

けい光X線分析の多元素連続測定における  
マトリックス効果の補正方法について

一 柳 昭 成  
加 藤 栄  
豊 嶋 雅 康

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# けい光X線分析の多元素連続測定における マトリックス効果の補正方法について

けい光X線分析方法の研究(第9報)

一 柳 昭 成\*, 加 藤 栄\*, 豊 嶋 雅 康\*

Correction Method for the Matrix Effect on the  
Continuous Determination of Multicomponents by  
Fluorescent X-Ray

Investigation of Quantitative Analytical Method  
with X-Ray Fluorescence (Rep. 9)

by Akinari Ichiryu, Sakae Kato and Masayasu Toyoshima

The correction method for the effect of co-existing elements has been developed and applied to the analysis of copper alloys.

For the determination of the main component, equations for the correction on the matrix effect were derived from the development of the X-ray intensity theory assuming an effective exciting wavelength for the continuous radiation X-ray. These equations were divided into the following two types. The one was applicable to the case in which the absorption edges of the other elements were present between the wavelength of the measuring fluorescent X-ray and the exciting effective wavelength, e.g., in the case of the determination for Cu-Zn alloys with  $ZnK_{\alpha}$ ,  $CuK_{\alpha}$ , or  $CuK_{\beta}$  lines. The correction factor  $d_1$  was decided and the value was determined using two physical coefficients and the empirically determined constant value  $M$ . The other was applicable to the case, in which the absorption edges of the other elements were absent between the measuring X-ray wavelength and its effective one, e.g., in the case of the determination for Cu-Zn alloys with  $ZnK_{\beta}$  line or for Cu-Ni alloys with  $CuK_{\beta}$ . The correction factor  $d_2$  was decided easily using the same two physical coefficients as in above, and the value was determined empirically by succesfull results along with further the addition of the correction term involving the errors offered from approximated theory and the presence of segregation in the sample to be analysed.

For the determination of the minor components, it was not necessary to be corrected on the matrix effect, because this effect was cancelled by using intensity standards of the similar type to the sample to be analysed.

The results obtained have shown that this correction method meets the analysis for copper alloys.

## 1. 緒 言

けい光X線によって定量分析するとき、まず考慮しなければならないことは、共存元素の影響の補正方法である。けい光X線分析は、発光分光分析に比較して、その測定強

度の由来を物理的に解釈することが容易であり、従って単に理論計算のみで共存元素の影響を補正することが可能である<sup>1)</sup>。いっぽう、多数の試料から実測的に補正定数を決定する方法もある。鉄鋼のけい光X線分析のJISでは、この両方法とも認められている。

アルミニウム合金の共存元素の影響の補正は、主成分が

\*研究部

アルミニウムのみで他の合金成分がいずれも少量であるために容易である<sup>2)</sup>。また、銅合金の場合には、主成分がCu-Zn, Cu-Niと原子番号の隣り合った元素からできているために、これら主成分元素によって生ずる励起効果は無視することができ、簡単に近似計算することができる<sup>3)</sup>。

すでに、著者らの一人がこれらの合金に関する共存元素の影響の補正方法について報告したが、測定装置の関係から、元素別の定量分析を主題としたものであった。

近年のけい光X線分析装置は分析しようとする元素について自動的に連続測定することが可能であり、また数個の試料を連続測定できるようになっている。このような装置に適用できる分析方法を確立しておく必要があり、この目的に対して行なった成果のうちから、ここでは銅合金を対象にして検討した結果を報告する。

## 2. 共存元素の補正

共存元素の補正是すべての場合に考慮すべきことであるが、少量成分に対してはある程度の材質別に分けて検量線を作成すれば実用上問題とならない。しかし、主成分に対する影響については含有率が高いために僅かの補正もじゅう分考慮に入れる必要がある。ここでは主成分に対する補正方法を述べ、少量成分に対する共存元素の影響については考察の項でふれることにする。

既報<sup>2),4)</sup>のように有効波長の考え方を基として、けい光X線強度式を展開し、共存元素による影響を補正する。しかし、この理論式を展開する際に種々の仮定を含むので、その補正を実測値からさらに補正することにした。

理論補正式は次のようにした。いま、有効波長の考え方が適用できるものとすると、元素  $a$  のけい光X線強度  $I_a$  と含有率  $W_a$  との関係は次式となる：

$$I_a = \frac{K_a W_a}{\alpha \mu_e + \beta \mu_f} \quad (1)$$

ここに、

$K_a$  は照射X線に関する定数、

$\alpha, \beta$  は装置に関する定数、

$\mu_e$  は照射X線の有効波長  $\lambda_e$  に対する質量吸収係数、

$\mu_f$  は測定するけい光X線波長  $\lambda_f$  に対する質量吸収係数である。

標準試料を  $s$  とし、元素  $a$  と  $b$  の2元合金とする。いっぽう測定すべき試料  $x$  は元素  $a, b, 1, 2, \dots$  からできているものとする。両試料のけい光X線強度比をとると

$$\frac{I_{as}}{I_{ax}} = \frac{\alpha \mu_{es} + \beta \mu_{fx}}{\alpha \mu_{ex} + \beta \mu_{fs}} \cdot \frac{W_{as}}{W_{ax}} \quad (2)$$

いま、 $H_i \equiv \alpha \mu_{ei} + \beta \mu_{fi}$  とすると

$$\frac{\alpha \mu_{es} + \beta \mu_{fx}}{\alpha \mu_{ex} + \beta \mu_{fs}} = \frac{H_a W_{ax} + H_b W_{bx} + \sum H_j W_{jx}}{H_a W_{as} + H_b W_{bs}} \quad (3)$$

$$\frac{I_{ax}}{I_{as}} = \frac{H_b W_{bx} + \sum H_j W_{jx}}{H_b W_{bs}} \quad (4)$$

さらに、

$$W_{bs} = 1 - W_{as}$$

$$W_{bx} = 1 - W_{ax} - \sum W_{jx}$$

の関係を代入すると

$$W_{ax} = \left\{ 1 + \sum \left( \frac{H_j}{H_b} - 1 \right) W_{jx} \right\} W_{as} \quad (5)$$

$(H_j/H_b) - 1 \equiv d_j$  とし、これを補正係数とすると次のようになる。

$$W_{ax} = (1 + \sum d_j W_{jx}) W_{as} \quad (6)$$

すなわち、(6)式の右辺第2項  $W_{as}$  は、測定されたX線強度  $I_{ax}$  を2元合金の検量線によって相当する含有率  $X_a$  として求めることができる。それゆえ、試料中  $a$  元素の含有率  $\hat{W}_a$  を決定する方法として次の補正式が成り立つ。

$$\hat{W}_a = (1 + \sum d_j W_{jx}) X_a \quad (7)$$

$d_j$  の算出方法であるが、これには2つの場合に分ける必要がある：

(1)  $\lambda_{ea}$  と  $\lambda_{fa}$  の波長の間に  $b$  元素の吸収端が存在する場合、たとえばCu-Zn合金をZnK $\alpha$ , CuK $\alpha$  またはCuK $\beta$ で測定する場合

既報<sup>3)</sup>のように質量吸収係数と波長の関係から  $\lambda_e$  と  $\lambda_f$  の波長間に吸収端がある元素  $b$  については、

$$\mu_{eb} = \xi_b \mu_{fb}/C$$

また、 $\lambda_e$  と  $\lambda_f$  の間に吸収端のない元素  $j$  については、

$$\mu_{ej} = C \mu_{fj}$$

が成立するものとする。ただし、 $C$  は元素に関係なく一定、そして  $\xi_b$  は元素  $b$  に關係した定数、とする。

さらに、 $m \equiv a/C\beta$  とおき、補正係数  $d_j$  を求めると次式になる。

$$d_j = \frac{m+1}{\xi_b m+1} \cdot \frac{\mu_{fj}}{\mu_{fb}} - 1 \quad (8)$$

この  $d_j$  を理論的に求めることはむつかしい。それは、 $m$  値は  $\alpha, \beta$  の関数であり、照射X線が点源でもなく、ましてや平行したX線を照射しているわけではないので、正確に算出することが困難である。従ってこの場合

$$d_j = M \cdot \frac{\mu_{fj}}{\mu_{fb}} - 1 \quad (9)$$

として、 $M$  値は数個の試料を実測することにより決定することにした。

(2)  $\lambda_{ea}$  と  $\lambda_{fa}$  の波長の間に  $b$  元素の吸収端がない場合、たとえば、Cu-Zn合金のZnK $\beta$ 、あるいはNi-Cu合金のCuK $\beta$ を測定する場合

$\mu_{eb}$  と  $\mu_{fb}$  の関係に  $\xi_b$  が関係していないので、

$$d_j = \frac{\mu_{fj}}{\mu_{fb}} - 1 \quad (10)$$

となる。

この場合  $d_j$  は質量吸収係数のみから算出できるので、計算は容易である。

以上から、測定試料の組成と測定波長の選び方により、補正係数の算出方法が(9)または(10)式のいずれかによることになった。これらの補正係数  $d_j$  はあらかじめ決定しておくことができ、また、(7)式の  $W_{jx}$  は少量成分であり材質に応じた標準試料により共存元素の補正をすることなくけ

**Table 1** Chemical compositions of standard samples used for determining correction factors.

Sample No.	Chemical composition (%)								
	Cu	Zn	Fe	Si	Pb	Sn	Al	Cr	P
Cu-7	99.90	0.09	0.0028						0.031
CZ-1	88.64	11.34	0.008						
CZ-2	79.79	20.20	0.001						
CZ-3	69.64	30.36	0.001						
1	98.54		0.009	0.002				1.39	
2	99.20		0.004	0.028				0.73	
3	99.52		0.025	0.007				0.36	
4	77.32	20.56	0.002	0.18	0.070	0.065	1.75		
5	78.59	18.66	0.041	0.08	0.020	0.018	2.54		
6	78.13	19.57	0.003	0.23	<0.01	<0.01	1.96		

い光X線強度より直接含有率を求めるので、(7)式より主成分元素  $a$  の含有率  $\hat{W}_a$  が決定できることになった。

しかし、(7)式は導入のために種々の仮定を用いた近似計算式であること、そしてさらに日常管理分析に使用する試料の偏析等を考えると、これらによる誤差を補正する必要がでてくる。従って、実測データをもとにして

$$\hat{W}_a = (1 + \sum d_j W_{jx}) X_a + E_a \quad (11)$$

のように実測補正項  $E_a$  を採用することにした。

次に、 $d_j$  を決定した一例を示すこととする：

$CuK\beta$  線を用いて Cu-Zn 系の銅を定量する場合の補正係数を決定するために用いた 2 元合金の標準試料および試料の化学成分を **Table 1** に示した。

実測された X 線強度から 2 元合金の検量線上に相当する含有率を求め、(9)式により  $M$  値を求める **Table 2** に示したようになる。従って  $M$  値としてはこれらの平均値を用いることにした。

**Table 2**  $M$  values calculated from experimental results.

Sample No.	Copper (%)		$M$ values
	Chemical analysis	Fluorescent x-ray analysis (uncorrected)	
1	98.54	95.20	0.79
2	99.20	97.15	0.87
3	99.52	98.40	0.88
4	77.32	77.65	0.75
5	78.59	79.10	0.82
6	78.13	78.45	0.96
		average	0.84

以上のようにして各グループ毎に補正係数を決定した。

**Table 3** はこれらの値を示したものである。

共存元素による影響としては、前記のように X 線の吸収による効果のほかに、けい光 X 線の重なりによる影響を受ける場合がある。なお、鉛の測定ではすずの含有量によってバックグラウンドレベルが違うために補正をしている。

### 3. 測定装置および測定条件

#### 3.1 装置

けい光 X 線分析装置は理学電機社製 3063-M 3 型を使用し、Rh 対陰極（出力 3 KW）の X 線管を用いた。得られたけい光 X 線強度は、横河・ヒューレットパッカード社製 YHP-10 型データ処理機で計算させて結果をプリントさせた。

#### 3.2 試料の成形

表面の仕上げは旋盤で行ない、表面状態の変動を少なくするためにバイトの形状を一定として使用した。試料の形状は  $40\text{ mm}\phi \times 20\text{ mm}$  の丸形で、切削量は湯底の鋸肌面より 3~4 mm 切削することにした。

#### 3.3 けい光 X 線測定条件

装置は各元素ごとによるけい光 X 線に対する波長、分光結晶、検出器、アブソーバーをプログラムすることができ自動的に設定されるが、照射 X 線強度と測定時間については手動の切換えが必要である。手動による操作をできるだけ避けるために、照射 X 線管の出力と測定時間はおのおのけい光 X 線に対して一定とした。従って、分析試料に適した強度を得るために、けい光 X 線の波長の選定およびさらにはアルミニウム製アブソーバーによるけい光 X 線強度の

**Table 3** Correction factors for some elements.

Excited line	Type of material	Elements							
		Al	Si	Mn	Fe	Co	Zn	Sn	Pb
			correction factor $d_j \times 10^2$						
$Cu K\beta$ (2)	Cu-Zn	-0.315	-0.149		3.490			2.716	2.377
$Cu K\beta$ (2)	Cu-Ni		-0.836	-0.204	-0.137	-0.065	-0.837		-0.349
$Zn K\beta$	Cu-Zn	-0.754	-0.802		-0.195			-0.341	-0.398
$Ni K\alpha$	Cu-Ni		-0.131	2.981	3.294	-0.431	-0.134		2.226

**Table 4** Operation conditions for fluorescent X-ray analysis.

Line	Crystal	Angle (2θ)	Intensity control
Mg K <sub>α</sub>	A.D.P	136.77	
Al K <sub>α</sub>	E.D.D.T	142.78	
Si K <sub>α</sub>	E.D.D.T	108.19	
Cr K <sub>α</sub>	LiF	69.38	
Mn K <sub>α</sub>	LiF	63.02	
Fe K <sub>α</sub>	LiF	57.53	
Co K <sub>α</sub>	LiF	52.84	
Ni K <sub>α</sub>	LiF	48.70	with aluminum as absorber.
Cu K <sub>β1(2)</sub>	LiF	87.54	
Zn K <sub>α1</sub>	LiF	41.85	
Zn K <sub>β1</sub>	LiF	37.54	with aluminum as absorber.
Sn K <sub>α</sub>	LiF	14.06	
Pb L <sub>α1</sub>	LiF	33.95	
Pb L <sub>β1</sub>	LiF	28.27	

調節を行なった。**Table 4** は銅および銅合金の分析を主体として選定した測定条件を示したものである。

試料の照射面積はチタン製マスクで30mm<sup>2</sup>に限定し、X線の発生は50kV., 50mAで行ない、真空中で測定した。計数時間は1元素40秒とし、装填した試料（最高6個）すべてについて同じ元素の測定を行ない、そのち次の元素の測定に移る方式をとった。波長選別は2θ連動機構を内蔵しており、Base line 100, Channel width 250で Full scale は5×10<sup>4</sup> cps以下に測定波長およびマスキングを調節した。軽元素の測定にはPR-10ガスをプロポーションナル計数管用ガスとして用い、流量は150 ml·min<sup>-1</sup>とした。

### 3.4 強度標準試料

強度変動を少くするために、常に強度標準試料を同時に測定し、強度比法を採用した。この場合の強度標準としては、測定しようとする目的元素をすべて含むことが必要である。また、各材質ごとにこの標準試料を選定するのも数が多くなり繁雑になるので、系列別に1個選んで使用した。すなわち、Cu-Zn系、Cu-Zn-Al系、Cu-Zn-Pb系、Cu-Zn-Sn系、キュプロニッケル系、ニッケル銅合金系のグループごとについて1個の強度標準試料を実用合金から選出した。これらの標準試料は、共存元素の影響を補正する必要がある主成分元素については、あらかじめそのけい光X線強度が2元合金の場合に相当する換算含有率を使用した。

### 3.5 検量線

主成分については2元合金で得た検量線の目的含有率近傍を直線とみなして、その切片および勾配を求め、データ処理機の磁気カードに格納した。少量成分については、おのののグループおよび元素ごとに検量線を作成して切片および勾配を求めて磁気カードに格納した。従って、検量線の切片および勾配は固定したものを使用した。

## 4. 測 定 結 果

前述の条件により、けい光X線分析した結果の一例を示す。まず、同一試料の繰り返し測定精度は**Table 5**に示すように良好である。主成分元素で標準偏差は0.1%程度そして微量成分のそれは0.0008%であった。

けい光X線分析と化学分析の比較については**Table 6**に示した。この場合、全元素の総計も記入したが、日常分析管理に対して有効なチェック方法として採用している。

**Table 5** Precision from ten times repeating measurements.

		Elements								Total
		Cu	Zn	Fe	Sn	Al	Si	Pb		
Maximum found value (%)		78.07	19.84	0.047	0.0041	2.13	0.238	0.0041	100.18	
Minimum found value (%)		77.75	19.63	0.045	0.0016	2.08	0.219	0.0012	99.78	
Average value (%)		77.90	19.71	0.046	0.0029	2.11	0.228	0.0029	99.99	
Range		0.32	0.21	0.002	0.0025	0.05	0.019	0.0029	0.40	
Standard deviation		0.115	0.0608	0.0008	0.0008	0.0126	0.0047	0.0008	0.137	

**Table 6** Comparision of analytical results between chemical (C.A.) and fluorescent X-ray (F.X.) analysis.

Sample No.	Method	Elements											
		Cu		Zn		Si		Fe		Sn		Al	
Found (%)	Range	Found (%)	Range	Found (%)	Range	Found (%)	Range	Found (%)	Range	Found (%)	Range	Found (%)	Range
10	C.A.	81.40	0.02	15.75	—	0.36	0	0.071	0	0.029	0	2.39	0.02
	F.X.	81.42	—	—	—	0.36	0.071	0	0.029	0	2.41	<0.001	0
11	C.A.	75.80	-0.01	21.66	—	0.27	-0.01	0.016	0	0.001	0.001	2.15	-0.03
	F.X.	75.79	—	—	—	0.25	0.016	0	0.002	0.001	2.12	0.042	0.001
12	C.A.	78.59	-0.10	18.59	—	0.10	0.02	0.041	-0.004	0.018	-0.001	2.54	-0.02
	F.X.	78.49	—	—	—	0.08	0.02	0.037	-0.004	0.017	-0.001	2.52	0.021
13	C.A.	79.16	0.14	18.22	—	0.25	0.02	0.003	-0.002	<0.001	0	1.65	-0.05
	F.X.	79.30	—	—	—	0.27	0.02	0.001	-0.002	<0.001	0	1.60	0.088
14	C.A.	76.25	0.02	21.03	—	0.08	0.02	0.065	-0.004	0.089	0.007	2.48	-0.03
	F.X.	76.27	—	—	—	0.10	0.02	0.061	-0.004	0.096	0.007	2.45	0.010
15	C.F.	77.09	0.03	20.55	—	0.20	-0.01	0.011	-0.004	<0.01	0	2.00	<0.01
	F.X.	77.12	—	—	—	0.19	0.007	<0.01	-0.004	<0.01	0	2.02	<0.01
16	C.A.	77.19	-0.04	20.50	—	0.20	0	0.009	-0.002	<0.01	0	2.00	0.01
	F.X.	77.15	—	—	—	0.20	0	0.007	-0.002	<0.01	0	2.01	<0.01
17	C.A.	77.15	0.03	20.58	—	0.18	0	0.009	-0.002	<0.01	0	2.00	<0.01
	F.X.	77.18	—	—	—	0.18	0	0.007	-0.002	<0.01	0	1.98	-0.02

Table 7 Standard deviations for differences of analytical results between fluorescent X-ray and chemical or spectrochemical analysis of copper and copper alloys.

Type of materials	Numbers of specimen used	Elements								
		Cu	Zn	Pb	Fe	Mn	Ni	Mg	Si	Co
<b>Coppers :</b>										
Oxygen free										
Electrolytic tough pitch										
Phosphorus deoxidized,										
High residual phosphorus.										
<b>Copper-Zinc Alloys (Brasses) :</b>										
Commercial bronze, 70%	17	0.138		0.004	0.002					0.001
Red brass, 85%										
Cartridge brass, 90%	10	0.142		0.001	0.001					0.001
Yellow brass, 65%										
Muntz metal, 60%	15	0.126		0.001	0.001					0.001
<b>Copper-Zinc-Tin Alloys (Tin brasses) :</b>										
Admiralty, arsenical	10	0.138		0.001	0.002					0.023
Naval brass, uninhibited.	10	0.121		0.001	0.002					0.021
<b>Copper-Nickel Alloys :</b>										
Copper nickel, 10%	10	0.118	0.017	0.001	0.017	0.014	0.061	0.004	0.003	
Copper nickel, 20%	10	0.148	0.017	0.001	0.017	0.014	0.134	0.004	0.003	
Copper nickel, 30%	10	0.161	0.008	0.004	0.019	0.014	0.117	0.003	0.004	

各材質について化学分析または発光分析と比較して、その差から差の標準偏差を求める Table 7 のようになる。

以上の結果から、けい光X線分析が銅および銅合金の分析方法としてじゅう分に使用できることを明確にすることができた。また、共存元素の影響の補正に対して、効率よく補正し、その結果が良好であることを確認することができた。

## 5. 考 察

本法によりけい光X線分析する際の注意点について考察してみることにする。

### 5.1 少量成分の定量に対する共存元素の影響

#### 5.1.1 少量成分に対する主成分の影響

少量成分の定量では、含有率が低いためにその検量線は直線とみなすことができ、また材質系列ごとに標準試料を用いるために、共存元素の影響はほとんど考慮する必要がない。しかし、標準試料をいかに選定すべきかは重要なことであり、それゆえまず少量成分に対する主成分の影響について考察してみる。

含有元素  $a$ ,  $b$  の主成分と少量成分の  $c$  からできている3元合金を考えるものとする。

2項と同様にして、強度理論式を展開すると次式が得られる。

$$\frac{W_{cx}}{W_{cs}} = \frac{H_a W_{ax} + H_b (1 - W_{ax})}{H_a W_{as} + H_b (1 - W_{as})} \quad (12)$$

試料の  $a$  元素の含有率を  $W_{ax} \equiv W_{as} + \Delta W_a$  とすると

$$\frac{W_{cx}}{W_{cs}} = 1 + \frac{H_a - H_b}{H_a W_{as} + H_b (1 - W_{as})} \cdot \Delta W_a \quad (13)$$

元素  $a$ ,  $b$  の吸収端が測定元素  $c$  の有効波長とけい光X線の波長間に入らない場合、すなわち、 $H_a/H_b = \mu_{fa}/\mu_{fb}$  が成り立つ場合には、

$$\frac{W_{cx}}{W_{cs}} = 1 + \frac{\Delta W_a}{W_{as} + \frac{1}{\mu_{fb} - 1}} \quad (14)$$

となる。

(14)式により、主成分の含有率が変わった場合の少量成分に対する影響が計算できる。たとえば、Cu-Zn-Fe系の場合、鉄の含有率を求めるのに100% Cu-Fe系の検量線と50% Cu-50%Zn-Fe系の検量線で求めたときには、両者の値は約5%の相対誤差となることが計算上わかる。

#### 5.1.2 少量成分に対する第3元素の影響

前項と同様に、主成分元素を  $a$ ,  $b$ 、測定元素を  $c$ 、その他の元素を  $j$  であらわし、 $W_{ax} = W_{as}$  とすると

$$\frac{W_{cx}}{W_{cs}} = 1 + \frac{\frac{H_j}{H_b} - 1}{\frac{H_a}{H_b} W_{as} + (1 - W_{as})} \cdot W_j \quad (15)$$

元素  $a$ ,  $b$ ,  $j$  の吸収端がいずれも元素  $c$  の有効波長とけい光X線波長間に存在しない場合は、

$$\frac{W_{cx}}{W_{cs}} = 1 + \frac{\frac{\mu_{fj} - 1}{\mu_{fb}}}{\left( \frac{\mu_{fa} - 1}{\mu_{fb}} \right) W_{as} + 1} \cdot W_j \quad (16)$$

となる。

(16)式により、1, 2計算してみる。Cu-Zn-Fe-Al系で鉄の測定の場合、アルミニウムが10%共存する場合としない場合では、鉄の測定値は2.2%の相対誤差となる。復水器用黄銅のようにアルミニウムの含有率が2%の場合には、0.4%の相対誤差としかならない。しかし、Cu-Zn-Fe-Pb系の場合の鉛の共存は鉄の測定値に大きく影響し、鉛10%の共存の有無により、鉄の定量値は33%の相対誤差を与え、5%でも16%の相対誤差となる。従ってこのようの場合、すなわち、測定元素のけい光X線波長で質量吸収係数の大きな元素を含む試料の場合にはじゅう分注意して標準試料を選定することが大切である。

### 5.2 検量線定数の安定性について

本法では標準試料との強度比で定量計算を行なっているわけであるから、多少の照射X線強度の変動があつても相殺されて問題にはならない。しかし、検量線の勾配や切片

が変動するような装置上の不安定性があると、磁気カードに記憶させた材質別、元素別のおのの検量線定数を修正しなければならないことになる。

これまでの経験では、試料装着部のトラブルのために、物理的な条件が変動し、そのために検量線定数が変わった例は1回のみであった。従って本法の手法で日常分析にはさしつかえないものと結論した。

しかし、復水器用黄銅のアルミニウムとケイ素については経時変化がみられた。この材質のアルミニウムとケイ素の分析値に限って経日とともに低い値が得られた。これは標準試料の表面が酸化され、それだけ標準試料のアルミニウムとケイ素の強度が見掛け上高い値を示すことによるのではないかと思われたが、まだ解明されるにはいたっていない。しかし、標準試料を測定ごとに切削すれば、検量線定数の変化はなかった。

### 5.3 試料の表面状態について

けい光X線分析においては、試料の表面状態が分析結果を大きく左右する。Jenkins<sup>5)</sup>は銅合金のアルミニウムの測定で35μm以下に、そして銅、亜鉛の測定では130μm以下に表面の凹凸のノッチ幅を仕上げるべきであると述べている。

日常作業分析において試料表面を均一に仕上げることは非常に困難なことであり、またその管理方法に適当な手段が見出せない。鉄鋼分析で採用されているグラインダー研磨では、非鉄金属の場合硬度の高低があって適当でない。

黄銅についてサンドペーパ仕上げを行なうと、ケイ素の分析値が高くなり、しかもその再現性は悪かった。

旋盤仕上げ法については、切削速度を変えて表面の仕上り程度を変化させたが、それら分析値に有意な差は認められなかった。しかし、バイトの形状を変えると少量成分には影響がなかったが、主成分の銅値がかなりの低値を与えた。これらの結果から、日常分析においては同一のバイト形状で切削するようにしている。

また、切削した表面状態をチェックするために、電気容量を測定する方法を試みたが、まだ完全に満足できるものではない。

なお、試料の全成分を分析する場合は、それら分析値の総合計の値で管理することが賢明である。

## 6. まとめ

けい光X線分析で多元素を自動連続分析する場合の定量

方法について検討した。主成分元素の定量には、有効波長の考え方により、近似的な理論補正を行なった。2元合金を基準として、試料中に含まれる第3元素について補正式を導いたが、吸収端と波長の関係で2つの補正式に分かれた。

一つのタイプは、測定元素の励起有効波長と測定けい光X線波長との間に他元素の吸収端が存在する場合であり、たとえば、Cu-Zn合金のZnK<sub>α</sub>、CuK<sub>α</sub>またはCuK<sub>β</sub>を測定する場合に相当する。この場合の補正係数d<sub>j</sub>は(9)式となり、理論計算で求め難いM値について、実測データより決定することにした。

他のタイプは、有効波長とけい光X線波長との間に他元素の吸収端がない場合であり、たとえば、Cu-Zn合金のZnK<sub>β</sub>、あるいはCu-Ni合金のCuK<sub>β</sub>を測定する場合である。この場合の補正係数は(10)式となる。

実際に使用する共存元素の補正式には、理論式の展開に用いたいろいろの仮定による誤差および測定試料の偏析等による誤差があるので、これらを補正する意味で実測値と比較して実測補正項を追加した。

銅合金に対して、この方法により分析して好結果を得た。少量成分については、材質別に標準試料を選んだため、共存元素の補正是必要としなかった。しかし、測定する試料成分によっては、第3元素成分によって大きく影響されることがあるので、標準試料の選定にはじゅう分注意する必要がある。

検量線定数は安定しており、標準試料1個に対する強度比を求めれば、検量線の変動は無視できることがわかった。

試料の切削は旋盤仕上げとしたが、バイトの形状によって分析値が影響されるので、同一形状のバイトで仕上げるようにした。

以上、共存元素の補正方法を確立し、銅合金の分析に適用した。この方法は他の材質たとえばアルミニウム合金にも応用することができるものである。

## 文 献

- 1) T. Shiraiwa and N. Fujino: Japan J. Appl. Phys., 5 (1966), 886.
- 2) 沢田敏男、一柳昭成：本誌, 13 (1972), 116.
- 3) 沢田敏男、一柳昭成：本誌, 7 (1966), 126.
- 4) 一柳昭成：本誌, 9 (1968), 99.
- 5) R. Jenkins : Philips Scientific and Analytical Equipment Bulletin FS 4.

アルミニウム合金5083の溶接凝固組織と  
その機械的性質

福  
難  
杉  
井  
波  
山  
利  
圭  
禎  
安  
三  
彦

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウム合金5083の溶接凝固組織とその機械的性質\*

福井利安\*\* 難波圭三\*\* 杉山禎彦\*\*

## Weld-Solidified Structure of Commercial 5083 Aluminum Alloy and its Mechanical Properties

by Toshiyasu Fukui, Keizo Namba and Yoshihiko Sugiyama

Experiments were conducted to study the structural features of weld-solidified metal in commercial 5083 aluminum alloy and its influence on the fracture behaviors.

The shape of weld bead was considerably influenced by welding variables and heat input. In these behaviors, height of reinforcement was influenced by the heat input but depth of penetration was done mainly by the welding current, while width of bead depended on the both of them.

Structures of common 5083 alloy welds containing no refining elements consisted of fine columnar, coarse columnar, granular and feather grains. In these structures, the volume fractions of fine columnar and feather grains were increased with heat input but those of coarse columnar and granular grains were decreased reversely. The width of columnar grain had a tendency to increase with heat input. On the other hand, 5083 alloy welds containing small amounts of Ti-B showed the fine granular structure all over the fusion zone.

When weld metals having fine columnar, coarse columnar and granular grains were stretched, crack occurred preferentially at the grain boundary of coarse columnar structure. In weld metals having feather grains, however, it was important to consider the relationship between the growth direction of feather grain and the stretching direction. Crack occurred preferentially at feather grain when stretched transversely to growth direction of feather grain but it did not occur in this way when stretched parallelly.

### 1. 緒 言

筆者らはアルミニウム合金溶接凝固金属の機械的性質に影響する冶金的因子について、これまでに結晶粒度<sup>1)2)</sup>、デンドライトセルサイズ<sup>3)4)</sup>、セルマトリックス中の溶質濃度<sup>4)5)</sup>、特異組織<sup>6)</sup>、不純物量およびその分布状態<sup>7)8)</sup>などについて検討し、微視的な観点より種々考察してきた。しかしながら、実際の工業用材料をある程度現場的な条件で溶接した時の巨視的な観点での溶接凝固金属の組織的特性、あるいはそれらの組織と機械的性質との関係については、工業的にかなり重要な意味を持つにもかかわらず、意外に不明な点が多い。

そこで本報では、溶接構造用として現在最も多く用いられているアルミニウム合金5083の溶接部において種々形成される凝固組織の形態的特徴とその形成量を調べ、次にこれらの凝固組織とその機械的性質——とくに破断時の亀裂の発生状況との関係について検討してみた。

\*溶接学会誌, 42(1973), 1237に発表

\*\*研究部

### 2. 供試材および実験方法

供試材は5083合金の20および25mm（主として25mm）板である。いっぽう、溶加材には標準の5183およびTi-B処理した同系統のもの(X5183と記す)の1.6および2.4mmの電極ワイヤを用いた。これらはいずれも工業的に製造されたものである。供試母材および電極ワイヤの化学成分をTable 1に示す。

溶接は主としてMIG自動溶接機で行ない、1.6mmφ電極ワイヤは平板（開先溝なし）上に、2.4mmφ電極ワイヤは3mm深さ、角度90°のV型溝に、それぞれ250～400A（溶接電流）、19～28V（アーク電圧）、20～80cpm（溶接速度）の条件でbead-on-plate溶接した。溶接入熱に換算すると3,580～37,750 joules/cmの範囲の変化である。

実験はこれらの溶接部における各種凝固組織のマクロ的な形態的特徴、およびそれぞれの組織の形成量を調べ、次にこれらの組織が溶接部の機械的性質、とくに、曲げおよび引張り試験時の破断状況にいかなる影響を与えるかについて調査した。

Table 1 Chemical compositions of test materials

Materials	Size	Chemical compositions(%)							
		Mg	Mn	Cr	Ti	Zn	Cu	Fe	Si
Base metal	5083	20mm <sup>t</sup>	4.54	0.65	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.17
		25mm <sup>t</sup>	4.47	0.67	0.17	<0.01	<0.01	<0.01	0.15
Filler metal	5183	1.6mmφ	4.63	0.67	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.10
		2.4mmφ	4.55	0.69	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.11
X5183*	X5183*	1.6mmφ	4.91	0.71	0.11	0.08	<0.01	<0.01	0.08
		2.4mmφ	4.88	0.70	0.10	0.10	<0.01	<0.01	0.09

\* Ti-B modified 5183 alloy

### 3. 実験結果

#### 3.1 凝固組織の形態的特徴とその形成量

5083合金の溶接部に形成される各種凝固組織の形態を調べる前に、まずビード形状におよぼす溶接条件の影響について検討した。Fig. 1 に1.6mmφワイヤで溶接したビードの巾、余盛高さおよび溶込み深さを示す。これは平板（開先溝なし）上に bead-on-plate 溶接した結果であり、余盛高さは主として入熱、溶込み深さは主として溶接電流、ビード巾は入熱と溶接電流の両方に依存していることがわかる。溶接入熱は溶接電流、アーク電圧、溶接速度などに

よって決るものであるので、入熱とこれらの各溶接諸元を分離して考えることはできないが、ビード形状に影響する入熱全体としての把握が可能であるか否かを強いて試みると上述の結果となる訳である。Fig. 2 は3 mm深さ、90°開先の溝に2.4mmφワイヤで bead-on-plate 溶接したものであるが、Fig. 1 の1.6mmφワイヤによる結果には類似している。

Fig. 3 に1.6mmφワイヤで bead-on-plate 溶接した時の縦断面マクロ組織を示す。これより明らかなるごとく、母材に隣接して微細柱状晶（エピタキシャルに成長した結晶が主であろう）が認められ、次に粗大柱状晶（stray に

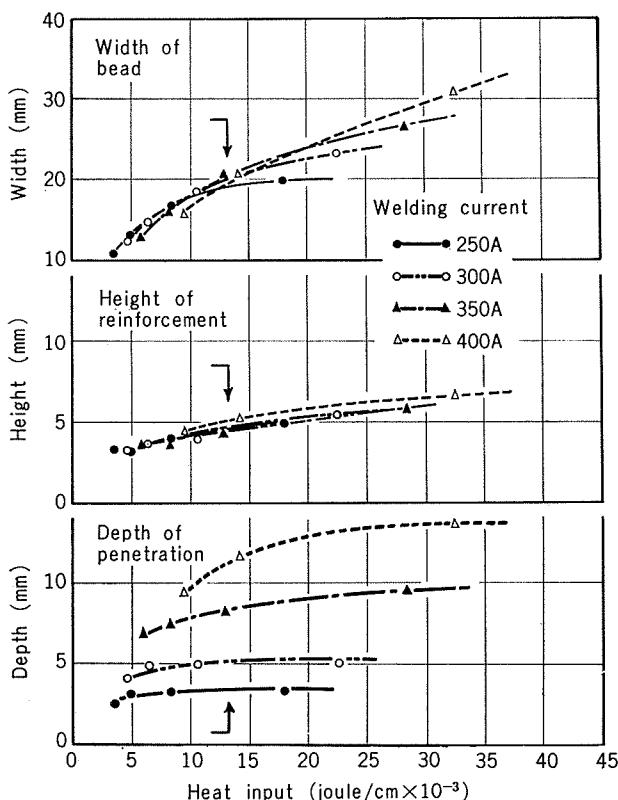


Fig. 1 Effect of heat input on the bead shape in 5083 alloy welds made with 5183-1.6mmφ electrode wire. Three dimensional heat flow is possible below 13,000 joule / cm (indicated by arrow).

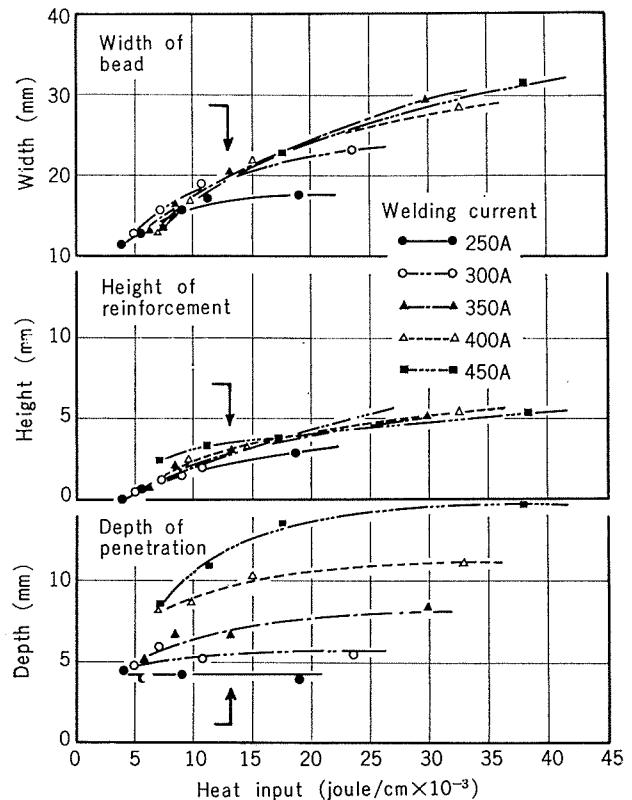


Fig. 2 Effect of heat input on the bead shape in 5083 alloy welds made with 5183-2.4mmφ electrode wire. Three dimensional heat flow is possible below 13,000 joule / cm (indicated by arrow).

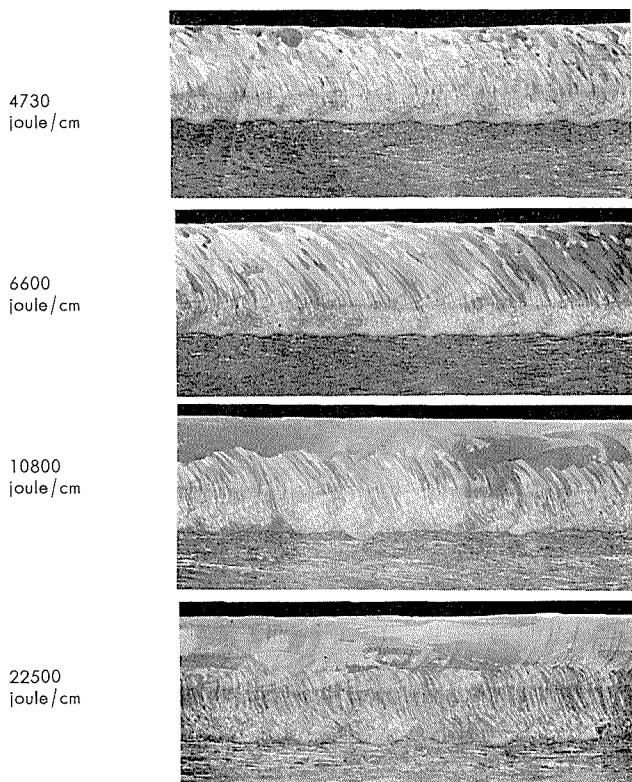


Fig. 3 Macro-structure of side longitudinal section of 5083 alloy welds made with 5183-1.6mm $\phi$  dia. electrode wire under various heat inputs.

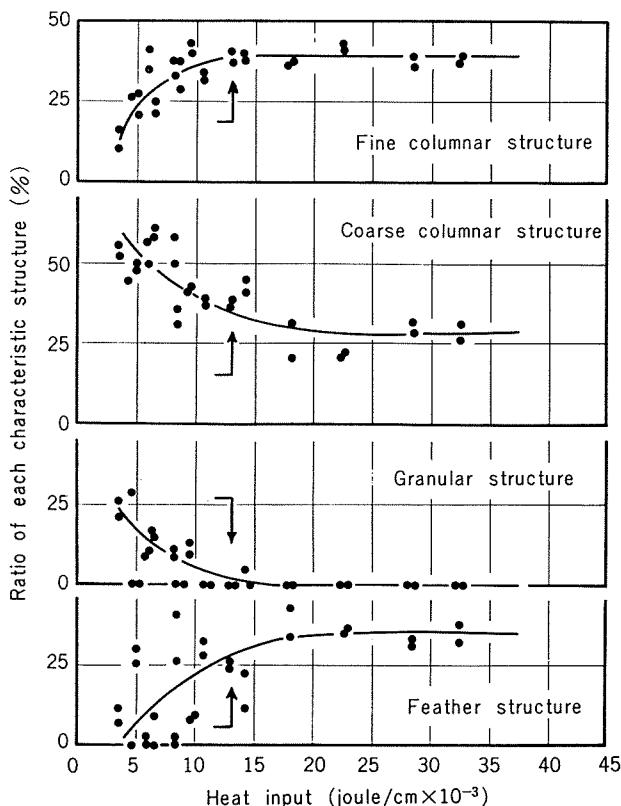


Fig. 4 Effect of heat input on the ratio of each characteristic structure in 5083 alloy weld made with 5183-1.6mm $\phi$  electrode wire. Three dimensional heat flow is possible below 13,000 joule / cm (indicated by arrow).

発生したものも含まれる)が熱流方向に成長している。その後粒状晶や羽毛状晶が、ビードの余盛部で発生しているのが認められる。

これらの各種凝固組織の形成量(全溶接金属中の占有率)は溶接入熱により変化している。すなわち入熱の増加とともに微細柱状晶および羽毛状晶は増加し、粗大柱状晶および粒状晶はやや減少しているようである。

これらの各種組織の形成量と入熱の関係を定量的に求めるとFig. 4 および5のごとくになる。Fig. 4 は1.6mm $\phi$ ワイヤで bead-on-plate 溶接した時の結果であるが、入熱の増加とともに明らかに微細柱状晶および羽毛状晶は増加し、逆に粗大柱状晶および粒状晶は減少している。Fig. 5 は2.4mm $\phi$ ワイヤによる結果であるが、Fig. 4 とほぼ同じような傾向を示している。これらの結果ではプロット点に非常にバラツキが多いが、これは急冷凝固組織での結晶成長が、ほんらい非常に不安定なものであり、またFig. 1 および2に示すごとく、入熱条件の違いでビード形状がかなり異なり、このため結晶の成長形態も異なってくるためによると思われる。

次に結晶粒度におよぼす入熱の影響について調べた。前掲の Fig. 3 より明らかなごとく、本実験試料で認められる組織は主として柱状晶であり、粒度の定義が難しい。そこで本報では、一例として粗大柱状晶領域での結晶粒の巾

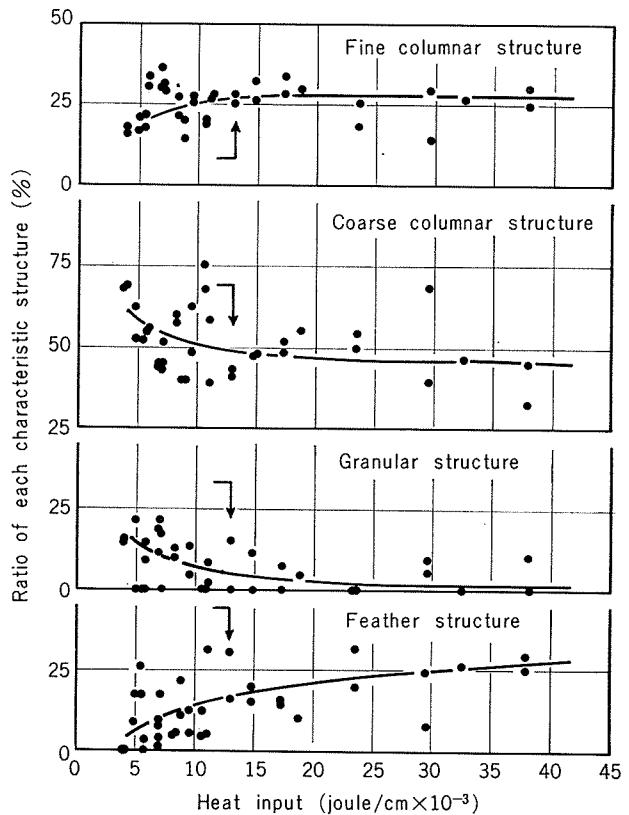


Fig. 5 Effect of heat input on the ratio of each characteristic structure in 5083 alloy weld made with 5183-2.4mm $\phi$  electrode wire. Three dimensional heat flow is possible below 13,000 joule / cm (indicated by arrow).

を測定した。Fig. 6 は1.6および2.4mm $\phi$ ワイヤで bead-on-plate 溶接した時の結果である。測定結果には非常にバラツキが大きいが、全体的には入熱の増加とともに結晶粒の巾は増大していることがわかる。しかし入熱の増加による結晶粒の粗大化の程度はかなり少ない。

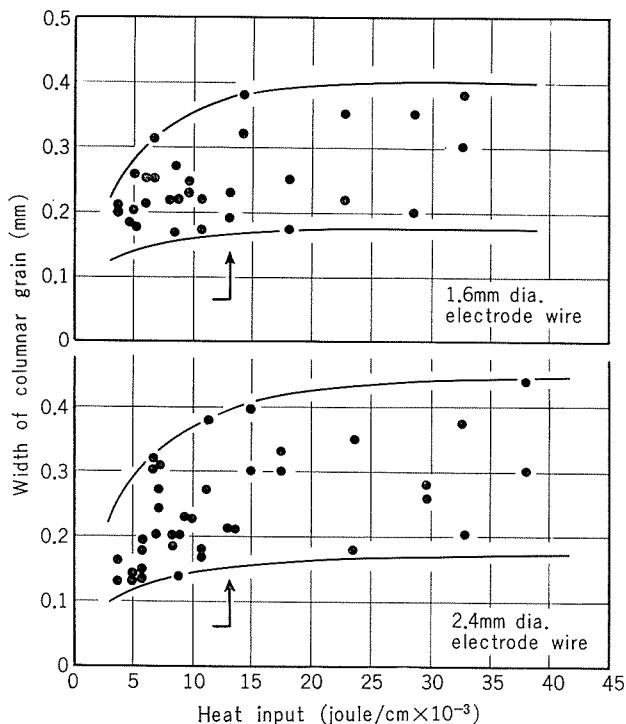


Fig. 6 Effect of heat input on the width of columnar grain in 5083 alloy welds made with 5183-1.6 and 2.4mm $\phi$  electrode wire. Three dimensional heat flow is possible below 13,000 joule/cm (indicated by arrow).

