloy tube
- (c) 1050 zinc diffusion double layer tube

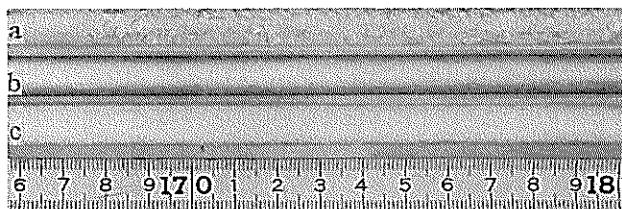


Fig. 15 Appearances of tubes after 3000hr immersion test in 2.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aqueous solution at 40°C,

2.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  水溶液中での 40°C × 3000hr 浸漬試験管の外観

- (a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (b) 1050 alloy tube
- (c) 1050 zinc diffusion double layer tube

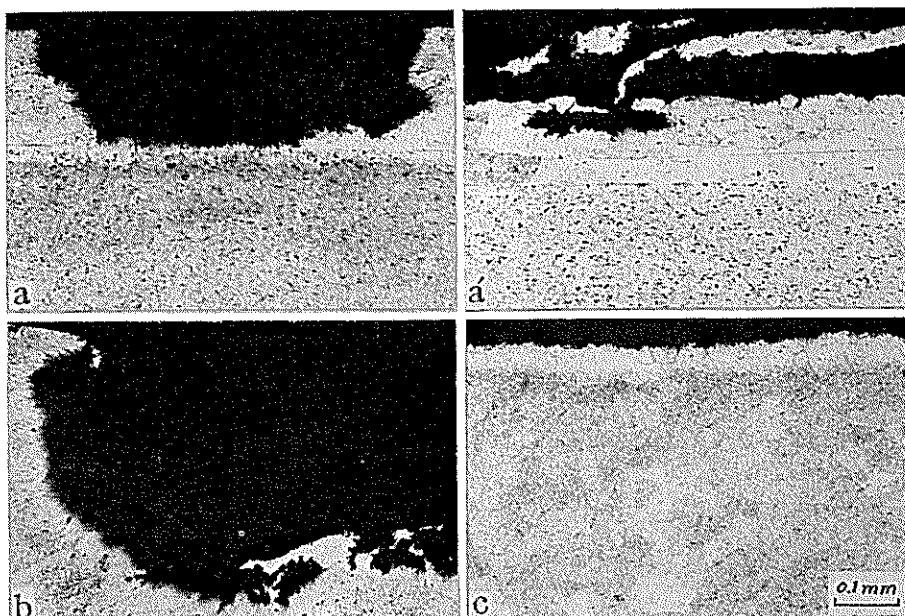


Fig. 16 Micro-structures of cross sections at corrosion parts on tubes after 3000hr alternate immersion test in acidic 3%  $\text{NaCl}$  solution at 40°C.

酸性の 3%  $\text{NaCl}$  水溶液中での 40°C × 3000hr の乾湿交互浸漬試験管の腐食部断面顕微鏡組織

- (a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (a') Extruded double layer tube (example of swellings)
- (b) 1050 alloy tube
- (c) 1050 zinc diffusion double layer tube

り多く生じやすく、皮材厚さの均一性も含めて、押出2重管の製造が困難なことを物語るものである。さらに、塩化銅水溶液ならびに酢酸水溶液中の腐食部には、皮材部を貫通して心材部に0.03mmほど食い込んだ腐食の例が2, 3みられた。腐食孔内部に腐食生成物がつまり、その腐食生成物と3003合金母材との間に隙間腐食が起り、皮材の犠牲陽極効果を妨げるものと思われる。このような例は淡水中に長期間浸漬された試験片においても2, 3確認されており<sup>8)</sup>、アルクラッド材に生ずる孔食が必ずしも皮材部で止るとは限らないことを示している。とくにクーラーにおける凝縮水は本試験溶液の場合よりかなり電気伝導度が低く、試料

表面の水膜の厚さもうすいと思われ、このような場合皮材からの防食電流の到達範囲はかなりの制限をうけるよう思われる。したがって、このような場合には上述のような心材へ腐食孔が食い込んでいく危険性はさらに大きくなるものと思われる。

これに対し、亜鉛拡散2重管では表面の亜鉛濃度の微小の差により、部分的に凹凸が生じたり、面が粗くなることはあるものの、全体としては拡散層内に濃度勾配が存在するために、亜鉛濃度の高い部分が優先的に溶解し、腐食が均一に進行する。腐食試験前に 50μ あった拡散層は 3000hr 試験後においても 20~40μ 残されており、管自体の

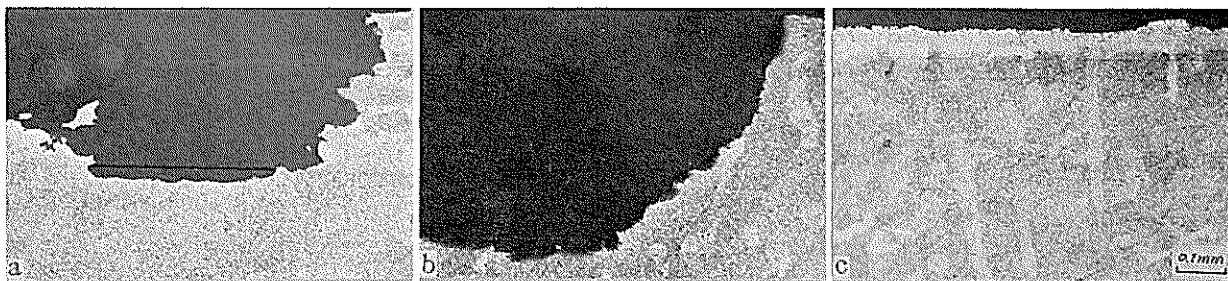


Fig. 17 Micro structures of cross-sections at corrosion parts on tubes after 3000hr immersion test in neutral 0.25 g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solution at 40°C.

中性の0.25g/l  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液中での 40°C × 3000hr の浸漬試験管の腐食部断面顕微鏡組織

(a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)

(b) 1050 alloy tube

(c) 1050 zinc diffusion double layer tube

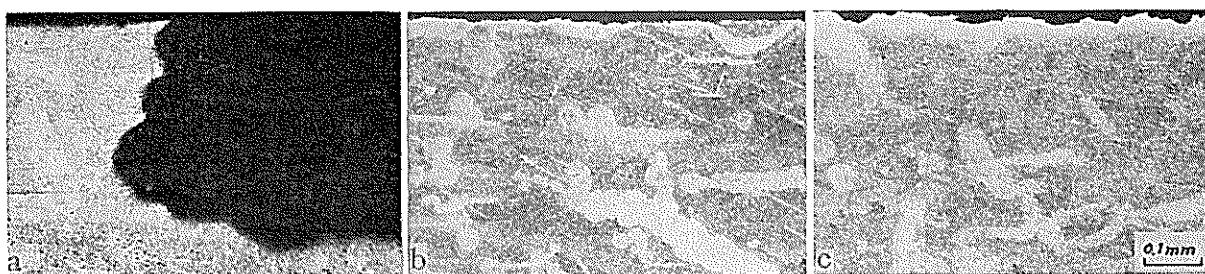


Fig. 18 Micro-structures of cross sections at corrosion parts on tubes after 3000hr immersion test in acidic 2.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution at 40°C.

2.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  水溶液中での 40°C × 3000hr の浸漬試験管の腐食部断面顕微鏡組織

(a) Extruded double layer tube (Alclad 3003)

(b) 1050 alloy tube

(c) 1050 zinc diffusion double layer tube

耐食性もきわめてすぐれていて、貫通孔食の生じる危険はない。

### 3.2.2 乾湿交互噴霧試験による耐食性比較

Table 3 に示す 7 種類の管を供試材として、ウェット・コンデンサを想定した乾湿交互噴霧試験による腐食状況を調査した。噴霧液として孔食が発生しやすいことが確認されている水溶液 ( $\text{Cl}^-$ -100ppm,  $\text{SiO}_3^{2-}$ -30ppm,  $\text{SO}_4^{2-}$ -30 ppm 含有,  $\text{pH}=7 \pm 0.2$ ) を用い、40°Cでの 8 hr の噴霧と 20°Cでの 16hr の乾燥とを 1 サイクルとする試験を延べ 14か月間実施した。

試験後の各試料の外観を一括して Fig. 19 に、各腐食部分の表面拡大状況の代表例を Fig. 20 に、それらの断面顕微鏡組織を Fig. 21 に示す。

純アルミニウムおよび3003合金単管の表面にはきわめて深い孔食が点在し、その最大深さは 0.7mm をこえていた。

亜鉛拡散 2 重管はいずれも全面腐食を呈し、20~25 $\mu$  の拡散層が均一に残存していた。一段拡散処理材のため試験前の拡散層の厚さが 45 $\mu$  であったが、14か月の試験後でも拡散層の消耗量は全体の半分程度である。拡散層の消耗が進行するにつれて外表面の亜鉛濃度は減少するから、その腐食速度も遅くなる。孔食が発生してくるのは拡散層内

の亜鉛濃度勾配がほとんどなくなったとき、いいかえれば拡散層がほとんどすべて消耗されたときであり、この材料での孔食発生はかなり長期間の試験後であろうと推測される。2 段拡散処理材の場合には、表面亜鉛濃度を調節して拡散層の厚さを 80 $\mu$  以上にできるから、孔食発生の危険性は実用上ほとんどない。

アルクラッド 3003 合金管では皮材部全体に比較的大きな

Table 3 Specimens used in alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験試料

Mark	Materials
A	1050 alloy tube
B*	1050 zinc diffusion double layer tube
C	3003 alloy tube
D*	3003 zinc diffusion double layer tube
E	Alclad 3003 alloy tube (extruded double layer tube)
F	Alclad 3003 alloy tube (welded double layer tube)
G**	Alclad 3003 alloy tube (welded double layer tube)

\*Produced by one-step diffusing process.

