

## Al-Zn-Mg 合金およびその溶接継手の破壊特性

中	村	授
福	井	安
竹	島	雄
簾	田	之

住友軽金属工業株式会社

## 論 文

# Al-Zn-Mg 合金およびその溶接継手の破壊特性\*

中村 授\*\* 福井 利安\*\*  
竹島 義雄\*\* 篠田 和之\*\*\*

## Fracture Characteristics of Al-Zn-Mg Alloy and Its Welded Joints

by Sazuku Nakamura, Toshiyasu Fukui,  
Yoshio Takeshima and Kazuyuki Minoda

A study was conducted to investigate the tensile properties and fracture toughness of commercial Al-Zn-Mg alloy (7N01-T7) and its welded joints at temperatures between 20°C (R.T.) and -196°C by means of tensile, Charpy impact (V-notch) and deep notch tests. Welded joints were made by high current MIG process with 5556 and 7N11 filler metals.

Yield and tensile strengths of base metal and welded joints were increased with drop in testing temperature, while reduction of area in tensile test, Charpy impact value, net fracture stress and critical COD in deep notch test were reduced at cryogenic temperature. These reductions were more marked in welded joints than in base metal. However it seemed that welded joint made with 5556 filler metal was preferable to that with 7N11 one.

In electron fractographs of deep notch test specimens, dimple pattern associated with ductile fracture tended to turn into quasi-cleavage pattern associated with comparatively brittle fracture, showing intergranular cracking, with drop in testing temperature.

Consequently, Al-Zn-Mg alloy is considered to be satisfactorily applicable to practical welded constructions above about -130°C. In usage below this temperature, however, full consideration about fracture mechanical analysis must be required for welding design and fabrication.

### 1. 緒 言

近年 LNG や LEG タンクなどの超低温用構造物に Al-Mg-Mn 系の5083合金が多く用いられ、すでにかなりの実績を残している<sup>1)</sup>。これは5083合金が比較的すぐれた強度、耐食性および溶接性を有し、また超低温でも低応力破壊を起こさない安定した材料であるからにはかならない。

いっぽう、Al-Zn-Mg 系合金は5083合金より高い強度を有することから構造設計の面で有利であり、その他の諸性能も構造用材料としてすぐれているので、鉄道車両をはじめとして陸、海上輸送構造物に多く用いられている。しかしながら、Al-Zn-Mg 系合金の低温における切欠靱性にはまだ疑問な点もあり<sup>2),3)</sup>、これまで超低温用構造物にはほとんど用いられていない。

本研究では実用の Al-Zn-Mg 合金の低温強度およびそ

の破壊靱性を明らかにすることを目的として、母材および溶接継手の引張特性、シャルピー衝撃特性およびディープノッチ試験における破壊特性について調査した。

### 2. 供試材および試験方法

#### 2.1 供試材および溶接条件

供試材は Table 1 に化学成分を示す板厚25mm の A7N01 合金板であり、耐応力腐食割れ性と靱性の向上をねらって調質は T7 とした。ただし、室温における引張性質は Table 2 に示すとおりであり、A7N01-T6 としての規格値 (JIS H 4000) を満足している。なお、供試材は溶接性（耐溶接割れ感受性など）および耐応力腐食割れ性（特に板厚方向）についてもあらかじめ検討されたが、全く問題はなかった。

溶加材としては Al-Mg-Mn 系の A5556WY および Al-Mg-Zn 系の A7N11WY の 2.4mmΦ ワイヤを用い、それらの化学成分は前掲の Table 1 に併せて示した。A7N11WY ワイヤは溶接部の靱性低下をおさえるため、特に

\*軽金属学会第47回秋期大会 (Nov. 1974) に発表

\*\*研究部

\*\*\*石川島播磨重工業株式会社 工学博士

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Material	Chemical compositions (%)									Note	
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr		
Base metal*	0.20	0.06	0.21	0.32	1.8	4.1	0.15	0.08	0.17	R	7N01
Filler metals**	<0.01	0.04	0.12	0.72	5.2	<0.01	0.09	0.08	—	R	5556
	<0.01	0.04	0.04	0.30	4.3	2.4	<0.01	0.09	0.14	R	7N11

\* 25mm (T7-treated)

\*\* 2.4mmφ

Table 2 Tensile properties of base metal and welded joints at room temperature.\*

Material	Filler metal	Yield strength $\sigma_{0.2}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength $\sigma_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation $\delta$ (%)	Reduction of area $\Psi$ (%)
Base metal**	—	30.4	38.2	19	40
Welded joints***	5556	22.5	35.6	13	33
	7N11	25.8	36.6	12	38

\* With JIS No. 4 specimen (G.L.=50mm)

\*\* Long transverse direction

\*\*\* Aged at room temperature for more than two months

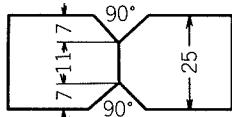
Table 3 Welding conditions.

Pass No.	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (cm/min)	Ar gas flow (l/min)	Heat input (J/cm)	Heat input (J/cm/cm)
1	460~500	28~30	30	50+25	27800	11100
2	460~500	28~30	30	50+25	27800	11100

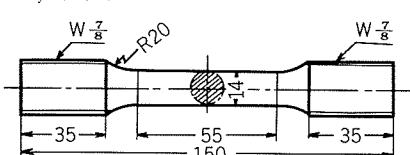
Welding equipment :

High current MIG welding machine (Model SM-24SK)

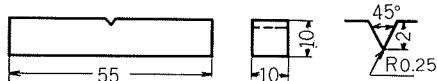
Joint design :



## A) Tensile test



## B) Charpy impact (V-notch) test



## C) Deep notch test

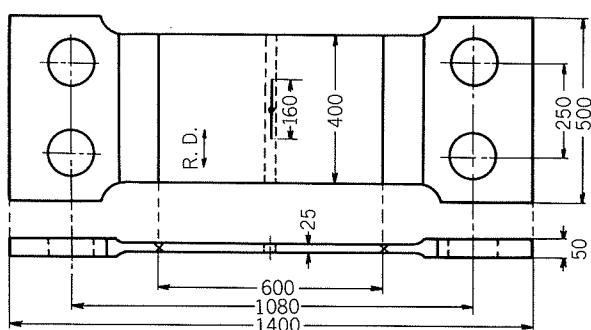


Fig. 1 Shape and size of test specimens.

Fe, Si 量の少ないものを選んだ<sup>4)</sup>。

溶接は大電流ミグ全自動溶接による両面各1パスで行なった。その溶接条件を Table 3 に示す。溶接継手の室温における引張性質は前掲の Table 2 に併せて示したが、すべての溶接継手試験片は溶接後2ヶ月間以上の室温時効を行なった後、各試験に供した。

## 2.2 試験方法

試験は引張試験、シャルピー衝撃試験(Vノッチ)および大型のディープノッチ試験をそれぞれ室温ないし-196°Cの範囲の数温度で行なった。各試験片の形状とその概略寸法を Fig. 1 に示す。引張試験片は板厚中央から採取したJIS 4号試験片(標点距離50mm)で、溶接継手から採取したものは横継手試験片であるが、一部については全溶着金属試験片(平行部直径7mm、標点距離25mm)も採取した。シャルピー衝撃試験片は母材、溶接継手とも試験片の中心が板厚の1/4の位置になるように採取した。ディープノッチ試験片は板幅400mm、切欠比0.4の中央切欠、切欠先端半径0.1mmであり、板厚は元厚のままである。この場合、ほぼ無限板に自然き裂が入った状態に近い破壊応力を求めることができると考えられている<sup>5)6)</sup>。溶接継手のディープノッチ試験片は余盛を削除した後(肉厚は元板厚と同じ)、溶接線中央に切欠を入れた。なお、ディー

プノッチ試験では破壊応力を求めるとともに、クリップゲージを用いて COD（き裂開口変位）も同時に測定した。

試験片の冷却は主として液体窒素を用いて行ない、室温から $-196^{\circ}\text{C}$ における中間の試験温度は試験片格納槽内に液体窒素を送り込み、これを気化させることによって得た。ただし、ディープノッチ試験の一部には切欠部の両側を液体窒素に浸漬し、伝熱によって冷却する間接冷却方式も用いた。試験温度は試験片に取り付けた銅一コンスタンタン熱電対によって測定し、所定の温度に約10分間保持した後に試験を行なった。

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 引張特性

各温度における母材の圧延直角方向の引張性質を Fig. 2 に示す。耐力  $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ  $\sigma_B$  および伸び  $\delta$  とも $-196^{\circ}\text{C}$ まで温度が低下するにしたがって増加しており、特に  $\sigma_B$  の増加が著しいが、断面収縮率  $\Psi$  は温度の低下とともに減少している。なお、圧延方向の引張性質は各温度で  $\sigma_{0.2}$  および  $\sigma_B$  が Fig. 2 の値より約  $1\text{ kg/mm}^2$  高く、 $\delta$  は 2~5% 低かった。

A5556 WY ワイヤを用いた溶接継手（以下 5556 継手と略記する）の引張性質を Fig. 3 に、A7N11WY ワイヤを用いた溶接継手（以下 7N11 継手と略記する）の引張性質を Fig. 4 にそれぞれ示す。 $\sigma_{0.2}$  および  $\sigma_B$  は両継手とも母材と同様、温度が低下するにしたがって増加している。 $\delta$  も温度が低下するにしたがって増加するが、両継手とも

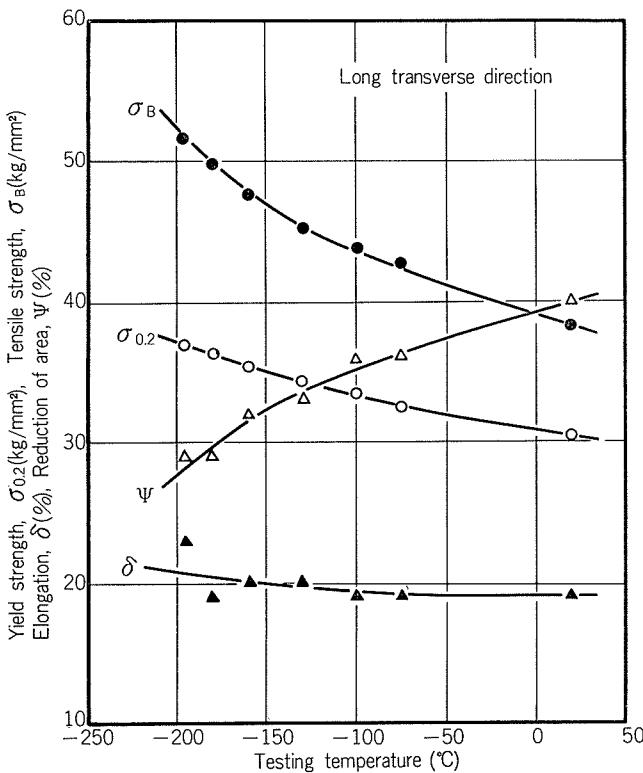


Fig. 2 Effect of testing temperature on tensile properties of base metal.

最大値をもつ温度があり、5556 継手では $-180^{\circ}\text{C}$ 付近、7N11 継手では $-130^{\circ}\text{C}$ 付近で、それより低温になると減少し始める。また、 $\Psi$  は母材と同様、温度の低下とともに

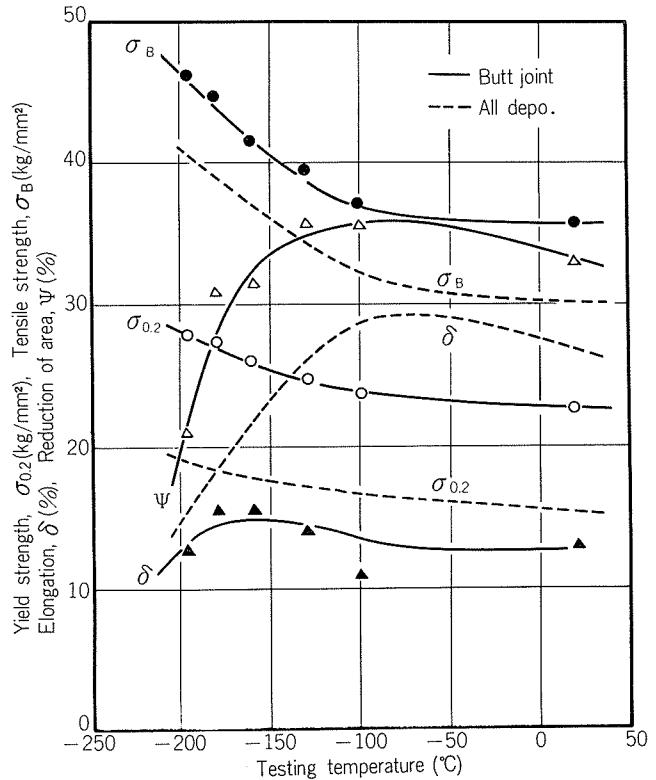


Fig. 3 Effect of testing temperature on tensile properties of weld made with 5556 filler metal.

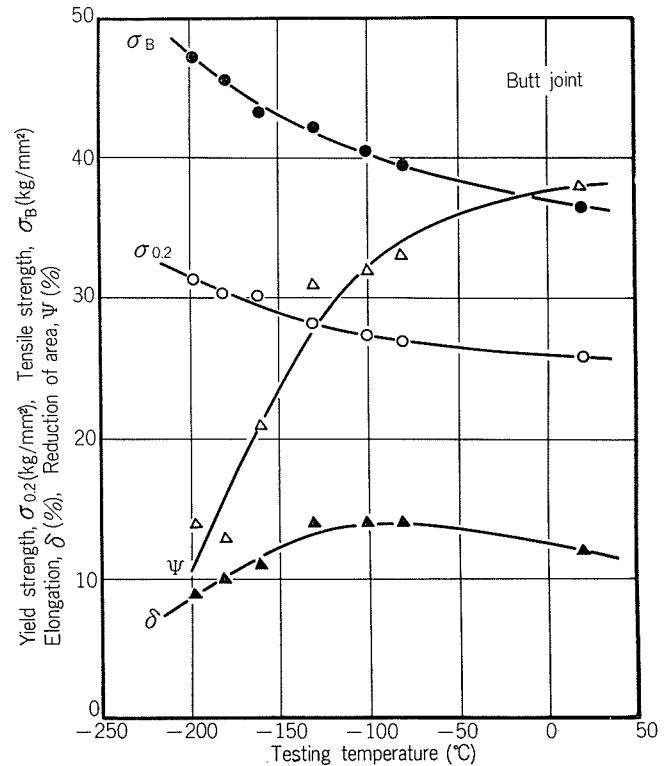


Fig. 4 Effect of testing temperature on tensile properties of weld made with 7N11 filler metal.

減少する傾向にあり、特に $-196^{\circ}\text{C}$ ではその減少が著しい。ただし、溶接継手の $\delta$ と $\Psi$ は破断位置にも関係しており、溶着金属部破断より熱影響部破断の方が $\delta$ 、 $\Psi$ ともに大きくなるようである。Fig. 3 の 5556 継手では $-100^{\circ}\text{C}$ 、 $-160^{\circ}\text{C}$ 、 $-180^{\circ}\text{C}$ での試験片が、Fig. 4 の 7N11 継手では $-160^{\circ}\text{C}$ より低温側の試験片がそれぞれ溶着金属部破断を示し、それ以外は熱影響部破断であった。

両継手の強度を比較すると、5556 継手より 7N11 継手の方が $\sigma_{0.2}$ で $3\sim4\text{ kg/mm}^2$ 、 $\sigma_B$ で $1\sim3\text{ kg/mm}^2$ 高く、7N11 継手を母材と比較すると、 $\sigma_{0.2}$ で $8\sim9\text{ kg/mm}^2$ 、 $\sigma_B$ で $2\sim6\text{ kg/mm}^2$ 低い。継手効率は 5556 継手が 85~92%，7N11 継手が 90~95% である。

なお、7N11 継手については参考までに標点距離が溶接線を中心とした 5 mm の場合の耐力も測定したが、Fig. 4 に示した標点距離 50 mm の値と比較して $0.5\sim1.5\text{ kg/mm}^2$ 低い程度であった。また、Fig. 3 に破線で示したのは全溶着金属試験片による引張性質で、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$ とも継手試験片より低い。しかし、温度に対する傾向は継手試験片の場合と類似している。

### 3.2 シャルピー衝撃特性

シャルピー衝撃試験は室温、 $-75^{\circ}\text{C}$ 、 $-196^{\circ}\text{C}$ の 3 温度で行なった。母材の試験結果を Fig. 5 に、溶接継手のそれを Fig. 6 にそれぞれ示す。図中のアルファベット記号（たとえば LT）は試験片の採取方向であり、最初の文字がき裂面の法線方向（すなわち試験片の長手方向）を、後

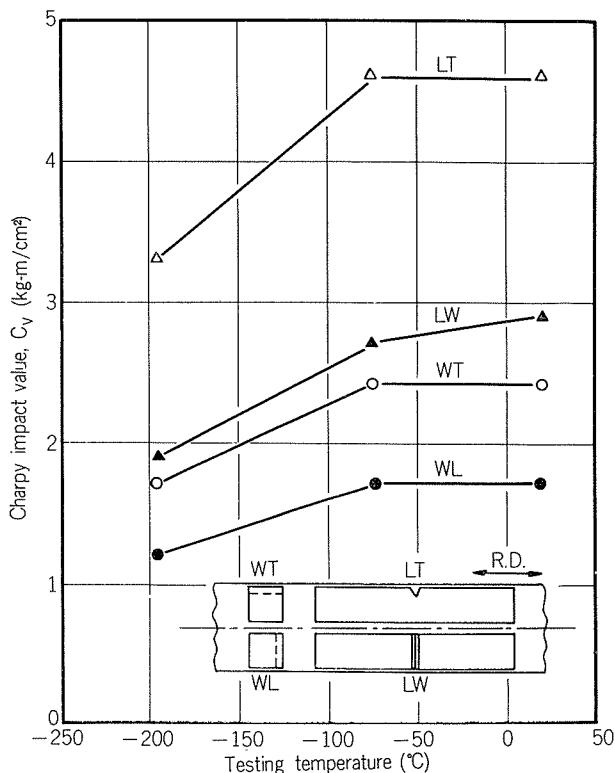


Fig. 5 Effect of testing temperature on Charpy impact value of base metal.

の文字がき裂の進展方向を表わしている。母材では圧延方向を $L$ 、圧延直角方向を $W$ 、板厚方向を $T$ で、溶接継手では溶接線方向を $X$ 、溶接線直角方向を $Y$ 、溶け込み方向を $Z$ でそれぞれ表示した。

シャルピー衝撃値 $C_V$ は母材では室温から $-75^{\circ}\text{C}$ までほとんど変化せず、 $-196^{\circ}\text{C}$ で少し減少している。母材では特に試験片の採取方向による差が大きく、き裂が圧延方向に進展する $WL$ がもっとも低い。ただし、本供試材では不可能であるが、板厚方向に試験片の長手方向をとるならば $TL$ は $WL$ よりさらに低い値を示すと考えられる。

いっぽう、溶接継手の $C_V$ は前述の引張強度の場合とは逆に 5556 継手の方が 7N11 継手より高い値を示しているが、 $-196^{\circ}\text{C}$ では両継手とも著しく減少し、かなり低い値となっている。試験片の採取方向に関しては、き裂が溶け込み方向に進展する $YZ$ の方が溶接線方向に進展する $YX$ より少し低い。

なお、熱影響部の $C_V$ は母材（非熱影響部）より高く、また母材、溶接継手とも一部板厚中央からも試験片を採取したが、これらはいずれも板厚 $1/4$ での値よりも少し高い値を示した。

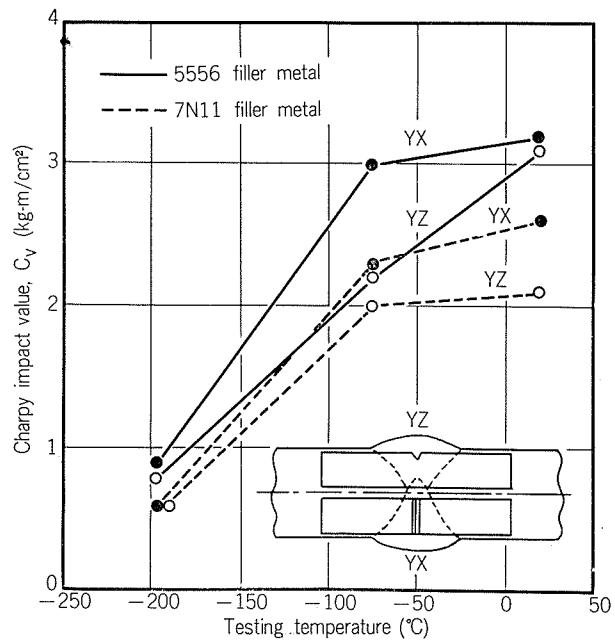


Fig. 6 Effect of testing temperature on Charpy impact value of welds made with 5556 and 7N11 filler metals.

### 3.3 ディープノッチ試験における破壊特性

母材の各温度におけるディープノッチ試験の破壊応力 $\sigma_{net}$ （最大荷重を切欠部を除いた実断面積で除した応力値）を Fig. 7 に示す。これは圧延直角方向に負荷した場合、すなわちき裂が圧延方向に進展する場合であり、前述のシャルピー衝撃試験結果からも明らかのように、もっとも脆性に劣る方向である。このときの $\sigma_{net}$ は $-150^{\circ}\text{C}$ より低温になると減少している。本試験においても負荷方向によ

る差がみられ、Fig. 7 には示していないが、圧延方向に負荷した場合には  $-196^{\circ}\text{C}$  でも  $\sigma_{\text{net}}$  の減少がなかった。Fig. 7 の  $\sigma_{\text{net}}$  を各温度における引張強度と比較すると、室温ではほぼ  $\sigma_{0.2}$  に等しいが、低温では  $\sigma_{0.2}$  が増加するにもかかわらず  $\sigma_{\text{net}}$  は増加しないため、 $\sigma_{0.2}$  より低い値となっている。

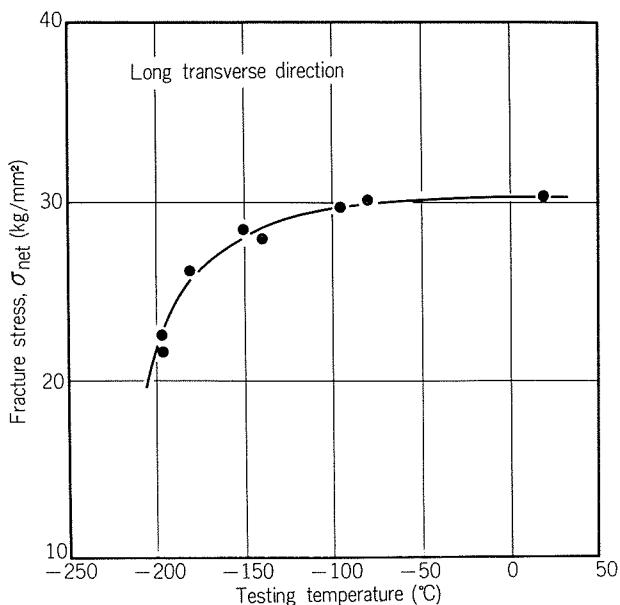


Fig. 7 Effect of testing temperature on fracture stress of base metal. (Deep notch test)

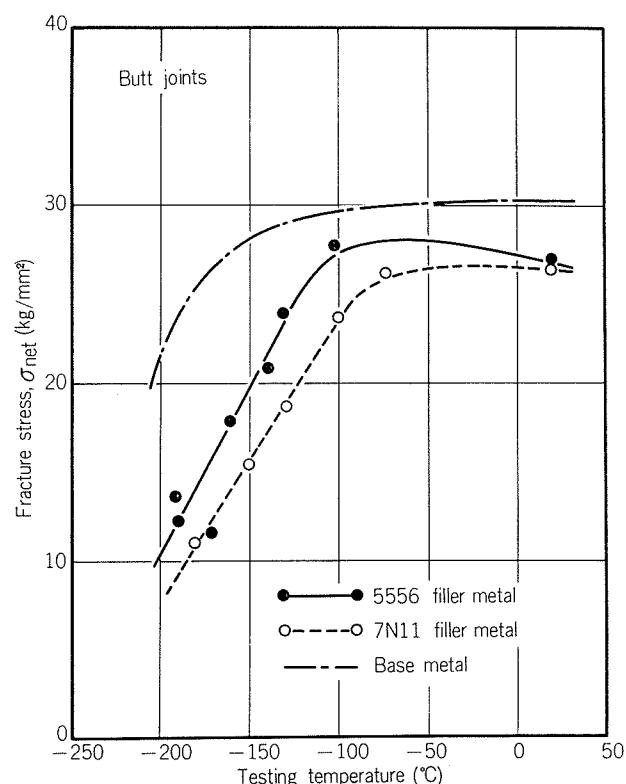


Fig. 8 Effect of testing temperature on fracture stress of welds made with 5556 and 7N11 filler metals. (Deep notch test)

いっぽう、溶接継手の  $\sigma_{\text{net}}$  は Fig. 8 に示すように母材より低く、また  $-100^{\circ}\text{C} \sim -130^{\circ}\text{C}$  より低温になると著しく減少し、継手の  $\sigma_{0.2}$  よりも低くなる。ただし、 $\sigma_{\text{net}}$  の減少し始める温度は 5556 継手の方が 7N11 継手より低温側である。

ディープノッチ試験において、切欠先端から 7 mm 離れた位置で測定された最大荷重時の COD から求めた、切欠先端における最大荷重時の COD、すなわち限界 COD  $\Phi_c$  を、母材について Fig. 9 に、溶接継手について Fig. 10

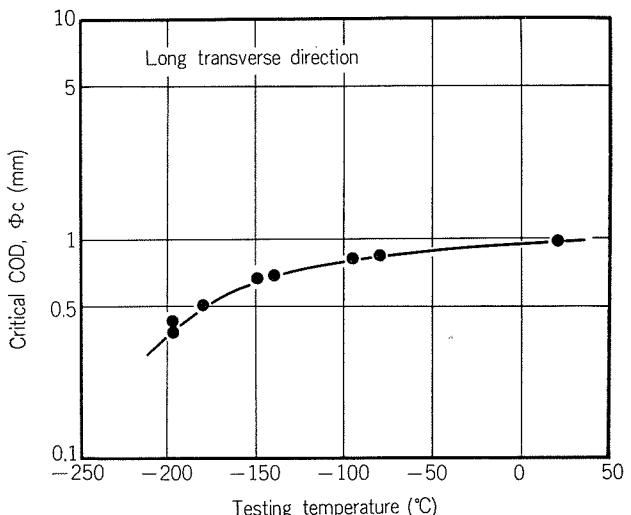


Fig. 9 Effect of testing temperature on critical COD of base metal. (Deep notch test)

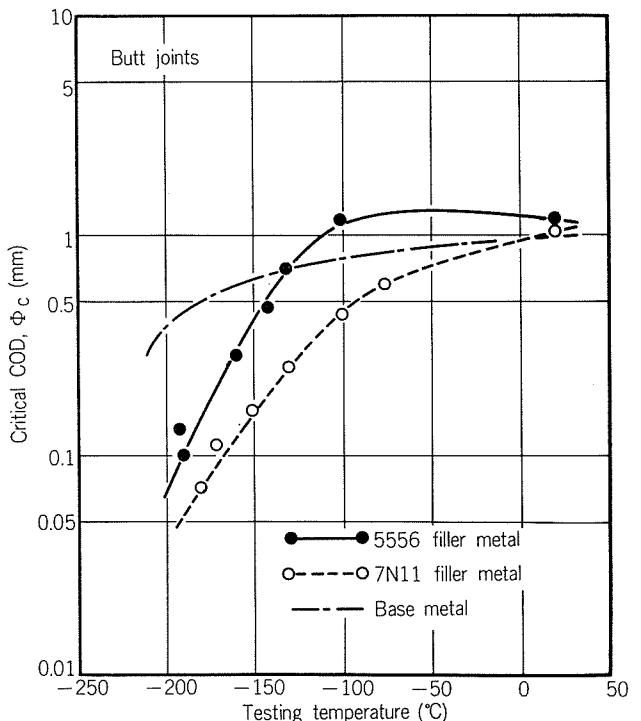


Fig. 10 Effect of testing temperature on critical COD of welds made with 5556 and 7N11 filler metals. (Deep notch test)

にそれぞれ示す。測定 COD から  $\Phi_c$  への換算は BCS モデル<sup>7)</sup>によって行ない、その際の降伏応力としては Fig. 2 ～4 に示した各温度における  $\sigma_{0.2}$  を用いた。 $\Phi_c$  の温度に対する変化は母材、溶接継手とも  $\sigma_{net}$  と同様な傾向を示している。なお、破壊時の見かけの応力（最大荷重を切欠の存在を考慮しない全断面積で除した応力値）と降伏応力とから BCS モデルによって計算される測定位置の COD と測定 COD との関係は、降伏応力として Fig. 2 ～4 の  $\sigma_{0.2}$  を用いた場合、母材では測定 COD の方が大きいが、溶接継手ではよい一致がみられた。

$\sigma_{net}$ ,  $\Phi_c$  ともに 7N11 継手より優れていた 5556 継手のディープノッチ試験片の肉眼観察面（中央切欠より片側のみ）を Fig. 11 に示す。室温試験材では切欠部からき裂が少し進んだところよりせん断破壊の様相が現われ、全体として延性に富んだ破面である。しかしながら、-102°C, -132°C および -160°C と温度が低下するにしたがって破面は平坦となり、脆い様相を呈してくる。また、低温ではマクロ的な river pattern らしきものが現われている。

つぎに、これら 5556 継手ディープノッチ試験片の走査電顕観察面を Fig. 12 に示す。室温試験材は dimple pattern を呈し、非常に延性に富んだ破壊であるといえる。-102°C でもまだ dimple を残しているが、室温試験材と比較するとその量は少なく、やや脆い破壊となっている。-132°C および -160°C では dimple はほとんど認められない。また、dimple の減少に伴って -102°C では一部準へき開型の粒界破壊となり、-132°C および -160°C ではほぼ完全な粒界破壊となっている。

以上の引張特性、シャルピー衝撃特性およびディープノ

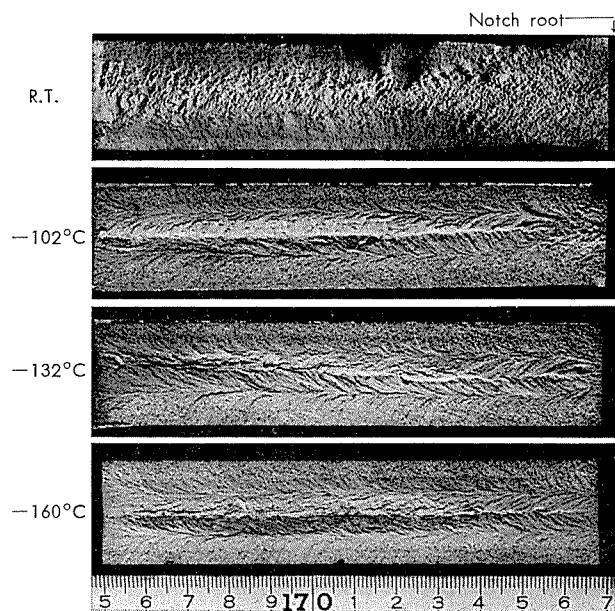


Fig. 11 Optical fractographs of deep notch test specimens in weld made with 5556 filler metal.

ッチ試験における破壊特性より、Al-Zn-Mg 合金はほぼ -100°C ～ -130°C 位まで室温と同様に使用できると考えられるが、それ以下の超低温、たとえば LNG タンクなどに用いるためには、破壊力学的な解析を行なって、応力水準と許容欠陥長さから設計応力、検査、溶接施工条件などを決定する必要があろう。また、Al-Zn-Mg 合金を超低温で使用する場合、Al-Mg-Mn 系合金、たとえば 5083-O 材のように破壊非性のすぐれた材料と比較して設計および施工面で制約を受けるため、経済的にやや不利になること

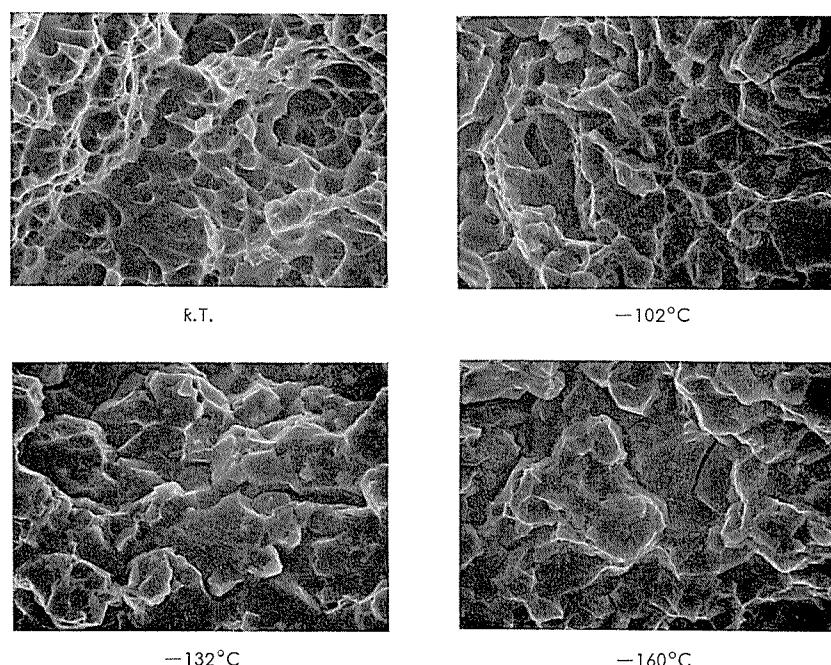


Fig. 12 Electron fractographs of deep notch test specimens in weld made with 5556 filler metal. ( $\times 1000 \times \frac{1}{2}$ )

が予想されるが、いっぽうで、特に高応力設計が必要とされる特殊用途の構造物においては、破壊靶性に関する特別の配慮のもとで、有利に活用できると考えられる。

なお、本供試材の破壊靶性についての定量的な検討結果については、別途報告する予定である。

#### 4. 結 言

Al-Zn-Mg 合金の低温強度とその破壊靶性を明らかにする目的で、母材および2種類の溶加材を用いた溶接継手について、引張試験、シャルピー衝撃試験およびディープノッチ試験を行なった。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 耐力および引張強さは母材、溶接継手とも $-196^{\circ}\text{C}$ まで温度の低下とともに増加する。伸びは母材では温度の低下とともに増加するが、溶接継手では最大値をもつ温度が存在するようである。断面収縮率は母材、溶接継手とも温度の低下とともに減少し、特に溶接継手では $-196^{\circ}\text{C}$ での減少が著しい。各温度における耐力および引張強さは母材がもっとも高く、ついで7N11継手（継手効率90~95%）、5556継手（継手効率85~92%）の順である。

(2) シャルピー衝撃値は母材、溶接継手とも室温から $-75^{\circ}\text{C}$ まであまり変化せず、 $-196^{\circ}\text{C}$ で母材は少し減少し、溶接継手は著しく減少する。室温および $-75^{\circ}\text{C}$ では5556継手の方が7N11継手より高い値を示した。

(3) ディープノッチ試験における破壊応力は母材では温度が低下してもあまり減少しないが、溶接継手では $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $-130^{\circ}\text{C}$ より低温になると著しく減少する。ただし、破壊応力の減少し始める温度は5556継手の方が7N11継

手より低温側である。限界 COD の温度に対する変化は母材、溶接継手とも破壊応力と同様な傾向を示した。

(4) 5556継手ディープノッチ試験片の破面観察の結果、室温では dimple pattern を呈し、 $-100^{\circ}\text{C}$ 位でもまだ dimple を残しているが、 $-130^{\circ}\text{C}$ 位より低温になるとほぼ完全な粒界破壊となり、dimple は認められない。

(5) 以上を総合すると、Al-Zn-Mg 合金はほぼ $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $-130^{\circ}\text{C}$ 位まで常温と同様に使用できると考えられるが、それ以下の超低温では破壊靶性に関する十分な解析を行なって、設計および施工条件を決定する必要があろう。

謝辞：本研究を進めるにあたって、ディープノッチ試験の一部を実施して顶くとともに、有益なご助言を頂いた、住友金属工業㈱中央技術研究所の岩永寛、川口喜昭両氏および石川島播磨重工業㈱溶接研究所の入沢敏夫、土屋和之両氏に対し、深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) たとえば、簗田和之、入沢敏夫：溶接学会誌、44(1975), 35.
- 2) A. T. D'Annessa : Weld. J., 44 (1965), 509S, 47 (1968), 462S.
- 3) T. Fukui, Y. Sugiyama and S. Terai : Trans. Japan Weld. Soc., 1(1970), 216.
- 4) 福井利安：日本金属学会誌、35(1971), 1041.
- 5) 金沢武、町田進、糸賀興右、土屋秀典：日本造船学会論文集、131(1972), 345.
- 6) 池田一雄、青木満、白倉貴雄：軽金属、23(1973), 393, 24(1974), 447.
- 7) B. A. Bilby, A. H. Cottrell and K. H. Swinden : Proc. Roy. Soc., A272(1963), 304, A279(1964), 1.

カルボキシル基、アミノ基およびメルカプト基を有する  
n-アルキル化合物水溶液中における1050アルミニウムの  
分極挙動について

重 永 光 治  
田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

# カルボキシル基、アミノ基およびメルカフト基を有する n-アルキル化合物水溶液中における1050アルミニウムの 分極挙動について

重永 光治\* 田部 善一\*

## Polarization Behavior of 1050 Aluminum in Aqueous Solution Containing n-Alkyl Com- pounds Combined with Carboxyl, Amino and Mercapt Radicals

by Mitsuhashi Shigenaga and Zen-ichi Tanabe

This study was carried out as a part of investigation on organic inhibitors for aluminum.

As the organic compounds which may be inhibited for metals, n-alkyl ones combined with carboxyl, amino and mercapt radicals were representatively selected in this experiment. And their inhibitions were examined by polarization measurement for 1050 aluminum in 20vol% ethylene glycol aqueous solution under stirring condition at 80°C. This blank solution and its condition were adopted by considering car radiator system that had been converting brass into aluminum and the use of inhibitors in it could be expected.

The results obtained are as follows:

- (1) In carboxylic acids, at pH 7, the inhibition improved with increasing carbon number. But such effects were not observed in the case of other compounds at same pH.
- (2) Inhibition of stearic acid was most effectively at pH 6 and that of stearyl amine was at pH 3 to 4. n-Octadecyl mercaptane, however, was invalidity at any pH.
- (3) The inhibition of lower carboxylic acids became strong with increasing their concentration. But that of stearic acid improved little at concentration above  $10^{-8}$  mol/l.
- (4) According to the results obtained in this experiment, the order of efficiency of three kind of compounds was judged n-carboxylic acids > n-amines > n-mercaptopanes.

### 1. 緒 言

一般の腐食抑制剤（以下インヒビターとする）は、その大部分が鉄鋼材料を対象に見い出されたものであり、アルミニウムなど非鉄金属に関するものはきわめて限られている。この理由としては、アルミニウムの使用量が鉄に比べ少ないこと、また一般に耐食性はすぐれているが、時として孔食を発生することなどが考えられる。

従来、開放循環冷却水系など主として淡水中の鉄やアルミニウムに対して、クロム酸塩を主剤とするインヒビターが使用され良好な成果をおさめている。しかしながら、クロム酸塩については、近年その毒性にかかわる環境汚染の問題が大きくとりあげられ、使用が厳しく規制されてきている<sup>1)</sup>。

このような現状にのぞみ、本研究は一般に毒性の比較的

小さい有機化合物に着目した。有機インヒビターの使用はそれほど新しいことではないが、その種類がきわめて多いばかりか、腐食抑制作用と化学構造の間には複雑な関係があるために、いまだ不明な点が多い。ここでは、金属に対して吸着作用を有すると考えられる一部の有機化合物を取りあげ、いわゆるアルミニウム用有機インヒビターの開発に関して一知見を得る目的で行なったものである。

なお、インヒビターの一つの大好きな用途として期待されている車両ラジエーターも最近次第にアルミ化されてきつたため、このことも一部考慮に入れて検討を進めた。

### 2. インヒビターの分類と作用の概略<sup>2)~4)</sup>

インヒビターは、一般に腐食反応のアノード過程およびカソード過程のいずれの抑制程度が大きいかによって、アノード型とカソード型に区別されている。Fig.1は、これらの作用を一般的なアルミニウムの内部分極曲線で説明し

\*研究部

たものである。

前述したクロム酸塩をはじめ無機インヒビターの多くがアノード型に属している。しかし、カソード型の方がアノード面積に関係しないため、アルミニウムのような孔食を生じ易い金属に好適と考えられる。

なお、多くのインヒビターは、アノードおよびカソード過程の両方を抑制するいわゆる混合型であるため、金属表面近傍の状態により表面変化型（一種の不溶性化合物を生成するもの）、吸着型（金属との電子の授受によるもの）、拡散型（溶液の抵抗を高め、金属のイオン化を減少させるもの）の三種類に分類する方法もある。これによると、無機化合物とキレートを形成する一部の有機化合物が表面変化型に、その他大部分の有機化合物は吸着型と拡散型に属する。

有機インヒビターの多くは金属に吸着する基をもっており、それらは主として陰性基で、中心となる原子は周期律表の Vb, Vlb 族に属している。窒素を有するものとしてはアミン、イミン、ニトリル、アゾ化合物、酸素を有するものとしてはアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボニル化合物などがある。これらの作用機構についての定説はないが、クーロン力により吸着するという物理吸着説と、電子の授受を問題にした化学吸着説の二説が主流をなしている。概して、高分子・高電子密度の化合物ほど有効とされている。

### 3. 実験方法

#### 3.1 本実験に用いた有機化合物

**Table 1** に、本実験に用いた有機化合物を示した。官能（吸着）基としては、中心原子に酸素を有するものとしてカルボキシル基、窒素を有するものとしてアミノ基、硫黄を有するものとしてメルカプト基の三種類を代表的にとりあげ、それらの n-アルキル化合物を適当に選んだ。

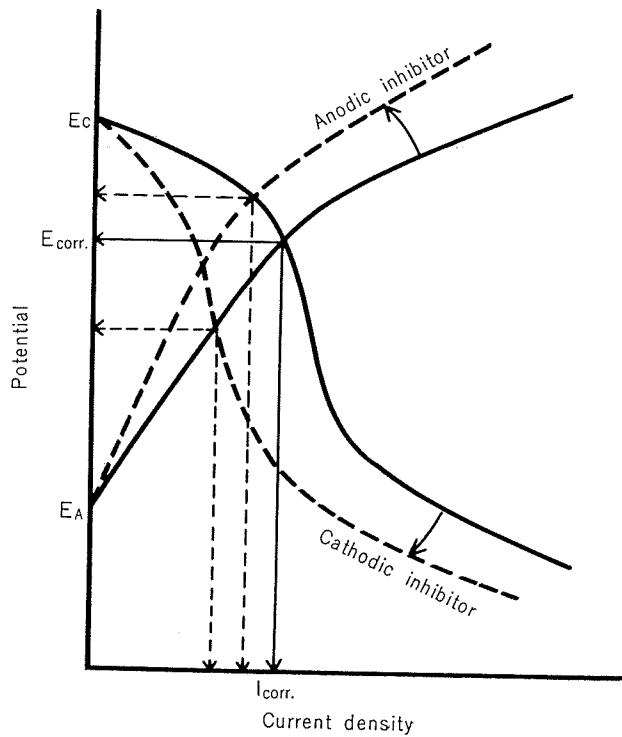


Fig. 1 Effects of inhibition on polarization curve.