以上は Ti, Zr, Ti-B などの結晶微細化元素をほとんど含まない場合の標準的な5083合金の結果であるが、最近では溶接性の改善の見地から、実用合金に微量の結晶微細化元素が添加されていることが多い、この場合には前述の結晶形態と全く異なる様相を呈するようになる。この一例をFig. 7 に示すが、Ti-B 处理したX5183ワイヤでは全面微細な粒状晶で柱状晶や羽毛状晶はほとんど認められない。

### 3.2 機械的性質におよぼす組織の影響

5083合金の溶接部に形成される種々の組織がその機械的破断挙動にいかなる影響をおよぼすかについて調べた。引張強さとか伸びとか機械的性質の数値そのものはわずかな合金組成のバラツキや微視的なデンドライト組織の変化で著しく異なるので<sup>3-6)</sup>、この数値の変化で比較討論するのには問題がある。そこで本実験では曲げ試験や引張試験した時の破断がどの結晶粒で生じるかを調べることにした。

Fig. 8 に粗大柱状晶を多く含む溶接部の曲げ試験片の外観を示す。いずれの試験片にもごく微細な亀裂が生じているが、これらはいずれも粗大柱状晶（但し横断面および平面では粒状晶に見える）域の粒界で優先的に発生している。母材との溶融境界に隣接する微細柱状晶域では亀裂は生じていない。

Fig. 9 に主として微細粒状晶を含む溶接部の曲げ試験片の外観を示す。亀裂は溶融境界近傍の結晶粒でも生じている。すなわち全面微細粒状晶であると、とくに特定の領域でのみ亀裂が生じるようなことはない。

Fig. 10 は羽毛状晶を含む溶接部の曲げ試験片の外観である。横断面の試験片ではほぼ全面的に亀裂が生じている

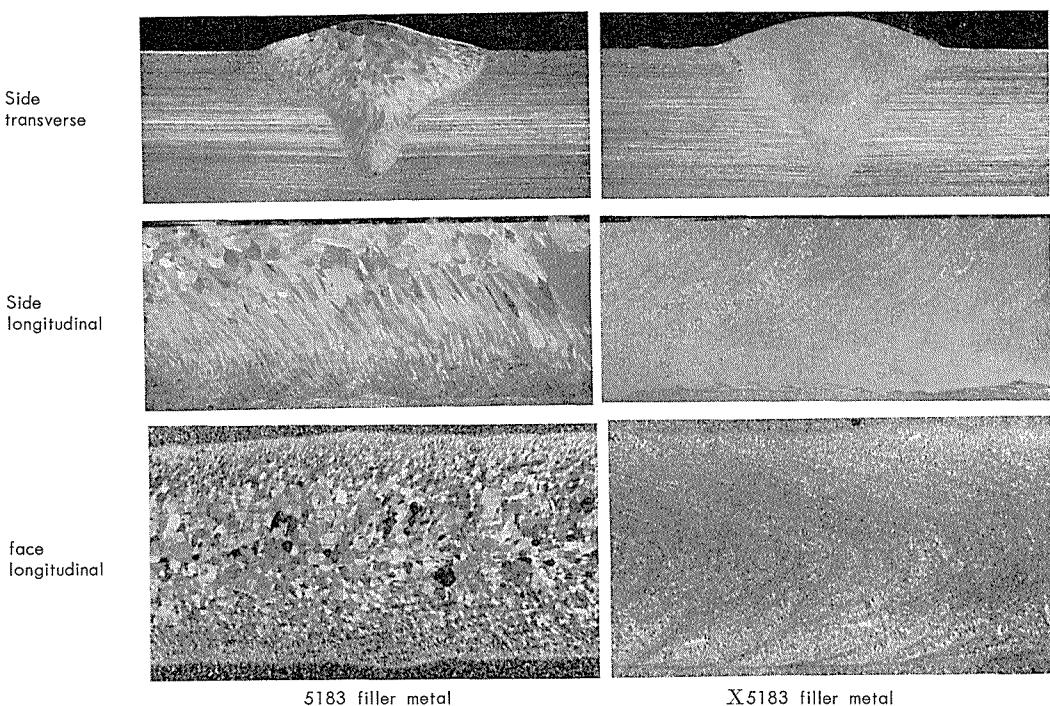


Fig. 7 Macro-structure of 5083 alloy welds made with 5183 and X5183 electrode wires respectively.

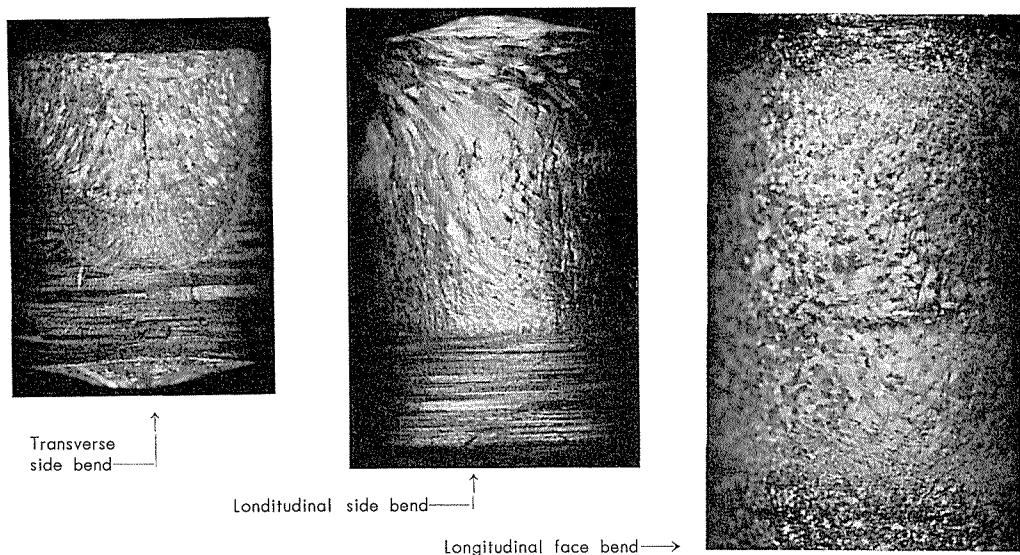


Fig. 8 Appearance of bending test specimen of 5083 alloy welds with fine and coarse columnar grains.

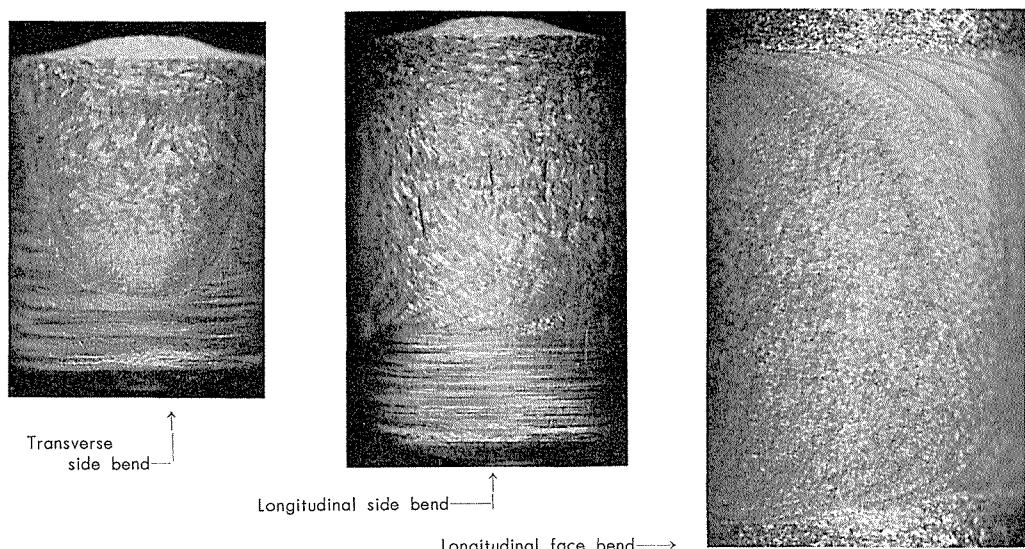


Fig. 9 Appearance of bending test specimen of 5083 alloy welds with fine granular grain.

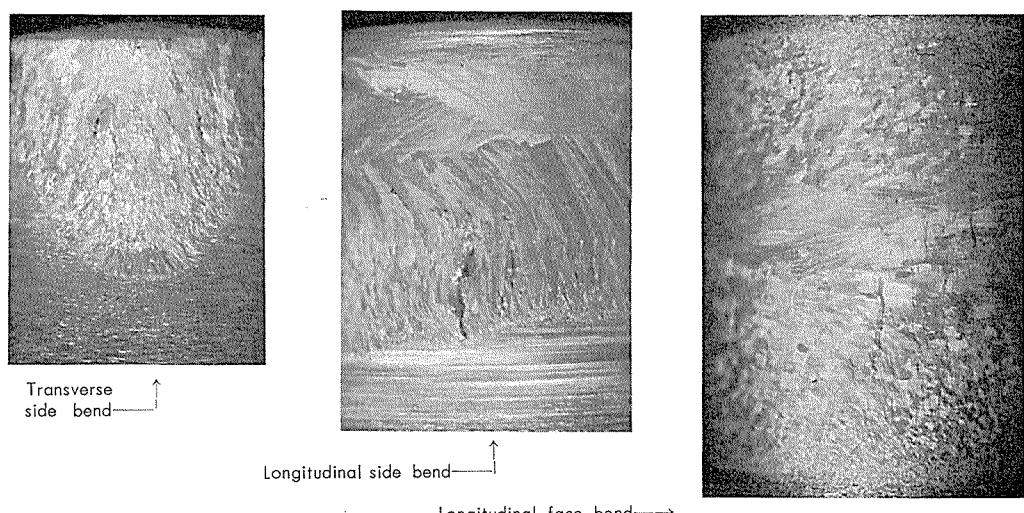


Fig. 10 Appearance of bending test specimen of 5083 alloy welds with fine and coarse columnar and feather grains.

が、縦断面では柱状晶領域でのみ亀裂が生じ、羽毛状晶ではほとんど亀裂は生じていないことがわかる。平面では羽毛状晶以外の部分（主として柱状晶領域）で主として亀裂が生じているが、羽毛状晶領域にまで至っていることもある。縦断面の試料において、羽毛状晶でとくに亀裂が生じていないのは、曲げにおける歪み方向が、羽毛状晶の成長方向と平行になっているためと思われる。

そこで羽毛状晶の成長方向と直角に曲げおよび引張った時の亀裂の発生状況を調べた。この結果を Fig.11 に示す。曲げ試験においては羽毛状晶間の境界で優先的に亀裂が発生し、また引張試験では羽毛状晶領域で著しいネッキングを生じている。この結果より、引張応力の負荷方向が羽毛状晶の成長方向に直角の時は他の柱状晶や粒状晶より羽毛状晶で優先的に破壊することがわかる。柱状晶の破壊においても方向性が問題であるが、羽毛状晶においても同様の傾向が認められるようである。

#### 4. 考 察

アルミニウム合金の溶接凝固とこの組織的特性についてはすでに多くの基礎的な研究があるが<sup>10)-12)</sup> 溶接部の機械的性質とこれらの凝固組織の関係については、二三の研究<sup>2) 13) 14)</sup> があるだけで不明な点も多い。

本実験ではまず最初、主として溶接凝固組織のマクロ的な形態と溶接入熱の関係について調べたが、この結果、微細柱状晶および羽毛状晶は入熱の増加とともに増し、逆に粗大柱状晶および粒状晶は減じる傾向が認められた。また入熱の増加とともに結晶粒も少し粗大になるようである。しかし本実験では単に一義的な単位長さ当たりの入熱の取扱いしか行なっていないが、溶接凝固組織への影響を考察する場合には溶接熱流の形態についても考慮する必要がある。

Jhaveri ら<sup>15)</sup>によると、溶接部で熱流の 3 次元的な取扱いが可能であるためには次式を満すことが必要である。

$$\rho C_p t^2 (T - T_0) \cdot \frac{V}{Q} \geq 1$$

ここで

$\rho$ : 密度(g/cm<sup>3</sup>)

$C_p$ : 比熱(cal/g·°C)

$t$ : 板厚(cm)

$T$ : 溶接凝固部の温度(°C)

$T_0$ : 室温(°C)

$V$ : 溶接速度(cm/sec)

$Q$ : 溶接入熱(cal/sec)

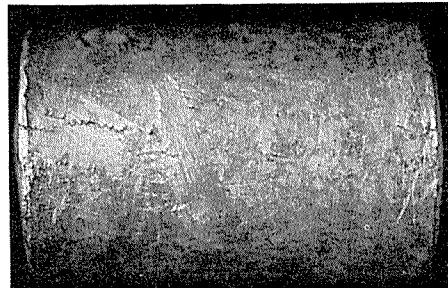
本実験では凝固組織の形成状況と入熱の関係は 25mm 厚の試料で調べているから、この場合 3 次元熱流が可能な条件は次のようになる。

$$\frac{IE}{V} \leq 13,000 \text{ joule/cm}$$

ここで

$I$ : 溶接電流(Amp.)

Transverse  
face bend



Transverse  
tensile

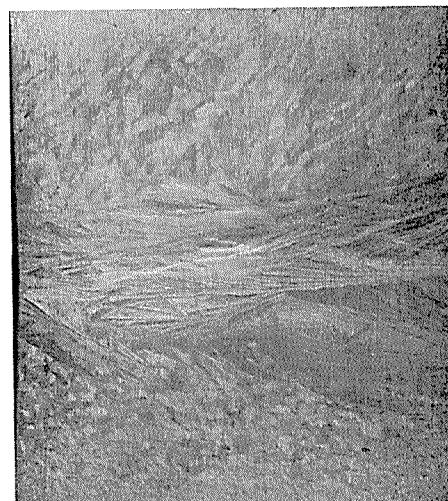


Fig. 11 Appearance of bending and tensile test specimens of 5083 alloy welds with feather grain.

$E$ : アーク電圧(Volt)

従って 13,000 joule/cm 以上では 3 次元的な取扱いが不可能となり、溶接凝固組織におよぼす影響についても 13,000 joule/cm 以下の場合と異なった考察が必要である。今後この観点からの定量的な検討が必要であろう。

次に、溶接凝固金属の機械的性質に影響する冶金的因子としては、本質的な合金組成や金属の硬化機構そのものに関する因子は別にしても、結晶形態およびその粒度、デンドライトセルサイズ、マトリックス中の溶質濃度、第 2 相の量およびその分散度、不純物量およびその分散度、solute band や羽毛状晶などの特異組織などが挙げられる。

アルミニウム合金鋳物や鋳塊の諸性能に関しては、これまでにも結晶粒度<sup>16)</sup>、デンドライトアームスペーシング<sup>17) 18)</sup>、第 2 相の量とその分散度<sup>19)-22)</sup> などの観点より種々調べられているが、溶接部の機械的性質に関してこのような冶金的な観点より詳細に検討された例はごく少ない。

Table 2 は溶接部および一般の鋳塊や鋳物の機械的性質におよぼす種々の冶金的因子の影響を、これまでの研究結果を参考にして総括したものである。これより明らかなるとく、凝固金属の機械的性質は、主としてミクロ的な因子、例えばデンドライトセルサイズや第 2 相の影響を強く受けていることがわかる。

しかしながら、本実験の結果よりも明らかなるとく、マ

**Table 2 Metallurgical factors affecting the mechanical properties of solidified metals in aluminum alloys.**

Metallurgical factors	Mechanical properties			Investigators	
	Strength	Ductility	Toughness	Weld metal	Castings
Grain size	●	○	●	Rogerson <sup>13)</sup> Authors <sup>1,2)</sup>	Flemings <sup>15)</sup>
Dendrite cell size	○	○	○	Rogerson <sup>13)</sup> Authors <sup>3,4)</sup>	Spear et al <sup>16)</sup> Frederick et al <sup>17)</sup>
Second phase	●	○	●	Rogerson <sup>13)</sup> Authors <sup>4,5)</sup>	Cahoon et al <sup>18)</sup> singh et al <sup>19)</sup>
Matrix concentration	●	—	●	Authors <sup>4,5)</sup>	Singh et al <sup>19)</sup> Kaneko et al
Impurity	●	●	○	Authors <sup>7,8)</sup>	Antes et al <sup>20)</sup> Mulherin et al <sup>21)</sup>
Solute bands	—	—	●	D'Annessa <sup>10)</sup> Authors <sup>6)</sup>	—
Feather grain	○	—	●	D'Annessa <sup>10)</sup> Authors <sup>6)</sup>	Komatsu et al Watanabe et al

○ Influenced markedly

● Influenced slightly

● Influenced scarcely

クロ的な因子、例えば結晶形態やその粒度の影響も無視し得ない。すなわち、溶接部に一定の歪みが与えられた時には、粒状晶、微細柱状晶および粗大柱状晶では、粗大柱状晶で優先的に亀裂が発生している。また羽毛状晶は、その結晶成長方向と平行に引張応力が負荷された時は、とくにマイナス因子とはならないが、直角に負荷された時は、羽毛状晶領域で優先的にネッキングあるいは亀裂が生じている。またこのような時には引張強さやシャルピー衝撃値などの機械的性質も少し劣っていることがわかっている<sup>⑨,14)</sup>。

したがって実用的な見地よりすれば、粗大柱状晶や羽毛状晶を避けるのが望しく、このため結晶微細化する必要がある。アルミニウム合金の場合、一般に結晶微細化は微量の Ti, Zr あるいは Ti-B の添加で行われている。とくに Ti-B の添加は、ごく微量ででも非常に有効であることが知られている。ただ、これらの元素——とくにBはアルミニウムにほとんど固溶度がないので、この添加はできるだけ少なくするのが望しい。Bなどが固溶しきれずに晶出していると、これが亀裂の発生や伝播を助けるため、切欠韌性が少し低下することがわかっている<sup>23)</sup>。溶接部の機械的性質の改善は、溶接構造物の安全性を高め、またいっぽうでは、より高応力設計を可能にする。このためには、冶金学的な観点では、ミクロ的なデンドライト組織の改良が最も重要である。しかし工業的にはこの改良には多くの努力を必要とする。したがって、実用的な取扱いが比較的容易なマクロ的な観点での組織改良にも十分な配慮が望まれる。

## 5. 結 言

本実験で得られた結果を概括すると次のとくである。

1) 5083合金溶接部のビード形状は溶接条件（個々の溶

接諸元および入熱）によって影響されるが、この内、余盛高さは入熱依存性が強いのに対し、溶込み深さは溶接電流依存性が強い。ビード巾は両者に依存している。

2) 結晶微細化元素を含まない標準の5083合金溶接部では、微細柱状晶（エピタキシャルに成長した結晶も含む）、粗大柱状晶（stray的に発生した結晶も含む）、粒状晶、羽毛状晶等の組織となる。

3) この内微細柱状晶および羽毛状晶は入熱の増加とともに増し、逆に粗大柱状晶および粒状晶は減じる傾向がある。

4) 柱状晶の巾は入熱が増すとやや増加する傾向がある（これは結晶粗大化を意味する）。しかし Ti-B 处理された5083—5183合金継手では、かなり大入熱での溶接でも、全面ほぼ微細粒状晶である。

5) 微細柱状晶、粗大柱状晶および粒状晶を含む溶接部では、一定の歪みがかけられた時、粗大柱状晶で優先的に亀裂を生じる。

6) いっぽう、羽毛状晶を含む場合には、羽毛状晶の成長方向と歪みの方向が問題となる。歪みの負荷方向が羽毛状晶の成長方向と平行の時は、羽毛状晶で優先的に亀裂は生じないが、直角の時は羽毛状晶で優先的に亀裂が発生している。

## 文 献

- 福井利安、難波圭三：軽金属溶接, **10**(1972), 203.
- T. Fukui and K. Namba : Trans. JWS, **3**(1973),
- 福井利安、難波圭三：軽金属, **20**(1970), 458.
- T. Fukui and K. Namba : Trans. JIM, **12**(1971), 355.
- 福井利安、難波圭三：軽金属, **21**(1971), 482.

- 6) 福井利安, 難波圭三: 軽金属, **21**(1971), 661, **22**(1972), 651.  
7) 福井利安: 日本金属学会誌, **35**(1971), 1041.  
8) 福井利安, 難波圭三: 軽金属, **23**(1973), 8.  
9) P. E. Brown and C. M. Adams, Jr.: Trans. AFS, **69**(1961), 879.  
10) A. T. D' Annessa : Weld. J., **46**(1967), 491s.  
11) 仙田富男, 松田福久, 加藤光昭, 中川博二: 溶接学会誌, **38**(1969), 1379, **39**(1970), 644, **39**(1970), 1180, **40**(1971), 25, **40**(1971), 242, **40**(1971), 910, **41**(1972), 75, **41**(1972), 162.  
12) M. F. Jordan and M. C. Coleman : British Weld. J., **15**(1968), 553.  
13) J. H. Rogerson : ALUMINIUM, **48**(1972), 424.  
14) 仙田富男, 松田福久, 中川博二, 飯島史郎, 加藤光昭: 溶接学会誌, **41**(1972), 1217.  
15) P. Jhaveri, W. G. Moffatt and C. M. Adams, Jr.: Weld. J., **41**(1962), 12s  
16) M. C. Flemings : *Strengthening Mechanisms*, J. Burke, U. Reed, V. Weiss (editors), Proc. of the 12th Sagamore Army Materials Research Conf., Syracuse University Press, Syracuse U. Y. (1966).  
17) R. E. Spear and G. R. Gardner : Mod. Casting, **43**(1963), 209.  
18) S. F. Frederick and W. A. Bailey : Trans. AIME, **242**(1968), 2063.  
19) J. R. Cahoon and H. W. Paxton : Trans. AIME, **245**(1969), 1401.  
20) S. N. Singh and M. C. Flemings : Trans. AIME, **245**(1969), 1811.  
21) H. W. Antes, S. Lipson and H. Rosenthal : Trans. AIME, **239**(1967), 1634.  
22) J. H. Mulherin and H. Rosenthal : Met. Trans., **2**(1971), 427.  
23) 福井利安: 第2回軽金属学会シンポジウム(1973)

アルミニウム合金の疲れ強さに及ぼす大気  
湿度および大気中前腐食期間の影響

伊藤正夫  
竹内勝治

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウム合金の疲れ強さに及ぼす大気湿度 および大気中前腐食期間の影響\*

伊藤正夫\*\* 竹内勝治\*\*\*

## The Effects of Atmospheric Humidity and Duration of Prior-Corrosion in Atmosphere on the Fatigue Strength of Some Aluminum Alloys.

by Masao Ito and Katsuzi Takeuchi

A study has been made on the effects of atmospheric relative humidity and duration of prior-corrosion in atmosphere on the fatigue strength of 2024-T4, 5052-O, 5083-O, 7075-T6 and 7N01(ZG43)-F alloys.

The results obtained were as follows:

(1) The fatigue strengths decreased with the increase of atmospheric relative humidity. The specimens tested in atmosphere exceeding the relative humidity of 90% have lower fatigue strength by 1.3~4.0 kg/mm<sup>2</sup> than that of specimens tested in relative humidity under 20%.

(2) The effect of atmospheric humidity on the fatigue life depended considerably on the kind of alloys and stress cycle ranges.

(3) Reduction of fatigue strengths due to prior-corrosion appeared mainly during initial 5 to 10 days, and the reduction rate of them approximately 20 to 25%.

### 1. はじめに

近年、アルミニウム合金が車両、橋梁あるいはクレーンなどに広く用いられ、材料の強度、とりわけその疲れ強さが重要視されるようになったが、それらの構造物では、外観上および寸法的な面での制約から防食処理を施さないことがあり、腐食の影響をあわせて考慮しなければならない。

構造物に使用されるアルミニウム合金は一般に耐食性のすぐれた材料であるが、腐食環境下で繰返し応力が同時に作用する、いわゆる腐食疲れの場合、その損傷はかなり大きく、たとえば、3%食塩水中の腐食疲れ強さは大気中のそれの1/4~1/3程度となることが知られている<sup>1)</sup>。しかしながら、構造物の使用状況をみると腐食疲れに相当するようなきびしい条件下におかれる場合は比較的少なく、海岸付近などの特殊な場所を除けば、腐食因子は大気、雨水あるいは結露などの比較的おだやかなものに限られることが多い。したがって、構造物の疲れ強さを考慮する場合、大気を腐食環境とみなした疲れ強さの検討が必要となる。

大気中に含まれる水蒸気がアルミニウム合金の疲れ寿命を低下させることは、4.4% Cu-Al合金を用いて行なったBroomら<sup>2)</sup>の実験によってすでに指摘され、Bennet<sup>3)</sup>も相対湿度との関係で同じような傾向を認めているが、繰返し数が増加すると差が現われない実験例<sup>4)</sup>もある。しかし、これらは比較的高強度の材料による実験に限られており、実用上の立場からは構造材として使用例の多いAl-Mg系合金についての検討が必要とされよう。

大気中における腐食の影響について別の観点から、Leybold<sup>5)</sup>は高力アルミニウム合金を用いて0.5~4年間屋外放置後の疲れ寿命を、また、著者らの一人<sup>6)</sup>は12種類のアルミニウム合金によって、1および2年間屋外放置後の疲れ強さをそれぞれ検討し、屋外放置が疲れ強さをかなり低下させることを見い出したが、屋外放置の影響を明らかにするためには腐食期間をさらに短かくした実験が必要と考える。

本報は耐食アルミニウム合金5052-Oおよび5083-O、高力アルミニウム合金2024-T4および7075-T6ならびに溶接構造用アルミニウム合金ZG43-Fの5材質について、疲れ強さに及ぼす大気の影響を検討することとし、実験は、相対湿度と疲れ強さの関係と、5~360日間屋外放置した場合の腐食期間と疲れ強さの関係をそれぞれ求め、後者については表面の顕微鏡観察もあわせて行なった。

\*第21回腐食防食討論会(1974.9)で一部発表

\*\*研究部

\*\*\*開発部兼研究部 工学博士

## 2. 供試材と実験方法

### 2.1 供試材

相対湿度の影響を検討する試材は 5052-O, 5083-O, 7075-T6ならびに ZG43-F の 4 材質、また、屋外放置後の疲れ強さを検討する試材は 2024-T4, 5052-O, 5083-O ならびに 7075-T6 の 4 材質であり、それらの化学成分と引張性質を Table 1 と Table 2 にそれぞれ示す。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 疲れ試験方法

疲れ試験は小野式回転曲げ疲れ試験機(1,700rpm)を用い、繰返し数、 $N=10^7$  の疲れ強さを求めた。試験片は標準寸法( $d=10\text{mm}\phi$ ,  $D=15\text{mm}\phi$ ,  $L=150\text{mm}$ )のものを用い、平行部は理研カーボランダム研磨紙 #400で研摩後バフ仕上げとした。なお、各試験片は、湿度の影響を検討する実験では試験機にそれを取り付けたのち、また、屋外放置の実験ではその直前に、平行部をそれぞれアセトンで脱脂した。

#### 2.2.2 湿度の調整方法

湿度は、室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ のもとで、相対湿度20%以下(以下、乾燥大気と呼ぶ)および同90%以上(以下、湿潤大気と呼ぶ)の2条件を調整目標とした。7075-T6を除く3材質については無調整(実験室湿度のまま)の条件も加えて実験を行なった。

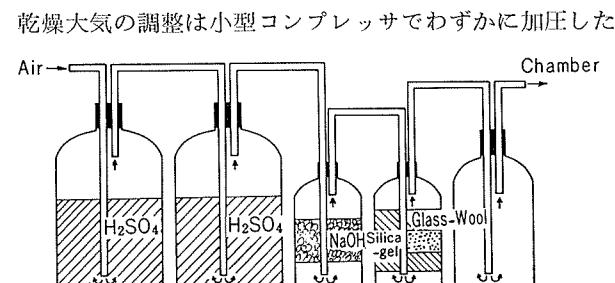


Fig. 1 Apparatus for humidity control.

Table 1 Specimens for humidity control test.

Material	Chemical composition(%)							Yield strength*	Tensile strength	Elongation
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr			
5052-O**	<0.01	0.06	0.17	<0.01	2.45	0.02	0.26	9.1	20.6	35
5083-O**	0.04	0.09	0.23	0.67	4.52	0.01	0.20	14.2	31.9	28
7075-T6***	1.36	0.12	0.22	0.03	2.24	5.28	0.24	58.9	64.8	12
ZG43-F***	0.05	0.07	0.26	0.30	1.47	4.43	<0.01	35.5	47.7	10

\* 0.2% offset

\*\* 16.7mm $\phi$  引抜棒

\*\*\* 20mm $\phi$  押出棒

Table 2 Specimens for prior-corrosion test.

Material	Chemical composition(%)							Yield strength*	Tensile strength	Elongation
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr			
2024-T4**	4.50	0.20	0.23	0.62	1.44	0.05	0.01	41.9	59.8	16
5052-O***	0.03	0.12	0.22	0.01	2.47	0.02	0.23	11.2	21.0	29
5083-O***	0.03	0.10	0.22	0.63	4.28	0.02	0.20	21.1	34.8	18
7075-T6**	1.66	0.26	0.28	0.07	2.45	5.62	0.26	61.0	67.6	9

\* 0.2% offset

\*\* 20mm $\phi$  押出棒

\*\*\* 16.7mm $\phi$  引抜棒

大気を Fig. 1 に示す要領で、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (濃度96%, 10ℓ槽) $\rightarrow\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow\text{NaOH}\rightarrow$ シリカゲルの順に通過させて行ない、湿潤大気の調整は水道水を満たした2つの10ℓ槽を通すことによって行なった。調整された大気は Fig. 2 に示すように、0.05mm厚さのポリエチレン・フィルムで試験片の周囲を覆うチャンバ<sup>4)</sup>内に送られ、疲れ試験中はフィルムがわずかにふくらむ程度に常時補給された。相対湿度は、湿度調整装置とチャンバとの間に毛髪湿度計を内装した槽を設け、そこを通過するときの値をもって表わすこととした。また、毛髪湿度計は乾湿湿度計の指示値を標準とし、20℃における相対湿度10%および90%の両指示点でそれぞれ補正を行なった。測定結果によると、試験中の相対湿度は乾燥大気の場合10~20%, 湿潤大気では90~98%の範囲にあったが、以下においてはそれぞれ20%以下および90%以上として取り扱うこととする。

#### 2.2.3 屋外放置腐食

試験片を屋外大気中放置(以下、前腐食と呼ぶ)した場所は既報<sup>5)</sup>と同じく、当社名古屋工場内である。前腐食日数は5, 10, 30, 60, 120ならびに360の6段階とし、比較のために前腐食を施さないものを腐食日数0としてこれに加えた。前腐食中の試験片は、最初の10日間は日照面を毎日45° づつ回転させ、以後は1週間ごとにそれを行なった。

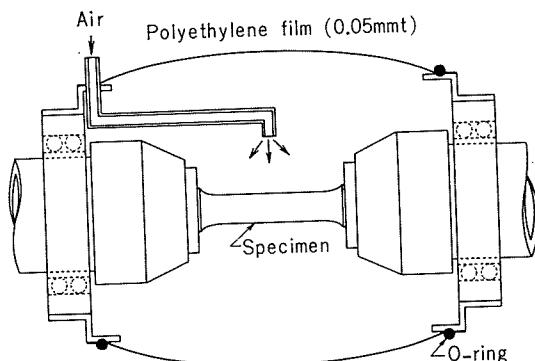


Fig. 2 Details of specimen chamber (Bennet.)

また、引張試験片 (JIS Z2201, 4号試験片) もそれらと同一条件で前腐食した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 相対湿度と疲れ強さ

S-N 曲線を Fig.3~6 に示し、疲れ強さは Table 3 および、相対湿度との関係で Fig. 7 にそれぞれ掲げる。これらの結果について検討するとつきのようである。

(1) 疲れ強さは Fig.7 からわかるように相対湿度が高くなるにつれて各材質とも低下し、湿潤大気中の疲れ強さは乾燥大気中のそれよりも  $1.3\sim4.0\text{kg/mm}^2$  (平均  $2.5\text{kg/mm}^2$ ) ほど低い。減少率でみると  $8.1\sim24.1\%$  となる。

自然大気中における相対湿度は年平均70%程度であるが、季節による変動も大きく、20~100%にわたる変化が通常測定<sup>7)</sup> されている。したがって、疲れ試験時の相対湿度のいかんによって、得られる疲れ強さに多少の差を生じることとなる。ちなみに、当社で行なった各種のアルミニウム合金の大気中疲れ強さは引張強さに対して整理すると  $4\sim6\text{kg/mm}^2$  の幅をもつほぼ直線状の分散帶<sup>8), 9)</sup> で表わされ、また、類似な関係が3%食塩水中腐食疲れ強さにおいても見い出されているが、この場合の散らばり幅はおよそ  $\pm 1/2$  であった。すなわち、環境条件をほぼ一定としたときには疲れ強さの散らばり幅は小さくなるわけであり、大気中においては材質の相違や室温の高低による要因も重なるが、疲れ強さの散らばりの原因の一つとして、湿度の影響がかなり関与しているものと考えられよう。

(2) Fig.3 に示した 5052-O は  $N=10^5$  以下では湿度の影響がほとんど現われず、 $N=10^5$  あるいはそれ以上の高

寿命域になると差が明らかとなり、湿潤大気中の疲れ寿命は乾燥大気中のそれに比べ次第に小さくなる。これに対し、Fig.5 に示した 7075-T6 の場合には両 S-N 曲線がほぼ平行となり疲れ寿命比はあまり変わらない。5083-O および ZG43-F は  $N=10^5$  以下の寿命域における実験点がほとんど得られていないが、実験の範囲からみて前者は 5052-O

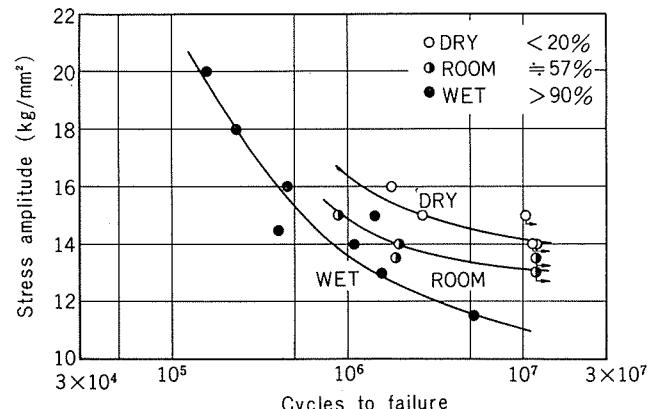


Fig. 4 S-N curves of 5083-O alloy.

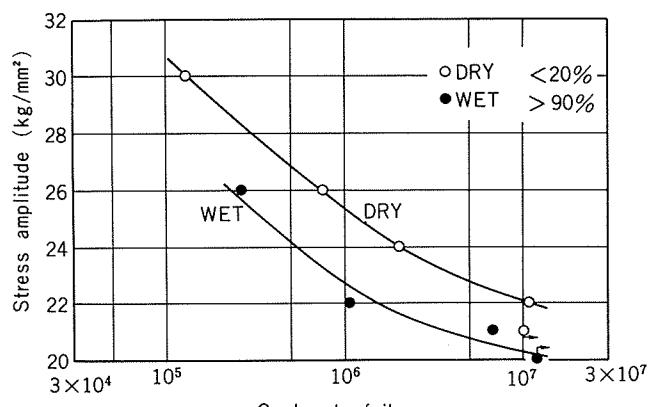


Fig. 5 S-N curves of 7075-T6 alloy.

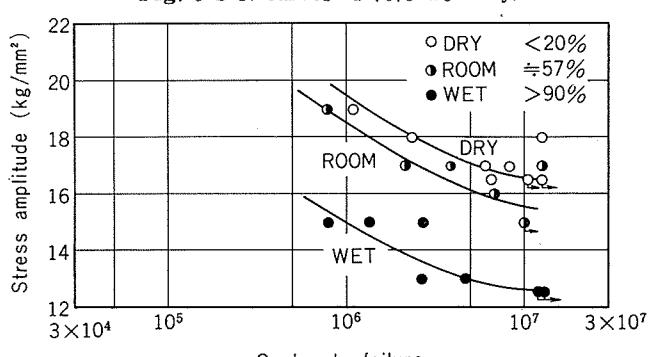


Fig. 6 S-N curves of ZG43-F alloy.

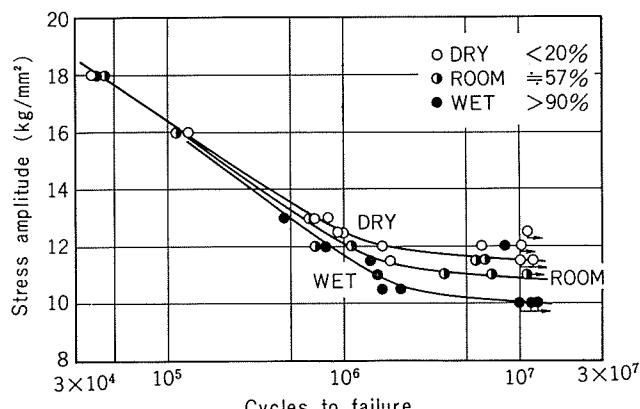


Fig. 3 S-N curves of 5052-O alloy.

Table 3 Fatigue strengths at  $10^7$  cycles in RH\* control test.

Material	Fatigue strength ( $\text{kg/mm}^2$ )			Ratio of strength to strength at 20% RH	
	RH $\leq 20\%$	RH $\approx 60\%$	RH $\geq 90\%$	RH $= 60\%$	RH $\geq 90\%$
5052-O	11.4	10.8	10.1	0.947	0.886
5083-O	14.2	13.1	11.0	0.923	0.775
7075-T6	22.1	—	20.3	—	0.919
ZG43-F	16.6	15.6	12.6	0.940	0.759

\* RH : Relative Humidity.

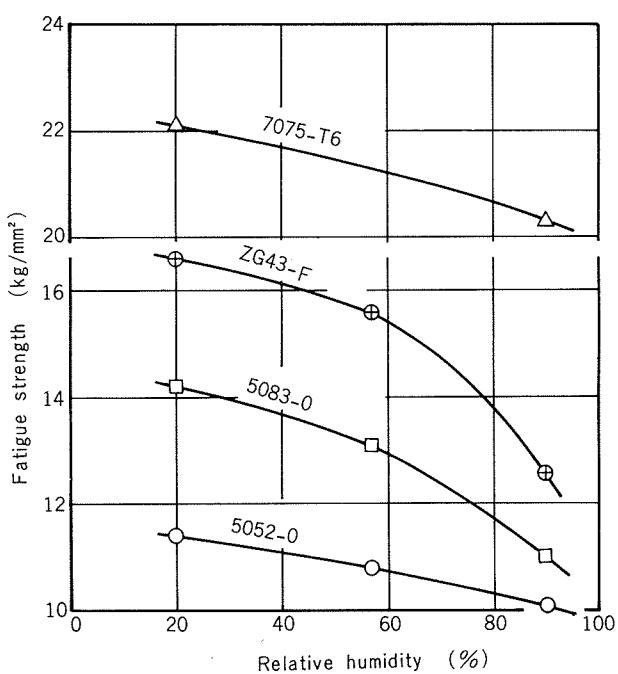


Fig. 7 Relation between relative humidity and fatigue strength at  $10^7$  cycles.

の、後者は7075-T6と類似な傾向をもつようである。

従来までの実験例も含めて、相対湿度の影響を検討した際の湿潤大気中と乾燥大気中のS-N曲線の関係を類別するとおよそFig. 8のようになる。Fig. 8(a)は湿潤大気中のS-N曲線と乾燥大気中のそれとの間隔が、繰返し数の増加につれて先開きとなり、高寿命域で湿度の影響が顕著となる。耐食性の比較的すぐれたAl-Mg系合金(5052-Oおよび5083-O)がこれに属している。Fig. 8(b)は両S-N曲線が平行の場合で、本実験の7075-T6, Densby<sup>10</sup>らの2024-T4合せ板、あるいはBennetの6061-T6<sup>9</sup>についての実験で得られている。Fig. 8(c)の例はBennetが2024-T4<sup>4</sup>で得た1例のみである。このような傾向の相違が現れた原因については本実験の範囲内からは不明であるが、腐食孔の発生、き裂の進展あるいは材料の耐食性等を含めて、今後さらに検討を加える必要があろう。

### 3.2 前腐食材の疲れ強さ

#### 3.2.1 前腐食材の引張性質

疲れ試験片と同一条件で前腐食した各試験片の引張性質をTable 4に示す。

耐力、引張強さあるいは伸びのいずれについても前腐食の影響はほとんど認められない。

#### 3.2.2 前腐食材の疲れ強さ

S-N曲線をFig. 9~12に、疲れ強さとその減少率をTable 5にそれぞれ示し、前腐食期間との関係で得られた疲れ強さをFig. 13に掲げた。これらの結果について検討するとつぎのようである。

(1) 5052-Oおよび5083-Oは5あるいは10日間の前腐食によって疲れ強さが急激に低下し、腐食していないものに対する減少率は前者が20%弱、後者では25%程度に達す

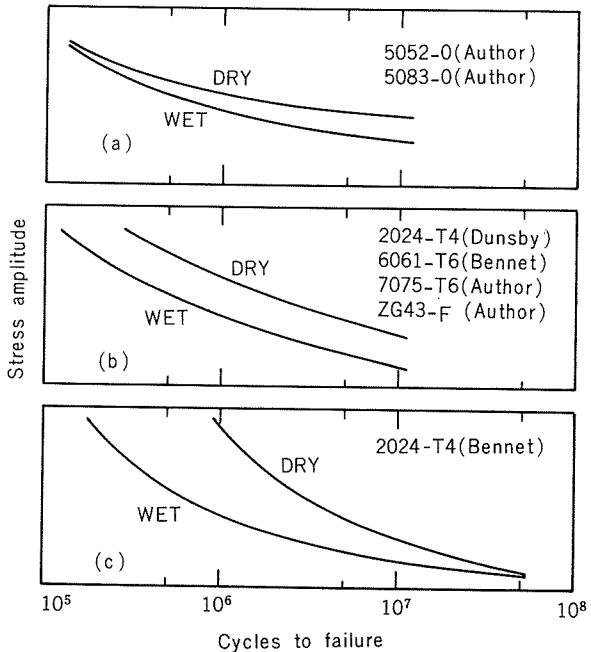


Fig. 8 Schematic S-N curves.

るが、腐食期間がさらに増加しても疲れ強さはほとんど変わらない。2024-T4および7075-T6も同じような傾向を示し、5~10日間で疲れ強さの減少率は20%前後となる。その後の傾向は前2者とじゃっかん異り、腐食時間が長くなるにつれわずかながら減少率が大きくなるようである。

(2) このように、4材質ともほぼ類似の傾向を示し、前腐食の影響は5~10日程度のきわめて短い期間で現われ、しかも、その後は疲れ強さがほとんど低下していない。そ

Table 4 Tensile properties of prior-corroded specimens.

Material	Duration of prior-corrosion (days)	Yield strength* (kg/mm²)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)
5052-O	0	11.2	21.0	29
	5	12.3	21.2	26
	10	12.1	21.2	29
	30	11.2	21.0	29
	60	11.1	21.3	28
	120	13.3	22.5	28
	360	11.7	21.1	30
5083-O	0	21.1	34.8	18
	5	21.1	34.8	19
	10	21.6	35.8	18
	30	21.0	36.1	18
	120	21.0	34.7	21
	360	21.4	34.5	18
7075-T6	0	61.0	67.6	9
	10	61.5	68.0	9
	30	61.4	67.7	9
	60	60.8	66.8	9
	120	60.4	67.3	8
	360	61.3	67.2	8

\* 0.2% offset

こで、供試材の中で腐食に対し比較的敏感な7075-T6について、前腐食中の試験片の表面を肉眼および光学顕微鏡によって観察した。

肉眼観察によると、5日間の前腐食で試験片表面にしみ状の模様が現われ、10日後にはそれらが拡大するとともに新たに多くのしみ模様が生じ試験片の全面に広がる。この期間内で表面の金属光沢はほとんど失なわれる。顕微鏡観察によれば、このしみ模様はFig. 14に示すように、試験片の表面に露出した金属間化合物を起点として形成されており、腐食日数を重ねるにつれFig. 15に示すような変化の過程をたどる。すなわち、金属間化合物の周辺の腐食が進行し腐食孔の形成にいたるもの、しみ模様が拡大し網目状皮膜の形成と成長をつづけるもの、あるいは両者の組合せによって腐食の進行するもの等である。なお、網目状皮膜は化成処理した場合の人工皮膜(MBV処理)と類似な外観<sup>11)</sup>を呈しており、酸化膜が膨脹差によってき裂状に変化したものと考えられる。

(3) 試験片表面に酸化膜あるいは微小な腐食孔をもつ場合、前者は皮膜が延性に乏しいためき裂の発生を容易にし、

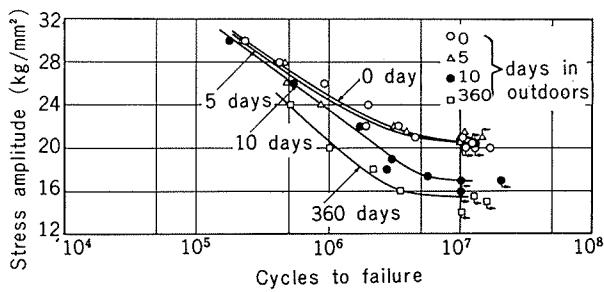


Fig. 9 S-N curves of prior-corroded 2024-T4 alloy in outdoors.

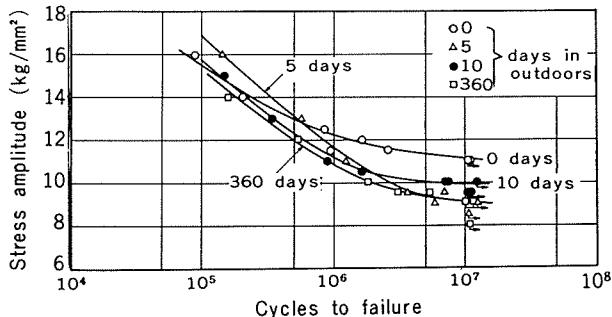


Fig. 10 S-N curves of prior-corroded 5052-O alloy in outdoors.

後者はそれが切欠きとして作用することによって、疲れ寿命をかなり低下させることがわかっている。(2)項で観察したような、きわめて小さな腐食孔あるいは皮膜が20~25%に達する疲れ強さの低下と結びつくかという疑問もおきるが、疲れき裂の多くはFig. 16に1例を示すように腐食孔

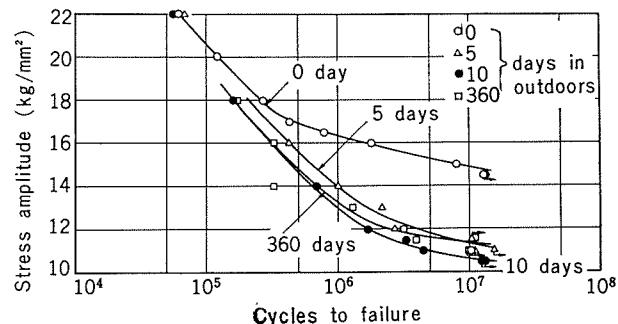


Fig. 11 S-N curves of prior-corroded 5083-O alloy in outdoors.

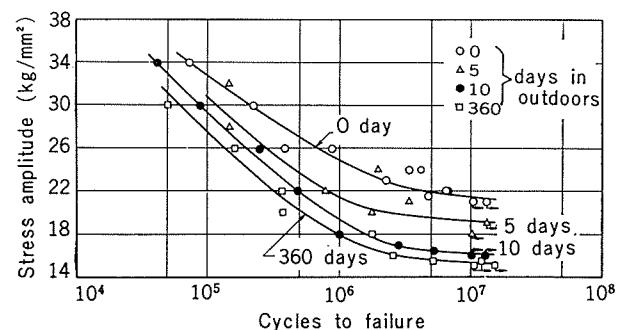


Fig. 12 S-N curves of prior-corroded 7075-T6 alloy in outdoors.