Surface content of zinc: 1.2 wt % Zn

Thickness of diffusion layer: 45  $\mu$

\*\*Original tube of mark F.

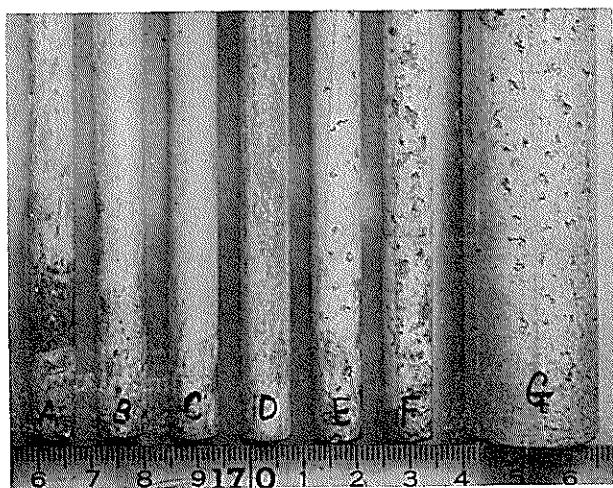


Fig. 19 Appearances of tubes after 14 months alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験14か月後の管の外観

Test solution : 100ppm  $\text{Cl}^-$ , 30ppm  $\text{SiO}_3^{2-}$ , 30ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , pH=7

Condition : 40°C × 8hr spray and 20°C × 16hr dry

- (A) 1050 alloy tube
- (B) 1050 zinc diffusion double layer tube
- (C) 3003 alloy tube
- (D) 3003 zinc diffusion double layer tube
- (E) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (F) Welded double layer tube (Alclad 3003, after drawing)
- (G) Welded double layer tube (Alclad 3003, before drawing)

浅い腐食が多数点在しており、その大部分は皮材部で止っていたが (Fig. 21-E 参照)，前項にみられたような心材部に食い込んだ腐食は本試験においても Fig. 22 にその例を示すように 2, 3 生じており、孔食が必ずしも皮材部のみで止るという保証はないことが明らかである。従来、アルクラッド材は皮材がほとんどすべて消耗されるまで孔食が心材に食い込むことはないとされていたが、ここに示した実験結果はそのような考え方をくつがえすもので、耐孔食用材料としてのアルクラッド材が必ずしも安全でないことを示唆するものである。

溶接2重管の抽伸前素管(G)の溶接部の余盛を削除した部分は皮材が削除されて心材の3003合金が露出している。この部分は試験前にはあまりはっきりしないが、試験後にはやや黒く変色して、幅が約1.4mmの帯状を呈する。この帯内には微細な凹凸が生じ、溶接不良とおぼしき微細な亀裂(管の肉厚を貫通するものではない)もところどころにみうけられた。抽伸した溶接2重管(F)におけるこの帯状部分の幅は約0.5mmに減少していた。この帯状部分と皮材との間のGalvanic作用により帯状部分にすぐ隣接した皮材部がかなり腐食されて (Fig. 21-F 参照)，その結果として帯状部は保護されていた。しかしながら、この皮材の犠牲陽極効果のおよぶ範囲は環境によって大きく変化すると思われるし、前項でも述べたように隙間腐食の要因が考えられる場合にも変わると思われる。したがって、この帯状部分内の溶融部に腐食が集中的に進行する危険も無視できない。Fig. 23 はその典型例で肉厚のほぼ90%まで腐食が進行している。したがって、クーラー用細管に溶接2重管を採用することはさけるべきであろう。

以上の結果より、押出2重管においても腐食が皮材部の

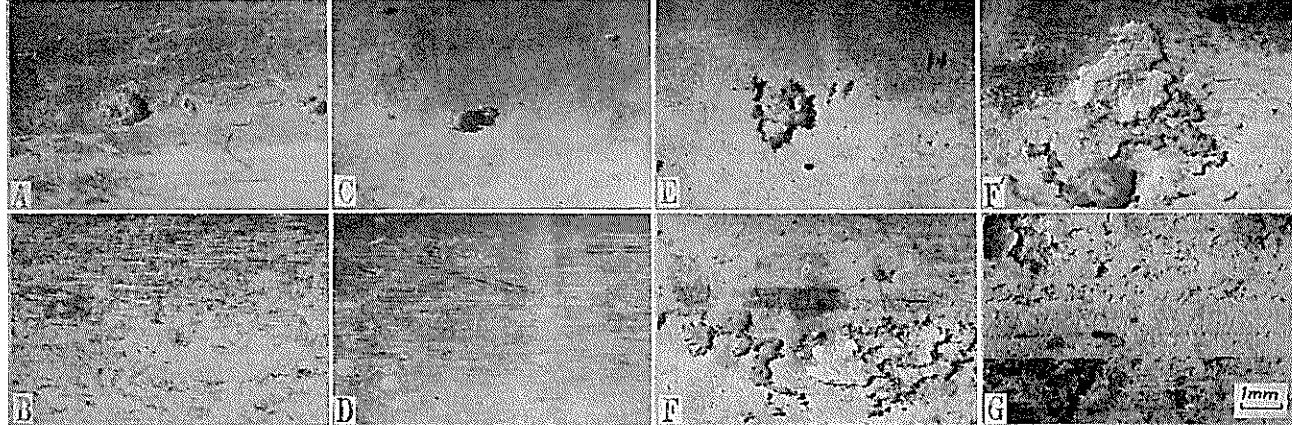


Fig. 20 Magnified surface-appearances of corrosion parts on tubes after 14 months alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験14か月後の管腐食部の表面拡大外観

- (A) 1050 alloy tube
- (B) 1050 zinc diffusion double layer tube
- (C) 3003 alloy tube
- (D) 3003 zinc diffusion double layer tube
- (E) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (F) Welded double layer tube (Alclad 3003, welded part after drawing)
- (F') Welded double layer tube (Alclad 3003, usual clad-part after drawing)
- (G) Welded double layer tube (Alclad 3003, welded part before drawing)

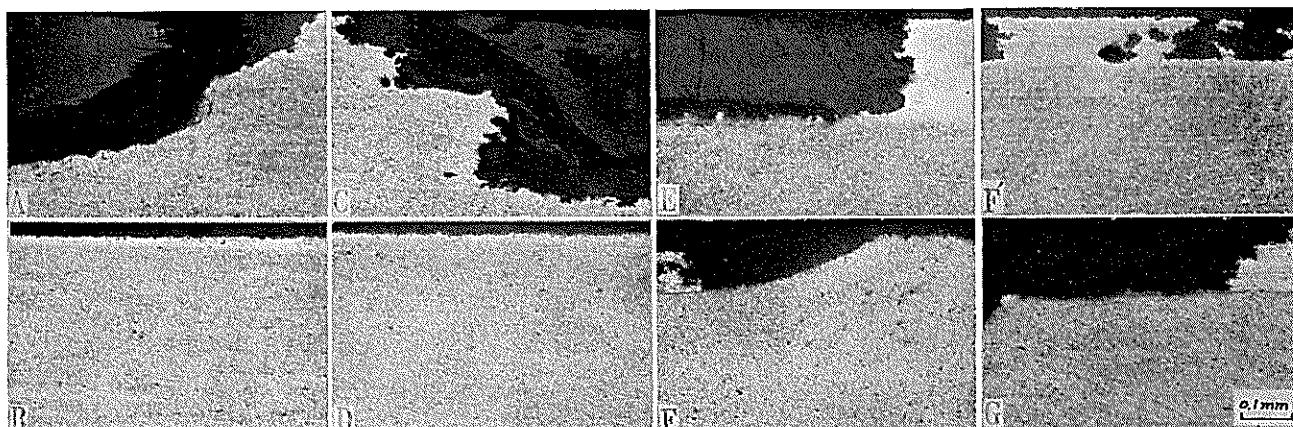


Fig. 21 Micro-structures of cross-sections at corrosion parts on tubes after 14 months alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験14か月後の管腐食部の断面顕微鏡組織

- (A) 1050 alloy tube
- (B) 1050 zinc diffusion double layer tube
- (C) 3003 alloy tube
- (D) 3003 zinc diffusion double layer tube
- (E) Extruded double layer tube (Alclad 3003)
- (F) Welded double layer tube (Alclad 3003, welded part after drawing)
- (G) Welded double layer tube (Alclad 3003, usual clad-part after drawing)