#### 3.2 試料および試験液

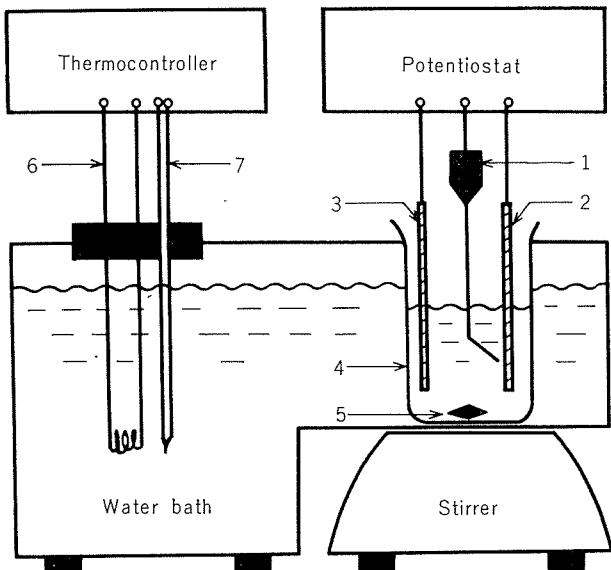
試料は、1050アルミニウムの圧延製品をアセトンで脱脂して使用した。**Table 2** に試料の化学成分を示した。また試験液は、前述した車両ラジエーター系を想定し、80°C・流動状態（実際の車両の安定走行中におけるラジエーター内部の冷却水の流速は 1 m/sec. 前後になることであるが、本実験の場合は装置の都合上約 30cm/sec. 程度）を与えた 20vol % エチレンギリコール水道水溶液中に各化合物を添加した。

Table 1 Classification of organic compounds used in this experiment.

No.	n-Carboxylic acids		n-Amines		n-Mercaptanes	
	Genava name	Rational formula	Genava name	Rational formula	Genava name	Rational formula
1	Propionic acid	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·COOH	Ethyl amine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·NH <sub>2</sub>	Ethyl mercaptane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·SH
2	n-Caproic acid	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ·COOH	n-Butyl amine	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Butyl mercaptane	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·SH
3	n-Caprylic acid	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ·COOH	n-Hexyl amine	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Hexyl mercaptane	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ·SH
4	n-Pelargonic acid	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ·COOH	n-Octyl amine	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Octyl mercaptane	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ·SH
5	n-Capric acid	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ·COOH	n-Decyl amine	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Decyl mercaptane	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ·SH
6	Lauric acid	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ·COOH	Lauryl amine	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ·NH <sub>2</sub>	Lauryl mercaptane	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ·SH
7	Myristic acid	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ·COOH	n-Tetradecyl amine	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Tetradecyl mercaptane	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ·SH
8	Palmitic acid	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ·COOH	Cetyl amine	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ·NH <sub>2</sub>	Cetyl mercaptane	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ·SH
9	Stearic acid	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ·COOH	Stearyl amine	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ·NH <sub>2</sub>	n-Octadecyl mercaptane	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ·SH

**Table 2** Chemical composition (wt%) of 1050 aluminum specimen.

Si	Fe	Cu, Mn, Mg, Cr, Ti	Al
0.31	0.10	<0.01 (respectively)	99.58



**Fig. 2** Schematic illustration of experimental apparatus.

1; Calomel reference electrode, 2; Working electrode (Specimen), 3; Pt counter electrode, 4; Beaker, 5; Rotater, 6; Heater, 7; Thermo couple.

### 3.3 分極測定

腐食抑制作用の判定方法には種々あるが、ここでは日亜計器製ポテンショスタット HP-E 型（入力抵抗  $10^8 \Omega$ ）と同社製設定電位自動加減装置 MK-3 型を併用し、0.1 V/min. の電位走査速度分極測定を行なった。Fig. 2 は本実験装置の概略を示したものである。

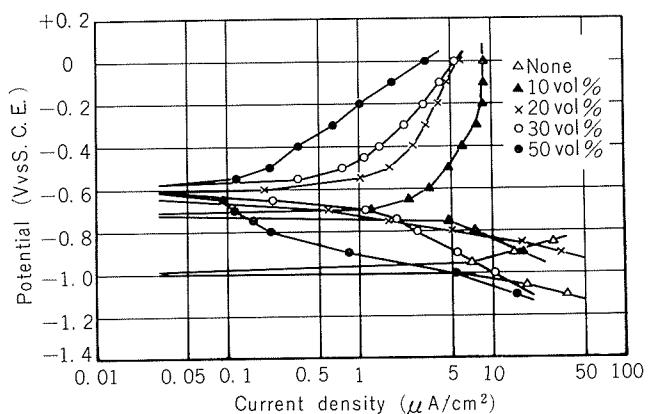
## 4. 実験結果および考察

### 4.1 エチレングリコールの作用

まず最初に、本実験において空試験液として用いたエチレングリコール水溶液の作用について検討した。結果を Fig. 3 に示した。この図から明らかなように、試料の分極抵抗は、エチレングリコールの濃度の増加に伴ない顕著に増大した。

Dempster<sup>5)</sup> や Dragulescu<sup>6)</sup> によれば、エチレングリコールは、その分子中の水酸基が金属と容易にキレートを形成するため、金属に対してかなりの腐食性を有すると報告されている。またこのことは、理論的にも十分説明できることである。

しかしながら、本調査によると、エチレングリコールは Table 3 に示したように、それ自身きわめて低電気伝導度



**Fig. 3** Effects of concentration of ethylene glycol on polarization curve for 1050 aluminum in tap water under stirring condition at 80°C.

**Table 3** Relationship between concentration of ethylene glycol and electric conductivities at 80°C.

Conc. of ethylene glycol (vol%)	Electric conductivities ( $\mu\Omega/cm$ )	
	Dilution with pure water	Dilution with tap water
0	3.6	157.5
10	3.3	116.1
20	2.5	83.0
50	1.9	31.5
100		0.9

物質であることがわかったため、上記実験結果は、エチレングリコールが2.で述べたいわゆる拡散型インヒビターとしての性質を有していることに基づくものと判断される。

一般に化学における反応性は、系の攪拌などによって高まるときされているが、エチレングリコール水溶液中における試料の分極抵抗は、流速を増すにつれて低下することを確認した。

### 4.2 n-アルキル化合物の作用

#### 4.2.1 炭素数の影響

本実験に用いた各有機化合物の炭素数の影響について検討した結果を Fig. 4 および 5 に示した。濃度は  $10^{-3} mol/l$ , pH は 7 に調節した。

これらの結果によると、n-カルボン酸については、炭素数の増加に伴ない分極抵抗を増大する現象が見られ、炭素数 10 以上では空試験液中よりも大きくなつた。

一般にこの種の化合物は、Fig. 6 に示したように、分子中の官能基（極性基または親水基）が金属に吸着し、炭化水素基（非極性基または疎水基）が金属面に対してしゃへい的な効果をもたらして抑制作用を呈するといわれている<sup>8) 9) 10)</sup>。ただし、多数の側鎖をもつ構造は分子間会合や立体障害などを起こして抑制効果を減退させるとの報告もあ

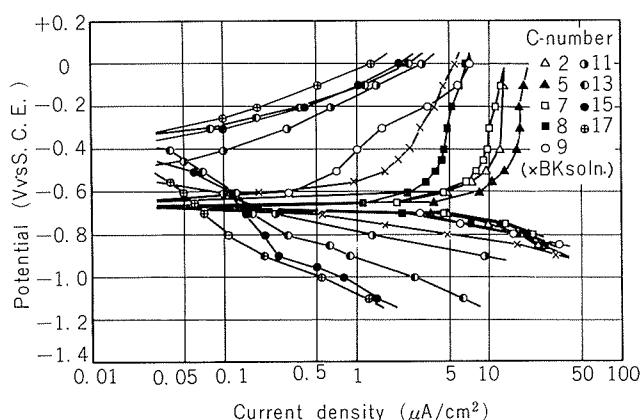


Fig. 4 Effects of carbon number of  $10^{-3}$  mol/l n-carboxylic acids on polarization curve for 1050 aluminum in 20vol% ethylene glycol aqueous solution under stirring condition at pH7 and 80°C.

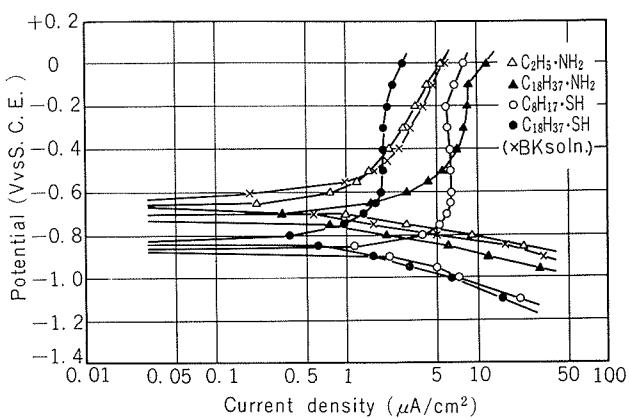


Fig. 5 Effects of carbon number of  $10^{-3}$  mol/l n-amines and n-mercaptanes on polarization curve for 1050 aluminum in 20vol% ethylene glycol aqueous solution under stirring condition at pH7 and 80°C.

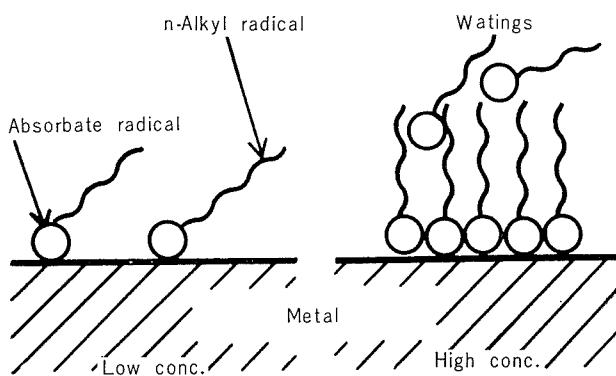


Fig. 6 Absorption models of n-alkyl compounds.

る<sup>8,9)</sup>。n-カルボン酸の場合、長鎖のものほどその分極抵抗が高まることはこのことから説明がつく。

なお、n-アミンおよびn-メルカプタンについては、この試験条件下で官能基が吸着能力を発揮できなかったためと考えられる。

#### 4.2.2 pH の影響

Fig. 7 および Fig. 8 は、カルボン酸系についてはステアリン酸を、アミン系についてはステアリルアミンを代表的にとりあげ、pH の影響を調査した結果である。メルカプタン系についてもn-オクタデシルメルカプタンを用いて同様な調査を行なったが、有効なpH領域は得られなかつたため省略した。

なお、インヒビターは同一系にアニオンが共存するとその効果がしばしば高められる場合があること（アニオン効

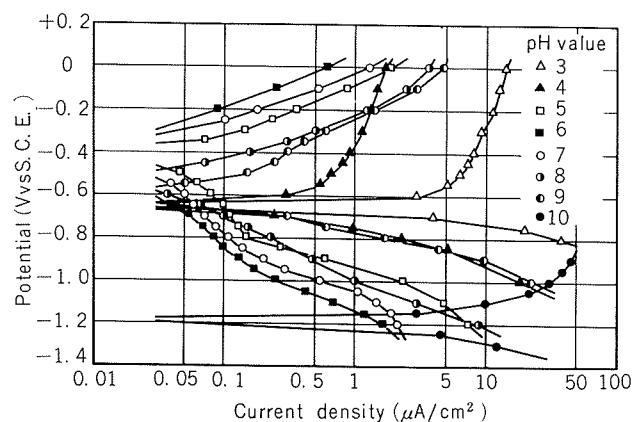


Fig. 7 Effects of pH on polarization curve of 1050 aluminum in 20vol% ethylene glycol aqueous solution containing  $10^{-3}$  mol/l stearic acid under stirring condition at 80°C.

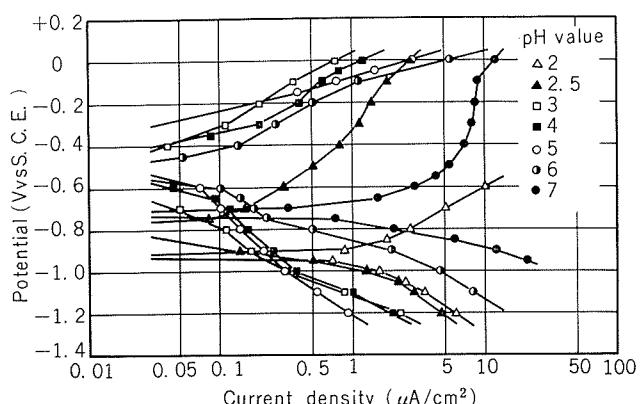
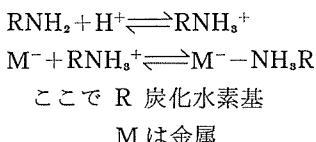


Fig. 8 Effects of pH on polarization curve of 1050 aluminum in 20vol% ethylene glycol aqueous solution containing  $10^{-3}$  mol/l stearyl amine under stirring condition at 80°C.

果)<sup>9)</sup>がわかっているため、pH の調節には、経験的にもっとも影響の小さいと思われる硝酸および水酸化ナトリウムの希薄溶液を使用した。

この結果、もっとも有効に作用する pH は、ステアリン酸では 6、ステアリルアミンでは 3~4 であることがわかった。n-カルボン酸の抑制作用と pH との関係については十分な考察は下し得ない。しかし、アミンの場合は酸性水溶液中でそれがオニウムイオンとなって、クーロン力により金属の負電荷部（アノード）にいわゆる物理吸着することで大方の意見は一致している。古くは Mann ら<sup>10)</sup>がこの場合をとくに陰極吸着（説）と名づけて報告している。



メルカプタンについても酸性水溶液中ではアミンと同様な作用機構が考えられるが、本実験で全く無効であった理由は 4.2.4において考察する。

#### 4.2.3 濃度の影響

ここでは、n-カルボン酸のみを用いて、4.2.2 で得られた最適 pH 値(6)にて濃度の影響を検討した。結果を Fig. 9 に示した。

これによると、4.2.1 では無効であった n-カプロン酸および n-カブリル酸などの低級カルボン酸も、高濃度にすると有効性を増す傾向が見られた。また、本実験に用いた最高級 n-カルボン酸であるステアリン酸の場合は、 $10^{-4}\text{mol/l}$  では空試験中の分極抵抗と同程度まで低下したが、 $10^{-3}\text{mol/l}$  以上にても有効性はそれほど向上しなかった。これは Fig. 6 に示した高濃度側の吸着モデルからもわかるように、多くのインヒビター分子が存在する場合、個々の分子は垂直に吸着するようになり、さらに高濃度にしても待期インヒビターとして存在するだけで、被覆面積には変化を与えないためと考えられる。これらの現象は、

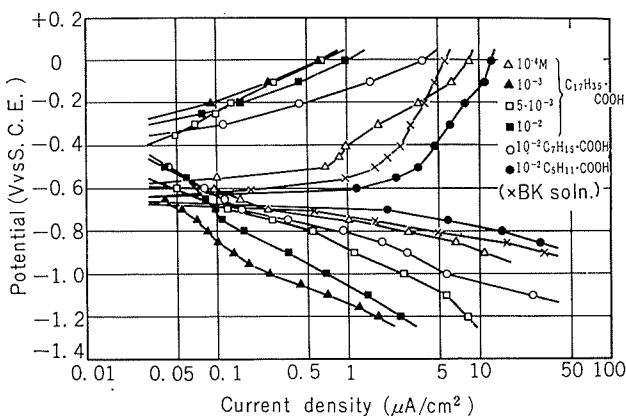


Fig. 9 Effect of concentration of n-carboxylic acids on polarization curve of 1050 aluminum in 20 vol% ethylene glycol aqueous solution under stirring condition at pH 7 and 80°C.

次式で表わされる Langmuir 型の吸着<sup>2)11)</sup>を示したものといえる。

$$X = abC / (1 + aC)$$

ここで X は吸着量

C は濃度

a は吸着力を表わす定数

b は飽和吸着量を表わす定数

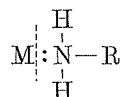
この式は単純な物理吸着の場合に適用され、Mann ら<sup>10)</sup>は陰極吸着説の証明に用いている。

なお、ここでは試験しなかったが、n-アミンの場合も酸性側では n-カルボン酸と同様な作用を呈するものと推察される。

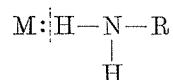
#### 4.2.4 官能基と吸着機構について

過去、アミンを主剤とするインヒビターの研究は数多くなされており、その吸着機構もかなり明確にされてきている。

Hackerman ら<sup>12)</sup>は、前述した物理吸着説を否定するものではないが、アミンの酸性水溶液中で生じたアンモニウムイオンは一部解離して電子提供性となり、窒素原子の有する孤立電子対と金属の共有結合的ないわゆる化学吸着説をいくつかの実験結果をもとに提唱した。

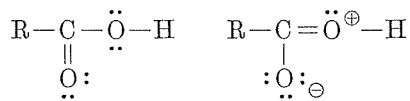


また藤井ら<sup>13)</sup>は、化学吸着の中には、さらにプロトン提供による吸着もあると主張している。すなわちアミンはその活性水素を、金属は電子を提供して、いわゆる水素結合により吸着するというものである。



メルカプタンの場合も酸性側ではアミンと同様な吸着機構が考えられるが、本実験において全く無効であった理由は、電気陰性度<sup>14)</sup>（原子が電子を引きよせる力）では硫黄原子（2.5）が窒素原子（3）および酸素原子（3.5）に劣るが、電子密度は高く、とくに高温ではメルカプタンの反応性が著しく高まるとの報告<sup>8)</sup>もあり、かえって腐食性を示したためと考えられる。またこの現象には（他の全ての現象も含めて）、エチレングリコールとの共存系であることが無視できない。

n-カルボン酸の場合は次のような共鳴構造が存在すると考えられ、これらの双極子および負電荷部が金属との吸着



（イオン化した場合）



作用に関与しているものと思われる。一般に炭化水素基は、感応効果により相手の原子（または原子団）を陰性にする作用を有しており、その程度は、炭素数または側鎖が多いほど大きいことがわかっている<sup>15)</sup>。

またn-カルボン酸については、ちなみに炭素数11以上のもののナトリウム塩についても同様な調査を行なった。ナトリウム塩の方がかなりすみやかに溶解したが、分極抵抗値は酸の場合とほとんど有意差は認められなかった。一部には、カルボキシル基を有する化合物は強いキレート化剤であるとの報告<sup>16)</sup>もある。

なお、最近では、インヒビターの構造（共鳴効果と感応効果など）と電子密度との関連性、また単に官能基に限らずπ電子系での吸着<sup>17)</sup>、さらにはキレート結合<sup>18)</sup>など、概して電子の授受を問題にした研究が多い。

## 5. 市販品不凍液との比較

最後に、二・三の市販品不凍液についても様な調査を行ない、本実験においてもっとも良好な結果を得たステアリン酸とのアノードの分極抵抗値を比較した結果をTable 4に示した。いずれの市販品不凍液もステアリン酸より低値であったばかりか、BおよびC品は空試験液よりも劣っていた。

Table 4 Comparision of polarization resistances of anode between stearic acid and several commercial coolants.

Test solutions	Polarization resistances of anode (mV/μA/cm <sup>2</sup> )
20vol% ethylene glycol	80
10 <sup>-3</sup> mol/l stearic acid (pH6)	550
Commercial coolants	A
	B
	C

## 6. 結 言

80°C・流動状態を与えた20 vol%エチレングリコール水道水溶液中における1050アルミニウムの分極抵抗におよぼすn-カルボン酸、n-アミンおよびn-メルカプタンの作用を調査し、以下の結果を得た。

(1) pH7における三種化合物の炭素数の作用は、n-カル

ボン酸の場合炭素数の増加に伴ない分極抵抗値も増大したが、他の2化合物については、同じpHにおいてこのような現象は観察されなかった。

(2) 三種化合物のそれぞれの最高級のものを用いて行なった最適pH値の調査によると、ステアリン酸はpH6、ステアリルアミンはpH3~4であったが、n-オクタデシルメルカプタンの場合は存在しなかった。

なおこの結果から、アミンの場合も酸性側では(1)におけるn-カルボン酸の場合と同様な効果が期待できるであろう。

(3) n-カルボン酸のみを用いて濃度の影響を検討したところ、ステアリルアミンの場合は10<sup>-3</sup>mol/l以上添加しても有効性はそれほど向上しなかったが、低級なものは濃度の増加に伴ない有効性も増す傾向がみられた。

(4) 以上の実験結果を総合的に評価すると、本実験条件下での三種化合物の有効性の順位は、n-カルボン酸 > n-アミン > n-メルカプタンと判断される。

(5) なお、エチレングリコール自身も拡散型インヒビターと思われる抑制作用を呈した。

## 文 献

- D.R. Sexsmith, E.Q. Petrey and R. M. Silverstein : Mat. Protection, 11(1972), 851.
- 石山豊次：電気化学, 22(1954), 150.
- 伊豆山実：金属化学, 5(1968), 92.
- 末高治ら：腐食インヒビターの作用機構，日本金属学会第Ⅱ総合分科会資料，東京，(1972).
- N.S. Dempster : Corrosion, 15(1959), 395.
- C. Dragulescu, E. Petrovici, D. Lazar-Jucu et M. Birzescu : Corrosion, 19(1971), 60.
- 藤井晴一：金属表面技術, 9(1958), 19.
- M. H. Akstinat : Werkstoffe u. Korrosion, 21(1970), 273.
- 藤井晴一, 田辺弘往, 前田浩：防食技術, 18(1969), 404.
- C.A. Mann and Shih-Jen Chiao : Ind. Eng. Chem. 39(1947), 910.
- O.L. Riggs and R.M. Hurd : Corrosion, 23(1967), 252.
- N. Hackerman and H. R. Schmidt : Corrosion, 5(1949), 237.
- 小林賢三, 藤井晴一：防食技術, 18(1969), 540.
- 小寺熊三郎：化学教育, 17(1969), 7.
- 永井芳男, 好野雄：有機化学, 丸善, 東京, (1963), 53.
- 早川保昌, 加藤紘子, 河合重征：電気化学, 37(1969), 804.
- N. Hackerman : Corrosion, 18(1962), 332.

## 多結晶 Al-Mg 合金板の加工硬化特性

土 田 信

住友軽金属工業株式会社

# 多結晶 Al-Mg 合金板の加工硬化特性

土 田 信\*

## Strain Hardening of Polycrystal Al-Mg Alloy Sheets

by Shin Tsuchida

Relations between true stress and strain under uni-axial tension were obtained over a wide range of strain hardening for polycrystal aluminum alloy sheets containing 0.5~6 wt% magnesium. Specimens prepared as cold rolled and full annealed condition were deformed at room temperature and at a strain rate  $3 \times 10^{-3}/\text{sec}$ .

Strain hardening in the case of cold rolled sheets, described by the n-power law viz.  $\sigma = K\varepsilon^n$  is uniform in each material over all range of strain. On the other hand, strain hardening in full annealed condition has shown two or three types of hardening corresponding to the magnitude of strain. The strain hardening exponent  $n$  obtained for annealed materials in the strain range just before the appearance of local deformation becomes minimum at the solute concentration 0.5~2 wt% and maximum at 5 wt%. This minimum is hardly observed in the case of cold rolled sheets.

These behaviors are neither corresponding to the change of total elongation nor to the Erichsen value.

### 1. 緒 言

アルミニウムの加工硬化については、これまでに多くの研究がなされている。単結晶試験片を用いた実験では、変形に伴なうすべり帯の様子<sup>1, 2)</sup> や転位のセル組織の形成<sup>3)</sup>などが観察され、結晶方位の変化などとともに、加工硬化に至る変形過程の解析がなされている。また実用材料に関する研究では、加工技術の進歩に伴なう加工速度の上昇から、高速変形を含むひずみ速度依存性<sup>4, 5, 6)</sup>が比較的多く調べられているほか、超塑性特性<sup>7)</sup>、破断伸びおよび流れ応力の温度依存性<sup>8)</sup>、結晶粒度依存性<sup>9)</sup>などについて研究が行なわれている。これらの研究は、材料の加工という立場から行なわれているものもあるが、多くは、材料の変形機構を究明し体系化しようとしているようである。

近年アルミニウムおよびその合金が、例えば浴槽、DI 缶、DR 缶、自動車車体などのように高度の深絞りや圧延（しごき）加工による成形品に用いられるようになり、これら材料の変形挙動に関する多くのデータと、これらの成形技術に対応しうる優れた加工性能をもつ材料の開発が要求されるようになってきた。そこで本報では、各種アルミニウム合金の変形能に関する研究の一端として、Al-Mg 二元合金の室温、単軸引張変形における加工硬化特性を調査し、破断伸び、引張強さ、Mg 量などの対応について得られた結果を報告する。

### 2. 加工硬化特性

単軸引張変形における真応力一ひずみ曲線の加工硬化領域は近似的に次の式で表わすことができる。

$$\sigma_r = K\varepsilon^n \quad (1)$$

ここで  $K$ ,  $n$  は定数

(1)式における指数  $n$  は、加工硬化の程度を表わすパラメータで、ここではひずみ硬さ指数と呼ぶことにする。引張試験片の局部的断面減少（くびれ）が荷重一伸び曲線の極

Table 1 Chemical compositions and grain size of test materials.

Materials	Chemical compositions (wt%)					Grain size of annealed specimen ( $\mu$ )
	Al	Mg	Fe	Si	Cu	
99.99% Al	99.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	119
Al-0.5%Mg	R	0.48	—	—	—	83
Al-1% Mg	R	1.00	—	—	—	82
Al-2% Mg	R	2.00	—	—	—	72
Al-3% Mg	R	2.86	—	—	—	70
Al-4% Mg	R	4.02	—	—	—	87
Al-5% Mg	R	4.91	—	0.02	—	76
Al-6% Mg	R	5.89	—	0.02	—	72

\*研究部

大点で開始するものとすれば、ひずみ硬化指数  $n$  は、くびれ発生時の真ひずみ ( $\varepsilon_c$ ) と等しくなることが、理論および実験により確認されている<sup>10,11)</sup>。すなわち、このような条件の下では、ひずみ硬化指数  $n$  は、試験片の均一伸びを表わすパラメータといふこともできる。またひずみ硬化指数  $n$  は化学成分、組織、結晶粒度など材料的因子のほか、ひずみ速度、温度などの変形条件によっても当然変化する。いっぽう(1)式における定数  $K$  は単位塑性ひずみを生ずるに必要な応力を表わしており、弾性領域におけるヤング率と似た意味をもつパラメータであるのでここでは塑性係数と称することにする。塑性係数  $K$  は、ひずみ硬化指数  $n$  と同様に、材料的要因と変形条件によって変化するものと考えられるが、筆者の行った別の実験によれば、 $K$  値は  $n$  値よりも組織に鈍感である。

これらのパラメータ  $n$ ,  $K$  は、(1)式から分る通り、真応力と真ひずみを両対数プロットした時の直線の勾配および  $\varepsilon = 1$  における切片として求めることができ、またこの直線性から真応力一ひずみ曲線を(1)式に近似することの適否が判定される。

### 3. 実験方法

試料は 99.99% のアルミニウム地金を再溶解し、これに 99.9% Mg を 0.5~6 wt% 添加したものである。それらの化学成分は Table 1 に示すとおりである。配合された溶湯は、152mm 径の金属製鋳型に鋳造し、表面層を 5mm 切削除去した後、鋳造組織を破壊するために 400°C で 25 mm 厚の板に熱間鍛造し、450°C で 5 時間均質化処理した後、引き続き熱間圧延で 3.0mm 厚としさらに冷間圧延により 1.0mm 厚の板とした。従って各試験片加工材 [H] の冷間圧延率は 66% で、試験片成形後 400°C 1 時間の熱処理を施したものと焼鈍材 [O] とした。試験片は圧延方向に平行に切り出し、その形状は平行部巾 20mm、長さ 100 mm、肩の丸味半径 20mm、つかみ部の巾 40mm である。試験機は島津オートグラフ IS-10T でロードセル容量 2 Ton、引張速度 20mm/min ( $\dot{\varepsilon} \approx 3 \times 10^{-3}$ /sec) とした。引張試験は室温で行ない、伸びの測定は標点間きより 50 mm の差動変圧器型伸び計を用い、X-Y レコーダーによって記録された荷重一伸び線図から読み取った値を真応力一ひずみに換算した。なお、試験片の結晶粒度測定は O 材についてのみ行い、板面における平均切片長  $\bar{l}$  から平均結晶粒径  $d = 1.68 \bar{l}$  として求めた<sup>12)</sup>。その値は Table 1 に示すとおりである。

### 4. 実験結果と検討

#### 4.1 引張強さ

引張強さ  $\sigma_B$  は Fig. 1 に見られるように Mg 量とともに単調に増加する。この変化は熱間圧延材について得られた結果<sup>13)</sup>と同じであり、冷間圧延材 [H] の引張強さは焼

鈍材 [O] のそれより常に大きく、その差は Mg 量が多いほど大きくなる傾向にある。Table 1 に示した結晶粒径に見られる各試験片間の僅かな差は引張強さには影響を及ぼしていないようである。

#### 4.2 破断伸び

試験片が破断するまでの全伸びは Fig. 2 に示す様に、1~3% の Mg 添加によって減少し、更に Mg 量が増すと再び増加する。この現象はよく知られていることで、Mg の固溶による硬化でくびれ発生に難易が生ずるために現れるものと考えられる。すなわち、Al-Mg 合金に顕著に現れるセレーションの観察から考えれば 1~3% の Mg を含む試験片では、荷重変動の素となる局部的変形帯の移動が試験片表面においても明瞭に認められ、この局部的変形帯が何らかの障壁に出会った時容易にその位置で断面減少を進行させ破断に至るのに対し、3% 以上の Mg を含む場合には、停滯した局部的変形帯はすぐには断面減少に進展せず、別の局部的変形帯が移動を繰返し、十分な加工硬化をした後にきわめて小さい局部的断面減少を起こして破断することと対応している。現象的にはこのように解されるものの、セレーションやくびれ発生が Mg 量によって変化することの物性的解析は必ずしも十分でなく、次に述べるひずみ硬化指数および塑性係数の変化から推定されるような硬化機構の差違の可能性をも含めて今後究明されるべき問題である。

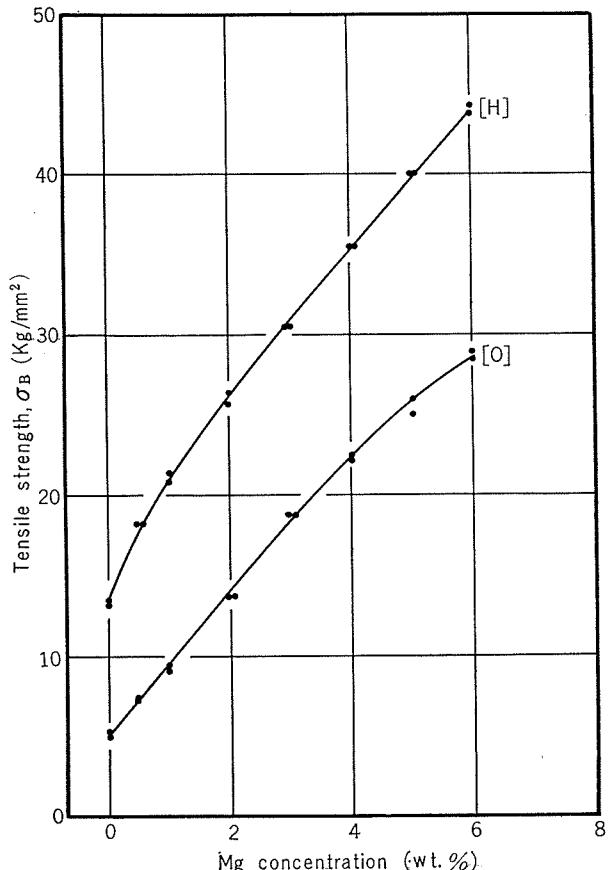


Fig. 1 Tensile strengths of polycrystal Al-Mg alloy sheets.

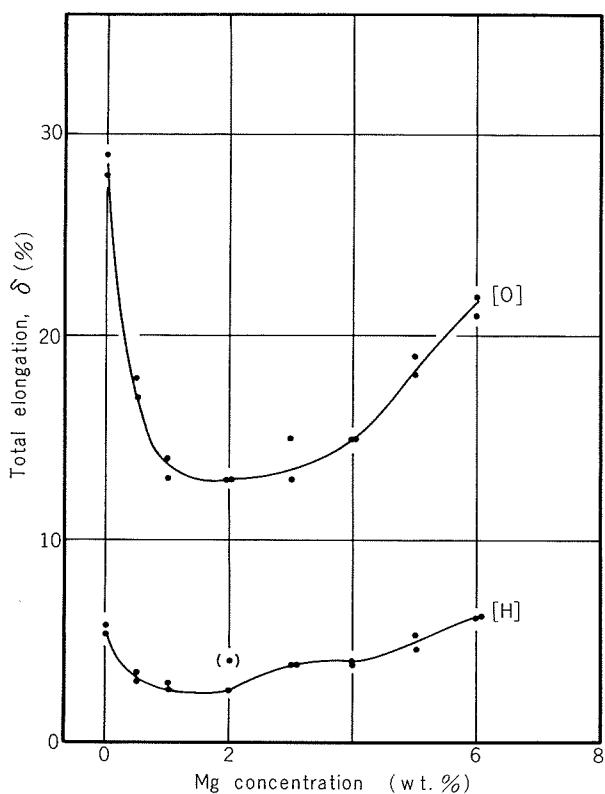


Fig. 2 Total elongations of polycrystal Al-Mg alloy sheets.

#### 4.3 ひずみ硬化指数

ひずみ硬化指数  $n$  は 4.6 項に述べる如く、ひずみ領域によって変化する。Fig. 3 には加工材と焼鈍材の荷重一伸び曲線が極大を示す直前における  $n$  値を最小二乗法によって求めた結果を図示した。焼鈍材の  $n$  値は Mg の少量添加 (0.5~2 wt%) で著しく減少し 3% 以上の添加で増加するが、5% 添加で飽和する傾向にある。6% Mg 添加材では 5% 添加材よりも減少しているが、6% を越える Mg の添加により更に減少するのか否かについては明らかでない。6% 以上の Mg を含む鉄塊の塑性加工が割れを生じてきわめて困難であることから推定すれば、Mg 量が多い場合には  $n$  値は更にある程度減少するのではないかと思われる。

加工材の  $n$  値は焼鈍材の値に比べ約一桁小さく、Mg 量の影響が現れるのは 3% 以上添加した場合である。3% 以上の添加で  $n$  値が増加し、5% で極大を示した後、6% で減少する傾向は焼鈍材の場合と同じであるが、2% 以下の少量添加では純アルミニウムの場合と殆ど差がないのが特徴である。これは、2% 以下の Mg を含む合金の冷間圧延によって出来た加工硬化に対する下部構造が Mg 量によって変わることを意味している。

Fig. 3 に示した  $n$  値は、試験片のくびれ発生直前において求めたもので、このひずみ範囲において加工硬化が転位の交差すべりによって起っているものとすると、焼鈍材の  $n$  値が Mg の少量添加によって減少することは、転位の交差すべりが容易になっているためと解され、加工材で同じ様な減少が現れないのは、転位の完全なセル組織が固溶し

ている Mg 原子よりもより支配的に転位のすべりを制御しているのではないかと考えられる。3% 以上の Mg が固溶している場合には、加工材、焼鈍材とともに同じ様な増減が現れることから、Mg 原子が転位のすべりを支配しているのであろう。

ひずみ硬化指数  $n$  は破断伸び  $\delta$  の Mg 量による変化と同じような変化を示しているが完全に一致するわけではない。それは  $n$  値が均一伸びに相当する量であることから当然のことである。大森ら<sup>11)</sup>による精密な実験によれば、 $n$  値と均一伸びとはよく一致しているが、今回の測定による  $n$  値と荷重一伸び曲線が極大を示す時の真ひずみ  $\varepsilon_c$  とは一致せず、Table 2 に示すように常に  $\varepsilon_c$  は  $n$  値より小さい。この不一致の原因は、試験片の不均一変形すなわち、試験片表面または内部に存在した微小な欠陥が切欠き効果を生ぜしめ、不均一変形が起り理想的平滑材よりも小さい伸びで破断しているためであろうと考えられる。このように不均一変形が起っていると推察されるにもかかわらず、真応力とひずみの両対数プロットは Fig. 6 および Fig. 7 に見られるように良い直線性を示しており、また大森らが 99.4% の工業用純アルミニウムについて求めた  $n$  値 0.25 ( $\dot{\varepsilon} = 1 \times 10^{-3}/\text{sec}$ ) と比較しても、純度の影響を考慮すれば、ここに得た  $n$  値が妥当なものと評価して差支えないと判断される。

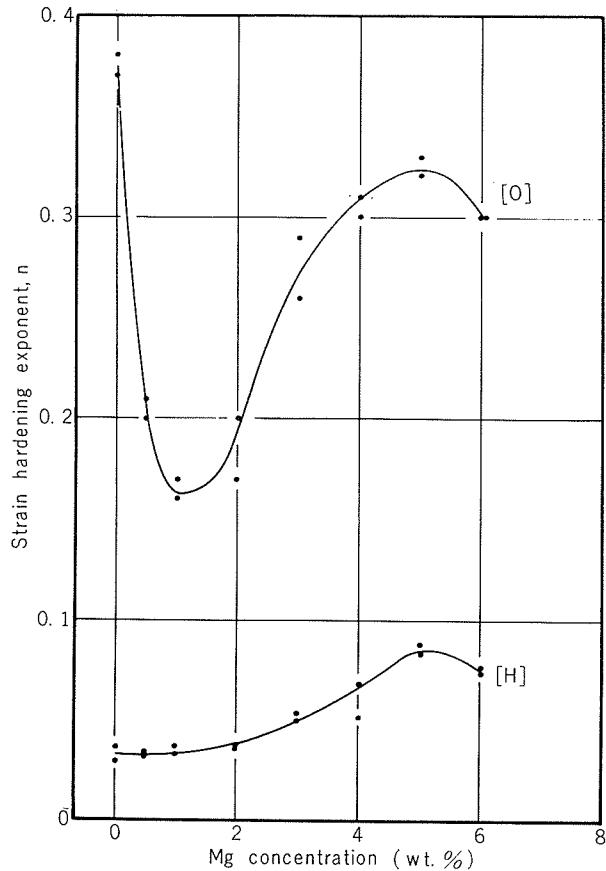


Fig. 3 Concentration dependencies of strain hardening exponent for polycrystal Al-Mg alloy sheets.

ひずみ硬化指数  $n$  は結晶粒度によっても変化するが、ここに用いた試験片の結晶粒径範囲ではほとんどその影響はない。例えば再結晶させた純鉄においては結晶粒が大きくなると  $n$  値も増加し、その増加する割合は結晶粒径  $25\mu$  と  $200\mu$  の場合で約33% ( $n=0.3 \rightarrow 0.4$ ) である<sup>14)</sup>。アルミニウムにおける加工硬化の結晶粒度依存性はこれに比べてはるかに小さいので<sup>9)</sup>、99.99%Al 焼鈍材の試験片の場合を除けば、結晶粒度の影響は、ここで得た  $n$  値には現れていないと考えられる。

#### 4.4 塑性係数

前項に示したひずみ硬化指数に対応する塑性係数  $K$  を Fig. 4 に示す。Mg 2%以下では加工材より焼鈍材の  $K$  値が小さく、Mg 3%以上では加工材と焼鈍材とで等しくなる。Mg 2~3%を境界にして加工材と焼鈍材の  $K$  値の挙動が異なることは、 $n$  値における増減の差違と対応しているようだ、これらから Mg 2~3%を境界にして加工硬化の機構が異なるのではないかと思われる。

塑性係数  $K$  は引張強さ  $\sigma_B$  と比較的よい相関を持っている。焼鈍材においては  $K$  値は  $\sigma_B$  の1.6~2.2倍、加工材においては1.2~1.4倍である。

#### 4.5 エリクセン値

エリクセン値  $EV$  は Fig. 5 に示すとおり Mg 添加によって減少するがその減少は Mg 4%以上を添加した加工材で著しく、焼鈍材では余り変化しない。エリクセン値は破断伸びまたはひずみ硬化指数と相關がないことが明らかである。これはエリクセン試験において試験片に働く応力が単軸引張の場合と異なるためと考えられ、このような応力状態下における加工硬化は単軸引張の場合と区別しなければならないことを意味している。

#### 4.6 ひずみ領域によるひずみ硬化指数の変化

単軸引張変形による真応力とひずみの関係を(1)式で表わすことの妥当性は、真応力とひずみを両対数プロットしたときの直線性から判断される。Fig. 6 および Fig. 7 には、それぞれ焼鈍材と加工材についての真応力の二乗とひずみ

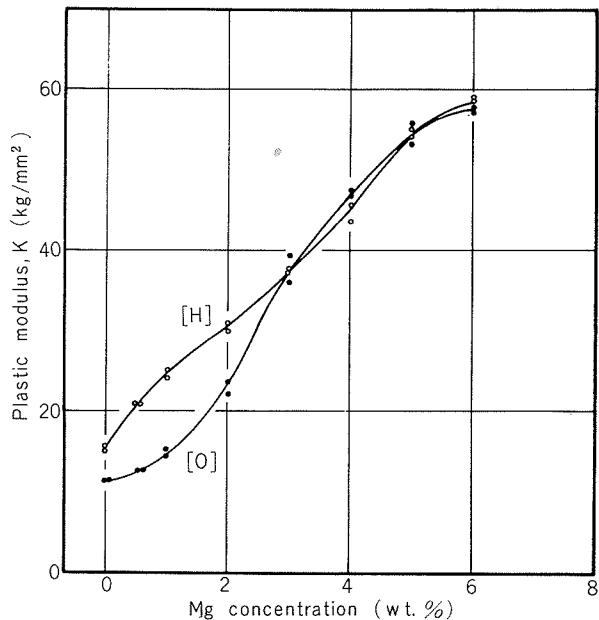


Fig. 4 Concentration dependencies of plastic modulus for polycrystal Al-Mg alloy sheets.

のプロットを示してある。ここで真応力の二乗をプロットしたのは直線の勾配を大きくするためであり、したがって直線の勾配はひずみ硬化指数  $n$  の2倍、 $\varepsilon = 1$  における切片は塑性係数  $K$  の二乗となる。

Fig. 6 は焼鈍材について得られた結果である。各試料とも十分な直線性が認められ(1)式の妥当性を示しているが、ひずみ領域によって直線の勾配が変化することが特徴である。Mg 1%以下のときは直線の勾配は二段階に変化し、2%以上のMgを含む試料では三段階に変化している。Fig. 6 で  $\varepsilon \leq 4 \times 10^{-3}$  の範囲は弾性変形領域で  $n=1$  (図中直線の勾配は2) となるが、荷重一伸び曲線の記録精度が不十分なので省略されている。Mg 1%以下の直線の折点は、そのひずみ範囲から Mg 2%以上の場合に見られる高ひずみ側の折点に対応するものと見なされる。そこでこの折点で区切られる直線の各部分に対応する加工硬化を低

Table 2 Strain hardening exponents and plastic modulus of polycrystal Al-Mg alloy sheets.