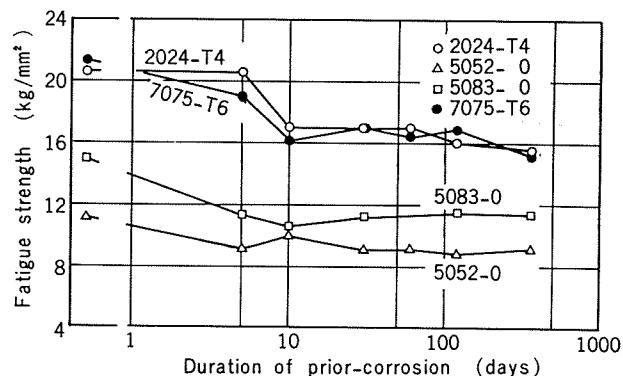


Fig. 13 Relation between duration of prior-corrosion and fatigue strengths at  $10^7$  cycles.

Table 5 Fatigue strengths of prior-corroded specimens.

Duration of prior-corrosion (days)	Fatigue strength, $10^7$ (kg/mm <sup>2</sup> )				Reduction in fatigue strength (%)			
	2024-T4	5052-O	5083-O	7075-T6	2024-T4	5052-O	5083-O	7075-T6
0	20.6	11.1	14.9	21.3	0	0	0	0
5	20.6	9.1	11.3	19.1	0	18.1	24.2	10.3
10	17.0	9.9	10.6	16.2	17.5	11.9	28.9	24.0
30	17.0	9.1	11.2	17.1	17.5	18.1	24.9	19.8
60	17.0	9.1	—	16.5	17.5	18.1	—	22.6
120	16.0	8.8	11.5	16.9	22.4	20.8	22.9	20.7
360	15.5	9.1	11.4	15.2	24.8	18.1	23.5	28.7

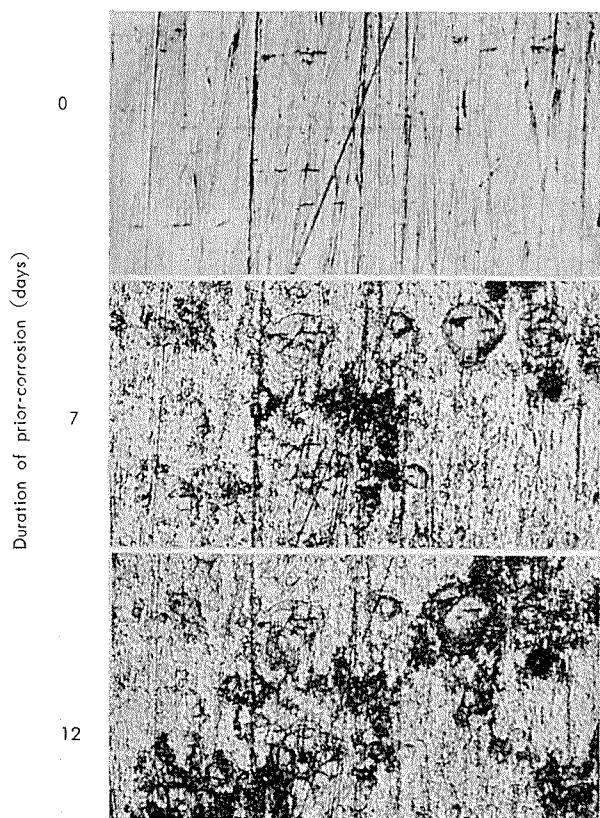


Fig. 14 Change of specimen surface of 7075-T6 alloy ( $\times 180$ ).

を起点として発生し、また、網目状皮膜からき裂が進展しているものも一部に観察された。

これらの結果から、前腐食材の疲れ強さの低下は腐食期間中に試験片の表面に形成される微小な腐食孔あるいは網目状皮膜が切欠として作用するためにもたらされたものと考えられ、それらが試験片表面に形成される5~10日が疲れ強さの急激な低下と結びつく期間となる。また、先にみた湿潤大気中の疲れ過程においてもこれと類似な現象が生じていることも推察されるが、これについてはさらに検討を加える必要があろう。

#### 4. むすび

数種のアルミニウム合金について、大気を腐食環境とみなした2種類の実験を行ない、疲れ強さに及ぼす相対湿度および前腐食の影響を検討した。

(1) 疲れ強さは湿度が高くなるにつれて低下し、相対湿度90%以上での疲れ強さは同20%以下のそれに比べ、 $1.3 \sim 4.0 \text{ kg/mm}^2$  (平均 $2.5 \text{ kg/mm}^2$ ) ほど低い。

(2) 疲れ寿命に及ぼす湿度の影響は合金の種類によって多少異なる。すなわち、5052-Oおよび5083-Oは繰返し数が $10^5$ 回以上の高寿命域において湿潤大気中と乾燥大気中の寿命差が顕著となり、7075-T6およびZG43-Fは低寿命域からそれが現われる。

(3) 前腐食による疲れ強さの低下は5~10日程度のきわめて短い腐食期間で見い出され、20~25%の疲れ強さの低

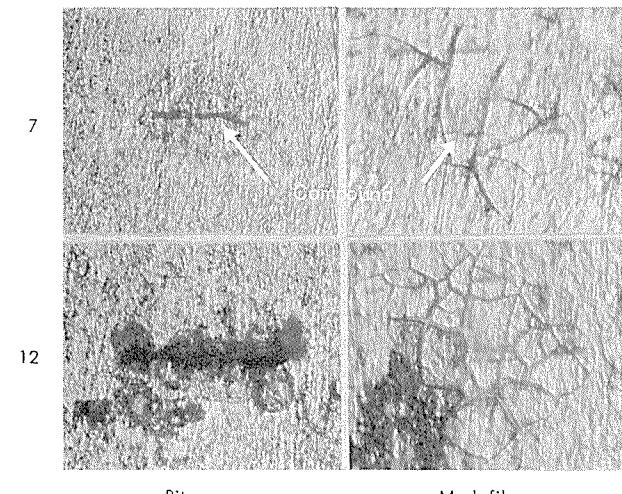
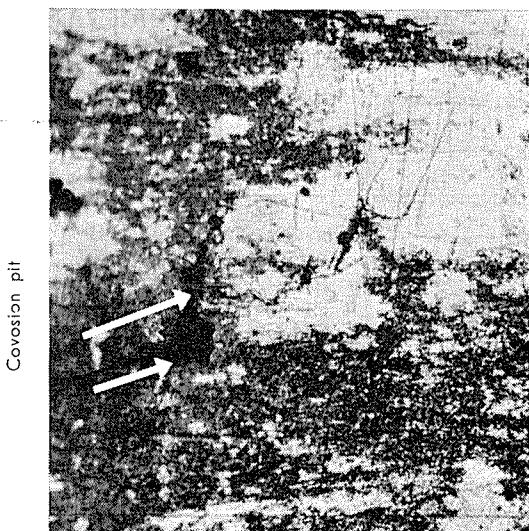


Fig. 15 Change of specimen surface of 7075-T6 alloy ( $\times 600 \times 34$ )



$\sigma_a = 28.0 \text{ kg/mm}^2$ ,  $Ni = 1.2 \times 10^5$   
Fig. 16 Crack initiation from corrosion pit ( $\times 180$ ).

下をもたらすが、その後は腐食時間が長くなっても疲れ強さはほとんど変らない。

(4) 前腐食材の疲れき裂は主として試験片表面に形成された微小な腐食孔もしくは網目状皮膜から発生している。

#### 文 献

- 1) 深井誠吉, 竹内勝治: 本誌, 8(1967), 181.
- 2) T. Broom, A. Nicholson: J. Inst. Metals, 89(1960~61), 183.
- 3) J.A. Bennet: Acta Met., 11(1963), 799.
- 4) J.A. Bennet: Mat. Research Stand., 3(1963), 480.
- 5) H.A. Leybold: NASA-TN, D-2359(1964~8)
- 6) 竹内勝治, 田中英司, 福井利安: 本誌, 10(1969), 100.
- 7) 日本気象協会東海本部: 気象月報(1970~73), 名古屋
- 8) 河内利平, 竹内勝治, 田中英司: 本誌, 5(1964), 340.
- 9) 日本機械学会編: 金属材料疲れ強さの設計資料Ⅲ, 環境効果, 1974-3, 13.
- 10) J.A. Densby, W. Wiebe: Mat. Research Stand., 9(1969-2), 15.
- 11) 竹内勝治, 田中英司, 鈴木敏夫: 本誌, 11(1970), 77.

## 復水器管のサンドエロージョンにおよぼす 諸因子の影響

佐 藤 史 郎  
野 世 溪 精  
山 口 謙  
恩 田 勝 弘

住友軽金属工業株式会社

# 復水器管のサンドエロージョンにおよぼす諸因子の影響\*

佐藤 史郎\*\* 野世溪 精\*\*\*

山口 誠\*\*\*\* 恩田 勝弘\*\*\*\*\*

## Factors Affecting the Sand Erosion of Aluminum Brass Condenser Tubes

by Shiro Sato, Tadashi Nositani, Yoshimi Yamaguchi and Katsuhiro Onda

Contrary to our traditional sites of power plants locating along the inland-sea or bay near large cities, the sites for new power plants are favourably selected along the coast of open-sea where the shallow sandy beach is prevalent. At the new sites, it seems probable that the condenser tubes are attacked by sand erosion. From the practical point of view, however, the useful data are not available. The present work was made to explore the effects of controlling factors on sand erosion. Factors investigated are sand content (0 to 320ppm), grain diameter ( $50\mu$  and  $250\mu$ ), ferrous ion injection ( $Fe^{2+}$ : 0 and 0.03ppm-continuous), pretreatment of tube inside (No and 0.03ppm ( $Fe^{2+}$ ) for one month), cathodic protection (No and -0.7 to -1.0V (SCE)) and alloy (Aluminum brass, 7-3 cupronickel and titanium). The experiment was done with the model condenser of once through type installed at Taketoyo Power Station, Cyubu Electric Co..

1) Three modes of the effect of sand contents on sand erosion were observed. Type 1: The corrosion is not affected by the presence of the sand. This type occurs when the film formation is never allowed even if without the sand or when the tube is electrochemically protected from corrosion, for instance at the inlet without the ferrous ion injection or at the inlet cathodically protected.

Type 2: The corrosion is promoted in the presence of the sand, but the corrosion loss does not show any appreciable relation to the sand content. This type occurs when the film is formed without the sand but not done with the sand. The typical case is shown at the portion of tube far from the inlet without the ferrous ion injection.

Type 3: The corrosion increases linearly with the increase of the sand content. This type occurs when the massive film is formed and is removed proportionally to the sand content, for instance under the condition of  $50\mu$  sand with the ferrous ion injection.

2) The increase of the grain diameter of the sand makes the sand more aggressive against the protective film formation, resulting in the increase of corrosion.

3) The ferrous ion injection softens the aggressive action of  $50\mu$  sand, and its beneficial effect is applicable to the attack by  $50\mu$  sand.

4) The iron-rich film previously formed by the ferrous ion injection resists to the attack by the sand for a certain period (two months for  $50\mu$  sand and one week for  $250\mu$  sand, respectively).

5) A large current density is necessary for the cathodic protection of the inlet of tube under the condition of sand erosion.

6) Pollution of sea water softens the sand erosion due to the formation of adhesive sulphide film.

7) The corrosion rate of 7-3 cupronickel was about twice larger than that of aluminum brass. Titanium was immune to the attack.

\*火力原子力発電誌, 25(1974), 769に発表

\*\*研究部, 工学博士

\*\*\*研究部

\*\*\*\*中部電力㈱, 総合技術研究所機械研究室(当時)現在火力センター管理課長

\*\*\*\*\*中部電力㈱, 総合技術研究所機械研究室

It seems natural that the sand content of the cooling sea water has strong fluctuating characteristic depending upon the turbulent condition around the water intake. Therefore, the sand content should be variable day by day. From the above results, under the consideration of marine condition, the estimation of the rate of attack (together with the effect of the suitable countermeasure such as ferrous ion injection) become possible.

## 1. はじめに

最近、火力あるいは原子力発電所を従来のように湾内や内海に面した地点に建設することは困難になり、外洋に面した遠浅の地点に建設することが多くなってきた。この場合には復水器冷却海水への漂砂の混入は不可避であるといわれている。復水器管が冷却水中に浮遊している砂などの固体物によって潰食 (Sand Erosion) を受けることがあることは、海外においては古くから指摘されてきた。そのため、漂砂の復水器管に対する影響について多くの関心が寄せられているが、その作用については十分な検討がなされていない。

山下<sup>1)</sup>は漂砂を含有する淡水によるアルミニウム黄銅管の摩耗について実験した。その結果、摩耗は漂砂の粒径 (88~500μ) および濃度 (1~5%) の増加と共に増大するとした。田部<sup>2)</sup>は淡水中および3% NaCl 水溶液中ににおけるアルミニウム黄銅板のサンドエロージョンについて回転腐食試験機を用いて実験した。流速2 m/s におけるサンドエロージョンは、漂砂含有量が2.5%程度以下の時は、陰極防食によって完全に防食することが可能であることを示した。すなわち、ここでいうサンドエロージョンの現象は電気化学的な反応、つまり一種の腐食、であることを示した。著者ら<sup>3)</sup>は先に平均粒径280μの海岸砂を160~1600ppm 含有する海水によるアルミニウム黄銅管の侵食について循環通水テストを行なった。漂砂を含む海水による侵食は漂砂を含んでいない海水に比べて数倍大きく、さらに海水入口部は中央部に比較して2~3倍大きいことがわかった。さらに著者<sup>4)</sup>らは海岸砂の粒径250μ未満の砂を40および80ppm 含有する海水について陰極防食および鉄イオン注入の効果を検討した。そして、陰極防食による防食効果はかなり大きく、砂40ppm を含む海水による侵食に対して電流密度150mA/m<sup>2</sup>では防食率は約50%, 400mA/m<sup>2</sup>では約70%であることを示した。しかし、鉄イオン注入<sup>5)</sup>(間欠的: 1ppm × 1h/d) による防食効果は認められなかった。これとは別に、著者ら<sup>6)</sup>は粒径70μのけい砂を300ppm (間欠的: 1h/d) 注入した海水による一過式の通水テストを約1ヶ年にわたり行なったが、砂の影響は認められなかった。

田部および著者らの先の研究から、サンドエロージョンが陰極防食によって完結し、あるいはかなり抑制されることが明示されている。このことから、サンドエロージョンの現象が電気化学反応としての腐食反応を基本反応とする側面を有していることが確実視される。ここにおいて、漂砂が示す浸食促進作用は漂砂を含む水の運動が管内面の皮

膜に対してはく離作用を示すためであることが容易に考えられる。つまり、この点について、サンドエロージョンの現象は復水器管の潰食現象 (Erosion Corrosion またはImpingement Attack) として知られている現象と類似の現象であり、単純な摩耗作用ではないと云える。

このような考え方から、復水器管のサンドエロージョンの現象には2つの異質の因子が絡んでいることが推定される。その一つは漂砂の運動にもとづく皮膜の破壊作用である。他の一つは皮膜の性質で、皮膜形成速度やはく離に対する強さや防食作用などが関係し、これらは冷却水の水質に依存するところが大きい。つまり、前者は機械的な作用であり、後者は化学的な作用である。

先に述べた研究においては、サンドエロージョンにおける漂砂の濃度や粒径の影響など、機械的側面について一応の検討がなされているが、実情に即した冷却水の条件のもとで検討がなされていない。たとえば、山下の研究は水中の漂砂による摩耗現象のみを主な研究対象としたため淡水が用いられたことをはじめ、化学的な側面に関する考慮がほとんどなされていない。田部の研究は回転板を用いており、その運動の板材に対する作用と管内の冷却水の運動の管材に対する作用の間の関係は必ずしも明らかにされていない。さらに、用いられた水は淡水と3%食塩水であって、海水ではない。著者らの先の研究においては漂砂を含む海水を用いて鉄イオンの影響を検討したが、海水を循環使用したため、鉄イオンの効果をはじめ、皮膜の形成に關係のある微妙な水質側の要因の作用をみるとうえで十分とはいえない。

いっぽう、今日の火力発電プラントの復水器においてはアルミニウム黄銅管の内面に水酸化鉄を主体とする防食皮膜を育成する目的で鉄イオンの注入を行っている。この水酸化鉄皮膜の育成がサンドエロージョンの現象に対して阻止作用を有することは十分に期待されるが、確認されていない。さらに、漂砂の混入が起りうるプラントにおいても、漂砂の量は常時一定であることはなく、波浪の状態に応じて大巾に変動することが予測され、ここにおいては一たん形成された皮膜が漂砂によるはく離作用にどの程度まで耐えうるかということが重要な関心事となってくる。

このような現状において、中部電力(株)総合技術研究所および住友軽金属工業(株)研究部は共同して漂砂による復水器管の腐食および防食に関与しているとみられる因子として、濃度・粒径・材質・内面状態・鉄イオン注入・陰極防食の6因子を取り上げ、その作用を一過式の通水試験によって解明した。

## 2. 実験

### 2.1 諸因子の水準設定

#### 2.1.1 漂砂の粒径および濃度

冷却水中に混入する漂砂の粒径、濃度および頻度は潮流、風波、取水口の位置および沈砂池の能力などによって変化する。浜岡原子力発電所およびその他の発電所の建設に際して調査した結果によると、取水口の位置を適当に選定すれば、混入漂砂の大部分の粒径は $50\mu$ 程度、混入漂砂の濃度は年間の95%以上が200ppm以下にできることがわかった。また取水口部の海底砂の平均粒径は200~250 $\mu$ であった。

本試験においては、漂砂粒径を $50\mu$ および $250\mu$ の2種とし、混入濃度を40, 80, 160および320ppm(各連続混入)とした。実験には鉄物砂を使用した。鉄物砂は粉碎した山砂をふるいわけたものであり、けい砂を主成分としていた。平均粒径 $50\mu$ および $250\mu$ の鉄物砂の粒径分布をFig. 1に示した。各粒径の鉄物砂の形状をFig. 2に示した。形状は海水中の漂砂や海岸砂よりやや角ばっているようであった。

混入量の測定は試験管出口の海水を $8\mu$ のミリポアフィルタによってろ過し、フィルタの重量変化を測定することによった。

#### 2.1.2 供試管

アルミニウム黄銅管(JIS H3632復水器用黄銅継目無管2種, BsTF 2), 30%キュプロニッケル管(JIS H 3632復水器用白銅継目無管3種, CNTF 3)および溶接チタン管の3種類とし、これらのうちアルミニウム黄銅管を主体として検討した。管の寸法は長さ240mm、外径25.4mm、肉厚はアルミニウム黄銅管および30%キュプロニッケル管につき1.245mm、チタン管につき0.5mmであった。

#### 2.1.3 管内面状態

アルミニウム黄銅管の内面状態は製造時のままおよび水酸化鉄皮膜付の2種類とした。水酸化鉄皮膜の付着は事前

に0.03ppmの鉄イオンを含有する海水を流速2m/sで1ヶ月間通水することによって了。30%キュプロニッケルおよびチタン管については製造時のままのものとした。

#### 2.1.4 陰極防食

サンドエロージョンに及ぼす陰極防食の影響並びに陰極防食に必要な電流密度やその経時変化などについて検討した。一般に復水器の陰極防食は管や管板などの銅合金の防食のみでなく、鋼または鉄の水室の防食をも対象としているため、防食電位として-0.7~-1.0V(SCE)が最適とされている。そこで本実験においては、防食電位として水室内の照合電極を用いて測定した電位、つまり管端部の電位が-0.7~-1.0V(SCE)となるように選んだ。

#### 2.1.5 鉄イオン注入

サンドエロージョンに及ぼす鉄イオン注入の防食効果を

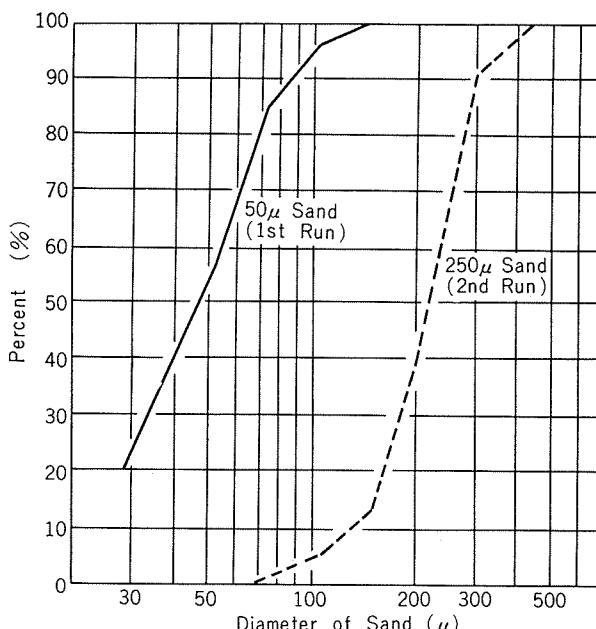


Fig. 1 Distributions of grain diameters of the sand used in the test.

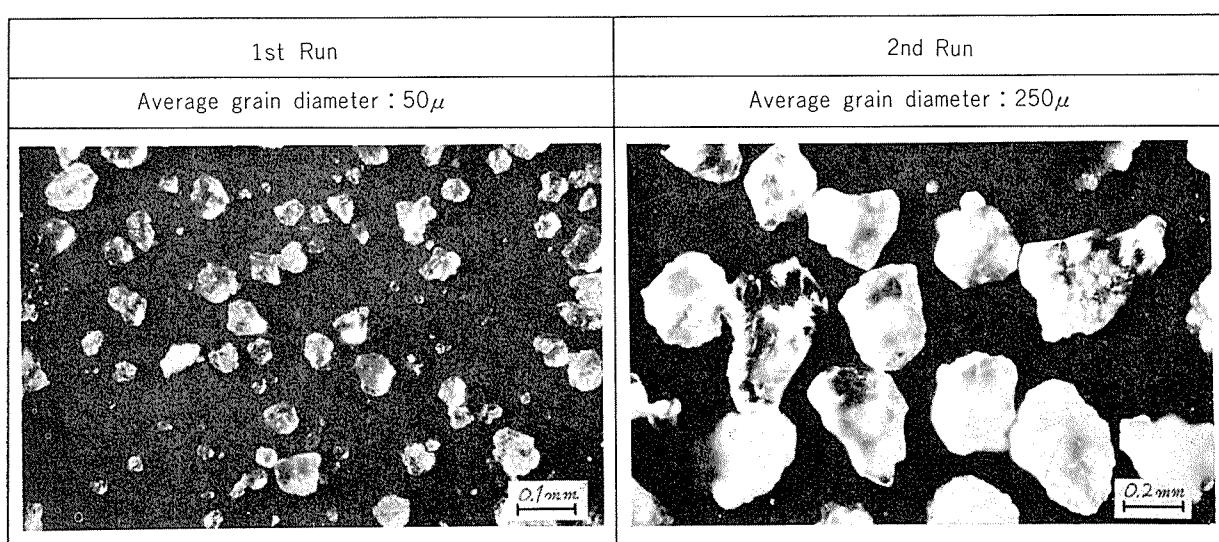


Fig. 2 Sands used in the test.

検討するため、鉄イオン注入方式として連続注入方式を選定した。鉄イオンの濃度は 0.03ppm とし、硫酸第1鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) の注入によった。この濃度は漂砂を含まない冷却海水によって管内面に十分な水酸化鉄皮膜を生ずることが確認されている。

## 2.2 実験装置

### 2.2.1 海水配管

実験は武豊火力発電所構内に設置されたモデルコンデンサ(既報<sup>①</sup>)において行なった。Fig. 3 に装置概観を Fig. 4 に海水、漂砂および鉄イオン供給系統図を示した。海水は武豊火力発電所の 1 および 2 号機循環水ポンプの空気抜弁より採取し、ポンプによって架台上の調整水槽、地上の砂混合槽および希釈用海水槽に分配した。

### 2.2.2 漂砂の供給

ホッパに必要量の砂を投入し、その下部のノズルを通して連続的に砂を砂混合槽に注入した。砂混合槽において漂砂濃度 320ppm の海水を調合し、この海水をステンレス製のポンプによって架台上の各調整水槽に分配した。分配量はフローメータによって測定し、調整水槽において所定の濃度になるようにした。各調整水槽の水位はボールタップ弁によって一定に保持した。調整水槽におけるオーバーフローは 10%程度とした。

### 2.2.3 鉄イオンの注入

必要量の硫酸第1鉄を水道水を満たした鉄イオン液槽に投入し、この液をガラスコックを通じて鉄イオン供給ポン

プのサクションに連続的に注入した。鉄イオン液はサクション部で海水と混合され、フローメータを通じて所定の各調整水槽へ等量ずつ分配された。硫酸第1鉄を溶解した水道水には硫酸を添加し、槽中での酸化鉄の沈澱を防止した。

### 2.2.4 供試管の設置

Fig. 5 に示したように供試短管を並べ、その間を軟質ビニール管で連結した。供試管の外面はヒシチューブで被覆した。管内流速は 2m/s とした。

### 2.2.5 水室と陰極防食

海水入口部の構造を Fig. 6 に示した。アルミニウム黄銅管の水室側管端には 5 mmR のベルマウス加工を行ない、水室との絶縁および外面の防食のためにヒシチューブ被覆を施した。管と水室との水密は O-リングによった。水室はネーバル黄銅製であり、海水に接する面にはエポキシ塗

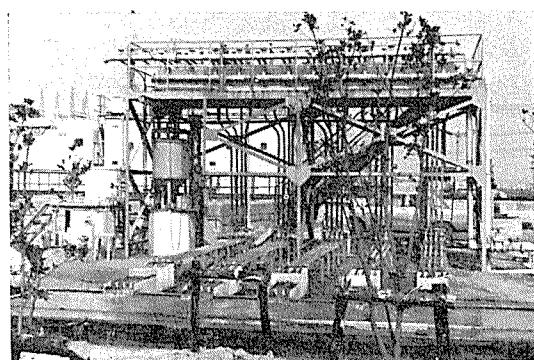


Fig. 3 Taketoyo Model Condenser.

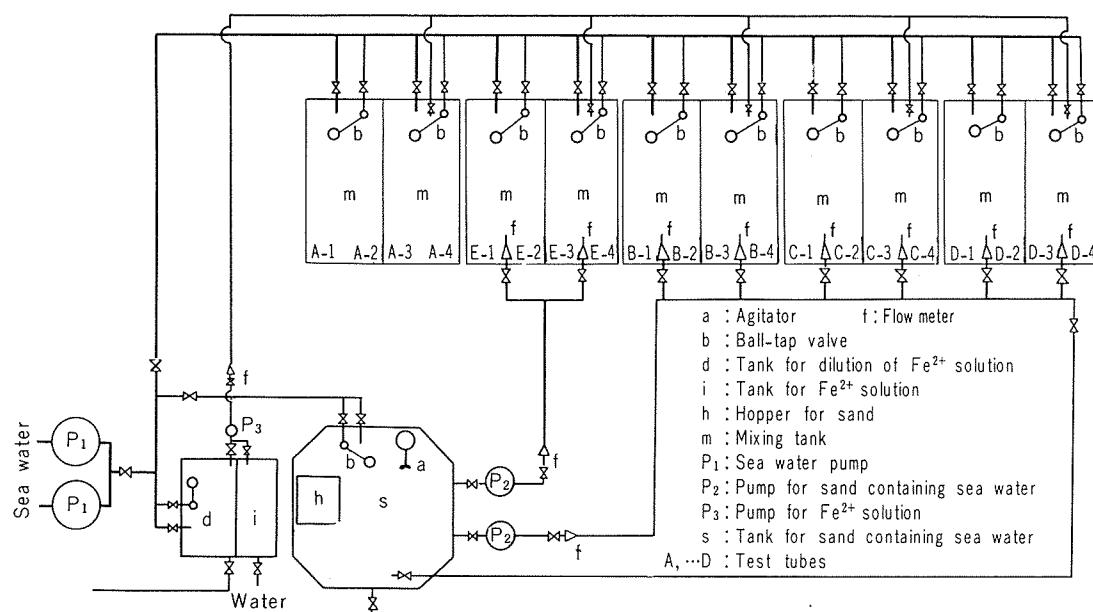


Fig. 4 Flow-sheet of sand and ferrous ion.

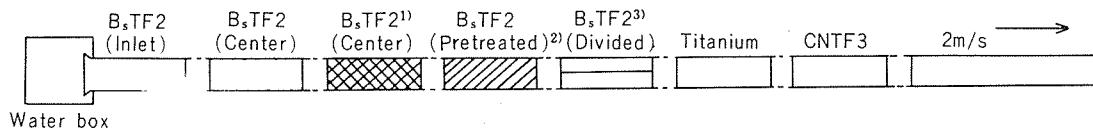


Fig. 5 Tube arrangement for one series

- 1) Tested for one month
- 2)  $\text{Fe}^{2+}$  injection (0.03 ppm for one month) was done before the sand erosion test.
- 3) For the observation of the inside

装（3回塗）を施した。塗膜の絶縁劣化や摩耗はほとんど認められなかった。陰極防食用の陽極は中川防食㈱製の鉛銀合金棒を使用した。

### 2.3 実験

#### 2.3.1 実験条件

Table 1 に実験条件と管マークを示した。実験は2期にわけて行なった。第1期において粒径50 $\mu$ の砂に関する実験を昭和47年11月14日から昭和48年2月14日（延べ通水日数78日：1,872時間）に行なった。第2期において粒径250 $\mu$ の砂に関する実験を昭和48年6月27日から9月19日（延べ通水日数84日：2,016時間）に行なった。なお第2期実験では陰極防食なし・漂砂ありの管は実験しなかった。これは海水の不足によるものである。また第2期実験では製造時のままの内面状態のアルミニウム黄銅管を8月2日および8月31日に追加した。これは海水が実験開始当初に汚染したためである。水酸化鉄皮膜付着管の皮膜育成は第1期につき11月14日から12月18日、第2期につき6月1日から6月27日に行なった。水酸化鉄皮膜付着管は皮膜育成の終了した日に装着し、その際皮膜を乾燥させないよう注意した。

#### 2.3.2 水質

第1期実験において海水は期間中を通じて清浄であって、架台上の調整水槽や三角セキなどは海藻やフジツボなどの生物がよく繁殖した。いっぽう、第2期実験では通水開始1週間目頃より汚染はじめ、調整水槽などに付着していたアオサ、アオノリやミドロなどの海藻が死滅はじめ、やがて完全に消滅した。これらの緑藻植物は8月に入り再び徐々に付着はじめた。海藻の死滅期の海水は第1期実験時やその他の時期のものよりやや透明感が少なく、灰色がかった見えた。

#### 2.3.3 漂砂濃度

漂砂濃度の測定値の平均値をTable 2に示した。Table 2の値は注入した砂のみならず、海水が含有していたプランクトンなどの浮遊物のうち8 $\mu$ のミリポアフィルタに残留したものを含んでいる。ただし測定にあたって貝殻などの大きな残留物は除外した。漂砂濃度はほぼ実験条件を満足していた。Table 3に漂砂混入時間の実績を示した。

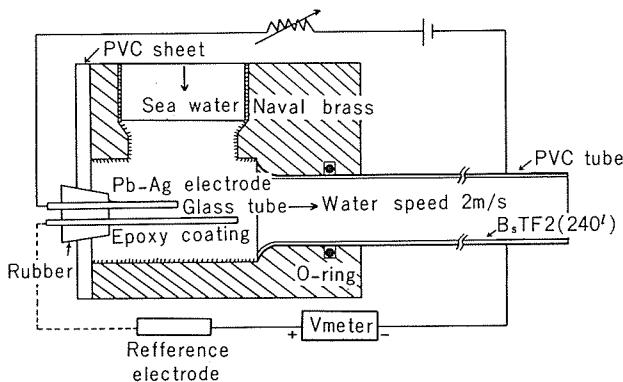


Fig. 6 Cathodic protection of the inlet tube (B,TF2)

漂砂混入時間の全通水時間に対する比は第1期および第2期共に約70~80%であった。これは人為的な砂供給の停止やノズルの詰まりによる砂注入停止が発生したことによるものであった。

Table 1 Test conditions

Sand (ppm)	Fe <sup>2+</sup> (ppm)	Cathodic protection	Tube mark	1st Run (50 $\mu$ )	2nd Run (250 $\mu$ )
No	No	No	A-1	○	○
		Done	A-2	○	○
	0.03	No	A-3	○	○
		Done	A-4	○	○
40	No	No	B-1	○	×
		Done	B-2	○	○
	0.03	No	B-3	○	×
		Done	B-4	○	○
80	No	No	C-1	○	×
		Done	C-2	○	○
	0.03	No	C-3	○	×
		Done	C-4	○	○
160	No	No	D-1	○	×
		Done	D-2	○	○
	0.03	No	D-3	○	×
		Done	D-4	○	○
320	No	No	E-1	○	×
		Done	E-2	○	○
	0.03	No	E-3	○	×
		Done	E-4	○	○

Note 1) 1st Run: Nov. 14, 1972 to Feb. 14, 1973

2) 2nd Run: June 27, 1973 to Sep. 19, 1973

3) Cathodic protection: The inlet end of the tube was kept at -0.7 to -1.0V (SCE).

4) ○ : Tested, ×:Non tested

Table 2 Sand contents

Design sand content (ppm)	Tube mark	Measured sand content	
		1st Run (ppm)	2nd Run (ppm)
No	A-1, A-4	15	13
40	B-1, B-4	54	39
80	C-1, C-4	83	84
160	D-1, D-4	149	168
320	E-1, E-4	378	401

Measured values of sand content were the average ones of the residues filtered by Millipore paper (8 $\mu$ ).

### 3. 実験結果

#### 3.1 自然電極電位

管列A-1 (Table 1) の水室に取付けたアルミニウム黄銅管、すなわち漂砂なし-鉄イオンなし-陰極防食なしの管の自然電極電位の測定結果を Fig. 7 に示した。その結果、次のことが認められた。

(第1期) 電位は期間中大きな変化はなく、大約 -0.25 ~ -0.35V (SCE) であった。管内面には付着物がほとんどみられず、内面は常に黄銅色を呈していた。したがって第1期の水質はほぼ一定であり、かつ清浄であったものと思われた。

(第2期) 電位は特定の期間のみかなり大きく貴な方向に変化した。すなわち電位は実験開始直後では -0.25V (SCE) を示したが、1週間目頃より貴な電位に移行し約1カ月間 -0.05 ~ -0.2V (SCE) であった。通水開始30日の7月27日に電位は -0.3V (SCE) に復した。この期間は水槽などにおいて緑藻植物が死滅した時期、すなわち海水が汚染された時期と一致していた。電位が貴に変化し始めた頃から管内面には緑青色や黒褐色の付着物が斑点状に観察されるようになった。その後これらの付着物はほぼ全面をおおうようになった。電位が通水開始時の値に復した後も、管内面はこれらの付着物におおわれたままであった。実験終了後、酸洗浄によって付着物を除去した内面には微細な浅い孔食が観察された。これは通称汚染海水腐食と呼ばれているものである。

#### 3.2 アルミニウム黄銅管の漂砂による腐食

##### 3.2.1 海水入口部の腐食

海水入口部に取付けた管の腐食量を Fig. 8 に示した。腐食量は試験前後の重量変化から算出した。

(第1期) 50μ 漂砂を用いた実験において次のことが認められた。

###### a. 陰極防食なし-鉄イオン注入なしの場合

内面は漂砂の有無に関係なく、いずれもエッティングしたような金属色を呈しており、かつ平滑であった。腐食速度は漂砂の含有量にかかわらず 0.05 ~ 0.07 mm/y であり、大きな変化はなかった。

###### b. 陰極防食なし-鉄イオン注入ありの場合

漂砂なしの管の内面には茶褐色の水酸化鉄皮膜が均一に形成されていた。漂砂ありの管の内面状況は上側と下側とで差があり、水酸化鉄皮膜は上半分側につき均一に、下半分側につき上側より少なく、かつややまだらに付着していた。漂砂なしの管の腐食量は著しく小さかった。漂砂ありの管の腐食速度は 0.04 ~ 0.05 mm/y であって、鉄イオン注入なしの管に比してじゃっかん小さくなっていた。すなわち鉄イオン注入による海水入口部の防食効果は漂砂が混入する場合には大きくなかった。

###### c. 陰極防食あり-鉄イオン注入なしの場合

内面は漂砂の有無にかかわらずすすぐ黄銅色であって

ほぼ供試前の内面状況に近いものであった。腐食量は漂砂の含有量にかかわらず漂砂なしの管の値と同様であって、0.01 mm/y 前後に過ぎなかった。すなわち陰極防食下においては 50μ の漂砂の存在は腐食量に影響を与えていなかった。

###### d. 陰極防食あり-鉄イオン注入ありの場合

内面は上述の b. と同様であった。腐食量は上述の c. とほぼ同様であった。

Table 3 Mixing of sand

	1st Run	2nd Run
Total weight of mixed sand (kg)	11130	7230
Design weight of sand (kg/d)	210	110
Period (h); A	1870	2016
Period with sand being mixed(h); B	1280	1577
B/A (%)	68	78

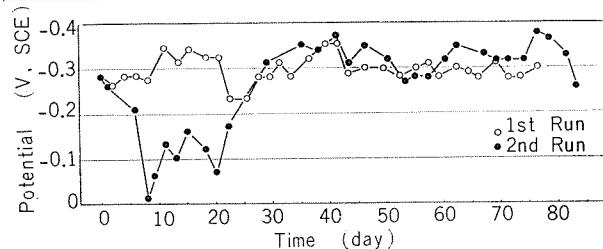


Fig. 7 Electrode potential of aluminum brass tubes under the condition of no-sand and no-ferrous ion (A-1)

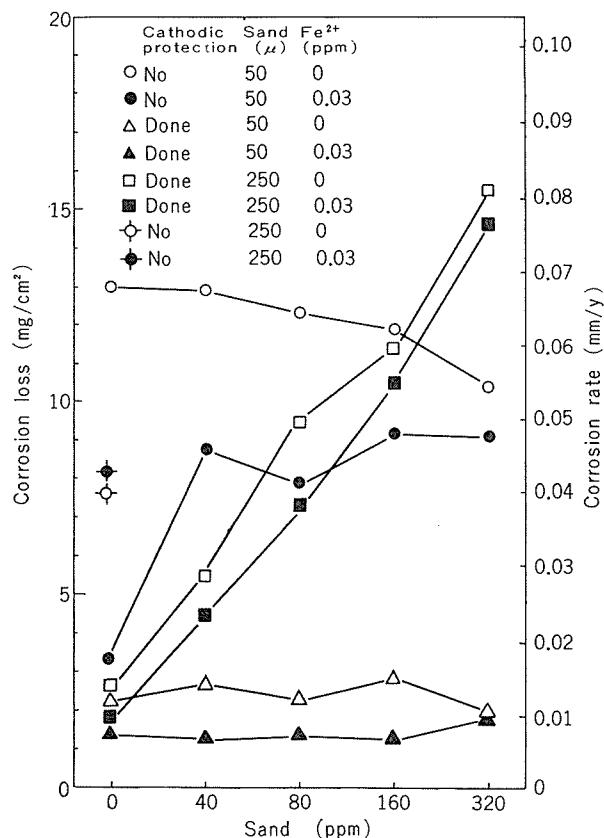


Fig. 8 Sand erosion of aluminum brass tubes at the inlet

(2期)  $250\mu$  漂砂を用いた実験において次のことが認められた。

a. 陰極防食なし-鉄イオン注入なしの場合

漂砂なしの管の内面には青緑色および黒褐色の腐食生成物が発生し、管は汚染海水腐食を受けていた。漂砂ありの管は実験しなかった。

b. 陰極防食なし-鉄イオン注入ありの場合

漂砂なしの管の内面には水酸化鉄皮膜が生成していた。漂砂ありの管は実験しなかった。

c. 陰極防食あり-鉄イオン注入なしの場合

漂砂なしの管の内面は供試前の状況に近いものであり、腐食量は軽微であった。漂砂ありの管の内面は金属光沢を有しており、平滑であった。海水入口側管端部と出口側管端部の金属光沢には一般に差がみられ、前者につき少し光沢のある黄銅面、後者につきエッティングしたような黄銅面のもつ光沢であった。腐食量は漂砂の含有量の対数に比例して増大した。

d. 陰極防食あり-鉄イオン注入ありの場合

漂砂なしの管の内面には水酸化鉄皮膜が生成しており、腐食量は軽微であった。漂砂ありの管の内面は上述 c. の漂砂ありの管と同様であった。腐食量は鉄イオン注入なしの管より若干少なかったが、漂砂の含有量の対数に比例して増大した。

### 3.2.2 陰極防食

#### (1) 電流密度

海水入口部の管端電位を $-0.7\sim-1.0V$  (SCE) に保持するのに必要とした電流密度の測定値について、代表的な管のものを Fig. 9 に示した。

(第1期) 漂砂の有無にかかわらず、通水当初は $1,200\text{ mA/m}^2$  前後の電流密度を必要としたが、2ヶ月後には鉄イオン注入ありの管につき $500\text{ mA/m}^2$  に下降し、ほぼ定常化した。したがって陰極防食された海水入口部は含有量 320ppm 以下の $50\mu$  漂砂混入下において保護皮膜を形成するものと判断された。

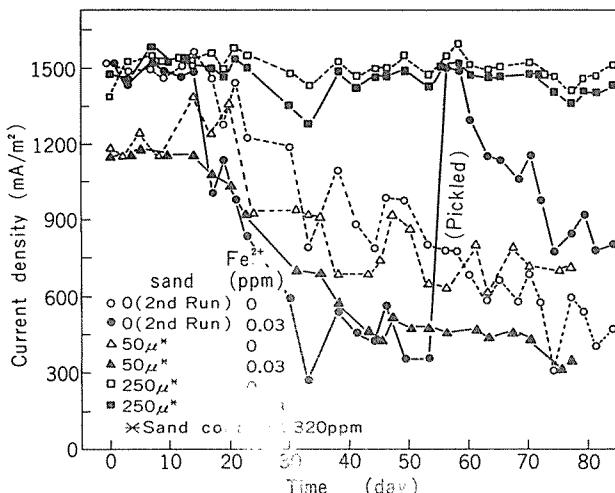


Fig. 9 Cathodic current density necessary to keep the inlet end at the potential of  $-0.7\sim-1.0V$  (SCE)

(第2期) 漂砂ありの管は終始  $1,500\text{ mA/m}^2$  前後の電流密度を必要とした。したがって管の内面状態は変化していないものとみなされた。そこで通水開始50日目に管長手方向の電位分布を測定し、代表的な管のものを Fig. 10 に示した。漂砂ありの管の管端は  $1,450\text{ mA/m}^2$  の防食電流によって  $-0.75V$  (SCE) に分極したが、管端から 14cm 程度より下流では分極していなかった。漂砂なしの管はその全長が  $460\text{ mA/m}^2$  の防食電流によって  $-0.6V$  (SCE) 以下に分極した。このような両者間の著しい差は後者の管において表面に保護皮膜が生成していたことによるものと思われた。以上のことから  $250\mu$  漂砂が混入した管が終始  $1,500\text{ mA/m}^2$  前後の防食電流を必要としたのは、漂砂の研磨作用によって保護皮膜の成長が阻害されたからであろうと思われた。さらに保護皮膜が未形成の時および保護皮膜が漂砂などの研磨作用のために成長しない通水条件下では、仮に管端部の電位を十分に低下させたとしても、陰極防食による分極は管端からかなり限られた範囲にしか起きないことがわかった。

#### (2) 防食距離

陰極防食を受けた管の長手方向の減肉量を Fig. 11 に示した。この測定は減肉量と分極状況との対応を検討し、その結果から漂砂と陰極防食の相互の程度を明らかにするために行なったものである。減肉量から近似的に計算された腐食量は第1期につき  $1\sim4\text{ mg/cm}^2$ 、第2期につき漂砂なしの管  $4\text{ mg/cm}^2$ 、漂砂ありの管  $7.7\sim15.3\text{ mg/cm}^2$  であって、通水前後の重量変化から算出された値 (Fig. 8) とほぼ一致していた。

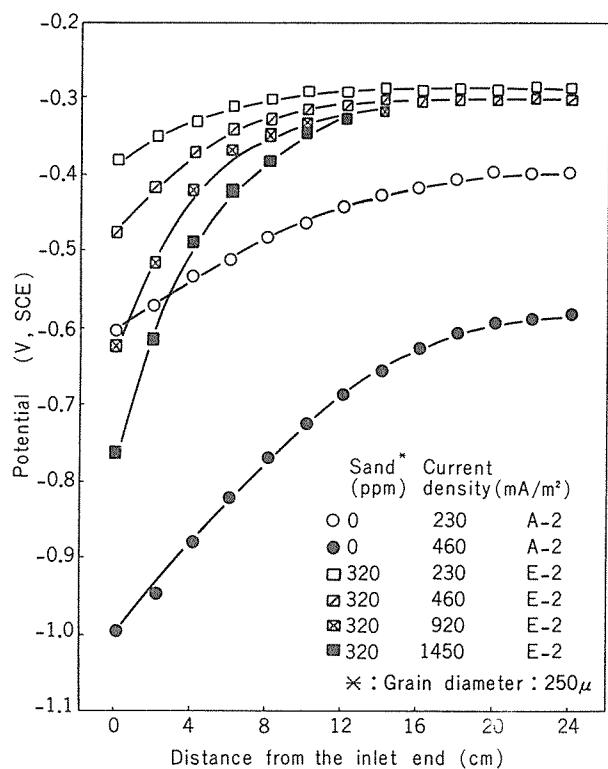


Fig. 10 Potential distribution of aluminum brass tubes tested at the inlet for 50 days

(第1期) ベルマウス加工の端部は供試前とほぼ同様な状態であった。管端から2~6cmまでの部分には減肉はほとんど認められなかった。管端から2~6cmより下流側の部分で減肉が発生しており、その大きさは漂砂含有量によらず大差なく最大0.01mmであった。

(第2期) ベルマウス加工の端部は供試前とほぼ同様な状態であった。管端から2~4cmまでの部分には減肉はほとんど認められなかった。管端から2~4cmより下流側の状況は漂砂の有無および漂砂量によって大きく変化していたが、鉄イオン注入の有無にはよらなかった。すなわち漂砂ありの減肉は管端から18~20cmまでの部分につき距離の増加にれてほぼ直線的に増大し、その大きさは漂砂量に応じて増大した。その傾向はFig. 10に示した管内面における分極の状態と相関があるものとみなされた。

### 3.2.3 中央部の腐食(製造時のままの管)

(第1期) 供試管の腐食量をFig. 12に示した。

#### a. 鉄イオン注入なしの場合

内面はすべて平滑であり、漂砂なしの管につき鈍い黄銅色、漂砂ありの管につきエッティングしたような黄銅色を呈していた。漂砂なしの管の腐食量は4.5~6mg/cm<sup>2</sup>

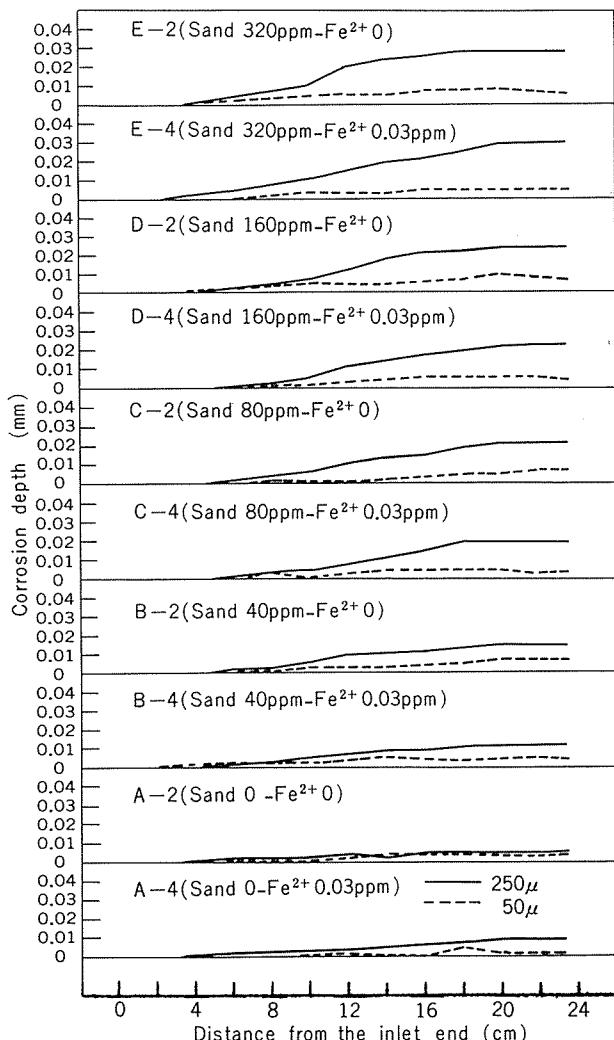


Fig. 11 Corrosion depth of aluminum brass tubes with cathodic protection.