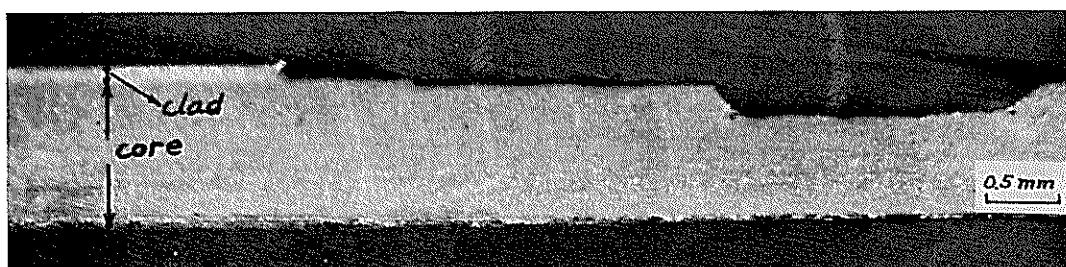


Fig. 22 Example of corrosion penetrated into core part of the extruded double layer tube after 14 months alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験14か月後に押出2重管の心材部に食い込んだ腐食の例

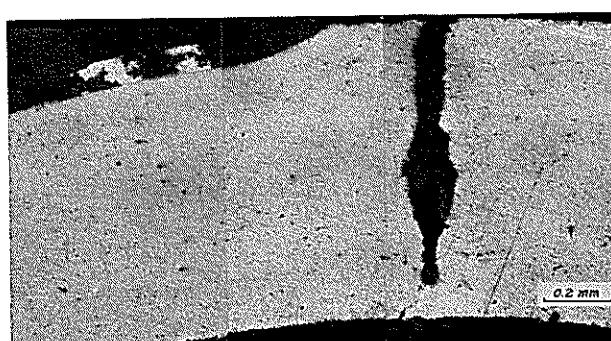


Fig. 23 Example of corrosion at fusion zone penetrated deeply into core part of the welded double layer tube after 14 months alternate spray test.

乾湿交互噴霧試験14か月後に溶接2重管の溶融部において深く心材部に食い込んだ腐食の例

みで止るという保証がないため、クーラー用細管としては2段拡散処理を施して80 $\mu$ 以上の拡散層を有する亜鉛拡散2重管の方が2重管よりもすぐれた材料といえる。

#### 4. おわりに

アルクラッド3003合金における7072合金皮材に相当する部分を表面から内部に向って漸減する亜鉛濃度勾配を有する拡散層に置き換える技術を、管外表面に適用した亜鉛拡散2重細管について概説した。

従来の合わせ材は腐食が皮材部のみで止まり、皮材がほとんどすべて消耗されるまで腐食が心材に食い込むことはないとされているが、環境ならびに使用条件によっては腐食が必ずしも皮材部のみで止まるという保証はないことが実験的に確認された。

しかるに、ここで述べた亜鉛拡散2重管は皮材部に亜鉛濃度勾配が存在するために、ほとんどすべての環境下で全面腐食が進行し、腐食が進行するにつれてその速度が減少するので、実用上孔食が発生する危険はない。しかもこの処理技術は押出2重管に比してその製造が容易で、製品も安定しており、コストの低減も可能である。したがって、クーラー用細管などへの本材料の適用は今後十分に期待できよう。

おわりに、本材料の開発にあたり種々御助力頂きました研究部、技術部の関係諸氏に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 萩原理樹、入江宏、姫野健：本誌，14(1973)，151.
- 2) D.G. Vandenburg and A.J. Haygood: *Performance of Aluminum in Air Conditioners*, Reprint of Refrig. Engg. (1958-9).
- 3) W.King: *Corrosion Tests on Room Air Conditioner Condenser Coils*, ALCOA Res. Lab.(1972-5).
- 4) 萩原理樹、馬場義雄、直江正久：軽金属，21(1971)，137.
- 5) M.R. Bothwell: Metal Progress, March(1965), 81.
- 6) 神谷修、石川正道：特許出願公告，昭42-18050.
- 7) 西川精一、小林繁美：軽金属，21(1971)，55.
- 8) 萩原理樹：未公表

R180

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 15 No. 2 April 1974

---

The Process for the Production of Electrolytically  
Etched and Anodised Strip  
- For Lithographic Plates -

Shiro Terai  
Toshio Suzuki  
Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社

# The Process for the Production of Electrolytically Etched and Anodised Strip\*

## —For Lithographic Plates—

by Shiro Terai\*\*, Toshio Suzuki\*\*\* and Yoshikatsu Hayashi\*\*\*

### 1. Introduction

Lithography is a term created by Aloysius Senefelder in 1798. He described his invention in his book "Complete Course of Lithography" as being different to any other processes at that time in that lithography is a chemical process of printing.<sup>1)</sup> Though Senefelder used the smooth limestone, metal substrates such as zinc, aluminum, and multi-metal have been successively applied to a lithographic plate. Among the various metal substrates for the lithographic plate, aluminum is nowadays becoming the most important in practice. Because it is possible to apply various surface treatments for aluminum to make a good lithographic surface. The silicate process and the anodising method are the typical treatment.<sup>2)</sup>

Lithography makes use of the chemical phenomena that water and ink repel each other. Lithographic plates have generally hydrophilic layers. Therefore if the image area is ink-receptive and water-repellent, only the image area receives ink when ink and water are poured onto plates at the same time.

The most important properties for lithographic plates are considered as follows:

- (1) Water receptivity
- (2) Good adhesion of the photosensitive coating to the plate
- (3) High abrasion resistance
- (4) Surface roughened uniformly

The ball-grained surface which satisfies all these properties, has been successfully used for the lithographic plate for a long time. A surface grained uniformly by the ball-graining method gives good adhesion of the photosensitive coating and good water receptivity.

The lithographic plate with the ball-grained surface has been quite common and widely used as a deep-etch plate. In the ball-graining method, however, a great care and skillfulness of an operator are needed to make the selection of natures and materials for the balls and abrasive employed as well as the adjustment of moisture content in the abrasive material and the control of many other operating conditions. Besides, as it

is impossible to operate the ball-graining method in a continuous manner, it is necessary to work up the aluminum sheet by batchwise from one to another.

Usually, the ball-graining method takes a relatively long time of e.g. 20-40 minutes to finish up one aluminum sheet. Accordingly, this method is very inefficient and expensive. Noticeable increase of personal expenditure in recent years also renders the ball-graining method less attractive.

On the other hand, there has been a remarkable increase in the use of a pre-sensitized plate (PS plate) in the past several years. One of the main reasons for this trend is that PS plate can save time and does not need special skillfulness in a plate-making.

PS plate generally consists of an aluminum base metal, surface of which is grained mechanically or chemically, a hydrophilic layer produced by chemical treatments such as the silicate or a hydrofluozirconic acid treatment, and a photosensitive coating of diazonium compound. PS plate is superior to deep-etch plate in massproduction and plate-making. However, the qualities of PS plate such as press life and sharpness of prints, are usually inferior to those of deep-etch plate. PS plate has usually a limited and guaranteed storage life which may be as short as six months or less.<sup>3)</sup> Printers who purchase in relatively large quantities must store some plates for considerably long periods of time prior to use and therefore can not always use the pre-sensitized type of plate. For such printers, a plate having a desired hydrophilic layer but lacking a photosensitive coating is prepared. At the time of use, the printer merely swab or wipe on a solution of a sensitizer and dry the plates which are then ready for exposure. Accordingly, such plates having only a hydrophilic layer are known as "Wipe-On" plates.

Bi- and tri-metal plates are successfully applied to extra long runs.

Table 1 shows the classification of the lithographic plates.

This paper serves to introduce a new possible process for the production of electrolytically etched and anodised strip and a superior electrolytic etching method that may eventually compete with those now being used in commercial practice.

\*This process has been patented in U. S. A. and filed in Japan.

\*\*Research Department. Dr. of Eng.,

\*\*\*Research Department.

Table 1 Classification of lithographic plates

	Deep-etch Plate	Pre-sensitised Plate *	Wipe-on Plate	Tri-metal Plate
Base metal	Zn, Al	Al	Al	Fe-Cu-Cr, Al-Cu-Cr
Graining method	ball	brush, chemical etching	ball, brush, chemical etching	
Photosensitive coating	PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	diazonium compound	diazonium compound	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + gum-arabic
Type of film	posi	nega (posi)	nega	posi (nega)
Plate making	(1) surface cleaning (2) photosensitive coating (3) exposure (4) development (5) etching	(1) exposure (2) development (3) lacquer coating (4) developing ink coating (5) gum-arabic coating	(1) photosensitive coating (2) exposure (3) development (4) gum-arabic coating (5) etching (6) water rinse (7) lacquer coating (8) tinctor coating (9) remoring hardened resist (9) gum-arabic coating	(1) surface cleaning (2) photosensitive coating (3) exposure (4) development (5) etching (6) water rinse (7) lacquer coating (8) removing resist (9) gum-arabic coating
Image area	lacquer	diazo resin + lacquer	diazo resin + lacquer	Cu + lacquer
Typical application	high grade articles	proof reading, office printing		newspaper, packaging paper
Press life	50,000 ~ 100,000	< 50,000	50,000 ~ 100,000	200,000 ~ 300,000

\* Subtractive PS plate is not shown here.