Materials	as cold rolled				as annealed			
	strain hardening exponent, $n_k$	plastic modulus, $K$ (kg/mm²)	critical strain, $\varepsilon_c$	strain range for $n$ and $K$	strain hardening exponent, $n_k$	plastic modulus, $K$ (kg/mm²)	critical strain, $\varepsilon_c$	strain range for $n$ and $K$
99.99% Al	0.033	15.5	0.019	0.01~ $\varepsilon_c$	0.38	11.4	0.25	0.05~ $\varepsilon_c$
Al-0.5% Mg	0.033	21.2	0.027	0.006~ $\varepsilon_c$	0.21	12.6	0.15	0.07~ $\varepsilon_c$
Al-1% Mg	0.035	24.6	0.025	0.006~ $\varepsilon_c$	0.17	14.9	0.12	0.08~ $\varepsilon_c$
Al-2% Mg	0.037	30.5	0.023	0.007~ $\varepsilon_c$	0.19	23.1	0.12	0.07~ $\varepsilon_c$
Al-3% Mg	0.052	37.5	0.036	0.006~ $\varepsilon_c$	0.28	38.0	0.13	0.08~ $\varepsilon_c$
Al-4% Mg	0.060	44.8	0.038	0.006~ $\varepsilon_c$	0.31	47.3	0.14	0.09~ $\varepsilon_c$
Al-5% Mg	0.086	54.7	0.046	0.008~ $\varepsilon_c$	0.33	54.5	0.16	0.09~ $\varepsilon_c$
Al-6% Mg	0.076	57.9	0.059	0.01~ $\varepsilon_c$	0.30	57.7	0.19	0.10~ $\varepsilon_c$

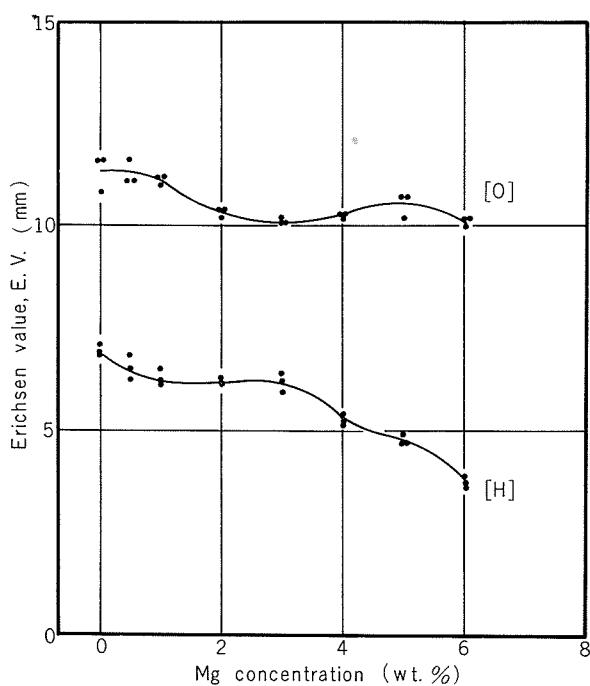


Fig. 5 Erichsen values of polycrystal Al-Mg alloy sheets.

ひずみ側からそれぞれ加工硬化の第一、第二、第三段階として区別することにしよう。第一段階から第二段階に移行する時の直線勾配の変化率はMg量とともに大きくなっている。これは塑性係数または引張強さの変化と同じ傾向にある。また第二段階から第三段階に移る時の勾配変化率は

Mg1~2%の範囲で大きくなっている。この範囲でひずみ硬化指数が減少することと対応している。第一段階におけるn値は0.12~0.35で、Mg量の増加とともに減少するが、第二段階におけるn値は0.4~0.5でMg量によって余り変化しない。第三段階におけるn値はFig. 3およびTable 2に示したとおりで、Table 2に示したn値、K値のひずみ範囲はこの第三段階のひずみ領域を意味している。大森ら<sup>11)</sup>が得ているひずみ硬化指数はそのひずみ範囲からこの第三段階について求めたものと考えられる。このように多結晶アルミニウム合金試験片に現れる加工硬化の二つまたは三つの領域は、単結晶の加工硬化に現れる三つの領域とよく似ており、各領域においてそれぞれ加工硬化の機構が異なるのではないかと思われるが、現段階でそれを証明するものはないようである。

これに対し、Fig. 7に示した加工材の場合には、弾性変形領域から徐々に加工硬化領域に移行する。移行のひずみ範囲は $\varepsilon = 2 \sim 7 \times 10^{-3}$ で、弾性変形領域の上限はMg添加量とともに増大している。また加工硬化領域では、99.99%Alの場合を除いて良い直線性を示している。

このように、Al-Mg合金の加工硬化領域における真応力とひずみの関係を(1)式のようなn乗則で表わすことは十分適切であると判断されるが、焼鈍材の場合にはひずみ領域によって加工硬化の現象が異り、塑性係数Kおよびひずみ硬化指数nが変化することは加工硬化の研究に際し注意しなければならないことである。

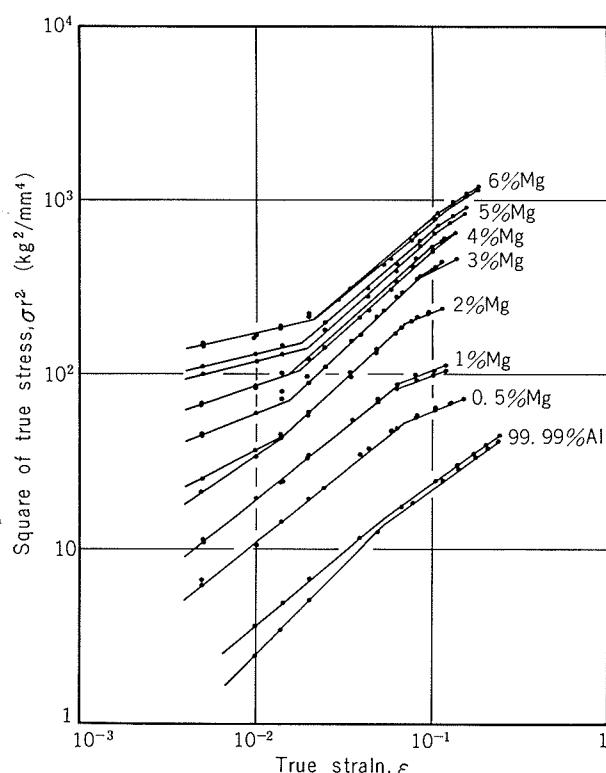


Fig. 6 Relations between true stress and true strain in logarithmic scale for polycrystal Al-Mg alloy annealed sheets.

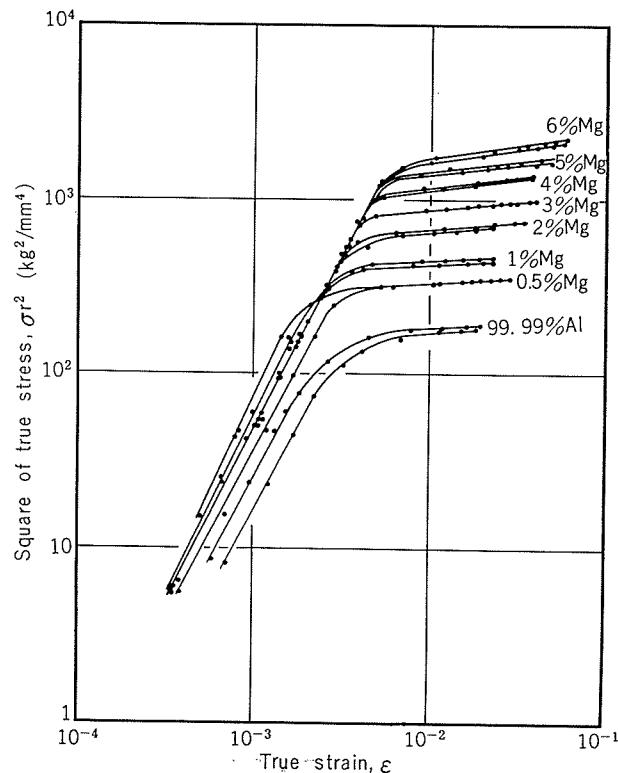


Fig. 7 Relations between true stress and true strain in logarithmic scale for polycrystal Al-Mg alloy cold rolled sheets.

## 5. 総 括

6%以下のMgを含む多結晶Al-Mg合金の冷間圧延材およびその焼鈍材を室温において単軸引張変形させた時の加工硬化特性について次のような結果が得られた。

- (1) 加工硬化領域における真応力  $\sigma_r$  と真ひずみ  $\varepsilon$  の関係は  $n$  乗則  $\sigma_r = K\varepsilon^n$  によって表わすことができる。冷間圧延状態の材料では、定数  $K$ ,  $n$  はひずみによって変化しないが、焼鈍材ではひずみの大きさとともに 1%以下のMgを含む場合には二段階に、2%以上のMgを含む場合は三段階に変化する。各段階においてはそれぞれ  $n$  乗則が成立する。
- (2) 試験片のくびれ発生に対応する荷重一伸び曲線の極大が現れる直前におけるひずみ硬化指数  $n$  は Mg量によって変化する。冷間圧延材では Mg量増加とともに  $n$  は増大し、Mg5%において極大を示す。いっぽう焼鈍材では、Mg0.5~2%で極小を示したあと Mg量とともに増大し、冷間圧延材と同様に Mg5%において極大を示す。このときひずみ硬化指数  $n$  は冷間圧延材で 0.03~0.09、焼鈍材では 0.16~0.38 の範囲で変化する。
- (3) 塑性係数  $K$  は冷間圧延材、焼鈍材とともに Mg量の増加にともない単調に増加するが、Mg3%以上では冷間圧延材と焼鈍材とで同じ  $K$  値を示すのに対し、Mg2%以

下では焼鈍材の方がより小さい  $K$  値を示す。くびれ発生直前のひずみ範囲で得られた  $K$  値は、冷間圧延材で引張強さ  $\sigma_B$  の 1.2~1.4 倍、焼鈍材では 1.6~2.2 倍である。

- (4) ひずみ硬化指数  $n$  は破断伸び  $\delta$  とは完全には対応しない。またエリクセン値とも対応はない。

## 文 献

- 1) 作井誠太, 角間孜, 森勉; 日本金属学会誌, 29(1965), 903.
- 2) 吉田進, 永田徳雄; 日本金属学会誌, 30(1966), 879.
- 3) 作井誠太, 角間孜, 森勉; 日本金属学会誌, 29(1965), 665.
- 4) 作井誠太, 中村正夫; 応用物理, 32(1963), 731.
- 5) 河田幸三, 福井伸二, 清野次郎; 応用物理, 32(1963), 742.
- 6) 作井誠太, 佐藤公子; 日本金属学会誌, 33(1969), 1268.
- 7) 松木賢司, 山田正夫; 日本金属学会誌, 37(1973), 448.
- 8) R.P. Carrker, Jr. and W.R. Hibbard, Jr.; Trans. AIME, 209(1957), 1157.
- 9) A.W. Thompson and M.I. Baskes; Phil. Mag., 28(1973), 301.
- 10) H.I. Fusteld; J. Appl. Phys., 20(1949), 1052.
- 11) 大森正信, 沖本繁之, 吉永芳豊; 日本金属学会誌, 36(1972), 803.
- 12) A.W. Thompson; Metallography, 5(1972), 366.
- 13) 広沢栄一, 土田信; 住友軽金属技報, 15(1974), 106.
- 14) D.J. Dingley and D. Mclean; Acta Met., 15(1967), 885.

## Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性に およぼす遷移元素の影響

福 井 利 安

住友軽金属工業株式会社

# Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性に およぼす遷移元素の影響\*

福井 利安\*\*

## Effect of Transition Elements on Notch Toughness of Al-Zn-Mg Alloys and Their Welds

by Toshiyasu Fukui

Effect of such transition elements as Mn, Cr, Ti, V and Fe on notch toughness of artificially aged Al-Zn-Mg alloy plates and welds was studied by measuring the notch-tensile and yield strength ratios and the Charpy impact value. Mn, Cr, Zr and Ti increased the strength and notch toughness of high purity alloy plates, possibly because these elements produced the fine precipitates and refined the recrystallized grains. However, Fe decreased the notch toughness, although it increased the strength by inducing fine grains. It was suggested that this was due to the incoherent compounds, formed on casting, which remained undissolved during homogenizing treatment.

The tendency of the strength increase of commercial Al-Zn-Mg alloy plates by the addition of Mn, Zr, Ti, Ni and Co was smaller than that of high purity alloys. Further, these elements hardly improved the ductility and toughness of commercial purity alloys.

Because the transition elements were forced to dissolve in the matrix by rapid solidification during welding, the effect of transition elements on the welds was simple. Some elements slightly increased the notch toughness of the high purity alloys, while they did not improve that of the commercial alloys. Grain refinement by the Zr and Ti addition hardly improved the notch toughness of the welds.

### 1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金は構造用材料としてのすぐれた性能と多くの利点を有しているが、比較的応力腐食割れ感受性が強く、また靱性に劣る欠点がある。このため従来より本系合金の破壊特性に関して多くの研究がなされており、主要合金元素、微量添加元素および熱処理の影響について種々調べられている<sup>1)~4)</sup>。しかしながら、本系合金の耐応力腐食割れ性、溶接性あるいは強度の改善の見地から実用合金にはしばしば添加されるMn, Cr, Ti, Vなどの遷移元素が、本系合金およびその溶接部の靱性におよぼす影響に関して基礎的な観点より系統的に調べられた研究はあまりなく不明な点も多々認められる。

筆者はすでに微量のMnおよびZrを含む Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の切欠靱性および引裂抵抗は不純物であるFeおよびSiの増加とともに著しく低下することを報告した<sup>5)</sup>。そこではFeおよびSiを含む第二相の晶出およびこの残留が原因していることを示唆したが、MnやZrなどの影響あるいはこれら微量元素の添加による結晶粒度

の変化の影響についてはみずごしてきた。

そこで本報では、これらのこととも考慮して Al-Zn-Mg 合金およびその溶接部の靱性およびその破壊特性におよぼす遷移元素の影響について検討することにした。

### 2. 実験材料および方法

実験材料は高純度地金(99.99%Al)および普通純度地金(99.5%Al)で溶製した Al-4.5%Zn-1.5%Mg(wt%)合金で、Mn, Cr, Zr, Ti, V, Fe, Ni, Co, Moなどの遷移元素を0~0.4% (MnおよびFe) および0~0.2% (その他の元素) の範囲でそれぞれ添加した。実験材料の化学成分を Table 1 に示す。

720°Cで鉄鋳型に鋳込み、450°C×24hrの均質化加熱を行なって後、熱間および冷間圧延で2および6mm板にした。母材の熱処理は465°C×3hrの溶体化処理後強制空冷し室温での予備時効後120°C×24hrの焼戻し時効(T6処理)である。いっぽう溶接材(6mm板)は共金の溶加材でTIG法(両面各1パス)により作成した。

靱性(切欠靱性、引裂抵抗、破壊靱性)は切欠靱性についてのみ調べることにし、切欠一平滑引張試験による切欠強度比ならびに降伏比、およびVノットシャルピー衝撃試

\*軽金属, 24 (1974), 158 に発表

\*\*研究部

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Note	High purity alloys					Commercial purity alloys				
	Zn	Mg	Fe	Si	others	Zn	Mg	Fe	Si	others
none	4.41	1.49	<0.01	<0.01	—	4.48	1.52	0.30	0.09	—
Mn addition	4.30	1.42	<0.01	<0.01	0.11(Mn)	4.54	1.56	0.28	0.08	0.10(Mn)
	4.32	1.42	<0.01	<0.01	0.20(Mn)	4.58	1.57	0.28	0.07	0.21(Mn)
	4.32	1.53	<0.01	<0.01	0.41(Mn)	4.60	1.57	0.29	0.08	0.39(Mn)
Cr addition	4.48	1.48	<0.01	<0.01	0.05(Cr)	4.52	1.52	0.27	0.08	0.05(Cr)
	4.44	1.46	<0.01	<0.01	0.09(Cr)	4.52	1.52	0.28	0.09	0.09(Cr)
	4.41	1.45	<0.01	<0.01	0.19(Cr)	4.57	1.54	0.29	0.08	0.19(Cr)
Zr addition	4.37	1.44	<0.01	<0.01	0.05(Zr)	4.47	1.53	0.29	0.09	0.05(Zr)
	4.37	1.44	<0.01	<0.01	0.10(Zr)	4.50	1.55	0.29	0.08	0.10(Zr)
	4.48	1.50	<0.01	<0.01	0.18(Zr)	4.54	1.58	0.30	0.09	0.18(Zr)
Ti addition	4.46	1.51	<0.01	<0.01	0.04(Ti)	4.52	1.52	0.29	0.08	0.08(Ti)
	4.54	1.52	<0.01	<0.01	0.11(Ti)	5.52	1.51	0.30	0.09	0.14(Ti)
	4.51	1.51	<0.01	<0.01	0.22(Ti)	4.58	1.55	0.29	0.08	0.26(Ti)
V addition	4.50	1.48	<0.01	<0.01	0.04(V)	4.43	1.49	0.27	0.09	0.05(V)
	4.43	1.47	<0.01	<0.01	0.10(V)	4.55	1.54	0.27	0.08	0.10(V)
	4.45	1.48	<0.01	<0.01	0.19(V)	4.58	1.55	0.28	0.09	0.20(V)
Fe addition	4.33	1.43	0.10	<0.01	(Fe)	—	—	—	—	—
	4.41	1.47	0.19	<0.01	(Fe)	—	—	—	—	—
	4.31	1.44	0.88	<0.01	(Fe)	—	—	—	—	—
Ni addition	—	—	—	—	—	4.45	1.43	0.27	0.07	0.05(Ni)
	—	—	—	—	—	4.49	1.45	0.29	0.09	0.09(Ni)
	—	—	—	—	—	4.40	1.42	0.28	0.08	0.19(Ni)
Co addition	—	—	—	—	—	4.60	1.58	0.28	0.08	0.04(Co)
	—	—	—	—	—	4.55	1.57	0.28	0.07	0.09(Co)
	—	—	—	—	—	4.52	1.54	0.27	0.08	0.17(Co)
Mo addition	—	—	—	—	—	4.47	1.53	0.29	0.07	0.10(Mo)
	—	—	—	—	—	4.45	1.52	0.28	0.09	0.13(Mo)
	—	—	—	—	—	4.51	1.55	0.30	0.08	0.21(Mo)

験による吸収エネルギーで評価した。Fig. 1 に試験片形状とその概略寸法を示す。試験温度は室温 (R.T.) および -196°C である。

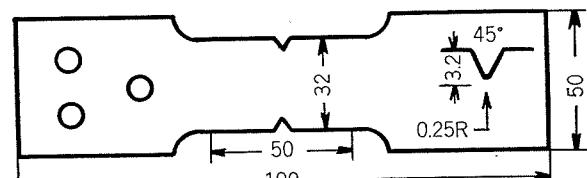
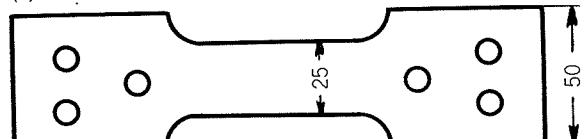
### 3. 実験結果

#### 3.1 母材の引張性質および結晶粒度

Fig. 2 に高純度地金で溶製した Al-4.5%Zn-1.5%Mg 合金板 (2 mm厚) の室温における引張性質におよぼす遷移元素の影響を示す。これより明らかに Zr, Fe, Ti および Mn の添加により引張強さはかなり増加している。とくに Zr および Fe 添加の影響が大きい。しかし V や Cr の添加によっても引張強さは少し増加している。いっぽう伸びは Zr を除いてほとんど変化していない。0.18%Zr の添加で伸びが著しく低下しているのは、後述するごとく再結晶が抑制されているためである。

Fig. 3 に普通純度合金の結果を示す。0.09%Cr, 0.21% Mn などの添加で引張強さは増加し、その他の添加元素の影響も認められるが、前述の高純度合金の場合とくらべると引張強さの増加率は少ない。また、変化は不規則である。伸びについては高純度合金とほぼ同様であり、0.18%Zr 添加材のみかなり減少している。

(A) Notched and unnotched tensile tests



(B) Charpy impact test

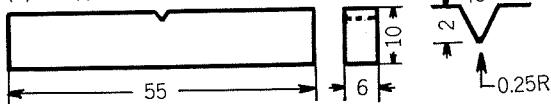


Fig.1 Shape and size of test specimens.

Fig. 4 に高純度および普通純度地金で溶製した Al-4.5%Zn-1.5%Mg 基合金板のミクロ組織を示す。高純度合金はかなり粗大な結晶粒であるが、普通純度合金では微細である。また、これでは鋳造時に晶出した不溶性の Fe-Si 系の化合物が多く認められ、繊維状に並んでいる。

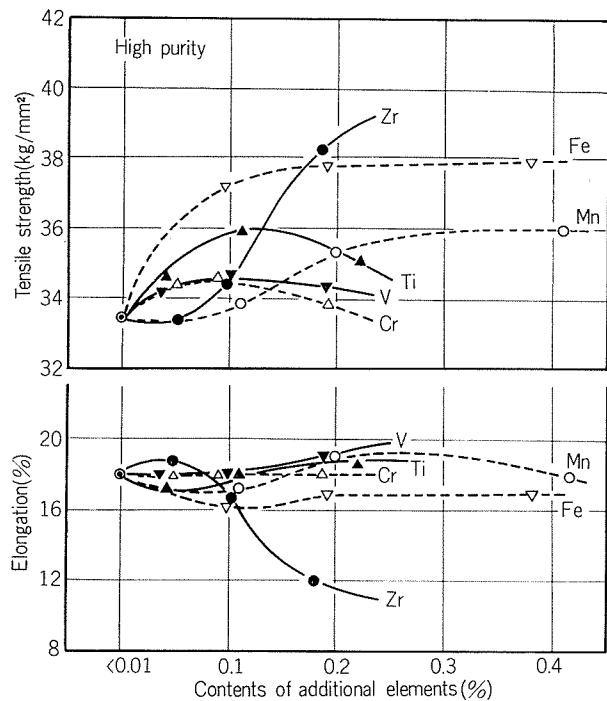


Fig. 2 Effect of transition elements on tensile properties of high purity Al-Zn-Mg alloy sheets at room temperature.

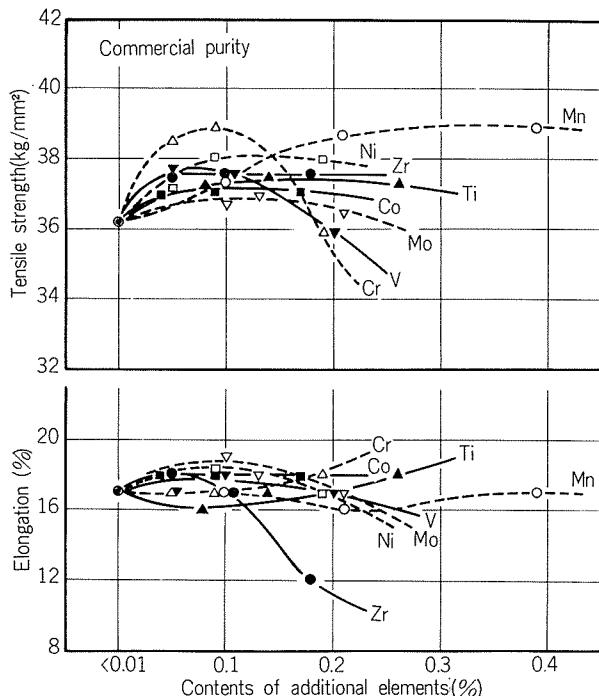


Fig. 3 Effect of transition elements on tensile properties of commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets at room temperature.

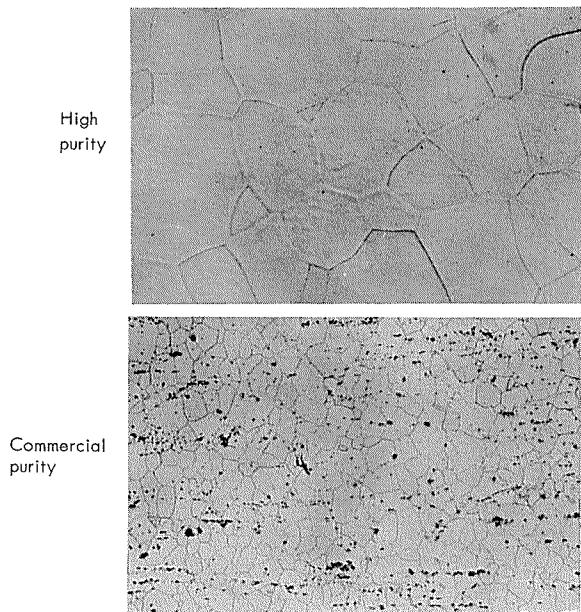


Fig. 4 Micro-structures of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets. Solution-treated at 465°C for 3hrs and then aged at 120°C for 24hrs. ( $\times 100$ ,  $\times 0.8$ )

Fig. 5 は高純度合金で 0.11, 0.20 および 0.41% Mn および 0.05, 0.10 および 0.18% Zr を添加したものである。Mn および Zr、いずれの場合も添加量の増加とともに結晶粒は微細化している。なお 0.18% Zr の添加では再結晶が完了しておらず、0.41% Mn の添加では混粒が著しい。

Fig. 6 は高純度および普通純度合金板の結晶粒度における遷移元素の影響を総括したものである。高純度の場合、基合金はかなりの粗粒であるが、遷移元素の添加で著しく微細化されている。いっぽう普通純度の場合、基合金自体がかなりの微細結晶であり遷移元素の添加の影響はあまり認められない。前述の引張性質の変化がこれらの結晶粒度の変化と密接に関連していることは容易に推察される。

### 3.2 母材の切欠靭性およびその破壊特性

Fig. 7 に高純度および普通純度地金で溶製した Al-4.5% Zn-1.5%Mg 合金板の -196°C における切欠引張強さにおける遷移元素の影響を示す。まず高純度合金では 0.18% Zr の添加で切欠強度は著しく増加している。0.11% Ti, 0.09% Cr, 0.38% Fe および 0.41% Mn の添加によつても切欠強度は少し増加しているが、Zr 添加にくらべると著しく少ない。いっぽう普通純度合金でも Zr 添加の効果は著しいがその他の元素の影響は少ない。

Fig. 8 に高純度合金を -196°C で切欠引張試験した試料の電顕破面（レプリカ法）を示す。いずれの試料も粒界割れである。ただし、いずれにも dimple が形成されており cleavage あるいは quasi-cleavage pattern は認められない。Mn および Zr 添加の影響としては、これらの添加材では粒界近傍にまで dimple は形成されているが、基合金では粒界近傍が平坦になっている。しかしこれらの相違が Mn および Zr 添加による断定することはできない。なお、普通純度合金についても破面観察を行なったが、Mn および Zr 添加の影響はとくに認められなかった。

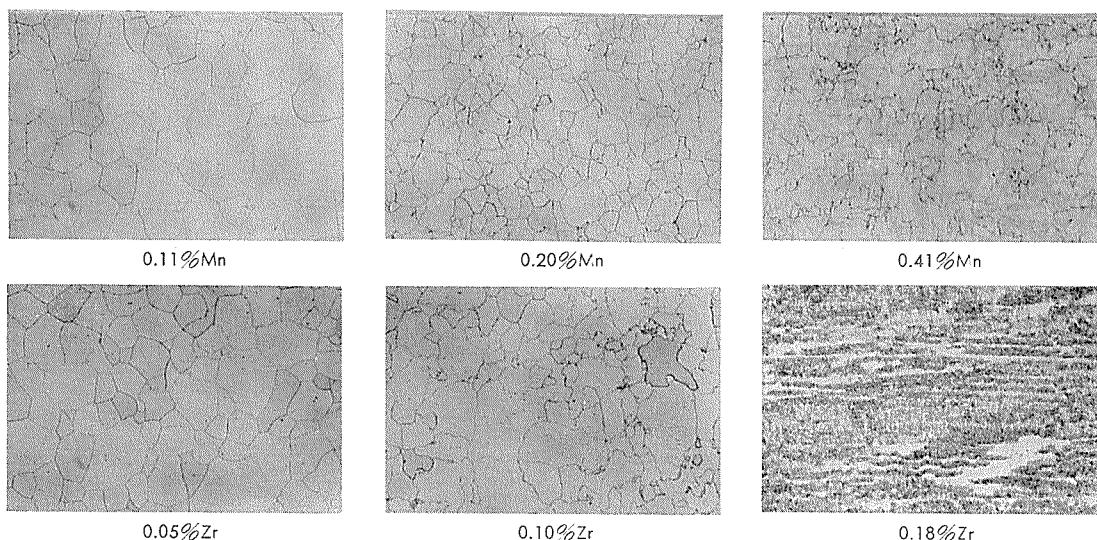


Fig. 5 Micro-structures of high purity Al-Zn-Mg alloy sheets containing 0.11~0.41% Mn and 0.05~0.18% Zr. Solution-treated at 465°C for 3hrs and then aged at 120°C for 24hrs. ( $\times 100 \times 0.6$ )

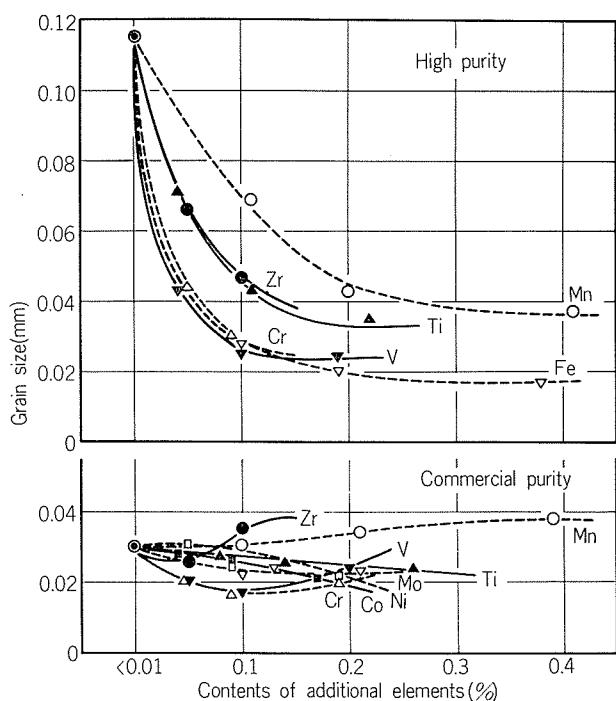


Fig. 6 Effect of transition elements on grain size of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets. Specimen containing 0.18% Zr does not completely recrystallize on solution-treatment at 465°C.

Fig. 9 に高純度および普通純度合金板の室温における切欠降伏比 ( $\sigma_B'/\sigma_{0.2}$ ) におよぼす遷移元素の影響を示す。これより明らかとなごとく、高純度合金ではZr, Cr, Ti, Mn およびVの添加により切欠降伏比は増加している。ただしV添加ではその添加量が0.19%と多くなると基合金のレベルまで低下している。Fe の添加は切欠降伏比を少し低下させている。いっぽう普通純度合金では V, Cr, Mn などの添加により切欠降伏比は著しく低下している。その他の元

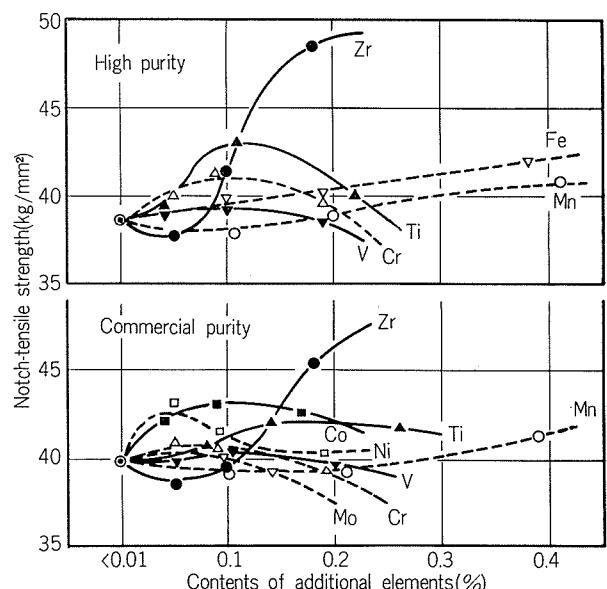


Fig. 7 Effect of transition elements on notched tensile strength of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets at -196°C.

素の添加ではあまり変化はないが、添加量が多くなると、全体的に切欠降伏比は低下する傾向を示すようである。同様にして切欠強度比 ( $\sigma'_B/\sigma_B$ ) についても調べたが、ほぼ類似した結果が得られた。

Fig. 10 は圧延方向に平行に切欠を入れた試料 (6 mm 板) の-196°Cにおけるシャルピー衝撃値を示す。高純度合金ではCr, Mn, Zr, Vなどの添加によりシャルピー衝撃値は増加している。とくにCrによる影響が強い。Fe およびTiの添加では、わずかであるがシャルピー衝撃値は低下している。いっぽう普通純度合金では、これらの元素の添加の影響はほとんど認められず、また全体的にシャル

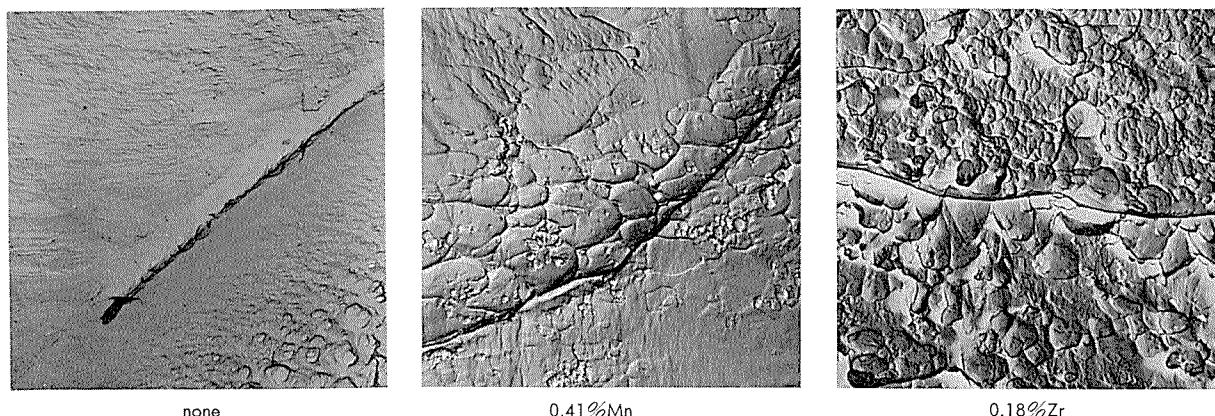


Fig. 8 Electron-fractographs of notch-tensile specimens tested at  $-196^{\circ}\text{C}$  in high purity Al-Zn-Mg alloy sheets.  
( $\times 4,000 \times 0.6$ )

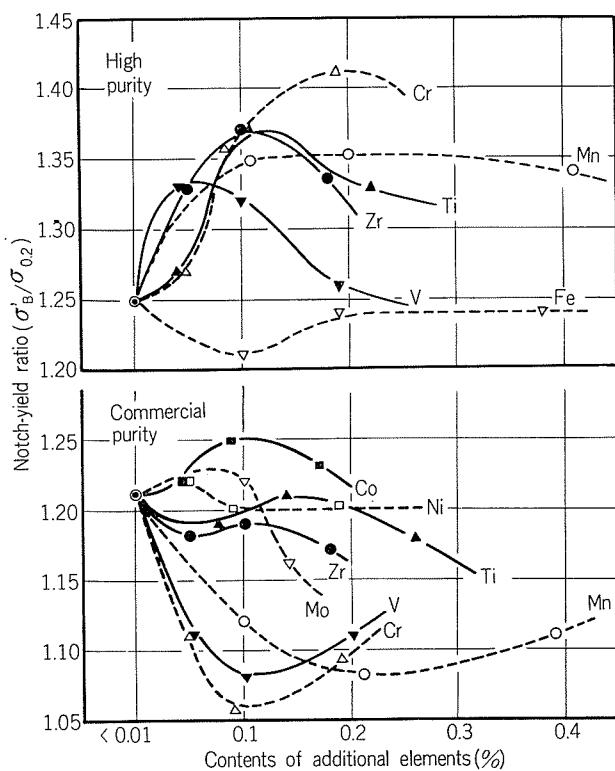


Fig. 9 Effect of transition elements on notch-yield ratio of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets at room temperature.

ピ一衝撃値は低い。

Fig. 11 は圧延方向に直角に切欠を入れた結果である。高純度合金の場合、Zr および Cr の影響が顕著で、これらの添加によりシャルピー衝撃値は著しく増加している。Mn の添加も 0.41%になるとシャルピー衝撲値は少し増加している。V, Fe, Ti などの影響は少ない。いっぽう普通純度合金でも Cr, Zr の影響が認められ、ともにシャルピー衝撲値は増加している。この他の添加元素の影響はほとんど認められない。なお Zr を添加した場合、採取試料の方向によってシャルピー衝撲値は著しく異なっているが、これは前述の Fig. 5 に示すとく再結晶が完了せず纖維

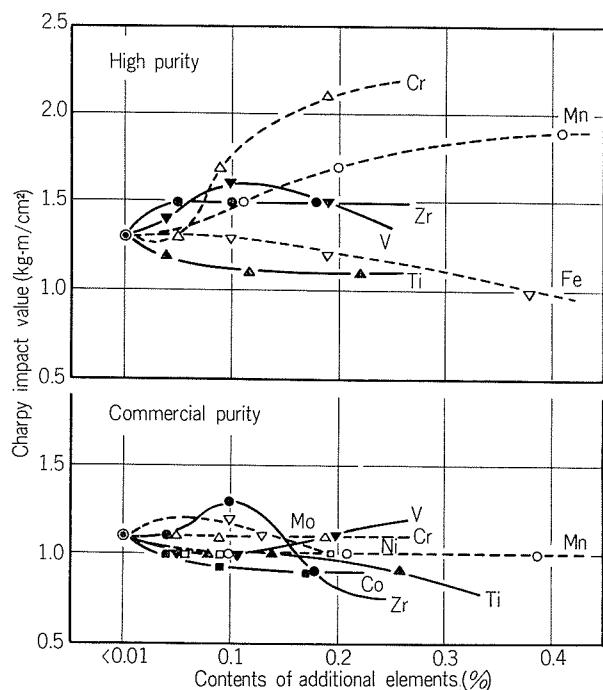


Fig. 10 Effect of transition elements on Charpy impact value of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy plates at  $-196^{\circ}\text{C}$ . Notched parallel to the rolling direction of plate.

状組織が残存していることと関連するのであろう。

### 3.3 溶接部の切欠靱性およびその破壊特性

Fig. 12 はTIG 溶接部の  $-196^{\circ}\text{C}$  におけるシャルピー衝撲値におよぼす遷移元素の影響を示す。高純度の場合、0.04% V, 0.05% Zr, 0.11% Ti などの添加によりシャルピー衝撲値は少し増加している。その他 Mn, Cr, Fe などの添加によってもシャルピー衝撲値は少し増加しているが、この添加量が多くなると逆に減少する傾向を示している。しかし、これらの変化は全体的に不規則である。いっぽう普通純度合金の場合、一部の例外を除いてこれらの遷移元素を添加してもほとんど変化しないあるいは全体的に少し減少する傾向を示している。

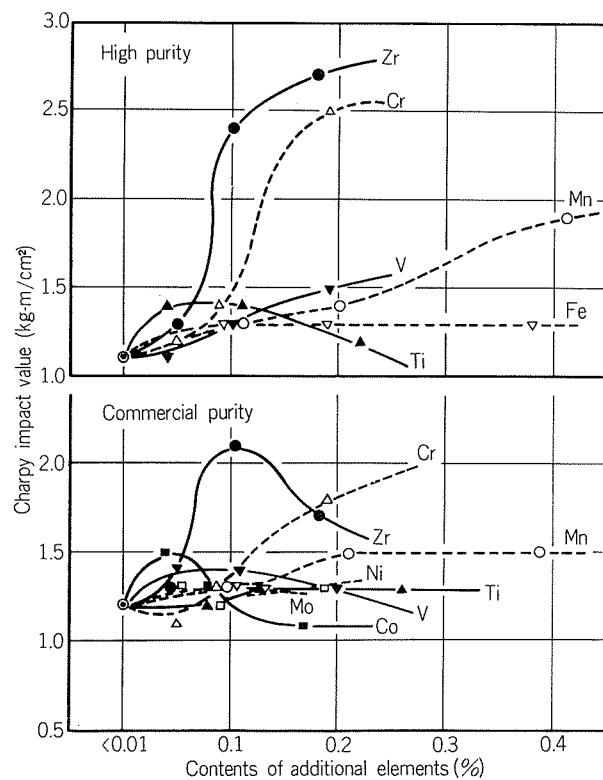


Fig. 11 Effect of transition elements on Charpy impact value of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy plates at  $-196^{\circ}\text{C}$ . Notched normal to the rolling direction of plate.

Fig. 13 は高純度および普通純度地金で溶製した試料の TIG 溶接部のマクロ組織を示す。これより明らかなどとく、高純度合金では Zr の添加で結晶粒は著しく微細化しているが、Mn ではあまり微細化していない。いっぽう普通純度合金の溶接部では、いずれの試料も全体的にかなり微細な組織である。0.18% Zr を添加したものではとくに微細結晶を示している。しかし Fig. 12 に示すシャルピー衝撃値の結果と対比すれば明らかなどとく、溶接部の結晶粒を微細化しても切欠靱性はほとんど増加しておらず、こ

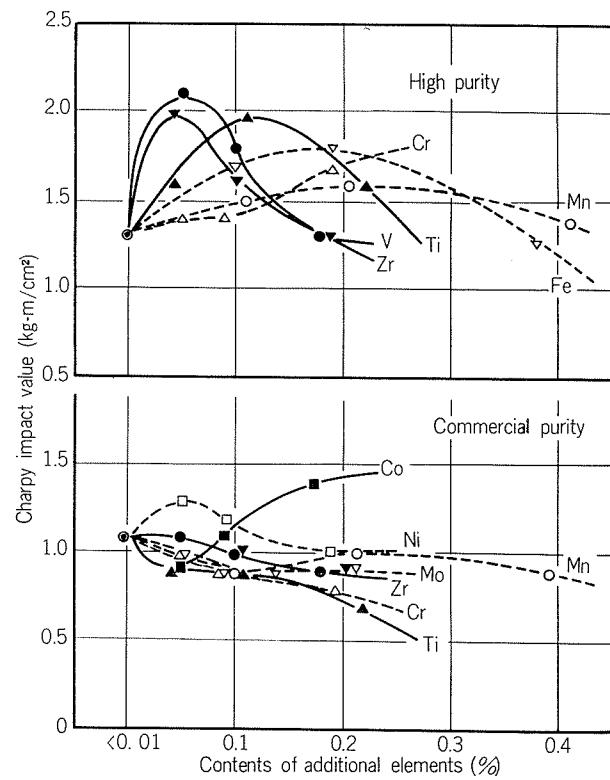


Fig. 12 Effect of transition elements on Charpy impact value of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy welds at  $-196^{\circ}\text{C}$ .