(0.03~0.05mm/y)であった。漂砂ありの管の腐食量は通水開始840時間後で8.5~9.5mg/cm<sup>2</sup>(0.11~0.12mm/y), 1,870時間後で16~18mg/m<sup>2</sup>(0.09~0.10mm/y)であった。すなわち漂砂ありの管の腐食速度は漂砂含有量によらずほぼ一定で、0.09~0.12mm/yであった。

#### b. 鉄イオン注入ありの場合

漂砂160ppm以下の管には均一な水酸化鉄皮膜が観察されたが、漂砂320ppmの管の付着状況には濃淡がみられた。腐食量は鉄イオン注入なしの管より明らかに少なく、かつ漂砂含有量の対数に大約比例して増加した。漂砂320ppmの管の腐食量は鉄イオン注入なしの管のものに近かった。

(第2期) 供試管の腐食量をFig. 13に示した。

#### a. 6月27日~8月2日(延べ840時間)の管

漂砂なしおよび漂砂40ppmの管の内面には緑青色および黒褐色の腐食生成物がみられ、管は汚染海水腐食を受けていた。漂砂80ppmの汚染海水腐食は軽微であった。漂砂160ppm以上の管は期間中を通じてエッティングしたような黄銅面を呈し、平滑であった。これらの状況は鉄イオン注入の有無によらなかった。漂砂なしの管の腐食量は鉄イオン注入の有無により大差がみられたが、漂砂ありの管の腐食量は鉄イオン注入の有無によらず、漂砂含有量の対数

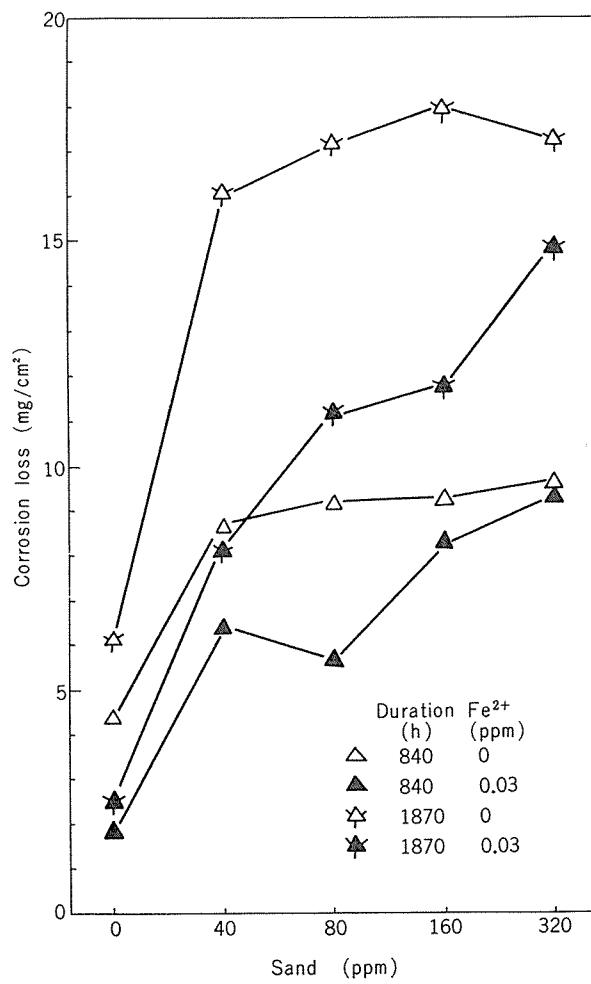


Fig. 12 Sand erosion of aluminum brass tubes by 50μ sand.

に大約比例して増大した。

b. 6月27日～9月19日（延べ2,020時間）の管

内面は上述のa.と同様であった。腐食量は鉄イオン注入の有無によらず、漂砂含有量の対数に比例して増大した。

c. 8月2日～9月19日（延べ1,150時間）の管

漂砂なしの場合、鉄イオン注入なしの管につき鈍い黄銅色の内面、鉄イオン注入ありの管につき水酸化鉄皮膜の生成した内面を有していた。漂砂ありの管は鉄イオン注入の有無にかかわらず、エッチングしたような黄銅色を呈し、平滑であった。漂砂なしの管の腐食量は $7 \sim 13 \text{mg/cm}^2$  ( $0.07 \sim 0.12 \text{mm/y}$ ) であった。漂砂ありの管の腐食量は漂砂含有量および鉄イオン注入の有無にかかわらずほぼ一定で、 $25 \sim 28 \text{mg/cm}^2$  ( $0.22 \sim 0.25 \text{mm/y}$ ) であった。

d. 8月31日～9月19日（延べ460時間）の管

漂砂なし-鉄イオン注入なしの管はかなり全面にエッチングしたような黄銅色を呈しており、その状況は漂砂ありの管のものに近かった。漂砂なし-鉄イオン注入ありの管は水酸化鉄皮膜におおわれていた。漂砂ありの管の内面は鉄イオン注入の有無にかかわらず、エッチングしたような黄銅色を呈し、かつ平滑であった。漂砂なし-鉄イオン注入なしの管の腐食量は $10 \text{mg/cm}^2$  ( $0.22 \text{mm/y}$ ) であり、

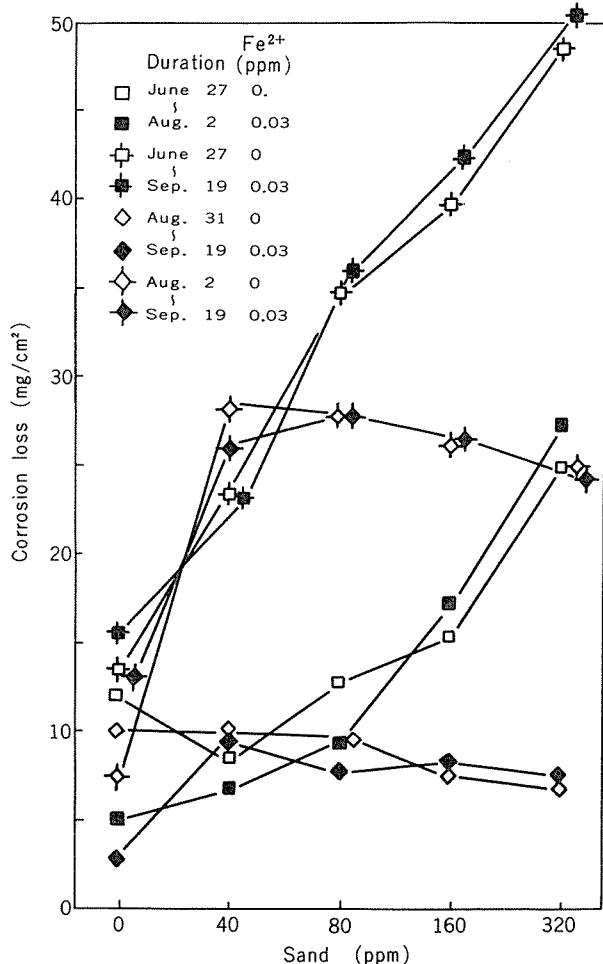


Fig. 13 Sand erosion of aluminum brass tubes by  $250\mu$  sand.

この値は漂砂ありの管の腐食量とほぼ同じであった。上述の内面状況から、このことは海水が漂砂を含んでいなくても、何らかの原因によって保護皮膜が生成しにくかったりあるいは剥離される場合があり、この内面状態における腐食量は漂砂の有無によらないことを示していた。漂砂ありの管の腐食量は鉄イオン注入の有無にかかわらずほぼ一定で、 $7 \sim 10 \text{mg/cm}^2$  ( $0.17 \sim 0.23 \text{mm/y}$ ) であった。

Fig. 13において6月27日～9月19日まで通水した管の腐食量(A)は、6月27日～8月2日まで通水した管の腐食量(B)と8月2日～9月19日まで通水した管の腐食量(C)の和にはほぼ等しかった。特にこの傾向は漂砂 80ppm 以上の場合に明らかであった。Bは汚染海水を通水した時期に発生したものであり、Cは清浄海水を通水した時期に発生したものである。したがってAが漂砂量の対数に比例していたのは汚染海水時の腐食(B)によるものであって、清浄海水時の腐食(C)によるものではない。このことはサンドエロージョンの挙動が水質によって大きく異なることを再確認させるものであった。

汚染海水を通した管のうち、漂砂含有量 80ppm 以下の管の内面には緑青や硫化物とみられる腐食生成物が付着していた。このことはこれらの腐食生成物は清浄海水によって形成される保護皮膜に比して漂砂によって剥離され難いことを示しており、その結果として腐食量が漂砂含有量に比例して増大したものと思われた。

### 3.2.4 中央部の腐食（水酸化鉄皮膜付着管）

水酸化鉄付着管の腐食量を Fig. 14 に示した。図中斜線を施した部分は漂砂試験に先立つ水酸化鉄皮膜の育成中に発生した腐食量を示している。この測定は供試管の皮膜育成中に発生した腐食量を推定するために、供試管と同時に皮膜育成を受けた予備の供試管（各期各3本ずつ）について行なわれた。水酸化鉄皮膜の育成中に発生した腐食量は $2 \sim 5 \text{mg/cm}^2$  であった。

(第1期) 漂砂なしの管の内面は供試前とほぼ同様であった。漂砂あり-鉄イオン注入なしの管の内面には2ヶ月間通水した後においても、水酸化鉄皮膜はわずかに残存していた。漂砂あり-鉄イオン注入ありの管の内面は全面に均一な水酸化鉄皮膜におおわれており、供試前と同様の状況であった。腐食量は漂砂および鉄イオン注入の有無にかかわらず $4 \sim 7 \text{mg/m}^2$  であって、皮膜育成中に発生した腐食量と大差なかった。いっぽう、同時に通水した製造のままの4本の比較管の腐食量は $10 \sim 15 \text{mg/cm}^2$  であって、水酸化鉄皮膜付着管の腐食量を大きく上まわっていた。これらのことから含有量 320ppm 以下の $50\mu$  漂砂に対してその混入に先立って形成されていた水酸化鉄皮膜は、鉄イオン注入がなくても2ヶ月間の連続混入に対して防食効果を発揮することがわかった。さらに水酸化鉄皮膜は 0.03ppm の鉄イオン注入によって十分に補修されることがわかった。

(第2期) 漂砂なしの管の水酸化鉄皮膜は通水完了時に

おいてもかなり残存していた。同時に通水された製造のままの管が汚染海水腐食を受けたのに対し、本管は健全であった。この現象については著者ら<sup>7)</sup>は既に報告した。漂砂ありの管の水酸化鉄皮膜は通水開始1週間目では漂砂320ppmの管においてはわずかに存在しているに過ぎず、管内面はかろうじて褐色を呈している状態であった。2週間目には水酸化鉄皮膜は完全に消失し、内面はエッチングしたような黄銅面を呈していた。漂砂ありの管の腐食量は鉄イオン注入の有無にかかわらず漂砂含有量の対数に比例して増大し、同時に通水した製造のままの管の腐食量と大差なかった。しかし水酸化鉄皮膜が1週間後において残存していたことは、その期間は防食されていたことを示している。したがって漂砂の混入が間欠的である復水器を想定した場合、鉄イオン注入による水酸化鉄皮膜の育成を受けていた管と鉄イオン注入なしの管とでは、その腐食量に大差が生じるものと思われた。

### 3.3 30%キュプロニッケル管の漂砂による腐食

供試管の腐食量を Fig. 15 に示した。

(第1期) 鉄イオン注入なしの管の内面は局所的に薄く斑点状の緑色の腐食生成物がみられたが、大部分は白銅色であった。腐食生成物の下地は浅く腐食されていた。鉄イ

オン注入あり・漂砂なしの管の内面は水酸化鉄皮膜が形成され、健全であった。鉄イオン注入あり・漂砂ありの管の内面には薄い水酸化鉄皮膜が形成されていたが、表面は凹凸しており腐食を受けていた。鉄イオン注入なしの管の腐食量は漂砂80ppm以下では7~12mg/cm<sup>2</sup> (0.04~0.06mm/y) であったが、160ppm以上では42mg/cm<sup>2</sup> (0.21mm/y) であった。鉄イオン注入ありの管の腐食量は漂砂160ppm以下では6~12mg/cm<sup>2</sup> (0.03~0.06mm/y) であった。鉄イオン注入なし・漂砂160ppm以上の管および鉄イオン注入あり・漂砂320ppmの管はほぼ全面均一に減肉していた。上記以外の漂砂ありの管は短い溝状もしくはあばた状に腐食されていた。漂砂なしの管はほぼ健全であった。

(2期) 鉄イオン注入なし・漂砂なしの管の内面には全面に緑青色の腐食生成物が斑点状に生成し、その下地に浅い孔食を受けていた。鉄イオン注入あり・漂砂なしの管の内面にはかなり全面的に水酸化鉄皮膜が生成していたが、局所的に緑青色の腐食生成物が盛り上がって生成しており、その下部には孔食がみられた。漂砂ありの管の内面は鉄イオン注入の有無にかかわらず終始白銅管を呈していた。表面は一般に平滑でなくあばた状であった。腐食量は鉄イオン注入の有無にかかわらず漂砂含有量の対数に大約比例

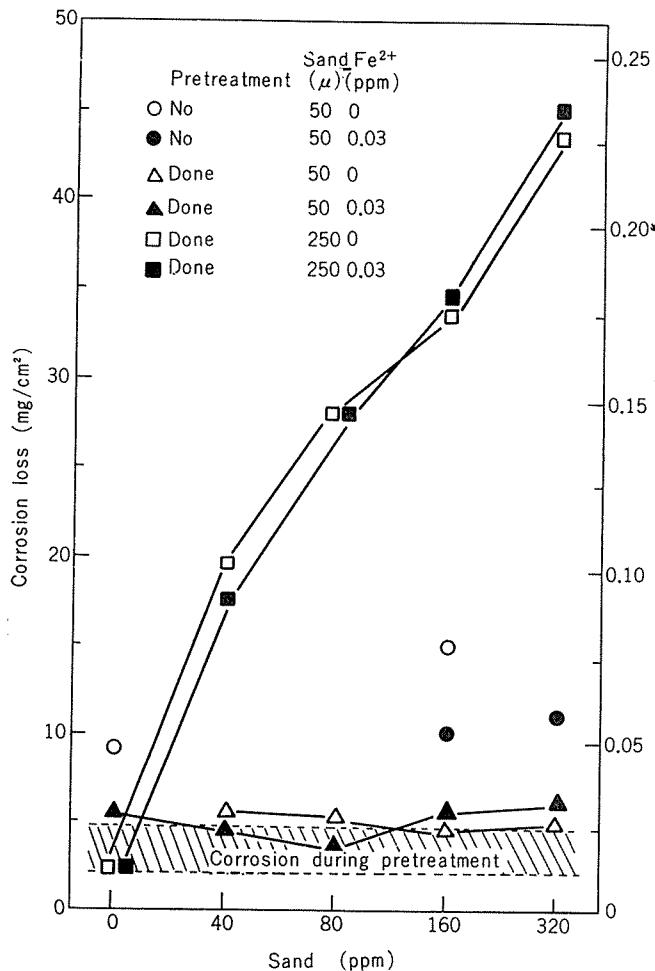


Fig. 14 Sand erosion of the pretreated aluminum brass tubes.

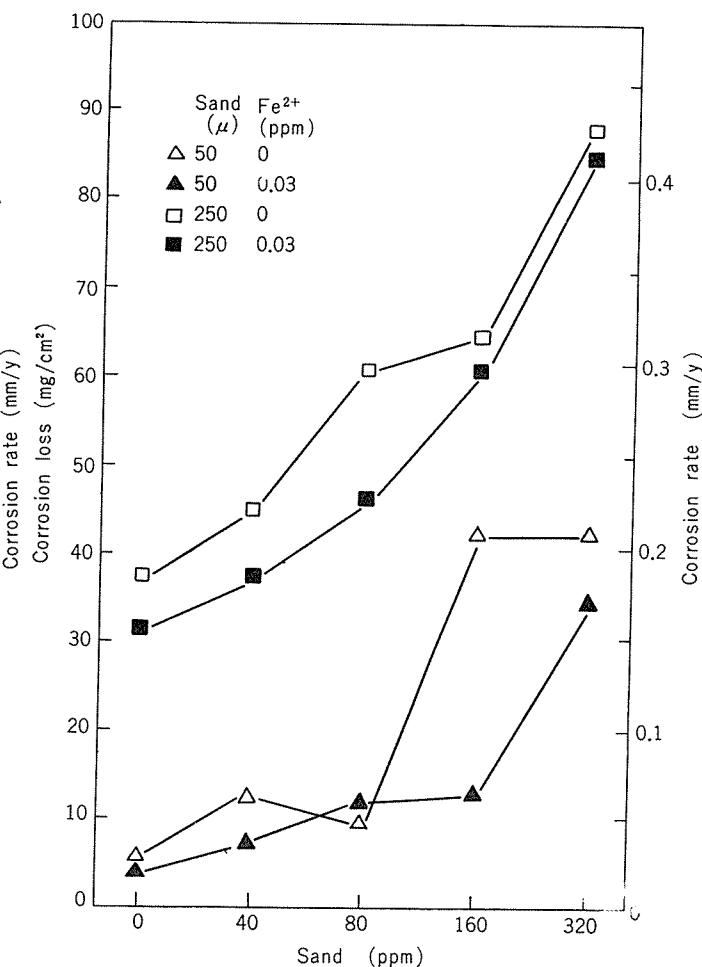


Fig. 15 Sand erosion of 70-30 cupronickel tubes.

して増大した。その腐食量は同時に実験したアルミニウム黄銅の約2倍であった。

### 3.4 チタン管の漂砂による腐食

チタン管はどの実験条件においても腐食量は測定誤差程度 ( $0.05\text{mg/cm}^2$ ) であり、漂砂を含む海水によってほとんど損傷を受けないことが確実であった。

## 4. 考 察

本研究は漂砂による復水器管の腐食、いわゆるサンドエロージョンに関する因子として漂砂濃度、粒径、材質、内面状態、鉄イオン注入および陰極防食の6因子を取り上げ、その作用、特にアルミニウム黄銅管のサンドエロージョンに対する鉄イオン注入の影響を明らかにすることを目的とした。そして武豊火力発電所の冷却海水を用いて、1972年11月から1973年9月にかけて実験を行なった。しかし、海水の状態は試験期間中にかなり大きく変動し、特に夏期の1ヵ月間は海水の汚染が著しくなり、海棲付着生物がほとんど死滅し、供試アルミニウム黄銅管の多くは硫化物による腐食を受けて黒変した。つまりこの期間に行なわれていた実験は海水汚染の影響を大きく受けたものと推定された。さらに上記の明瞭な海水の汚染期間を除く時期のテストについても、海水の腐食性は時期によって無視し得ない大きさの変動を呈することが示された。陰極防食を受けて

いなかったアルミニウム黄銅管の腐食速度を試験時期別にまとめてTable 4に提示した。Table 4によれば、例えば無処理の海水による黄銅管の腐食量、'72.11.14～12.18および'73.8.2～9.19の両通水例をみれば両者の通水時間は大差がないにもかかわらず、それぞれ $0.054\text{mm/y}$ および $0.119\text{mm/y}$ であり、かなりの差がみられた。したがって個々の実験結果は研究対象に取り上げた各因子の作用の他に、試験期間内の海水の状況のバラツキにもとづく腐食性の変動の影響を大きく受けていることは疑いない。しかしいっぽうにおいて海水の銅合金に対する腐食性が時期によって変動することはよく知られてきたことであり<sup>8)</sup>、このことは実海水による腐食現象を研究対象としたときには避け難い問題点のようであり、むしろ当然ありうるべきものであったとみなすこともできる。よって本研究において個々のデータの単純な比較から、直ちに結論を導くことは妥当でないもののように考えられる。この点に留意しつつ、実験結果にもとづいて本研究の主対象、すなわちアルミニウム黄銅管のサンドエロージョンに及ぼす各因子の作用について検討を加えてみたい。

漂砂濃度と腐食量の関係はFig. 8, Fig. 12およびFig. 13のようであり、実験条件に取り上げた因子や試験時期（水質といつてもよい）によって大幅に傾向を異にしている。大別して三つの型-Fig. 16のタイプ1, 2および3に

Table 4 Corrosion loss of aluminum brass tubes without cathodic protection (mm/y)

Sand ( $\mu$ )	Location	Duration (h)	Sand: Mixed		Sand: No	
			Fe <sup>2+</sup> :0 ppm	Fe <sup>2+</sup> :0.03 ppm	Fe <sup>2+</sup> :0 ppm	Fe <sup>2+</sup> :0.03 ppm
50	Inlet	'72, Nov. 14 to '73, Feb. 14 (1870)	0.058 to 0.072	0.044 to 0.051	0.072	0.019
	Center	'72, Nov. 14 to Dec. 18 (840)	0.106 to 0.117	0.078 to 0.115	0.054	0.022
	Center	'72, Nov. 14 to '73, Feb. 14 (1870)	0.088 to 0.100	0.045 to 0.082	0.034	0.014
250	Center	'73, Aug. 31 to Sep. 19 (456)	0.170 to 0.225	0.168 to 0.218	0.220	0.050
	Center	Aug. 2 to Sep. 19 (1152)	0.223 to 0.253	0.218 to 0.251	0.119	0.066
	Center	June 27 to Aug. 2 (840)	0.105 to 0.309	0.085 to 0.338	0.151	0.062
	Center	June 27 to Sep. 19 (2016)	0.119 to 0.248	0.119 to 0.259	0.068	0.079
50	Center	Pretreated (1220)	Nil	Nil	Nil	Nil
250	Center	Pretreated (2016)	0.100 to 0.219	0.087 to 0.228	Nil	Nil

分類することができる。

タイプ1は腐食量が漂砂の有無および濃度に依存しない場合である。タイプ2は腐食量が漂砂の有無によって大幅に異なっているが、40ppm～320ppmの範囲の漂砂濃度に依存しない場合である。タイプ3は腐食量が漂砂量と共に増大する場合である。種々の条件のもとで、アルミニウム黄銅管の腐食量と漂砂濃度の関係を求めた18組のデータ（Fig. 8, 12および13）をFig. 16のタイプ1～3に分類し、テスト条件の特徴と共に一括してTable 5に示した。アルミニウム黄銅復水器管の腐食は管内面の皮膜の状態に依存するものであることが知られており、サンドエロージョンにおいても同様である。よってTable 5に分類されたデータが示唆する意味をそのテスト条件と皮膜の関係を考慮しながら考察してみたい。

タイプ1に属している例のうち、ケース1-1は3.2.1.aにおいて述べたように、砂の有無に関係なく皮膜の形成がみられず、その結果として砂の影響が生じなかったものである。このことは海水の入口端では皮膜の剥離が生じ易いこと、および海水が清浄で、そのうえ鉄イオンが注入されていなかったため、皮膜の形成が緩慢であったことによって皮膜の形成がなかったためであるとみられる。ケース1-2および1-3は腐食量が極めて小さく、このことは試片の全長が完全に陰極防食された結果によるものであること

は疑う余地がない。復水器管の陰極防食において管端部の電位にもとづいて調整するとき、陰極防食によって防食しうる管端より長手方向への防食可能長さは管内面の表面状態、つまり分極状態によって著しく異なることがわかっている。本テスト条件下において海水が清浄であったことは汚染していた場合（ケース3-1, 3-2）に比して、分極が大きかったため試片の全長24cmを完全に防食することを可能としたものとみられる。この関係はFig. 10の分極測定例によってよく示されている。ケース1-4の試片は中央部であったが、テスト期間が短かかったこと、鉄イオンの注入が行なわれていなかったことのため皮膜の形成が行なわれなかった。そのため漂砂濃度の影響が全く現われず、漂砂の有無に関係なく一定の腐食量を示したものであろう。

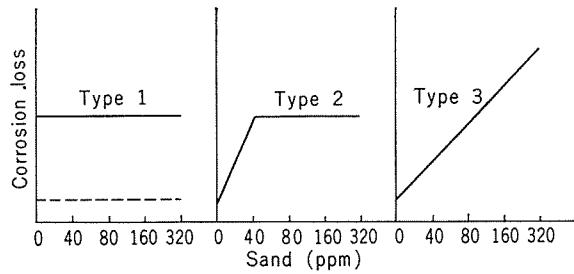


Fig. 16 Three modes of the effect of sand content to sand erosion.

Table 5 Relations between sand content and corrosion loss

Type	Case	Location	Sand ( $\mu$ )	$Fe^{2+}$ (ppm)	Cathodic protection	Sea water	Duration (h)
1	1-1	Inlet	50	0	No	Clean	1870
	1-2	Inlet	50	0	Done	Clean	1870
	1-3	Inlet	50	0.03	Done	Clean	1870
	1-4	Center	250	0	No	Clean	456
2	2-1	Inlet	50	0.03	No	Clean	1870
	2-2	Center	50	0	No	Clean	840
	2-3	Center	50	0	No	Clean	1870
	2-4	Center	250	0.03	No	Clean	456
	2-5	Center	250	0	No	Clean	1152
	2-6	Center	250	0.03	No	Clean	1152
3	3-1	Inlet	250	0	Done	Polluted	2016
	3-2	Inlet	250	0.03	Done	Polluted	2016
	3-3	Center	50	0.03	No	Clean	840
	3-4	Center	50	0.03	No	Clean	1870
	3-5	Center	250	0	No	Polluted	840
	3-6	Center	250	0.03	No	Polluted	840
	3-7	Center	250	0	No	Polluted	2016
	3-8	Center	250	0.03	No	Polluted	2016

タイプ2は漂砂なしの条件では皮膜が形成されるが、漂砂40~320ppmの条件では、防食機構上有効な皮膜の形成が行なわれないことを示すものであろう。ケース2-1はケース1-1の対比において、鉄イオン注入による入口管端での皮膜の形成を示すものであるが、同時にこの皮膜の形成は50μ大の漂砂40ppmによって妨害されることも示している。ケース2-2, 2-3および2-5は鉄イオン無注入下において、中央部の管は50μまたは250μの漂砂40ppmによって皮膜の形成を完全に妨害されることを示している。

タイプ3は40ppmから320ppmの範囲の漂砂により、その濃度に応じて皮膜の形成が妨害される度合いが増すことを示すものである。換言すれば40ppm以上の漂砂の存在下においても皮膜が残存しうることを示している。タイプ3に属するデータのうち、ケース3-3, 3-4を除く6つのケースはいずれも海水が汚染し、硫化物皮膜が形成された場合である。海水が硫化物を含む場合、黄銅管の内面に硫化銅を主体とする皮膜が形成されることはよく知られているが、本実験において硫化銅の皮膜の形成は、粒径250μの漂砂が40ppm程度含有されているときでも進行しうることがわかった。このことから皮膜の形成力についてのみいえば、鉄イオン注入下の清浄海水より汚染海水の方が皮膜形成能力は大きいといえる。しかし汚染海水下で形成される皮膜は硫化銅によるもので、この皮膜は陰分極作用が小さく、その剝離部で激しい孔食を生じ、耐食性の面から好ましくないものであることは周知のことであり、ここでいう皮膜の形成が必ずしも耐食性にプラスする方向に作用するとは限らないことは当然である。

ケース3-1および3-2において陰極防食が行なわれていたにもかかわらず、腐食量が漂砂濃度に応じて増したのは、入口端においても漂砂存在下において汚染海水による硫化物皮膜の形成が行なわれたことのほかに、陰極防食が試片の全長を防食し得なかったことを示すものである。すなわち汚染海水条件下においては管内面に硫化物による皮膜が形成されたが、そのときの陰分極が大きくなかったため、陰極防食の効果はFig. 10 E-2管が示すように、試験片の全長に達することが出来ず、入口端のみを防食したものであろう。このことはFig. 11においても示されている。その結果、陰極防食の効果が到達し得ない部分、入口端以外の部分において硫化物皮膜の形成に対する剝離作用が働き、漂砂濃度に応じて腐食量が増大する結果を生じたものであろう。

以上の各データに関する考察から、アルミニウム黄銅管に対する漂砂の作用は、皮膜形成作用との相関において次の三つの型をとったものといえよう。

#### タイプ1（腐食量が漂砂の有無に依存しない場合）

元来、皮膜が形成されないとき、または完全に防食電位にあるとき、例えば鉄イオンを含まない清浄海水使用時の入口管端のように、エロージョンが漂砂に関係なく生じてい

るとき、つまりもともと皮膜が形成され難いときや陰極防食により防食電位に保持された管端部。

#### タイプ2（腐食量が漂砂の存在によって増大するが、その量に依存しない場合）

漂砂がないときは皮膜が形成されるが、皮膜の形成が漂砂によって完全に妨害されるとき、つまり皮膜形成作用が弱く、漂砂の妨害作用により皮膜が全く形成されないとき。例えば鉄イオンを注入した清浄海水条件下の入口管端における50μ漂砂の場合。

#### タイプ3（腐食量が漂砂濃度の増大と共に増加する場合）

かなり安定な皮膜が形成され、少量の漂砂によっては皮膜が完全に剝離されることなくいくらか残留するとき、つまり皮膜形成作用が漂砂の妨害作用をいくらか凌駕するとき。

このような考え方から、本実験における主要な因子として漂砂濃度、漂砂粒径、鉄イオン注入、海水汚染、管内流速および陰極防食を取り上げ、その基本的な作用を述べれば次のようである。

##### (1) 漂砂濃度

漂砂濃度の増大は皮膜の形成作用の妨害または剝離作用の増大、つまり腐食の増加へ作用する。しかし皮膜形成作用が弱いときは見かけ上、漂砂濃度の影響は現われないとになり易い。

##### (2) 漂砂粒径

粒径の増大は皮膜の形成に対して妨害作用を増し、腐食を増す。例えば管中央部の試片につき、清浄海水-鉄イオンありの条件下において、漂砂粒径50μ(Table 5, 3-3, 3-4)と漂砂粒径250μ(Table 5, 2-4, 2-6)の腐食量の差および漂砂量と腐食量の関係(タイプ3と2)の差は粒径の大きい方が腐食促進作用の強いことを示している。さらに予備水酸化鉄皮膜付着管においては、Fig. 14にみるように、漂砂粒径250μの場合は皮膜の破壊による腐食増大が顕著であり、漂砂粒径50μの場合には皮膜の破壊は生じていない。つまり粒径の増大につれて腐食増大作用が大きくなることが明らかであるものと考えられる。

##### (3) 鉄イオン注入

鉄イオン注入は漂砂による腐食促進作用を抑制する作用を有するが、その効果は潰食作用が軽いときに限定されるものとみられる。すなわち鉄イオン注入による腐食抑制効果がみられているのは漂砂粒径50μの場合であって、その効果は入口部の試片におけるよりも中央部の試片のほうが、また漂砂濃度の高いときよりも低いときのほうが、つまり漂砂による皮膜破壊作用が弱いときのほうがそれぞれ顕著である。そして漂砂粒径250μのときには、その効果は全く現われていない。このことは鉄イオン注入によって形成される皮膜が、粒径50μの漂砂40~320ppmによる比較的軽度の皮膜破壊作用に対してはかなり耐えうるが、粒径250μの漂砂による激しい皮膜破壊作用に対しては、漂砂濃度40ppmであっても耐えうることが出来ず、容易に破壊されてしまうことによるものである。つまり海水への鉄

イオン注入は漂砂による皮膜破壊作用がある程度内のときのみ漬食の抑制に効くが、それが限度を越えたときには漬食抑制の効果を失ってしまうものとみなされた。

#### (4) 海水汚染

海水汚染が進み、硫化物が海水中に含まれるようになると、アルミニウム黄銅管の内面には硫化物皮膜が形成されるようになる。この皮膜は成長が早く、そのうえ強く管内面に付着し、漂砂によって容易に剥離されない。したがって漂砂による漬食促進現象の面から、汚染による硫化物皮膜の形成は漬食現象を生じ難くする作用を持っているものといえる。つまり進んだ海水汚染は漂砂の影響を小さくする方向に作用する。なお海水汚染の進行は漂砂と無関係にアルミニウム黄銅管の腐食を促進させることはよく知られているとおりである。

#### (5) 管内流速

復水器管の冷却海水の管内流速は一般に2m/s前後であり、これを大きく逸脱しているものはない。したがって本実験はすべて流速を2.0m/sとして行なった。

復水器管のサンドエロージョンは海水中の漂砂の運動による皮膜剥離作用と皮膜はく離部における腐食促進作用との相乗作用によるものである。漂砂による皮膜はく離作用は海水の流動状態によって支配される。

したがって流速の増大と共にサンドエロージョンが増すことは必然であり、さらに流れの乱れ程度が増せば（例えば入口部）それだけサンドエロージョンが激しくなるであろう。

#### (6) 陰極防食

陰極防食は漂砂による腐食を抑制する効果を有しているが、その防食距離-分極される範囲-は皮膜の安定さが増せばそれについて大きくなることがわかっている。例えば皮膜破壊作用が比較的小さい粒径50μ漂砂の場合には、防食距離は皮膜の成長につれてほぼ試験管全長(24cm)に及び、かつ分極は鉄イオンの注入によって助長された。さらに管端が所定の電位にまで分極させるのに要する電流も皮膜の成長につれて時間の経過と共に減少した。いっぽう、皮膜破壊作用の大きい粒径250μ漂砂の場合には、鉄イオン注入の有無にかかわらず皮膜が形成されないので、分極は管端から限られた範囲に限定され、管端を所定の電位にまで分極させるのに要する電流は通水開始当初に要した大きい値のままであった。すなわち復水器管のサンドエロージョンは皮膜の形成に依存し、安定な皮膜が形成されれば防食距離はそれだけ長くなる。サンドエロージョンの作用が増せばそれだけ皮膜の形成が妨害され、防食距離は短縮される(Fig. 9~11参照)。

## 5. まとめ

平均粒径50μおよび250μの砂を40~320ppm含む海水による復水器管のサンドエロージョンについて通水実験を行ない、次の結果を得た。

#### (1) 漂砂の作用

アルミニウム黄銅管に対する漂砂の作用は皮膜形成作用の観点から次の三つの型に分類された。

タイプ1：腐食量が漂砂の有無に依存しない場合であって、元来、皮膜が形成されないときや完全に防食電位にあるとき出現する。例えば鉄イオンを含まない清浄海水使用時の海水入口管端の腐食はこのタイプに属する。

タイプ2：腐食量が漂砂の存在によって増大するが、その量に依存しない場合であって、漂砂がないときは皮膜が形成されるが、漂砂によって皮膜の形成が完全に防害されるときに出現する。例えば鉄イオンを含まない清浄海水条件下の管中央部における腐食はこのタイプに属する。

タイプ3：腐食量が漂砂濃度の増大と共に増加する場合であって、かなり安定な皮膜が形成され、少量の漂砂では皮膜が完全に剥離されることなくいくらか残留するとき出現する。例えば鉄イオンを注入した清浄海水条件下の粒径50μの漂砂による管中央部の腐食はこのタイプに属する。

#### (2) 漂砂粒径の効果

粒径の増大は皮膜の形成に対して妨害作用を増し、腐食を増大させる。

#### (3) 鉄イオンの防食効果

鉄イオン注入は漂砂による腐食促進作用を抑制する作用を有するが、その効果は漬食作用が軽いときに限定される。例えば鉄イオン注入による腐食抑制効果がみられているのは粒径50μ漂砂の場合であって、250μ漂砂のときにはその効果は全く現われていない。

#### (4) 予備水酸化鉄皮膜の防食効果

漂砂の流入前に鉄イオン注入によって予め形成されていた水酸化鉄皮膜は漂砂による腐食を抑制するが、その抑制期間は粒径に影響される。例えば0.03ppm(連続注入)×1ヵ月の鉄イオン注入による予備水酸化鉄皮膜は粒径50μ漂砂に対して2ヵ月間有効であったが、250μ漂砂に対して有効であったのは1週間程度であった。

#### (5) 陰極防食

通水開始直後や皮膜が漂砂の妨害作用により成長しない通水条件下では、陰極防食には非常に大きな電流密度が必要である。そして仮に管端電位を十分に低下させたとしても、分極は管端からかなり限られた範囲にしか起きない。

#### (6) 海水の汚染

アルミニウム黄銅管の内面に形成される硫化物皮膜は成長が早く、そのうえ管内面に強く付着し、漂砂によって容易に剥離されない。つまり進んだ汚染海水は漂砂の影響を小さくする方向に作用する。

#### (7) 材質

30%キュプロニッケルの腐食速度はアルミニウム黄銅の約2倍であり、優位性は認められなかった。

チタンは漂砂を含む海水によってほとんど損傷を受けなかった。

#### (8) 実機における鉄イオン注入の効果

実機において漂砂は連続的に混入してくることはなく、天候に応じて間欠的に混入してくる。したがって上述(4)から常時鉄イオンを注入して管内面に水酸化鉄皮膜を形成させておけば、漂砂による腐食は大幅に抑制されうるものとみられる。

終わりに本実験の遂行にあたり、種々のご助力をいただいた武豊火力発電所、特に化学係の方々に感謝いたします。陰極防食に使用した電極棒は中川防蝕㈱より供与を受けました。

## 文 献

- 1) 山下貞二他：日本機械学会第40期全国大会前刷，No. 79, No. 13-16.
- 2) 田部善一：住友軽金属技報，9 (1968), 169.
- 3) 山口謙他：中部電力㈱総合技術研究所報告，No. 45, (1970)
- 4) 山口謙他：同上，No. 48, (1971)
- 5) 野世溪精他：住友軽金属技報，12 (1971), 85.
- 6) 野世溪精他：同上，15 (1974), 11.
- 7) 佐藤史郎他：同上，14 (1973), 76.
- 8) T. H. Rogers : J. I. M, 75 (1948~49), 19.

## 最近のアルミニウム合金

畠	栄	一郎
寺	士	雄
馬	義	生
宇	照	

住友軽金属工業株式会社

# 最近のアルミニウム合金\*

畠 栄一\*\* 寺井士郎\*\*\*  
馬場義雄\*\*\* 宇野照生\*\*\*\*

## Recent Development in Aluminum Alloys

by Eiichi Hata, Shiro Terai, Yoshio Baba and Teruo Uno

### 1. はじめに

アルミニウム合金に対する解説はすでに何回か行なって来たが、最近のアルミニウム合金の開発は、実用合金として他の金属材料より開発の歴史も浅いところから急激に多方面に拡がりつつあるため、再度アルミニウム合金の開発状況をまとめておく必要にせまられている。

とくに昨年来よりのエネルギーショックは、アルミニウムの如くその精製に多大のエネルギーを消費する金属は、エネルギー節約時代には余り使用すべきでないと意見も出されるほどであった。しかし物事はそう一局所のみを見て判断するものではなく、全体的な場として見なおす必要がある。例えば、自動車ボディ用アルミニウム合金板開発においては、自動車を利用する立場にたてば軽量化しただけ運転経費の節約・エネルギーの節約となり結果的にはエネルギーの大きな節約になるし、熱交換器による排熱利用に、熱伝導、耐食性のすぐれたアルミニウムを利用する事により間接的には大きな熱エネルギーの節約となって我々に利益をもたらす。

資源的にみても、クラーク数では、7.56で酸素49.5・珪素25.6について豊富に存在している。ただ現在では、50%程度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しているボーキサイトのみが精錬の対称鉱石として、認められているが、最近では順次低品位アルミナ含有鉱石を原鉱として経済的に精錬される見通しもぼつぼつと現われはじめ、精錬技術の進歩とともにより広い範囲の鉱石まで精錬の対称たり得るであろう。またその目的のため世界中の精錬技術者は研究をかさねている。

表1および図1は、最近の10年～20年におけるアルミニ

ウムの伸び率および需要構造の変化を示したものである。伸び率が大きいのは、いわゆる高度成長に伴なった総需要にスライドするものではあるけれどもなおアルミニウムの需要伸びは大きいものであった。しかし鉄鋼の総需要と比較をした場合、重量比でたかだか2%程度にすぎず、あまり量的には大した事ではない。これからは世界的な安定成長の段階に入るであろうから、とてもこの程度の伸びは期待出来ないであろう。したがって、より附加価値を高めた合

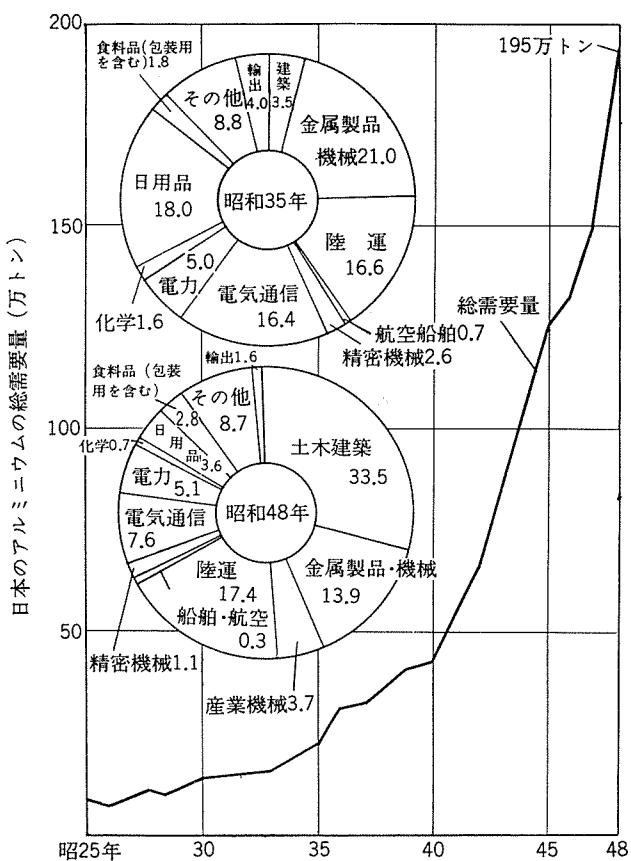


図1 日本のアルミニウム総需要および需要構造の変化

\*日本金属学会会報 1(1973), 21に一部発表

\*\*顧問 工学博士

\*\*\*研究部 工学博士

\*\*\*\*研究部

表1 自由世界主要国人口一人当たりアルミニウム製品総需要の推移(国連統計より、単位:kg)

国名 年数	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970
アメリカ	12.2	14.0	15.4	16.9	19.0	20.9	20.4	22.7	24.2	22.3
西ドイツ	7.2	7.3	7.5	9.0	9.3	9.8	9.4	11.9	14.1	13.9
イギリス	6.9	7.0	7.5	8.3	8.3	8.3	8.1	8.7	9.1	8.8
フランス	5.3	5.9	6.1	6.4	6.3	7.4	7.5	7.6	9.1	9.5
イタリア	3.1	3.3	3.7	3.5	3.8	4.8	5.4	6.1	7.2	7.8
日本	2.5	3.0	3.4	3.9	3.9	5.6	6.3	8.0	10.2	11.5

金、製品開発指向は、従来にもまして進めて行く必要がある。図2は各国におけるアルミニウムの需要構造を示したもので、これらの図でも明らかに附加価値の少いものから多いものの移行が認められるが、今後はもっと特性を生かした製品、使用者にメリットを与える製品開発への移行が行なわれるであろう。

## 2. 製造法の進歩

これまでのわが国のアルミニウム合金展伸加工の進歩をふり返ってみると、鉄鋼の場合と同様、量産と品質向上が中心となっての技術改良が大部分である。大型連続鋳造、大型ストリップ圧延などが一般化し、押出しにおいても複雑かつ薄肉形材の高速押出しが可能になるなど、大型化と連続化によって生産効率の向上が計られつつ、一方、造塊加工、熱処理の各工程で新しい技術が取り入れられて品質改

良が行なわれてきた。今後は、ますますこの傾向が助長されると考えられるが、新たに公害問題についても十分考慮がはらわれなければならないだろう。

### 2.1 造塊法

鋳塊の大小とその良否は加工歩留りに大きな影響をおよぼすばかりでなく、製品の質にも関係するところから、できるだけ大きく、均質で内部欠陥がなく、表面のきれいな鋳塊を経済的に得ようとして、いろいろな新しい溶湯処理、造塊方法が試みられている。今日、最も普遍的な大型アルミニウム鋳塊の製造法は、いわゆる連続鋳造法で、反射炉内で塩素ガスによる溶湯の脱ガス処理を行なった後、ある場合には鋳塊組織微細化剤<sup>1)</sup>(一般にはAl-5%Ti-1%B母合金を使用)を添加して、水冷式鋳型壁を通して造塊し、鋳塊が一定の長さになると鋳込みを止める方式である。しかしながら、最近では、より品質のすぐれたものが要求されたり、公害規則が厳しくなったり、あるいはまた高度のコスト低減と省力化を目指す観点から従来の方法では満足しえず、つぎに述べるような新しい技術が生まれつつある。

#### 2.1.1 溶湯処理

近年、溶湯処理に二つの大きな進歩があった。その一つは、ヨーロッパを中心に発展した50トン大型真空脱ガス炉の実用化<sup>2)</sup>であり、他の一つは、北米を中心に発展した出湯後の溶湯の連続的浄化である<sup>3)~5)</sup>。

前者はホルスト社とÅSV(ARDAL OG SUNDAL VERK)が共同で開発した動的脱ガス処理方式(Dynamic Vacuum Treatment)が代表的である。以前はその方法がスタティックであったので脱ガス処理時間の短縮に結びつかず、ヨーロッパの一部で採用されるにとどまっていた。しかしながら、最近その方法が溶湯を真空炉の中へ噴射状に吸いこませるダイナミック化されることにより脱ガス時間が大幅に短縮され、生産性を1.5~2倍に向上させることができ、得られる品質のすぐれていることと相まって、その評価が見直されている。わが国でも公害規制の点からだんだんコスト高になりつつある塩素処理法にかわって実用化されつつあるのが現状である。

一方、溶湯中に入り込んだ微細な非金属粒子は主として金属酸化物であるが、航空機、自動車、コンピュータなどの製品として適用されるとき微小欠陥となり、出来る限り除去されなければならない。しかしながら、溶湯中の酸化物の比重は表2にも示したごとくアルミニウム合金溶湯の比重に近く、その分離はたいへん困難である。最近、この