## 2. Process

### 2.1 Continuous electrolytic etching and anodising plant

Etched and/or anodised strips of aluminum are well known and used for many industrial purposes. The growing list of applications of these strips covers such major areas as appliances, automotive components, building materials, food industry equipments, sporting goods, general transportation uses and numerous miscellaneous art, jewellery and decorative uses.

Many researchers have given serious consideration to the techniques for continuous etching or anodising of aluminum strips.<sup>4),5)</sup> With respect to strip treatment for lithographic plates, authors think that one of the most important points of strip etching and anodising technique is how to introduce current into a moving strip itself.

Two types of methods are generally used. One is a metal contact-roll method and the other is a liquid charge-chamber method. In the former method, the current is introduced to the moving strip by means of a contact-roll located outside an electrolytic cell. This method of contact limits the current density which can be achieved without local overheating and sparking and also limits the line speed which can be achieved without scratch defects. Any stain, dust and water drain must be eliminated perfectly from both the strip and roll surfaces in order to avoid such troubles. In the latter method, on the contrary, the current is introduced into the strip through an electrolyte without the use of mechanical contact-rolls. This method offers no limitations since arcing and mechanical damage do not occur practically.

As lithographic plate can not be permitted of even a slight surface defect, the latter method is desirable. In the electrolytic system discussed in

this paper, the liquid contact-cell is employed as Figs. 1 and 2 show. Figure 3 shows the schematic illustration of arrangement of the plant shown in Figs. 1 and 2.

As Fig. 3 shows, the plant applied here consists of a series of a first electrolytic cell and a second electrolytic cell. Strip is un-coiled and then continuously passes over the guide rollers into the first cell, which is provided with two opposite electrodes made of a suitable material such as lead or graphite.

The cell is partitioned by an intermediate vertical wall which is machined to contain an orifice through which the aluminum strip can pass freely without contacting with the wall. The aluminum strip is etched electrolytically in the first cell and then passed through guide rollers and is led to a rinsing chamber in which the strip is washed by water spray. From there the strip is suitably guided by rollers, passing through the second cell in which the strip is anodised. The second cell has the arrangement and construction similar to the first one. The etched and anodised strip is passed through a rinsing chamber and a drying device, and wound up into a coil by means of a recoiler.

The electrolyte in each cell is fed from its storage tank to a pump and then into a heat-exchanger for heating or cooling the electrolyte. After leaving the heat-exchanger, the electrolyte is ejected into the each cell through nozzles.

Outlets are provided at the forward and afterward ends of the cell for discharging an overflow of the electrolyte, and this overflow of the electrolyte is sent back through the outlets into a storage tank. The storage tank is supplied successively with a supplemental fresh flow of the electrolyte from an electrolyte-feeding tank.

An alternating or a direct current can be introduced to the electrodes of the each cell. By

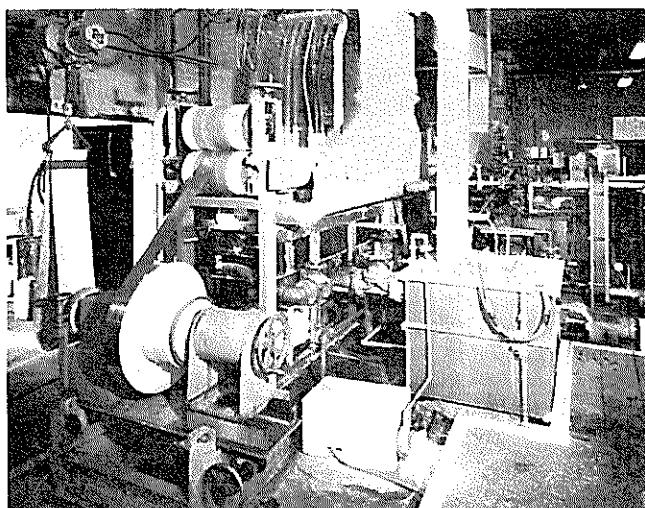


Fig. 1 Continuous electrolytic etching and anodising plant (front view)

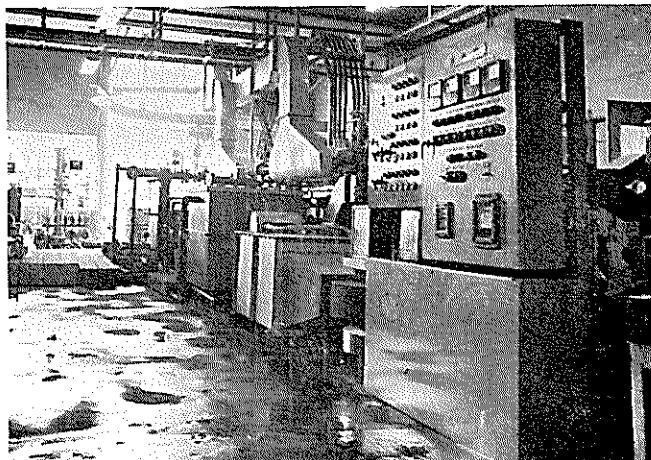


Fig. 2 Continuous electrolytic etching and anodising plant (back view)

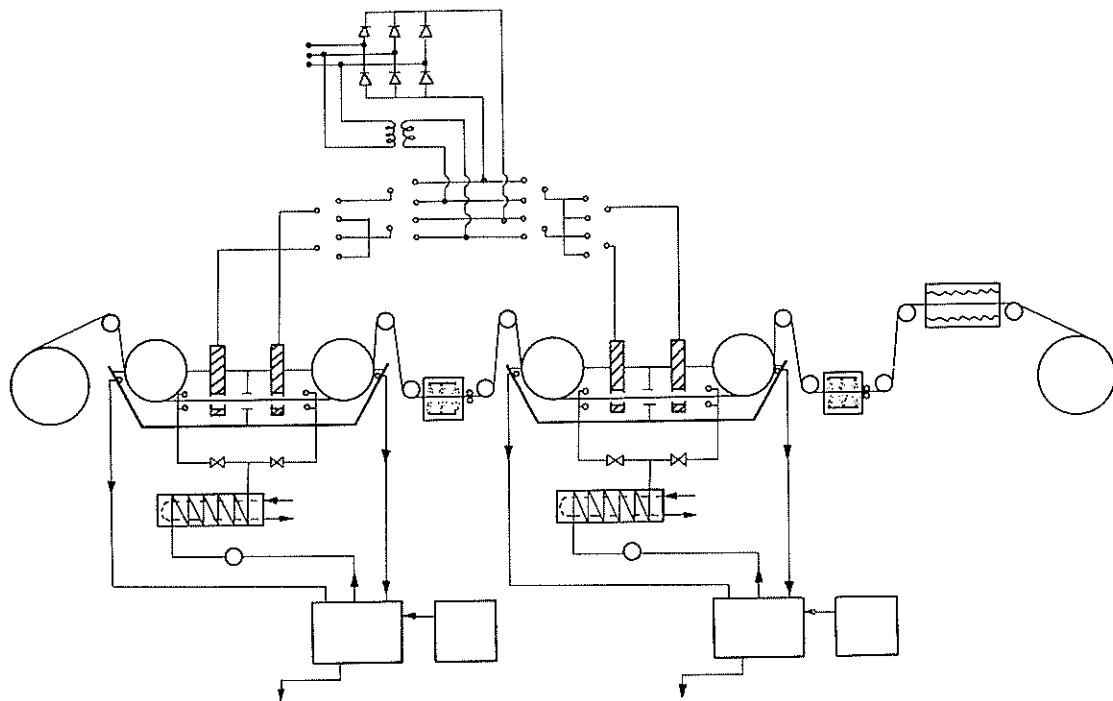


Fig. 3 Schematic illustration of an arrangement of electrolytic etching and anodising plant

connecting each electrical terminals appropriately, the strip is treated with the alternating current in the first cell and with the alternating or direct current in the second cell.

Pre-treatment stages are not shown in this paper, but it is preferred that the surfaces of the strip should be degreased and cleaned by an ordinary cleaning method in the case that the surfaces of the strip have been strongly contaminated by oils and grease.

## 2.2 Electrolytic etching

In order to give good adhesion of the photo-sensitive coating and good water receptivity to the plate, the lithographic plate requires an appropriate surface-roughness. The reason why we use here a word "appropriate" lies on the fact that the lithographic plate does not always require coarse surfaces. A sandblasting or liquid honing method produces coarse surfaces, but these do not show good adhesion of the photo-sensitive coating. On the other hand, the brush graining method usually produces too fine surfaces, and hence no photosensitive coating can adhere to these surfaces without successive chemical treatment.

Some plate-makers say that the surface profile

having the angles of about 144 degrees as shown in Fig. 4 is desirable for the lithographic plates. This depends upon the fact that the ball-grained surface often shows such values.

We will describe the high-speed etching system by the alternating current in which such uniform and fine surfaces can be obtained.