れらの間には直接の関連性があるようには思えない。

Fig. 14 は高純度および普通純度合金の  $-196^{\circ}\text{C}$  におけるシャルピー衝撃試験片の破断部先端の新面ミクロ組織を示す。これより明らかなどとく、高純度合金では完全な粒界破断となっている。普通純度合金でも主として粒界破断であるが、一部デンドライト境界での破断も認められるようである。なお、室温でのシャルピー衝撃試験片の破断部についても調べたが、高純度合金ではほぼ粒界破断であるが、普通純度合金では必ずしも粒界破断となっていない部分も認められた。

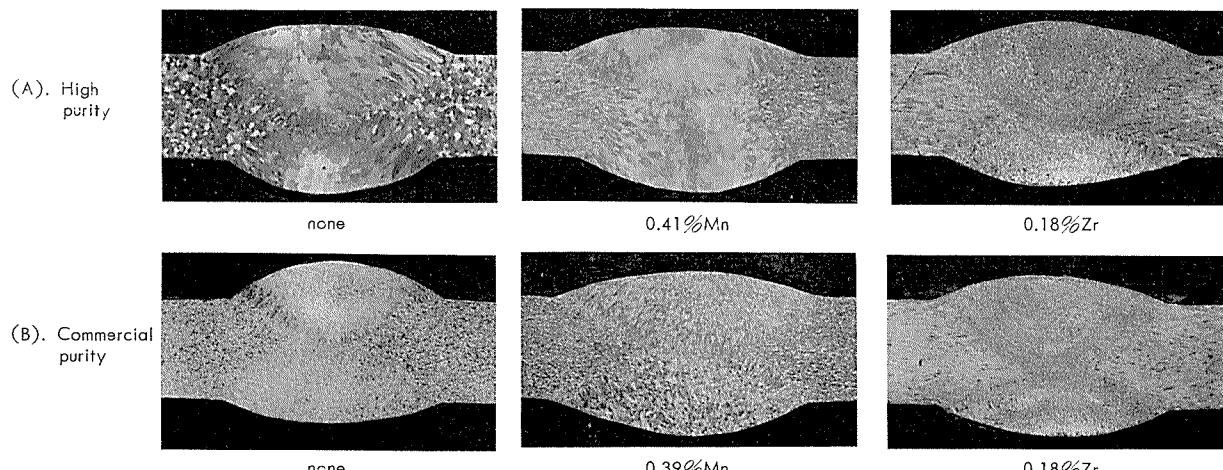


Fig. 13 Macro-structures of TIG-welds in high and commercial purity Al-Zn-Mg alloys with or without Mn and Zr. ( $\times 3 \times 0.7$ )

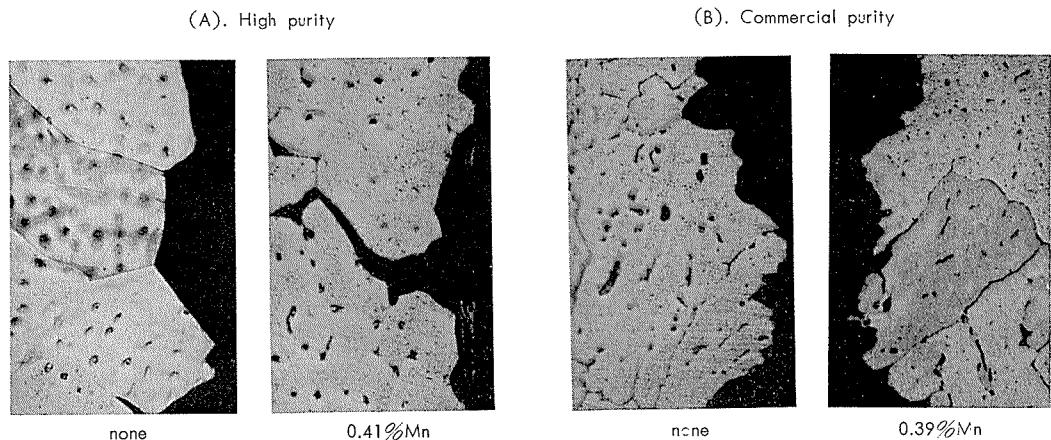


Fig. 14 Cross-section of the fractured edge of Charpy impact specimens tested at  $-196^{\circ}\text{C}$  in high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy welds. ( $\times 400 \times 0.6$ )

#### 4. 考 察

Al-Zn-Mg 合金の破壊靶性に関してはすでに多くの報告があり、実用合金相互の比較あるいは高力 Al-Cu および Al-Zn-Mg-Cu 合金との対比などが行なわれている。<sup>9)~10)</sup> また基礎的な観点より微量添加元素、不純物あるいは熱処理の影響などについても報告されている。<sup>11)~13)</sup> いっぽう溶接部についても結晶粒度、デンドライトセルサイズ、不純物量あるいは長期間時効の影響などについて報告されている。<sup>9)~10)</sup> しかしここれまでの研究において、Al-Zn-Mg 合金には必須の添加元素である Mn, Cr, Zr, Ti などの遷移元素が本系合金およびその溶接部の靶性にどのような作用をおよぼしているかについては、まだ明らかにされていないようと思われる。

本報の Fig. 2 に示すとく、高純度 Al-Zn-Mg 合金では Zr, Mn, Fe などの添加により引張強さは著しく増加している。これは Fig. 6 より明らかなるとく、結晶粒の微細化に大きく依存していると思われる。すなわち Fig. 2~4 を比較すれば明らかなるとく、普通純度合金では基合金自体、高純度の基合金よりかなり微細結晶粒であり引張強さも約  $3 \text{ kg/mm}^2$  ほど高い。しかも普通純度合金では高純度合金にくらべて遷移元素の添加の影響が小さく、強度の増加も少ない。これらの事実は、結晶粒の微細化が強度の増加にひじょうに強い影響をおよぼしていることを示すものである。しかし Fig. 2 および 6 よりわかるごとく、結晶粒が微細化しても強度の増加率の少ないものもある。したがって結晶粒の微細化以外に、従来よりよく知られているように铸造時に強制固溶された遷移元素自体の固溶体硬化あるいはこれらが均質化加熱時に微細に析出して強化に寄与している点も十分に考慮しなければならないし、また晶出物自体の分散強化についてももちろん否定できない。一例として Fig. 15 に普通純度合金で Zr を添加した場合の微細析出を示す。マトリックスに出ているのが Zr 系の微細な析出物であり、繊維状に大きく出ているのは Fe-Si 系の晶出物である。

ところが靶性は必ずしも微細結晶のものがすぐれているとは限らない。本実験の結果よりも明らかなるとく、Fe は結晶粒の微細化効果などのため引張強さを増加させるが、切欠靶性はむしろ低下させている。これらのことから考慮すると Zr, Cr, Mn などの添加で切欠靶性がかなり増加しているのは、結晶粒の微細化作用以外に、これらの元素が今回の検討成分範囲では铸造時に大きなインコヒーレントな晶出物をあまり作らず、大部分強制固溶することによる固溶体硬化、あるいはその後の均質化加熱時に微細析出してマトリックスを均一に強化するためと思われる。Fe のように铸造時にあまり固溶されずに金属間化合物あるいは共

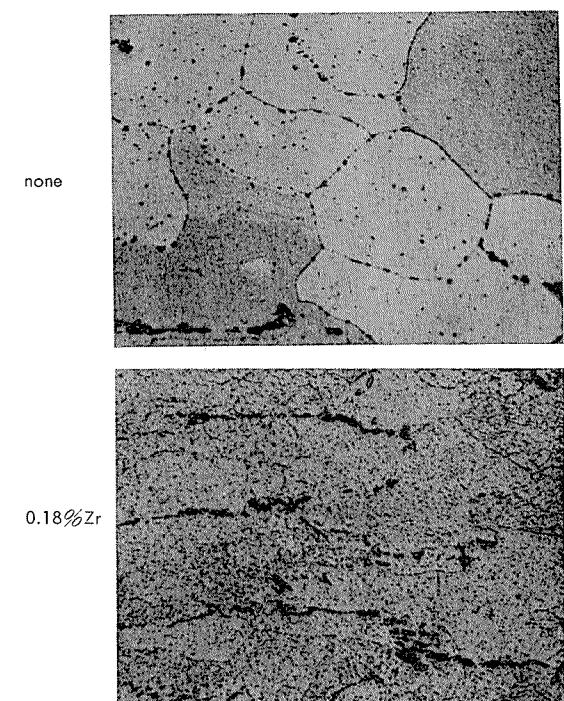


Fig. 15 Micro-structures of commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets. Fine precipitates, which seem to be formed on homogenizing treatment, are uniformly observed in a specimen containing 0.18% Zr. ( $\times 400 \times 0.85$ )

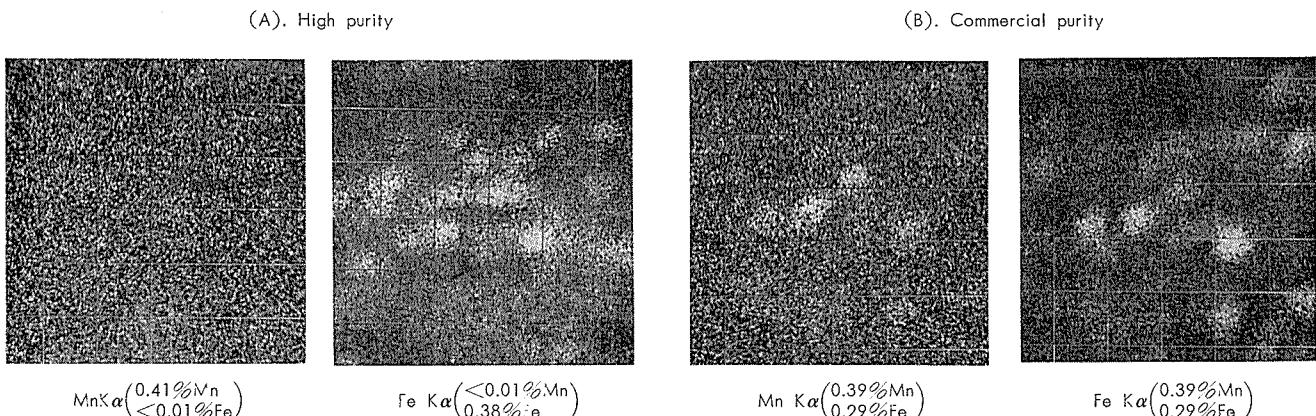


Fig. 16 Electron beam scanning images of high and commercial purity Al-Zn-Mg alloy sheets with or without Mn and Fe. ( $\times 600 \times 0.7$ )

晶々出物として出てくるものは、結晶微細化による改善効果よりむしろインコヒーレントな塊状晶出物の阻害作用の方が強いのであろう。

Fig. 16 は高純度合金で 0.41% Mn および 0.38% Fe を含む場合であるが、Mn は均一に分布しているのに対し、Fe は極端な偏析（晶出物）を示している。この晶出物は Fig. 4 および 15 からもわかるごとくネットワーク状のものが長く引き延ばされたようになっており、これが破壊時のき裂の伝播を助成していると思われる。なお Mn は単独で含まれる（Fe と共に存しない）時は Fig. 16 のごとく均一分布を示している訳であるが、普通純度合金（Fe と共に存する）の時は Fig. 16 に示すごとく Mn と Fe は同一のところに晶出してくる。これは従来からも報告されているごとく（AlFeMn）あるいは（AlFeMnSi）の化合物となっているのであろう。なお Zr はこのような Fe との相互作用は示さない。

いっぽう、溶接部について主要合金元素である Zn および Mg の偏析の影響がきわめて強く、また Fe など固溶度の極端に少ないものは別にして Mn, Zr, Cr, Ti などはほとんど強制固溶されたままで、したがってこれらの元素の影響も単純になってくると思われる。しかしこの場合も結晶粒の微細化効果と固溶しきれずに晶出してくる化合物の相殺作用については十分に考察する必要がある。たとえば Mn や Zr を含む Al-Zn-Mg 合金で結晶粒が微細でかつその粒径が比較的そろっている時は Fe 量の増加とともに靱性が低下することがわかっているが<sup>5)</sup>、本実験のように Mn や Zr を含まない純 Al-Zn-Mg 合金で、しかも結晶粒度が変化している時は、必ずしも Fe の靱性阻害作用は現われていない。

## 5. 結 言

Al-Zn-Mg 合金板およびその溶接部の切欠靱性におよぼす遷移元素の影響について調査した結果次の点が明らかとなつた。

1) 高純度 Al-Zn-Mg 合金板の強度および切欠靱性は Mn, Cr, Zr, Ti などの添加で著しく増大する。これはこ

れらの遷移元素自体の固溶体硬化、あるいは均質化加熱時におけるこれらの微細析出によるマトリックスの均一強化への寄与と再結晶粒の微細化に起因していると思われる。なお延性はあまり改善されていない。

2) Fe の添加は高純度 Al-Zn-Mg 合金の再結晶粒の微細化にひじょうに効果的であり、強度を著しく増加させるが切欠靱性は低下させる。これは鋳造時に晶出するネットワーク状のインコヒーレントな化合物（均質化加熱後もこの化合物は残留している）が悪影響をおよぼしているものと思われる。

3) 普通純度 Al-Zn-Mg 合金板でも Mn, Zr, Ti, Co, Ni などの添加で強度は改善されるが、高純度合金におけるほどの増加率は示さない。また延性や靱性はほとんど改善されていない。むしろこれらの性能を低下させているものもある。

4) いっぽう、溶接部については、急冷凝固であるのではほとんどの元素は強制固溶されたままで、現象的にも比較的単純になってくる。高純度合金では遷移元素の添加により一部靱性は増大するものもあるが、普通純度合金ではほとんど変化しないかあるいはじやっかん低下するものもある。なお溶接部では Zr や Ti などを添加して結晶粒を微細化しても靱性の増加はあまり認められない。

## 文 献

- 1) R. E. Zinkham et al. : *Fracture*, Academic press, New York and London (1969), Chapter 6.
- 2) N. Ryum et al. : Z. Metallk. 58 (1967), 28.
- 3) P. N. T. Unwin et al. : J. Inst. Metal, 97 (1969), 299.
- 4) Y. Baba: Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 5) 福井利安: 日本金属学会誌, 35 (1971), 1035, 35 (1971), 1041.
- 6) J. G. Kaufman et al. : Aluminium, 46 (1970), 103.
- 7) J. G. Kaufman, et al. : Engineering Fracture Mechanics, 2 (1971), 197.
- 8) C. N. Freed, et al. : Engineering Fracture Mechanics, 2 (1971), 359.
- 9) T. Fukui et al. : Trans. JIM, 12 (1971), 354.
- 10) T. Fukui et al. : Trans. JWS, 1 (1970), 216.

回帰方程式による 980°-1100°C の  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ -  
 $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系溶融塩の密度について

田 中 憲 明  
福 岡 潔 久  
伊 藤 勝

住友軽金属工業株式会社

## 回帰方程式による 980°-1100°C の $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系溶融塩の密度について

田中 篤明\* 福岡 澄\*\* 伊藤 勝久\*

## Densities of $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Melts between 980°–1100°C by Regression Equation

by Noriaki Tanaka, Kiyoshi Fukuoka and Katsuhisa Itoh

The densities of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  melts were measured by the hydrostatic weighing method over the composition range encountered in commercial aluminium electrolysis.

The densities decrease quadratically with an increase in the concentration of aluminium fluoride, logarithmically with alumina, and linearly with the temperature of the melts. On the other hand, they increase linearly with an increase in the concentration of calcium fluoride.

A regression equation of the densities of the melts is given by

$$f_d = 2.9235 - 0.2137 \times 10^{-3} (\text{CaF}_2) - 0.2771 \times 10^{-1} \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.4823 \times 10^{-2} (\text{AlF}_3) + 0.2320 \times 10^{-3} (\text{AlF}_3)^2 + 0.1323 \times 10^{-1} (\text{CaF}_2) \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + 0.1924 \times 10^{-1} (\text{CaF}_2) (\text{AlF}_3) + 0.7417 \times 10^{-2} (\text{AlF}_3) \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.3077 \times 10^{-2} (\text{CaF}_2) (\text{AlF}_3)^2 - 0.1664 \times 10^{-2} (\text{AlF}_3)^2 \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.9259 \times 10^{-2} (\text{CaF}_2) (\text{AlF}_3) \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + 0.1553 \times 10^{-2} (\text{CaF}_2) (\text{AlF}_3)^2 \ln [1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.8330 \times 10^{-3} t$$

where  $(\text{CaF}_2)$ , etc., represent weight per cent (w/o) and  $t$  represents the temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) of the melts. Relative errors are within 0.7 per cent.

## 1. 緒 言

アルミニウム電解浴の物性値のうち、操業上重要な因子として密度、電気伝導度および融点などがあげられる。このうち密度は、操業温度において、カソードに析出する溶融アルミニウムとの差が小さく、電流効率にも重要な影響を与えることが考えられ、今までにも多くの報告<sup>1)~17)</sup>がある。しかし、これらの報告では、主として氷晶石系(NaF-AlF<sub>3</sub>系)溶融塩にアルミナあるいはフッ化アルミニウムなどの添加剤を単独に加えた場合の密度変化が調べられており<sup>1)~4) 6) 8) 9) 17)</sup>、アルミナと添加剤を同時に加えた場合の密度の温度変化を調べたものは少ない<sup>5) 7) 14)</sup>。

電解浴の物性値は一般に浴組成と温度によって大きく変化するため、組成と温度の関数として一つの回帰方程式の形で物性値をあらわすことができれば実用上有益である。すでに電気伝導度<sup>18)</sup>と融点<sup>19)</sup>について回帰方程式が報告されているが、密度については組成と温度の関数としての回帰方程式は報告されていないようである。

本研究では、従来の密度の報告値が研究者によってかなり異なっているので、あらためて  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系溶融塩の密度の測定をアルミニウム電解浴として用いられる組成範囲について行ない、各組成の密度と温度

の関係式を求め、さらに密度を各成分の濃度と温度の関数として一つの回帰方程式であらわすことを試みた。

## 2. 実験方法

溶融塩の密度測定はアルキメデス法によった。実験装置を Fig. 1 に示す。シンカーハンマーは白金球を用いた。また試料を入れるルツボも白金製のものを用いた。

測定に際しては、シンカーを  $0.3\text{mm}\phi$  の白金線で直示化学天秤につるし、試料が溶融した後昇温側および降温側の所定温度でのシンカーの重さを測定した。測定温度範囲は  $980^{\circ}\sim 1100^{\circ}\text{C}$  である。

温度は補正した白金—白金ロジウム(13%)熱電対を浴中に直接浸漬して測定した。また溶融した試料の酸化を防ぐために精製したアルゴン雰囲気中で実験を行なった。

溶融した試料の密度  $d$  は次式から求めた。

ここで、 $W_A$ ： 空気中の白金球の重さ (g)

$W_M$ : 溶融した試料中の白金球の重さ (g)

$V_t$  : 温度  $t^{\circ}\text{C}$  での自金球の体積 ( $\text{cm}^3$ )

である。白金球の温度  $t^{\circ}\text{C}$  での体積  $V_t$  は各温度における白金の密度と重さから求めた。温度  $t^{\circ}\text{C}$  での白金の密度  $d_t P_t$  は次の Jaeger<sup>20)</sup> の式より求めた。

\*研究部

\*\*住軒アルミニウム工業株式会社（当時研究部）

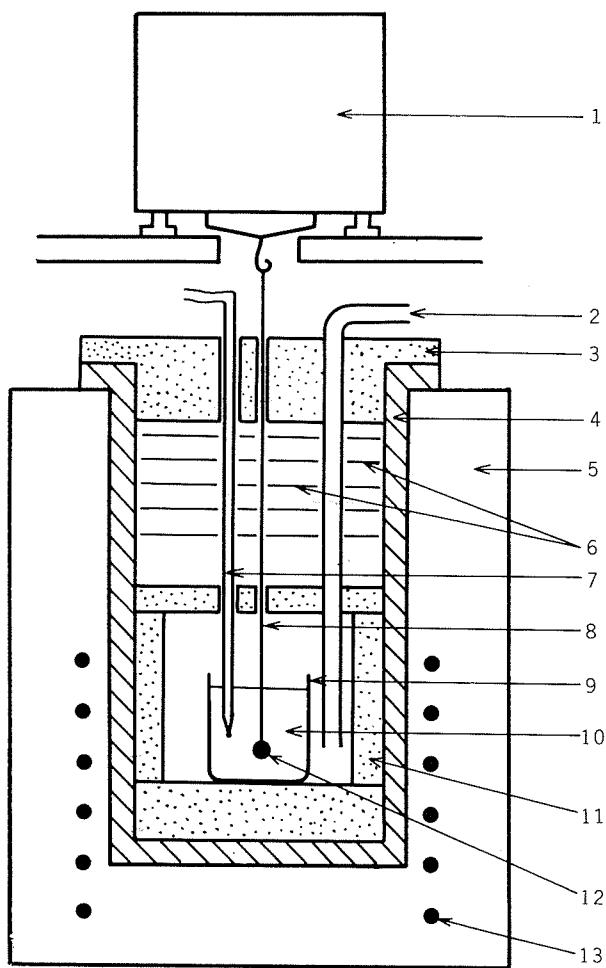


Fig. 1 Schematic diagram of the density measuring apparatus.

- |                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Analytical balance | 8. Platinum wire (0.3mmφ) |
| 2. Argon gas          | 9. Platinum crucible      |
| 3. Alumina cover      | 10. Molten salt           |
| 4. Inconel tube       | 11. Alumina cover         |
| 5. Electric furnace   | 12. Platinum sinker       |
| 6. Radiation shields  | 13. Heater                |
| 7. Thermocouple       |                           |

実験には特級試薬を使用した。各試料は十分乾燥させた試薬をあらかじめ溶融混合して調製したものを用いた。フッ化アルミニウム、フッ化カルシウムおよびアルミナの濃度は実験後の浴を通常の方法で分析して求めた。

### 3. 結果と考察

予備実験として、本法の測定精度を調べるために、すでに正確な密度の知られている蒸留水、有機溶媒および溶融硝酸カリウムについて密度の測定を行なった。この結果を Table 1 および Table 2 に示す。実験値と文献値<sup>21)22)</sup>との差は 0.3% 以内であり、本実験の目的に対しては十分な精度で実験を行なえることが確認できた。

また、吊線に付着する蒸発物の影響について、相対誤差は 0.2% 以内であり、表面張力の影響についても氷晶石単味のとき、物性値より計算すると相対誤差は 0.08% 以内で

Table 1 Densities of various liquids at 20°C

Sample	Literature value (g/cm <sup>3</sup> )	Measured value (g/cm <sup>3</sup> )	Relative error (%)
Distilled water	0.9982	0.9971	-0.11
Benzene	0.8787	0.8769	-0.20
Ethyl alcohol	0.7893	0.7874	-0.24

Table 2 Densities of KNO<sub>3</sub> melt at various temperatures

Temperature (°C)	Literature value (g/cm <sup>3</sup> )	Measured value (g/cm <sup>3</sup> )	Relative error (%)
351	1.8603	1.8610	+0.03
400	1.8231	1.8265	+0.18
457	1.7797	1.7837	+0.22
499	1.7478	1.7453	-0.14

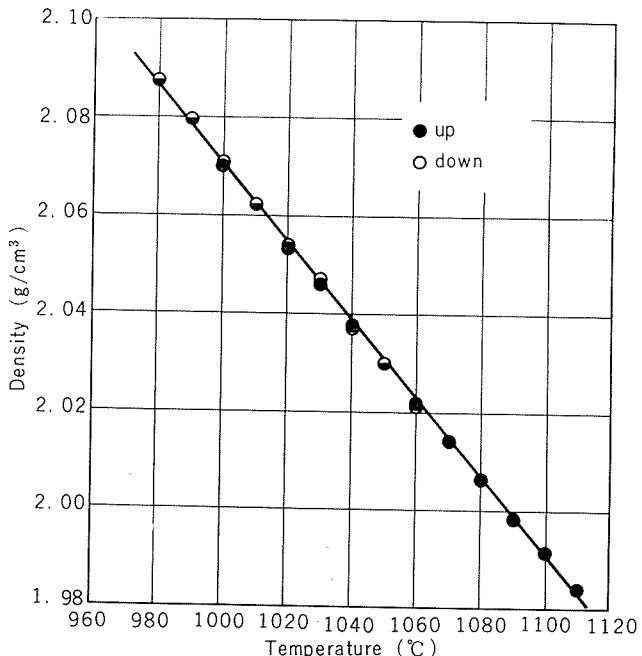


Fig. 2 Density vs. temperature (81.5% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-4.8% AlF<sub>3</sub>-6.2% CaF<sub>2</sub>-7.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>melt)

だったので、本実験においては、これらの影響は無視しうるものと考え補正を行なわなかった。

氷晶石基溶融塩について得られた測定結果の一例を Fig. 2 に示した。すでに報告<sup>5)14)</sup>されているように、密度と温度との間に非常に直線関係があることがこの図からもわかる。各組成について得られた直線の定数を最小自乗法により求めた結果をまとめて Table 3 に示す。

得られた密度は、信頼できる値として広く引用されている Edwards ら<sup>5)</sup>の値よりもいくぶん小さく、最近求められた Balázs ら<sup>14)</sup>の値よりもいくぶん大きい。

各成分を氷晶石に単独に添加した場合、同じ温度では、フッ化カルシウムの添加濃度が高くなるにつれて溶融塩の密度は直線的に増大する。この傾向は Edwards ら<sup>5)</sup>および Balázs ら<sup>14)</sup>によって認められている。またアルミナ

の添加濃度が高くなるにつれて密度は対数的に減少するし、フッ化アルミニウムの添加濃度が高くなるにつれて密度は二次曲線的に減少する。これらの傾向も Edwards ら<sup>5)</sup>の得た結果と一致している。さらに、すでに述べたように同一組成では温度が高くなるにつれて密度は直線的に減少する。この傾向は溶融塩の密度の温度変化を求めた他の研究者の結果<sup>6)7)11)14)17)</sup>と一致する。

以上のことから密度とフッ化カルシウム、アルミナならびにフッ化アルミニウムの濃度と温度との関係を次式であらわしうる。

$$f_d = \{a + b(\text{CaF}_2)\} [c + d\ln(1 + (\text{Al}_2\text{O}_3))] \{e + f(\text{AlF}_3) + g(\text{AlF}_3)^2 + ht\} \dots \quad (3)$$

ここで、 $f_d$ は密度(g/cm<sup>3</sup>)、a~hは係数、( $\text{CaF}_2$ )、( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )および( $\text{AlF}_3$ )はそれぞれの成分の濃度(w/o)、tは溶融塩の温度(°C)である。

**Table 3** Constants of linear equations for the densities of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  melts

Composition by weight			a*	b × 10**
$\text{AlF}_3$ (%)	$\text{CaF}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)		
0.5	—	1.4	2.9149	0.8478
0.9	—	3.4	2.8987	0.8435
1.2	—	5.5	2.8739	0.8278
0.4	—	7.0	2.8684	0.8301
1.0	—	11.1	2.8225	0.7952
2.8	—	7.2	2.8632	0.8311
4.2	—	7.4	2.8536	0.8334
4.9	—	7.6	2.8184	0.8165
1.2	—	7.7	2.8401	0.8074
3.1	—	—	2.9429	0.8656
4.4	—	—	2.9412	0.8654
6.5	—	—	2.9300	0.8594
0.6	1.0	6.7	2.8761	0.8282
0.8	3.0	7.9	2.8669	0.8074
1.7	4.9	7.5	2.8997	0.8275
1.1	7.5	7.3	2.9128	0.8206
0.7	11.8	7.4	2.9303	0.8172
1.8	6.1	8.0	2.8957	0.8204
4.8	6.2	7.5	2.8763	0.8057
4.2	6.2	3.0	2.9191	0.8380
7.2	6.1	10.3	2.8286	0.7670
5.1	6.2	6.7	2.8868	0.8141
5.5	6.2	8.0	2.8592	0.8096
3.9	5.7	5.3	2.9448	0.8682
2.5	5.2	0.3	2.9826	0.8685
2.3	11.0	0.3	3.0252	0.8740
3.3	1.2	4.3	2.9228	0.8584
3.5	3.1	3.4	2.9291	0.8571
3.8	5.1	4.2	2.8854	0.7993
3.4	6.9	3.6	2.8597	0.7684

\*a and b are constants of the following equation;  $f_d = a - bt$

(3) 式を展開すると

$$\begin{aligned} f_d = & a_1 + a_2(\text{CaF}_2) + a_3\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + a_4(\text{AlF}_3) \\ & + a_5(\text{AlF}_3)^2 + a_6(\text{CaF}_2)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] \\ & + a_7(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3) + a_8(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] \\ & + a_9(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2 + a_{10}(\text{AlF}_3)^2\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] \\ & + a_{11}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] \\ & + a_{12}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + a_{13}t \dots \quad (4) \end{aligned}$$

ここで、 $a_1$ ~ $a_{13}$  はあらたな係数である。

Table 3 に示した 30 の式から 1000°C, 1050°C および 1100°C における密度を計算し、これらの 90 のデーターを用いて(4)式の係数を重回帰分析で求めた。計算には IBM S/370-M145 を用いた。計算結果を Table 4 に示す。計算に用いた密度の値と Table 4 の係数を用いて計算した密度の値との相対誤差は 0.7% 以内であった。この精度はすでに報告されている電気伝導度<sup>18)</sup>および融点<sup>19)</sup>の回帰方程式の精度と比べても十分対応できる。

回帰方程式の各成分の濃度については、現在のアルミニウム電解浴の組成範囲を包括していると考えられるが、温度については実操業の温度より高い範囲で行なった。したがって、今回得られた回帰方程式の適用範囲を実操業の温度範囲まで広げるためには、さらに検討を要するであろう。

#### 4. 結 言

現在アルミニウム電解浴として一般に用いられている  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系溶融塩について密度の測定を行なった。密度は各成分の濃度および温度の関数として、次の回帰方程式であらわすことができた。

**Table 4** Regression coefficients

Term	Coefficients
$(\text{CaF}_2)$	$-0.2137 \times 10^{-1}$
$\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$-0.2771 \times 10^{-1}$
$(\text{AlF}_3)$	$-0.4823 \times 10^{-2}$
$(\text{AlF}_3)^2$	$0.2320 \times 10^{-3}$
$(\text{CaF}_2)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$0.1323 \times 10^{-1}$
$(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)$	$0.1924 \times 10^{-1}$
$(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$0.7417 \times 10^{-2}$
$(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2$	$-0.3077 \times 10^{-2}$
$(\text{AlF}_3)^2\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$-0.1664 \times 10^{-2}$
$(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$-0.9259 \times 10^{-2}$
$(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$0.1553 \times 10^{-2}$
$t$	$-0.8330 \times 10^{-3}$
Constant	2.9235
Restrictions	
$(\text{CaF}_2) \leq 11.8$ (w/o)	
$(\text{AlF}_3) \leq 7.2$ (w/o)	
$(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 11.1$ (w/o)	
$980^\circ \leq t \leq 1100^\circ\text{C}$	

すなわち、

$$f_d = 2.9235 - 0.2137 \times 10^{-1}(\text{CaF}_2) - 0.2771 \times 10^{-1} \ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.4823 \times 10^{-2}(\text{AlF}_3) + 0.2320 \times 10^{-3}(\text{AlF}_3)^2 + 0.1323 \times 10^{-3}(\text{CaF}_2)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + 0.1924 \times 10^{-1}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3) + 0.7417 \times 10^{-2}(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.3077 \times 10^{-2}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2 - 0.1664 \times 10^{-2}(\text{AlF}_3)^2 \ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.9259 \times 10^{-2}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)\ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] + 0.1553 \times 10^{-2}(\text{CaF}_2)(\text{AlF}_3)^2 \ln[1 + (\text{Al}_2\text{O}_3)] - 0.8330 \times 10^{-3}t$$

密度の値の相対誤差は0.7%以内であった。

おわりに、本研究を行うにあたり十分な御配慮をくださいました住軽アルミニウム工業株式会社精錬計画部 田中禮次副参与（当時研究部主任研究員）に深く感謝します。また計算を行うにあたって、御指導いただきましたシステム部三輪宏氏ならびに住軽アルミニウム工業株式会社精錬計画部前川行弘氏に厚くお礼申し上げます。

### 文 献

- 1) P. Pascal : Bull. Soc. Chim. France, 4(1914), 312.
- 2) 亀山直人, 仲篤司 : 工業化学, 34(1931), 374.
- 3) 伏屋義一郎, 内藤万寿雄, 武田文七 : 電気化学, 17(1949), 7.
- 4) 伏屋義一郎, 武田文七 : 電気化学, 17(1949), 31.
- 5) J.D. Edwards, C. S. Taylor, L. A. Cosgrove and A. S. Russell : J. Electrochem. Soc., 100(1953), 508.
- 6) W.B. Frank and L.M. Foster : J. Phys. Chem., 64(1960), 95.
- 7) 松島知夫, 季容根 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 24(1968), 23.
- 8) 谷内研太郎 : 日本鉱業会誌, 84(1968), 617.
- 9) B. Endre, Á. János and A. Antal : Bányászati és Kohászati Lapok, 102(1969), 420.
- 10) M. Malinovský, M. Paučirová and K. Matiašovský : Chem. Zvesti., 23(1969), 27.
- 11) M. Paučirová, K. Matiašovský and M. Malinovský : Rev. Roum. Chim., 15(1970), 33.
- 12) M. Paučirová, K. Matiašovský and M. Malinovský : Rev. Roum. Chim., 15(1970), 201.
- 13) K. Matiašovský, M. Paučirová and M. Malinovský : Collection Czechoslov. Chem. Commun., 35(1970), 907.
- 14) E. Balázs, J. Ádám and A. Aradi : Proceedings of the Second International Symposium of ICSOBA, 4(1971), 69.
- 15) G.V. Forsblom : Tsvetn. Met., 46-8(1973), 14.
- 16) 江島辰彦, 佐藤謙, 小島彰 : 日本金属学会第74回大会講演概要, Apr. (1974), 125.
- 17) 成田貴一, 尾上俊雄, 安中弘行 : 日本金属学会第74回大会講演概要, Apr. (1974), 127.
- 18) E. W. Dewing : J. Electrochem. Soc., 117(1970), 780.
- 19) G. Choudhary : J. Electrochem. Soc., 120(1973), 381.
- 20) F.M. Jaeger : Z. Anorg. Chem., 101(1917), 49.
- 21) 電気化学協会溶融塩委員会編 : 溶融塩物性表, 化学同人, 京都, (1963), 245.
- 22) 化学工学協会編 : 化学工学便覧, 丸善, 東京, (1958), 8, 14.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-275)

---

## 銅および銅合金の都市ガス配管への適用について

佐藤 史郎\*\* 勾坂 喜代治\*\*\*

Application of Copper and Its Alloy Tubes  
for Town Gas Service Lines\*

by Shiro Sato and Kiyoji Sagisaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 銅および銅合金の都市ガス配管への適用について

佐藤 史郎\*\* 勾坂 喜代治\*\*\*

## Application of Copper and Its Alloy Tubes for Town Gas Service Lines\*

by Shiro Sato and Kiyoji Sagisaka

In case of application of copper and copper alloys for town gas pipes, the corrosion resistance should be considered as a matter of importance, because the town gas usually contains a minor amount of impurities such as hydrogen sulfide and ammonia which are well known as the aggressive substances to copper.

Investigation made on a copper flexible pipe removed from town gas service line revealed that the corrosion was mainly caused by the attack of hydrogen sulfide and the maximum corrosion rate was 0.012mm per year which would be accelerated by scale removing action due to flexible motion of the pipe.

Chemical analysis made on the drain separated from town gas showed that pH:6.1~7.4, ammonia (as  $\text{NH}_4^+$ ):0.9~180ppm, hydrogen sulfide (as  $\text{S}^{2-}$ ):Tr~0.16ppm and acidity:39ppm.

Corrosion tests made on copper and some copper alloys have shown the superior corrosion resistance of copper and copper alloys to that of carbon steel, which are summarized as follows;

Corrosion rate in mm per year

Test conditions			Copper and copper alloys	Carbon steel
1	Field test in town gas service line	Gas space	$<0.1 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$
2	Town gas drain	Gas space	$0.4 \times 10^{-2}$	$12.4 \times 10^{-2}$
		Drain zone	$0.5 \sim 1.3 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$
3	Synthetic drain	Gas space	$0.4 \sim 0.5 \times 10^{-2}$	$8.0 \times 10^{-2}$
		Drain zone	$1.1 \sim 1.2 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-2}$
4	Ammoniacal solution	Gas space $\text{NH}_3:4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$	$<0.1 \times 10^{-2}$	$0.7 \times 10^{-2}$
		Liquid zone $\text{NH}_4\text{Cl}:0.05 \text{ wt.\%}$	$0.6 \sim 1.2 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-2}$
5	Sulfide solution	Gas space $\text{H}_2\text{S}:4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$	$<0.1 \times 10^{-2}$	$0.2 \times 10^{-2}$
		Liquid zone $\text{Na}_2\text{S}:0.1 \text{ wt.\%}$	$0.3 \sim 0.7 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-2}$

It is concluded that the copper alloys are promising as the town gas piping materials because of their superior corrosion resistance together with its advantages on piping works to carbon steel.

### 1. 緒 言

都市ガスの配管材として、従来わが国では鋼管が主体に使用されてきている。しかし、最近に至り、屋内配管およびガス設備ユニットなどの配管材として銅管を適用する試みがあり、実用化の検討がされつつある。

都市ガスの主要成分は、その一例を Table 1 に示すように、水素、炭化水素、炭酸ガス、一酸化炭素などであり、

これらの成分自体は配管材を腐食せしめるものではない。しかし、都市ガスに微量含有されるアンモニアや硫化水素のような腐食性成分および配管ラインにおいて生ずるドレンが、銅管を腐食させる因子として作用する可能性がある。

本試験に先立ち、一般家庭用ガス器具の接続管として使用されていた銅製フレキシブルチューブについて、腐食状況などを調査する機会を得た。調査の結果によると、本チューブは少し腐食をきたしていることがわかった。

このため、まず都市ガスの配管ライン中に銅や軟鋼などの試片を取り付けて、耐食性を比較検討することにした。

つぎに、都市ガス製造会社の協力を得て、都市ガス配管

\*1973年伸銅技術研究会で発表

\*\*研究部、工学博士

\*\*\*研究部

**Table 1** Compositions of the town gas.

Compositions	Content (wt %)
CO	4~6
H <sub>2</sub>	35~45
CH <sub>4</sub>	19~23
CmHn	3~7
CO <sub>2</sub>	5~10
O <sub>2</sub>	1~3
N <sub>2</sub>	14~22
Total S	<0.2g/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S	<0.01g/m <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>	<0.1g/m <sup>3</sup>

ラインの途中に設置されているドレン溜りからドレンを探取し、ドレンの性状を調査した。

これらの都市ガスドレンならびにドレンに模擬して作成した幾つかの水溶液において、銅や軟鋼などについて腐食試験をおこない、耐食性を比較検討することにした。

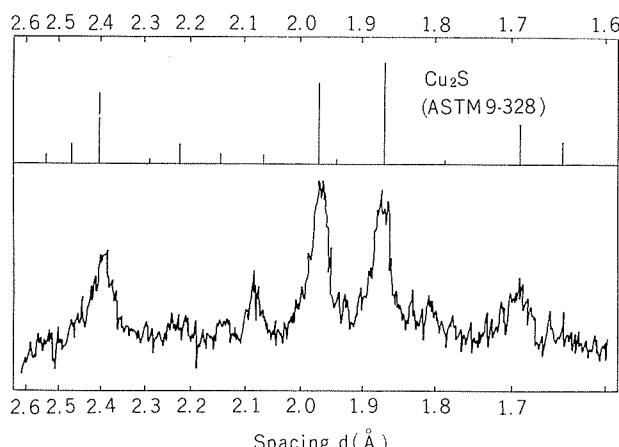
また、広範にわたる濃度のアンモニアおよび硫化水素の環境における銅や軟鋼などの耐食性を比較検討し、両腐食媒に対する銅および軟鋼の耐食特性を広く明らかにした。これをもとに、都市ガスや都市ガスドレンに、含有される可能性がある両腐食媒の濃度における銅および軟鋼の耐食特性を、明らかにしようとした。

なお、各試験には銅および軟鋼以外に、七三黄銅や10%キュプロニッケルなど幾つかの銅合金も参考のために供した。

## 2. 銅製フレキシブルチューブの調査

一般家庭において、約2年半にわたって使用してきたガス器具接続用の銅製フレキシブルチューブについて、腐食状況などを調査した。

本フレキシブルチューブの内面には、黒色スケールが厚く生成していたが、谷部内壁にはスケールが剥離している部



**Fig. 1** X ray diffraction pattern of the corrosion product formed on the copper pipe used in the service line of town gas for about 3½ years.

分も多くみられた。本チューブの内面は肌荒れ腐食をきたして、谷部内壁は腐食程度が激しく、最大腐食深さは0.03mmであり、腐食率は0.012mm/yearになる。

本チューブの内面に生成しているスケールにつき、X線回折をおこなった結果、Fig. 1 のように、Cu<sub>2</sub>Sを明らかに検出した。このことから、本チューブ内面の腐食には都市ガス中に含有される硫化水素が関与していることがわかる。

## 3. 都市ガス配管ラインにおける腐食試験

### 3.1 試験方法

都市ガスによる腐食作用を検討することを目的として、当社工場内に埋設配管されている都市ガス配管ライン中に、試片をテフロン紐で結んで吊し、865時間（約36日間）にわたって腐食試験した。

### 3.2 供試材

本試験に供した試料は、軟鋼、リン脱酸銅、七三黄銅、10%キュプロニッケルおよび30%キュプロニッケルである。試片の寸法は、長さ85mm、幅10mm、厚さ1.0mmであり、両端に5mmΦの孔をあけてある。リン脱酸銅と各銅合金は、試片に成形後焼なまし処理をおこなったが、軟鋼は市販のままのものを用いた。各試片は紙ヤスリで表面研磨し、さらに酸洗浄して試験に供した。

### 3.3 試験結果

リン脱酸銅、七三黄銅、10%キュプロニッケルおよび30%キュプロニッケルは、前者から暗赤銅色、黄褐色、暗褐色および黒褐色に変色をきたしていたが、各試片の表面は平滑な状況にあり、深く浸食された形跡はなかった。

これに対し、軟鋼は黒褐色スケールが生成していて、局所的に盛り上がって厚く生成している個所もあり、本個所は他の部分よりも激しく腐食していた。

各試片について、試験前後の重量差から腐食減量を求め、

**Table 2** Weight loss and corrosion rate of specimens tested in the service line of town gas for 864 hours.

Specimens	Weight loss (mg/cm <sup>2</sup> )	Corrosion rate (mm/year)
Carbon Steel	$124 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$
Deoxidized Copper	$6 \times 10^{-2}$	$0.1 \times 10^{-2}$
70-30 Brass	$4 \times 10^{-2}$	$0.1 \times 10^{-2}$
90-10 Cupronickel	$6 \times 10^{-2}$	$0.1 \times 10^{-2}$
70-30 Cupronickel	$3 \times 10^{-2}$	$<0.1 \times 10^{-2}$

本値から腐食率を算出し、その結果をTable 2に示す。リン脱酸銅および各銅合金の腐食率は、軟鋼の約1/17~1/20で著しく小さいことがわかった。

軟鋼試片に生成しているスケールにつきX線回折をおこなった結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ を検出した。このことや、試験後の試片表面には、凝縮水が多く付着していたことから、都市ガスラインにおける試片の腐食作用には、水分が関与していることがわかる。

Table 3 Chemical compositions of specimens.