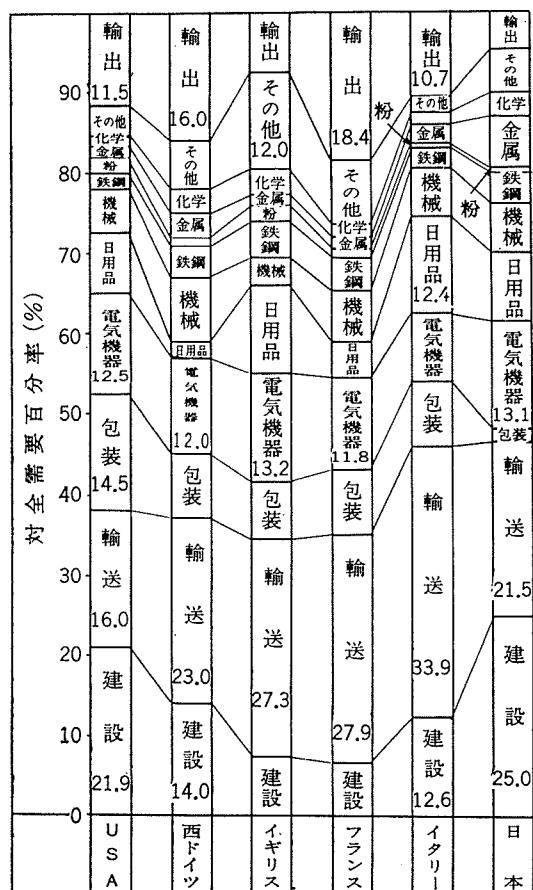


図2 主要諸国のアルミニウム製品用途別需要(1970年)

微粒子を短時間に強制的にフィルターで除去し、さらに清浄な溶湯にする装置が実用化され、好結果がえられている。その一つは、図3に示したように粒状アルミナ（合成コランダム）フィルターを用いるもので、溶湯を汎過する際に同時にフラックシングガスを使用して、溶湯中のガスと微細な固体を同時に取除くことができる。粒状アルミナは3~6メッシュの大きさで予め650~760°Cに加熱されている。もう一つの、セラミック・チューブ・カートリッジ・フィルターは、アルミナ粒子をシリカガラスで固めたもので、約600mmの溶湯落差が必要である。通過量約40トンぐらいで目詰りが起り、カートリッジを取替えなければならぬので高価につくが、非常に小さな0.13~0.3mm程度の微粒子まで取除くことが可能で高品質の製品を作る場合に適しているといわれている。

表2 各種酸化物の比重一覧表

酸化物名	比重
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.42
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.95~4.1
MgOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5
MgO	3.2~3.7
SiO <sub>2</sub>	2.65
AlN	3.17
AlS <sub>3</sub>	2.37
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2.36
アルミ溶湯(700°C)	2.37

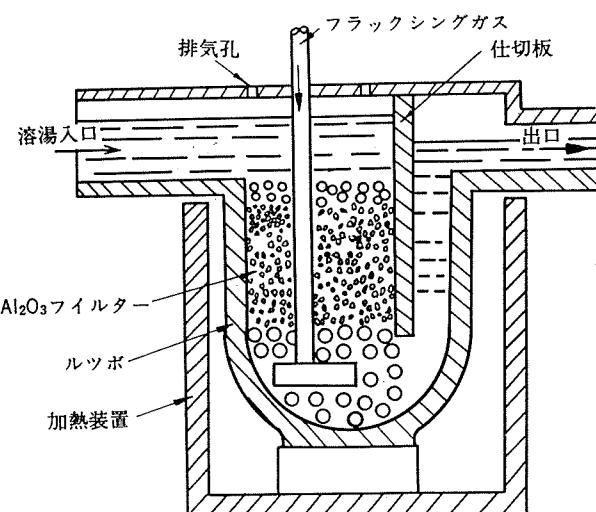


図3 フィルターによるアルミニウム溶湯の清浄化

### 2.1.2 電磁铸造<sup>④⑤</sup>

最近、ソ連で開発された技術で、溶湯の流れのまわりに誘起される交替磁場を利用して鋳型なしで連続铸造塊を作る方法である。すなわち、電磁場は溶湯が鋳塊から流れ出ぬよう保持する力を溶湯中に生じさせ、そして冷媒を金属表面に供給して固まらせ、鋳塊を凝固しつつ降下させる方法である。

このようにして作られたアルミニウム鋳塊は鋳肌に全く

といっていいほど欠陥がみられないで、表面切削なしで圧延できる利点を持ち、歩留りの向上と人件費の減少が期待できる。また、この鋳塊にはわずかしか逆偏析が存在せず組織も均一微細で羽毛状晶の発達も少い。鋳型との摩擦もなく、直接溶湯が冷却されるので冷却速度も大きく、したがって通常の連続铸造法にくらべて铸造速度も早いといわれている。米国の代表的アルミ会社であるカイザーとレイノルズがソ連の電磁铸造技術を導入したことが報じられている。

### 2.1.3 連続铸造圧延<sup>⑥</sup>

通常の連続铸造法では鋳型の装置であるためピットを掘らなければならない。したがってその铸造長さに限界があり、アルミニウム合金では長いものを铸造することができない。また、この方式は中間製品である、ビレット、スラブの造塊法であるため、板あるいは線材を製造するためには、さらに切断、均熱処理、分塊加工（熱間圧延）という工程が必要になる。このような工程を経ることなく溶湯から直接板あるいは線用素材などを製造することは、冶金技術者のみならずその加工にたずさわる現場技術者にとっても常に魅力ある課題であり、数多くの研究がなされ、また数多くの特許が世界各国でだされてきた。

第2次大戦後、連続した移動鋳型による铸造法の発達に伴い、溶湯から直接製品を作るところの連続铸造圧延法 (Continuous Strip Casting & Rolling Process) が試験期を脱して工業生産の段階に入り、わが国においても代表的なものが幾つか設備され稼動しつつある。板関係ではおもなものとして、ツヴィン・ロールを利用した Hunter Engineering 法、キャタピラを利用した Hunter Douglas 法、ツヴィン・スティール・ベルトを利用した Hazelett 法、スティール・ベルトと鋼製铸造輪型を利用した Rotary Strip Casting 法（アッヘンバッハ法）などがあり、線材関係については、スティール・ベルトと銅製铸造輪型を利用した Properzi 法および Spidem 法などがある。

上記方法は铸造法の差こそあれ溶湯から板あるいは線を製造する工程であるため、従来法にくらべて造塊、切削、均熱処理、分塊（熱間）加工の工程が省略でき、材料歩留りの向上（面削不要）、偏析の抑制などの利点もあり、コスト面でもかなりの優位性が期待できる。しかしながら、現在のところでは铸造方法から考えて、純アルミニウム (1100), Al-Mn 系(3003), Al-Mg-Si 系(6061) 合金ならびに Mg2.5%以下の Al-Mg 系(5005, 5052)合金までが、一応製造可能限度であり、これ以上固液共存相温度範囲の広い合金は铸造が困難とされている。ごく最近、VAW (Vereinigte Aluminium Werke) で開発された静止鋳型による連続铸造圧延法<sup>⑨⑩</sup>は、これまでの移動鋳型による方法よりも設備費が安く、しかもかなり Mg 量の多い Al-Mg 系 (5083) 合金も製造可能といわれており、また、出来た製品も通常の半連続铸造による製品よりも図4に示

したように金属間化合物の分散が均一微細で韌性にすぐれているといわれている。

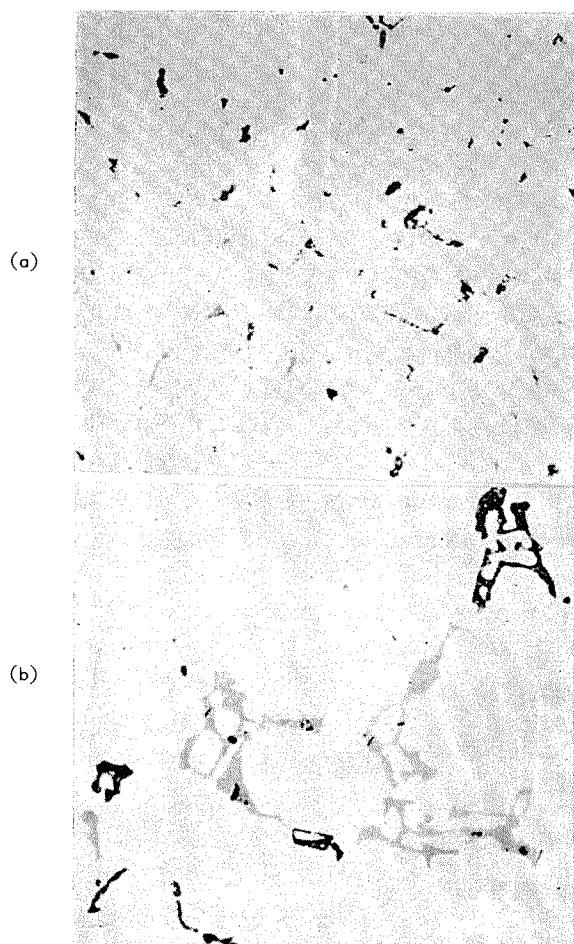


図4 5083合金の連続鋳造圧延板(a)と通常インゴット(b)の金属間化合物

## 2.2 加工法

アルミニウム薄板の急激な需要増加により、今日ではアルミニウムの圧延方式も鋼の場合と同様、大型高速連続圧延で行なわれるようになった。熱間圧延には4段直流可逆式圧延機を用いるのが一般的で、仕上り厚さ3~6mm、幅100~2000mmの板としてコイルアップされる。冷間圧延は数基の4段タンデム圧延機で行われる傾向がだんだん強くなり、その場合の最終圧延機を出るときの速度は450~600m/min程度となる。ごく最近、米国最大のアルミ会社アルコアでは世界最大のプレート 20t×525w×3300lc mをつくる設備を完成し稼動を開始したと報じられている。出来た大型の板は LNG (Liquified Natural Gas) 工業へはもちろんのこと、宇宙、海洋開発への利用が考えられている。

一方、押出加工の方でも車両などの大型形材に対する需要に応えるために、わが国でも軽金属各社が共同で1971年に9500トンの押出機を完成し、直径530mmまでの形材の

製作が可能である。また、押出圧力の減少、押出材の組織改良などの長所をもつ間接押出法(逆押出法)が見直されて実用化されたり、高力アルミニウム合金をより薄肉で精密寸法に押出すことが可能な静水圧押出法<sup>11)</sup>が工業化されつつある。

通常の熱間押出→冷間抽伸で管を製作する工程を簡略化して生産性の向上をはかるために、冷間押出で各種アルミニウム合金管をつくる方法が検討されている<sup>12)</sup>。インパクト押出ではせいぜい1mまでの長さの管しか製作できないが、このホローピレットを大型水圧機で押出す方法では25m長さの管も製作できる。押出された管の寸法精度などは問題ないが、加工熱で軟化状態になり、とくに長尺管では表面のむしれ現象が起り易いのと、高い押出圧力と工具鋼の寿命のかねあいで管サイズに制限があるのが問題である。

以上述べた圧延あるいは押出加工のような2次加工の分野における進歩もさることながら、これらの板あるいは形材を各種用途に応用するため成形、接合および表面処理などの3次加工分野における進歩には目をみるものがある。各項目別にとくに目立ったもののみ述べてみる。

### 2.2.1 成形加工

アルミニウム合金の成形加工法で最近脚光を浴びているものに深絞りしごき加工(Deep drawing & Ironing process, D.I. Process)がある<sup>13)</sup>。この方法は円形ブランクから深絞り加工によってカップを成形し、このカップを図5のごとき Body Maker 内で1回の再絞りと3回のしごき加工を連続的に行って側壁を薄く高くして、直径と高さの比率が1:2以上の空缶(Two Piece Can)をつくる方法である。従来のインパクト製缶法のように工業的純アルミニウムでかつ軟質のスラブを使用して継目なし Two Piece Can を作る場合と異り、この方法では、3004-H19のごとき硬質のアルミニウム合金板を使用して、より高速(1台のBody Makerで1分間に120個)で底壁厚さの薄い(底厚0.4~0.5mm、壁厚0.1~0.2mm)、缶体重量の軽い、加工仕上げの美麗な、耐圧性を具備した缶の製造が可能である。この缶は、米国はもとよりわが国でもオールアルミニウム缶として、ビールあるいは炭酸飲料缶に大量に使われはじめている<sup>14)15)</sup>。

### 2.2.2 接合<sup>16)17)</sup>

アルミニウム合金の発展にもかかわらず、その接合法にはいろいろ問題が多く、いま一步理想的な方法が確立しないのが現況ではないかと思われる。その中でも、TIG, MIG のごとき不活性ガス中のアーク溶接の進歩にくらべ、ろう接の進歩が遅れている。これはアルミニウムの表面に生成する酸化皮膜がきわめて安定で除去しにくい点が他の金属にくらべて進歩を遅らせた最大の要因であろう。最近フラックスを用いないアルミニウムのろう接法が注目を浴びている。この Fluxless Brazing 法の利点はコストの低減、フラックスの塗布と洗浄の手間が省けること、フラ

ックスの巻込・残留による継手強度の低下と腐食問題の解消、治具および炉の腐食損耗がなくなることなどである。大別して、ガス雰囲気ろう接法と真空ろう接法があり、後者の場合、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$  mmHg の真空のみではかなりろう接が困難で、現在のところマグネシウムなどの活性金属によるゲッターを使用することが必要条件となっている。また、アルミニウムの Fluxless Brazing 法の場合ろう接方法のみならずろう材の改良も重要な問題であり、最近の報告では Al-Si-Mg 系合金などが好結果をえたとされている。

### 2.2.3 表面処理

米国のカイザー社がスルフォサリチル酸を電解浴としてアルミニウムの表面に褐色ないし黒色の耐食性のすぐれた酸化皮膜を生成する方法、いわゆる Kalcolor 法の特許<sup>18)</sup>を世に発表して以来、この皮膜の耐食性、耐候性および硬度がきわめてすぐれていることから有機酸とくにスルフォン酸を主成分とした種々の電解発色法が試みられてきた。これらの方法によりアルミニウムとくにサッシのカラー化が一段と進んできたが、これとともに塗装アルミニウムの使用も次第に拡がりつつある。耐食と装飾を主目的とした塗装も、原理的にはアルミニウムの表面に塗膜を形成させるだけのことであるが、その方法にはいろいろある。ガス吹きつけたり、刷毛やローラーで塗る一般的塗装のほかに、最近では電着塗装が流行している。この電着塗装によると、割合複雑な形状をしているアルミニウム素材の表面に一様な厚さの塗膜を密着させることができて、しかも比較的容易に自動化しうるので、今後の多方面にわたる応用が期待されている<sup>19)</sup>。

### 2.3 热処理法<sup>20)</sup>

热処理の技術面における最近の傾向は生産性向上とコスト低減にしばられている感があり、例えば押出速度を増すための鋳塊の HO 処理 (Homogenizing Treatment)<sup>21) 22)</sup>とか、薄板コイルの急速連続焼鉄などがその代表的な

ものである。

また、热処理を通じて発生する残留応力とか歪を除去する手間とそのコストが無視できないので、航空機メーカーでは溶体化処理後の新しい焼入れ剤<sup>23) 24)</sup>として液体窒素とか、ポリアリキレングリコールを主成分とする水溶性油を利用して積極的にその防止手段を講じている。また最近では高力アルミニウム合金の強靱化法として TMT 处理法が注目を集めている。

#### 2.3.1 HO 処理とプレス熱処理

通常 Al-Cu 系のジュラルミン (2017), Al-Cu-Mg 系の超ジュラルミン (2024), あるいは Al-Zn-Mg-Cu 系の超々ジュラルミン (7075) などは時効硬化処理に先立って溶体化焼入れ処理を行なう。一方, Al-Mg-Si 系の合金 (6063) と Al-Zn-Mg 系の合金 (7NO1) では、そのすぐれた“焼入れ性”を利用して熱間加工後直ちに焼入れ処理を行なって、わざわざ改めて溶体化処理を行なわない場合が多い。とくに押出材にこの傾向が強いようであり、プレス熱処理 (Press Heat Treatment) なる言葉も生まれている。前者が正規の熱処理とするならば後者は合理化された簡易熱処理であり、生産性の向上に大いに役立っている。

現状のアルミニウム合金押出形材の大部分を占めている 6063 合金とか、近年脚光を浴びている 7NO1 合金などはプレス熱処理で製造されることが多い。プレス熱処理は、合金元素が押出し時に固溶化されることにより可能になるわけで、その成否は合金の種類、鋳塊の熱処理などによって左右される。図 6 および図 7 は 6063 合金の押出加工中の温度分布ならびにプレス熱処理サイクルを図式的に示したものである<sup>25)</sup>。一般に押出温度は合金の固溶化温度よりも低いが、加工中の発熱のためダイス近くで温度は上昇し、そのため析出物が再固溶することも可能である。それが行なわれるには押出前に均一化熱処理を行なうことは当然であるが、その冷却過程で析出物があまり大きくなることは好ましくない。この一連の鋳塊の熱処理は HO 処理とも呼ばれ、押し出し加工性の改良に効果的である。一例として、

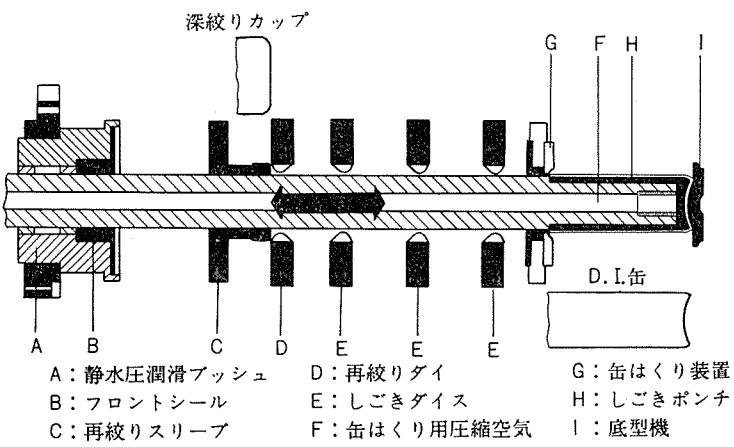


図 5 深絞りしごき缶 (D.I.Can) 成型機械 (Body Maker)  
の断面図

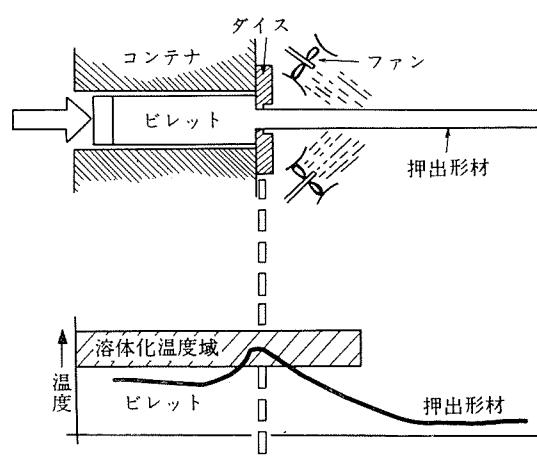


図 6 プレス熱処理と温度分布

図8に6063合金鋳塊を560°Cで均一化熱処理後いろいろな速度で室温まで冷却し、誘導加熱炉で480°Cに再加熱して押出した際の押出し速度とプレス熱処理後の強度を示す<sup>26)</sup>。

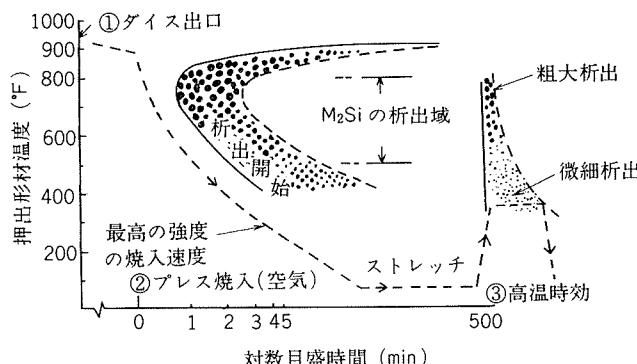


図7 6063合金のプレス熱処理サイクル

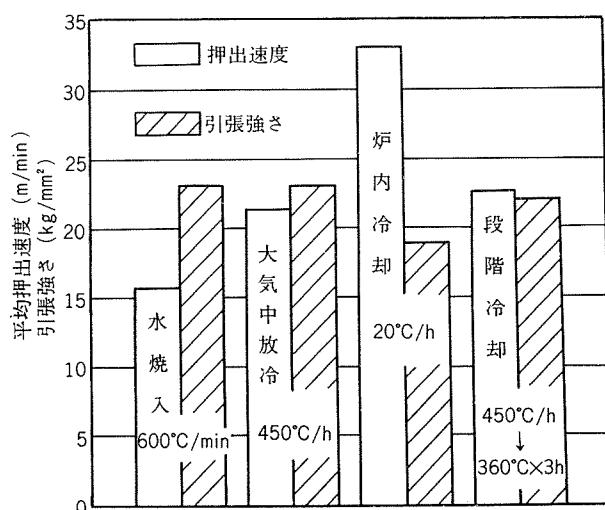


図8 6063合金の均質化処理後の冷却速度と押出速度および時効処理後の強度の関係

鋳塊 HO 処理の冷却速度が遅いほど押出性は向上するが、あまり遅すぎると Mg<sub>2</sub>Si 析出物が大きくなりすぎて押出時に十分再固溶しなくなり、プレス熱処理後の強度が低下するので冷却速度を 200~500°C/hr 程度に管理する必要がある。

### 2.3.2 急速連続熱処理

アルミニウム板を成形加工する際に問題となる肌あれ現象は、焼鈍中に粗大結晶粒が生ずることに起因する。この結晶粒の大きさを支配する因子としては、合金組成、加工工程などの他に焼鈍条件、たとえば最高加熱温度、保持時間ならびに加熱速度も主因の一つとして考えられる。このうち加熱速度の影響については、非常に高純のアルミニウムを除いては、一般に加熱速度が速いほど結晶粒がこまかくなることはよく知られている。このため従来から急速加熱により微細結晶粒を期待するために、いわゆる “Flash Annealing” 方式が実施されてきたが、最近ではもっと大規模でかつ自動化された熱処理装置が開発され、すでに実用に供されている。

図9に示したのはその一例であり<sup>27)</sup>、急速連続熱処理装置と呼ばれ、この中には薄板コイル巻戻し装置、ルーピングピット、加熱装置、焼入れおよび乾燥機、矯正機、仕上げ設備、検査設備、巻取り装置などが付いている。加熱方式としては天井および炉床から熱風を吹付け、加熱雰囲気中にアルミニウム板を浮遊させるいわゆるエアークッションにより保持するとともに連続的に移動させるものである。このような装置を使用して熱処理を行なうと、バッヂ炉で軟化を行なう場合に比較して微細な再結晶組織が得られるばかりでなく、表面程度の向上、歪とかさりの減少、コイル1本ごとの品質の微調整が可能などの利点がある。この急速連続熱処理装置はわが国でも普及しつつあるのが現状である。

### 2.3.3 TMT による高力アルミニウム合金の強靭化

最近高力アルミニウム合金の処理法としてThermome-

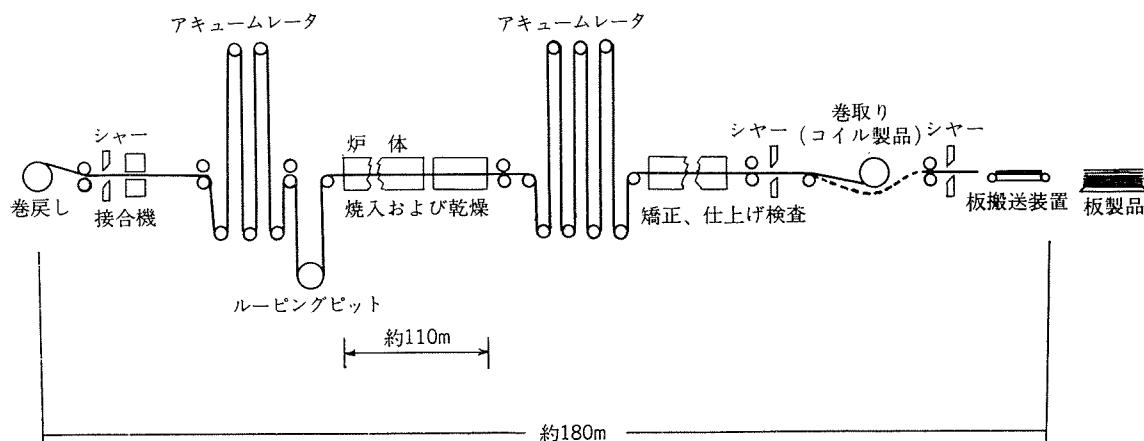


図9 急速連続熱処理装置

chanical Treatment (以下 TMT と略称する) が注目されている。TMT 处理は適当な温度での加工と時効をほどこすことにより、安定な転位下部構造と析出物の微細化と均一化をはかり、強度の増加と共に韌延性を高めようとする方法である。TMT には種々の型式が考えられ、現在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金などでその強靭化効果が検討されている<sup>28)~32)</sup>。表 3<sup>28)</sup>には Waldman らによる 7075 合金の強靭化法を示した。この合金の韌性には図 10 に示すように第 2 相晶出物粒子の存在が有害であることから、強靭化をはかるには高純度地金を使用すると同時に鋳造時の凝固速度を大きくすることにより鋳造組織を微細化することが重要である。薄板 (4 mm 厚板) および厚板 (25 mm 厚板) に表 3 に示したような Intermediate TMT 处理により微細な等軸結晶粒組織を得、さらに Final TMT によりより安定な転位組織と均一でしかも微細な析出物の分散が得られ、TMT 处理を行なった 7075 の合金は従来の方法に比べて同一の強度水準で伸びが数% 増加することが報告されている。TMT 处理を行なった場合の組織の特徴としては、例えば 7075 合金の T651 处理材と TMT 处理材を比較すると<sup>29)</sup>、前者では分散した転位と微細な析出相がみられるが、後者では析出相で強くロックされた極めて均一な転位の分布がみられ、転位のセル構造はみられず、マトリックスと転位上に多数の微細な析出物が観察される。以上のように TMT 处理により安定な転位下部組織と微細な析出物の均一分散によりかなりの強靭化効果が得られるところである。

表 3 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の強靭化法

- (1) 第 2 相粒子 (不純物) の消去←板厚方向の強度向上 (断面収縮率、破壊韌性、疲労強度の向上)
  - (I) 不純物の低下 Fe < 0.01%, Si < 0.01%
  - (II) 凝固速度の増大、デンドライト・アーム間隔を小さくすること、100 μ 以下
  - (III) 適正均一化処理、温度と時間の管理、48hr/460°C, 48hr/480°C
- (2) 鋳塊の処理法→(微細な再結晶組織)→韌延性的向上 Intermediate thermomechanical treatment (ITMT)
  - (I) ISML-ITMT 法 (4 mm 厚板)
 

部分的均一化処理状態で比較的低い温度で Cr を過飽和固溶体として保つこと。

↓

再結晶処理 → 結晶粒成長を防止するため Cr を E(Al<sub>1</sub>, Cr, Mg<sub>3</sub>) として析出

↓

均一化処理

↓

通常の熱間加工 組織: 等軸微細結晶粒
  - (II) FA-ITMT 法 (25 mm 厚板)
 

(a) 長時間の溶体化処理で Cr を析出させる。(b) 最初の加工の前に Zn, Mg, Cu を時効処理で析出させる。(c) 加工し再結晶させると微細結晶粒になる。
- (3) Final thermomechanical treatment (FTMT) 法
 

溶体化処理 (冷間加工前に G.P. ブーンを十 分成長させ、加工でできた転位)

↓

焼入 構造を最終的に安定する

↓

室温時効、3 ~ 7 日

↓

低温の人工時効…105°C

↓

冷間加工…室温または 190°C 以下で、10~30% 加工

↓

最終人工時効…105~120°C

考えられ、今後この方面の活発な研究が期待される。

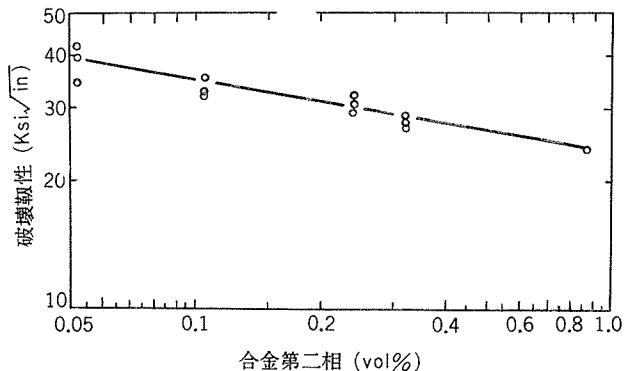


図 10 7075-T6 の破壊韌性と第 2 相晶出物量の関係

### 3. 最近のアルミニウム合金とその特性

金属材料の発達史をひもとくとき、その大きな発展は延伸加工材の発展につながっており、アルミニウム合金の場合も例外ではなく、全製品の約 70% が延伸加工材である。したがって、加工しやすく、安価で性能のすぐれた合金の開発、そしてその特性を生かした用途開発はアルミニウム合金の需要增大につながっている。最近のアルミニウム合金の開発傾向を知るために、1972 年度版の JIS ならに AA (米国アルミニウム協会) に登録された合金成分の代表的なものを表 4 に示した。これをみて、まず第 1 にアルミニウム合金系の成分およびその範囲が、細分化されていくことが目につく。とくに AA における細分化は、これほどまで細分化して使用しなければその特性が生かせないのか、また、単に各製造者からの希望の合金をそのまま登録したためか、この点についての詳細はわからないが、アルミニウム製品開発が多岐にわたっている今日、使用者側の微妙な要求事項を満足させるためには、微少な成分範囲の調整が要求され、その結果、ほとんど主成分は変わらないが、微少成分の調整による性質の向上、あるいは価格の面での考慮がなされた結果であろう。このような微少な成分調整は少なくとも、戦前は無理であった。というのは、その頃は現在のようにカウントメータなどによる溶湯成分の迅速分析は不可能であり、実験室的にはできても、量産には結びつかなかったからである。

第 2 に目につくことは、V とか Zr とか、希有元素がアルミニウム合金構成の一要素として考慮され、これら元素を含む新しい合金群が目だつことである。これらの金属は戦後の宇宙開発、原子力開発によって量産化の見通しのついたものが多く、今日では容易に入手しうる。したがって、これら希有元素のアルミニウム合金への添加効果に関する研究も着々とすすめられ、これら元素の微量添加が、たとえば耐熱性の向上、結晶粒の調整、再結晶温度の上昇、溶接の際の割れ防止などに効果的であることがわかるなど、いろいろな意味でこれら希有元素の量産開発がアルミニウム合金開発につながっていることが多い。

第3には、従来すでに性質のわかっている合金が新しい加工技術によって見直される傾向である。たとえば、Al-Zn-Mg系の溶接構造用合金で、この系合金はすでに戦時中HD合金として知られていが、その当時アルミニウムの溶接技術はきわめて初步的なものであり、酸素アセチレン溶接で純アルミニウム系の溶接が工業的に可能であるとい

う時代であったが、戦後、不活性ガスアーク溶接法の開発とともに、焼入温度が低く、また焼入感受性の少ない本系合金が見直され、車両をはじめとする溶接構造体に着目されて、現在別の面たとえば溶接性の細部にわたっての検討、それに伴う機械的性質、疲労強度の再検討が行なわれ、諸国でつぎつぎ新しい合金系が発表されるようになってきて

表4 JIS および A.A. に登録された代表的なアルミニウム合金の化学成分

J I S	A. A.	化 学 成 分 (wt%)							備 考
		Cu	Mn	Si	Mg	Zn	そ の 他	Al	
1080	1080	—	—	—	—	—	—	99.80以上	E C 導電材
1070	1070	—	—	—	—	—	—	99.70以上	
1060	1060	—	—	—	—	—	—	99.60以上	
1050	1050	—	—	—	—	—	—	99.50以上	
1100	1100	0.12	—	—	—	—	—	99.00以上	
1200	1200	—	—	—	—	—	—	99.00以上	
2011	2011	5.5	—	—	0.8	0.50	P.b 0.40 Bi 0.40	残 残 残 残 残 残 残 残	リベット材 鍛 造 材
2014	2014	4.4	0.8	—	—	0.50	—	—	
2017	2017	4.0	0.7	—	—	0.35	—	—	
2117	2117	2.6	—	—	—	—	Ni 2.0	—	
2018	2018	4.0	—	—	—	0.7	Ni 2.0	—	
2218	2218	4.0	—	—	—	1.5	Ti 0.06 V 0.10 Zr 0.17	—	
—	2219	6.3	0.30	—	—	—	Cd 0.22 Li 1.3	—	
—	2020	4.5	0.6	—	—	—	—	—	
2024	2024	4.4	0.6	—	—	1.5	—	—	
2025	2025	4.5	0.8	0.9	—	—	—	—	
2NO1	2618類似	2.0	—	0.9	1.5	—	Fe 1.0 Ni 1.0	—	鍛 造 材
—	3002	0.12	0.17	—	—	0.13	Fe 0.10以下 Si 0.08以下	残 残 残 残 残 残 残 残	光 輝 合 金
3003	—	—	1.2	—	—	—	—	—	—
3203	—	—	1.2	—	—	—	—	—	—
—	3004	—	1.2	—	—	1.0	—	—	—
—	3105	—	0.6	—	—	0.5	—	—	—
—	×4005	—	—	10.5	0.6	—	Ni 0.9	残 残 残 残 残 残 残 残	ブレーリング皮材
4082	4082	0.9	—	12.2	1.1	—	Be 0.0008以下	—	鍛 造 材
—	4043	—	—	5.3	—	—	Be 0.0008以下	—	溶接棒、発色合金
—	4145	4.0	—	10.0	—	—	—	—	溶接棒
5005	5005	—	—	—	—	0.8	—	Cr 0.15 Be 0.0008以下	溶接棒
—	5039	—	0.40	—	—	3.8	2.8	—	—
—	5050	—	—	—	—	1.4	—	Cr 0.25	光輝合金
5052	5052	—	—	—	—	2.5	—	Fe 0.10以下 Si 0.08以下	—
5154	5154	—	—	—	—	2.5	—	Cr 0.25	—
—	5454	—	0.75	—	—	3.5	—	Cr 0.13	—
5056	5056	—	0.13	—	—	5.1	—	Cr 0.13	溶接棒
—	5556	—	0.75	—	—	5.1	—	Cr 0.13 Ti 0.13 Be 0.0008以下	—
—	5082	—	—	—	—	4.5	—	—	—
—	5182	—	0.35	—	—	4.5	—	Cr 0.15	—
5083	5083	—	0.65	—	—	4.5	—	Cr 0.15	—
—	5086	—	0.45	—	—	4.0	—	Cr 0.15	—
—	×5090	—	—	—	—	7.0	—	Cr 0.17 Be 0.01 B 0.02	—
5NO1	5657類似	—	—	—	—	0.40	—	—	光輝合金
5NO2	—	—	0.65	—	—	3.5	—	—	リベット材
6101	6101	—	—	0.50	0.6	—	—	—	導電材
—	6205	—	0.10	0.75	0.50	—	Cr 0.10 Zr 0.10	—	—
6151	6151	—	—	0.9	0.6	—	Cr 0.25	—	—
—	6951	0.27	—	0.35	0.6	—	—	—	—
6061	6061	0.27	—	0.6	1.0	—	Cr 0.20	—	切削合金
—	6262	0.27	—	0.6	1.0	—	Cr 0.10 Pb 0.55 Bi 0.55	—	—
9063	6063	—	—	0.40	0.65	—	—	—	—
—	7001	2.1	—	—	—	3.0	7.4	Cr 0.30	—
—	7039	—	0.25	—	—	2.8	4.0	Cr 0.20	溶接構造用合金
—	7072	—	—	—	—	—	1.0	—	クラッド皮材
7075	7075	1.6	—	—	—	2.5	5.6	Cr 0.30	—
—	×7475	1.6	—	—	—	2.3	5.7	Cr 0.22 Fe 0.12以下 Si 0.10以下	—
—	7178	2.0	—	—	—	2.7	6.8	Cr 0.30	—
—	7079	0.6	0.20	—	—	3.3	4.3	Cr 0.20	—
7NO1	7004, 7005類似	—	0.55	—	—	1.6	4.4	—	鍛造材 溶接構造用合金
—	8001	—	—	—	—	—	Fe 0.6 Ni 1.1	—	高温水用合金
—	8280	1.0	—	1.5	—	—	Sn 6.3 Ni 0.45	—	ペアリング材
—	8081	1.0	—	—	—	—	Sn 20.0	—	ペアリング材

いる。

その他、この表からうかがうことができないが、アルミニウムと金属酸化物たとえば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のようなもの、さらには炭素繊維、硼素繊維などとの組合せにより、従来合金よりも、飛躍的にその性能向上をはかる試みが進められている。この種の材料は、まだ量産は困難かも知れないし、また接合などの問題でさらに検討すべき諸点が山積しているが、つぎの時代の新しい金属複合材料としてその積極的な開発が望まれている。

### 3.1 成形加工用合金

現在主として成形加工用合金として利用されているものについて、その調質と機械的性質を表5に示した。

1000番台のアルミニウムは一般家庭用器物、インパクト缶あるいはチューブ用として、または箔材あるいはキャップ材として使われている。新しいP.P.キャップ(Pilfer Proof Cap)には、従来よりも深絞り加工性と強度がすぐれているのみならず、ほとんど深絞り耳の発生しない板で、しかも開栓性(引き裂き性)にすぐれた板が必要とされるところから、1100合金よりもFe, Si含有量の多いAl-Fe-Si合金(住友軽金属特許申請中、FS08)が開発され市販されている。3000番台のアルミニウム合金は製缶用(浅絞り缶、深絞り缶、D.I.缶)、キャップ、クロージャー用あるいは一部箔容器用として使用される。3003および3004合金がその代表的なもので、その中間的なもの(住友軽金属特許、GF08)も開発されている<sup>33)</sup>。D.I.缶用に用いられる3004系合金はその製造法などで深絞りしごき加工性がかなり異なるので、十分注意して作らなければならない。鋳塊予備加熱により第2相を微細に分散させると、いわゆる加工軟化が起こりやすい現象<sup>34)</sup>、またFe含有量を0.75%以上に多くすることにより加工硬化が少なくなるといった現象<sup>35)</sup>などは、とくにD.I.缶製造工程上注目すべき点ではないかと考えられる。5000番台合金は台所流し台あるいは浅絞り缶のほかイーシーオープンの蓋材として最も一般的に使用されており、代表的なものは5052, 5082, 5182合金である。Al-Mg系合金軟質材の特徴であるStreacher-Strain Markingがまだときどき実用面で問題になることがある<sup>36)</sup>、この本質の解明とその工業的な防止対策が望まれるところである。さらに成形加工用合金の最近の話題としては、自動車の軽量化による運転経費やエネルギーの節約をめざして、自動車用ボデーシートにアルミニウム合金を使用するという動きがあり、冷延鋼板と同じ程度の強度と成形性を有する合金の開発をめざして種々の合金が試作検討されている。表6<sup>37)</sup>および表7<sup>37)</sup>には代表的な合金の成分、引張性能、成形性についての結果を示した。大別してMg含有量の高いAl-Mg合金とAl-Cu系などの時効性合金に分けられるが、いずれの合金もかなりすぐれた強度と成形性を有しており、これらの合金を中心に自動車部材へのアルミニウム合金の使用は着実に増加するものと思われ、今後の動向が注目される。

表5 成形加工用アルミニウム合金材の機械的性質代表値

合金名	調質	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1100	軟質	9	3	35
	半硬質	13	12	12
	硬質	17	15	5
Al-Fe-Si (Fe 0.9 Si 0.6)	軟質	10	4	32
	半硬質	14	13	11
	硬質	18	16	4
3003	軟質	11	4	30
	半硬質	16	15	10
	硬質	21	19	4
3004	軟質	18	7	25
	半硬質	26	21	10
	硬質	30	26	4
5050	軟質	15	6	25
	半硬質	20	17	10
	硬質*	23	20	7
5052	軟質	20	9	27
	半硬質	27	22	12
	硬質*	30	26	7
5082	軟質	27	12	24
	半硬質	33	28	11
	硬質*	37	33	7
5182	軟質	29	14	24
	半硬質	35	29	11
	硬質*	39	34	7

\* 安定化処理材

表6 自動車ボデーシート用アルミニウム合金の化学成分と引張性能

合金と調質	化学成分			引張性能		
	Cu (wt%)	Mg (wt%)	Mn (wt%)	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
非熱処理合金						
5182-O	4.5	0.35	0.35	14.1	28.8	27
5056-O	5.2	0.1	—	15.5	29.5	28
X5085-O	6.2	—	—	15.5	30.9	28
熱処理合金						
2036-T6	2.6	0.45	0.25	19.0	33.7	25
A-U2G-T6	2.4	0.45	—	18.3	28.1	27
X5020-T4	1.6	2.8	0.30	21.1	35.2	25
6151-T4	1.0Si	0.6	0.25Cr	16.9	28.1	23
冷延鋼板				15~20	28~32	40~48

表7 自動車ボデーシート用のアルミニウム合金板の成形性の比較

合金と調質	加工硬化指数 (n値)	塑性歪比 (r値)	エリクセン値 (mm)	水圧バルジ高さ(cm)
5182-O	0.29	0.68	9.55	6.73
5056-O	0.29	—	9.40	6.40
X5085-O	0.30	0.66	9.40	6.65
2036-T4	0.23	0.70	8.90	5.88
A-U2G-T4	0.25	0.71	9.15	6.27
X5020-T4	0.24	0.66	9.05	6.13
6151-T4	0.20	0.60	8.65	5.88
冷延鋼板	0.22~0.25	1.5~2.0	10.5~11.5	

また最近では超塑性現象を複雑な形状の製品の成形加工に利用しようとする動きがあり、Al-78%Zn合金以外にAl-Mg-Si系、Al-Cu系などの各種の超塑性合金が発表されているが、英國ではAl-6%Cu合金に純アルミニウムをクラッドしたSupral-150合金の実用化がかなり進んでいるようである。今後特殊な用途に対しては超塑性合金の実用化がかなり進むものと考えられる。

以上のように成形加工用合金の最近の傾向として、いずれの合金板も軟質材よりも半硬質あるいは硬質状態で、できる限り板厚を薄くして成形加工を受ける場合が多くなっている。また自動車ボデー・シート用アルミニウム合金板のように時効性合金を成形加工する例も多くなっている。

今後これらの傾向にますます拍車がかかるものと考えられる。

### 3.2 自然発色合金

自然発色皮膜は合金成分の発色効果を応用する方法と電解浴成分の発色効果をおもに利用する方法に大別される。前者を自然発色合金、後者を電解発色皮膜と呼んで区別することもある。電解発色皮膜については表面処理加工のところで触れたので、ここでは自然発色合金とその特徴について述べる。

自然発色合金が工業的規模で応用された例として最も古く知られているのは、1953年に建てられた米国アルコア社ビルのカーテンウォールで、Al-5%Si合金(4043)の硫酸皮膜による灰色の外観と新規な施工法が建築界の脚光を浴びた。Al-Si合金による灰色ないし黒灰色の自然発色皮膜は歴史も古く、わが国においてもビル建材に多くの使用例がみられる。このほかビル外装に応用された自然発色皮膜としてAl-Mn-Cr系合金のブロンズ色、Al-Mn-Cu系合金のベージュ色などがある<sup>38)39)</sup>。ブロンズ色、ベージュ色などは合金元素がマトリックスに固溶した状態で発色し、第2相として析出した状態ではAl-Si合金の場合と同様黒灰色になる。

広い意味では自然発色合金とも呼べるものにクロム発色合金（別名、光輝合金）がある。これは材料を電解研磨あるいは化学研磨した後、5~10μ厚程度の硫酸アルマイド皮膜処理を施すとクロムメッキのごとき色調を呈するもので、万年筆キャップ、化粧箱、フロントグリル、バンパーなど主として装飾的なものに利用されている。高純度のアルミニウムにマグネシウムを添加した合金で、微量の銅あるいはマンガンが添加される場合もある。3002、5252および5657系合金などがその代表的なものである。

### 3.3 耐食性合金

アルミニウム合金の腐食のうち、とくに孔食（Pitting Corrosion）と応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking）が問題となることが多く、アルミニウム合金の耐食性改良に関する研究の大半がこの両者に集中されているのが現状である。アルミニウム中に存在する鉄とケイ素の不純物が孔食発生の主因をなし、腐食媒である水の中に塩素

イオンとか炭酸ソーダなどが含まれると孔食が起こりやすいことが明らかにされている<sup>40)</sup>。この孔食を完全に防止する方法はまだみつかっていないが、工業的には從来から知られているものとしクラッド材、すなわち電位的に卑な7002合金を皮材として芯材に1100および3003合金などを用いた合せ材があり、最近では、複雑な形状の管、形材などの内外面にも上記の犠牲陽極皮膜をつけることのできる亜鉛拡散処理が検討されている<sup>41)~43)</sup>。

一方、各種構造材としてアルミニウム合金がますます多く使用されるようになってきた今日においては、応力腐食割れ問題はアルミ工業界にとって頭の痛いところである。7075系の高力アルミニウム合金ではその肉厚方向の耐応力腐食割れ性を改善するために、米国アルコア社の開発した高温過時効2段処理（T73処理）<sup>44)</sup>が常用されている。溶接構造用のAl-Zn-Mg系3元合金では、微量添加元素Cr、Mn、ZrあるいはCuによる改善効果のほか、焼入れ速度の調節と過時効処理を組合せた熱処理により耐応力腐食割れ性向上をはかっているが、いずれの場合も最高の時効硬化状態での使用が控えられているのが現状である<sup>45)</sup>。Al-Mg系合金でもMg量が5%以上では焼鈍材以外は応力腐食割れの危険があるとして、実際に構造材として使用されるのは5083、5154、5052合金などである。最近、微量のBi添加がAl-Mg系合金の耐応力腐食割れ性改良に効果があることが見出されて、5%以上のマグネシウムを含む耐食アルミニウム合金の工業化が検討されている<sup>46)</sup>。

### 3.4 鞣性合金

従来ともすれば強度と応力腐食割れに重点が置かれていた高力アルミニウム合金も、最近では疲労特性、破壊非性、低温脆性などの非性に関する研究がかなり見られるようになってきた。表8<sup>47)</sup>には各種のアルミニウム合金を主体とした材料の割れ伝播抵抗を示した。割れ伝播抵抗は材料の熱処理によりかなりの影響をうけるが、航空機材料に対して一般に受入られている  $K_{IC}$ （応力拡大係数）/ $R$ （破断応力） $>1.5$  という条件から判断すれば7075-T6材にはやや問題があるが、T73（過時効）処理を行なえばとくに問題はない。同じく図11<sup>47)</sup>は各種アルミニウム合金の疲労進行過程を割れ発生と伝播の2段階に分け、割れ伝播速度と各合金系および熱処理の関係を2mm厚さの試験片を用いて調べた結果である。疲労クラックの伝播速度は7075合金よ

表8 各種アルミニウム合金の割れ伝播抵抗

合金と調質	破断応力 $R$ (hbar)	応力拡大係数 $K_{IC}$ (hbar $\sqrt{\text{mm}}$ )	$K_{IC}/R$ ( $\sqrt{\text{mm}}$ )
2014-T6 (圧延材)	50	125	2.5
A-U2GN-T6(圧延材)	43	110	2.6
2024-T351 (圧延材)	45	140	3.1
2024-T651 (圧延材)	48	85	1.8
7075-T6 (圧延材)	60	86	1.4
7075-T73 (圧延材)	50	105	2.1
2014-T6 (押出材)	56	170	3.0
マルエージング鋼 (比較)	188	400	2.1