### 2.2.1 Electrolyte

On the determination of the electrolyte, the following characteristics must be considered:

- (1) High etching power
- (2) High electric conductivity
- (3) No smut on the strip after the electrolytic etching
- (4) Strong complexing power
- (5) Little toxicity of the electrolyte

The electrolyte which we have developed consists of hydrochloric acid, non-ionic surface-active agent and small amounts of other additional chemicals.

Hydrochloric acid can act as the etching agent and also serve to increase the electric conductivity of the electrolyte and to give an uniform etching surface of the strip. Non-ionic surface-active agent is incorporated as an anti-corrosive agent and also serves to control the strong



Fig. 4 Typical surface profile for lithographic plate

etching effect of the chloride ions. Some other chemicals which have strong complexing power for a dissolved aluminum and do not leave smut on the etched surface are also incorporated.

To avoid the pollution problems, which arises from the disposal of effluent and mist which generates by means of an electrode reaction during the electrolysis, the electrolyte does not contain any toxic chemicals.

### 2.2.2 Electrolytic conditions

The main factors which determine the surface roughness and the uniformity of the etched strip are as follows:

- (1) Current density
- (2) Electrolytic etching time
- (3) Bath temperature
- (4) Bath component
- (5) Arrangement of electrodes
- (6) Type of used aluminum alloy
- (7) Flow rate for electrolyte

In Fig. 5, the surface roughnesses of the strip etched for 12 and 15 seconds were plotted against current density. The results suggest that the increase of the current density from 50 to 70 A/dm<sup>2</sup> would have slightly less effective on surface roughness than the increase of the etching time.

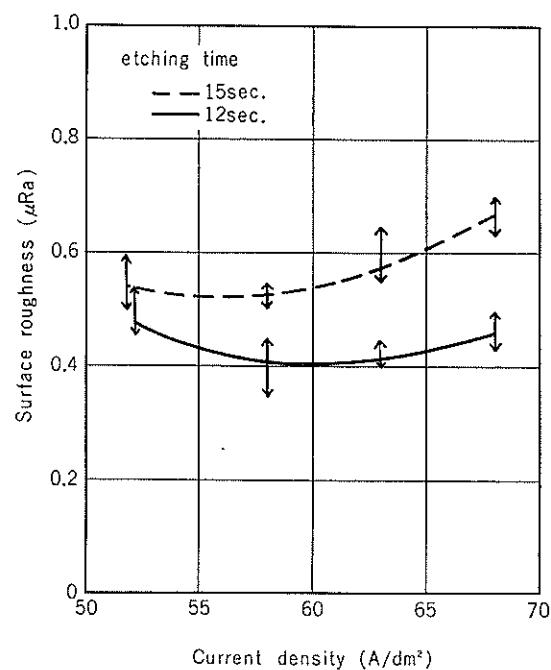


Fig. 5 Effect of current density on surface roughness for 1100-H18 aluminum strips etched in the standard etching solution at 25°C

The bath temperature and bath composition are the factor determining the uniformity of the etched surface. It is exceedingly difficult to obtain the uniform surface in the high temperature bath because pitting occurs.

The uniformity of the surfaces of the various alloys differs somewhat from that of high purity aluminum. On etching in a standard electrolyte the uniformity of the surfaces of the alloys containing much amounts of Fe and Si is not good. Figure 6 shows the etched configuration produced at current densities of 50 A/dm<sup>2</sup> for 40 seconds on various alloys in our standard etching bath.

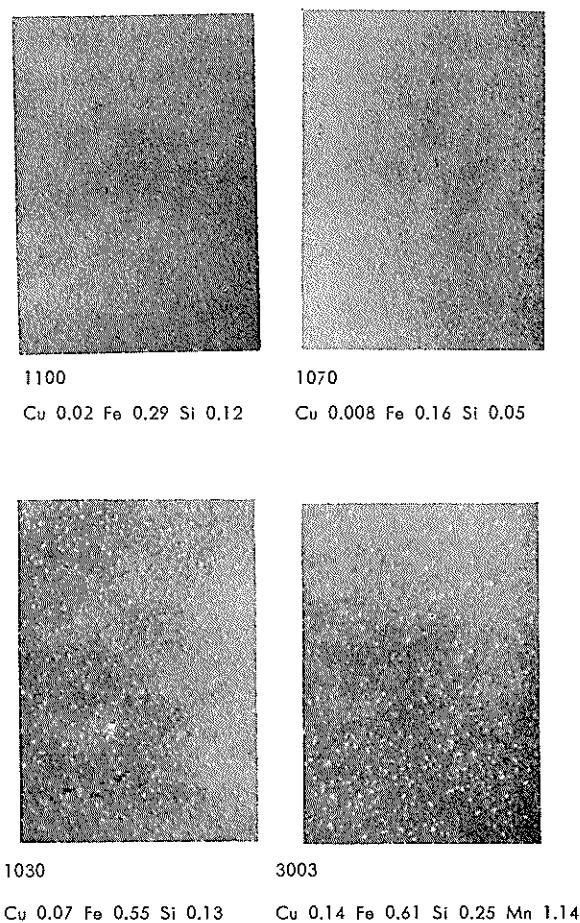


Fig. 6 Etched configuration produced at current densities of 50 A/dm<sup>2</sup> for 40 seconds (x10)

Mn, which is contained more than 1 percent in the alloy, remains as smut on the etched surface.

The standard etching conditions are as follows:

- Current density : 50 A/dm<sup>2</sup>
- Etching time : 20-30 seconds
- Bath temperature: 20-35°C

### 2.2.3 Control of electrolytic etching bath

A rapid method for assessing the etching behavior of the electrolyte is to measure its electric conductivity. The surface etched uniformly can be obtained in the electrolyte, electric conductivity of which is between  $1.4 \times 10^5$  and  $2.8 \times 10^5 \mu\Omega/\text{cm}$ .

If the electric conductivity is substantially less than  $1.4 \times 10^5 \mu\Omega/\text{cm}$ , the etching power is too weak to give a surface roughened desirably. On

the other hand, if this value is substantially more than  $2.8 \times 10^6 \mu\text{V}/\text{cm}$ , the etching agent can react too strongly, involving a dissolution of the surface layer and darkening the surface of the aluminum strip to an undesired extent, so that the desirably roughened and uniform surface can not be formed.

The electric conductivity of hydrochloric acid solution varies in proportion to its concentration and temperature as shown in Fig. 7. It seems that the electric conductivity of the etching electrolyte is mainly proportional to free hydrochloric acid concentration.

Figure 8 shows the results obtained from our experiments for the variation in the electric conductivity, free acid and dissolved aluminum concentration with the time of the electrolytic

etching of aluminum strip in the standard electrolyte.

The electric conductivity of the electrolyte decreases with an increase in the aluminum concentration. Bath voltage was gradually heightened to maintain the settled current density. The etching was carried out at a temperature of  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  with a current density of  $80\text{A}/\text{dm}^2$  at a rate of  $5\text{m}/\text{min}$ . During the etching, hydrochloric acid was not supplied in the experiment shown in Fig. 8. As the aluminum concentration increases, however, hydrochloric acid is usually added to maintain the electric conductivity of the electrolyte.

The electrolyte will tolerate aluminum, which is normally dissolved, to a limited value.

The following limits, for example, are considered to be practical to control the electrolyte.

Free hydrochloric acid concentration :  $20\text{-}35\text{g/l}$   
Dissolved aluminum concentration :  $0\text{-}10\text{g/l}$

Other compositions contained in the electrolyte will somewhat affect the electric conductivity. However, experience indicated that the control by the electric conductivity was satisfactory even if they are ignored because there were present in minor amounts. When the oil dissolves in the electrolyte, it reacts with the surface-active agent and forms emulsion, and thereby effectively removes the surface-active agent from the electrolyte. It is preferred that the electrolyte should be dumped in order to avoid the surface-defect of the etched strip due to insufficient degreasing.

In addition, full components are frequently examined analytically so long as used continuously.

#### 2.2.4. Surface defects

Electrolytic etching is much more sensitive to the surface conditions and the metallurgical structure of the aluminum.