(wt. %)

Materials	Cu	P	Pb	Fe	Zn	Ni	Mn	C	S	Si
Deoxidized Copper	99.96	0.029	<0.01	<0.01	—	—	—	—	—	—
70-30 Brass	70.20	—	<0.01	<0.01	R	—	—	—	—	—
90-10 Cupronickel	R	—	<0.01	1.07	—	10.25	0.25	—	—	—
Carbon Steel	—	0.007	—	R	—	—	0.23	0.03	0.012	<0.01

## 4. 腐食試験

### 4.1 供試材

本試験に供した試料は、軟鋼（市販のSS41）、リン脱酸銅、七三黄銅および10%キュプロニッケルである。各試片の成分をTable 3に示す。

試片の寸法は、長さ130mm、幅30mm、厚さ1.0mmで、両端に8mmφの孔をあけてある。軟鋼は市販のままの質別で用いたが、リン脱酸銅および各銅合金は軟質状態にした。各試片は紙ヤスリで研磨し、酸洗浄して試験に供した。

なお、以下で述べる試験その1（都市ガスドレンにおける試験）では、長さ85mm、幅10mm、厚さ1.0mmで、両端に5mmφの孔をあけた試片も用いた。本試片の質別および表面処理は、前者の場合と同じである。

### 4.2 試験方法

#### 4.2.1 試験その1（都市ガスドレンにおける試験）

本試験に先立ち、都市ガスの配管ラインに設けられているドレン溜り7箇所から、採取したドレン（No.1～No.7）の性状を分析調査した。

つぎに、採取された都市ガスドレンのうち、6種類（No.1～No.6）をガラス瓶（容量：1l）に0.4lずつ入れ、ドレン中に試片を浸漬し、さらにドレン中に都市ガスを吹き込んで、室温にて試験した。試片は各材質について2枚ずつ用い、各試片の間は絶縁状態にした。試験時間は50時間である。本試験の概要をFig. 2(a)に示す。

また、1種類のドレン（No.7）については、硬質塩ビ容器（容量：5l）に本ドレンを2l入れ、ドレン中および平衡する気相中に試片を取り付けて、ドレン中に都市ガスを0.2～0.3l/min吹き込んで試験した。本試験に用いた試

片は各々2枚ずつであり、各試片の間は絶縁状態にした。試験時間は352時間である。本試験の概要をFig. 2-(b)に示す。

#### 4.2.2 試験その2（都市ガスドレンの模擬溶液および純水における試験）

都市ガスドレンに含有される可能性がある濃度およびそれよりも高濃度の硫化ソーダ溶液、硫化ソーダとアンモニアの混合液を作り、それらの溶液および平衡する気相における各試片の耐食性を検討した。

試験溶液として、0.03, 0.3, 3.0ppm Na<sub>2</sub>S溶液、0.3ppm Na<sub>2</sub>Sと150ppm NH<sub>4</sub>Clの混合溶液、3.0ppm Na<sub>2</sub>Sと1,500ppm NH<sub>4</sub>Clの混合液および純水を用いた。

各溶液を硬質塩ビ容器（容量：5l）に2lずつ入れ、Fig. 2(b)のように、溶液中と平衡する気相中に試片を取り付けて、溶液中に都市ガスを0.2～0.3l/min吹き込んで、室温にて試験した。試験に供した試片数は各々2枚であり、試験時間は352時間である。

#### 4.2.3 試験その3（アンモニア環境における試験）

都市ガスおよび都市ガスドレンに、微量含有される可能性があるアンモニアによる腐食作用を検討するため、広範にわたる濃度のアンモニア溶液および気相において、腐食試験した。

アンモニア溶液による試験のとき、pHが都市ガスドレンのpH（実測値：6.1～7.4）に近いことを要するため、アンモニアを含有し、pHが中性付近にある塩化アンモニウム溶液を試験溶液として用いることにした。また、参考までに、水酸化アンモニウム溶液（pHの調整なし）においても試験した。

アンモニア溶液と平衡する気相のアンモニア濃度は、次式<sup>1)</sup>の平衡関係にある。



$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K = 1.8 \times 10^{-5} \text{ (at } 25^\circ\text{C})$$

$$[\text{NH}_3] = k \cdot P_{\text{NH}_3} \quad P_{\text{NH}_3} : \text{NH}_3 \text{ の分圧}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 1/k \cdot [\text{NH}_3] \quad k : \text{常数}$$

気相のアンモニア濃度は、溶液中のアンモニア濃度 $[\text{NH}_3]$ とアンモニアの分圧<sup>2)</sup>との関係から求めることができる。このため、密閉器内に各種の濃度の水酸化アンモニア溶液を入れ、それに平衡する気相部を本試験のアンモニアガス雰囲気とした。

なお、都市ガス中に含有される可能性があるアンモニア量は、0.1g/m<sup>3</sup> ( $5.9 \times 10^{-6}$  mol/l) 以下とされており、それに

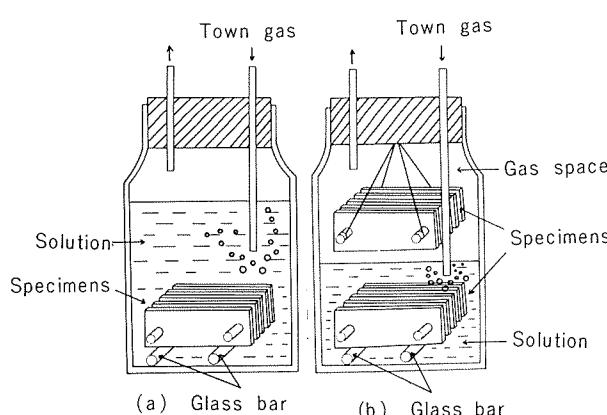


Fig. 2 Schematic diagram of the corrosion tests.

Table 4  $P_{NH_3}$  in gas spaces of ammonium hydroxide solutions.

Ammonia concentration as $NH_3$ of solution (wt. %) (mol/l)	Measured value		Calculated value		
	pH of solution		$NH_3$ partial pressure solution	$P_{NH_3}$ (mmHg)	$NH_3$ concentration in gas space (mol/l)
	Range	Mean			
0.01 (0.006)	10.98~10.85	10.61	10.52	$7 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-6}$
0.05 (0.03)	10.98~11.45	11.17	10.87	$34 \times 10^{-2}$	$18.8 \times 10^{-6}$
0.10 (0.06)	11.23~11.70	11.45	11.02	$68 \times 10^{-2}$	$37.2 \times 10^{-6}$
1.0 (0.59)	11.97~12.31	12.19	11.52	$758 \times 10^{-2}$	$415 \times 10^{-6}$
3.0 (1.76)	12.39~12.90	12.62	11.75	$2,423 \times 10^{-2}$	$1,300 \times 10^{-6}$

平衡する都市ガスドレン中の  $[NH_3]$  濃度は、常温(25°C)で 160ppm になる。

塩化アンモニウム溶液の場合、都市ガスに含有される可能性がある  $[NH_3]$  濃度(160ppm)を得ようとすると、塩化アンモニウム溶液(pH: 6.5とする)の濃度は約27% (アンモニア濃度: 約9%) になる。しかし、都市ガスドレンを分析した結果、後述(Table 6)するように、ドレン中の全アンモニア濃度は最大 180ppm および平均 43.2 ppm であり、このときのドレンのpHは6.9および6.8である。このことから、ドレン中の  $[NH_3]$  は最大 0.8ppm、平均 0.15ppm になる。この値は、都市ガスドレン中に含有される可能性がある  $[NH_3]$  の最大濃度 160ppm に比べて、著しく少ない。したがって、都市ガスドレンに実際に含有される  $[NH_3]$  濃度は、ガスに平衡する値として計算された最大許容値よりも、かなり少ないといえる。このため、塩化アンモニウム溶液での試験では、都市ガスドレンを分析して得た全アンモニア濃度を、試験の条件とすることとした。

本試験の具体的な方法として、塩化アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの濃度が 0.01, 0.05, 0.10, 1.0 および 3.0% の水溶液を硬質塩ビ容器(容量: 5l)に 2.5l 入れ、前者については溶液中、後者については気相中と溶液中に、試片を取り付けて、容器を密閉した状態で常温(25°C)にて試験した。試験溶液が試片から溶出する金属イオンで飽和することを避けるため、150時間経過するごとに各溶

液を新しい溶液と 6 回取り替えた。6 回目の溶液での試験時間を 250 時間として、のべ試験時間を 1,000 時間とした。

各濃度の水酸化アンモニア水溶液に平衡するアンモニアガス濃度を、上式から計算して求め、Table 4 に示した。

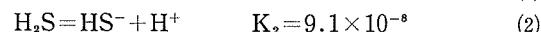
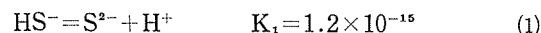
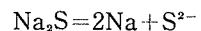
#### 4.2.4 試験その4 (硫化ソーダにおける試験)

都市ガスに微量含有される硫化水素における耐食性を検討するため、硫化ソーダ溶液および平衡する気相において腐食試験した。

硫化ソーダ濃度が 0.01, 0.1, 1.0, 10 および 100ppm の溶液を、それぞれ硬質塩ビ容器(容量: 5l)に 2.5l ずつ入れ、溶液中ならびに平衡する気相中に試片を取り付けて、容器を密閉し、常温(25°C)にて試験した。試験溶液は 100 時間経過するごとに 3 回取り替え、のべ試験時間を 300 時間とした。

各濃度の硫化ソーダ溶液に平衡する気相の硫化水素濃度は直接定量せず、次式<sup>3)</sup>と硫化水素のヘンリーアンペル数ならびに各溶液の実測 pH から、計算によって求めることにした。

硫化ソーダ濃度が 0.01, 0.1 および 1.0ppm 溶液の pH は、弱酸性もしくは中性であるため、これらの溶液においては、(1) 式により  $S^{2-}$  がほとんど存在しないことになる。よって、溶液中の  $[H_2S]$  濃度は (2) 式によって求めた。



酸化ソーダ溶液の実測 pH、計算によって求めた溶液中

Table 5  $P_{H_2S}$  in gas spaces of hydrogen sulfide solutions.

Sodium sulfide concentration of solution (ppm) (mol/l)	Measured Value		Calculated Value		
	pH of solution	$[H_2S]$ concentration of solution (ppm) (mol/l)	$H_2S$ partial pressure (mmHg)	$H_2S$ concentration in gas space (mol/l)	
0.01 ( $1.3 \times 10^{-7}$ )	6.60	0.003 ( $0.9 \times 10^{-7}$ )	$7 \times 10^{-4}$	$0.4 \times 10^{-7}$	
0.1 ( $12.8 \times 10^{-7}$ )	6.28	0.037 ( $10.9 \times 10^{-7}$ )	$83 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-7}$	
1.0 ( $128.2 \times 10^{-7}$ )	7.30	0.154 ( $45.4 \times 10^{-7}$ )	$301 \times 10^{-4}$	$165 \times 10^{-7}$	

の  $[H_2S]$  濃度、硫化水素の分圧および平衡する気相中の硫化水素濃度を Table 5 に示した。

なお、都市ガスに含有される硫化水素は、 $0.01g/m^3$  ( $2.9 \times 10^{-7} mol/l$ ) 以下であるため、都市ガスに平衡する都市ガスドレンに吸収される  $[H_2S]$  濃度は、常温 (25°C)

で 0.25 ppm 以下になる。

#### 4.3 試験結果

##### 4.3.1 試験その1 (都市ガスドレンにおける試験)

本試験に用いた 7 種類の都市ガスドレンの分析結果を Table 6 に示す。ドレンの成分は採取場所によって異なっ

Table 6 Analyses of the town gas drains.

Drain mark Compositions	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	Mean
pH	6.7	6.5	7.4	7.2	6.1	6.6	6.9	6.8
Relative conductivity ( $\mu\Omega/cm$ )	—	—	—	—	—	—	1,320.	1,320.
Alkalinity (ppm)	—	—	—	—	—	—	49.	49.
Acidity (ppm)	—	—	—	—	—	—	39.	39.
Total hardness (ppm)	—	—	—	—	—	—	87.	87.
Total ammonia as $NH_4^+$ (ppm)	12.2	9.2	0.9	1.5	2.4	96.4	180.	43.2
Total $S^{2-}$ as $H_2S$ (ppm)	Tr	0.02	Tr	0.02	Tr	0.16	<0.1	0.04
$SO_4^{2-}$ (ppm)	Tr	Tr	87.6	100.2	1.2	Tr	5.	27.7
$Cl^-$ (ppm)	—	—	—	—	—	—	31.	31.
Total Fe (ppm)	14.1	309.9	21.6	38.4	69.7	307.3	150.	180.1
Vaporization residue (ppm)	626.	1,393.	729.	825.	1,411.	3,672.	820.	1,353.7
Loss of ignition (ppm)	436.	987.	567.	618.	1,090.	2,758.	210.	952.3

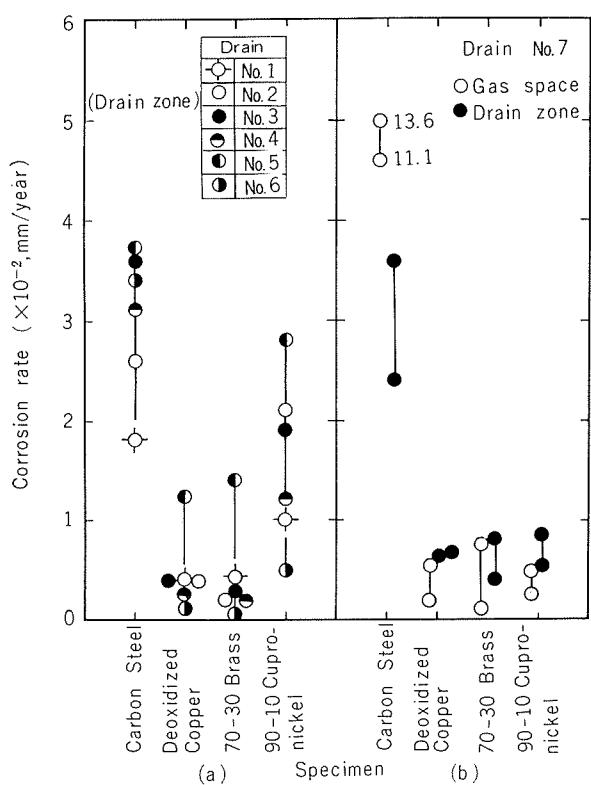


Fig. 3 Corrosion rate of the specimens tested at room temperature for 352 hours in the gas spaces and in the town gas drains into which the town gas was blown. The town gas drains were collected from service lines.

ている。ドレンの pH は中性もしくは弱酸性であって、有機成分を多く含んでいる。

都市ガスドレンおよび平衡する気相において、試験した試片の外観状況を要約するとつぎのようである。

軟鋼はいずれも黒褐色スケールが生成しており、気相部で試験したものはスケールがより多く生成していて、激しく腐食していた。

これに対し、リン脱酸銅は暗褐色に、七三黄銅は暗黄銅色に、10%キュプロニッケルは暗褐色に変色をきたしているが、各試片の表面は平滑であり、激しく腐食された形跡はなかった。

本試験における各試片の腐食率は、Fig. 3-(a), (b) のようである。都市ガスドレンおよび平衡する気相部での各試片の腐食率は、軟鋼が  $3.0 \times 10^{-2}$  と  $12.4 \times 10^{-2}$  mm/year、リン脱酸銅が  $0.6 \times 10^{-2}$  と  $0.4 \times 10^{-2}$  mm/year、七三黄銅が  $0.5 \times 10^{-2}$  と  $0.4 \times 10^{-2}$  mm/year および 10%キュプロニッケルが  $1.3 \times 10^{-2}$  と  $0.4 \times 10^{-2}$  mm/year である。軟鋼はリン脱酸銅に比して、ドレン中で 5 倍および気相中で 31 倍の腐食率を示す。

##### 4.3.2 試験その2 (都市ガスドレンの模擬溶液および純水における試験)

硫化ソーダ溶液、硫化ソーダと塩化アンモニウムの混合溶液および純水に都市ガスを吹き込んで試験した試片状況は、都市ガスドレンにおける場合とよく類似している。

各試片の腐食率は、Fig. 4(a), (b) のようである。リン脱酸銅の平均腐食率は、軟鋼に比して、溶液中で 1/6 あり、気相中で 1/16 である。七三黄銅および 10%キュプロ

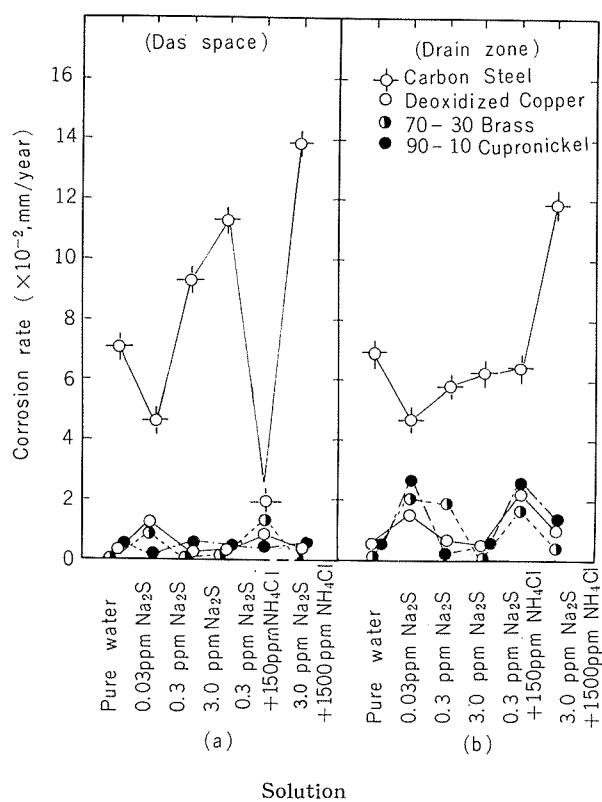


Fig. 4 Corrosion rate of the specimens tested for 352 hours at room temperature in the synthetic solutions of the town gas drain into which the town gas were blown.

ニッケルの腐食率は、リン脱酸銅と大差がない。

#### 4.3.3 試験その3 (アンモニア環境における試験)

塩化アンモニウム溶液において、試験した試片状況を要約するとつきのようである。

軟鋼は、いずれの試験でも、褐色ないし暗褐色のスケールを多く生成しており、溶液濃度が増すにしたがって腐食程度は激しくなっている。

これに対し、リン脱酸銅と七三黄銅は、しま横様に暗褐色に変色している程度である。また、10%キュプロニッケ

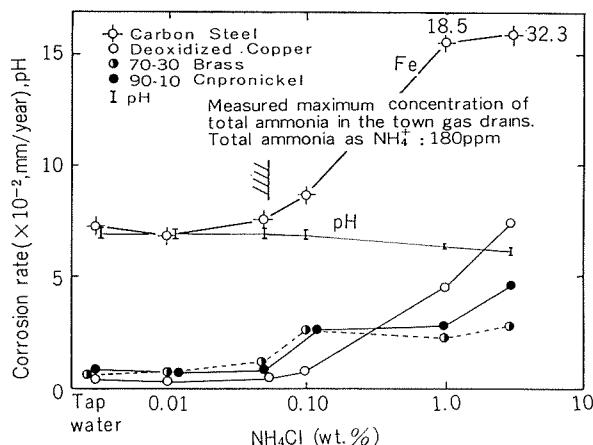


Fig. 5 Corrosions rate of the specimens tested in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solutions at roon temperature for 1,000 hours.

ルは、暗緑色と暗褐色とが混在した色調に変色しているが、溶液濃度が増すにしたがって、黒味を帯びた深青色を呈するようになる。しかし、これらの試片はスケールの生成が少なく、激しく腐食された形跡はみとめられない。

塩化アンモニウム溶液における各試片の腐食率は、Fig. 5 のようである。都市ガスドレンから検出されている全アンモニア濃度の最大値に、ほぼ相当する塩化アンモニウム溶液 (0.05%) におけるリン脱酸銅、七三黄銅および10%キュプロニッケルの腐食率は、軟鋼の約 1/13, 1/6 および 1/9 である。なお、いずれの試片においても、溶液濃度が増すにしたがって、腐食率は増大する。

つぎに、水酸化アンモニウム溶液および平衡する気相中における試験結果について述べる。

軟鋼は各濃度の水酸化アンモニウム溶液および平衡する気相においても、わずかに茶褐色に変色しているにすぎない。ただし、アンモニア濃度が低い溶液 (0.01%以下) および気相 ( $19 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  以下) では、局的に茶褐色スケールが盛り上って生成しており、その個所には腐食痕を生じている。

リン脱酸銅、七三黄銅および10%キュロュニッケルは、アンモニア濃度が低い溶液 (0.05%以下) ならびに気相 ( $37 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  以下) において、暗褐色、暗黄色および黒褐色に部分的に変色をきたしているにすぎない。しかし、アンモニア濃度が高い気相においては、リン脱酸銅および七三黄銅は色調が深青色のスケールを生成するようになり、10%キュプロニッケルは黒色を帯びた深青色スケールを生成する。

水酸化アンモニウム溶液 (pH の調整なし) および平衡する気相における各試片の腐食率を、Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

都市ガスや都市ガスドレンに含有される可能性があるアンモニア濃度の溶液 (0.01~0.05%) および気相 ( $3.8 \sim 18.8 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) においては、軟鋼の腐食率はリン脱酸銅、七三黄銅および10%キュプロニッケルよりもかなり大

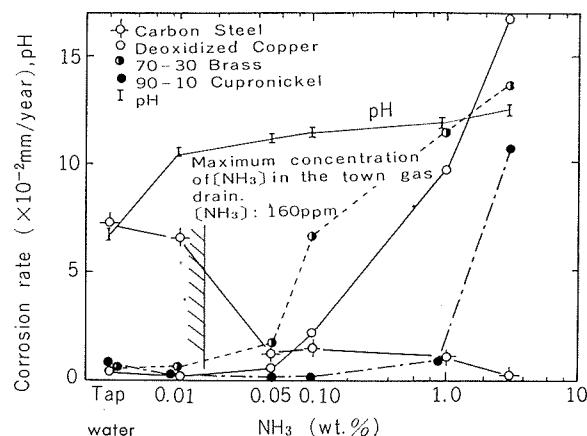


Fig. 6 Corrosion rate of the specimens tested in  $\text{NH}_3$  solutions at room temperature for 1,000 hours.

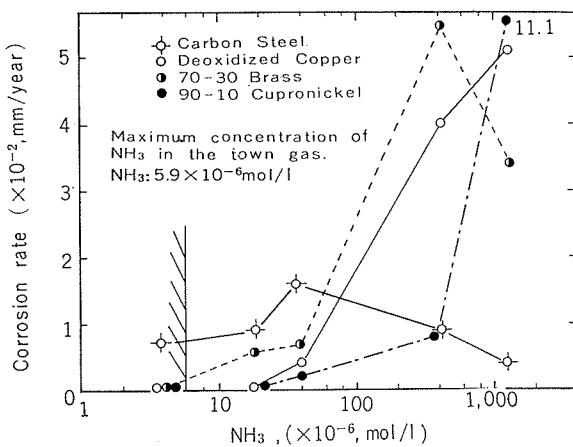


Fig. 7 Corrosion rate of the specimens tested in NH<sub>3</sub> gas spaces at room temperature for 1,000 hours.

である。

しかし、溶液および気相のアンモニア濃度が増すと、軟鋼の腐食率は減少する。これに対し、リン脱酸銅、七三黄銅および10%キュプロニッケルの腐食率は増大し、軟鋼の腐食率の方が小さくなる。このことは、水酸化アンモニウム濃度が増すにしたがって、溶液ならびに試片表面に付着する凝縮水のpHが高くなるためとみなされる。

なお、アンモニア環境における各試片の腐食率は、気相よりも溶液における方がかなり大である。

#### 4.3.4 試験その4（硫化ソーダにおける試験）

各濃度の硫化ソーダ溶液ならびに平衡する気相において、試験した試片の状況はつぎのようである。

本溶液中にて試験した軟鋼には、茶褐色あるいは黒褐色の腐食生成物が多く付着している。これに対し、リン脱酸銅および七三黄銅は赤褐色に変色をきたしており、溶液濃度が増すにしたがって変色の程度も激しくなる。また、10%キュプロニッケルは少し赤褐色を帯びていて、部分的に黒褐色スケールを生成している。

しかし、溶液と平衡する気相部で試験した試片は、いずれも少し変色をきたしているにすぎない。

各濃度の硫化ソーダ溶液および平衡する気相における各試片の腐食率は、Fig. 8 および Fig. 9 のようである。

都市ガスドレンに含有される可能性がある硫化水素濃度よりも、少し高い濃度の溶液 (H<sub>2</sub>S : 0.1 ppm) および平衡する気相 (H<sub>2</sub>S : 4.5 × 10<sup>-7</sup> mol/l) におけるリン脱酸銅ならびに銅合金の腐食率は、軟鋼に比して、溶液中で1/13～1/31、気相中で1/2以下である。なお、溶液中におけるよりも、気相中における方が、各試片の腐食率は小さい。

高濃度の硫化ソーダ溶液では、溶液のpHが高くなり、リン脱酸銅と銅合金の腐食率は増大するが、軟鋼のそれは減少する。

## 5. 考察

都市ガスの配管材に銅管を適用する場合、銅管に対する

腐食性成分として、都市ガスに微量含量されるアンモニアおよび硫化水素を挙げることができる。都市ガス中に含有される可能性があるアンモニアは0.1g/m<sup>3</sup> (5.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l) 以下、硫化水素が0.01g/m<sup>3</sup> (2.9 × 10<sup>-7</sup> mol/l) 以下である。また、都市ガスに平衡する水溶液（ドレン）に常温常圧 (25°C, 1気圧) 下で吸収されるアンモニアのうち、気相のアンモニアと直接平衡する遊離アンモニア [NH<sub>3</sub>] は160ppm以下および硫化水素濃度は0.025ppm以下になる。

しかし、都市ガスドレンを分析した結果はTable 6のようである。ドレン中の全アンモニア量は最大180ppmであり、この場合のドレンのpHは6.9である。このことから、ドレン中の遊離アンモニア [NH<sub>3</sub>] は最大0.8ppmとなる。本ドレンに常温常圧 (25°C, 1気圧) 下で平衡する気相中のアンモニア濃度を求める0.5 × 10<sup>-8</sup> g/m<sup>3</sup> (2.9 × 10<sup>-8</sup> mol/l) となり、都市ガスのアンモニア最大許容値0.1g/m<sup>3</sup> (5.9 × 10<sup>-6</sup> mol/l) に比して大幅に小さい値である。

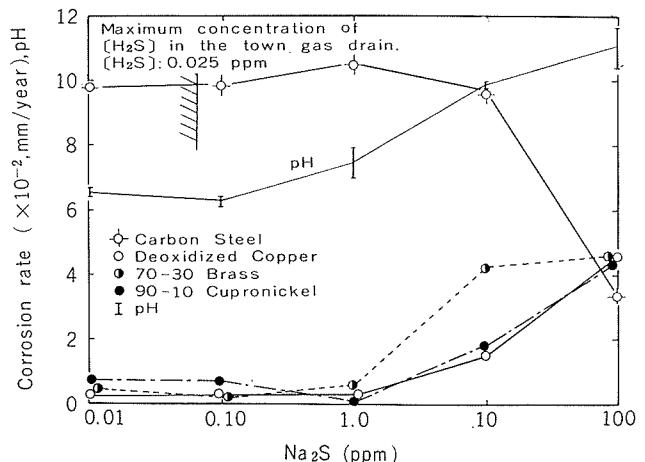


Fig. 8 Corrosion rate of the specimens tested in Na<sub>2</sub>S solutions at room temperature for 800 hours.

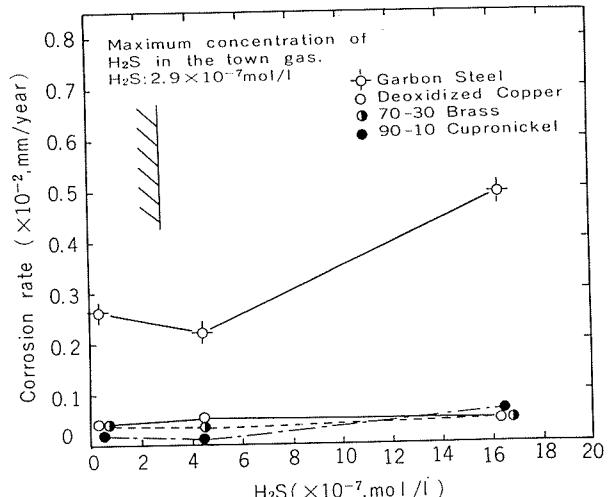


Fig. 9 Corrosion rate of specimens tested in the gas spaces of Na<sub>2</sub>S solutions at room temperature for 300 hours.

**Table 7** Mean corrosion rate and ratio of corrosion rate of the specimens in the various corrosive environments.

Corrosion test environments			Mean corrosion rate ( $\times 10^{-2}$ mm/year)				Ratio of corrosion rate (Steel/ Copper, Brass, Cupronickel)		
Testing position and solution	Setting position of specimens	Concentration	Carbon Steel	Deoxidized Copper	70-30 Brass	90-10 Cupronickel	Deoxidized Copper	70-30 Brass	90-10 Cupronickel
Town gas service line	Gas space	—	1.7	<0.1	<0.1	<0.1	>17	>17	>17
Town gas drain	Gas space	—	12.4	0.4	0.4	0.4	31	31	31
	Drain zone	—	3.0	0.6	0.5	1.3	5	6	2
Synthetic drain	Gas space	—	8.0	0.5	0.5	0.4	16	16	20
	Liquid zone	—	7.0	1.1	1.2	1.1	6	6	6
NH <sub>4</sub> Cl solution	Liquid zone	NH <sub>4</sub> Cl:0.05 (wt.%)	7.6	0.6	1.2	0.8	13	6	9
NH <sub>3</sub> solution	Gas space	NH <sub>3</sub> : $4 \times 10^{-6}$ (mol/l)	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	>7	>7	>7
	Liquid zone	NH <sub>3</sub> :0.01 (wt.%)	6.6	0.2	0.6	0.3	33	11	22
Na <sub>2</sub> S solution	Gas space	H <sub>2</sub> S: $4.5 \times 10^{-7}$ (mol/l)	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	>2	>2	>2
	Liquid zone	Na <sub>2</sub> S:0.1 (wt.%)	9.2	0.3	0.3	0.7	31	31	13

る。したがって、今回の都市ガスの分析結果からすると、都市ガス中に含有されるアンモニア量は、最大許容値よりも、大幅に少ないものとみなすことができる。

また、都市ガスドレン中の全硫化物量は、H<sub>2</sub>Sに換算して最大0.16ppmであり、このときのドレンのpHは6.6である。このことから、ドレン中の[H<sub>2</sub>S]を計算して求めると0.11ppmになる。本ドレンに常温常圧(25°C, 1気圧)下で平衡する気相の硫化水素は0.45g/m<sup>3</sup>(13.1×10<sup>-7</sup>mol/l)となり、都市ガス中の硫化水素の最大許容値0.01g/m<sup>3</sup>(2.9×10<sup>-7</sup>mol/l)よりも著しく大である。このことは、都市ガスドレン中には[H<sub>2</sub>S]や[HS<sup>-</sup>]以外に、他の安定な硫化物、たとえばFeSなどが多量に混在することに起因しているものと考える。

都市ガス、都市ガスドレンおよびそれらに含有されている濃度のアンモニアや、硫化水素などの環境における各試験片の平均腐食率、ならびに軟鋼に対するリン脱酸銅、七三黄銅、10%キュプロニッケルの平均腐食率の比をTable 7に示す。これらの環境において、りん脱酸銅は軟鋼に比して、耐食性が数倍から10倍以上すぐれていることがわかる。また、都市ガスラインにおける試験でも同様な結果を得た。七三黄銅および10%キュプロニッケルについても、リン脱酸銅と同等のすぐれた耐食性を有していることがわかった。

一般家庭で都市ガス器具の接続管として使用されていた銅製フレキシブルチューブの腐食率は最大1.2×10<sup>-2</sup>mm/yearであり、本報におけるリン脱酸銅の腐食率に比してかなり大である。フレキシブルチューブは、機能上伸縮や曲げなどを受けるため、内面に生成している保護スケールが剥離する。そのため、腐食がより進行したようにみなされる。

わが国においては、都市ガスの配管材として銅管は使用

されるに至っていない。わずかにガス器具用接続管として、銅製あるいは丹銅製フレキシブルチューブが用いられているにすぎない。

しかし、欧米の多くでは、都市ガス(天然ガスを含む)の屋内外の配管に、銅管が多く適用されている<sup>4), 5)</sup>。

わが国においても、都市ガス配管への銅管の適用は、銅管の有するすぐれた耐食性、加工性および配管施工性などからして、今後おおいに期待できるようと考える。

なお、七三銅や10%キュプロニッケルについても、リン脱酸銅と同じように、都市ガス配管材としてすぐれた耐食性を有していることがわかったが、七三黄銅については応力腐食割れの心配があり、10%キュプロニッケルについては価格が高いなどの難点がある。

## 6. 結 び

都市ガス配管へ銅管を、適用することを目的とした本試験の結果について、要約するとつきのようである。

(1) 都市ガスの配管ラインにおいて、試験したリン脱酸銅の腐食率は0.1×10<sup>-2</sup>mm/yearであり、軟鋼の1.7×10<sup>-2</sup>mm/yearに比して著しく小さい。

(2) ガス器具接続用銅製フレキシブルチューブの内壁からはCu<sub>2</sub>Sを検出しており、内壁の腐食率は最大1.2×10<sup>-2</sup>mm/yearであって、前者よりも著しく大である。このことは、本チューブの機能上、内壁スケールが剥離しやすいことに起因するものと考える。

(3) 都市ガスドレンは、pHが6.1～7.4および酸度が39ppmであり、全アンモニア(NH<sub>4</sub>として)を0.9～180ppm、全硫化物(H<sub>2</sub>Sとして)をTr～0.16ppmなどを含有し、さらに有機成分を210～1,090ppm含む。

(4) 都市ガスドレンにおけるリン脱酸銅の腐食率は1.1

$\times 10^{-2}$  mm/year 以下であり、腐鋼の軟食率の数分の1以下で、著しく小さい。

(5) 都市ガスに含有されるアンモニア濃度や、含有される可能性がある硫化水素などの環境においても、リン脱酸銅の腐食率は、軟鋼の数分の1以下で、著しく小さい。

(6) 七三黄銅および10%キュプロニッケルは、本試験において、リン脱酸銅とほぼ同等のすぐれた耐食性を示す。

(7) したがって、都市ガスの配管材として、耐食性の観点から、リン脱酸銅は軟鋼よりも著しくすぐれているとい

2) 化学工学協会編：化学工学便覧、丸善、(1964), 476

3) W. T. Hall : *Analytical Chemistry*, Vol. 1 *Qualitative Analysis*, Canada, (1937), 350

4) 社団法人日本銅センター：銅と技術、1 (1965), 51, (CIDECA Report No. 113, 9 Aug. 1966)

5) CCBDA : Report No. 22, (1965), 2 and No. 28 (1967), 4

### 文 献

- 1) W. T. Hall : *Analytical Chemistry*, Vol. 1 *Qualitative Analysis* (Based on the German Text of F. P. Treadwell), Ninth English Edition, Canada, (1937), 289

## An Improvement of Rolling Stability during Cold Rolling of Aluminum

Shigeru Kondo

住友軽金属工業株式会社

# An Improvement of Rolling Stability during Cold Rolling of Aluminum\*

by Shigeru Kondo\*\*

Forward slip during the rolling process is adopted as a measure in evaluating rolling stability. Forward slip during cold rolling of aluminum has a serious effect on the productivity as well as the quality of rolled sheets. The forward slip must remain within a specified range depending on the thickness of sheet if the rolling is to stay stable. Rolling speed, rolling tension, rolling oil viscosity, additives, rolling surface roughness, and roll diameter constitute an important factor for controlling forward slip during rolling. The present paper examines the effects of these factors on forward slip using both production-type and experimental rolling mills.

## 1. Introduction

Unlike the widely-reported coefficient of friction for rolled-steel, the coefficient of friction for rolled aluminum tends to assume much smaller values because of its reduced deformation resistance and because of the lubricative effects of thinly coated aluminum powder on the roll surface. As the rolling coefficient of friction decreases, the forward slip, defined as the ratio of the sheet speed at exit to the roll's peripheral speed, also takes on lower values. This coefficient sometimes becomes negative. A negative forward slip often results in vibration marks on a rolled sheet at 10-12mm pitch. In extreme cases, it often happens that the rewinding reel stops rotating even if the roll itself is rotating. Rolls are then often damaged by scratches, requiring replacement, and the products lose much of their commercial value.

The primary role of lubrication in plastic working of metals is to reduce the friction exerted between the tool and the material. In aluminum cold rolling, it is further necessary to control the friction in a suitable manner.

The reduction in coefficient of friction observed above reflects the increased proportion of fluid friction in the entire lubrication effect for a given roll clearance.

New rolling mills being installed in modern plants adopt increasingly faster rolling speeds to improve productivity. The faster the rolling speed becomes, the more easily hydrodynamic lubricative oil films are formed between the roll and the material. Consequently the percentage of fluid lubrication performance during the rolling is relatively higher than that of boundary lubrication

under the same rolling conditions.

On the other hand, the balancing of front and back tensions of a rolling mill becomes an important problem because the smaller forward slip on thicker strip tends to lose much of the rolling stability essential to the successful rolling operation. The effects of sheet thickness and tension on forward slip are investigated quantitatively in the present study.

The use of inflammable mineral oils in aluminum rolling increases the danger of a fire particularly for the more severe rolling conditions. It is most important to develop oils of higher flash temperatures for a higher speed, higher reduction per pass, in order to avoid the risk of a fire hazard. Note, however, that a higher flash point means a higher viscosity. Reduction in rolling friction produces a corresponding reduction in forward slip, decreasing the rolling stability. Accordingly, various effective measures must be taken to provide a stable forward slip including modifying the composition of rolling oil.

The requirements for shape of a rolled product are becoming more severe. Accordingly various roll bending systems are being built, including increased roll diameters which help the bending effect to penetrate well into the center of the strip. A larger roll facilitates the introduction of rolling oils between the roll and the material by wedge effect, thus reducing the coefficient of rolling friction and reducing the corresponding forward slip.

The behavior of forward slip during rolling is investigated in this paper: the effects of rolling speed, front and back tension, sheet thickness, rolling oil viscosity and composition, roll surface condition and roll diameter on the forward slip are examined.

As phenomena associated with high speed rolling, the nonuniformity of rolled sheet finish due to rolling oil entrapment, and differences in luster

\*Presented at the Lubrication Symposium, Key Biscayne, Fla., June 17-19, 1974, of The American Society of Mechanical Engineers.

\*\*Nagoya Works, formerly Technical Department.

**Table 1** The main features of rolling mills used in the experiments

	Rolling mill No.	Size of roll(mm)	Rolling speed (m/min)	Mill motor power (kW)
Production-type mill	R1	635 <sup>b</sup> & 1,400 <sup>b</sup> × 2,200 <sup>b</sup>	0-900	3,000
	R2	390 <sup>b</sup> & 1,120 <sup>b</sup> × 1,500 <sup>b</sup>	0-150	750
Experimental mill	R10	150 <sup>b</sup> × 250 <sup>b</sup>	7-70	37

**Table 2** The degree of surface roughness of rolls used in the experiments

Type of roll	Surface finish of rolled sheet	Mill finish	Mesh of grinding wheels (mesh)	Degree of roll surface roughness ( $H_{CLA}$ ) (μm)
MF roll			80	0.35-0.50
BF roll	Bright finish		220	0.13-0.15

**Table 3** The viscosity of base oils (at 303 deg K) used in the experiments

No.	Base oil	Kinematic viscosity (cSt)	Absolute viscosity (cPa.s)
1	Kerosene	1.20	$1.51 \times 10^{-1}$
2	Genrex 55	2.80	$3.50 \times 10^{-1}$
3	Kensol 70M	4.30	$5.28 \times 10^{-1}$
4	Kensol 71M	5.50	$6.71 \times 10^{-1}$

of rolled sheet, should also be considered when seeking good rolling performance. However, only the reduction in rolling stability is considered in this paper.

## 2. Experimental apparatus and test procedure

### 2.1 Rolling mills used in the experiments.

The main features of currently operating production-type rolling mills R1 and R2 and experimental mill R10 are given in Table 1.

Both R1 and R2 are 4-high single stand rolling mills while R10 is a 2-high single stand rolling mill.

### 2.2 Rolled materials.

The materials used were AA1050 and AA1100 commercial aluminum in the strain-hardened condition.

The tensile strength of the materials remains in the 140~200 MPa range.

### 2.3 Surface roughness of roll.

Market requirements for the finished surface condition of aluminum sheet product are varied. Aluminum sheet fabricators use rolls of various degree of surface roughness for finishing in the cold rolling of aluminum. Two types of rolls, of which the degree of surface roughness is given in Table 2, are used in these experiments.

### 2.4 Rolling oil.

In aluminum cold rolling, nonaqueous rolling oils are used to avoid possible aqueous corrosion of the aluminum. Mineral oil is used as the base oil with a few percent of boundary lubricant added. The mineral oil viscosity is relatively low, lying somewhere between kerosene and light mineral oil. As the boundary lubricant, a higher alcohol or fatty acid ester is used. The viscosities of the base oils used in the experiments are given in Table 3.

### 2.5 Calculating the coefficient of friction.

Several calculation methods for the coefficients of rolling friction are available: (i) from the data on rolling pressures; (ii) from the measured data on forward slip; and (iii) from the data on rolling pressures and torques by shifting the neutral point to the exit side. The second method based on forward slip is adopted in this paper.

The Bland & Ford approximate equation<sup>a</sup> is used in computing the coefficient of friction from forward slip, which takes account of back and front tension. The mean coefficient of friction during rolling can be calculated from forward slip as in equation (1). See Appendix 2 for details of the derivation.

In our case, the mean yield stress is the product of  $2/\sqrt{3}$  and the yield strength of the material.