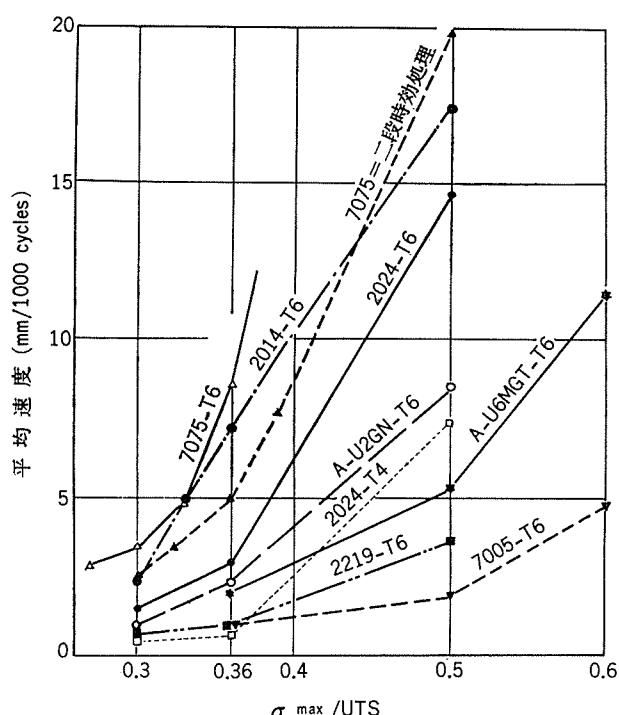


図11 各種アルミニウム合金の疲労破壊伝播速度  
(長さ5~20mm間の平均)

りも2024合金の方が小さく、後者においてはT6処理材よりもT4処理材の方が小さい。これらは通常熱処理のアルミニウム合金について得られた結果を示したものであるが、最近Rosenthalら<sup>48)</sup>によって7075, 7178, 7001などの7000系合金の延性が第2晶出物の消滅により著しく改良されることが明らかにされて以来、この第2晶出物の消滅をはかることにより靱性を改善する試みがいろいろなされている。この第2晶出物( $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$ )にはFeが含まれているので地金の高純化とか、加工と熱処理を組合わせることにより第2晶出物の溶体化をはかっているが、その程度はデンドライトアームスペーシングによる影響が非常に大きく、アームスペーシング $10\mu$ 以下の場合には $460^\circ\text{C}$ にて3時間程度保持にて完全に溶体化が行なわれるようである。図10にはこの第2晶出物の影響の一例として7075-T6材の破壊靱性値 $K_{IC}$ と第2晶出物量の関係を示した。第2晶出物量の増加にしたがって破壊靱性値 $K_{IC}$ が約半分にまで低下している。

これまで常温以下における高力アルミニウム合金の靱性について述べたが、近年LNGタンカー等の低温構造材にアルミニウム合金が使用されるようになり、アルミ合金の低温における靱性に関する研究も見られるようになった。従来低温構造用合金としてはAl-Mg合金O材が主として使用されているが、Al-Mg合金は溶接性および靱性にすぐれているが強度が低いという欠点があり一方、Al-Zn-Mg系合金は強度は高いが、とくに溶接部の低温における靱性の点で若干問題を残しているように思われる<sup>49)50)</sup>。

### 3.5 耐熱性合金

アルミニウム合金は軽くて強度が高いので各種の構造材料に使用されているが、最近ウラン遠心分離器用回転胴体などのようにあまり高くなない温度域における耐熱、耐クリープ性が問題となることが多い。耐熱アルミニウム合金における最近の話題としては、超音速機コンコルドへのA-U2GN合金(Cu2.4:Fe1.1:Ni1.2:Mg1.5:Si0.2%)の使用であろう<sup>51)52)</sup>。図12にはA-U2GN合金と他の合金の $130^\circ\text{C}$ および $150^\circ\text{C}$ で長時間加熱した後の耐力を示した。2024合金は常温での強度はA-U2GNより高いが、 $150^\circ\text{C}$ における1000時間の加熱後には軟化する。またA-U6MGT(Cu6:Mg0.3:Mn0.25:Si0.2:Ti0.12%)合金は溶体化処理温度を $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に制御する必要があるために、工業生産上の困難により対象から除かれ最終的にA-U2GN合金が選定された。このA-U2GN合金については、従来アルミニウム合金に対してほとんど考慮されなかった高温域における機械的性質、クリープ、疲労などの諸特性や熱処理法、材料加工法および顕微鏡組織などについて詳細に研究されており、ここで得られた成果は今後の耐熱アルミ合金の開発に対する貴重な指針となろう。また近年耐熱アルミニウム合金の製作にSplat Coolingの方法を応用した例も見られるようになった。例えばAl-8%Fe合金溶湯をSplat Cooling的な方法により急速凝固させることにより薄片試料を作成し、これを圧縮成形後に熱間で押

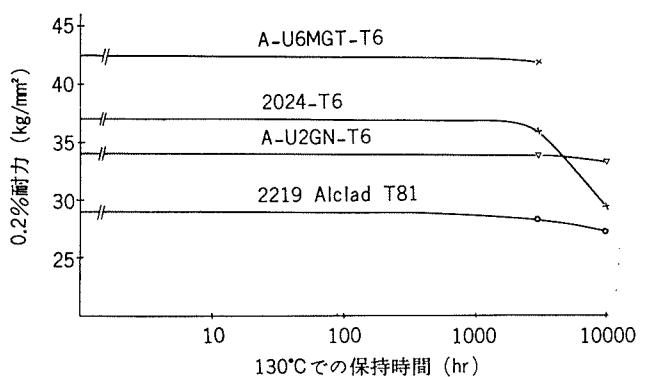
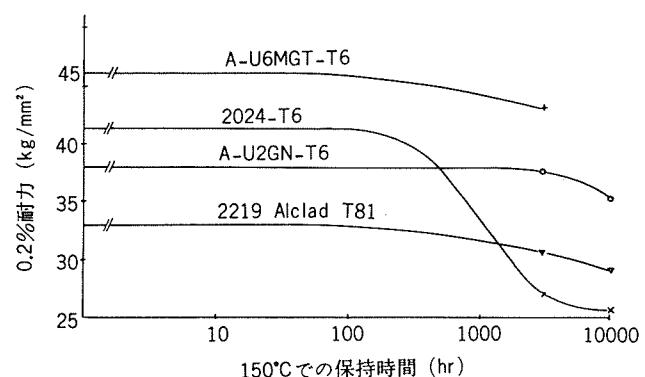


図12 耐熱性アルミニウム合金の高温強度

出すことにより Al-Fe 系耐熱合金を製作した例が報告されている<sup>53)54)</sup>。図13にはこの方法により製作した Al-Fe 系合金と SAP(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量 8%) および既存の鋳造法による 3 種のアルミニウム合金の引張強度の温度依存性を示した。急速凝固させた Al-8%Fe 系合金は SAP 以上の耐熱性を有しており、今後この方面への活発な研究が期待される。

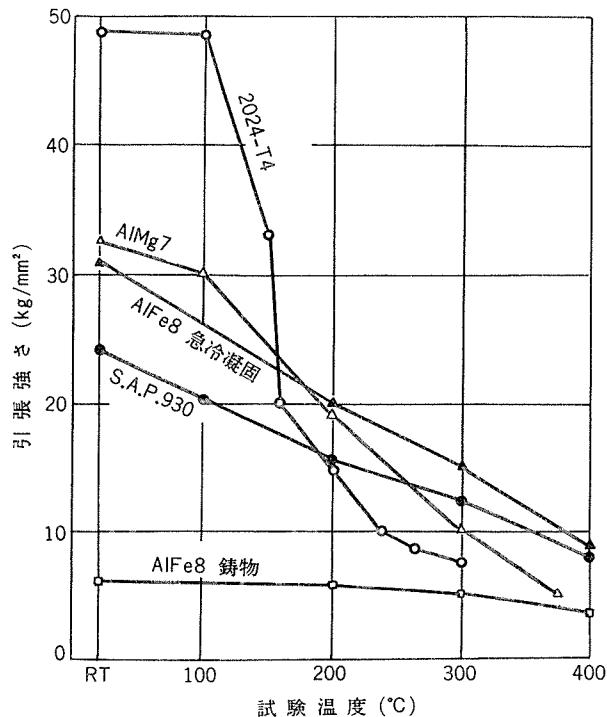


図13 Al-8%Fe 急冷凝固, SAP930 および通常合金の高温強度比較

### 3.6 切削性合金

切削性アルミニウム合金としては従来より 2011 合金が知られているが、近年カメラ用材料などを中心として 2011 合金以上の耐食性と切削性を有し自動旋盤に使用できる快削アルミニウム合金の需要が増加している。合金の切削性は

表9 切削合金に添加される諸元素の融点とその組合せ

	Bi	Cd	In	Pb	Sn
Bi	271.3°C 60%Bi 144°C		34%Bi 72°C	56.5%Bi 125°C	57%Bi 139°C
Cd		320.9°C 26%Cd 123°C		17.4%Cd 248°C	32%Cd 177°C
In			156.4°C In 155°C	327°C Pb	48%In 177°C
Pb				327.4°C 38.1%Pb 183°C	
Sn					231.9°C

三元系 Bi-Cd-Pb 52 : 8 : 40 91°C

バイトのすくい角、切削速度、切込み量などの切削条件にも多少影響をうけが<sup>55)</sup>、合金特性により影響される方が大きいようである<sup>56)</sup>。切屑が微細化されるのは添加元素がマトリックスに固溶せず低融点化合物の形でマトリックス中に細かく分散し、切削熱によりこの化合物が溶融し切欠き効果を与える、しかも溶融時に体積増加をするため切屑のアルミニウム相の内部応力が高まり破断に導びかれると考えられている。このような観点から切削性を高めるには Pb, Bi, In, Cd, Sn などの元素を巧みに組合せて低融点の化合物をマトリックス中に細かく分散させる必要がある。表 9<sup>56)</sup>には切削微細化元素の組合せ融点を示した。現行 2011 合金は Pb-Bi 系低融点化合物を利用したものであり、耐食性の向上といった観点から Al-Mg-Si 系に Pb と Bi を添加した合金、Al-2%Cu-0.8%Mg-0.5%Si 系に Pb と Cd 4 : 1 の割合で添加した合金、さらには Sn-Cd 系の低融点化合物を利用した合金などがみられるが、これらは全て表 9 に示した低融点化合物を利用したものである。なお最近の傾向として、公害規制の点からカドミウムのような有害元素を含まない快削合金の開発が要求されており、当社では Al-Mg-Si 系に Sn と Pb を添加した GTO9 合金<sup>57)</sup>が開発されている。

表10にはこの合金の諸性能を示したが、すぐれた切削性と耐食性を有している。

### 3.7 導電性合金<sup>58)59)</sup>

アルミニウムは実用金属のうち銅につき電気伝導性が良いため古くから電線材料として多く使用されているが、アルミニウムを電線材料として使用する場合には導電性が良いことのほかに機械的強度が大きいことおよび耐食性が良いことが要求される。電線材料として要求される諸性質のうちで近年注目を集めているのは架空送電線の大容量化に伴う耐熱性の問題である。EC アルミニウムには強度を向上させる目的で強度の冷間加工が施されるが、再結晶温度が低い欠点がある。EC アルミニウムの再結晶温度を高めるために各種の添加元素の影響についての研究がかなり行なわれているが、Zr の添加が最も効果的である。Al-Zr 合金の耐熱機構は過飽和固溶体(α)からの Al<sub>2</sub>Zr の微細析出と考えられており、Al-Zr 合金は EC アルミニウムより電気容量を 50%程度大きくとることができる。この Al-Zr 合金の耐クリープ性などをさらに改善するには Y の添加が効果的である。図14<sup>58)</sup>に示したように 0.01%までの Y の添加は導電率をほとんど損なわずに再結晶温度を高める効果があるが、その機構については不明な点が多い。このように導電率を 60%程度でほぼ一定に保ったままで耐熱性を向上させたり、逆に導電率を少し犠牲にすることにより耐熱性の向上を狙った合金が実用化されている。熱的安定性の点から注目される合金として Al-Fe 合金があげられる。Fe は平衡状態では Al にほとんど固溶しないが、冷却速度の速い連続鋳造圧延方式によれば Al 中に Fe を過飽和に固溶させることができるので、鉄系化合物 Al<sub>2</sub>Fe

表10 GT09合金と他合金の諸性能の比較

諸性能 シリーズ	合金	2011-T3	5056-H38	6062-T9	GT09-T6
		Al-Cu-Pb-Bi	Al-Mg-Cr-Mn	Al-Mg <sub>2</sub> Si-Cu-Pb-Bi-Cr	Al-Mg <sub>2</sub> Si-Cu-Sn-Pb
耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )		29	35	36	26
引張強さ (N)		34	42	39	30
伸び (%)		16	15	8	18
硬さ (Hv)		105	112	130	105
* 切削加工性					
** 耐食性					

\* バイト: 炭素鋼, すくい角5°, 旋削条件: 周速100m/min、

切込量1mm., 送り0.07mm/rev

\*\* 旋削のままの状態で3.5%NaCl+0.3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液中で16時間

腐食試験後断面顕微鏡観察

をマトリックス中に微細に分散させることにより耐熱性を高めようとするものである。この種の合金として Al-0.65%Fe の Triple-E, およびその改良合金の Super-T などがあげられるが, 通常の EC アルミニウムのセルサイズ 2~3 μm に対して, それぞれ 1 μm および 0.5 μm のセルサイズ組織を有している。これらの合金はあまり強度を必要とせず, しかも伸びや使用時の熱的安定性が要求されるような用途に適している。

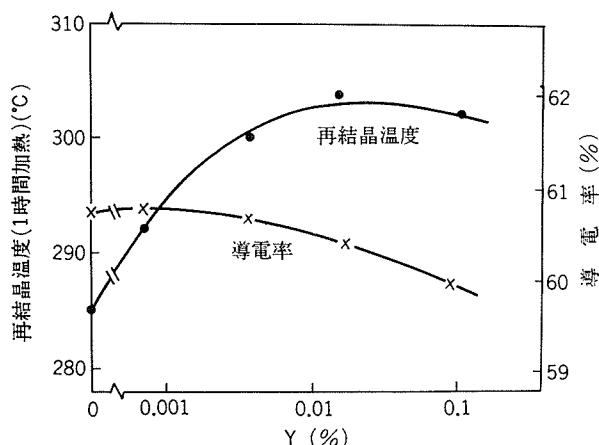


図14 Al-Zr 合金に対する Y 添加の影響

### 3.8 Al-Zn-Mg 合金

Al-Zn-Mg 3 元合金が溶接構造材として使われだしてからもうかれこれ10年以上になる。その間, わが国でも A7NO1 合金として JIS 化され, 鉄道車両をはじめ, バン, トレーラなどの陸上輸送車体に多く使用されるようになってきた。そして, この系合金に関する解説も金属学会会報で二度取上げられ<sup>60)61)</sup>, かなりくわしく報じられているので, ここではその後の進歩ということで最近の新しい3元合金にまとをしほって述べる。もともとこの3元合金は押出加工性がすぐれていることが特徴の一つであったが, その溶接構造材への開発途上では溶接割れ性と溶接後の強度面が重視され, 米国カイザー社の7039合金のごとく, 従来の5083合金とあまり加工性の変わらない合金も出現するようになってきた。しかしながら, 最近では少しぐらい強さを犠牲にしても生産性のすぐれた合金が好ましいということで, わが国においては当社で開発された ZK60 および ZK61 合金などが注目を浴びている<sup>62)</sup>。これらの合金は図15に示したごとく, 通常の7NO1 およびその類似合金にくらべて亜鉛が多いかわりにマグネシウムを少なくして押出加工性を改善したものである。図16からも明らかなく, 強度的には5083合金と同等またはそれ以上で, しかも

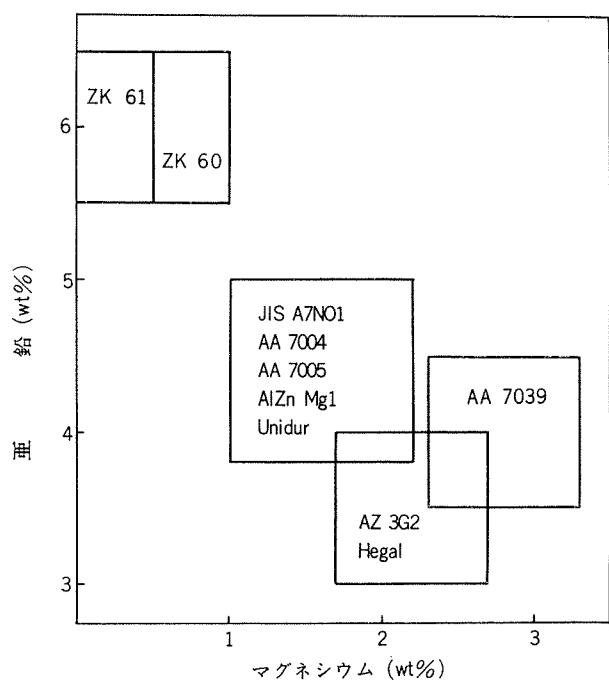


図15 代表的 Al-Zn-Mg 系3元合金の組成範囲

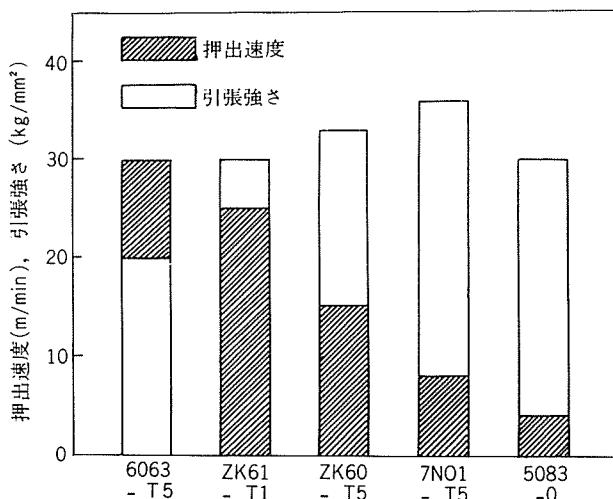


図16 ZK61 合金と他の合金の押出速度および引張強さの比較

押出速度は 7N01 合金の約 2 倍が ZK60 合金で、ZK61 合金にいたっては約 3 倍の押出速度でサッシ合金 6063 に近い押出性を有している。いずれの合金も微量のジルコニア、マンガン、チタンなどを含んでおり、溶接性、耐応力腐食割れ性などもすぐれている。一般的に溶接構造材に要求される性能を具备している。これらの合金以外にも研究段階では、亜鉛を 6 % よりもさらに多くした強力押出用 3 元合金とか、逆にマグネシウムの多い LNG 用溶接構造材の開発が行なわれつつあるが、この実用化においては結晶粒界割れとか低温脆化の点で多くの問題をかかえている。

### 3.9 複合材料<sup>63)64)</sup>

近年工業技術の著しい進歩にともない材料の使用環境が

ますます厳しくなり、これに対処できるようないくつかの性質を兼ねそなえた材料、すなわち複合材料の開発が要求されている。アルミニウム系の複合材料として繊維強化アルミニウム合金についての研究開発には目覚しいものがあり、B, Be, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, ガラスおよびカーボン繊維などによる強化材が発表されている。図17<sup>65)</sup>は各種の繊維で強化したアルミニウムの常温から高温までの引張強さの変化を、7075-T6 材や SAP と比較して示したものである。このように繊維強化材は高温度まで強度を保持することができる。Borsic 繊維強化材は B の表面に SiC をコーティングすることにより、B 繊維の欠点とされている耐酸化性や高温でのマトリックスとの安定性を改良したものであり、繊維強化アルミニウムのうちでその実用化が期待されている材料である。

繊維強化材とならんで Al-Al 合金、Al-Cu, Al-Stainless などのクラッド材が注目を集めている。航空機材料としてのジュラルミン系合金の耐食性の改良対象として、耐食性良好なアルミニウム板で被覆したクラッド板が使用されているように、すでにかなりのクラッド材が実用化の段階にきている。さらに最近では前述のごとく、Splat Cooling によりアルミニウム中に鉄を多量に強制固溶させることにより耐熱アルミ合金を製作した例なども見られるが、まだ研究室段階にとどまっているようである。複合材料に

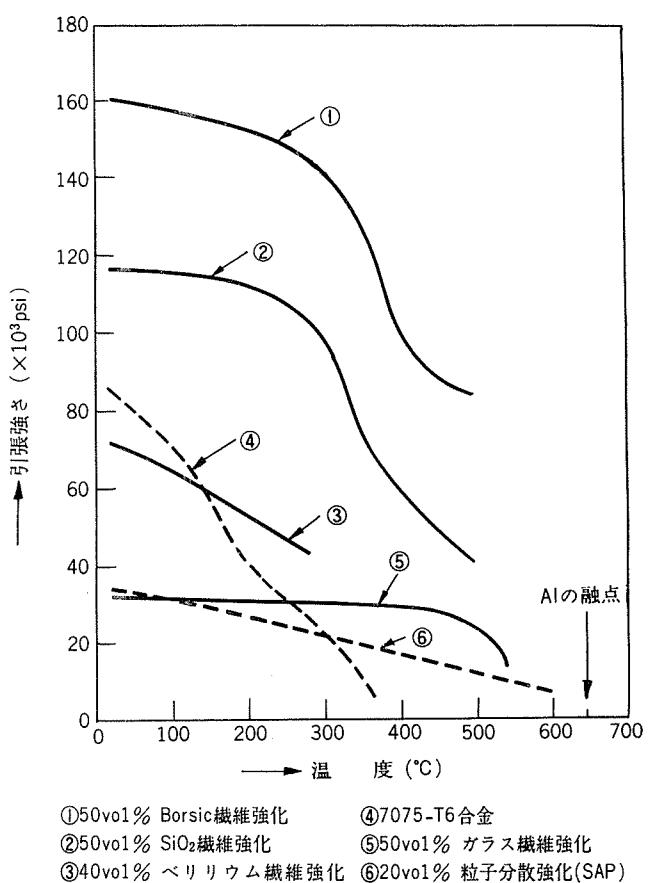


図17 各種の繊維強化アルミニウムの高温引張強さ

については品質の優秀性はすでに実証すみであり、量産方法の確立によるコストの低減が最大の研究課題であろう。

#### 4. 應用開発の進歩

アルミニウム合金そのものはかなり古くからあったものであるが、それぞれの特性をうまく利用して用途開発が行なわれ、成功した例あるいは現在開発中のもの非常に多い。表11にはその代表的なものを一括して示したが、以下各項目別に述べる。

##### 4.1 陸上運輸関係

この分野へのアルミニウム合金の進出には目ざましいものがあり、鉄道車両、バン、トレーラなどの陸上輸送車体の軽量化に溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金を中心にならうのアルミニウム合金が使用されるようになつたが、アルミニウムの持つ利点を最大に生かすためには、大型押出形材ができる限り多く使用すべきであり、これによって溶接工数の低減、製作日数の短縮、溶接によるひずみや強度低下の防止、精度の向上などが期待できる。また使用法によってはさらに軽量化に役立つと考えられる。最近マグネシウム含有量が低く押出加工性の良好な Al-Zn-Mg 合金が開発され、この合金では肉厚の薄い大型押出形材の製作が可能であり、車両構造などへの使用が期待される。自転車、自動二輪車などの部品には軽量化をはかるためかなりのアルミニウム合金が使用されており、一部にはオールアルミ製

表11 アルミニウム合金の代表的用途

用途分類	用途例と合金
陸上運輸関係	車両上部構造(5083, 6063, AlZnMg系) コンテナー(5052, 6061, AlZnMg系) 自動車部品(2017, 5056, AlZnMg系) バンパー(5252, 6063, AlZnMg系) 二輪車部品(2014, 5056, AlZnMg系)
建築・構造物関係	サッセル(4043, 6063) パネル(1100, 4043, 5052) サイジング(1050, 3003, 3105) ガードレール(6061, AlZnMg系) 極低温容器(5083)
包装・家庭用品関係	缶(3004, 5052, 5082) キャップ(AlFeSi系, 3003, 3105) 箔容器(1100, 3003, 5052) 器物(1100, 3003, 5N01) ブラインド(5052, 5082)
電気・熱交換器関係	電線(1060, AlFe系, AlZr系) ブスバー(1070, 6101) ラジエータ(3003, 3004, 7072) クーラ(1050, 3003, 7072)
スポーツ・ジャー関係	メタルスキー(7075, 7178) スキーポール(7075, AlMgSi系, AlZnMg系) 洋弓の矢(2024, 7075) レーシングカー(2011) 野球バット(6061, 7075, AlZnMg系)
精密工業・情報関係	カメラ部品(5052, 5056, AlMgSi系) 磁気ディスク(5086, 7075) 文字盤(1050, 1200, 5056) 印刷板(1100, 3003)
航空・宇宙・原子力・海洋関係	航空機(2024, 7075, 7178) 超音速機・ロケット(AU2GN, 複合材) ウラン遠心分離体(7075, 複合材) 造水装置(3003, 5052, 6061, クラッド材)

の自転車もみられる。この分野における最近の話題としては、溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金によるオートバイリムのアルミ化に成功した例があげられる。自動車部品のアルミ化については、公害対策上の理由から自動車の軽量化をはかる必要があることおよび自動車の安全基準上の理由などから最近注目を集めており、ボデーシート、バンパー、その他の部品のアルミ化が検討されているが、アルミニウム製バンパーについては実用化に成功した例もある。自動車関係にはかなりの需要が予想されるので今後に期待の持たれる分野である。

##### 4.2 建築・構造物関係

この分野においてはアルミニウムサッシの占める割合が非常に大きく、建築部門におけるサッシ以外の用途として住宅ドア、雨戸、網戸、屋根板などを中心にかなりのアルミニウムが使用されているが、サッシに比べて量は少なく、この分野においては脱サッシをめざして用途開発を進める必要がある。構造物部門における最近の話題としては極低温容器へのアルミニウム合金の使用があげられる。1958年に初めて LNG の海上輸送が行なわれ以来、LNG タンカや陸上施設の貯蔵タンクにアルミニウム合金の使用が検討され、極低温における強度や韌性を考慮して、主として 5083 合金がかなり使用されている。

##### 4.3 包装・家庭用品関係

従来から 1000 番台、3000 番台などの合金を中心に家庭用品関係にはかなりのアルミニウム合金が使用されてきたが、最近ではこれに代って缶、キャップ、箔などの包装関係の需要が急激に増加している。例えばイージーオープンの蓋材としては 5052, 5082, 5182 合金などが最も一般的に使用されている。キャップ用材料としては強度、深絞り加工性、開栓性などのすぐれていることが要求されるが、これに適する材料として 1100 合金よりも Fe, Si 含有量の多い Al-Fe-Si 合金が開発され、かなりの量が使用されている。

また最近では 3004-H19 のような硬質のアルミニウム合金板を使用して、深絞りしごき加工 (D.I.Process) によりオールアルミニウム缶が製造されており、わが国でもビールあるいは炭酸飲料缶に大量に使われつつある。この包装分野における需要は最近急速に増加する傾向にあるが、わが国ではこの分野の占める割合は諸外国にくらべて低く、今後大幅な需要の伸びが期待できる。

##### 4.4 電気・熱交換器関係

アルミニウムは実用金属中では銅について導電率が大きいことや熱伝導性の良いことから、高価な銅に代って古くから導電材料や熱交換器への使用が検討してきた。

導電材料としては導電率の大きいこと、強度が高いこと、再結晶温度が高いことなどが要求されるが、用途、使用条件に応じて各種のアルミニウム導電材料が開発されている。アルミニウム導電材料として最も多く使用されているのは EC アルミニウムであるが、この合金は再結晶温度が低い欠点があり、Zr や Y を添加した合金などが開発され、大

容量の架空送電線に使用されている。電線のアルミニ化率\*はわが国でも20%を越え、しだいにアルミニウム合金の使用比率が増加すると考えられる。熱交換器部品のアルミニ化の傾向はいちじるしく、冷凍関係、自動車用、家庭用などの各分野にかなりのアルミニウムが使用されており、ルームクーラーやカーキーラーはその代表的なものであり、最近ではラジエータのアルミニ化の実用化が検討されている。熱交換器部門におけるアルミニウムの潜在需要は大きく、今後に期待の持たれる分野である。

#### 4.5 スポーツ・レジャー関係

この分野におけるアルミニウムの需要は他の分野に比較してかなり小さいが、アルミニウムの軽くて強いという特性をうまく利用した例が多い。代表的なものとしてはメタルスキーパー、スキーストック、洋弓の矢、テニスラケット、登山用具などがあり、最近では野球バットのアルミニ化が実用化されつつある。

#### 4.6 精密工業・情報関係

この分野におけるアルミニウム合金の用途としてはカメラ部品、印刷板などが中心である。カメラ用部品などには切削性、耐食性、表面処理性などのすぐれた合金が要求され、各種の快削アルミニウム合金を中心にかなりのアルミニウムが使用されている。また最近印刷用版材として1100、3003などのアルミニウム合金板が従来の亜鉛合金に代って使用されるようになり、今後の需要の伸びが期待される。特殊な用途としては電算機磁気ディスクにアルミニウム合金の使用が検討されているが、その量は少ない。

#### 4.7 航空・宇宙・原子力・海洋関係

アルミニウム合金は比強度が大きいため、航空機やロケットの構造材や胴体外板としてかなり使用されているが、航空機の性能の進歩にはめざましいものがあり、それに伴なって航空機用材料への要求も厳しくなり、従来の航空機用アルミニウム合金では通用しない場合が多い。例えばマッハ2程度の超音速機においては機体温度がかなり高くなるため、従来の高力合金である2024合金や7075合金では耐熱性の点で不十分であり、耐熱性の良好な高力合金としてA-U2GN合金、2219合金、2020合金などが開発されている。A-U2GN合金は超音速機コンコルドに、2219合金および2020合金はサタン-5型ロケットに使用されたことで有名である。原子力関係ではウラン遠心分離用回転胴体へのアルミニウム合金の使用が検討されているが、7075合金では80~120°C程度の温度域における耐熱性に問題があり、強度と耐熱性のすぐれたアルミニウム合金の開発が期待される。海用開発関係では海水淡水化装置の伝熱管材料としてアルミニウム合金の使用が検討されているが、この分野

\*電気抵抗の等しい銅とアルミニウムの導体を比較すると、同一重量でアルミニウムは銅のほぼ2倍の効能を有するので

$$\frac{(\text{アルミニウムの使用量} \times 2)}{(\text{銅の使用量}) + (\text{アルミニウムの使用量} \times 2)} \times 100\%$$

を銅のアルミニ化率といふ。

ではかなりの需要が期待されるので今後の動向が注目される。

#### 5. おわりに

最近のアルミニウム合金、とくに展伸加工材に限ってその製造法、合金の種類と特徴ならびに応用開発などの進歩と現状について概説した。内容が広範多岐にわたるため今一歩深く立ち入った解説はできなかったが、アルミニウム合金の学術上、技術上の問題点がどこにあるかを提起したとすれば幸である。

#### 文 献

- 1) K.J. Brondyke and T.F. McCormick : *Aluminum*, Vol.111, Editor, Kent R. Van Horn, ASM, (1967), 1.
- 2) O.G. Gjosteen, A. Aarflot and T. Terum : AIME symposium, Paper No A71-39, (1971).
- 3) U. S. Patent, 3036864, (1958); U. S. Patent, 3524548, (1970).
- 4) Alcoa : 日本特許出願公告, 昭39-4707.
- 5) R.B. Micolt : U.S. Army Technical Report 67~1507, (1967).
- 6) U. S. Patent, 3467166, (1969); U. S. Patent, 3605865, (1971).
- 7) Z.N. Getselev : J. Metals, Oct., (1971), 38.
- 8) D. Altenpohl : アルミニウム金属加工学入門, 軽金属協会, (1971), 56.
- 9) G. Moritz : Z. Metallk., 60(1969), 694.
- 10) G. Moritz and F. Ostermann : J. Inst. Met., Vol. 100, (1972), 301.
- 11) 西原正夫 : 日本金属学会会報, 10(1971), 21.
- 12) C. J. Dangerfield and L. Gwyther : J. Inst. Metals, 100 (1972), 233.
- 13) U.S. Patent, 3353394, (1967); U. S. Patent, 3390565, (1968).
- 14) F.L. Church : Modern Metals, Jan., (1972), 64.
- 15) 宮坂寿雄 : 軽金属, 21(1971), 413.
- 16) M.A. Miller and A.S. Russell : *Aluminum*, Vol. 111, Editor, Kent R. Van Horn, ASM, (1967), 487.
- 17) 川勝一郎 : 軽金属, 22(1972), 151.
- 18) 日本特許, 昭36-22259; U. S. Patent, 276079, (1961).
- 19) 寺井士郎, 木全鎮郎, 松尾弘任 : 住友軽金属技報, 12(1971), 28.
- 20) 馬場義雄, 高島章 : 軽金属, 20(1970), 468.
- 21) B.W. Bischof and J.F. Whiting : Modern Metals, Nov., (1955), 34.
- 22) 堀内良, 金子純一 : 軽金属, 20(1970), 213.
- 23) R.H. Lauderdale : Metal Progress, Dec., (1967), 79.
- 24) O.R. Singleton : J. Metals, Nov., (1968), 60.
- 25) C.V. Lynch : Light Metal Age, Aug., (1969), 22.
- 26) W. Gruhl and G. Scharf : Z. Metallk., 57(1966), 597.
- 27) Editor : Light Metal Age, Dec., (1967), 7.
- 28) J. Walman, H. Sulinski and H. Markus : Met. Trans., 5

- (1974), 573.
- 29) F. Ostermann : Met. Trans., 2(1971), 2897.
- 30) E. DI Russo, M. Conserva, F. Gatto, and H. Markus : Met. Trans., 4(1973), 1133.
- 31) E. DI Russo, M. Conserva, M. Buratti and F. Gatto : Material Science and Eng., 14(1974), 23.
- 32) K. Welpmann, G. Lütjering und W. Bunk : Aluminium, 50(1974), 263.
- 33) 寺井士郎, 馬場義雄 : 日本特許, 561516, (1965).
- 34) S. Terai and Y. Baba : Trans JIM, 3(1962), 237.
- 35) U.S. Patent, 3397044(1968).
- 36) A.T. Thomas : Acta Met., 14(1966), 1363.
- 37) W.A. Anderson, R.D. Blackburn and B.S. Shabel : Automotive Engineering Congress Detroit, Mich. Feb. 25-March. 1, (1974).
- 38) 馬場義雄, 網谷俊男, 寺井士郎 : 日本金属学会誌, 28(1964), 768.
- 39) 中山孝廉 : 日本金属学会会報, 8(1969), 127.
- 40) S. Ishida : Proceedings of Third International Congress in Metallic Corrosion, Vol.1, (1966), 179.
- 41) M.R. Bothwell : Metal Progress, March, (1965), 81.
- 42) 馬場義雄, 直江正久 : 日本特許出願公告, 昭43-221666.
- 43) 萩原理樹, 馬場義雄, 直江正久 : 軽金属, 21(1971), 137.
- 44) Alcoa : 日本特許出願公告, 昭38-18205.
- 45) W.W. Binger, E. H. Hollingworth and D. O. Sprowls : Aluminum, Vol. 1, Editor, Kent R. Van Horn, ASM, (1967), 240.
- 46) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司 : 日本金属学会誌, 36(1972), 1075.
- 47) R. Develay : International Conference in Aluminum Alloys, Zurich, 25-28, Sept., (1972).
- 48) J.H. Mueller and H. Rosenthal : Met. Trans, 2(1971), 427.
- 49) P. Vachet : Rev. de L'Aluminium, 41(1964), 1283.
- 50) A.T. D'Annessa : Weld. J., Research Suppl., 47(1968), 462.
- 51) J. R. Tschudnowsky : Rev. de L'Aluminium, No.362, (1968), 297.
- 52) 川村宏次 : 軽金属, 19(1969), 415.
- 53) H. Ahlborn und D. Merz : Aluminium, 47 (1971), 671, 730.
- 54) P. Furrer und H. Warlimont : Z. Metallk., 62(1971), 12, 100.
- 55) 浅野和彦, 藤原明 : 日本金属学会誌, 36(1972), 642.
- 56) H. Zoller, G. Enzler und J. C. Fornerod : Aluminum, 45 (1965), 49.
- 57) 馬場義雄, 高島章 : 軽金属学会第46回春期大会講演概要, 49.
- 58) 松田好夫 : 軽金属, 7(1972), 476.
- 59) G.E. Lenaeus and H.R. Mcpheters : International Conference on Aluminum Alloys, Zurich, 25-28, Sept., (1972).
- 60) 小林藤次郎 : 日本金属学会会報, 3(1964), 540.
- 61) 馬場義雄 : 日本金属学会会報, 9(1970), 491.
- 62) 馬場義雄 : アルミニウム, No. 504(1972), 15.
- 63) 三浦雅四, 浜中沖士 : 軽金属, 18(1968), 544.
- 64) 大山致知 : 日本金属学会会報, 10(1971), 249.
- 65) 林毅編 : 複合材料工学, 日科技連, (1971), 411.

## チタン薄肉溶接管の国内復水器における 使用状況

鈴木脩二郎  
下野三樹雄

住友軽金属工業株式会社

# チタン薄肉溶接管の国内復水器における使用状況

鈴木脩二郎\* 下野三樹雄\*\*

## Application of the Thin Wall Welded Titanium Tube on the Condenser of Domestic Power Station

by Shujiro Suzuki and Mikio Shimono

### 1. 緒 言

わが国の火力発電所の復水器管は、古くからアルミ黄銅系銅合金が使用されてきたが、昭和30年代半ば頃、わが国の経済が急激に拡大するにつれ、大都市近海の海水が非常に汚染されたために、復水器管の漏洩事故が多発し、より耐食性の優れた、経済的な材料が求められるようになった。

そこで、筆者らはチタンがあらゆる海水に対して耐食性が優れていることに着目したが、チタンは、当時、他の金属材料に比べて、高価であり、また熱伝導率が銅合金に比較して低いという問題点があったので、これらの欠点を改善する方法として薄肉のチタン溶接管を製作し、これを火力発電所の復水管として利用することを考えた。

しかし、その当時は $0.3\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ のような極く薄いチタン板の溶接はほとんど実績がなく、難かしいといわれていた。我々は、チタン薄肉溶接管の製作についての技術的検討を行ない試作を繰返した結果、 $0.3\text{mm}$ および $0.5\text{mm}$ の長尺の薄肉溶接管を製作出来るようになった。その後さらにこれらの管の機械的性質並びに復水器管として具備すべき性能を実験調査し、実用上問題のないことを確認した<sup>1)</sup>。

このチタン薄肉溶接管（以下チタン管と称す）を、国内の各電力会社へ実地試験をしていただくようお願いした結果、関西電力㈱殿の御理解と御好意により、わが国において初めて大阪発電所において、昭和38年12月31日より実地試験が実施出来るようになった。その後更に、その他の電力会社殿においても実地試験が出来るようになり、多数の有益なデータが得られるようになった。

また、昭和44年には超臨界圧ボイラーを有する新鋭火力発電所の空気冷却部において、アンモニア分を含むドレンによる銅合金復水器管に激しい腐食が発生した。これはボイラの高圧化や鋼管製給水加熱管の採用により、その給水のpHが上った結果、復水器空気冷却部ドレンのアンモニア濃度が高くなり、それまで使用されてきた外面ニッケルアルミニウム黄銅管では、その耐食性がもたなくなつたからである。そこで、アンモニアに対する耐食性に優れ、し

かも、あらゆる海水に対して完璧な耐食性を有するチタン管が、その空気冷却部の復水器管として本格的に採用されるようになった。

筆者らは実地試験10年のテスト管の調査を完了した機会に、わが国の火力発電所における今までの試験結果並びに復水器ヘチタン管が使用されている状況をまとめた。

### 2. 実地試験

当社が火力発電所の復水器において実地試験を行った件数は、自家発電所を含め7社11火力発電所で、試験に用いたチタン管は、自家発電所1ヶ所4本のみ $0.3\text{mm} \times 22\text{mm}^{\phi}$ であるが、その他の所は外径 $25.4\text{mm}^{\phi}$ で厚さ $0.3\text{mm}$ の管47本、および、厚さ $0.5\text{mm}$ の管35本であって、復水器の空気冷却部ばかりでなく、蒸気の流れが強く、管の振動の激しい最上段部や、その他の所へもアルミニウム黄銅管と同じエキスパンダーにより装着して実地試験を実施した。

表1に実地試験を実施した発電所並びにその抜管調査結果を示す。当初はチタンの経済性並びに熱伝導率の低いことより、厚さ $0.3\text{mm}$ の薄肉溶接管を試験に用いたので、3ヶ月、6ヶ月、1年と短期間に抜管調査したが、試験の結果、実用上問題のないことが判り、その試験期間を延長し、今日では既に10年を経過したものもあるが、全然異状が認められないので、未抜管のものの中には試験期間を更に延長し、装着後15年経過してから抜管する予定のものもある。

抜管調査した結果は表1に示すごとく、調査管すべて完璧な耐食性を示し、管の内外面とも何ら腐食の痕跡さえ見い出せなかった。

図1に10年間の実地試験を終えた厚さ $0.3\text{mm}$ の管の内外面の状況を示す。これらの管を脱スケール後、十分その内外面を観察したが、潰食など一般にアルミニウム黄銅管に見られるような腐食の形跡は全く見出だすことが出来なかった。このことはチタンが復水器管として、その耐食性の点では完璧な材料であることを実証しているものと考えられる。

表2に○火力発電所1号機に使用したチタン管の機械的性質の経年変化を示した。これより、10年後のチタン管の機械的性質はほとんど装入時と変らず、劣化はまったく認められなかった。特に、押し抜け、偏平、展開の各試験結

\*伸銅製造部兼研究部

\*\*研究部

表1 火力発電所におけるチタン薄肉溶接管の実機試験結果

発電所	試験期間			取付位置	管寸法 (mm)	調査本数	腐食状況		機械的性質	熱貫流率の新管 に対する低下率 (%)	管内面スケール 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )	管端における 水素吸収量 (ppm)	
	取付け年・月	抜取り年・月	間隔年・ヶ月				外面	内面					
T社	S火力3U	40.5	42.5	2.0	下段	25.4φ×0.3t×9,144L	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	6	0.2	—
		47.5	7.0	下段	同上		4	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.2~3.5	2.6~3.5	14~22
	Y火力6U	44.11	45.5	0.6	A.C.Z.	25.4×0.5×18,288	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	2.5	0.17	—
		46.6	1.6	A.C.Z.	同上		1	ナシ	ナシ	変化ナシ	7.6	5.1	—
		47.8	2.8	A.C.Z.	同上			ナシ	ナシ	変化ナシ			—
O社	O火力1U	38.12	39.4	0.3	A.C.Z.	24.4×0.3×9,144	2	ナシ	ナシ	変化ナシ	—	—	—
		40.4	40.4	1.3	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	6.0	1.0	—
		41.4	2.3	A.C.Z.	同上		1	ナシ	ナシ	変化ナシ	3.3	0.4	—
		39.4	43.4	4.0	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	—	2.5	—
		45.6	45.6	6.1	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.2	2.3	0
		47.4	47.4	8.0	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	—	0.3	0
		49.4	49.4	10.0	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.3	0.8	20
	O火力3U	40.1	41.7	1.6	最上段	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	6.8	0.24	—
		42.4	42.4	2.3	最上段	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	8.0	0.9	—
		45.6	45.6	5.5	最上段	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	20.7	6.5	0
		47.4	47.4	7.3	最上段	25.4×0.5×9,144	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	13.9	3.6	0
		48.11	48.11	8.10	最上段	25.4×0.5×9,144	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	23.0	6.5	0
K社	K火力1U	44.9	46.2	1.6	A.C.Z.	25.4×0.5×15,330	10	ナシ	ナシ	変化ナシ	0.8~4.6	2.2~2.6	100前後
	SN火力1U	39.9	41.9	2.0	下段	25.4×0.3×9,144	2	ナシ	ナシ	変化ナシ	8.9~10.4	0.4~0.5	—
C社	M火力4U	40.3	45.7	5.5	最上段	25.4×0.3×6,465	5	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.6~1.7	1.0~1.3	—
	SM火力1U	40.10	42.9	2.0	A.C.Z.	25.4×0.3×8,642	2	ナシ	ナシ	変化ナシ	6.6~11.4	1.0~1.4	—
TH社	H火力3U	44.10	45.10	1.0	A.C.Z.	25.4×0.5×16,320	4	ナシ	ナシ	変化ナシ	2.0~6.7	1.1~1.9	—
		46.11	2.0	A.C.Z.	同上		3	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.0~3.8	2.9~7.2	15
		47.11	3.0	A.C.Z.	同上		3	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.4~13.6	9.2~22.7	23~42
S社	I火力1U	40.10	43.4	2.4	上段	25.4×0.3×7,500	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	—	0.3	—
SN社	S自家発	40.4	—	—	不明	22×0.3×5,000	—	—	—	—	—	—	—

表2 チタン薄肉溶接管の機械的性質の経年変化

試験期間				調査本数	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	ピッカース硬さ (1 kg load)		押し抜け 1.14D	偏平 H=4mm	展開 平板まで	
取付け年・月	抜取り年・月	期間年・ヶ月	母材					母材	溶接部				
38.12	39.4	0.3	2		—	—	—	—	—	—	—	—	
					48.7	—	34	162	203	良	良	—	
38.12	40.4	1.3	1		48.7	—	36	159	204	良	良	—	
					48.4	—	36	163	180	良	良	—	
39.4	43.4	4.0	1		48.0	—	37	157	180	良	良	—	
					33.5	34	158	179	—	—	—	—	
39.4	45.6	6.1	1		47.2	—	35	147	174	—	—	—	
					43.4	31.7	33	152	174	良	良	良	
39.4	49.4	10.0	1	—	47.6	32.8	—	—	—	—	—	—	

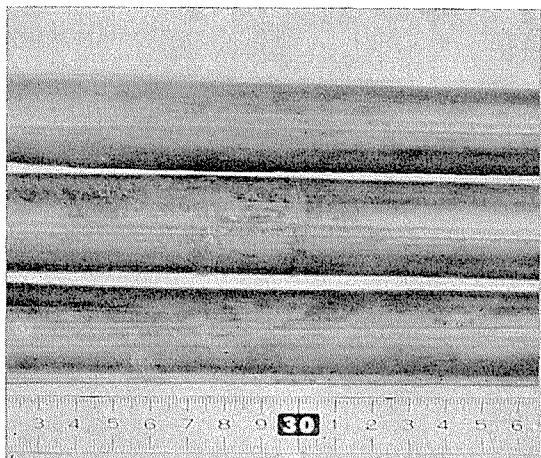
果は十分 JIS 規格を満足し韌性の低下が生じていないことを示した。

上記のごとく、耐食性および機械的性質から、チタン管は復水器管として優れた性質を有し、また蒸気衝撃の激しい所でも十分使用に耐えることが判った。

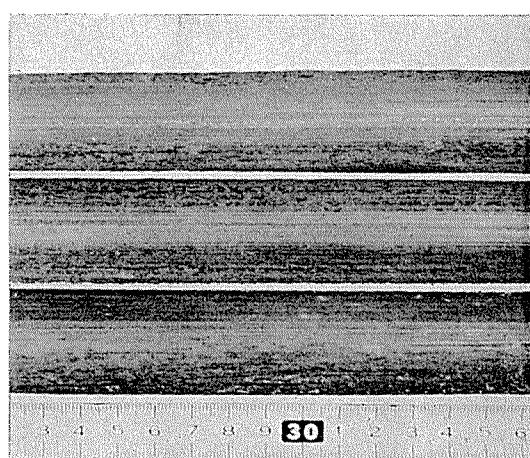
### 3. 国内の使用状況

チタン薄肉溶接管が本格的に復水器管として使用されたようになったのは、昭和44年10月からである。これは先に述べたごとく、主に超臨界圧ボイラを有するG型復水器空気冷却部のアンモニア・アタック対策としてである。す