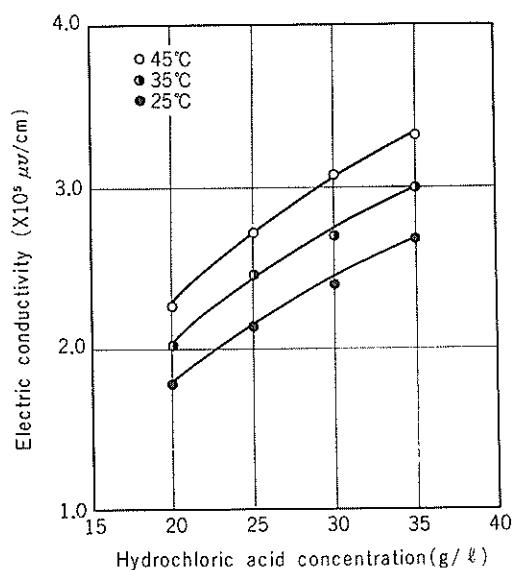


Fig. 7 Effect of hydrochloric acid concentration on electric conductivity

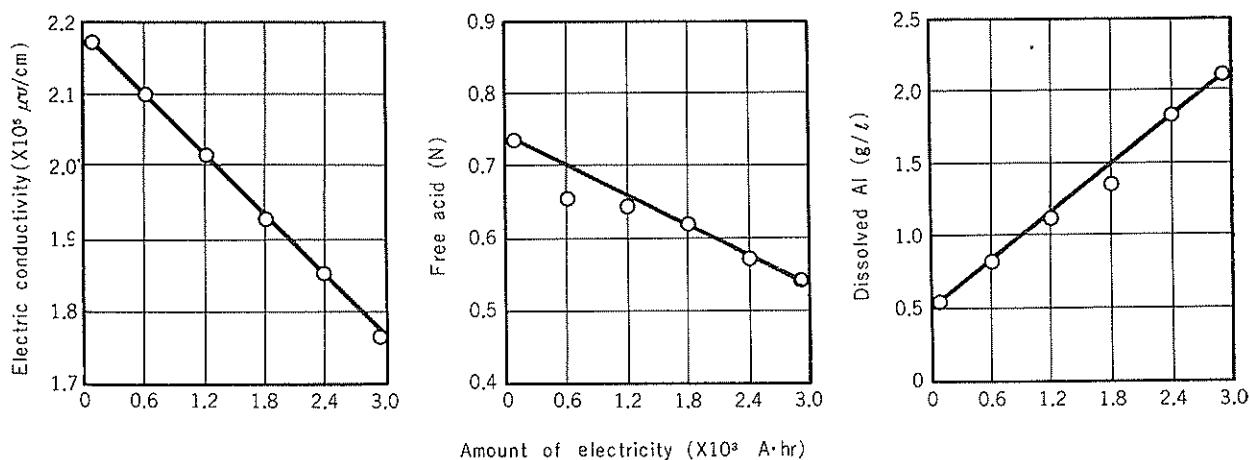


Fig. 8 The variation in electric conductivity, free acid concentration and dissolved aluminum concentration with the time of electrolytic etching of aluminum strip

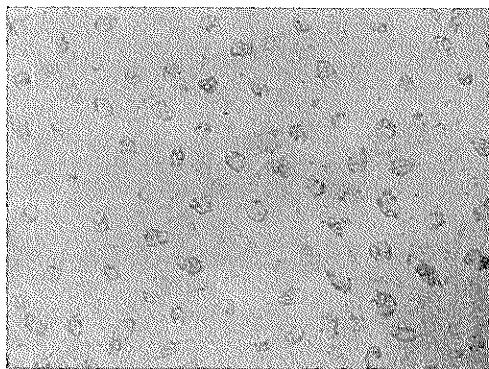
**Table 2** gives the details of the difficulties encountered most frequently in our experiments of the etching and indicates their probable causes and methods dealing with them. **Figure 9** shows

the micrograph of the surface defect of etched strip owing to insufficient degreasing, and **Fig. 10** shows the micrographs of "Pencil Line Defect" of the etched strip.

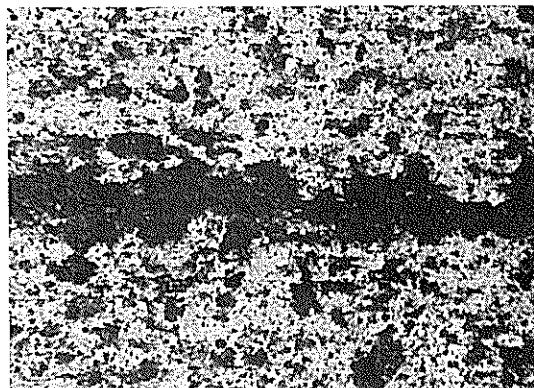
**Table 2** Difficulties in electrolytic etching of aluminum

Fault	Cause	Remedy	Remark
Light spots on etched surface	Presence of coherent soil	Improve cleaning of work before electrolytic etching	<b>Fig. 9</b>
Pencil line (sharp and slender streak)	Segregation of grain-refining element	Control melting and casting conditions	<b>Fig. 10</b>
Irregular fine flow mark*	Inadequate agitation of electrolyte	Improve	
Structural streaks of a grain textural nature	Low current densities Inadequate electrolytic etching time	Improve Extend Alkaline etching before electrolytic etching, control melting and casting conditions	
Grey powdery smudge	Corrosion products were present on the surface before electrolytic etching	Improve cleaning of work before electrolytic etching	

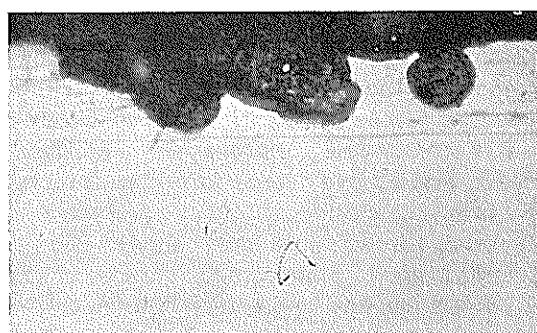
\* "Flow mark" which we present in this table differs from the one which often appears when aluminum plate is formed.



**Fig. 9** Surface defect of electrolytically etched strip owing to insufficient degreasing ( $\times 10$ )



(a) Surface micrograph ( $\times 195$ )



(b) Cross-sectional micrograph ( $\times 780$ )

### 2.3 Anodising

The properties of anodic films may be considerably varied with the proposed use.

Ranner et. al.<sup>6</sup> indicate that anodised aluminum substrate for lithographic plates and materials needs the following characteristics; outstanding chemical inertness to photosensitive coatings, excellent water-receptivity and outstanding adhesion to photosensitive coatings and to lithographic images. They recommend the anodic film formed in phosphoric acid solution having cells with porous openings about  $200\text{-}700\text{\AA}$  in average diameter and about 10 to 200 mg per square meter aluminum phosphate.

It may be possible to apply the phosphoric-acid films to the photosensitive coatings satisfactorily. However, it is very difficult to produce these films continuously from a industrial point of view.

**Fig. 10** "Pencil Line Defect" appeared by electrolytic etching

Phosphoric-acid anodising process is generally marked by two basic differences; firstly, the greater oxide dissolution-rate, and secondly, the increased electrical resistance of the film, which requires a higher anodising voltage.<sup>7)</sup> The initial dissolution-rates of anodic films are much higher than those for sulphuric acid under its typical anodising conditions, for example, 18% per-min. in 25%  $H_3PO_4$  at 35°C. This effect produces a thinner film of greater porosity and decreased density.

At low concentrations and temperature where higher voltage are required, "burning" occurs frequently. In these cases the current increases to a high value and the voltage decreases greatly. Usually current flow becomes localized and concentric oxide rings occurring in appearance forms around a "burnt" spot. Similar phenomena results in high current density.

We have studied the relationship between the coating weights of anodic films and the electrolytic conditions for the phosphoric acid anodising and for the sulphuric acid one. As Fig.11 shows, the coating weight in sulphuric acid normally increases depending upon the current density for any anodising time, while in phosphoric acid the coating weight more than 4mg/dm<sup>2</sup> can not be obtained (The anodic films produced more than 4mg/dm<sup>2</sup> have shown "burning").

It should be emphasized that vigorous agitation for the electrolyte is required to produce uniform films in phosphoric-acid electrolyte. It is well known that phosphoric-acid anodising is much more subject to "burning" than sulphuric-acid one. From the above reason, we think that phosphoric-acid anodising is not suitable for the strip treatment for the lithographic plates.

As to sulphuric-acid anodising, on the contrary, the technique for strip anodising has been already established. However, unpublished work of present authors shows that the anodic film formed under usual conditions is inapplicable to the photosensitive coatings as it is, because of poor adhesion of the photosensitive coating to its surface. Now we can not clearly describe the explanation for this finding but it seems that it depends upon the cell structure and chemical composition of the anodic film. Accordingly it is necessary to choose appropriate conditions of anodising or to give some aftertreatments to anodic film.

We think the sulphuric-acid anodic film will also make a good lithographic surace if much research is gone into the establishment of practical anodising technique.