Yield strength for aluminum and its alloys is the stress at which a material exhibits 0.2 percent permanent set.

$$\mu = \frac{\delta \tilde{k} + \sigma_1 h_1 - \sigma_2 h_2}{\left(\frac{\phi_1}{2} - \sqrt{\frac{mh_2}{R'}}\right) \cdot 4\tilde{k}R'} \quad \dots \dots \dots (1)$$

### 2.6 Measuring forward slip.

A measuring method for forward slip is explained below. The outline of production-type rolling mills R1 and R2 and the experimental mill is given in Fig. 1. The forward slip ( $m$ ) is expressed by equation (2) below in terms of the strip's exit-side speed ( $V_s$ ) and the roll's peripheral speed ( $V_R$ ).

$$\text{Forward slip } (m) = \frac{V_s - V_R}{V_R} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Here the roll's peripheral speed is obtained from

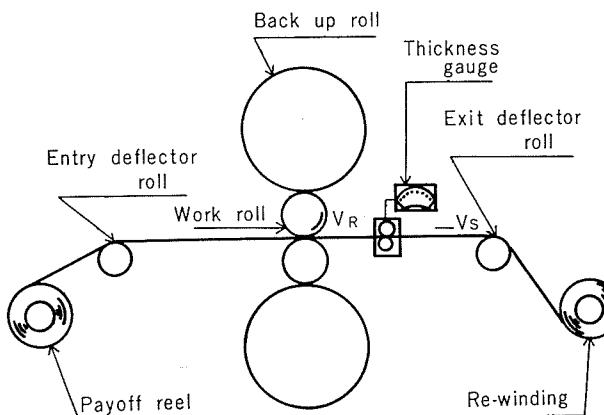


Fig. 1 Schematic illustration of rolling mill

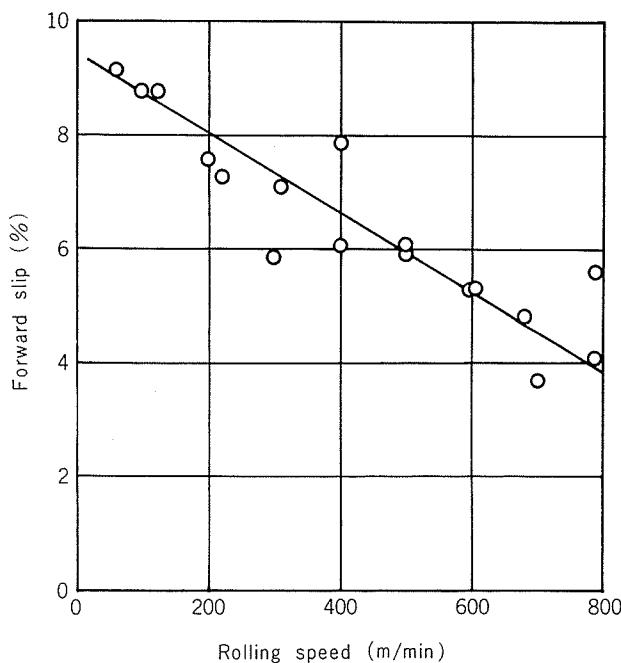


Fig. 2 Relation between forward slip and rolling speed.  
Rolling conditions: rolling mill, R1; type of roll, MF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.50 to 0.60 mm; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; front tension,  $\sigma_2=14.0$  MPa; back tension,  $\sigma_1=7.6$  MPa.

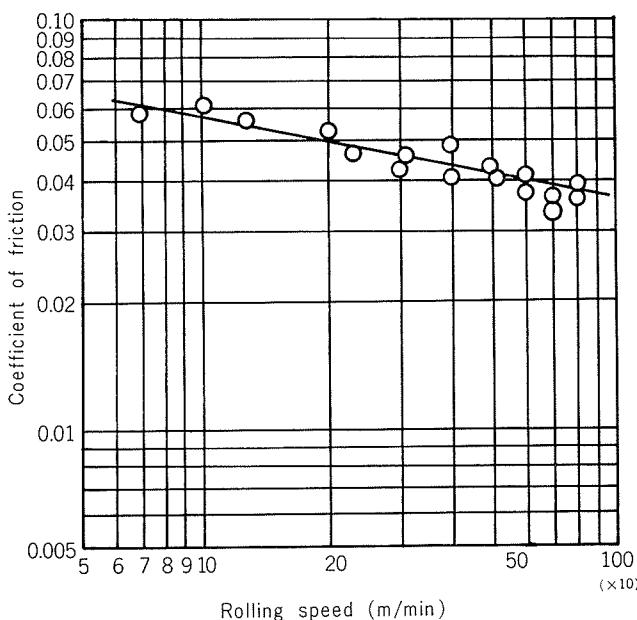


Fig. 3 Relation between coefficient of friction and rolling speed. Rolling conditions are same as in Fig. 2.

an oscillogram record of the roll drive spindle speed taken by means of a proximity sensor. The strip's exit speed is obtained from an oscillogram record of the deflector roll speed taken by means of a proximity sensor by noting the fact that the deflector's roll peripheral speed at strip exit is equal to that of the strip's speed at exit.

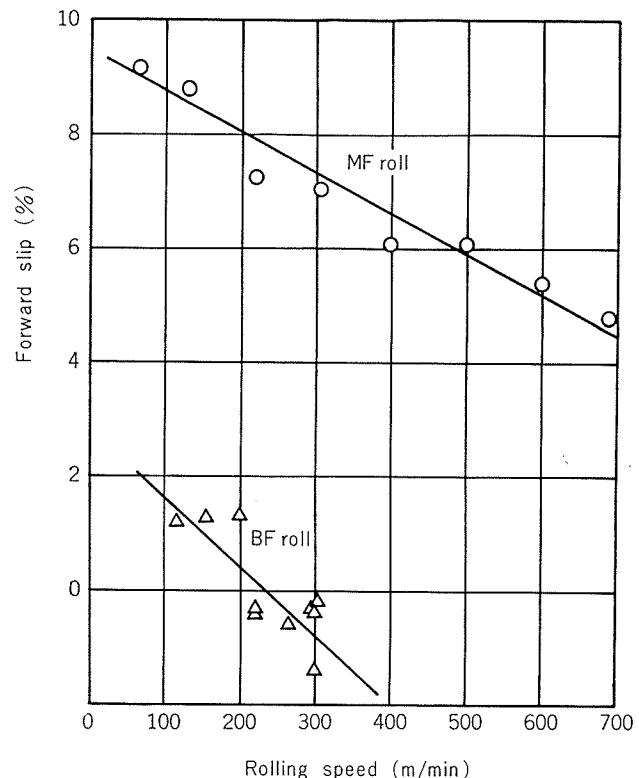


Fig. 4 Relation between forward slip and rolling speed in the examinations of the effects of roll surface roughness on rolling stability. Rolling conditions: rolling mill, R1; type of roll, MF roll and BF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.05 to 0.60 mm; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; front tension,  $\sigma_2=14.0$  MPa; back tension,  $\sigma_1=7.6$  MPa.

### 3. Results and discussion

The results of experiments which study various factors affecting rolling stability are described below. They are all obtained from production-type rolling mills R1 and R2 and the experimental rolling mill R10.

#### 3.1 Rolling speed.

Increased rolling speed also increases the amount of rolling oil brought into a wedge formed by the roll and material, thus reducing the coefficient of friction. In the present experiments, the effect of rolling speed on stability is examined in rolling mill R1.

Fig. 2 illustrates this variation of forward slip with rolling speed, under the following conditions: material, AA1100; reduction of thickness, 1.05 to 0.60 mm; and tension balance of back tension  $\sigma_1$ , 7.6 MPa and front tension  $\sigma_2$ , 14.0 MPa. The coefficients of friction obtained from the forward slip using equation (1) and the rolling speed are plotted in a logarithmic graph in Fig. 3.

The forward slip decreases monotonously as the speed increases (see Fig. 2), representing a

linear relation. If it is assumed that rolling can be continued on down to the vanishing value of forward slip, the rolling speed can be increased up to the maximum of 1,400m/min without losing stability under the given rolling conditions.

Referring now to Fig. 3, the friction coefficient decreases as the rolling speed increases. They can be correlated by a linear relation in a log-log graph with its slope given by  $-1/6.2$ . It is most interesting to note that this power is very close to the value  $-1/6$  obtained empirically by O'Donoghue et al.<sup>2)</sup> for the rolling and sliding coefficient of friction using an Amsler-type fatigue tester (see Appendix 1 for detailed discussions on this point).

It is clear that faster rolling speed reduces both forward slip and coefficient of friction and that the rolling stability is jeopardized.

### 3.2 Roll surface roughness.

It is known that the rolling stability of cold rolled aluminum depends crucially on the roll's surface roughness<sup>3)</sup>. Roughness effects are investigated here using the production mill R 1.

Fig. 4 shows the relation between forward slip and rolling speed when either MF roll ( $H_{CLA} = 0.35\text{--}0.50\mu\text{m}$ ) or BF roll ( $H_{CLA} = 0.13\text{--}0.15\mu\text{m}$ ) is used, under the following conditions: material, AA 1100; reduction of thickness, 1.05 to 0.60mm; and tension balance of back and front tension, 7.6 MPa and 14.0 MPa, respectively. It is very clear that the forward slips with BF rolls are much smaller than those with MF rolls. For example, in the case of BF rolling, the rolling speed should be increased up to 250m/min due to possible slip effect. When the coefficient of friction at a roll speed of 230m/min is computed from these forward slip data, one has  $\mu = 0.050$  for MF rolls while  $\mu = 0.023$  for the BF rolls. Coefficients of friction for BF rolls are much smaller, with considerably jeopardized rolling stability. Accordingly, rolling with BF rolls is more prone to slippage.

### 3.3 Viscosity of oil used in rolling.

The effects on the lubrication property of the viscosity of relatively nonviscous oils often used in cold rolling of aluminum are examined using the experimental rolling mill.

Fig. 5 shows the relation between the coefficients of friction obtained from measured forward slip by equation (1) and the viscosity. Data were obtained under the following conditions: material, AA1100; reduction of thickness, 1.20 to 0.80 mm; rolling speed, 30m/min; additives, higher alcohol. As expected, an increase in viscosity means a reduction in coefficient of friction. The relative change of coefficient of friction with a change in viscosity seems to be greater in the domain of lower viscosity. The coefficient of friction for cold rolled aluminum and the absolute viscosity of lubricating oil can be correlated linearly in the

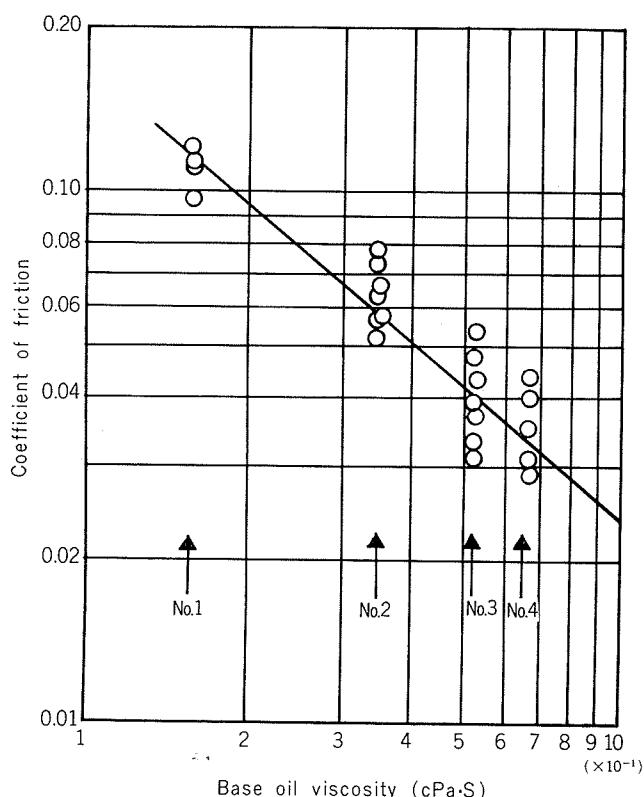


Fig. 5 Relation between coefficient of friction and base oil viscosity. Rolling conditions: rolling mill, R10; type of roll, BF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.20 to 0.80 mm; rolling speed, 30m/min; additives, higher alcohol; base oils, Kerosene, Genrex 55, Kensol 70M, and Kensol 71M.

logarithmic graph of Fig. 5. The slope is  $-1/1.2$ . This means that as the viscosity of the rolling oil increases, the rolling stability decreases. The power for the viscosity term given in the experimental formula of O'Donoghue and Cameron is  $-1/6$  which differs from the present value considerably. This discrepancy can be explained as follows:

In the O'Donoghue and Cameron formula, the relation was based on the rolling and sliding friction data of steel disks, while in the aluminum rolling, lubricating oil is more easily drawn into the contact area due to the softness of the aluminum pieces involved. The slope of the coefficient of friction versus viscosity curve in the O'Donoghue and Cameron formula should therefore be smaller compared with that in aluminum rolling.

### 3.4 Back and front tension.

The effects of back and front tensions on forward slip and coefficients of friction are examined using the production-type rolling mill R 1 and the experimental mill R10.

#### 3.4.1 Front tension

In the R 1 mill, the front tension was varied between 23.5-46.5 MPa over a range where undesirable effects on rolling were not observed, with the back tension fixed at 7.6 MPa. Fig. 6 shows

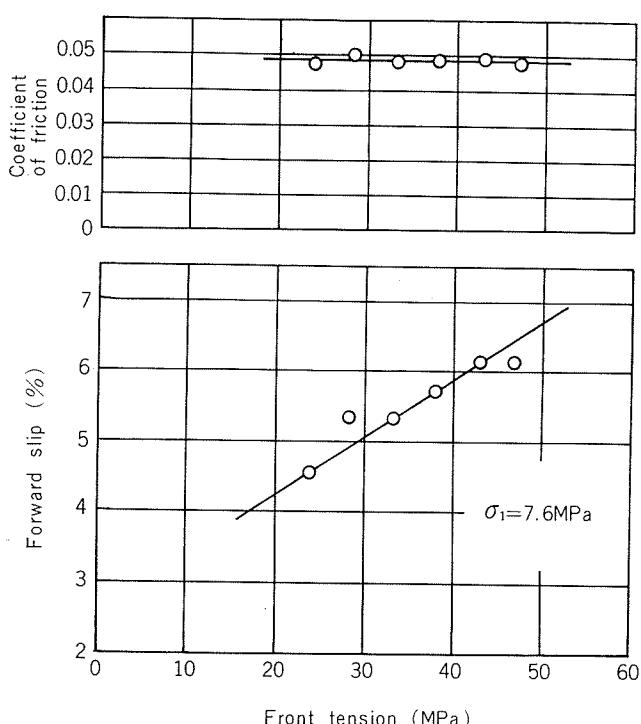


Fig. 6 Effect of front tension on forward slip and coefficient of friction in the production-type mill (R1). Rolling conditions: type of roll, MF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 2.00 to 1.05 mm; rolling speed, 400m/min; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; back tension,  $\sigma_1 = 7.6$  MPa.

the effects of such changes of front tension on forward slips and coefficients of friction calculated by equation (1). Data were obtained under the following conditions: material, AA1100; reduction of thickness, 2.00 to 1.05 mm; rolling speed, 400m/min.; and type of roll, MF roll. It is interesting to note that increased front tension increases the forward slip but that the coefficients of friction obtained by equation (1) assume a fixed value. It should be noted here that, in this production-type mill, the front tension could not be varied too widely because of restrictions imposed in actual production. This was possible in the experimental mill where much wider changes were made in front tension. The behavior of forward slip and coefficients of friction is shown in Fig. 7 under the conditions: material, AA1100; reduction of thickness, 1.20 to 0.80 mm; rolling speed, 25.5m/min.; type of roll, BF roll; and back tension, 10.0 MPa. In fact, the front tension was varied by about 8.5-fold from 8.8-75.5 MPa. As the front tension increases, so does the forward slip; but as in the production-type mill above, the coefficient of friction again assumes a constant value.

### 3.4.2 Back tension

First, the back tension was varied from 6.2-9.2 MPa with the front tension fixed at 32.8MPa in a range where undesirable effects were not observed in rolling operations. Data were obtained under the

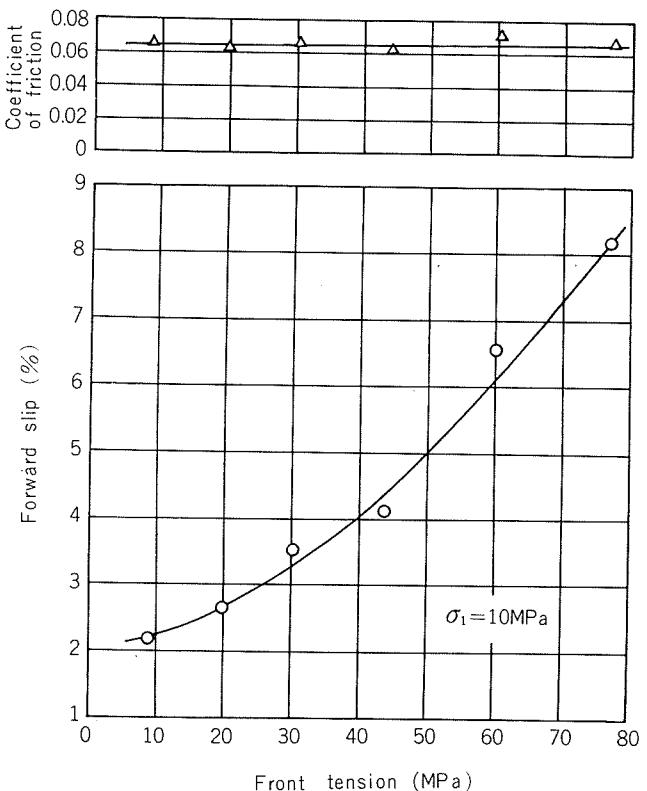


Fig. 7 Effect of front tension on forward slip and coefficient of friction in the experimental mill (R10). Rolling conditions: type of roll, BF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.20 to 0.80 mm; rolling speed, 25.5m/min; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; back tension,  $\sigma_1 = 10 \text{ MPa}$ .

same conditions as in Fig.6, except that front tension was fixed at 32.8MPa. Fig. 8 shows the effects of back tension on forward slip as well as coefficients of friction calculated by equation (1). Increases in back tension bring no substantial change in forward slip. Regardless of the values of back tension assigned, the coefficient of friction from equation (1) assumes a fixed value. Much greater changes in back tension were assigned in the experiments using the experimental mill R10. Rolling conditions were almost the same as those in Fig. 7 with the exception of front tension, which was kept at the constant value of 42 MPa. The behavior of forward slip and coefficient of friction is shown in Fig. 9. For a 5.5-fold change of back tension from 2.0-10.8 MPa, the forward slip tends to decrease slightly as the back tension increases but the coefficient of friction from equation (1) remains roughly constant.

It becomes clear from this experiment that changes in either front or back tension can not affect the coefficient of friction during rolling, as obtained from equation (1), which remain almost constant; and that the rolling stability can be controlled adequately by means of the front tension.

### 3.5 Roll diameter

The coefficients of friction for various diameter

rolls are examined with the oil and rolling conditions fixed (percent reduction of gage, tension, rolling speed, material) using the production-type mills R1, R2 and the experimental mill R10. Rolling conditions were as follows: material, AA1100; reduction of thickness, 1.2 to 0.80 mm; type of roll, BF roll; tension balance, back tension  $\sigma_1=19.6$  MPa, front tension  $\sigma_2=68.5$  MPa.

Fig. 10 shows a logarithmic plot of the coefficient of friction during rolling, obtained from forward slip data by equation (1), and the roll diameter. Under the same rolling conditions, a smaller roll diameter increases the rolling coefficient of friction. They are again related linearly in log-log graph with its slope given by  $-1/1.8$ . This is very close to the experimental O'Donoghue and Cameorn's value of  $-1/2$ .

Now reexamine the coefficients of friction of Fig. 10 for a given roll diameter. By reversing the process above, forward slips are calculated from these friction data using again equation (1). Fig. 11 illustrates the relation between the

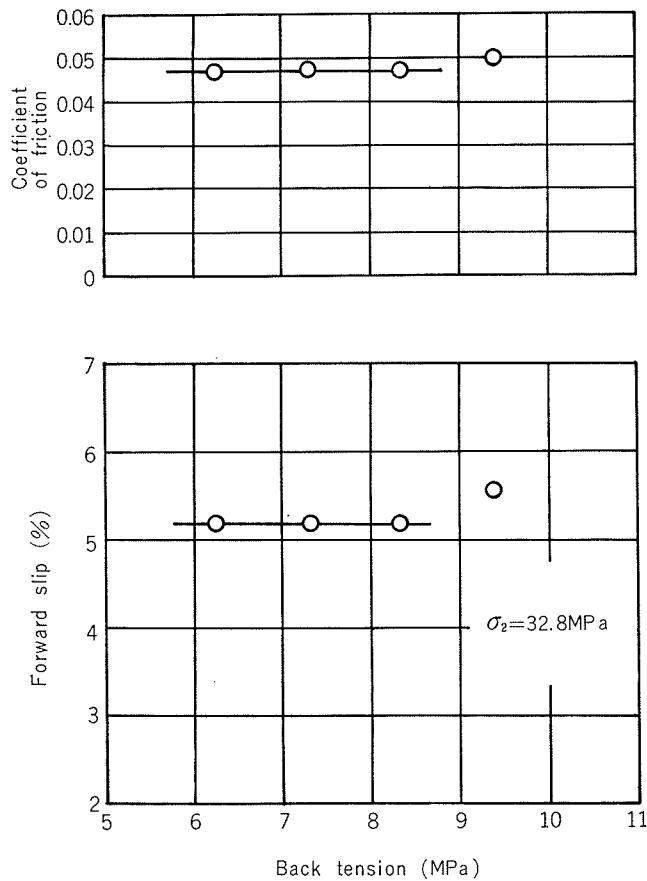


Fig. 8 Effect of back tension on forward slip and coefficient of friction in the production-type mill (R1). Rolling conditions: type of roll, MF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 2.00 to 1.05 mm; rolling speed, 400m/min; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; front tension,  $\sigma_2=32.8$  MPa.

forward slip at fixed coefficient of friction and roll diameter. The computing conditions were as follows: reduction of thickness, 0.83 to 0.50 mm; mean yield stress of material, 196 MPa; tension balance, back tension  $\sigma_1=19.6$  MPa; front tension  $\sigma_2=68.5$  MPa; and coefficient of friction,  $\mu=0.021, 0.028$ , and  $0.047$ . The forward slip for a given roll diameter is connected by dotted line. It is clear that the forward slip decreases slightly as the roll diameter increases, thus jeopardizing the rolling stability.

### 3.6 Additives

Currently, either a higher alcohol or fatty acid ester is most often used as an additive to cold rolling oil for aluminum. The effects of such additives on rolling stability are examined in the present experiments using the production mill R1. Data were obtained under the following conditions: material, AA1050; reduction of thickness, 2.4 to 1.4 mm; type of roll, MF roll; additives, higher alcohol or fatty acid ester.

Fig. 12 illustrates the relation between the coefficients of friction obtained from measured forward slip data by equation (1) and the rolling

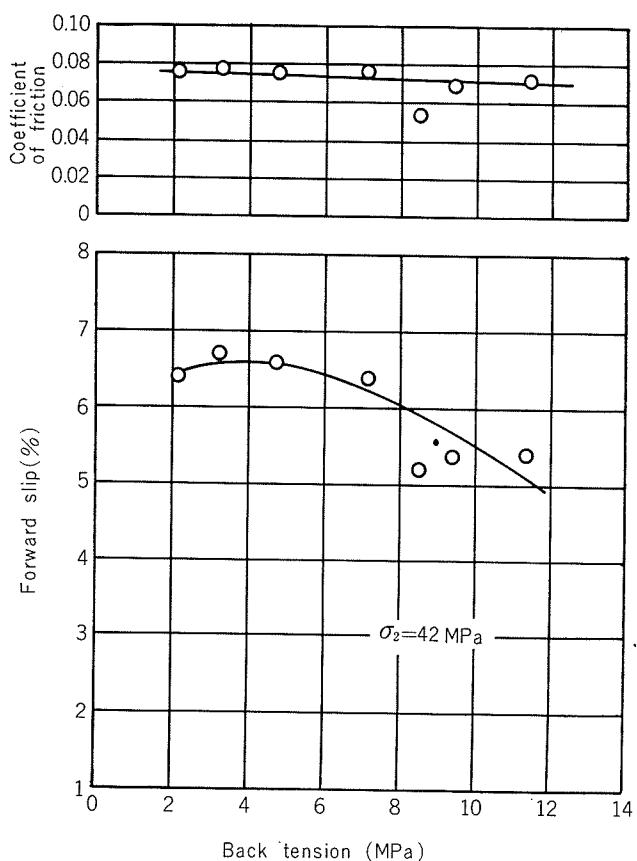


Fig. 9 Effect of back tension of forward slip and coefficient of friction in the experimental mill (R10). Rolling conditions: type of roll, BF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.20 to 0.80 mm; rolling speed, 25.5m/min; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; front tension  $\sigma_2=42$  MPa.

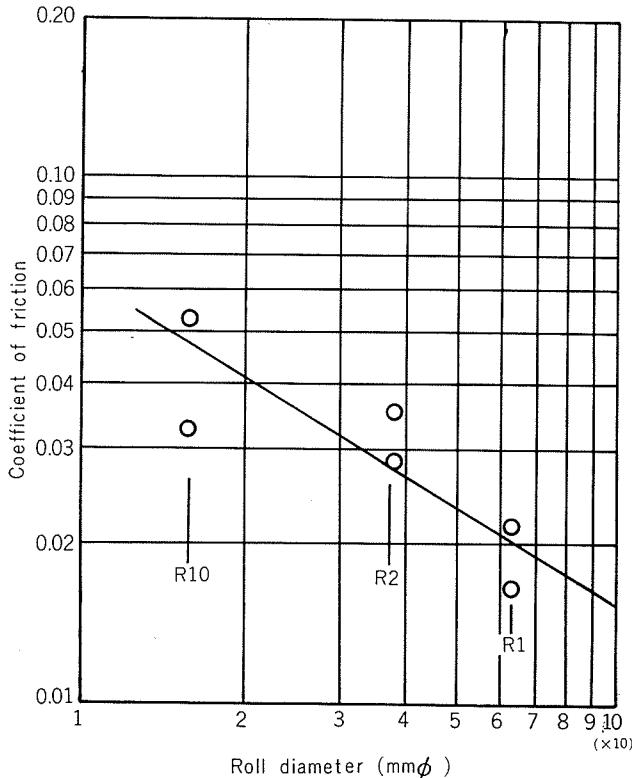


Fig. 10 Relation between coefficient of friction and roll diameter. Rolling conditions: rolling mills, R1, R2 and R10; type of roll, BF roll; material, AA1100; reduction of sheet thickness, 1.2 to 0.80 mm; rolling oil, Kensol 71M+higher alcohol; front tension,  $\sigma_2=68.5 \text{ MPa}$ ; back tension,  $\sigma_1=19.6 \text{ MPa}$ .

speed for higher alcohol and fatty acid ester. In either case, the coefficients of friction decrease as the rolling speed increases. The rates of this reduction are of the same order for both cases. The forward slip and the coefficients of friction are much higher with fatty acid ester addition than those with higher alcohol addition. It is seen from this that addition of fatty acid ester improves the rolling stability.

#### 4. Conclusions

In cold rolling of aluminum, it is found that the forward slip changes significantly with rolling conditions. It is important to regulate the forward slip within some specified ranges depending on the sheet thickness if improved rolling stability is to be retained.

To make high speed rolling of aluminum possible, the following considerations need to be taken into account in designing the rolling mill and/or in setting up the rolling conditions.

(1) *Viscosity of Rolling Oil.* The use of mineral oil of low viscosity is recommended here to prevent the formation of hydrodynamic oil films between the roll and materials.

(2) *Tension.* As shown by the classic theory of friction, an increase in front tension increases the

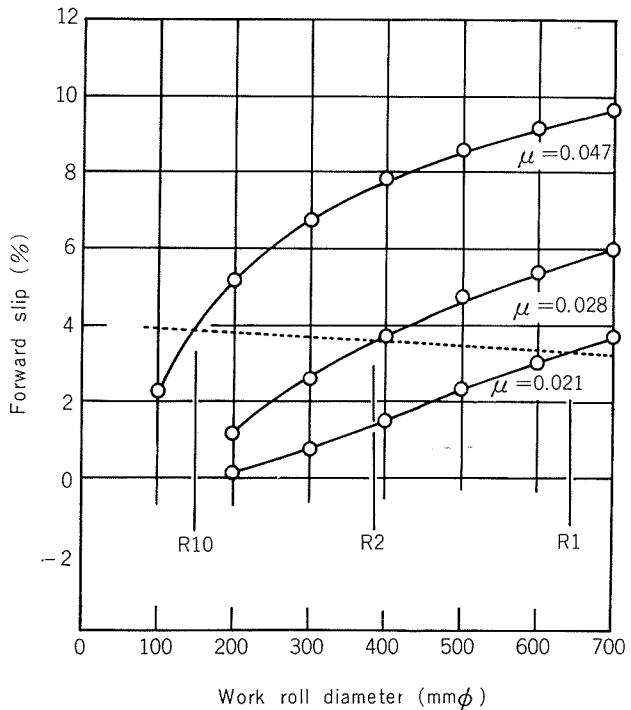


Fig. 11 Relation between the forward slip at fixed coefficient of friction and roll diameter. Rolling conditions used in the calculation: thickness of the strip at entry  $h_1=0.83 \text{ mm}$ ; thickness of the strip at exit  $h_2=0.50 \text{ mm}$ ; back tension,  $\sigma_1=19.6 \text{ MPa}$ ; front tension,  $\sigma_2=68.5 \text{ MPa}$ ; mean yield stress,  $k=196 \text{ MPa}$ ; coefficient of friction,  $\mu=0.021, 0.028$ , and  $0.047$ .

forward slip during the rolling operation, thus improving the rolling stability substantially. As compared with the effect of front tension, no appreciable effect is observed for back tension, at least within the range of the present experiments.

(3) *Rolling Oil Additives.* In selecting additives to the oil, in addition to the conventional consideration of reduction in friction, some consideration must be given to control the friction between the rolls and the materials being rolled. The use of a fatty acid ester leads to a more improved rolling stability than that of a higher alcohol.

(4) *Roll Surface.* To prevent a substantial drop of coefficient of friction during rolling into negative values, the roll surface must have a certain degree of roughness. In the production-type rolling mill, a surface roughness of 0.35–0.50  $\mu\text{m}$  HCLA or more is desirable.

(5) *Roll Diameter.* The rolling theory implies that a larger roll stabilizes the forward slip. However, from the lubrication point of view, the coefficient of friction during rolling decreases as the roll diameter increases. Accordingly, the two effects are counterbalanced, a larger roll reduces the forward slip just slightly, thus jeopardizing the rolling stability.

An empirical formula is deduced here which ex-

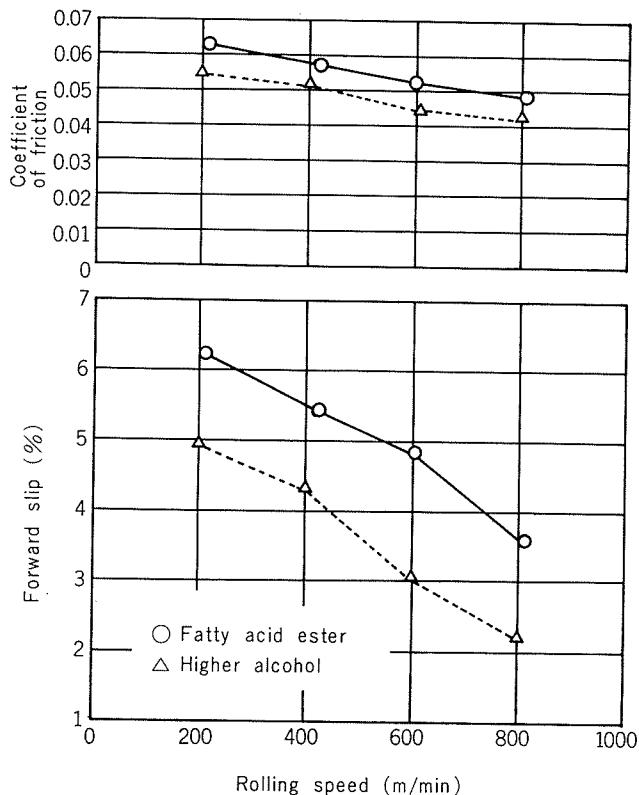


Fig. 12 Effect of additives on forward slip and coefficient of friction. Rolling conditions: rolling mill, R1; type of roll, MF roll; material, AA1050; reduction of sheet thickness, 2.40 to 1.40 mm; base oil, Kensol 71M; additives, higher alcohol and fatty acid ester; back tension,  $\sigma_1=6.8$  MPa; front tension,  $\sigma_2=23.7$  MPa.

presses the effects of the various factors above on the friction coefficients and forward slip data during rolling. This formula is believed to be valid within the range of the experiments.

Coefficient of friction  $\mu$  during rolling

$$= \frac{\text{Constant}}{(\text{viscosity})^{1/1.2} (\text{roll diameter})^{1/1.8} (\text{rolling speed})^{1/6.2}}$$

The coefficient of friction increases as the oil viscosity, or roll diameter or rolling speed decreases.

It is very interesting to note the coefficients of friction for cold rolling of aluminum has the same expression as that for the rolling and sliding friction between two steel disks as tested by Amsler-type fatigue tester (see Appendix 1 for details).

## Appendix 1

The effects of speed, load, viscosity, and surface finish on friction are studied. An empirical relation relating these measurements is presented by O'Donoghue et al. The disk machine was used, which consists of two steel disks mounted on shafts of .08 in. center distance. If all the data are plotted together, it is seen that the proportionality

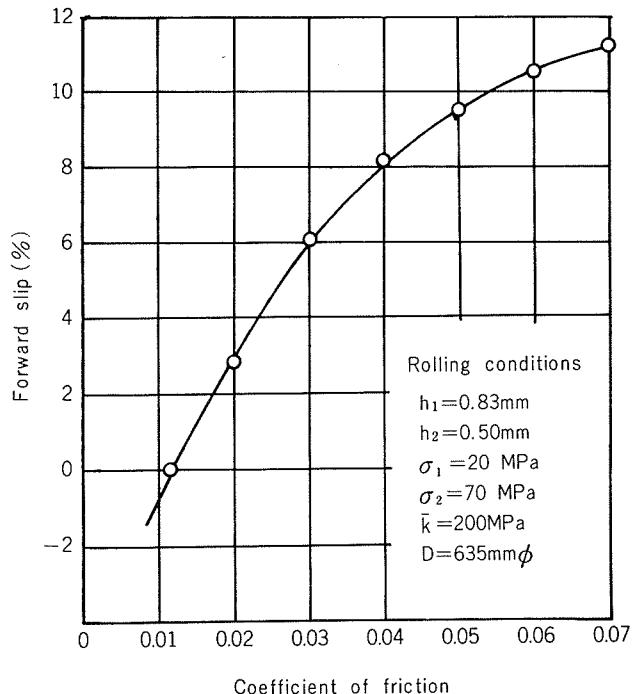


Fig. 13 Relation between forward slip and coefficient of friction.

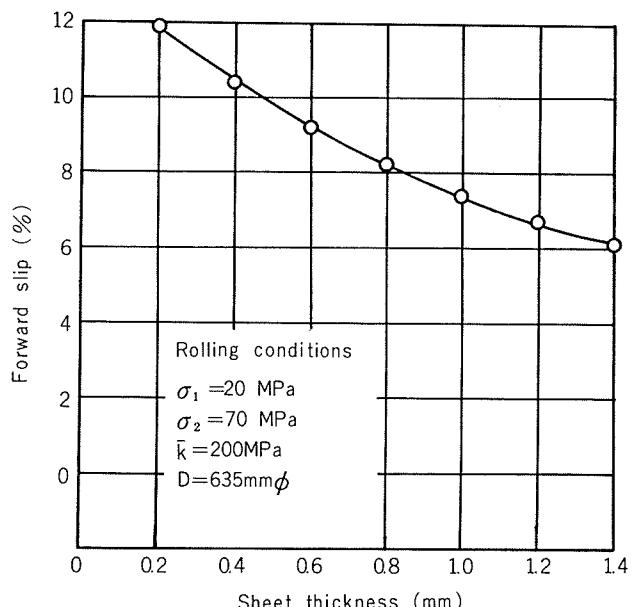


Fig. 14 Relation between forward slip and sheet thickness. constant equals 0.6 so that the whole expression reads:

$$f = \left( \frac{S+22}{35} \right) \cdot \frac{6.6}{\mu^{1/8} (V_1 - V_2)^{1/8} (V_1 + V_2)^{1/6} R^{1/2}} \quad (i)$$

The units are very mixed and must not be altered. They are as follows:

$S$  = total initial disk surface roughness, micro-inches CLA

$V_1, V_2$  = surface speed of disks, 1, 2, in./sec

$\mu$  = viscosity of the oil, centipoises

$R$  = reduced radius, inches ( $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$ )

## Appendix 2

Bland and Ford's theory for forward slip with tension. The forward slip  $m$  is defined by:

$$m = \frac{h_n \cos \phi_n - h_1}{h_2} = \frac{h_n - h_2}{h_2} = \frac{R'}{h_2} \phi_n^2$$

$$\therefore \phi_n = \sqrt{\frac{mh_2}{R'}} = \frac{\phi_1}{2} - \frac{1}{4kR'\mu} (\delta k + \sigma_1 h_1 - \sigma_2 h_2) \quad (\text{ii})$$

$m$ =forward slip

$\bar{k}$ =mean yield stress

$R'$ =radius of the flattened arc of contact, obtained from Hitchcock's formula

$h_1$ =thickness of the strip at entry

$h_2$ =thickness of the strip at exit

$\phi_1$ =angle subtended at the entry point =  $\sqrt{\frac{h_1 - h_2}{R'}}$

$\sigma_1$ =back tension, expressed as a stress

$\sigma_2$ =front tension, expressed as a stress

$\mu$ =coefficient of friction between the strip and the roll

$\delta$ =absolute reduction in pass =  $h_1 - h_2$

According to formula (ii), we can see the relation between forward slip and coefficient of friction in Fig. 13 and also find the relation between forward slip and gauge thickness to be rolled in Fig. 14.

Computing conditions were as follows: coefficient of friction,  $\mu = 0.05$ ; reduction per pass, 40 percent.

## References

- 1) H. Ford and D.R. Bland: J. Iron Steel Inst., **168** (1951) May, 57.
- 2) J.P. O'Donoghue and A. Cameron: ASLE Trans., **9**(1966), 186.
- 3) T. Mizuno, K. Matsubara and H. Kimura: Bull. JSME, **12**(1969), 359.