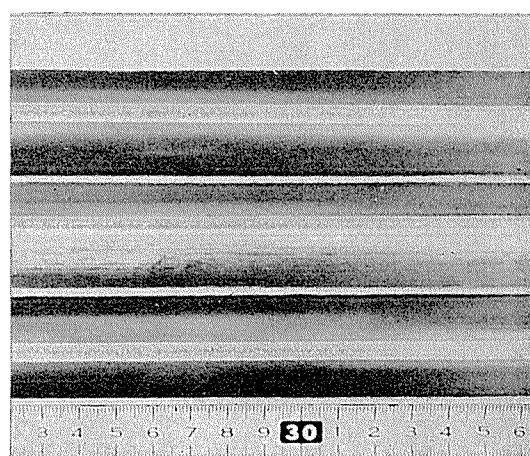
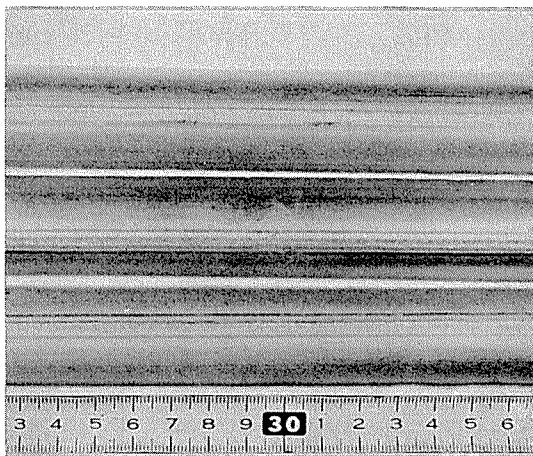
管 外 面



管 内 面



a. 受領のまま



b. 脱スケール後

図 1 10か年実地試験後の内外面状況

でこの時には、実地試験も数年経過しており、チタン管が実用に耐えることが実証されていたことにより、容易に採用されたのである。なお、一部の火力発電所では汚染海水用としてもチタン管が採用されている。

表3に、国内の火力発電所における使用状況を、火力原子力発電誌<sup>2)3)4)5)</sup>並びに筆者らの調査に基づいてまとめたものを示す。現在までに9電力会社、7共同電力会社はじめ自家発電所を含めると79ユニットに採用されており、その使用は約85,000本にも達している。その寸法は、主に外径25.4mm<sup>Φ</sup>であるが、その他22mm<sup>Φ</sup>のもの、あるいは31.75mm<sup>Φ</sup>のものもある。管の厚さは当初は0.7mmのものが採用されたユニットもあるが、その後はすべて厚さ0.5mmのものが主流になっている。また、長さは最大19,300mmのものまで使用されている。

これはいずれもアルミニウム黄銅管と同様に、エキスピダーロールによって、ネーバル黄銅管板に装着されているが、スローリークを生ずることなく使用されている。

表4に実機使用管の最近までの抜管調査結果を示す。こ

の調査結果においても、前述した実地試験結果と同様、耐食性並びに機械的性質の劣化は認められなかった。また管内面のスケールの付着量は実地試験管と併せてみると、0.2mg/cm<sup>2</sup>から最大22.7mg/cm<sup>2</sup>で、アルミニウム黄銅管の場合と大差ないように考えられる。図2に管のスケール付着量と熱貫流率の新管に対する低下率の関係を示す。これより、この関係もアルミニウム黄銅管の場合<sup>6)</sup>と殆んど同じであることが判る。

実機に多量にチタン管が使用されることにより、この数年間に生じた問題点は、ネーバル黄銅管板にガルバニックアタックが生じたものがあったことと、また表4に示すようにチタン管の管端部に水素が吸収されているものがあったことである。この現象についての詳細は、火力原子力発電誌<sup>7)</sup>に詳しく記されているので、ここでは省略するが、これらを防止する対策として

(1) 鉄イオンを注入していないユニットにおいては、現行の電気防食電流密度(150~300mA/cm<sup>2</sup>)では、チタン管密集部のネーバル管板面が防食電位域まで分極されない

表3 チタン薄肉溶接管の国内における使用状況

電力会社	発電所	出力 (MW)	タービン メーカー	タービン型式	チタン管使用本数 (本)	電力会社	発電所	出力 (MW)	タービン メーカー	タービン型式	チタン管使用本数 (本)
東北電力	新潟3 U	250	日立	—	560	関西電力	海南1 U	450	東芝	TC4F 4cy	1,458
	新潟4 U	250	東芝	—	713		海南2 U	450	東芝	TC4 F4cy	1,458
	秋田1 U	350	日立	TC4 F3cy	772		海南4 U	600	東芝	TC6 F5cy	3,432
	秋田2 U	350	東芝	TC4 F3cy	828		姫路第2-6 U	600	日立	TC4 F4cy	1,668
	秋田3 U	350	日立	TC4F 3cy	772	四国電力	坂出3 U	450	日立	TC4 F3cy	1,196
	八戸3 U	250	東芝	TC4F 3cy	690		坂出4 U	350	東芝	—	996
	八戸4 U	250	富士	TC3F 3½cy	1,848		新德島3 U	450	東芝	—	1,204
	新仙台2 U	600	東芝	CC4F 4cy	1,398	中国電力	水島3 U	350	日立	TC4 F3cy	1,006
東京電力	横須賀3 U	350	G E	—	700		玉島3 U	500	日立	TC4 F3cy	1,380
	横須賀4 U	350	G E	—	610		下松2 U	375	東芝	TC4 F3cy	1,140
	横須賀5 U	350	東芝	—	不明	九州電力	唐津2 U	375	東芝	TC4F 3cy	1,248
	横須賀6 U	350	東芝	—	1,160		唐津3 U	500	東芝	TC4F 3cy	1,634
	横須賀7 U	350	東芝	4気筒クロスコンバウンド式 4流排気再燃形	不明		川内1 U	600	三菱	—	796
	横須賀8 U	350	東芝	同上	不明		新相浦1 U	375	東芝	TC4 F3cy	1,248
	五井4 U	176	日立	—	1,000		新相浦2 U	500	東芝	—	1,634
	姉崎1 U	600	G E	—	1,556		姫田新2 U	375	東芝	TC4 F3cy	1,248
	姉崎2 U	600	東芝	クロスコンバウンド 4流排気式再燃形	1,556		新港1 U	156	三菱	—	200
	姉崎3 U	600	東芝	CC4F 4cy	1,556	電源開発	磁子1 U	265	東芝	—	488
	姉崎4 U	600	日立	CC4F 4cy	1,556		磁子2 U	265	東芝	CC4 F4cy	424
	横浜2 U	175	三菱	—	40		竹原2 U	350	日立	—	1,011
	大井1 U	350	東芝	CC4F 4cy	1,170	共同火力	君津2 U	125	日立	TCDF-23	100
	大井2 U	350	日立	CC4F 4cy	1,010		君津3 U	350	日立	CC4F	1,003
	大井3 U	350	KWU	TC4F 4cy	2,500		君津4 U	350	日立	CC4F 4cy	1,003
	鹿島3 U	600	東芝	CC4F 4cy	1,556		常盤勿来7 U	250	日立	TC4 F3cy	762
	袖ヶ浦1 U	600	東芝	—	1,128		苦小牧1 U	250	日立	TC4 F3cy	767
	袖ヶ浦2 U	1,000	東芝	—	1,880		苦小牧2 U	250	東芝	TC4 F3cy	758
	中部電力	知多1 U	375	東芝	—		苦小牧3 U	250	日立	TC4 F3cy	767
	知多2 U	375	東芝	—	1,676		新潟1 U	350	東芝	TC4 F3cy	888
	知多3 U	500	東芝	—	1,828		新潟2 U	350	日立	—	不明
	知多4 U	700	東芝	TC4F 4cy	2,400		鹿島2 U	350	日立	CC4F 4cy	1,006
	武豊2 U	375	東芝	TC4F 3cy	1,520		水島5 U	156	東芝	—	1,020
	武豊3 U	375	東芝	TC4F 3cy	1,520		大分1 U	250	東芝	TC4 F3cy	820
	西名古屋5 U	500	日立	—	1,724		大分2 U	250	日立	TC4 F-26	820
	西名古屋6 U	500	東芝	—	1,724	自家発	川鉄千葉4 U	20	TALL	—	300
	渥美1 U	500	東芝	TC4F 4cy	1,796		川鉄千葉5 U	20	スター	—	300
	渥美2 U	500	東芝	TC4F 4cy	1,796		神鋼加古川	50	東芝	—	463
	名港4 U	50	石芝	—	1,501		神鋼尼崎	5	三菱	—	2,713
	新清水1 U	156	富士	TC2F 3cy	1,210		東洋ソーダ 東曹第2-1U	84	東芝	—	372
	北陸電力	富山新港1 U	500	東芝	—		東洋ソーダ 第2-2 U	116	東芝	—	550
							旭化成 富士2 U	6	—	—	400

ので、ガルバニック・アタックを防ぐことが出来ない。それ故エポキシ樹脂塗装によるコーティングをする必要がある。

(2) チタン管の水素吸収に関しては、海水中におけるチタンの水素吸収に関する臨界電位は約-0.7V(vs.SCE)であることが実験的に明らかになっている<sup>7)</sup>ので防食電位を-0.7V (vs. SCE) より、貴に保つよう電気防食装置を定電位設定とする必要がある。しかし、これらの問題点は、

チタン管板を使用することによって解決されるものと考えられる。

その他、復水器管が蒸気衝撃によって、激しく振動し過去にアルミニウム黄銅管の疲労破壊が多数生じたユニットにチタン管を使用した際、振動によって、管が隣接管と接触し摩耗を生じたものが1本あったが、その他には未だ問題を生じていない。これは、従来のアルミニウム黄銅管の

表4 火力発電所で使用されたチタン薄肉溶接管の調査結果

発電所	取付け年・月	抜取り年・月	通水期間年・ヶ月	取付け位置	管寸法(mm)	調査本数	腐食		機械的性質	熱貫流率の新管に対する低下率(%)	管内面スケール付着量(mg/cm²)	管端における水素吸収量(ppm)	
							外側	内面					
T社	AN火力1U	45.5	46.9	1.5	A.C.Z.	25.4φ×0.7t×18,288	3	ナシ	ナシ	変化ナシ	—	0.86	122
	AN火力2U	45.6	48.4	2.10	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	—	—	—	57
	AN火力4U	45.6	49.4	3.10	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	10.1	3.9	0
K社	K火力4U	46.11	49.4	1.7	A.C.Z.	25.4×0.5×15,330	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	19.0	5.2	2,450
C社	C火力3U	45.5	47.5	2.0	A.C.Z.	25.4×0.5×13,000	9	ナシ	ナシ	変化ナシ	7.5	3.6	0
		46.5	47.5	1.0	A.C.Z.	同上	9	ナシ	ナシ	変化ナシ	5.0	1.1	60
	A火力1U	45.8	49.1	2.6	A.C.Z.	同上	3	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.0	0.1	80
	T火力3U	46.10	49.4	2.2	A.C.Z.	25.4×0.5×12,198	4	ナシ	ナシ	変化ナシ	17.0	4.3	190
	M火力4U	46.6	47.3	0.9	中段	25.0×0.5×6,465	1	ナシ	ナシ	—	—	2.1	67
DK社	I火力1U	45.5	47.7	2.1	A.C.Z.	25.4×0.5×18,288	2	ナシ	ナシ	変化ナシ	3.9	1.9	75
		45.5	48.9	3.3	A.C.Z.	同上	2	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.5	1.2	118
	I火力2U	45.10	48.5	2.6	A.C.Z.	同上	1	ナシ	ナシ	変化ナシ	1.5	0.5	62
JK社	N火力7U	45.2	49.1	3.2	A.C.Z.	25.4×0.5×13,520	3	ナシ	ナシ	変化ナシ	8.8	3.1	113

注 2本以上の管を同時に調査した場合、管内スケール付着量および管端における水素吸収量は調査した管のうちの最大値を示した。熱貫流率の低下率は表に記された管内面スケール付着量の管と同一管の値を示した。

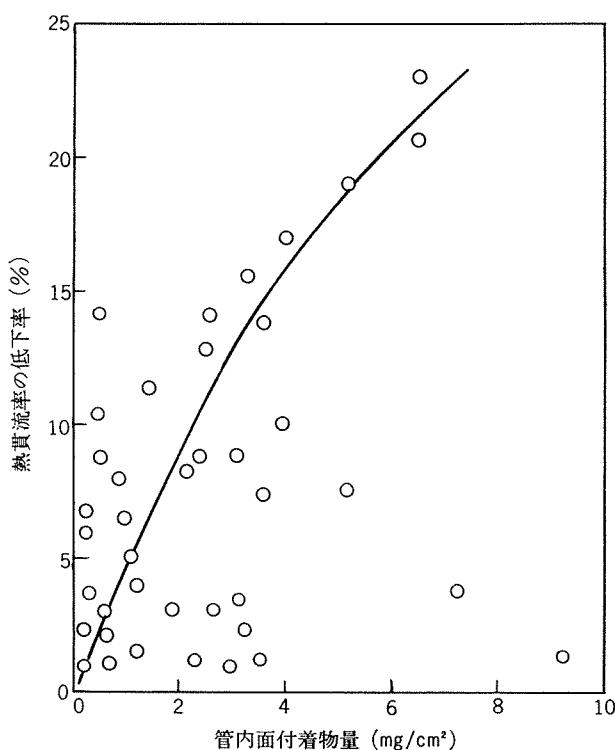


図2 管内面付着物量と熱貫流率の低下率との関係

厚さが1.24mmであるのに比べて、チタン管の厚さは0.5mmと薄いので、剛性が小さいことにより、振動し易いためと考えられる。それ故、管の振動が激しいと予想される場所に対しては、管の肉厚を厚くするか、あるいは支持板

間隔を従来のものより短縮した方が、このような問題を生じないと考えられる。

#### 4. 結 言

チタン薄肉溶接管は以上述べたごとく、復水器管としての優秀性が実証されつつあるので、最近では大型火力発電所に全チタン復水器としての採用、あるいは、原子力発電所の無漏洩復水器管として考えられる気運にある。

それ故、我々この生産にたずさわる者としては、ますますその生産技術の改善、品質の向上を図り、さらに現在以上の非破壊検査技術を確立し、また、復水器管として必要な技術資料の集積に努力して、近い将来、大量に使用されることを期待するものである。

終りに、実地試験実施にあたり多大の御協力を賜わった各火力発電所の関係各位に感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) 深井誠吉、竹内勝治、鈴木脩二郎、中村授、下野三樹雄：住友軽金属技報5(1969), 324
- 2) 昭和45年度火力発電所設備表：火力発電22(1971), 1046, 1178.
- 3) 昭和46年度火力発電所設備表：火力発電23(1972), 878, 975.
- 4) 昭和47年度火力発電所設備表：火力原子力発電24(1973), 1032, 1168.
- 5) 火力発電技術協会 火力および原子力発電所の現状調査委員会 第19分科会：火力原子力発電25(1974), 457.
- 6) 佐藤史郎：火力発電21(1970), 295.
- 7) 山口誼、恩田勝弘、広瀬仁志、佐藤史郎、田部善一、下野三樹雄、野世溪精：火力原子力発電25(1974), 172.

R190

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 16 No. 1 No. 2 January 1975

---

## Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ

馬 場 義 雄  
高 島 章

住友軽金属工業株式会社

# Al-Zn-Mg系合金の応力腐食割れ\*

馬 場 義 雄\*\* 高 島 章\*\*\*

## Stress-Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg Alloys

by Yoshio Baba and Akira Takashima

### 1. 緒 言

Al-Zn-Mg系合金の実用化への試みは、すでに1940年代になされているが、実用上のいろいろな問題点を解決して工業的規模までに生産、需要が定着したのは1970年代に入ってからである。実用化を阻んでいた主要な原因は多々あるが、そのうちの大きな原因の一つは応力腐食割れであった。Al-Zn-Mg系合金が構造用合金としての用途開発に照準を合わせているため、応力腐食割れは実用上重要な問題であり、また学問上も興味深い問題を含んでいるだけに、従来数多くの研究が精力的になされ、最近では実用上なんら支障のないまでに改良されて、車輌、船舶、橋梁などに使用され始めている。このような背景から、種々の実験事実が明らかにされており、また応力腐食割れの機構について多くの説が学会などで提唱されてはいるものの、現在に至るまで、これらの現象を理論的に統一して明確な説明ができるまでには至っていない。

ここではAl-Zn-Mg系合金の応力腐食割れと合金材料、加工方法、熱処理などの関係と機構に関する最近の研究結果について概説することにしたい。

### 2. 応力腐食割れにおよぼす合金組成の影響

Al-Zn-Mg系合金開発の基礎である応力腐食割れにおよぼす合金組成の影響については、古くから数多くの研究者により繰返し実験がおこなわれて、かなりこまかい点まで明らかにされているが、Mondolfo<sup>1)</sup> のレビューにもみられるようにかならずしも結果の一貫しない点も見受けられる。そこで歴史的な資料と比較的最近の研究結果をまじえて、Zn : Mg量比ならびに各種の微量添加元素と応力腐食割れの関係について述べることにする。

#### 2.1 Zn : Mg量比の影響

表1は五十嵐ら<sup>2)</sup> がZn4~10%, Mg0.5~5%の範囲で三元合金の厚さ 0.5mm板-T6熱処理材について、成分と0.2%耐力、引張強さ、伸びならびに応力腐食割れの関係をしらべた結果である。応力腐食割れ試験は3%食塩水中

で4000時間浸漬の彎曲法により行なわれた。これによると三元合金の応力腐食割れ性はZnおよびMg量の増加とともに大きくなる。同一強度で比較するとZn : Mgの比の大きい方が応力腐食割れを起こしやすいようである。純三元合金で応力腐食割れを起こさない範囲としてはZn<4% : Mg<2%およびZn<6% : Mg<0.5%などで、工業的にもう少し強度のすぐれた合金を得るにはどうしてもZnとMg量を増す必要があり、このとき生ずる応力腐食割れを防止するためには、各種の微量元素を添加したり、特殊な熱処理法を採用するなどなんらかの対策が必要である。

#### 2.2 微量添加元素の影響

Al-Zn-Mg系合金の応力腐食割れを防止するために、MnをはじめCr, Mo, Tiなどの微量元素を添加すると良いことが古くからいわれており<sup>2), 3)</sup>、わが国の三元合金であるJIS7N01合金も0.2~0.9%Mnが必須成分となっている。このMnの効果についてWassermanの研究結果<sup>4)</sup>によると、表2のごとく、1.0% Mnの添加により三元合金の応力腐食割れ抵抗がかなり改良されている。すなわち、約40kg/mm<sup>2</sup>の強度を有する3種類のAl-Zn-Mg合金を500°Cで加熱して各温度から水焼入れ後室温時効した後、3%NaCl+0.1%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液で90日間の乾湿応力腐食試験を行なった結果、一部の試料を除きMnを添加することにより割れるまでの時間が大幅に増大した。

図1は著者の一人が高純度地金を使用してつくったAl-6%Zn-1.8%Mg合金の応力腐食割れにおよぼす各種微量元素の影響をしらべた結果<sup>5)</sup>である。厚さ1mmの板を465°Cから水焼入れ後120°Cで48hr時効し、0.2%耐力値の75%に相当する引張応力を負荷して3.5%食塩水中で500hrの試験を行なった。これによると、応力腐食割れで破壊するまでの時間は、Zr, Mo, Cr, V, Mn, Ag, Cuおよびその他の元素の添加により多少とも増加する。とくに、0.3~0.5%Zr, 0.4~0.6%Moおよび0.4%Cr添加材はこのテストでは応力腐食割れを起こさなかった。電子顕微鏡観察によると、Zr, Mo, CrおよびVを含む合金には、これら添加元素からなる粒径0.01~0.1μの不溶性化合物が多く存在している。またMnを含む合金にも粒径0.1~1μの不溶性化合物が多く存在することから、これら遷移金属元素の応力腐食割れ防止効果を増すには、400~500°Cで鉄塊の均質化処理あるいは熱間加工を行ない、できるだけ

\*軽金属 24 (1974), 227に一部発表

\*\*研究部 工学博士

\*\*\*研究部

表1 Al-Zn-Mg合金の引張性能と応力腐食割れ（五十嵐ら）<sup>2)</sup>

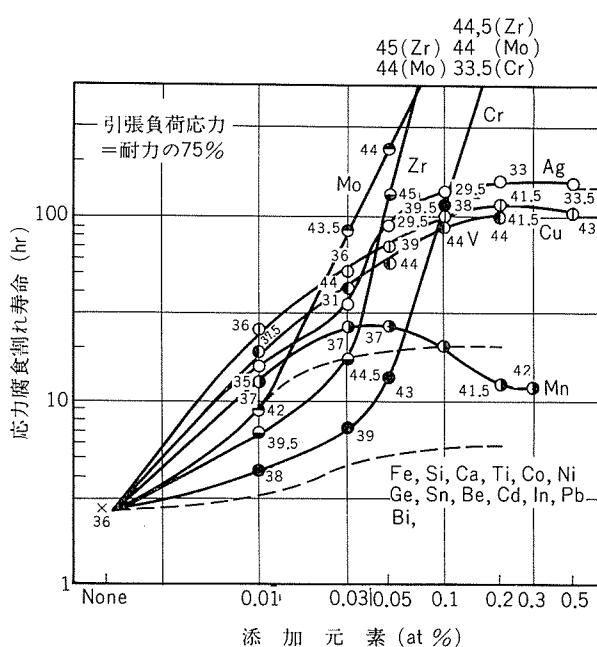
Zn (%)	Mg (%)	0.2%耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	応力腐食割れ 寿命(hr)
4.07	0.27	5.8	12.4	16	4000 割れず
4.12	0.52	8.6	16.3	15	"
4.27	0.79	14.2	22.8	11	"
4.09	0.99	18.5	27.0	12	"
4.11	1.53	22.5	31.9	11	"
4.04	1.53	23.8	33.0	11	"
3.97	1.80	26.5	36.9	13	"
4.07	2.02	28.8	39.3	11	624
3.98	3.12	36.2	43.5	13	246
4.20	4.06	39.3	47.5	15	281
3.92	5.12	38.8	48.8	15	291
6.17	0.33	12.6	20.7	13	4000 割れず
6.02	0.50	19.9	29.3	14	960
6.13	0.83	28.0	37.3	14	38
6.09	1.02	33.2	41.7	15	86
6.05	1.33	36.3	44.6	15	110
5.90	1.55	39.7	46.9	14	69
5.88	1.75	40.3	47.9	13	49
5.88	2.03	42.2	49.0	14	15
6.20	3.08	45.3	53.8	11	4
6.35	4.03	47.7	55.0	7	3
5.92	5.23	51.1	57.2	3	1
7.96	0.30	18.3	26.8	14	2400
8.00	0.51	26.9	35.5	16	16
8.05	0.83	33.1	42.7	15	1
8.05	1.02	37.4	43.9	16	1
8.20	1.36	43.1	49.0	15	2
8.28	1.59	43.5	49.6	11	3
8.30	1.89	46.3	52.9	8	5
8.04	2.06	49.2	54.9	3	4
8.40	3.07	54.5	58.2	4	—
8.50	4.18	55.3	59.4	4	2
8.05	5.38	54.0	58.7	5	2
10.14	0.30	20.0	29.3	16	1000
10.40	0.52	27.9	36.2	16	1
9.96	0.82	35.0	42.1	14	1
10.10	1.04	40.4	45.8	6	0.1
20.20	1.38	42.4	49.6	2	0.1
9.84	1.58	45.5	52.4	2	0.05
10.00	1.86	46.4	52.6	1	0.1
10.25	2.05	53.6	57.7	1	0.1
10.90	3.08	55.1	60.8	2	—
10.00	4.08	57.4	60.9	2	2
10.10	5.14	56.1	59.8	1	1

多くの微細な不溶性化合物を析出させることが必要である。

いっぽう、固溶元素として存在する Ag および Cu もほとんど同じ程度に応力腐食割れ抵抗を増大しているが図中の数字からも明らかなどとく、Ag添加材は0.2%耐力値がかなり低下しているのでこの点少し問題がある。確認のためにU字曲げによる定ひずみ応力腐食割れ試験を行なった結果を図2に示す。0.4%Ag の添加により405°Cの溶体化

表2 Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす Mn 添加の効果 (Wassermann)<sup>4)</sup>

合金組成(%)	応力腐食割れ寿命 (hr)						
	Zn	Mg	Mn	500°C W.Q.	400°C W.Q.	300°C W.Q.	200°C W.Q.
8	0.8	—	—	15	15	15	22
6	1.4	—	—	10	10	10	1200
4	3.0	—	—	210	1400	2200	2200
8	0.8	1.0	—	36	27	103	—
6	1.4	1.0	—	136	72	900	—
4	3.0	1.0	—	340	790	2200	—

図1 Al-6%Zn-1.8%Mg合金板の応力腐食割れにおよぼす微量元素(at%)の影響(馬場)<sup>5)</sup> 図中の数字は各合金の0.2%の耐力値を示す。

処理を除き、結晶粒の粗大化した状態では破壊が急激に進行するようである。Cu の添加は溶体化処理条件に関係なく、定荷重応力腐食割れ試験のときと同じ効果をもっている。Zr, Cr, Mnの効果は溶体化処理温度の上昇とともに、不溶性化合物の再固溶と結晶粒の粗大化などの組織変化を伴なって応力腐食割れを起こしやすい方へ移る。

なお著者の一人の実験結果では添加量が0.05%以下で少ないためか、その効果が顕著でなかった Li も、Engellら<sup>6)</sup>によると0.5%ぐらいを微量の Cr, Mn などと共に存して添加するとかなりの効果があることがあることが認められている。結果の一部を表3に示したが、Li 添加の効果は高 Mg 域の合金でとくに顕著である。他の微量元素、たとえば Ca, Ti, Co, Ni, Ge, Sn, Be, In, Pb, Bi などもこの系合金の耐応力腐食割れ性を低下させることはないが、一般的不純物である Fe あるいは Si の効果と大差がないことが知られている。

表3 LiとCr添加によるAl-Zn-Mg系合金板の引張性能と応力腐食割れ寿命の変化(3%NaCl+0.1%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 室温, 応力0.8σ<sub>B</sub>) (Engellら)<sup>6)</sup>

Zn	Mg	その他の	Cr	Li	$\sigma_B$ kg/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{0.2}$ kg/mm <sup>2</sup>	δ%	寿命
5	1.5	0.3Mn, 0.008Fe	0.15	—	37.4	22.7	28.2	23 25 25 26 min
			0.15	0.54	33.4	18.0	26.5	190 230 >162 hr
			0.44	—	36.6	21.7	19.6	>210>210>210 hr
5	1.2	0.25Mn, 0.26Fe, 0.06Cu, 0.17Si, 0.17Zr, 0.05Ti	0.13	—	39.0	23.5	25.2	52 65 75 min
			0.13	0.53	32.5	21.3	14	92 230 290 hr
4.5	2.9	0.38Mn, 0.23Fe, 0.09Cu, 0.14Si	0.15	—	44.8	28.9	27.4	13 24 min
			0.15	0.53	39.4	21.6	22.9	>220>220>220 hr
			0.44	—	41.3	25.6	16.7	7.6 56 118 hr

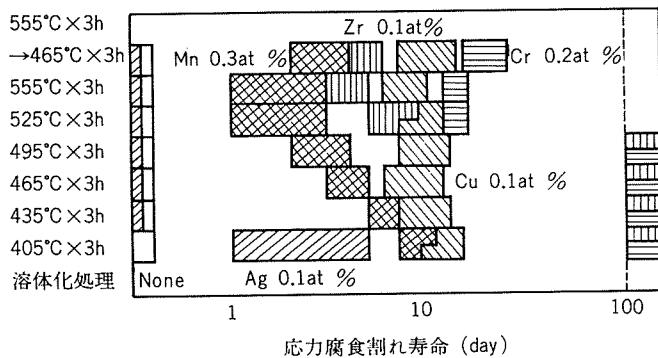


図2 Al-6%Zn-1.8%Mg合金板のU字曲げ応力腐食割れにおける微量元素添加元素(at%)の影響(馬場)溶体化処理後120°C×48hr内側曲げ半径12.5t

### 3. 応力腐食割れにおよぼす鍛錬加工条件の影響

鍛錬加工条件が三元合金の応力腐食割れにおよぼす影響も合金組成と同じ位に大きく無現できないものである。ここでは、3.5~6.5%Znと0.5~3.5%Mgを主要硬化元素として含み、さらに微量のMn, Cr, ZrあるいはTiなどが単独または同時添加された実用合金について、鋳塊の均質化熱処理から溶体化処理前までの鍛錬加工と応力腐食割れの関係について述べることにする。

#### 3.1 鋳塊の均質化熱処理および熱間加工の影響

鋳造したままの鋳塊では添加元素、不純物元素の粒界偏析、強制固溶などのため圧延、押出しなどの展伸加工工程において多くの困難を生じたり、最終製品の性能を低下させることがある。したがって、これらの不都合をさけるため、一般には熱間加工前に鋳塊を高温に加熱保持する。この均質化熱処理によって、粒界に偏析している元素のうちZn, Mgなどは容易に固溶均質化するが、比較的アルミニウム中の固溶限が小さいが強制固溶しやすいMn, Cr, Zrなどはむしろ析出してくる。それに応じて応力腐食割れ性も複雑な挙動を示す。

表4は、Bassiら<sup>7)</sup>がAl-4.3%Zn-1.2%Mg-0.1%Cr

表4 実用Al-4.3%Zn-1.2%Mg系合金板の応力腐食割れにおよぼす鋳塊均質化処理の影響(Bassiら)<sup>7)</sup>

鋳塊の均質化処理 (°C×24hr)	室温時材の応力腐食割れ 発生までの時間 day)
300	3
350	12
400	22
450	21
550	8
590	5

-0.17%Cr-0.40%Mn合金の厚さ1mmの板材について、その応力腐食割れ性におよぼす鋳塊均質化熱処理の影響をしだべた結果である。耐応力腐食割れ性は400~450°Cの均質化熱処理により著しく改善されるが、550°C以上とともに温度が高くなるとしだいに劣下する。

筑田ら<sup>8)</sup>もJIS7N01相当合金の25mm厚板について、その応力腐食割れ性と鋳塊の均質化熱処理の関係をしらべて図3のごとき結果を得ている。すなわち、肉厚(Short-transverse)方向の応力腐食割れ性は均質化熱処理によっては変化しないが、横(Long-transverse)方向のそれは560°C以下では差がなく、590°Cの高温均質化熱処理で劣下する。著者ら<sup>9)</sup>も、Al-6%Zn-1.8%Mg-0.1%Crならびに

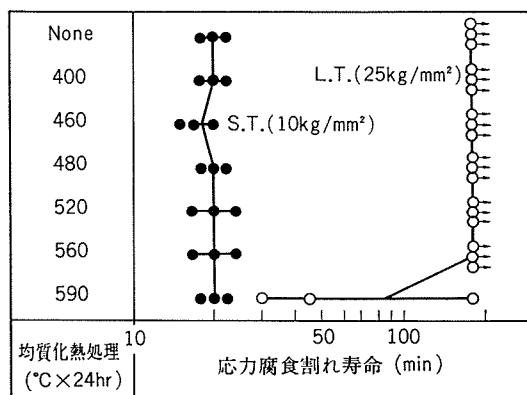


図3 7N01相当Al-Zn-Mg合金厚板(厚さ25mm)の横方向(L.T.)と肉厚方向(S.T.)の応力腐食割れにおよぼす鋳塊均質化熱処理の影響(筑田ら)<sup>8)</sup>

Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.1%Cr 合金について、鋳塊の均質化処理温度が耐応力腐食割れ性におよぼす影響を、1mm厚さの板で調べた結果、図4に示すように、均質化処理温度が400°C以上になると耐応力腐食割れ性に大きな影響をおよぼすことがわかった。すなわち、均質化処理を450°C前後でゆっくりと加熱して十分な時間おこなうことにより、クロム系不溶性化合物の全面均一析出が可能となりこの化合物の大きさが0.03~0.2μmになったときはじめて耐応力腐食割れ性を改善する結果となる。均質化処理をおこなわない場合にはこののような化合物の全面析出

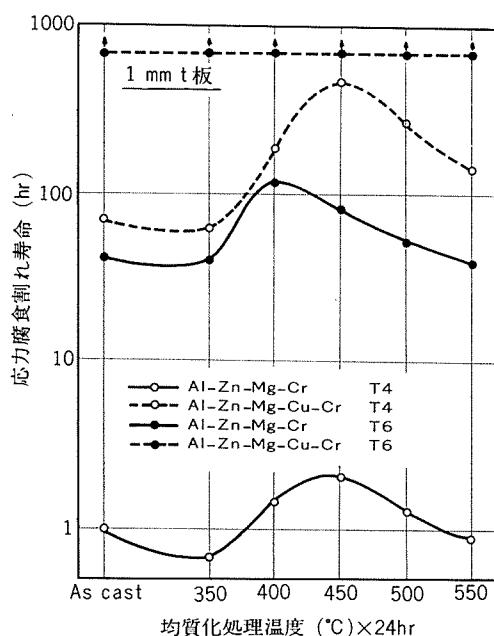


図4 Al-6%Zn-1.8%Mg-0.1%Cr および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.1%Cr合金の均質化処理温度が1mm板の耐応力腐食割れ性におよぼす影響(馬場ら)<sup>10</sup>  
T4 : 450°C×2hrW・Q→室温時効30日  
T6 : 450°C×2hrW・Q→室温時効30日→150°C×20hr.

が期待できず、また500°C以上の温度での均質化処理はこれら化合物の再固溶あるいは凝集粗大化により耐応力腐食割れ性の改善効果を期待できない。図5に示したのはAl-6%Zn-1.8%Mg ならびに Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金にクロム添加量を変えて鋳塊状態における耐応力腐食割れ性を調べた結果であるが、均質化処理をおこなわない鋳塊は、450°C×24hr 均質化処理をおこなった鋳塊にくらべて耐応力腐食割れ性は非常に低下していることがわ

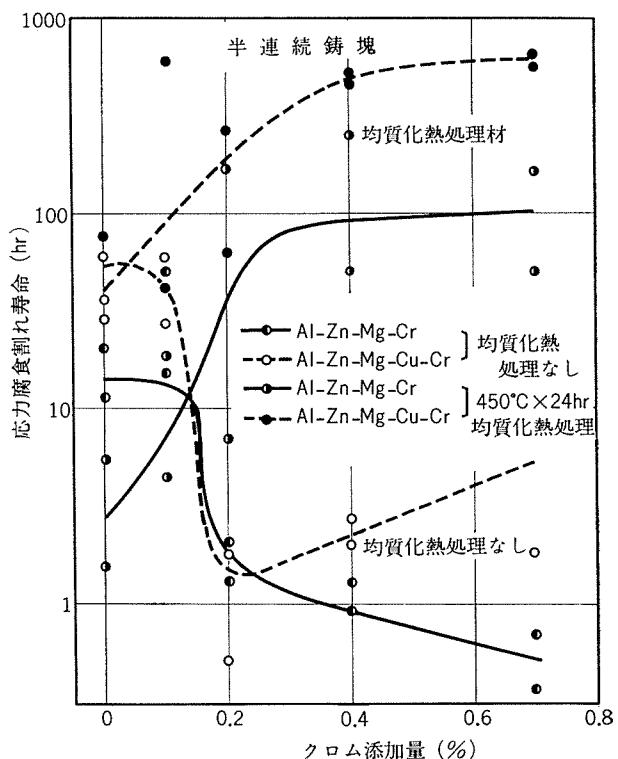


図5 Al-6%Zn-1.8%Mg および Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金のクロム添加量と均質化熱処理の有無が鋳塊の耐応力腐食割れ性におよぼす影響(馬場ら)<sup>10</sup>  
450°C×2hr 水冷後30日間室温時効せるT4材で試験

形 状	鋳 塊										厚 板									
	0	59		74		85		95		96.5		97.5		98		99				
加工度(%)	0																			
厚 さ	340																			
採取場所※	S	→	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	—	—	—	—	—	—	
方 向	—	S	→	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	—	—	—	—	—	
長 手	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
肉 厚	●	●	●	●	●	●	●	●	—	●	—	●	●	●	○	○	●	○	●	

\* S : 表面 C : 中心

図6 7N01 合金厚板の長手および肉厚方向の応力腐食割れにおよぼす鍛錬加工度の影響(馬場ら)<sup>10</sup>

かる。クロム添加量の効果は0.2%位で顕著にあらわれ、それ以上の添加はほとんど改善効果がない。これは工業的規模の大型鋳塊では凝固時にクロム系の巨大化合物ができやすく、かかる化合物は、その後の均質化処理でほとんど変化しないためであろう。

均質化熱処理後熱間圧延でいろいろな厚さの板がつくられるが、このときの圧減率もまた応力腐食割れの抵抗性に影響をおよぼすことが知られている。図6は著者ら<sup>10</sup>がAl-4%Zn-1.7%Mg-0.3%Mn-0.2%Zr合金の厚さ340mmの鋳塊を圧延して、その加工率と応力腐食割れの方向性との関係をしらべた結果である。長手(Longitudinal)方向では鋳塊からの加工率が74%以上になると応力腐食割れを起さなくなる、また厚板では表面層の方が中心部より耐応力腐食割れ性がすぐれている。いっぽう、シャー割れ試験によるS.T.方向の応力腐食割れ性も加工率の増加とともに改善される傾向があるが、それが顕著になるのはL.T.方向の場合よりかなり高い加工率になってからで、板厚8~6mmの場合にもっとも耐応力腐食割れ性がすぐれている。しかし板厚がそれよりさらに薄くなると溶体化処理時に再結晶しやすくなるためか、再び応力腐食割れを起こしやすくなる。これに対して、平松ら<sup>11</sup>は、厚さ310mmの7N01相当合金の鋳塊を165~100mm厚さの板に熱間圧延して、その加工率と応力腐食割れの関係をしらべ図7のような結果を得ている。これによると、L.T.方向の応力腐食割れ性と板厚方向の部位および加工率の関係は著者らの結果と同じ傾向を示しているが、S.T.方向のそれはシャー割れ試験による結果と異なり、加工率の増加とともに劣化しており、厚さ25mm位まではその傾向があることを別の実験で確かめている。そして、この相違する理由として、シャー割れはシャーチェンジによって生じたメタフローのため純然たるS.T.方向とはいえず、L.T.方向の要素が入った応力腐食割れと考えられるためであろうと述べている。

押出材については、Sendorekら<sup>12</sup>がAl-4%Zn-2%Mg-0.33%Mn-0.18%Cr-0.15%Zr合金について、その応

表5 実用Al-4%Zn-2%Mg系合金押出材の応力腐食割れにおよぼす鋳塊の均質化熱処理と押出し温度の影響  
(Sendorekら)<sup>12</sup>

No.	均熱処理 (°C×12hr)	押出温度 (°C)	組織	応力腐食割れ寿命 (day)
1	480	460	ほぼ完全な非再結晶組織	>200
2	550	~500	表皮部深さ1mmまで再結晶、中心もかなり再結晶	44
3	480	520	表皮部深さ0.5mmまで再結晶、中心部は纖維組織	121
4	550	~560	No.2とほぼ同じ組織だが中心部の再結晶はより進行	25

(1) 押出速度: 4.5~6m/min. (3) 負荷応力:  $\sigma_{0.1} \times 90\%$

(2) 調質: T6

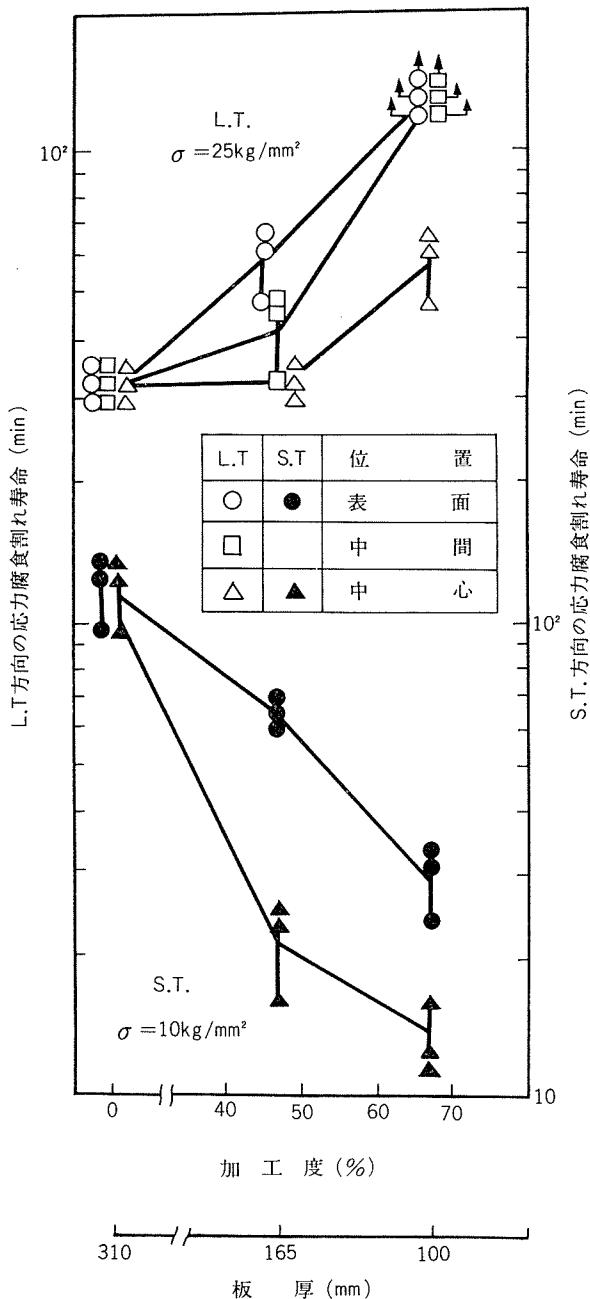


図7 7N01相当Al-Zn-Mg合金厚板の応力腐食割れの方向性と加工度の関係(平松ら)<sup>11</sup>

力腐食割れ性におよぼす鋳塊均質化熱処理の影響を押出条件と関連させて調査し、押出材の耐応力腐食割れ性は組織によってほぼ決まり、再結晶組織のものが最も劣り、非再結晶すなわち纖維組織が強くなるにつれて次第に向上すると述べている。結果の一部を表5に示すが、均質化熱処理もその温度があまり高すぎると押出材の中心部までほとんど再結晶組織となり、そのために耐応力腐食割れ性は劣化する。著者ら<sup>13</sup>も数種類の実用三元合金押出材について、その応力腐食割れ性と鋳塊均質化熱処理(460°C×8hr)の有無の関係をしらべ、鋳塊均質化は、鋳造時の偏析を少なくするとともに、Zrなどの遷移元素の微細析出により

押出材の再結晶（大傾角粒界の生成）を阻止することによって耐応力腐食割れ性を改良するのでどうしても必要であろうと考えられる。

### 3.2 中間焼鈍および冷間加工の影響

Al-Zn-Mg系合金は焼入感受性が鈍感なため熱間加工後の放冷で十分焼きが入り、その後の室温時効で時効硬化する。したがって熱間加工後さらに冷間加工を行なう場合、室温に長時間放置したものは一度中間焼鈍を施すことがある。平松ら<sup>14)</sup>は7N01相当合金の厚さ25mmの熱間圧延板をいろいろの温度で加熱して、その加熱条件と応力腐食割れの関係を調査した。その結果は図8に示すように、S.T方向の耐応力腐食割れ性は中間焼鈍により影響を受けないが、L.T方向のそれは520°C以上の中間焼鈍で劣化する。一般には中間焼鈍は400°C前後で行なわれるため、実用上は問題ないといえよう。

なお、溶体化処理前の冷間加工率と応力腐食割れ性の関係については従来あまり検討されておらずしたがって文献も殆どないが、これは三元合金が主として厚板あるいは押出材で使用されることが多く、その場合、冷間加工そのものに意味がないからであろう。筑田ら<sup>15)</sup>は7075合金(Al-Zn-Mg-Cu系合金)について、熱間加工後の冷間加工有無が応力腐食割れにおよぼす影響を、外径70mm、肉厚6mmの円筒管について、円周方向の応力腐食割れ試験をおこない、熱間加工後35%の冷間引抜きをおこなった材料は、このような冷間加工をおこなわない材料に較べて応力腐食割れを起こしやすいと報告しているが、Al-Zn-Mg三元合金においてもこの傾向はあるものと考えられる。

これに対し、溶体化処理後の冷間加工と応力腐食割れの関係の方が重要な問題ではないかと考えられる。管を溶体化処理後寸法矯正の目的で軽度の抽伸加工あるいはリーラ矯正はしばしば用いられる手段であるが、この加工を通じて発生する内応力は無視できない程大きい。表6に示したのはAl-4.3%Zn-1.5%Mg-0.35%Mn合金管(外径58mm、肉厚2.2mm)を450°Cから焼入したものとそれを約20%冷間抽伸して外径55mm、肉厚1.8mmにしたもの工業地帶の大気中に100日間曝露したときの応力腐食割れ試験結果<sup>16)</sup>であるが冷間抽伸したものは約30日間で割れが生じている。約20%程度の断面減少では、結晶組織そのも

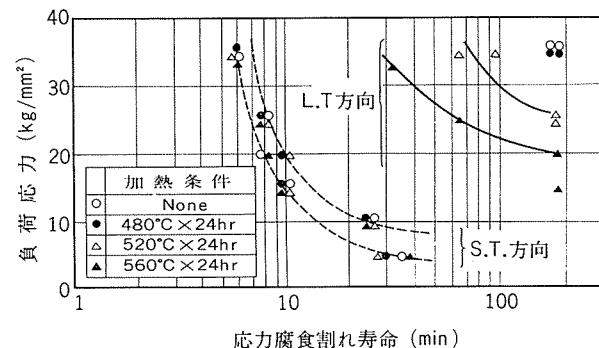


図8 7N01相当 Al-Zn-Mg 合金厚板の応力腐食割れの方向と熱間加工後の加熱との関係(平松ら)<sup>14)</sup>

の変化は殆んどないので、筑田らが指摘する結晶粒形状の偏平度が原因することにより生じた応力腐食割れではなく、むしろこの場合は、冷間抽伸加工によって生じた残留応力が管表面に引張応力として作用し、円周方向の応力腐食割れに至ったものと考えられる。

### 4. 応力割れにおよぼす熱処理の影響

Al-Zn-Mg系合金の応力腐食割れにおよぼす影響は、添加元素のおよぼす影響と同列に論じてもよい位に大きく、多くの研究も必ずしも云ってよい程熱処理との関係が多少なりともとりあげられている。

#### 4.1 溶体化処理の影響

Al-Zn-Mg合金の応力腐食割れ感受性は、溶体化処理条件によって大きく影響を受ける。図9および図10は、田中ら<sup>17)</sup>がAl-4.5%Zn-3%Mg合金の応力腐食割れ性におよぼす溶体化処理温度と焼入速度の影響をしらべた結果である。これによると、溶体化処理温度が高くなるほど割れやすく、また、溶体化処理温度からの焼入速度が速いほど割れやすい。焼入速度の影響については、とくに粒界近傍での析出状態と関連させてKent<sup>18)</sup>が述べた結果を表7に示す。この結果から、焼入速度が遅くなると無析出帯(Precipitate Free Zone)の幅が広くなり、耐応力腐食割れ性が改善されると考えられたが、最近では、この無析出帯の幅の大小がAl-Zn-Mg系合金の応力腐食割れ性を支配する主因子ではないとする考え方がしだいに強くなっている。