### 3. Measurement of surface roughness of the electrolytically etched and anodised strip

The various methods available for measuring roughness may be classified into six categories.<sup>8)</sup>

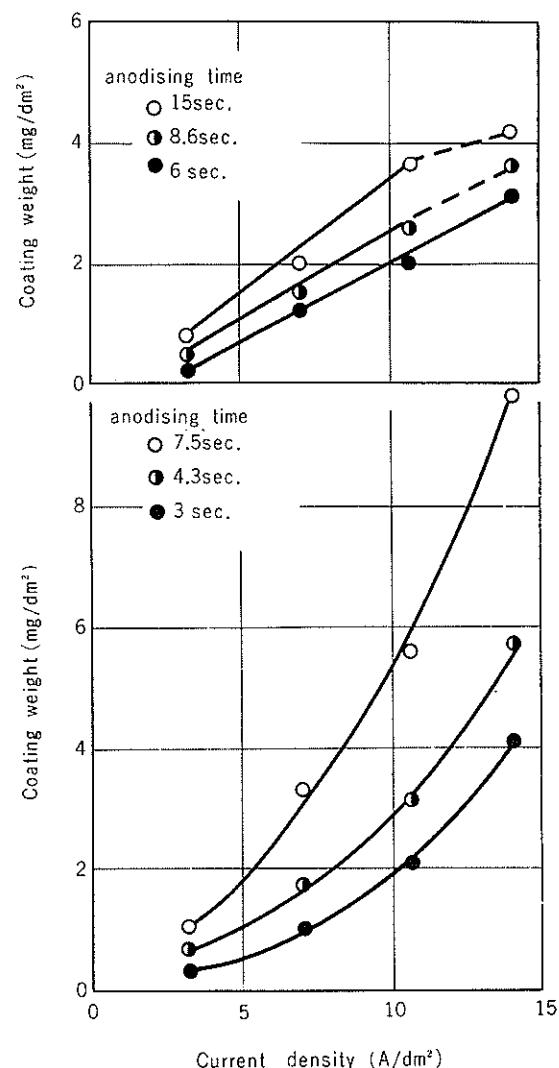


Fig. 11 Relationship between current density and coating weight in  $H_3PO_4$  anodising (upper) and  $H_2SO_4$  anodising (bottom).

(1) microscopy, (2) interferometry, (3) diffraction, (4) surface chemical, (5) electrochemical, and (6) stylus traverse methods. Some papers have shown that the measurements of capacitance are useful on the studies of etched aluminum foil for capacitor use.<sup>9),10),11)</sup> This method is available for determining the surface areas of etched plates, but not available for determining their uniformity and peak-depth.

In this paper, three methods are used; the stylus traverse method(Talysurf method), micrographs of cross-sections, and electron micrographs of surfaces.

The etched and anodised surface was produced as follows: 1100-H<sub>18</sub> aluminum strip was etched continuously at current densities of 50A/dm<sup>2</sup> for 30 seconds by alternating current, and subsequently anodised at current densities of 14A/dm<sup>2</sup> for 15 seconds by direct current.

The etching and anodising were performed in

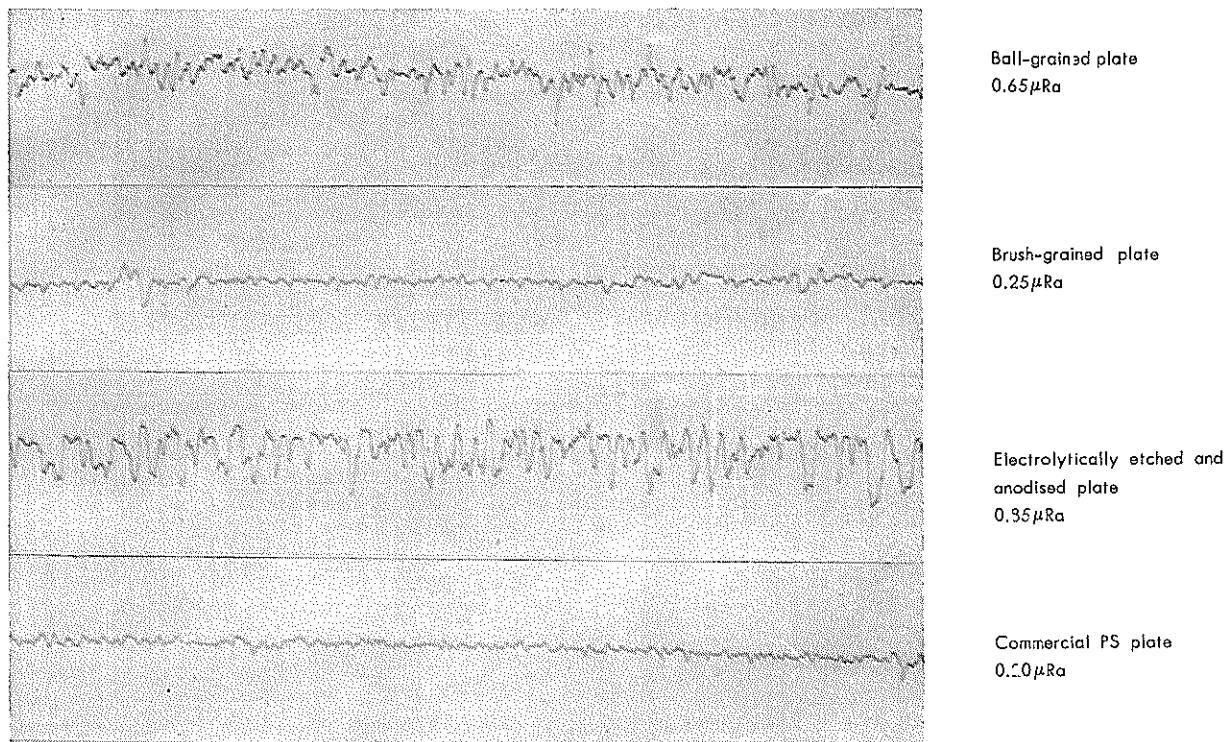


Fig. 12 Surface profiles of the various plates horizontal 50 $\times$  vertical 2000 $\times$

the standard electrolyte by means of the plant as shown in Figs. 1 and 2.

Ball-grained or brush-grained surface was produced under optimum conditions. Commercial PS plate was used for the measurements after the removal of the photosensitive coating with suitable solvent.

Figure 12 shows the surface profiles and center-line average values (C.L.A.) measured by Talyulf method. It is clearly seen that the C.L.A. value of the etched and anodised plate is the largest of the

four plates, and that the ball-grained plate has considerably irregular surface. Figure 13 shows the micrographs of the cross-sections of the plates and Fig. 14 shows the electron-micrographs of their surfaces. Figures 13 and 14 indicate that the surfaces of the ball-grained plate and etched-plate are much more uniform than those of the other plates microscopically.

From the above results, it is suggested that the surface profiles of the plates can be illustrated as Fig. 15 shows; it indicates that the ball-grained

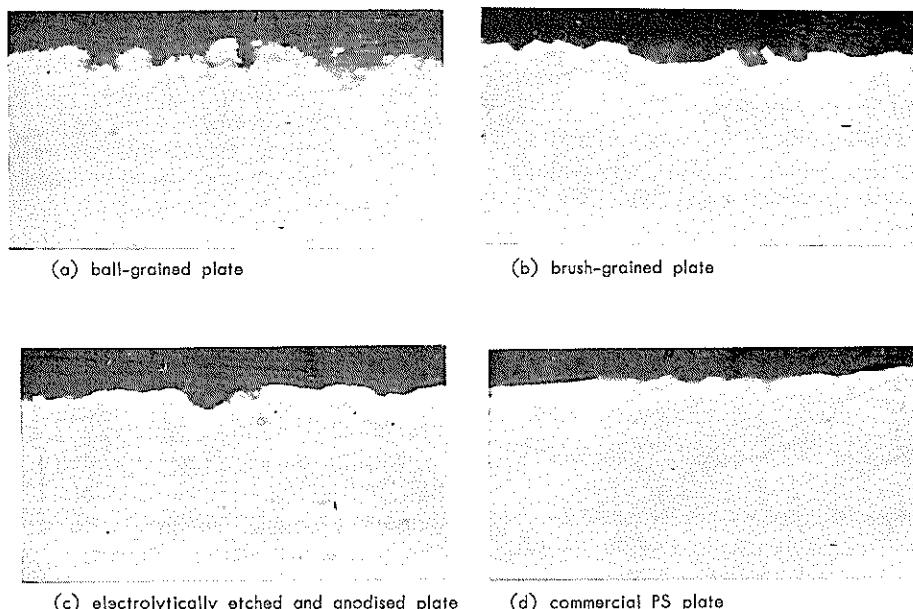


Fig. 13 Micrographs of the cross-sections of the various plates ( $\times 780$ )

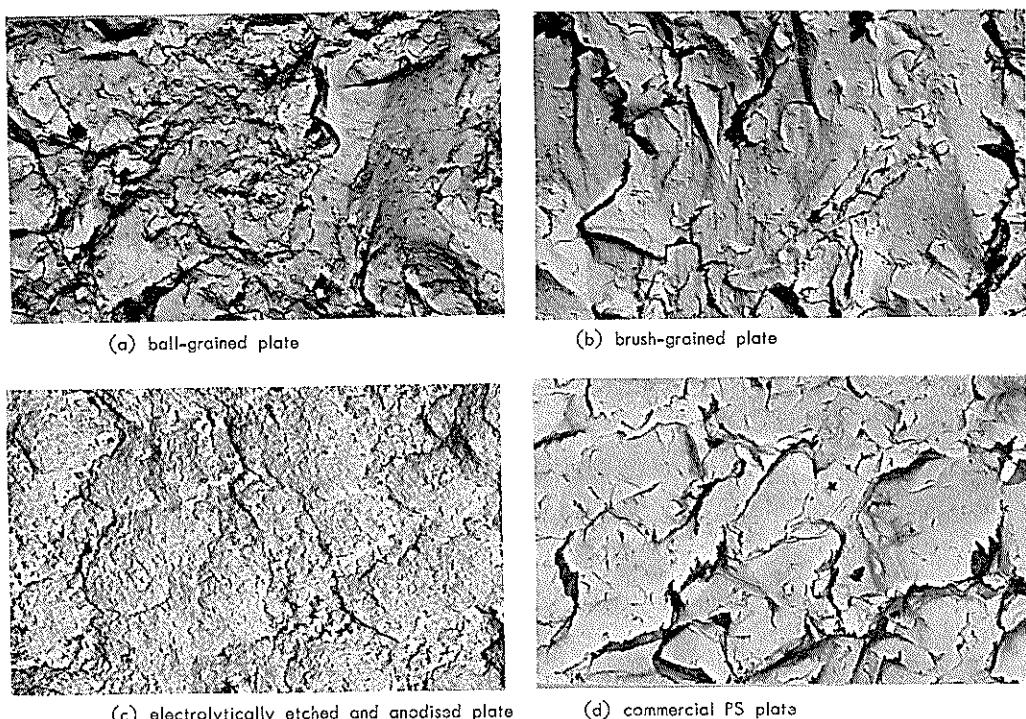


Fig. 14 Electron micrographs of surfaces of the various plates. Carbon replica. ( $\times 3000$ )