## D.I. 缶用アルミニウム合金3004板の成形特性

馬 場 義 雄  
木 村 紘  
齊 藤 爰  
河 合 三  
弘

住友軽金属工業株式会社

## 技術資料

# D.I. 缶用アルミニウム合金3004板の成形特性

馬場 義雄\* 木村 紘\*\*

斎藤 荘爾\*\* 河合 三弘\*\*

## Forming Characteristic of Aluminum Alloy 3004 Sheet for Drawn and Ironed Can

by Yoshio Baba, Hiroshi Kimura, Kanji Saito and Mitsuhiro Kawai

### 1. まえがき

近年、わが国においても包装材とくに缶材としてのアルミニウム板の利用が非常な勢いで拡大されてきている。昭和アルミニウム缶㈱がスタートして以来、わずか5年ほどで、わが国のD.I. (Drawn & Ironed) 缶メーカーは6社を数え、いよいよアルミニウム缶時代を迎えたようである。このようなオールアルミニウム缶の発展はアルミニウム本来の特性、たとえば、内容物に対する適合性、人体への無害性、すぐれた耐食性、良好な熱伝導性、イージ・オープンの開缶性、そして強くて軽いなどの諸特性によるものであり、今後さらにスクラップの回収価格の高い利点を生かして、くず缶の回収率が上がり、アルミニウムのリサイクリングが促進されればますますアルミニウム缶の需要は増大するものと期待されている。

さて、わが国のD.I. 缶の製造はほとんどすべて米国からの技術導入によるものであり、したがってそれに伴うD.I. 缶の製造ラインとか機械、装置の紹介記事は各種の商業雑誌にかなりみられるが、D.I. 缶用の素材とその成形性の特

徴については各社のknow howに属するためか、その解説は比較的少いようである<sup>1)</sup>。そこで、本小文では、現状のアルミニウムD.I. 缶材料の特徴を概括し、とくに缶本体に用いられている3004合金板のsuper hardの調質板に焦点をあわせ、その素板の製造からD.I. 成形上の問題点ならびにネッカー・フランジング等の仕上げ加工性などについて述べることにする。

### 2. アルミニウム D.I. 缶材料の現状

現在、わが国のみならず世界各国でつくられているアルミニウム製のD.I. 缶の本体はほとんどすべて3004合金で、イージ・オープン蓋は5052, 5082あるいは5182合金からなっている。表1は、わが国のビール、酒およびソフトドリンク缶の商品名と缶本体の諸性能を示したものである。これからも明らかのように、使用材質はすべて3004合金であり、その調質は、2, 3の半硬質相当材を除いて、すべてsuper hardの質別をもつ0.4~0.5mm厚さの素材が使用されている。ビール、ソフトドリンクは内容積の3~4倍のvol-

表1 わが国のビール、酒およびソフトドリンク缶の商品名と缶本体の諸性能

商品名	缶径×缶高さ(mm) 内 容 積(ml)	位置	板厚 (mm)	硬 度 (MHV)	主な化学成分(wt%)					
					Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Ti
アサヒビール	66.1×122.3 350	缶 底 壁	0.51 0.17	65 80	0.12	0.43	0.20	1.08	0.98	0.02
エビスビール	65.5×122.8 350	缶 底 壁	0.45 0.15	86 98	0.13	0.46	0.15	1.22	1.22	0.02
キリンビール	65.7×122.3 350	缶 底 壁	0.44 0.15	84 110	0.09	0.29	0.14	1.16	1.14	0.06
サッポロビール	65.5×122.6 350	缶 底 壁	0.45 0.15	90 102	0.14	0.44	0.17	1.24	1.24	0.02
サントリー ビール 純生	66.2×122.2 350	缶 底 壁	0.43 0.15	83 87	0.12	0.38	0.17	1.13	1.04	<0.01
清酒 黄桜	57.1×96.2 180	缶 底 壁	0.40 0.24	75 81	0.11	0.41	0.13	1.05	1.16	0.04
清酒 白鹿	57.3×96.1 180	缶 底 壁	0.40 0.24	76 82	0.12	0.41	0.13	1.06	1.15	0.04
清酒 月桂冠	56.7×99.5 180	缶 底 壁	0.50 0.28	50 70	0.12	0.50	0.16	1.08	1.02	0.05
清酒 菊正宗	56.8×98.5 180	缶 底 壁	0.41 0.27	84 92	0.12	0.44	0.16	1.00	1.30	0.05
キリンレモン	55.1×122.6 250	缶 底 壁	0.44 0.15	87 91	0.15	0.45	0.16	1.13	1.21	0.02
チエスター グレープ	55.1×122.5 250	缶 底 壁	0.44 0.15	83 85	0.14	0.47	0.15	1.11	1.28	0.02
チエスター グレープフルーツ	55.1×122.6 250	缶 底 壁	0.44 0.15	80 83	0.13	0.38	0.19	1.19	1.27	0.02
三ツ矢フルーツソーダ	52.6×132.0 250	缶 底 壁	0.41 0.14	82 85	0.13	0.40	0.13	1.05	1.15	0.04

\*研究部 工学博士

\*\*研究部

ume の炭酸ガスを含有し、内圧的には常温で70~90 psi以上といわれる耐圧を要求されるため、それに応じて質別あるいは板厚がきめられている。缶本体として使用されている3004合金は、成形性、機械的性質あるいは耐食性などの諸性質を考慮して選択されたものであり、一般的な成形用材料とくらべて、とくに薄肉で高強度の質別板が使用されること、そして高速プレスによる多段のしごきダイスを通して缶の側壁が極めて薄くされるという特徴を有している。

一般に製缶用材として使用されるアルミニウム合金は、Al-Mn, Al-Mg 系の非熱処理型合金である。このうち、5000シリーズの合金板はイージ・オープン蓋で代表される製蓋用材であり、缶本体としては使用されていない。これは、製缶工程の中でもとくに重要なしごき加工は、深絞り、再絞り加工につづく最も加工硬化の影響を受ける工程であり、深絞り加工から連続的に加工硬化する5000シリーズの合金より、場合により加工軟化を示す3000シリーズの合金が実際の加工工程と考えあわせたとき最も有利であるからである。この加工軟化の現象に関して、Grimes ら<sup>2</sup>は 99.99% および 99.7% のアルミニウム板および Al-1% Mn 合金板で、77% 以上の冷間圧延を加えた板に深絞り加工、張出し加工、引張り加工を施したときに軟化現象が認められ、Al-2%Mg および Al-5%Mg 合金板ではこの軟化現象は認められないと報告している。また、著者の1人は Al-Mn, Al-Fe 系の合金で、鋳塊を予備加熱することにより第2相を微細に分散させると、加工軟化が起り易い現象を見出している<sup>3</sup>。

Al-Mg<sub>2</sub>Si系(6000シリーズ)またはAl-MgZn<sub>2</sub>系(7000シリーズ)の熱処理型合金は、装飾性あるいは耐食性を付与する目的で施される塗装焼付処理において、析出硬化を同時に促進し、理論的には有望な缶材と考えられる。しかしながら実際には使用されていない。この理由は、実際の塗装焼付処理によって析出硬化した6000シリーズの合金板の性能が3004合金板と大差なく、かつ安定した性能が得難いためであるといわれている<sup>1</sup>。また、著者らが質別を変えて実験した結果<sup>4</sup>では、表2に示したように3004合金板と比較して、D.I. 成形性がかなり劣るようである。他方、7000シリーズの合金板は焼きがはいると室温で急速に時効硬化を示し、成形加工が困難になるとともに応力腐食割れの心配が生じてくる。また、一般的に焼もどし温度の低いこのシリーズの合金は塗装焼付処理時軟化する恐れがあり、安定した性能が得られないで、缶材として使用されていないのが現状のようである。

表2 Al-Mg-Si系合金板の成形性

質別	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	D.I.成形性*	
				再絞り性	しごき性
O	17.7	7.7	18	○	○
T4	30.7	14.5	25	×	×
T6	37.7	28.8	15	○	△
T8	37.8	34.1	10	○	×
3004-H19	30.0	28.9	2	○	○

\*: 再絞り性およびしごき性

### 3. 3004合金素板の製造

3004合金は、焼鉄板においても深絞り後優勢な45°耳を現わす材料であり、super hard の質別をもつ板の製造方法の検討は、深絞り耳の制御で代表されると言っても過言でない。ここでは、深絞り耳におよぼす製造条件の影響を概説し、製造方法の参考に供したいと思う。

連続鋳造法で造塊された大型鋳塊は、その鋳造方法からある程度のマクロ、ミクロ的偏析は避けられないものであり、この偏析は、熱間加工性を劣化させると同時に、鋳造時に過飽和に固溶された元素の析出や固溶が一般の展伸材と同様に最終製品の性能に大きく影響を与えるので、熱間圧延前の鋳塊の熱処理は是非必要である。

図1は、鋳塊の熱処理が最終製品の成形性におよぼす影響を調査した結果である。鋳造のままの場合に比べ、熱処理を行うと耳率の減少が見られ、500°C 处理板まで急な勾配で下降し、耳率は約半分となり、その後ゆるやかに増加

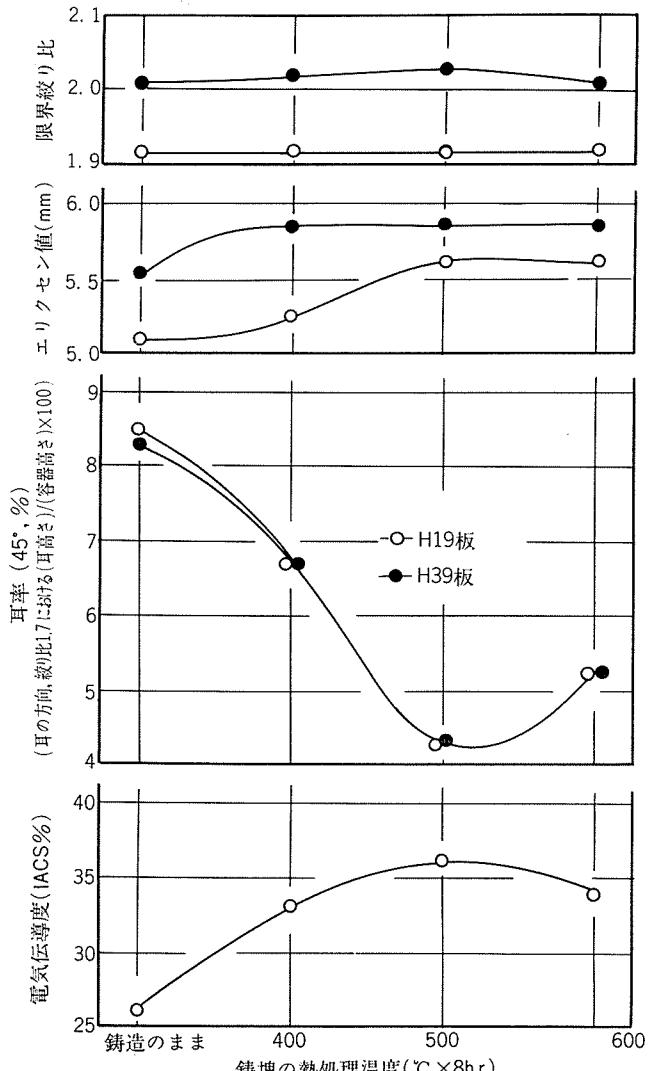
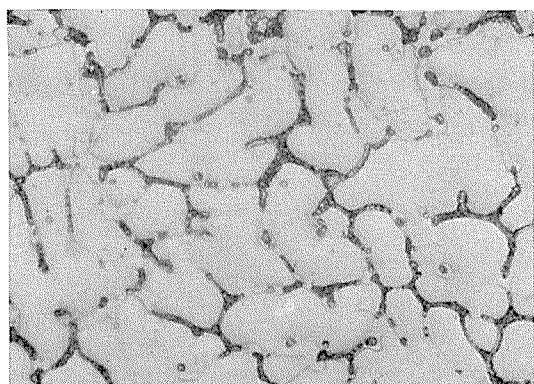


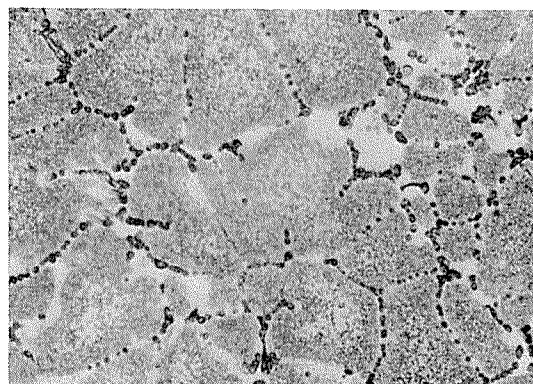
図1 3004合金板の成形性におよぼす鋳塊熱処理の影響

試験片は20mm鋳塊を熱処理後冷間圧延のみで厚さ1mmまで加工し、400°Cで焼鉄後厚さ0.4mmまで冷間圧延で仕上げた。

している。また電気伝導度からは、500°C 近傍で最大の析出を示し、600°C で再固溶が認められ、これに応じて耳率が変動している。これは鋳塊熱処理効果の大きいことを意味している。図2は、鋳造のままおよび500°Cで熱処理した鋳塊のミクロ組織である。これからも明らかのように、500°Cで熱処理を行った鋳塊には、Mn-Al系の析出物が全面に観察される。



(a) 鋳造のまま



(b) 500°C加熱

図2 鋳塊の組織 ( $\times 400$ )

熱間圧延は、熱間における変形を容易にするばかりでなく、鋳塊の熱処理と同様に、含有元素の固溶、析出挙動に影響をおよぼすものである。図3は、深絞り耳におよぼす熱間圧延温度の影響について調査した結果の一例である。圧延温度の上昇とともに45°耳は、顕著な減少を示し、鋳塊熱処理の場合と類似した傾向を現わしている。現場的には、最高加熱温度、保持時間、加熱速度さらにパス回数、圧下率によって変る圧延終了時の巻取温度とその冷却速度などすべての熱的条件が、固溶、析出の状態を変化させる因子となり、これらの熱的条件も無視することはできない。

純アルミニウム系板材でみられるように、中間焼鈍条件で高い90°耳を得ることができれば、以後の冷間圧延を考えたとき非常に有利であるが、3004焼鈍板は、たえず優勢な45°耳を発生する特徴を有しているので、中間焼鈍で深絞り耳の変化を大幅にコントロールすることはむずかしい。

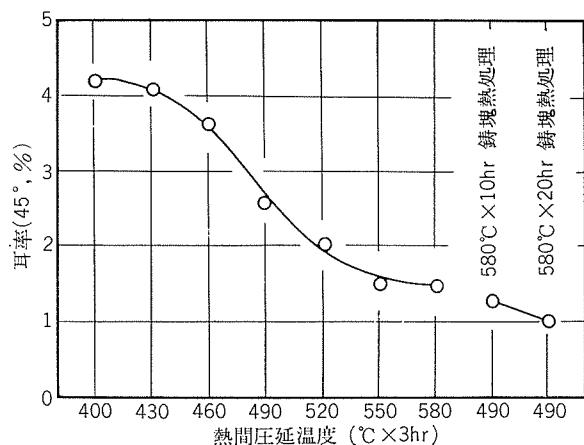


図3 3004合金板の中間焼鈍後の耳率の変化

試験片は、25mm鋳塊を熱処理することなく厚さ2mmまで熱間圧延し、400°Cで焼鈍したものである。

以上述べた鋳塊の熱処理、熱間圧延および中間焼鈍のほか、冷間圧延の条件が材料の性能に大きな影響をもたらすようである。図4は、冷間加工度と引張性質および深絞り耳との関係を図示したものである。冷間加工度の増加は、引張り強度を高くするばかりでなく、45°耳を高くすると同時に、限界絞り比を小さくする傾向にあり、実際の冷間加工度は、成形加工性も考慮して制御するのが実際的であり望ましい。また図は、鋳塊熱処理の有無に関係なく、各冷間加工度において、引張り強度および耳率の増加の割合は、ほとんど同じ勾配を示していることより、耳率は、冷間加工度で調整するより、冷間圧延する以前の製造条件でコントロールすることが重要であり、得策であることを示唆している。いずれにしても冷間加工度は、異方性が少なく、十分な成形加工性をもち、なおかつ高強度を有する材料となるように決定することが必要である。

#### 4. D.I. 成形上の問題点

##### 4.1 D.I. 成形性

D.I. 成形に関しては古くから多くの研究がなされている。Hill<sup>8</sup>, Sachs<sup>9</sup>, 福井<sup>10</sup>の力学的解析, Shawki の工具形状に関する実験<sup>11</sup>, Duckett の素材メッキ膜の効果に関する実験<sup>12</sup>などは主なものであるが材料の成形性に注目した研究は少ない。北村ら<sup>13</sup>は理論解析を行なって $n$ 値が小さい材料ほどまた $r$ 値が大きい材料ほど成形限が向上することを導いたが、成形限に関する実験データはない。いまD.I. 缶を成形する場合の成形されやすさをD.I. 成形性とよぶことにすれば絞り加工後のしごき加工における限界壁厚減少率(限界しごき率)はD.I. 成形性の一つの目安となりうる。図5は熱処理条件、圧延条件を変化させて調質した厚さ0.4mmの3004-O～H16を直径50φの缶に成形した場合の限界しごき率と硬化度( $=$ (成形後硬さ)/(成形前硬さ))の関係を示したものである。ただし、成形後の硬さは缶壁部の平均値である。図より総じて硬化度の小さい、すなわち

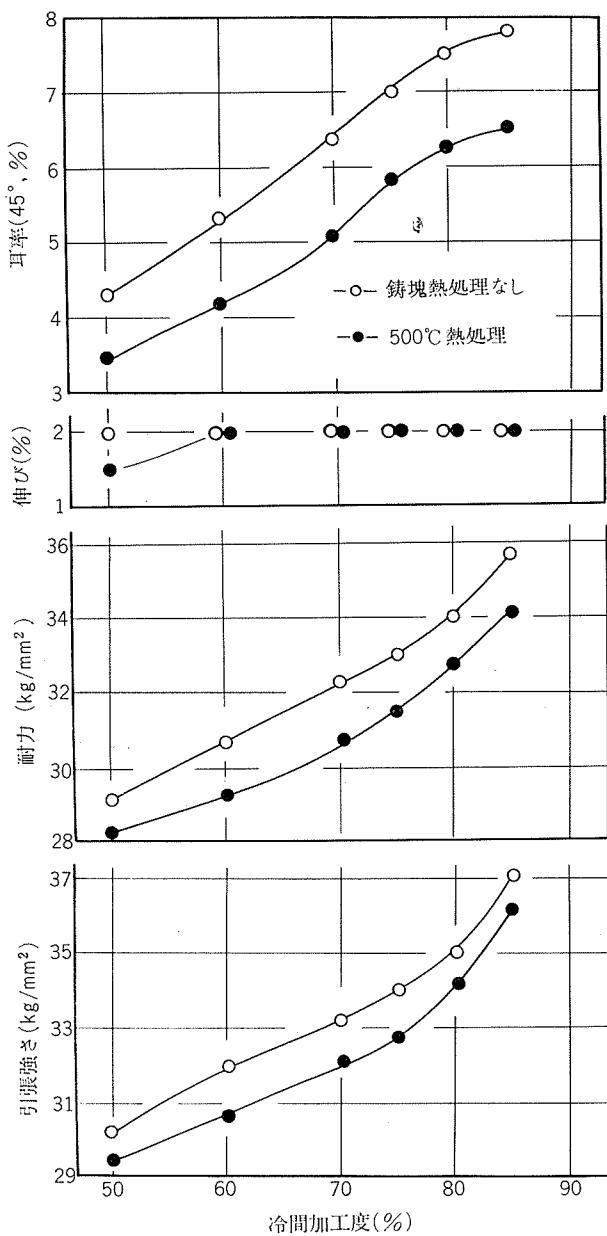


図4 3004合金板の引張性質、耳率と冷間加工度との関係  
試験片は、25mm鋳塊を520°Cで熱延し冷間圧延で板厚を調整後400°Cで焼鉄して冷間圧延で仕上げた。

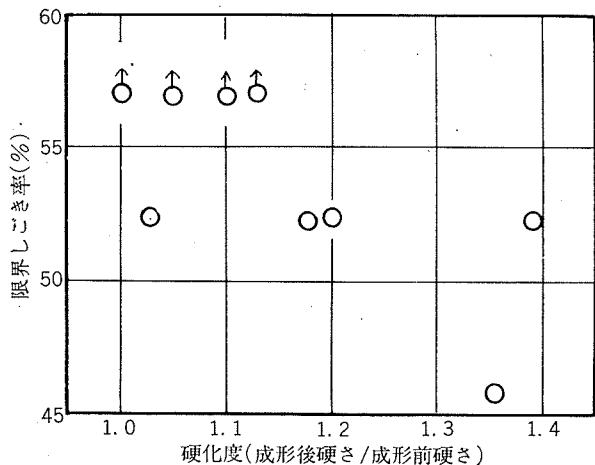


図5 3004合金板の限界しごき率と硬化度の関係

ち  $n$  値が小さい材料の方が成形性がよいようである。しかし、データのばらつきが大きいのでさらに詳細な検討が必要である。表3は缶材としてよく用いられる3004-H19, H39, H16, H36の製缶前後の引張性質の変化を示したものである。H19とその他の調質を比較すると、H19の硬化度が一番小さくD.I.成形性がよいことが推定される。一般に強度的な要求でH19が製缶用材としてよく用いられるが、D.I.成形性という面からみても決しておとっている材料ではないようである。

表3 3004合金板の製缶による引張性質の変化\*

質別	製缶前			製缶後			硬化度**
	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	
H19	29.3	27.2	2.0	33.6	32.2	0.5	1.18
H39	28.9	25.5	4.0	34.5	32.9	0.8	1.29
H16	24.3	23.7	2.5	30.8	30.1	0.4	1.27
H36	24.0	21.9	5.0	30.8	30.0	0.5	1.37

\*: いざれも圧延方向に対して0°, 45°, 90°の平均値

\*\*: (製缶後の耐力)/(製缶前の耐力)

#### 4.2 異方性

材料の異方性の影響として耳の発生および缶壁厚のばらつきの発生が考えられる。まず、耳についてであるが、絞り、再絞りで発生した耳が一般にその後のしごきによって{(しごき前壁厚)/(しごき後壁厚)}の割合でその高さが拡大される。通常の製缶ではこの値はほぼ2.0である。いま耳率が4.5%の3004-H19の場合についてみると図6に示すように成形工程途中の再絞り缶においては耳高さは1.5mm

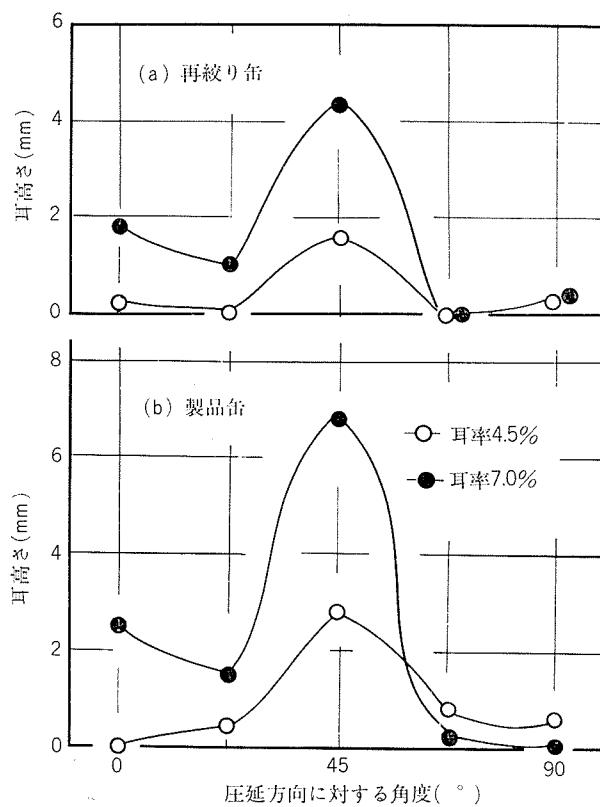


図6 3004合金板の耳率と缶の耳高さの関係

位であるがしごきを加えて202×504缶(径およそ53mm×高さおよそ134mm)に成形すると耳高さは3mm位に増大する。製造条件を変えた耳率が7%の場合は再絞り缶においては4mm位であるが製品缶になると7mmにも達する。耳が大きいとトリミング量は当然増大する。いま、耳の谷の高さでトリミングし、トリミング量={(トリミング部分重量)/(素材重量)}×100(%)と定義して、トリミング量と素材の耳率との関係を図示すると図7のようである。耳率4.5%の場合はトリミング量は1%以下であるが耳率が7%の場合は2.5%前後になる。しかし、実作業では5%以上トリミングするのでトリミング量からみる限り異方性の強い材料でも問題ないようである。また、図よりしごきをかけることによってトリミング量が減少することが明らかである。つぎに、缶壁厚のばらつきについてであるが工具のアライメントが完全であれば材料の異方性の強弱は実用上缶壁厚のばらつきに影響しないことが実験より確認された。

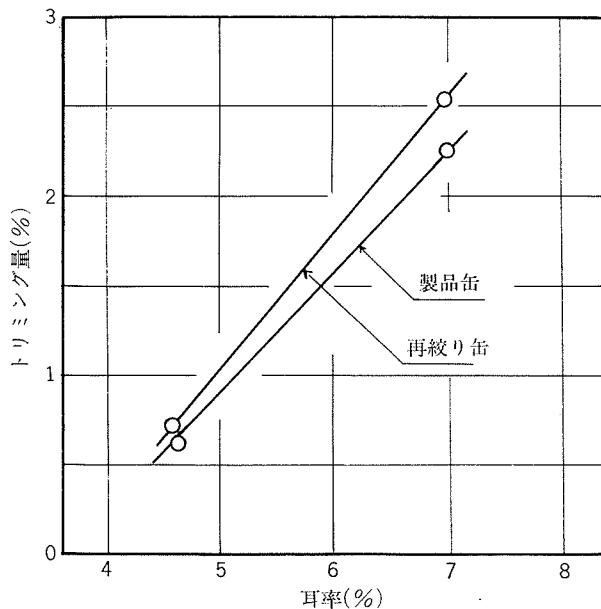


図7 3004合金板の耳率とトリミング量の関係

## 5. 焼付条件の影響

D.I.成形によって作られたD.I.缶本体はトリミング加工によってその胴長をある決められた寸法に仕上げられ、印刷された後、乾燥炉で焼付される。その後ネッカー・フランジング加工を経て蓋を缶本体に取り付けるためのシーミング加工を受ける。缶本体は、硬質板をD.I.成形して作られているため調質は、超硬質の状態にあり、伸びはほとんどない。そこでこの乾燥炉による焼付処理が、ネッカー・フランジング加工後の機械的性質および成形性に与える影響は大きいと思われる所以、この焼付条件によって缶本体の性質はどのように変わるかを調査した。

先ず、缶本体の機械的性質を調査するために引張り試験片を202×504缶本体から採取した。その採取方法および試験片形状は図8に示す。焼付条件は、185°C, 205°C, 225°C および245°Cの各10分とした。焼付前後の機械的性質を表4に示す。表には耐力、引張り強さ、伸び、n値およびF値が記載されている。これからも明らかのように、耐力、引張り強さおよび伸びは焼付条件により大きく変わる。それに伴ってF値も変化するが、硬化係数n値はほとんど変わらない。

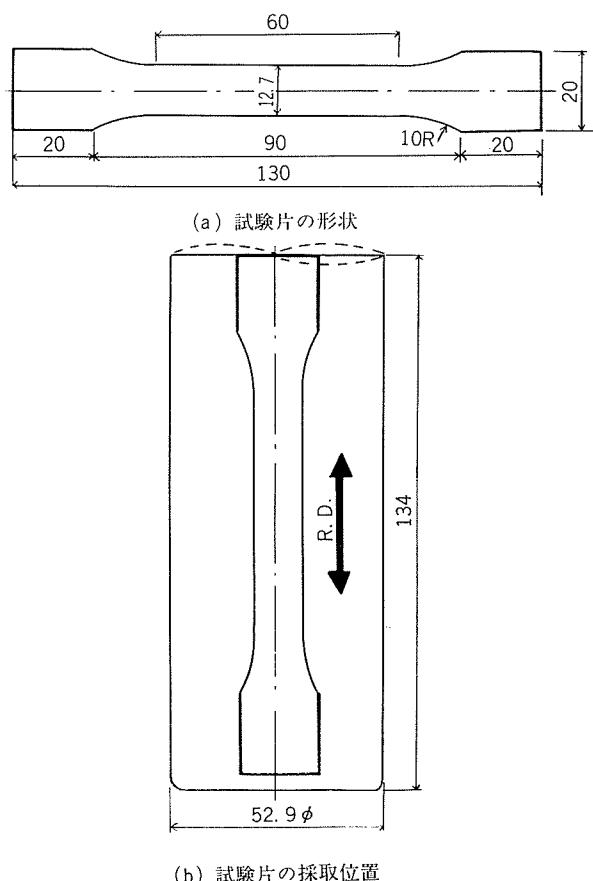


図8 引張試験片の形状と採取位置

表4 製缶後の焼付による引張性質、F値およびn値の変化

焼付条件	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	F 値*	n 値
処理なし	33.6	32.2	0.5	—	—
185°C×10min	31.5	28.9	3.0	35.0	0.03
205°C×10min	28.7	26.3	4.0	32.5	0.03
225°C×10min	27.0	24.4	5.0	30.8	0.05
245°C×10min	24.4	22.6	6.0	30.0	0.06

\*:  $\sigma = F\epsilon^n$  と定義する。σは応力、εは歪を表わす。

F値、n値は(1~2)%の歪範囲で決定した。

次に缶のネッカー・フランジング性と機械的性質との関連を調査するため図9に示すようなフランジング試験を行なった。ただし、実際の202×504缶のネッカー・フランジング後の形状は図10に示すようである。この試験方法によ

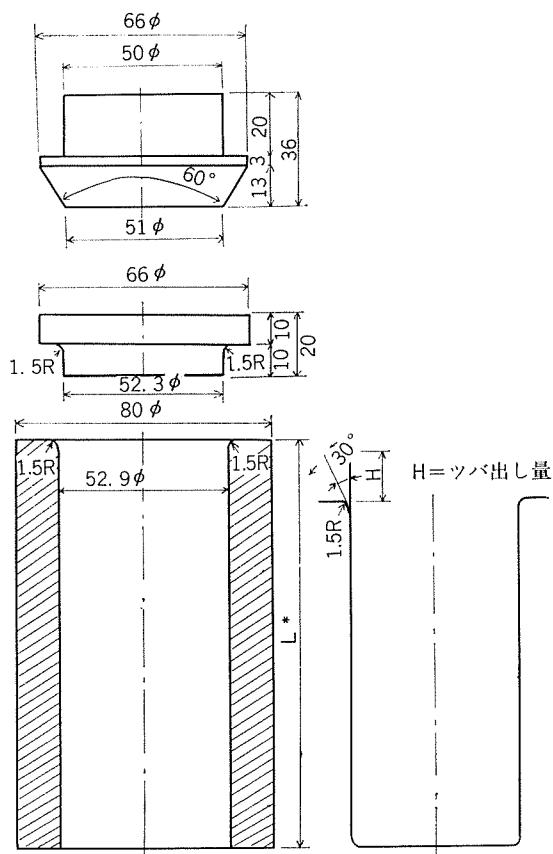
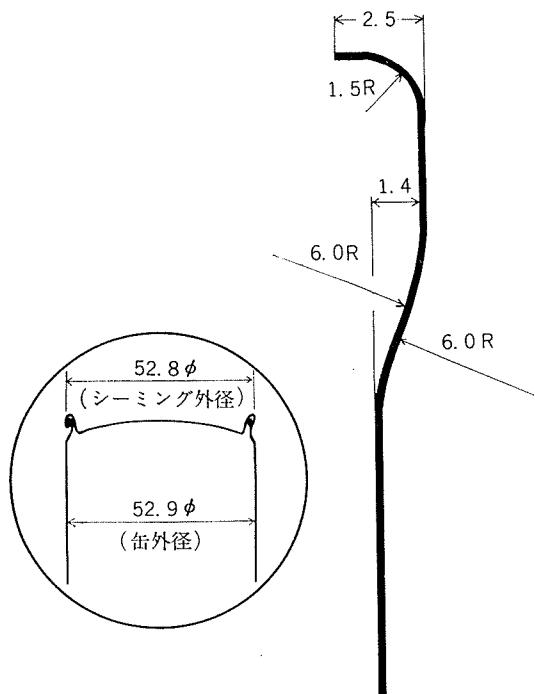


図9 フランジング加工試験用工具

\*: Lの高さについては125~131mmまで1mm刻みに工具を製作した。

また、ツバ出し量の0.2mmおきの調整は、0.2mm厚さの鉄製スペーサーを使用した。



(a) シーミング後の缶

(b) シーミング前の蓋取り付け部

図10 シーミング前後の缶の概略形状と寸法

って焼付条件のネッカー・フランジング性に与える影響を調査して結果をまとめたのが表5である。焼付なしの缶では完全にツバ出しできる高さが3mmであるが185°C×10分の焼付処理を行えば4.8mmと60%成形限が向上する。同様に205°C, 225°C, 245°Cと焼付温度を変えればそれぞれ70%, 210%, 250%成形限が向上する。

205°Cと225°Cの間で急激に成形限が向上するのは缶本体の組織変化と関係があるものと思われる。このように焼付温度が上がればフランジ割れが発生しにくくなることは前述の試験から明らかであるが、缶の耐圧性および焼付皮膜の安定性が悪くなるので、両方の条件を満足する最適焼付温度を見い出すことが必要であろう。

表5 製缶後の焼付によるフランジング加工性

ツバ出シ量 △ 加工	熱処理温度 °C			185°C	205°C	225°C	245°C
		+	-				
3.0	60° ツバ出シ	○○○○○ ○○○○○					
3.2	60° ツバ出シ	○○○××	○××××				
3.4	60° ツバ出シ	○○○○×	○××××				
3.6	60° ツバ出シ	○○○○×	×××××				
3.8	60° ツバ出シ	○○○○×	×××××				
4.0	60° ツバ出シ	○○○○○ ○××××					
4.2	60° ツバ出シ	○○××× ×××××					
4.4	60° ツバ出シ	○○××× ×××××					
4.6	60° ツバ出シ	××××× ×××××					
4.8	60° ツバ出シ	○○○○○ ○○○○○					
5.0	60° ツバ出シ	○○○○○ ○○○○×	○○○○○ ○○○○○				
5.2	60° ツバ出シ		○○○○○ ○○○○×	○○○○○ ○○○○×			
5.4	60° ツバ出シ	○○○○×	○××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
5.6	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
5.8	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
6.0	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
6.2	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
6.4	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
6.6	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
6.8	60° ツバ出シ	○○○○×	×××× ○○×××	○○○○○ ○○○○○			
7.0	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××			
7.2	60° ツバ出シ			○○○○× ○○○○×			
7.4	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○○○○		
7.6	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○○○○		
7.8	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○○○○		
8.0	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○○○○		
8.2	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○×××		
8.4	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○×××		
8.6	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○×××		
8.8	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○×××		
9.0	60° ツバ出シ			○○○○○ ○○×××	○○○○○ ○○×××		

○：成形可能 ×：破れ

## 6. まとめ

D.I. 缶用素材としての3004合金板の成形特性と製造法の関係、D.I. 成形上の問題点ならびにネッカー・フランシング加工性などについて主として材料面からの解説を試みた。D.I. 缶の量産に際しては、その工程が、ブランкиング・カッピング、D.I. 成形・トリミング、洗滌・塗装・焼付、ネッカー・フランシング等非常に長いこと、毎分最高 600 缶というように生産速度が非常に速いことなどでここでは言及出来なかつたいろいろな問題が発生する可能性がある。その原因としてはもちろん素材以外の機械装置、工具、潤滑、塗装条件などの不具合もあるが、当然品質のすぐれた素材を使用することによりはじめて満足のいく缶がつくられるものと考えている。われわれ素材製造にたずさわるものとしてはこの様な観点に立ち、より完全なD.I. 缶用材料を目指して今後とも努力して行く所存である。

## 文 献

- 1) F. Leymarie : International Conference on Aluminium Alloys, Zurich, (1972), 2528.
- 2) R. Grimes and J. C. Wright : J. Inst. Metals, **96** (1968), 182.
- 3) 寺井士郎、馬場義雄 : Trans. JIM, **3** (1962), 237.
- 4) 馬場義雄、河合三弘 : 未発表
- 5) R. Hill : J. Iron Steel Inst., **161** (1949), 41,
- 6) G. Sachs and J. D. Lubahn : J. Appl. Mechanics, **11** (1944), 199.
- 7) 福井伸二 : 塑性と加工, **12** (1971), 701.
- 8) G.S.A. Shawki : Sheet Metal Ind., **47** (1970), 855.
- 9) R. Duckett : Sheet Metal Ind., **48** (1971), 274.
- 10) 北村邦雄、阿部英夫、中川吉左衛門 : 第23回塑性加工連合講演会講演論文集, Nov. (1972), 105.

R192

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol.16 No.3 No.4 July 1975

---

## アルミニウムの化成皮膜処理の現況

一鈴前柳木昭成  
前柳敏利夫  
田利徳

住友軽金属工業株式会社

# アルミニウムの化成皮膜処理の現況

一柳 昭成\* 鈴木 敏夫\*\* 前田 利徳\*\*

## Recent Development of Chemical Conversion Coatings on Aluminum

by Akinari Ichiryu, Toshio Suzuki and Toshinori Maeda

### 1. はじめに

現在、アルミニウムの表面処理として“化成皮膜処理”が用いられている分野には、塗装下地処理と防食処理がある。具体的には、前者はコイル塗装用下地処理、建材塗装用下地処理、食品缶塗装用下地処理などであり、後者はフイン材の防食処理である。

化成皮膜処理がこれらの分野に用いられてきた理由は、処理時間が短かく、しかもそれぞれの目的に合った性能が容易に得られたからであった。しかしながら、最終用途において要求される性能の多様化と、公害負荷の軽減化のため、化成皮膜処理は、現在大きな転換期にあると思われる。そこで化成皮膜処理を利用する立場から、現在要求されている性能とその問題点について考察してみたい。

### 2. 化成皮膜に要求される性能とその問題点

#### 2.1 食品缶用塗装下地処理

オールアルミニウム缶、スリーピース缶（蓋のみがアルミニウム製）の用途が、従来のビールや炭酸飲料からジュース類、し好飲料類に拡大されるにつれて塗料やその塗装条件などが新規に検討されるようになってきた。従って、従来の用途では満足されていた（と考えられる）塗装下地処理についても、再検討される段階にきている。

ところでこれまで食品缶用塗装下地処理としての化成皮膜に要求されていた性能は、次の諸項であった：

- i) 生成皮膜は均一であること。
- ii) 皮膜は実質的に無色・無味・無臭であること。
- iii) 毒性がなく、塗装後の抽出試験で有害成分の溶出がないこと<sup>1)</sup>。
- iv) 保管中における経日変化がなく防食性があること。
- v) 耐スクラッチ性があること（カットシートでの取扱い時に板表面にスクッチャ疵を生じさせないこと）。
- vi) 塗膜密着性を向上させること。

このため化成皮膜処理の内、リン酸クロム酸塩皮膜処理が

選ばれ、その工業化のために一連の技術開発がなされてきた。例えば、化成皮膜処理浴管理のために開発された技術として a) 浴の自動補給・廃液システム<sup>2),3)</sup>、b) 浴の pH・電気伝導度・遊離フッ素イオン濃度の自動測定システム<sup>2),3)</sup>、c) 溶出イオン・混入不純物イオンの自動管理にかかるイオン交換システム<sup>4)</sup>、などがある。生成皮膜の測定についても、従来の皮膜を化学的に溶解し重量減少を測定する皮膜重量法から、皮膜中の主成分元素のクロム量を蛍光X線分析法で迅速にしかも精度良く測定する方法<sup>5)</sup>が開発されている。

しかしながら、生成皮膜の組成、皮膜の結晶系、含水率の変動など皮膜の基礎的事項の究明<sup>6)~9)</sup>は未だ不十分である。このため新しい塗料が用いられたり、塗装条件などが変更されたりする場合には、塗料焼付時における化成皮膜の質的変化が予想されるような状態に対しても、単に最終塗膜性能で判定せざるを得ない状態である。

#### 2.2 コイル塗装用下地処理

従来、アルミニウムのコイル塗装は建材用のエナメル塗装が主体であり、アクリル系、塩化ビニル系、ポリエステル系樹脂塗料が用いられていた。このため塗装下地処理も塗膜密着性を第一目的とし、処理が容易であることから、促進型クロム酸塩皮膜処理が圧倒的に用いられてきた。

しかしながら、この促進型クロム酸塩皮膜処理に使用されている促進剤のフェリシアン化物が、公害防止にかかる分析法ではシアンとして検出される<sup>10)</sup>ことから使用出来なくなってしまった。そこでシアン化物を含まない非促進型クロム酸塩皮膜処理が適用されるようになってきた。一方で、建材用塗装においてもエナメル塗装から、外観がアルマイトに類似した無彩色系のシルバー仕上げや有色透明仕上げの塗装の比率が増大し、薄黄～黃金色皮膜の非促進クロム酸塩皮膜処理もその適用範囲が限定されつつある。

従って、現時点でコイル塗装用下地処理として要求される性能は次のようになっている。

- i) 無彩色や透明な塗膜外観に影響しないこと。
- ii) 公害負荷が少ないこと。
- iii) 塗膜密着性を向上させること。

\*研究部 試験課

\*\*研究部

iv) 塗装後の耐食性、特に糸状腐食 (Filiform Corrosion) に対して有効であること。

などが要求されている。塗膜の密着性についてはいろいろな説があるが、化成皮膜は加熱により図1に示すようなマッド・クラックと称する皮膜割れが発生し、この皮膜割れによるくさび効果も塗膜密着性の一要因と考えられる。表1は塗膜密着性について塗膜硬化機構の異なる塗料における塗装下地処理の影響を調べたものである。これによると、熱硬化性樹脂塗料では良好な密着性を示すクロム酸塩皮膜とリン酸クロム酸塩皮膜は、紫外線硬化(非加熱硬化)性樹脂塗料ではエッティング単独より密着性が悪いという興味ある結果を示している。

前記のような要求に対し、現在、コイル塗装用下地処理の方向は次のような状況にある。

### 2.2.1 リン酸クロム酸塩皮膜処理の適用

これまで食品缶用塗装下地処理に用いられていたリン酸クロム酸塩皮膜は、その皮膜量が少ない場合は無色であるがために、無彩色のシルバー仕上げや有色透明仕上げの塗装にも適用される傾向にある。エナメル塗装の場合は、皮膜量が多くてたとえ淡緑色になっても問題にはならない。従ってこの皮膜処理法は、無彩色のシルバーや有色透明塗装からエナメル塗装まで適用できる。

リン酸クロム酸塩皮膜処理がこれまでコイル塗装用下地処理に用いられなかったのは、クロム酸塩皮膜処理に比し処理費が高く、処理浴管理が難しく、皮膜自身の耐食性が劣り長期の耐久性を要求される建材用などには不安があったからである。現在のコイル塗装用塗料は、塗装下地処理としてクロム酸塩皮膜処理を前提とし開発してきたものであり、問題は、これまで満足されていた塗装後の塗膜密着性、耐候性などが、リン酸クロム酸塩皮膜を塗装下地処理とすることにより低下しないかどうかである。この点に関しては、塗装系においては1コート1ペーク方式から2コート2ペーク方式への転換があり、化成皮膜処理においては管理が高度化したため、少なくとも短期間の促進腐食試験では性能低下は認められず一応成功していると考えられる。しかしながら、長期の耐久性を要求される建材製品などについての性能評価は、暴露試験の結果に待たなければならない。

### 2.2.2 ノーリンス型化成皮膜処理

化成皮膜処理における廃液や排水は、処理液の更新や水洗水に基準するもので、通常これらの廃液処理は有害成分を対象に、酸化還元反応や中和反応またはイオン交換反応等により完全に処理される。ところが、この処理では有害物質が沈んで物になったり、濃縮された形になったりしており、この処理が厄介な問題となる。

最近開発されたノーリンス型化成皮膜処理法は、処理液を被処理材の表面にロールコート法などで塗布し、そのまま乾燥させて塗装下地となるようにしたものである。処理剤成分に関しては現在なお未公表の段階であるが、クロ

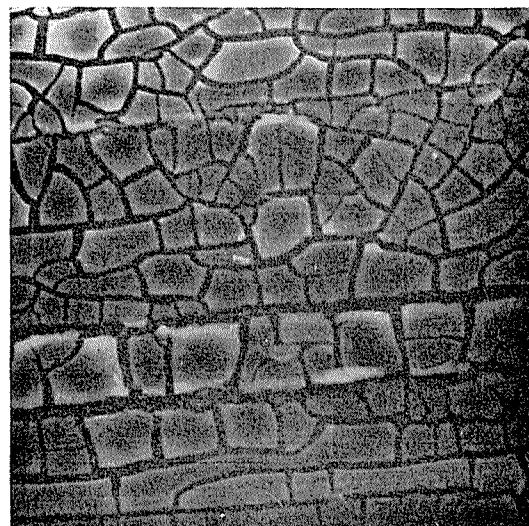


図1 化成皮膜処理したアルミニウムの加熱後の表面電顕写真

( $\times 1000 \times 2\%$ )

加熱:  $80^{\circ}\text{C} \times 20\text{min} \rightarrow 180^{\circ}\text{C} \times 60\text{min} \rightarrow \text{室温}$

表1 塗膜密着性における塗装下地処理の影響

塗装下地処理	熱硬化性樹脂塗料			紫外線硬化性樹脂塗料		
	*	**	***	*	**	***
エッティングのみ	2	3	2	2	2	3
ベーマイト	3	4	4	2	3	4
アルマイト	3	4	4	3	4	4
クロム酸塩皮膜	5	5	5	1	1	1
リン酸 クロム酸塩皮膜	5	5	5	1	1	1

剥離なし : 5~1 : 全面剥離

\* 折曲後テープ剥離

\*\* デュポン式衝撃後テープ剥離

\*\*\* 塗膜にクロスカットを入れ沸騰水に2時間浸漬後テープ剥離

ム酸を含む低重合樹脂組成物からなるものと推定される。ところでこのような組成物に関して、以前には、ハイナック法<sup>11)12)</sup>があった。ハイナック法はクロム酸とその還元剤および樹脂組成物からなる水媒系塗料の一種で、必要に応じて顔料などの着色剤も入っていた。被塗物に塗布後焼付けすることにより、樹脂組成物は塗膜化し、その間にクロム酸はアルミニウムと反応してクロム酸塩を形成し塗膜密着性を向上させ、かつ塗膜の耐食性・耐候性を改善するものであった。これに比し、化成皮膜処理としてのノーリンス法は、前記のハイナック法の樹脂組成物が重合体であるのに対し低重合体であり、乾燥は水分除去の程度にとどめ樹脂組成物自体の硬化・架橋反応は、塗料の焼付時に行なわれる点を異にしている。従って、樹脂組成物にどのようなものが選定されるかが極めて重要であり、現在成功していると思われるものは、英國におけるAccomet'C法<sup>13)</sup>、

米国における Ad<sup>#</sup> NR-2<sup>14)~16)</sup>法, Bt<sup>#</sup> 1309<sup>17)</sup>法などであり、我が国では現在これらが導入されるべく検討段階にある。なお国内ではこれらの処理浴組成が更に改良され、新規な組成物も開発されているようであるが、最終用途との組合せにおいて公表されたデータはまだない。

ノーリンス型化成皮膜処理法の問題点は、これまでの調査から次のような諸項であろう；a) 処理剤の均一な塗布方法とその塗布装置のメインテナント法、b) 乾燥条件の塗膜性能におよぼす影響、c) 使用できる塗料の範囲とその限界。これらの各々についてなお技術的改良の段階にあると思われるが、外国での実績から必ずや近い将来に新しい処理技術として確立されるであろう。