表6 Al-4.3%Zn-1.5%Mg-0.35%Mn 合金管(58mmΦ×2:2t)の抽伸加工が応力腐食割れにおよぼす影響(高島)<sup>16)</sup>

状態	質別	機械的性質			円周方向の残留応力(kg/mm <sup>2</sup> )	腐食割れ寿命(日)
		0.2%耐力(kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ(kg/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)		
水焼入直後	W	7.3	30.6	28	1.2	>100
水焼入後室温時効80日	T 4 (W <sup>80</sup> )	20.5	37.6	20	2.1	>100
T 4 を20%冷間抽伸加工	T 3	39	45	10	14.1	30
T 3 を170°C × 3hr過時効処理	T 7	32	35	11	6.2	>100

(1) 残留応力：切開法による。

(2) 腐食環境：工業地帯大気。

(3) 負荷応力：残留応力

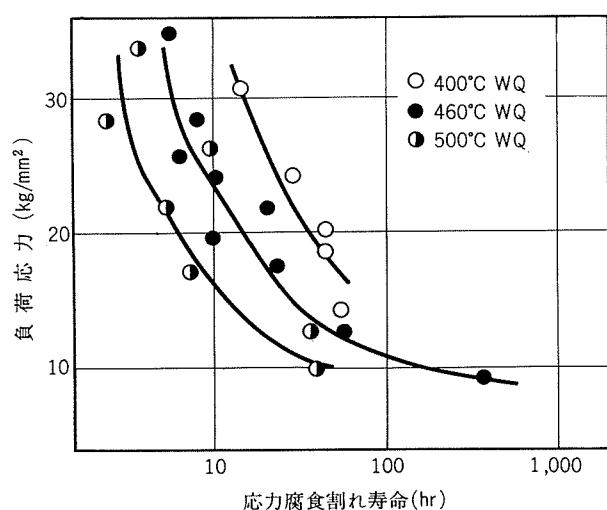


図9 種々の温度で溶体化後水冷120°Cで100時間時効したAl-4.5%Zn-3%Mg合金の応力腐食割れ寿命(田中ら)<sup>17)</sup>

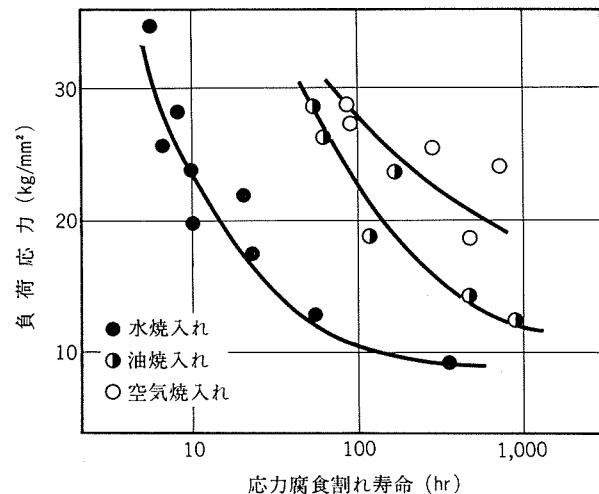


図10 溶体化温度から種々の焼入れ速度で冷却し120°Cで100時間時効したAl-4.5%Zn-3%Mg合金の応力腐食割れ寿命(田中ら)<sup>17)</sup>

#### 4.2 時効の影響

Al-Zn-Mg系合金の応力腐食割れ性は、一般に高温時効したもののが低温時効したものより割れまでの寿命が長く、とくにやや過時効状態にしたとき耐応力腐食割れ性は著しく改善される。図11に、2, 3の微量元素を含むAl-5%

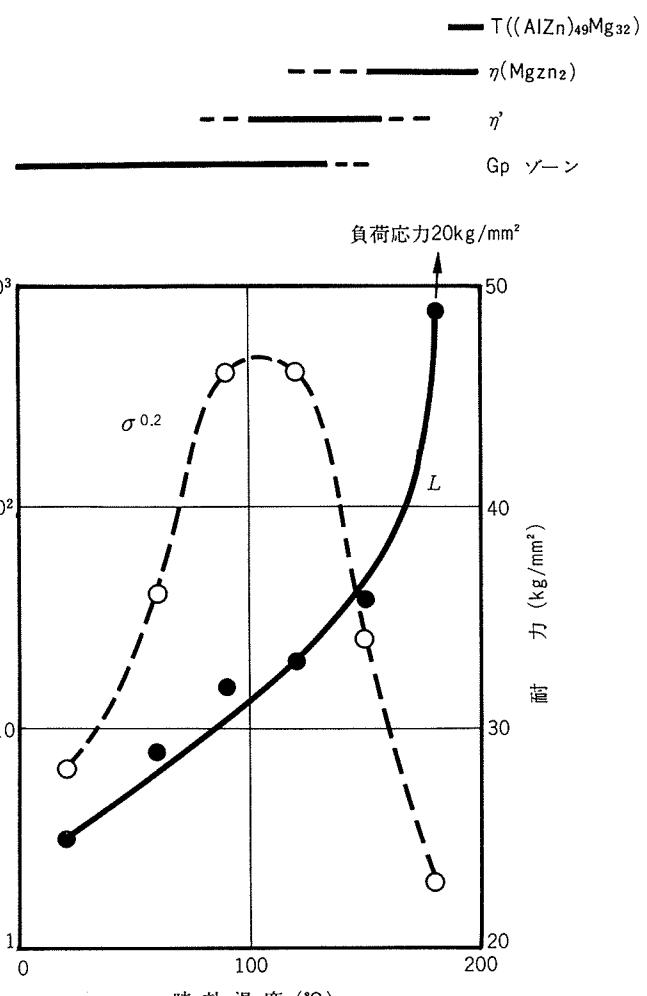
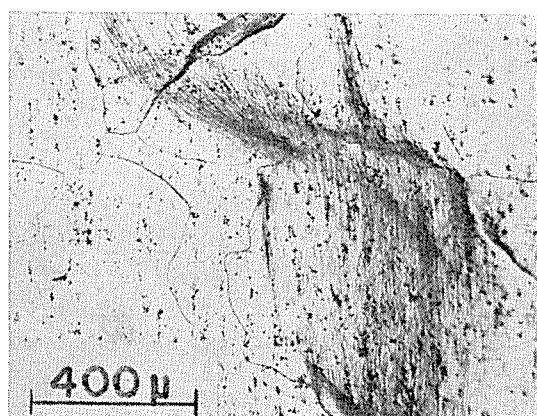


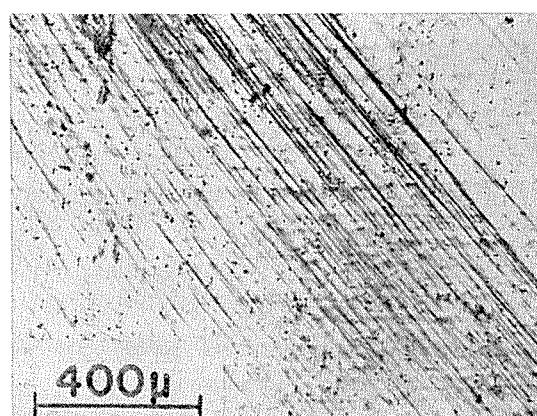
図11 Al-5%Zn-3%Mg系合金の時効温度、析出相と応力腐食割れ寿命の関係(Gruhlら)<sup>18)</sup>

表7 Al-4%Zn-2%Mg合金の応力腐食割れ寿命におよぼす冷却速度、析出状態の影響(Kent)<sup>18)</sup>

焼入方法	冷水焼入	沸騰水焼入	空冷
350~250°C間冷却時間	1秒	8秒	160秒
粒界析出相	均一分散 析出寸法750~1200Å	均一分散 析出寸法750~1200Å	大きさ3000Åの相が分散、ある粒界では10000Åの間隔をもつ
PFZ最大幅	700Å	1000Å	3000Å
亜粒界析出相	微細、均一分数 300~500Å平均の大きさ	左に同じ、板状析出相も存在	沸騰水の場合よりさらに板状析出相多い
耐力 σ₀.²	33.7kg/mm²	34.5kg/mm²	34.2kg/mm²
応力腐食負荷応力	31.4 //	31.4 //	31.4 //
応力腐食割れ寿命	24日	62日	365日で割れず



Al-4.5%Zn-3%Mg  
120°C×100hr時効



Al-4.5%Zn-1%Mg  
180°C×15hr時効

図12 Al-Zn-Mg合金の引張変形後のすべり線観察（田中ら）<sup>20)</sup>

Zn-3%Mg系合金の時効温度、析出相と応力腐食割れ寿命の関係を求めた Gruhl ら<sup>19)</sup>の実験結果を示す。マトリックスと整合度の少ない析出物が多くなると耐応力腐食割れ性が改善される。このような組織をもつ材料では微細な一様なすべり線が形成されやすい。図12は田中ら<sup>20)</sup>がAl-Zn-Mg合金の粗大粒試料を作成し、時効処理後応力腐食割れ試験に用いられる程度の応力あるいは伸び変形をあたえて材料表面に現われるすべり線を観察した結果である。180°Cで15時間時効したものには一様なすべり線が観察されるが、120°Cで100時間時効したものはすべり線が局部的に偏在し、すべり線が観察される粒の粒界は著しく変形

している。これは隣接粒に変形が伝播しがたいことを示唆し、粒界での応力集中が大きいと考えられる。

さて、Al-Zn-Mg系合金の二段時効は、高い強度が短時間で得られるとともに、耐応力腐食割れ性の改善に著しい効果が得られるなどの利点があり、工業的にも広く活用されている。図13は、田中ら<sup>21)</sup>がAl-6%Zn-3%Mg合金について90°Cで予備時効し、続いて180°Cで最終時効したときの機械的性質と応力腐食割れ寿命の関係をしらべた結果である。耐力の75%の引張応力を負荷した試験と一定荷重20kg/mm<sup>2</sup>を負荷した試験の結果をあわせて示しているが、結論として、三元合金の強度と耐応力腐食割れ性を考慮した時効処理としては、一段目がG.P.ゾーン、二段目が中間相の析出する温度で時効する二段時効が好ましいといえよう。

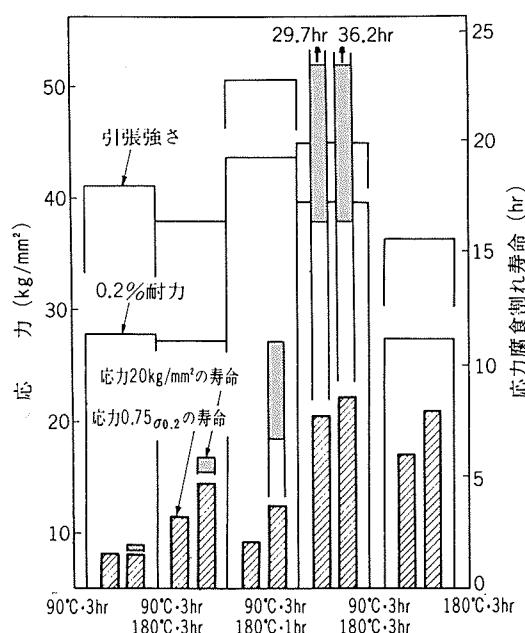


図13 Al-6%Zn-3%Mg合金の強度と応力腐食割れにおよぼす二段時効の影響（田中ら）<sup>21)</sup>

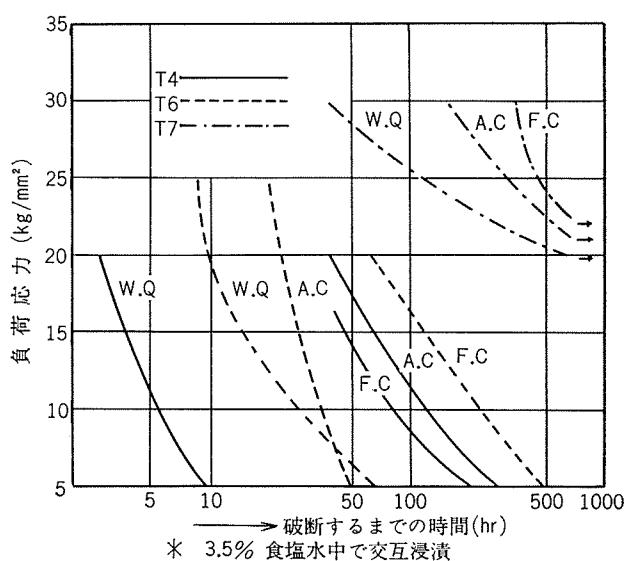


図14 Al-4%Zn-1.7%Mg-0.3%Mn-0.2%Zr合金の肉厚方向の応力腐食割れにおよぼす熱処理条件の影響（馬場ら）<sup>10)</sup>

図14に示したのは著者ら<sup>10)</sup>が、Al-4%Zn-1.7%Mg-0.3%Mn-0.2%Zr合金を均質化処理後50mmに圧延した厚板の肉厚方向そら切りだした試料について、S.T方向の耐応力腐食割れ性と熱処理の関係を調べた結果である。すべての試料は465°C×3hr溶体化処理され、その後20°Cの水中に急冷したW.Q材、55°C/minで空冷したA.C材、15°C/minで徐冷したF.C材について、T4(室温時効60日間)、T6(120°C×48hr A.C)、T7(120°C×12hr→180°C×8hr)の状態で3.5%食塩水溶液中で交互浸漬により応力腐食割れ試験をおこなった。これによると時効処理条件のおよぼす影響は非常に大きく、過時効処理をおこなったT7処理材は、T4ならびにT6処理材にくらべて著しく耐応力腐食割れ性を改良した。すなわち、T4、T6処理材では冷却条件の如何を問わず5kg/mm<sup>2</sup>以下の応力で破断したのに、T7処理材では、20kg/mm<sup>2</sup>の応力下で700時間以上たっても割れを起こしていない。冷却速度のよぼす影響はPFZの巾が広いとされているF.C材が、無析出帶の巾のせまいW.Q材よりもすぐれた結果を示し、従来の説(たとえばKentら)の正しいことを証明したが、しかし無析出帶の巾をいくら広くしてもその後の時効処理がT6程度の条件では画期的な改善効果がないことから、熱処理による耐応力腐食割れ性の改良因子として小さいものといわざるを得ない。

## 5. 応力腐食割れと組織観察

応力腐食割れをおこす材料の組織を顕微鏡で観察し、組織と応力腐食割れの関係をみる試みは古くから行なわれてきた。最近では、電子顕微鏡や走査電顕の発達により、高倍率での組織観察が可能になり、より多くの知見が得られるようになった。

図15は、Pughら<sup>22)</sup>が高純度のAl-5.5%Zn-2.5%Mg合金-T6熱処理材について、0.1%耐力の75%に相当する応力を負荷して3日間応力腐食試験した後の表面状況であ

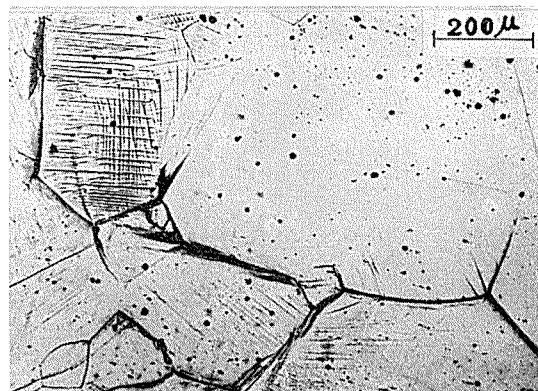


図15 Al-5.5%Zn-2.5%Mg合金-T6材の応力腐食割れ試験後の表面状況 (Pughら)<sup>22)</sup>

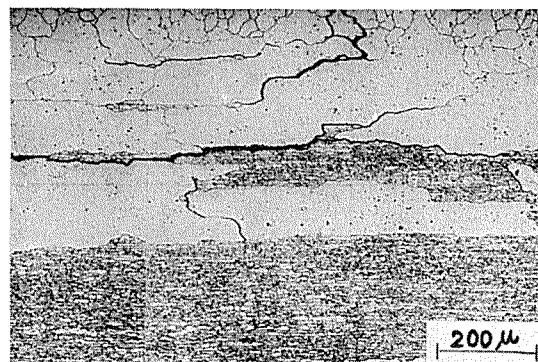
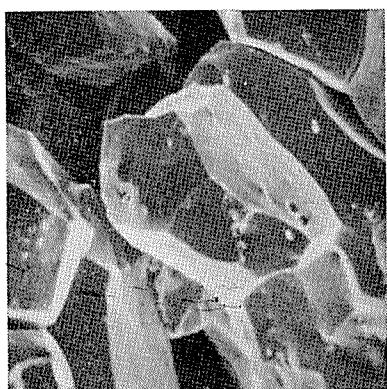
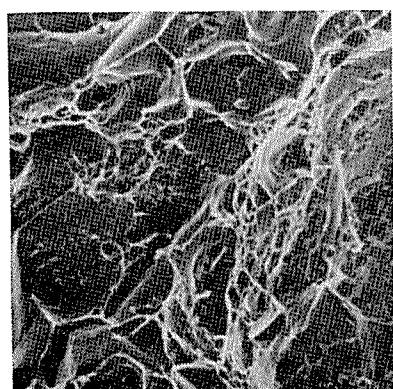


図16 実用Al-4%Zn-2%Mg合金形材の応力腐食割れ試験後の断面顕微鏡組織 (Day ら)<sup>23)</sup>

る。結晶粒界近傍にすべり線が多く、破断以前に粒界附近が粒内にくらべてより変化しているのがわかる。Al-Zn-Mg系合金に限らず、アルミニウム合金の応力腐食割れは特殊なものを除いて粒界割れである。この結晶粒界の中にも割れの発生、伝播が容易なものと困難なものがあることが示されている。図16は、Dayら<sup>23)</sup>が応力腐食割れ試験



応力腐食



シャルピー



引張り

図17 Al-4.5%Zn-2.9%Mg合金の応力腐食割れ破面とシャルピー衝撃および引張り破断面の走査電顕観察 ( $\times 500$ ) (斎藤ら)<sup>24)</sup>

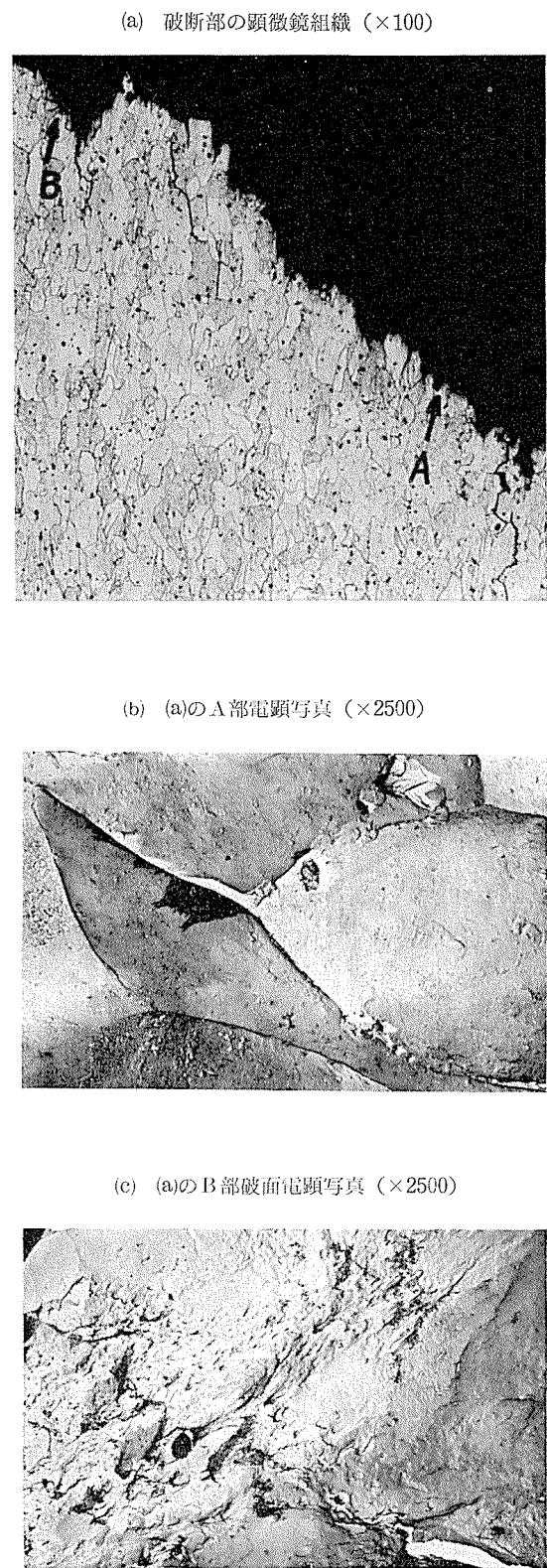


写真 (b)：応力腐食割れによる破面  
(c)：応力腐食割れが進行して断面積が小さくなり最終的には塑性変形して破断した破面で dimple が認められる。

図18 Al-4.3%Zn-1.5%Mg-0.35%Mn 合金の定荷重応力腐食試験後の破断面の顕微鏡組織および電顕組織  
熱処理:  $465^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr W}\cdot\text{Q} \rightarrow$  室温時効60日

をおこなった Al-4%Zn-2%Mg 系実用合金形材の断面顕微鏡組織である。割れは再結晶した部分のある種の粒界や再結晶部分と未再結晶部分の境界を伝つていて再結晶していない部分にはみられない。

斎藤ら<sup>24)</sup>が時効した Al-4.5%Zn-2.9%Mg 合金について、その応力腐食割れ破面と引張りおよびシャルピー衝撃破断面を走査電顕で観察した結果を図17に示す。応力腐食割れ試験は厚さ 5 mm 板を U 字形に曲げておこなわれたが、割れはすべて粒界割れであり、引張りおよびシャルピー衝撃破断で認められたような延性破壊を示す dimple は認められない。また応力腐食割れ試片の粒界破面にすべり線も認められない。このことはレプリカ法による高倍率の観察においても同様であることが確認されている。いっぽう、玉田らは<sup>25)</sup>、最高硬度に至るまで時効した Al-6%Zn-2%Mg 合金板を用いて、応力レベルを変えた定荷重の応力腐食割れ試験を行なって、その破面を走査電顕で観察した結果、すべての試料に多少とも dimple が認められた事から、Al-Zn-Mg 三元合金の応力腐食割れ現象は粒界割れのみならず、粒内割れの影響も考慮する必要があるとしている。しかしながら、定荷重の応力腐食では、粒界の腐食によって断面積が極端に減ると単位面積当たりにかかる応力が増大して、最後には通常の引張り破断になることから当然最終の破面には dimple が認められるようになる。この問題に関しては著者らも Al-4.3%Zn-1.5%Mg-0.35%Mn 合金を用いて実験し、図18のような結果を得ている。これによると最初の割れはあきらかに粒界破断でありしたがって dimple は存在しないが、断面積減少により破断した場所には dimple が認められている。破面観察に関しては、純粋な応力腐食割れ破面かあるいは延性破面との合成かを区別する必要があるものと考えられる。

## 6. 応力腐食割れ機構に関する最近の研究

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ機構については諸説があり、現在でも確立しているわけではない。この点について最近の研究を中心にして少し触れてみる。

### 6.1 粒界腐食と応力腐食割れ

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れの発生点が粒界の局部的腐食と深い関係にあることに関しては異論はないようであるが、粒界腐食と応力腐食割れを直接結びつけて考察された例はきわめて少ない。Graf ら<sup>26)</sup>は Al-Zn-Mg、および Al-Zn-Mg<sub>3</sub> 合金の  $75^{\circ}\text{C}$  における時効時間と応力腐食割れの寿命および腐食による強度損失との関係を検討し、0.1N 塩酸水溶液中における応力腐食割れ寿命は、 $75^{\circ}\text{C}$  で 10~30hr 時効した場合にもっとも短くなり、これは同溶液中で 1 hr 腐食させた場合の強度損失が最大になる熱処理条件と一致するとしている。萩原<sup>27)</sup>も Al-4.5%Zn-1.8%Mg 合金とこれに微量元素として Cr, Zr, Mn, Cu および Ag を添加した 6 種類の合金板を pH3 の 3.5% 食塩

水溶液中に浸漬していろいろ実験を行なったところ、応力腐食割れ感受性の大きい材料は概して粒界腐食に対する感受性が大きいようであるが、Cu や Ag を含む合金のように例外もあると述べている。

粒界腐食と応力腐食割れの関係を組織的に観察した例として砂野ら<sup>28)</sup>の報告があるが、それによると負荷応力の有無にかかわらず結晶粒界の3重点に孔食が発生し、粒界にそって奥深く成長する。負荷応力が増すにつれて腐食溝の幅が増し、粒界腐食が著しく進行する。この結果より、(i) 応力腐食割れの起点は3重点粒界に生じる孔食で、負荷応力の方向に対しては大きい角度をなす粒界に沿って割れが伝播する。(ii) 3重点孔食はメカノケミカル反応によって促進される。(iii) 3重点付近に応力集中が起こりやすいとし、3重点の腐食と応力腐食割れとの結びつきが大きく、普通の粒界腐食および孔食は応力腐食割れとほとんど無関係であると述べている。

## 6.2 各種雰囲気中の破断特性

猪飼らは従来より応力腐食割れが材料の局部陽極溶出によるものではなく、むしろ特別な雰囲気下で材料の機械的性質が吸着等の作用により低下し、破壊が促進されるものであろうと予想し、Al-Zn-Mg系合金に関する実験結果も一部発表されている<sup>29)</sup>。最近の研究<sup>30)</sup>によれば、腐食抑制剤として有効なインヒビターであるトリアリルアミン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_3\text{N}$  をとりあげ、これが強い吸着作用により防食効果をもたらしていることに着目して、トリアリルアミンを含む水溶液中で Al-5.8%Zn-1.8%Mg 合金板の破断強度がどのように変化するかがしらべられた。雰囲気として、基準を大気にとり、そのほか2.2%塩酸水溶液およびこれに 0.2mol/l のトリアリルアミンを加えたもの、2.8%硫酸水溶液およびこれに 0.2mol/l のトリアリルアミンを加えたもの、および中性洗剤 0.1cc/l の水溶液である。図19にその結果を示したが、材料の破断強度は、大気中にくらべ他のすべての雰囲気で多少なりとも低下している。とくに塩酸あるいは硫酸水溶液中よりもトリアリルアミンを添加した溶液中の方が、腐食減量が少ないにもかかわらず、破断強度が低下している事実は注目すべきである。また破面の走査電顕観察によると、トリアリルアミンを含む酸性水溶液では粒界割れであって応力腐食割れの破面ときわめて類似している。以上の結果から、Al-Zn-Mg合金の破断強度がアミンの吸着作用により著しく低下する可能性があることが指摘されている。

## 6.3 単結晶および多結晶の応力腐食割れ

高橋ら<sup>31)</sup>はブリッジマン法で作成した Al-5%Zn-1%Mg 合金の単結晶 T6 处理材を種々の環境下で引張試験して図20のごとき結果を得ている。これによると、空気中、蒸留水中および 5.3% 食塩水中では伸びが 21~23% であるが、この食塩水に 0.3% 過酸化水素を添加した水溶液中では伸びが 7% と極端に減少している。さらに、引張試験の途中で環境を変えるなどの実験を行なって、過酸化水素を

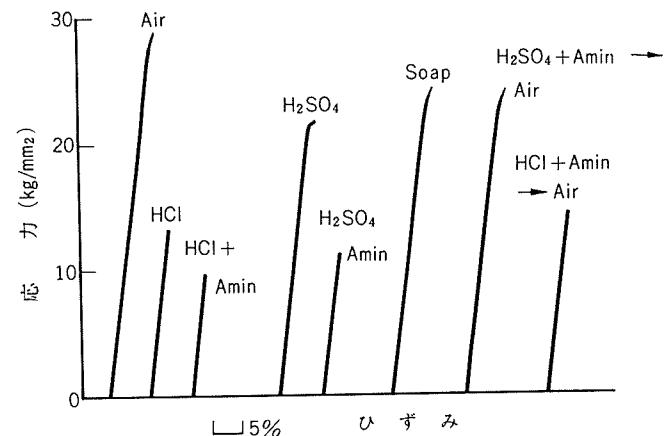


図19 各種雰囲気中での Al-5.8%Zn-1.8%Mg 合金の破断強度  
(猪飼)<sup>30)</sup>

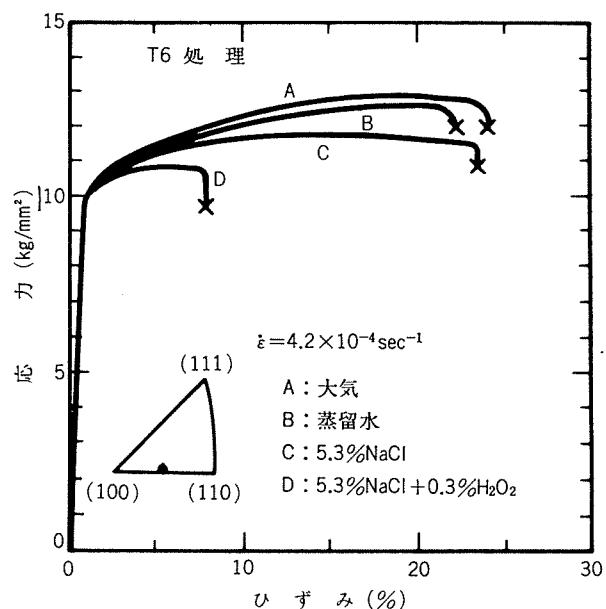


図20 Al-5%Zn-1%Mg 単結晶の応力歪曲線における環境の影響 (高橋ら)<sup>31)</sup>

含む腐食液中では、化学的、電気化学的に発生する水素原子の吸着による表面エネルギーの低下が顕著な伸び低下に影響を与えているのであろうと考察している。つづいて Al-4.2%Zn-1.4%Mg-0.3%Mn 合金のひずみ鉄鍛法で作成した単結晶で応力腐食割れ試験を行なった結果では、図21に示すように、多結晶で得られる結果とほぼ同じ負荷応力-応力腐食割れ寿命の関係が得られており、このときの破断は Primary slip plane である。結晶粒界が小傾角粒界の双結晶の場合も粒内破断であり、引張軸と 45° に近い Primary slip plane で破断すると述べられている<sup>32)</sup>。なお、Al-4%Zn-1%Mg および Al-4%Zn-2%Mg 合

金の多結晶体について、応力腐食割れ寿命と結晶粒径の関係をしらべたところ、普通、結晶粒径の小さいほど応力腐食割れが起こりにくいとされているにもかかわらず、結晶粒径が1 mm前後と比較的大きな範囲ではむしろ結晶粒径が大きいほど応力腐食割れが起こりにくい結果<sup>23)</sup>を得ている。

#### 6.4 応力腐食割れにおよぼす粒界構造の影響

Al-Zn-Mg合金の応力腐食割れが結晶粒界で起こることから、粒界構造と応力腐食割れ性のあいだに何らかの関係があると思われるが、従来の研究では粒界構造自体について究明したものはなく、ただ粒界の方位差が10°以下の小傾角粒界が大傾角粒界に比較して耐応力腐食割れ性がすぐれていることが報告<sup>23)</sup>されているにすぎない。村上ら<sup>24)</sup>は、Al-6%Zn-2%Mg合金を用いて、粒界面がほぼ(100)面で<100>軸まわりの回転角が2°～32°の範囲の双結晶試料を作成し、0.2%の過酸化水素を添加した3.5%食塩水中で応力腐食割れ試験をおこない、粒界構造の影響を検討した。試料に施した熱処理と時効後の組織の関係では、0°C焼入後70°C2日時効では粒内析出物はG.Pゾーン、粒界上には微細な析出物が観察される。180°Cに焼入れて3分間保持後70°C2日時効では粒内析出物はG.Pゾーレ、大傾角粒界上には1,000Å程度の析出物が観察される。また、0°C焼入後90°C1時間さらに160°C3時間では粒内析出物は中間相であり、粒界析出物は1,000Å程度あり、1,300Å無析出帶が粒界に隣接して観察される。これらの熱処理を施した双結晶の負荷応力15kg/mm<sup>2</sup>における応力腐食割れ寿命を図22に示す。0°C焼入後70°C2日時効した場合には、回

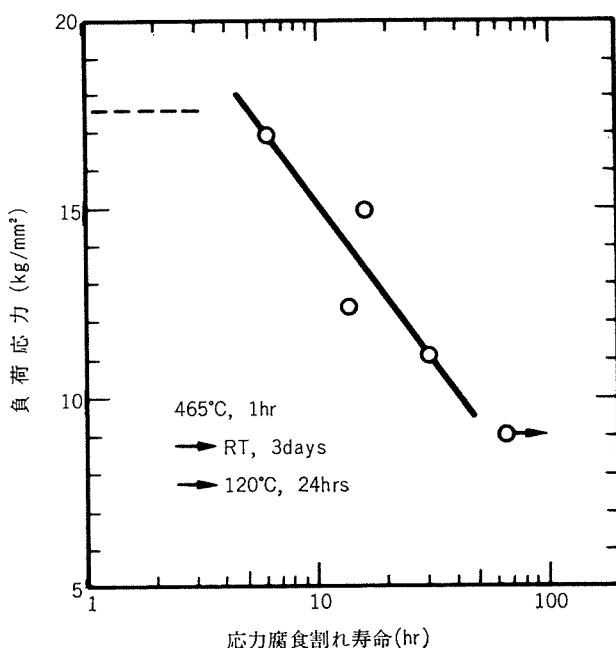


図21 Al-4.2%Zn-1.4%Mg-0.32%Mn 単結晶の応力腐食割れ試験結果 (高橋ら)<sup>22)</sup>

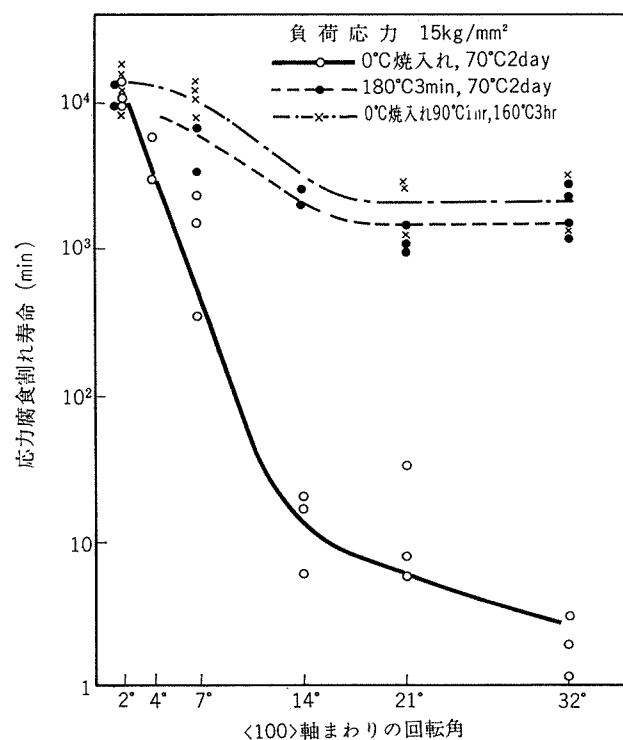


図22 Al-6%Zn-2%Mg合金双結晶の応力腐食割れにおよぼす回転角と時効処理の影響 (村上ら)<sup>24)</sup>

転角の影響が顕著に現われている。回転角が21°、32°ではそれほど寿命の差はないが、回転角が10°以内になると回転角が小さくなるにつれて寿命は著しく長くなる。0°C焼入後90°C1時間さらに160°C3時間時効した場合には0°C焼入後70°C2日時効のものにくらべて寿命はかなりのびているが、やはり回転角が小さいほど寿命は長くなっている。また180°Cでステップケイエン後70°C2日時効した場合も同様の傾向を示している。これらの結果から、回転角の大きい粒界ほど熱処理によって応力腐食割れ性が大きく支配されるが、回転角の小さな粒界、たとえば回転角2°の粒界では熱処理によりほとんど影響を受けないことが明らかにされた。そして純アルミニウムでは応力腐食割れがほとんど起こらないこと、また、大気中の引張試験では粒内割れを起こすものが応力腐食割れでは粒界にそって破断することから、粒界エネルギーと応力腐食割れが直接関係があるのでなく、それに附随した因子、たとえば粒界析出物の析出形態などが直接、耐応力腐食割れ性と関連があると報告している。

#### 7. 応力腐食割れに関する問題点 (総括)

最後にAl-Zn-Mg系合金の応力腐食割れに関する問題点の総括としてまとめることにする。

合金の応力腐食割れ機構の一般的な考え方として、最初に電気化学説をとなえたのは Dix<sup>25)</sup>である。応力腐食割れの前提条件としては、まず合金中に局部的な陽極が在

していると考える。すなわち結晶粒界そのもの、結晶粒界上に存在している粒界析出物、粒内の積層欠陥、すべり帶などがこれに相当する。これらに局部的な腐食が起こって微小なクラックが発生する。このようなクラックの発生に関しては異論はないようである。問題はこの微小さなクラックが成長し、伝播して破壊にいたる過程が重要である。Dix は割れの成長伝播に対応して、応力が“機械的な引きき作用”をなすものと簡単に考えているが、応力腐食割れに関する各説の焦点はこの引きき作用の本質についての議論である。Dix の考え方ではクラックの先端での応力集中によってクラックが機械的に伝播していくもので、腐食は主役でないので、機械的モデル(Mechanical Model)といわれている。これに対して陽極溶解によって割れが進行するとする溶解モデル (Dissolution Model) がある。前者では、通常靭性破壊を示す材料がなぜ脆性破壊を生じるのかを示さねばならないし、後者では、なぜ溶解が割れ先端にのみ集中し、しかもその溶解が通常観測される腐食速度よりもずっと速いクラックの伝播速度 (cm/hr) のような速さで起こるかを説明しなければならない。

Pugh ら<sup>22)</sup>は、Al-5.5%Zn-2.5%Mg合金を465°Cから水焼入れし、120°で時効させて無析出帯を出現させた試料を用い、あらかじめ表面を電解研磨しておき、湿った空気中で応力腐食割れ試験を行ない、試料表面を連続的に観察して破壊の起こる経路を追跡した。時間の経過とともに引張方向に直角かそれに近い方位をもった結晶粒界近傍に塑性変形を生じ、時間とともに変形縞の密度が増大し、最後には結晶粒界で破壊が起こった。しかし最終的な破壊が起こる以前にはまったく割れが認められなかったことが確認されており、破壊は急速で機械的であるとしている。これらの観察結果をもとにこの合金系の応力腐食割れの機構をつぎのように説明している。粒界近傍の無析出帯は結晶粒内に対して電気化学的に陽極的であるので腐食環境中では局所的な侵食を受け微小なクラックを発生し、ここに応力集中が起こる。無析出帯は弱いので集中した応力によって容易に塑性変形を生じ、保護酸化皮膜が破れる。その露出した部分がまた侵食される。この繰返しによって無析出帯がつぎつぎに塑性変形を受け加工硬化していく。粒内がずっと強力であれば無析出帯の硬化の究極として急速な破壊が起らざるを得ないという考え方である。この説では、クラックの発生は電気化学的であるが伝播は純粋に機械的といえる。その後、Pugh は Sedriks ら<sup>23)</sup>と共同で研究を行ない、無析出帯内部で塑性変形された固溶体の局部的な陽極溶出を含む機構を提案している。すなわち、Al-5.4%Zn-2.5%Mg合金を用いて、時効処理条件を変化させたときをピッカース140に一定にし、無析出帯の幅を変え、3%食塩水中で定荷重による応力腐食割れの破断時間(tF)とインストロン試験機によるリラクゼーション試験を行ない、割れ開始までの時間(tI)と割れ伝播時間(tP)を求め、溶液の pH を変化させても腐食電位はほとんど変化

しないが、応力腐食割れの tF, tI, tP はいずれも無析出帯の幅の減少とともに短時間になることを示し、また小さい陽極電流（たとえば0.2mA/cm<sup>2</sup>）は寿命を2倍程度短かくするが、陰極電流は応力腐食割れを防止する効果があることから上記の機構を提案し、破断表面のレプリカ法による電顕観察結果でいわゆる保護皮膜破壊説をとなえている McEvily ら<sup>24)</sup>が認めた Striated な様相が認めらわなかつたことを述べ、むしろ機械的モデルに一致せず、溶解モデルがよいとしている。

このようにAl-Zn-Mg系合金の応力腐食割れ機構に関しては、同一研究者によても全く異なる説がとられているのが現状であり、いまだ定説がない。他の目だった説をあげれば、Thomas ら<sup>25)</sup>による無析出帯での機械化学的陽極モデル (Mechanochemical Anodic Model) および Gruhl<sup>26)</sup> および Gruhl<sup>27)</sup> の水素脆化説などがある。また、村上ら<sup>28)</sup>は、Al-4.3%Zn-1.7%Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす粒界析出物の影響をしらべて、(i) 応力腐食割れは、粒界析出物の析出形態により支配され、粒界面が微細な粒子に一様におおわれたとき、その感受性がもっとも高くなる。(ii) 粒内析出物および無析出帯の幅は、この合金の応力腐食割れの主因子ではない。(iii) 塑性変形後観察される転位配列と応力腐食割れ感受性のあいだには直接関係はない。(iv) 応力腐食割れ伝播経路は粒界析出物と母相の界面および粒界面である。などを明らかにし、猪飼らとともに表面エネルギー低下による凝集力の減少説をとなえている。

現象面における最大の問題点は厚板におけるS.T方向の応力腐食割れ性についてであろう。従来より、Al-Zn-Mg系合金の耐応力腐食割れ性改善にひじょうに効果的なMn, Cr および Zr も厚板の S.T 方向に対して効果がなく、むしろ少し耐応力腐食割れ性を低下させることが平松ら<sup>29)</sup>により報告されている。これに対して著者ら<sup>12)</sup>は、厚板の S.T 方向の応力腐食割れにおよぼす Cr と Zr の影響は熱処理によって異なっており、T4 あるいは T6 热処理ではなるほど平松らの報告のように結晶粒形状効果で耐応力腐食割れ性は悪くなるが、T7 の過時効処理状態ではむしろ Cr あるいは Zr の微細な不溶性化合物などの効果により S.T 方向の耐応力腐食割れ性が著しく向上することを認めている。Helfrich<sup>30)</sup>は実用7039合金 (Al-4.3%Zn-2.6% Mg-0.16%Cr-0.24% Mn-0.30%Fe) -T64 厚板の S.T 方向における応力腐食割れ試験を、特殊なレプリカ法を用いて試験開始前から全試験期間を通じて割れの経路を追跡する方法で行ない、数ミクロンの介在物粒子とマトリックスの界面から割れが開始すること、また介在物自身で機械的な破壊が起り、この破壊が近傍の粒界につたわり、粒界にそって伝播が起こることを観察し、応力腐食割れが起こるまでの潜伏期間は特有な粒子とマトリックス界面の陽極的溶出に関連があるとしている。これから考えられることは、粒界や粒内に粗大な析出物や介在物を生

じないようとする配慮が必要であろう。厚板の応力腐食割れに関しては、鋳塊の健全性とその後の加工方法、結晶組織、熱処理残留応力などの問題が複雑に関係しているようで、今後の研究に待たねばならない面が多いように思われる。

## 8. む す び

Al-Zn-Mg系合金の応力腐食割れについて、材料面からの解説を行なった。応力腐食割れに影響する因子としては、合金組成、微量添加元素、鋳塊の健全性、均質化熱処理、鍛造加工法、焼入れ速度、時効熱処理、結晶組織と方向性、粒界構造、無析出帶、粒内析出相の整合と非整合性などわめて多い。さらに単一の因子が影響するのか、多数の因子の複合効果が大きいのか、とくにこれらに対して定性的でなくより定量的な論議ができることが望ましい。今後さらに深く検討されることを期待している。

## 参 考 文 献

- 1) L.F. Mondolfo: "The Al-Zn-Mg Alloys, A Review of the Literature" (1967).
- 2) 五十嵐勇、北原五郎：日本金属学会誌, **3** (1936), 66.
- 3) 小久保定次郎：“航空機用軽合金”，最新金属学大系第四卷 (1942), 146.
- 4) G. Wassermann: Z. Metallkunde, **32** (1940), 295.
- 5) Y. Baba: Trans. Japan. Inst. Metals., **11** (1970), 404.
- 6) H. Engell, W. Nelh and A. Suchma: Z. Metallkunde, **61** (1970), 261.
- 7) G. Bassi and J. J. Theller: Z. Metallkunde, **60** (1969), 179.
- 8) 筑田昌宏、宮木美光、平野正和：軽金属学会第45回秋期大会講演概要, (1973), 33.
- 9) 馬場義雄、高島章：軽金属, **24** (1974), 216.
- 10) 馬場義雄、高島章：本誌, **11** (1970), 15.
- 11) 平松剛毅、宮木美光、長尾清、鷗田誠：軽金属学会第40回春期大会講演概要, (1971), 185.
- 12) A. Sendorek and A. W. Pearson: J. Inst. Metals, **99** (1971), 33.
- 13) 馬場義雄、萩原理樹：本誌, **13** (1972), 148.
- 14) 平松剛毅、宮木美光、長尾清、鷗田誠：軽金属 **21** (1971), 433.
- 15) 筑田昌宏、宮木美光：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ”, 7.
- 16) 高島章：未公表
- 17) 田中孝一、斎藤寿雄：軽金属, **19** (1969), 5.
- 18) K. G. Kent: J. Inst. Metals, **97** (1969), 127.
- 19) W. Gruhl and H. Cordier: Aluminium, **44** (1968), 403.
- 20) 田中孝一、斎藤寿雄：軽金属, **19** (1969), 827.
- 21) 田中孝一、斎藤寿雄：軽金属, **20** (1970), 321
- 22) E. N. Pugh and W. R. D. Jones: Metallurgia, **63** (1961), 3.
- 23) M. K. B. Day, A. J. Cornish and T. P. Dent: Metal Sci. J., **3** (1969), 175.
- 24) 斎藤寿雄、田中孝一：軽金属, **22** (1972), 403.
- 25) 玉田正則、美馬源次郎：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ”, 48.
- 26) L. Graf and W. Neth: Z. Metallkunde, **60** (1969), 789.
- 27) 萩原理樹：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力割れ”, 23.
- 28) 砂野豊治郎、高野道典、下平三郎：日本金属学会誌, **37** (1973), 110.
- 29) 村上陽太郎、猪飼靖、野瀬正照、島内義風：軽金属学会第36回春期大会講演概要, (1969), 33.
- 30) 猪飼靖：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ”, 30.
- 31) 高橋恒夫、小島陽：軽金属学会第40回春期大会講演概要, (1971), 175.
- 32) 高橋恒夫、小島陽：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ”, 33.
- 33) 高橋恒夫、小島陽：軽金属学会第43回秋期大会講演概要, (1972), 29.
- 34) 村上陽太郎、宮本学、朝日格：軽金属学会シンポジウム (昭和48年3月) “Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ”, 39.
- 35) E. H. Dix: Trans. AIME, **137** (1940), 11.
- 36) A. J. Sedriks, P. W. Slatley and E. N. Pugh: Trans. Amer. SOC. Metals, **62** (1969), 238.
- 37) A. J. McEvily, J. B. Clark and A. P. Bond: Trans. Amer. SOC. Metals, **60** (1967), 661.
- 38) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 81.
- 39) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.
- 40) 宮本学、村上陽太郎：日本金属学会誌, **37** (1973), 394.
- 41) 平松剛毅、筑田昌宏、宮木美光、平野正和：軽金属, **23** (1973), 21.
- 42) 馬場義雄、高島章：軽金属学会第45回秋期大会講演概要, (1973), 31.
- 43) W. J. Helfrich: Corrosion, **24** (1968), 423.