(1) or etched (3) surface is uniformly roughened microscopically, and that the brush-grained surface or the surface of the commercial PS plate (2) is very smooth. It also indicates that the ball-grained surface has irregularity.

#### 4. Printability

In the preceding section, the superior characteristics of the etched and anodised plate have been described. In this section, we show the results obtained from our experiments of plate-making and printing in practice, and estimate the other important properties for the lithographic plate as described in Chapter 1. As the abrasion resistance of the anodic surfaces is well known, it is not discussed in this paper.

At first the applicability of the etched and anodised plate to the deep-etch plate was studied. Both the etched and anodised plate, and the ball-grained plate have been developed out by the

same manner as shown in Table 1; however, 1%  $H_3PO_4$  solution and  $HCl-FeCl_3$  solution, respectively, were used for the etched plate and ball-grained one as the etching solution in plate-making. The result showed that no dots of a halftone grayscale on the etched plate were sufficiently reproduced because of strong dissolving action of  $H_3PO_4$  solution to hardened PVA (Poly Vinyl Alcohol) resist. A suitable etching solution must be developed in order to apply this etched plate to the deep-etch one.

Secondly, we describe the experimental result of the plate-making and printing of the etched and anodised plate for the wipe-on plate. The plate-making conditions for the etched and anodised plate are as follows:

Type of the photosensitive coating: Wipe-on diazo sensitizer (Western Litho Plate Co. Ltd.)

Coating machine: Whirler at a speed of 70 rpm  
Exposure : 30 seconds with a carbon arc light

After the plate-making, the micrographs of dots on the developed plate were taken. This plate was successively served for printing; "AB Dick manual 350S" printing machine and un-coated grade paper were used.

Commercial PS plate was also used as a standard one. This PS plate was developed out normally using the sensitivity guide during development.

It has always been difficult to evaluate and control the halftone printed dot on the press because many interlinking factors influence the dot. The dot value or printing ink density is usually

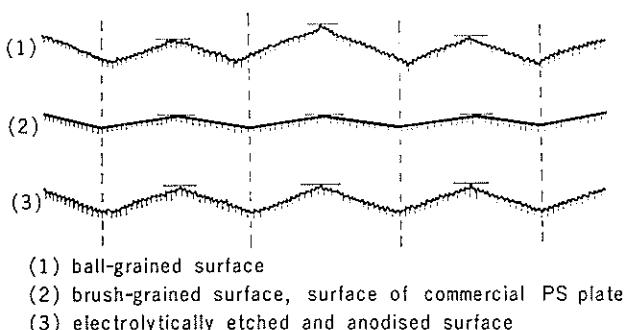


Fig. 15 The illustration of the surface profiles of the various plates

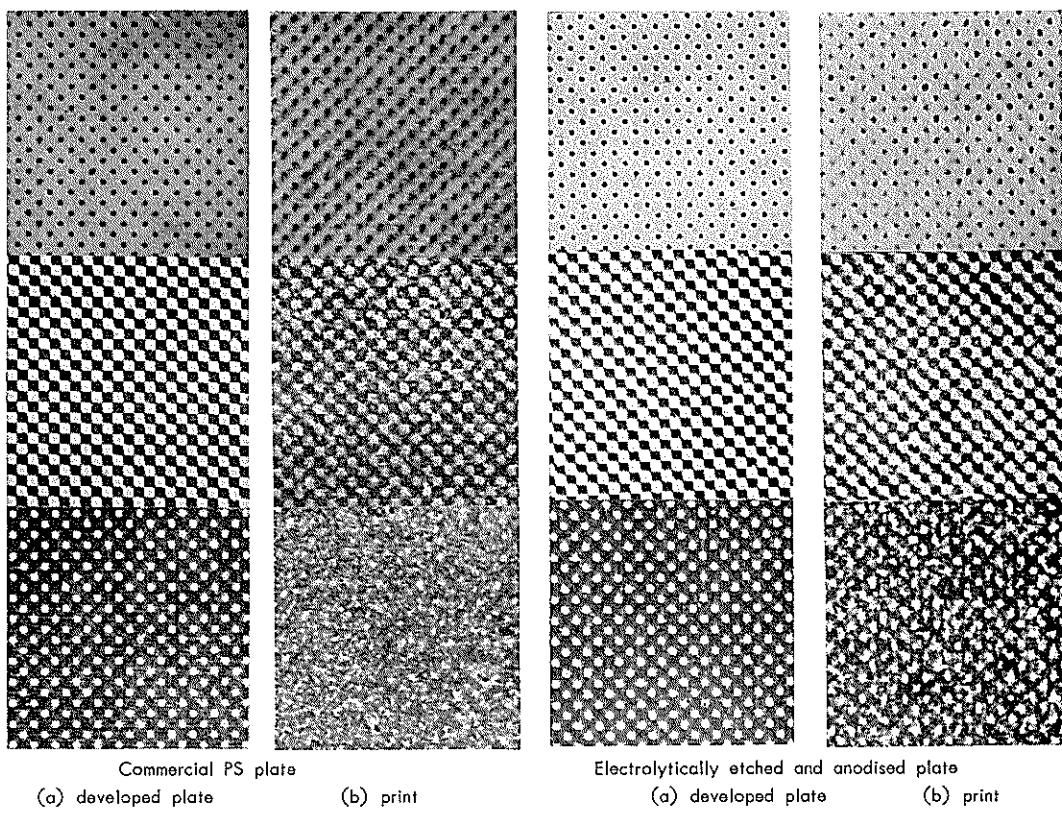


Fig. 16 Micrographs of dots on the developed plates and on the prints. upper: 10% high-light middle: 50% bottom: 90% shadow (133 line/inch) ( $\times 10$ )

determined by two important factors:<sup>12)</sup>

the density of the printed ink, the actual area or size of the printed dot. In this paper, however, we assess each plate only by comparing the sizes of the printed dot with those of the developed dot.

**Figure 16** suggests that the areas or sizes of the printed dots for the etched plate are nearly equal to those of the developed dots. For the PS plate, on the contrary, a dot gain was seen. From this experiment, it is suggested that this etched and anodised plate is applicable to wipe-on plate.

## 5. Summary

The electrolytically etched and anodised aluminum strip having a surface roughened uniformly is produced by the newly developed process. The characteristics of this process are:

(1) The etching electrolyte can be easily controlled by means of the measurement of the electric conductivity.

(2) The strip is treated at line speeds normally varying between 2-8m/min. depending upon the surface roughness required of the strip.

(3) The strip treated with this process is applicable to the lithographic plate, especially wipe-on plate.

No plate-making and printing test of this etched and anodised plate have been studied for photosensitive coatings except for the PVA and the diazonium compound. However, we believe

that the etched and anodised plate produced by this process will be applied to various type of PS plates in near future.

## Acknowledgement

The authors wish to thank Mr. A. Ichiryu, Chief Research Engineer, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd., for many helpful discussions.

## References

- 1) Gerald Woods: *The Craft of Etching and Lithography*, Blandford Press, London, (1965), 15
- 2) Albert R. Materazzi : *Graphic Arts Monthly*, May, (1973), 100
- 3) U.S.P. 3, 163, 534
- 4) Frik F. Barkman: *Symposium on Anodised Aluminum*, Birmingham, (1967), 115
- 5) U.S.P. 3, 632, 486
- 6) U.S.P. 3, 511, 661
- 7) R.C. Spooner et. al.: *The Fourth International Conference on Electrodeposition and Metal Finishing*, London, (1954), 29
- 8) D.R. Gabe: *Metallurgie*, 72(1965), 47
- 9) R. Bakish: *J. Electrochem. Soc.*, 109(1962), 791
- 10) R. Bakish: *Electrochem Techol.*, 6(1968), 192
- 11) M.S. Hunter: *J. Electrochem. Soc.*, 117(1970), 1215
- 12) Eugene C. Bulinski : *Graphic Arts Monthly*, May (1970), 110