### 2.2.3 ノークロム型化成皮膜処理

処理浴組成物にクロム酸を全く含まない新しい無公害型化成皮膜処理法が、現在開発されつつある。これには二つのタイプがあり、一つは前記のノーリンス型化成皮膜処理剤からクロム酸を除いた、いわゆる樹脂組成物を主体とするものであり、他の一つは金属キレート系組成物を利用するものである。前者はノーリンス型化成皮膜処理の改良型と考えられるので、後者が新規なノーカロム型化成皮膜処理と考えられる。これについても処理浴組成の完全な公表がなされておらず、従って生成皮膜の詳細について不明な点が多く、その性能についても十分な調査はなされていないが、これまでの調査結果からは次のような問題点があると考えられる；a) 化成皮膜単独の防食性はあまり期待出来ない、b) 処理時間がクロム酸系化成皮膜処理の秒単位から分単位と長くなり、浸漬処理用であり、コイル塗装用下地処理への適用性は少ない、c) 処理浴の管理にかかる一連の技術が確立されていない、d) 使用できる塗料の範囲と限界が明確でない。これらの問題点をみると、本法はなおこれから技術のようにも思われるが、限られた範囲の用途では既に実用化されているものもあり今後の開発が大いに期待されるものである。

### 2.3 フィン材の防食処理としての化成皮膜処理

近年、ルームクーラーにおいては、冷房専用型からヒートポンプ式のオールシーズン型へ移行しつつあり、合せてユニット機種においては、軽量化とコンパクト化が進められ、使用されるアルミニウム製フィン材は薄肉化と共に耐食性の向上が強く要求されていた。表2<sup>18)</sup>はルームクーラーの防食処理の性能を比較したものであり、一つの耐久性の序列をつけたものとみることができる。ルームクーラーの実機試験の結果では、屋外にあるコンデンサーはかなりの腐食がみられるが、屋内にあるエバポレーターのフィンはほとんど腐食を受けていない。しかし現在のルームクーラーは、ヒートポンプ式が普及し室内にあるフィンの腐食のために、暖房運転の初期に腐食生成物が白い粉となって室内を汚染するような事例が散見され、フィン材の安価な防食処理が一層強く要求されるようになった。

表2 フィン用防食処理の性能比較<sup>18)</sup>

防食処理	促進試験		暴露試験(1年間)		実機試験(2年間)	
	* 浸漬試験	** 塩水噴霧試験	工業地帯	海岸地帯	エバボ レーター	コン デンサ
無処理	1	1	1	1	3	2
M. B. V	1	2	4	4	—	—
ボンデラ イト #723***	2~3	4	2	2	5	3
アロジン <sup>#</sup> 401/45	1	3	2	2	—	—
アル マイト	5	5	3	4	—	—
シリコン 樹脂	5	5	2	4	5	3~4
エポキシ 樹脂	5	5	1	4	—	—
エデカ	5	5	5	5	5	4

変化なし：5~1：著しい腐食

\* 3.5%NaCl+0.25g/1 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 酢酸でpH3.0±0.1,  
室温×600時間

\*\* JIS Z 2371, 1000時間

\*\*\* 実機試験のみアロジン<sup>#</sup> 1200処理

従来、このような要求に対しては、あらかじめ化成皮膜処理を施したコイルを用いるか、あるいは組立て後に化成皮膜処理をするかのいずれかであり、この場合になされた化成皮膜処理はもっぱらクロム酸塩皮膜処理であり、その効果については表2のような性能序列からみて、いろいろな見解があり、確定した評価を受けていないが、少なくとも腐食事故の発生が無処理のフィンに比べ殆んど無いことから一応有効であったと考えられる。それでは今後ともクロム酸塩皮膜処理で十分であるかというと、それには次のような問題がある。その第一は化成皮膜処理の生産性である。フィン材の主流が0.15mm-0材またはそれ以下の薄肉材であるため、コイルで処理する場合に処理装置が極めて高級化し、また高速処理が困難なため生産性が悪く処理コストが高くなることである。特に処理面積当りの処理費は板厚によってあまり変わらなくとも、単位重量当りの処理費は薄肉化するほど高くなり材料単価に問題を生ずるからである。他方、組立て後に処理する場合は、処理液の廃液処理や発生したスラッジの問題があり容易ではない。その二是性能に関する点である。防食性は前記の通りであるが、他に熱効率に関する要因がある。クロム酸塩皮膜処理した表面は明らかに親水性となるが、これはエバボレーターとして運転される時に大気中の湿気が膜状に凝縮し、熱交換能力を低下せしめるという空調機メーカーからの指摘があることである。なお、かってはコイル状で化成皮膜処理した場合には、プレス性にも問題があると指摘されたことがあるが、これはプレス技術の向上もさることながら、表3に示すように化成皮膜自体がプレス性を向上させることから現在では問題とされなくなっている。

表3 深絞り性(限界絞り比)におよぼす化成皮膜の影響

化成皮膜処理	平底ポンチ*		球底ポンチ**	
	1100***	1200****	1100***	1200****
無処理	2.06	2.16	2.15	1.93
アロゼン# 401/45	2.07	2.16	2.17	1.94
ポンデライト# 722	2.12	2.20	2.19	1.96

\* ポンチ直径33mm, ポンチ頭部半径4mm

\*\* ポンチ直径33mm, ポンチ頭部半径16.5mm

\*\*\* A1100-0, 0.8mm

\*\*\*\* A1200-H24, 0.8mm

次に、フイン材の防食処理としてどのような化成皮膜処理が適用し得るかを考えてみる。前記のクロム酸塩皮膜処理以外では、先ずノーリンス型化成皮膜処理とノークロム型化成皮膜処理が考えられるが、これらの化成皮膜処理についても次のような問題点がある。

## i) ノーリンス型化成皮膜処理

処理剤はクロム酸を含む樹脂組成物から成るものであり、コイル塗装法に準じた塗布法を適用すればコイル状の被処理材の場合には、均一な塗布が期待される。しかし極薄肉厚でしかも軟質のため塗布装置は相当複雑化し、設備費のアップが考えられる。組立後の浸漬塗装を考えれば、フイン内部への均一塗布、引き上げる際の液切り法などに相当な技術的改良がなされないと、フインピッチが狭いために、液が端部に溜りフイン間に橋架け状となってしまうことが考えられる。

塗布後は加熱乾燥によって塗膜化する必要があり、この場合の加熱乾燥は、塗装用下地処理の場合と異なり、樹脂組成物が十分硬化・架橋し塗膜化するようになわなければ十分な防食性は期待できない。また処理液組成は、素地のアルミニウムとは反応しないと考えられる塗装下地処理用のノーリンス型化成皮膜処理剤よりも、前に述べたようにアルミニウムとクロム酸塩皮膜を生成するハイナック法のような処理剤組成が防食性には有効であろう。

塗膜化が十分に行なわれ良好な防食性を得たとしても、フイン防食処理としてはなお次のような問題点が指摘されている。その一つは防食塗膜によって熱伝導度が明らかに低下することであり、他の一つは塗膜表面が一般に疎水性のため、エバポレーターとして運転される時に大気中の湿気がフイン表面に滴状に凝縮し熱効率への影響は少ないが、滴状となった凝縮水がフイン表面から落下しにくくなり、しばしば隣接フインとの間に水の橋架けを形成し、場合によっては橋架けした水が氷ってしまうことがある。勿論、このようなケースは極めて少ないのであるが、空調機メーカー側からは指摘される点である。このような現象は、空調機におけるファンの能力が、騒音防止あるいは節電のため低馬力化されていること、コンパクト化のためフイン間隔が狭くなっていることなども大きな要因と考えられる。

## ii) ノークロム型化成皮膜処理

2.2.3 で述べたように、塗装下地用の新しいノーカロム型化成皮膜処理は、それ単独では防食効果はあまり期待できない。これは生成された皮膜組成が金属キレート化合物を含むアルミニウム水和酸化物と考えられ、この皮膜は水に可溶性であることも関係して皮膜自身の耐食性が悪いためと思われる。従って最近、防食効果のみを目的とし有害成分を含まない新しい防食処理が開発されつつあるといわれているが、その実体については公表された資料はない。

以上のように、フイン材の防食処理としては従来のクロム酸塩皮膜処理以外的確な方法は見当らず、今後の開発が期待されるが、そのためには少なくとも次の点は明確にする必要がある。a) フイン材表面は親水性、疎水性のどちらが望ましいか、a) 防食処理によって低下する熱交換効率はどの程度まで許容され得るか、c) 防食処理は組立て前にコイル状で処理すべきか、組立て後に処理すべきか。勿論、これらの点は処理費との兼合いもあるが、今後の新しい防食処理法の確立のためには是非とも明確化すべき要求と考える。表4は、最近市販されている新しい処理液も含めた各種化成皮膜の耐食性を塩水噴霧試験で調べた結果である。

表4 各種化成皮膜の耐食性(塩水噴霧試験\*)

皮膜タイプ	種類	250時間	500時間
クロム酸塩	A	5	5
	B	4	4
	C	5	4
リン酸クロム酸塩	D	4	4
	E	4	3
ノーカロム	F	3	2
	G	5	4
樹脂組成物	H	5	5
	I	2	2
リン酸亜鉛	J	1	1
	K	1	1
	L	2	1

変化なし: 5~1: 著しい腐食

\* JIS Z 2371

なお、参考としてヒートポンプ方式におけるフイン材の白粉発生の問題を簡単にまとめておきたい。腐食発生の根本的現象は水とアルミニウムの反応と考えられる。しかしその反応はエバポレーターとして作動している状態(フイン表面温度は5°C前後)と運転が休止され水とアルミニウムが接触していてその温度が室温(夏期で40°C前後)近くまで高められることの繰返しによって、水とアルミニウムの初期反応生成物である無定形の水和酸化物が溶解し

表5 市販の化成皮膜処理剤

皮膜タイプ		処理浴組成	処理法	日本ヘイント㈱	日本パーカライジング㈱	日本シービーケミカル㈱	その他
クロム酸塩	非促進型	クロム酸フツ化物酸化剤	スプレー浸漬	Ad# 600* Ad# 1000 Ad# C5N2 Ad# 89	Bt# 710系**		
	促進型	クロム酸フツ化物フェリシアン化物	スプレー浸漬	Ad# 1200系	Bt# 720系	コンバート#1	
リン酸クロム酸塩		クロム酸 リン酸 フツ化物	スプレー 浸漬	Ad# 401系	Bt# 700系 Bt# K700系	アルデックス	ホスリン296
ノークロム (メーカーにより異なる)		スプレー 浸漬	Ad# 402	Bt# 3750	ケミボンダ333		
樹脂組成物 (ノーリンス)	クロム酸を含む樹脂組成物	ロール・コート ミスト・スプレー	Ad# NR-2	Bt# 1309	TF50007	Accomet'C	
	クロム酸を含まぬ樹脂組成物	ロール・コート ミスト・スプレー	NPシーラー	Bt# 3970系			

\*Ad: アロチン

\*\*Bt: ボンデライト

再析出する間に各種の結晶系（擬ペーマイト、バイヤライトなど）が生成され、それらがスラリー状になってフイン表面に残留するものと考えられる<sup>10)</sup>。そして夏期から冬期にいたる比較的長い休止期間、夜間などに大気中の湿分がフイン表面に凝縮し、昼間蒸発し、その間にゆっくりと各種の水和酸化物を熟成するのであろう。従って各種の空調機においてもこの種の腐食は避けられないであろう。ただヒートポンプ方式の場合には、フイン表面が加熱されてスラリー状であった腐食生成物がマッド状になり、さらには剥離してファンで放出されるものであろう。なお上記の反応において、アルミニウム・フインは、亜鉛メッキ鋼板や銅管など異種金属と凝縮水を介して接触しており電食的促進も考えられ、更には大気中の湿分が凝縮する際に、浮遊塵埃をまき込み各種の大気汚染物質である可溶性塩類を含むとすれば、その凝縮水は腐食を更に促進することも考えなければならない。防食法を検討する場合、上記のような腐食反応を考慮し基本的な水とアルミニウムとの反応を抑制するような手段を講すべきであろう。

最後に、現在化成皮膜処理剤メーカーによって公表されている処理剤を表5にまとめておいた。

### 3. おわりに

今から約8年前、アルミニウム製の銘板が、アルマイト処理法から印刷（塗装）法に変更された初期に、大量の糸状腐食が発生したことがあった。当時、糸状腐食自体がアルミニウム加工品においては稀な現象だったので、その解決には随分手間取った経験がある。結局、糸状腐食の進行を酸素濃淡電池の起電力によるものと解釈し、その対策

としてはアルミニウム表面を不活性化して局部電池の拡大を防止し、合わせて印刷インキ（塗料）と素地金属との密着性を向上させるために化成皮膜処理（クロム酸塩皮膜処理）を行ない相当な成果を得た。たまたま、つい最近になってまた同様な事故が別の分野で発生したので、その対策に化成皮膜処理法を中心と推奨したが、これらは全く受け入れられなかった。その理由はクロムを含む化成皮膜処理剤は、廃液処理が設備上出来ないし、たとえ可能であっても同処理を含む新規起業は、官庁で容易には短期間に認可されないのであろうということであった。

本文において概説したように、これまで慣れ親しんできた化成皮膜処理法は、シアノ化合物を含むからとか、クロムを含むからとかの理由でその実施が困難になりつつある。そしてその代行に各種の新規な処理法が提案されつつあるが、その性能、作業性は従来のクロム酸塩皮膜処理、リン酸クロム酸塩皮膜処理に比べて、決して優れたものではなく、あくまでも一部の性能を（かろうじて）代行するものであると評価される。それでも従来の化成皮膜処理に相当する性能を要求される製品に関しては、やはりそれ相応の処理をしなければならず、そのための問題点は本文において一應指摘してきた。そして、今後の化成皮膜処理の適用に関しては、化成皮膜処理剤メーカー、化成皮膜処理者ならびに化成皮膜処理材の使用者の三者が、その使用目的・処理技術・皮膜性能などについて十分検討し、その適用分野を明確化しなければ、化成皮膜処理自体の今後の発展は望み得ないのであろう。そのような意味で本文が問題提起の一助になれば幸いである。

## 文 献

- 1) Food and Drug Administration (U.S.A.)
- 2) 河原友三郎：塗料（日本ペイント），No. 60 (1969)，34.
- 3) 河原友三郎：同上，No. 75 (1971)，36.
- 4) 日本特許公告，昭36-2158.
- 5) 一柳昭成：本誌，**12** (1971)，189.
- 6) 一柳昭成：本誌，**14** (1973)，69.
- 7) N. J. Newhard: Metal Finising, **70**-7 (1972), 49.
- 8) N. J. Newhard: ibid, **70**-8 (1972), 66.
- 9) L.A. Nimon and G.K. Korpel: Plating, **59** (1972), 421.
- 10) JIS K 0102 29.
- 11) P. West: Materials in Design Engineering. No. 4 (1965), 112.
- 12) 神津治雄，近藤泰蔵：塗装技術，7-9 (1968)，33.
- 13) F.R. Cooper: Sheet Metal Industries, **49** (1972), 537.
- 14) 日本特許公告，昭40-4525.
- 15) Staff Report: Metal Progress **103**-2 (1973), 86.
- 16) F. Möller: Jahrbuch Oberflächentechnik **30** (1974), 233
- 17) Modern Metals, **29**-3 (1973), 69.
- 18) 萩原理樹，入江宏，姫野健：本誌，**14** (1973), 151.
- 19) R.S. Alwitt: J. Electrochem. Soc., **121** (1974), 1322.

R193

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol.16 No.3 No.4 July 1975

---

## チタン薄肉溶接管の拡管について

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拡管について

鈴木脩二郎\* 下野三樹雄\*\*

## Expanding of Thin Wall Welded Titanium Tube

by Shujiro Suzuki and Mikio Shimono

### 1. はじめに

エキスパンダ加工は熱交換器において多数の管を管板に取付ける場合、最も一般的に行なわれている方法である。この場合、管と管板の継手強度に影響を与える要因として、過去に多くの研究者達により非常に多くの因子があげられており、これらの因子の最適な組合せにより作業が正しく行なわれるならば、最良の把握力と水密度を得ることができるとされている。

チタン薄肉溶接管は実用化されてから日も浅く、エキスパンダ加工に関する資料も十分ではない。さらに、肉厚が0.5mmまたは0.7mmのように薄肉で、しかも溶接管であるため、エキスパンダ加工あるいは継手強度など従来管と異なった特性を示すものと考えられる。そこで、本報ではチタン薄肉溶接管（以下チタン管と称す）について正しいエキスパンダ加工が行なわれるように、チタン管とネーバル黄銅板ならびにチタン板との組合せによるエキスパンド継手特性についての実験結果を紹介し、ご参考に供したい。本資料がチタン管のエキスパンド継手の設計ならびに施行にあたって、その一助にでもなれば幸いである。

### 2. 供試材および実験方法

#### 2.1 供試材

供試管はJIS H 4631 TTH35W相当の、弊社品名ST-50チタン管である。管の寸法は肉厚0.5mmおよび0.7mm、外径25.4mmのものを主体に使用したが、肉厚0.5mm、外径31.75mmの管も一部の実験に使用した。供試管の機械的性質を表1に示す。

供試した管板はJIS H 3203ネーバル黄銅板(NBsP)とJIS H 4600純チタン板(TP35H)であり、ネーバル黄銅板が Hv(1kg)104、純チタン板が Hv(1kg)140の硬さのものである。試験管板の形状はすべて単一穴のものとし、外径25.4mmの管に対しては32mm<sup>t</sup>×60mm<sup>d</sup>を、外径31.75mmの管には32mm<sup>t</sup>×70mm<sup>d</sup>の管板を使用した。管穴の表面はバイト仕上げとし、その粗さは6Sを標準とした。また管穴は特定の試験を除いて、管穴径を25.60mmに成形した。

\*生産企画部新居浜工場（当時伸銅製造部兼研究部）

\*\*研究部

### 2.2 実験方法

エキスパンダ加工は表2のようなスギノマシンKK 製電動式拡管制御機を用い、エキスパンダ加工度の変化はチューブローラへの入力をコントローラの電流値で制御して行った。また、断わりのない場合はすべて5本ローラのエキスパンダを用いて拡管した。

エキスパンド継手の把握力は管を管板から引抜く時、または押出す時、最初に管が管穴からすべり始める前の最大荷重から求めている。本試験では供試管が薄肉であるため押出試験によると座屈することが考えられたので引抜試験を行なった。引抜試験は図1のような治具を用いアムスラ試験機で引抜いた。

エキスパンド継手の耐圧性を調べるため、図2に示したような水圧試験装置により管の外側から水圧を負荷し、エキスパンド継手からの水漏れを調べ水密度を求めた。なおこの際、水圧による管の座屈を防ぐため管の中へアルミニウム棒を挿入した。

### 3. 拡管制御電流値と加工度合との関係

エキスパンダ加工では、加工度の表わし方に管寸法の変化によって示す方法として、管の内径増加率、伸び率、肉厚減少率などが用いられている<sup>1)</sup>。本報では、これらのうち一般に復水器管などのエキスパンドにおいても採用され

表1 供試管の機械的性質

供試管 (mm)	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 (1kgload)	
				母材	溶接部
25.4φ×0.5t	40.8	32.4	42	139	155
25.4φ×0.7t	41.5	33.1	41	141	156
31.75φ×0.5t	40.9	31.5	42	142	155

表2 使用した拡管制御機の型式

機器の名称	25.4φのエキス パンドに使用	31.75φのエキス パンドに使用
コントローラ	TRC-1468	TRC 2468 D
チューブローラ	TR-304L	TR 306 L
電圧調整器	AVR115	AVR 115
エキスパンダ	CB236, CB236-E5	CB252-E5

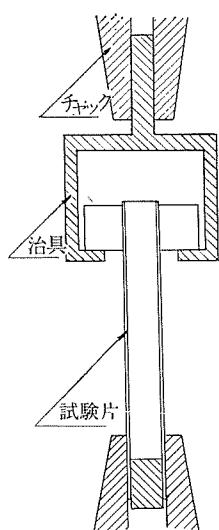


図1 引抜試験方法

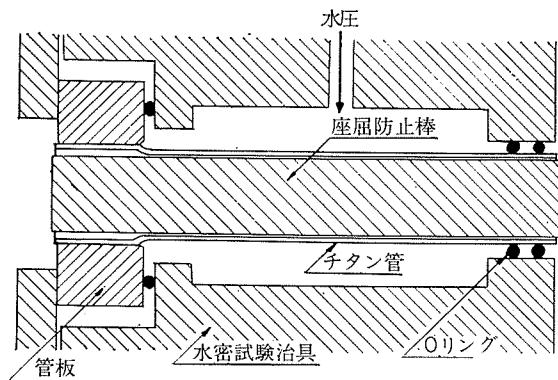


図2 水密試験方法

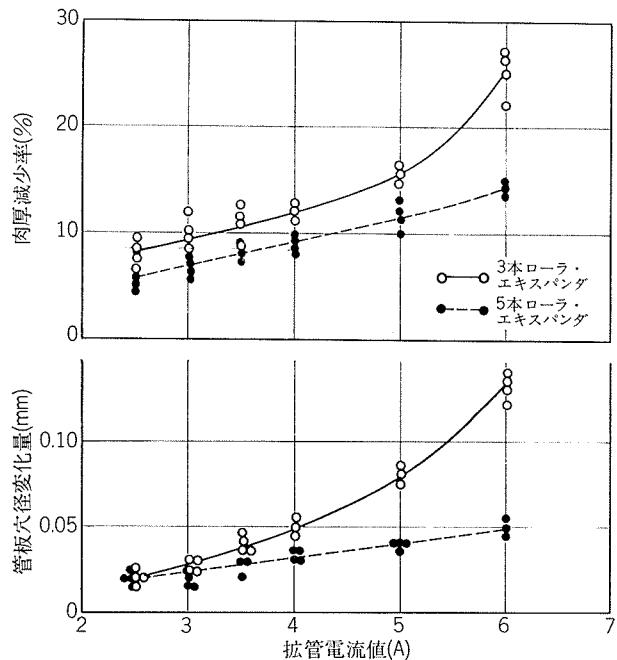


図3 拡管電流値と肉厚減少率ならびに管板穴径変化量との関係(ネーバル黄銅管板—25.4φ×0.5tチタン管)

ている次式の簡便法によって求められる管の肉厚減少率  $W_t$  で示した。

$$W_t = \frac{d - (D - 2t)}{2t} \times 100\%$$

ここで、  $D$  = 加工前の管穴径mm

$d$  = 加工後の管内径mm

$t$  = 加工前の管肉厚mm

加工度の制御のために設定した電流値と加工度を示す管の肉厚減少率およびその時の管板穴径変化量(加工後管を引抜いてから測定した管穴径から、加工前の管穴径を引いた値)との関係をとってみると、図3および4のようになる。これらの図から管板の材質が異なると拡管電流値が同じでも、その関係がいくらか相異することがわかる。すなわち硬度の高いチタン管板の場合ネーバル黄銅管板と同じ加工度を得るためににはネーバル黄銅の場合より高い電流値で拡管せねばならない。また管穴の変化量もネーバル黄銅よりチタンの方が小さい。

ネーバル黄銅管板について、3本ローラと5本ローラのエキスパンダを使用して加工したときの管の肉厚減少率および管板穴径変化量を比較した。結果は図3に示すように、管と管板の変形が5本ローラのエキスパンダで加工すると3本ローラより小さいことがわかった。

#### 4. 加工度と継手強度との関係

エキスパンダ加工においてその加工度と継手強度との関係を明確にすることは最適加工条件を求めるために必要である。ここではネーバル黄銅ならびにチタンの管板と25.4 mm $\phi$  × 0.5mm $t$ のチタン管のエキスパンド継手に關し、管の肉厚減少率と把握力および水密度との関係について調べ、その結果を図5および6に示す。チタン管板はネーバル黄

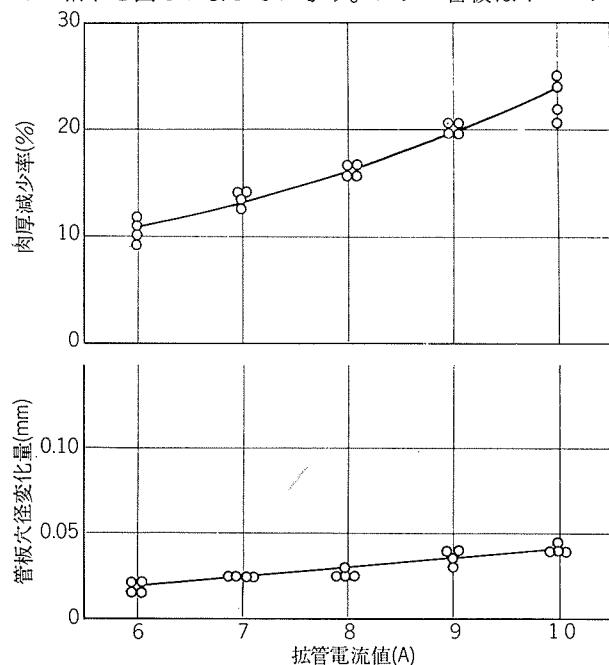


図4 拡管電流値と肉厚減少率ならびに管板穴径変化量との関係(チタン管板—25.4φ×0.5tチタン管)(5本ローラ、エキスパンダ)

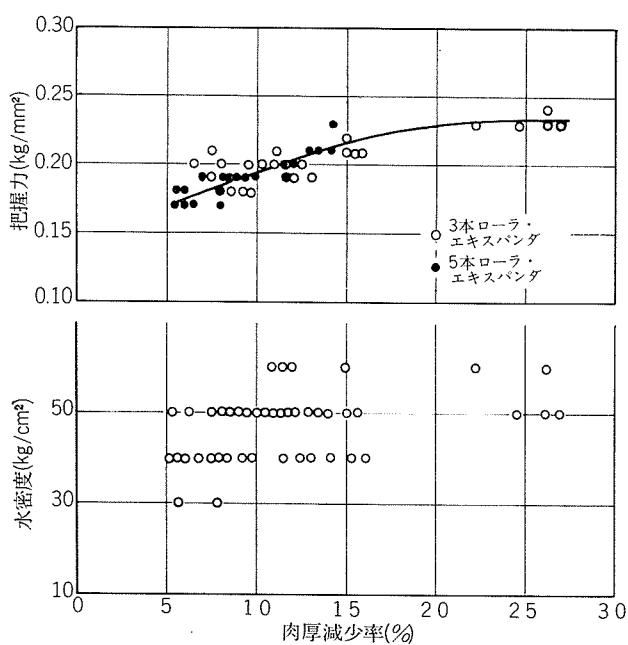


図5 肉厚減少率と把握力ならびに水密度との関係（ネーバル黄銅管板— $25.4\phi \times 0.5t$ チタン管）

銅管板の継手より高い把握力が得られるが水密度は反対にネーバル黄銅管板より劣る。これは管板の塑性変形能の相異によるものと考えられ、管板が軟らかい場合、例えば管穴と接触する管外面に漏れの原因になるような疵が存在してもエキスパンダ加工の際に管板金属で埋められてしまい水密度が良くなるものと考える。

3本ローラと5本ローラのエキスパンダで加工したときの把握力は、加工度が同じであれば、ほぼ同様の値が得ら

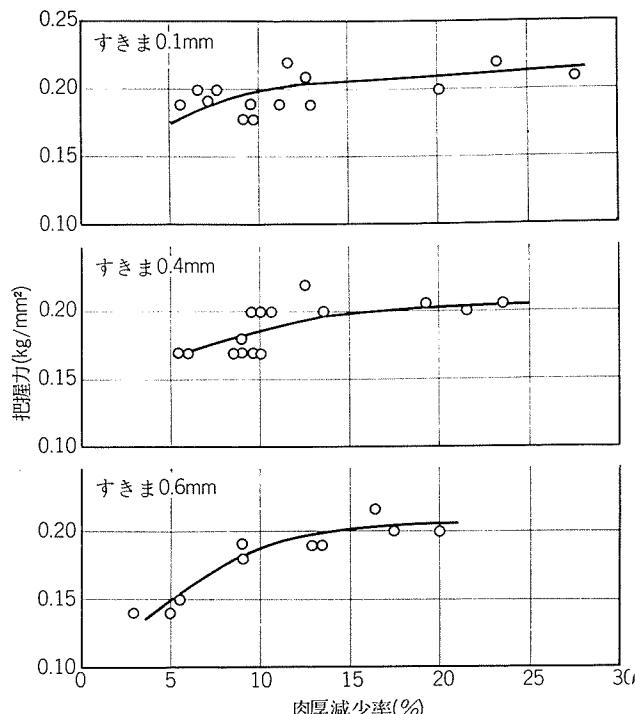


図7 管と管板のすきまが異なる場合の肉厚減少率と把握力との関係（ネーバル黄銅管板— $25.4\phi \times 0.5t$ チタン管）

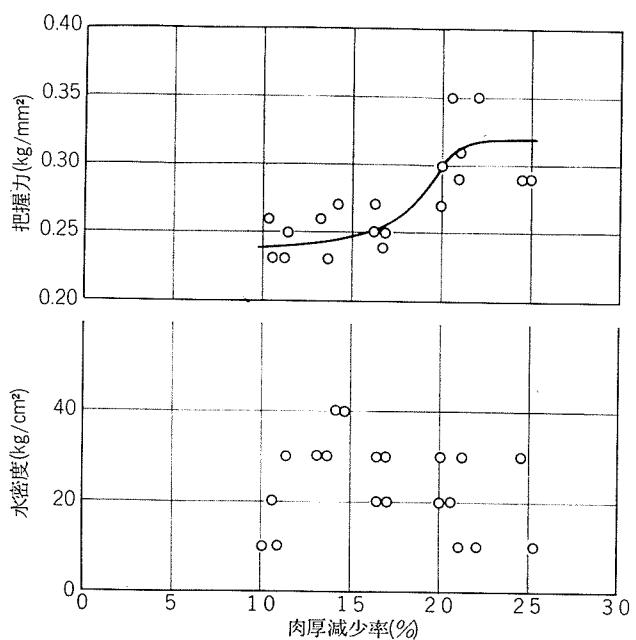


図6 肉厚減少率と把握力ならびに水密度との関係（チタン管— $25.4\phi \times 0.5t$ チタン管）

れることがわかった。

## 5. エキスパンダ継手の性質に影響する各種要因について

管と管板との各組合せについて、エキスパンダ加工の加工度と継手強度との関係が明らかにされれば、必要な継手強度を得るには加工度を決定すれば求められる。しかし継

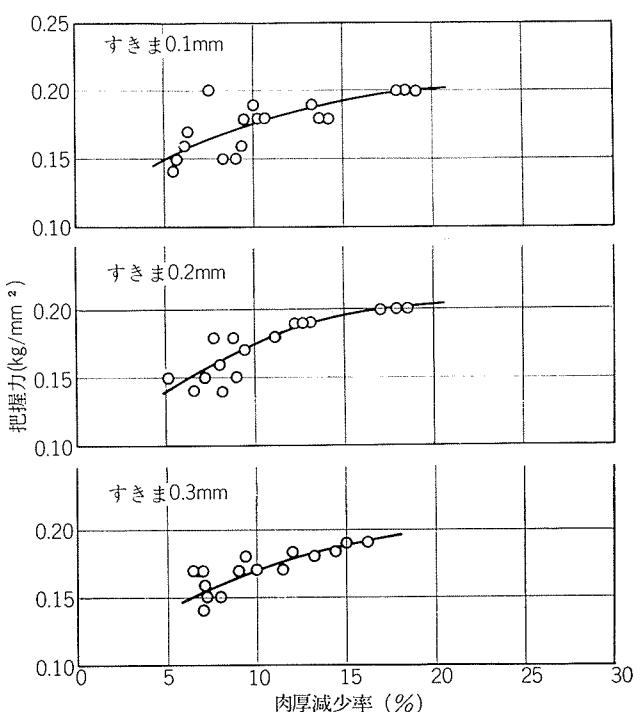


図8 管と管板のすきまが異なる場合の肉厚減少率と把握力との関係（チタン管— $31.75\phi \times 0.5t$ チタン管）

手強度に影響する要因に丸尾<sup>2)</sup>は管と管板に関するものとして(1)管と管板の材質、(2)管外面と管板穴の仕上度合、(3)管の寸法、(4)管と管穴のすきま、(5)継手長さをあげて、それぞれについて検討考察している。本報ではそれらのうち2.3の因子をとりあげて実験した。

### 5.1 管と管穴のすきま

外径25.4mm、肉厚0.5mmのチタン管をすきまが0.1, 0.4, 0.6mmになるような管穴のネーバル黄銅管板にエキスパンドしたときの肉厚減少率と把握力との関係について調べた結果を図7に示す。肉厚減少率の低い(5%位)ところでは、すきまが0.6mmになると把握力が低くなるが、肉厚減少率で8%以上になるようなエキスパンダ加工を行なえば、すきまが大きくなても把握力への影響はほとんどなくなる。

次に外径31.75mm、肉厚0.5mmのチタン管をすきまが0.1, 0.2, 0.3mmになるような管穴のチタン管板にエキスパンドしたときの肉厚減少率と把握力との関係について調べた結果を図8に示す。試験したすきまが0.3mmまでと小さいこともあったが、いずれの肉厚減少率の場合も、すきまの相異による把握力の変化は認められなかった。

### 5.2 管外面の仕上度

エキスパンダ継手は一種の摩擦継手であると考えられており、摩擦あるいはすべりに対する抵抗を増す因子を与えることによって継手強度が増大する。摩擦抵抗を増大させるため管外面および管板管穴に円周方向の傷がつけられている。傷が管および管穴のどちらにつけられるべきかは組合わされる管と管板の材質によって決められるべきものであろうが、一般的には硬度の高い方に傷をつけることが有効なものと思われる。そこで#80ならびに#120のエメリー紙で外面に円周方向の研磨痕をつけたチタン管をネーバル黄銅管板に同一拡管制御電流値でエキスパンドしてその継手の把握力を測定した。チタン管の表面粗さと把握力との関係は図9のようになり、管の表面粗さが粗くなると把握力は増加した。したがって、チタン管をネーバル黄銅管板にエキスパンドする場合にはチタン管の外面にエメリー紙で円周方向の傷をつけることが継手強度を増すのに有効であることがわかった。

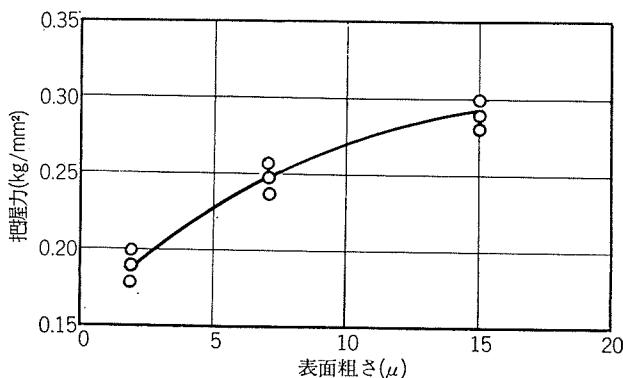


図9 チタン管の表面粗さと把握力との関係

### 5.3 管穴の溝

エキスパンドによる継手強度を補強するため管穴に円周方向の溝が設けられる。これは溝に管材を押し込ませ引抜きに対する抵抗を増加させるとともに水密度をも高めようとするものである。チタン管を図10に示すような溝なしと溝の深さ0.5mmの溝つきネーバル黄銅管板に拡管電流3.5Aでエキスパンドした時の継手の把握力と水密度は図11のようである。管穴に溝をつけると水密度は向上したが把握力は溝のない場合より低下した。

次に溝の深さが0, 0.2, 0.5, 0.8mmのチタン管板に拡管電流8Aでエキスパンドした時の継手の把握力および水

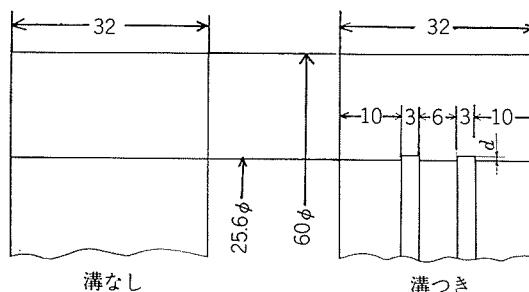


図10 管穴の形状

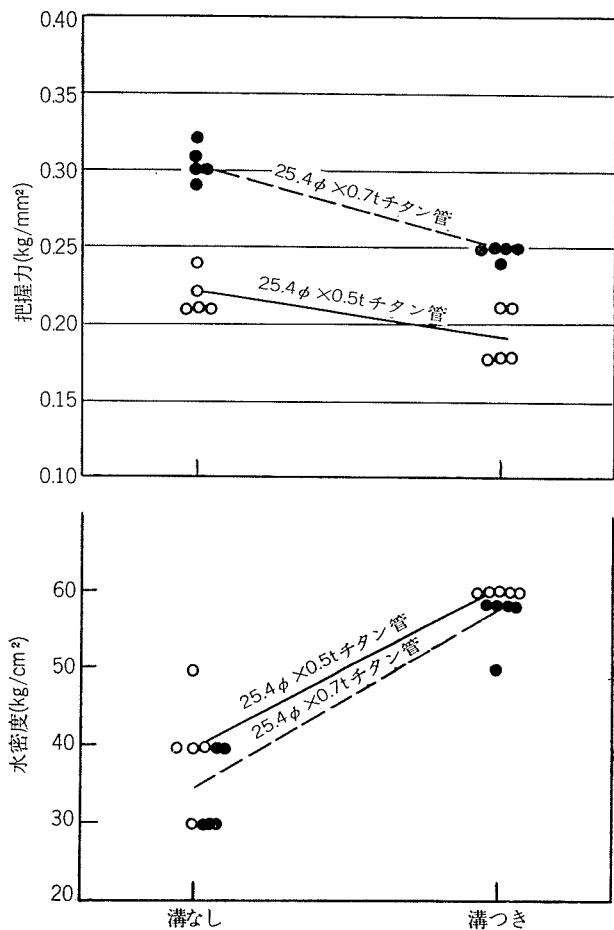


図11 ネーバル黄銅管板の管穴の溝が継手の把握力および水密度に与える影響

密度を図12に示す。溝をつけたものは溝なしのものに比べ把握力、水密度ともに増大した。溝の深さが0.2mmの場合に最高の把握力を示した。管穴に設けた溝はネーバル黄銅管板とチタン管板とで把握力に対して逆の効果をもたらした。これはネーバル黄銅の場合、管穴の溝が管の引抜きに対する障害として働くよりも、かえって溝の存在により管と管板との接触面積を減じ摩擦抵抗を低下せしめるためと考えられる。

#### 5.4 管の肉厚と接着剤の影響

肉厚0.3, 0.5, 0.7および1.2mmのチタン管を約10%の肉厚減少率でネーバル黄銅管板にエキスパンドしたときの把握力は図13のようだ、肉厚の増加とともに把握力は増大した。

また、管穴と管との間に嫌気性接着剤を塗布してエキスパンドすると把握力および水密度が増加する。図13に肉厚0.5ならびに0.7mmの管にロックタイト社製の嫌気性接着剤を使用した場合の把握力を示したが、その効果は顕著であった。

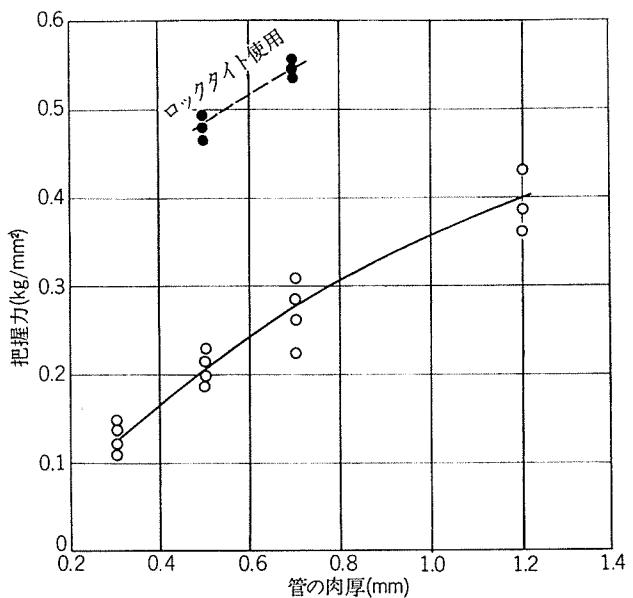


図13 管の肉厚と把握力との関係（ネーバル黄銅管板）

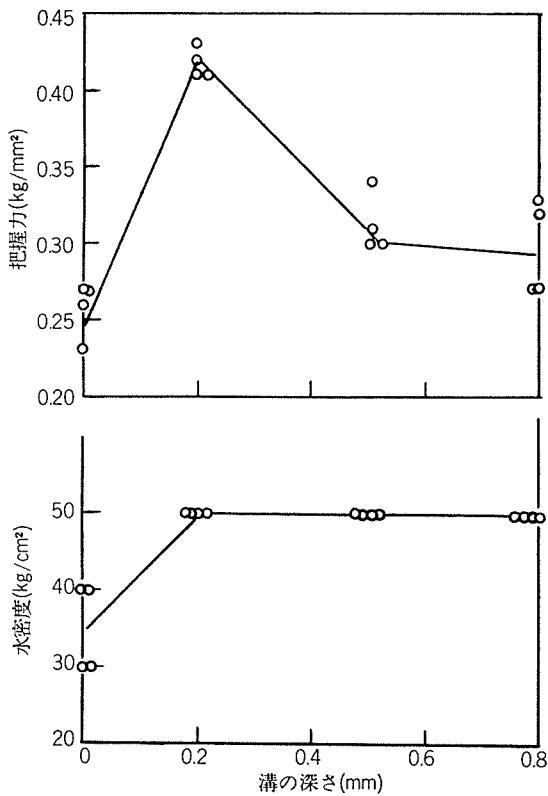


図12 チタン管板の管穴の溝深さと継手の把握力および水密度との関係

## 6. まとめ

主に外径25.4mm、肉厚0.5mmのチタン薄肉溶接管とネーバル黄銅管板ならびにチタン管板とのエキスパンダ継手

の性質に関し、加工度、管穴と管のすきま、管外面の粗さ、管穴の溝および管肉厚などとの関係について実験を行なった。その結果を要約すると次のようである。

- 1) チタン管板のエキスパンダ加工による管穴径変化量はネーバル黄銅管板よりも小さい。
- 2) チタン管板はネーバル黄銅管板の継手より高い把握力が得られるが水密度は逆にネーバル黄銅管板より劣る。加工度として管の肉厚減少率が10%の時、チタン管板の把握力は0.24kg/mm<sup>2</sup>、ネーバル黄銅管板の場合0.2kg/mm<sup>2</sup>であった。
- 3) エキスパンダのローラ数が3本の場合も5本の場合も、加工度（肉厚減少率）が同じであれば得られる把握力は同じである。
- 4) 管と管穴とのすきまが0.6mmまでは肉厚減少率を8%以上にすれば、把握力への影響はほとんどない。
- 5) ネーバル黄銅管板については、チタン管の表面粗さが粗くなると把握力は増加するが、管穴に溝を設けることは把握力を低下させるのでよくない。しかし水密度の向上には効果がある。チタン管板に溝をつけると把握力、水密度ともに増大した。溝の深さは0.2mm程度が最適であった。管と管穴との間に嫌気性接着剤を塗布してエキスパンドすると把握力および水密度が増加した。
- 6) 管の肉厚が厚くなると把握力は増大した。

## 文 献

- 1) エキスパンダ加工技術研究会編：エキスパンダ加工技術総覧、丸善、(1966)。
- 2) 丸尾智彦：塑性と加工、1(1960), 89.