

論 文

---

Al-Cu 系 アルミニウム合金の溶接性\*

— 溶接割れ感受性および溶接継手の静的強さ —

杉山頼彦\*\*

Weldability of Aluminium-Copper Alloys

— Weld Cracking Susceptibility and Tensile  
Properties of Welded Joint —

by Yoshihiko Sugiyama

## Al-Cu 系アルミニウム合金の溶接性\*

— 溶接割れ感受性および溶接継手の静的強さ —

杉山禎彦\*\*

## Weldability of Aluminium-Copper Alloys

— Weld Cracking Susceptibility and Tensile Properties of Welded Joint —

by Yoshihiko Sugiyama

Many investigations have been carried out especially in the United States on the weldability of high strength Al-Cu alloys which have extensively been used for aircraft and aerospace industries. There is however little report submitted in our country. It is for this reason that due to the difficulty in obtaining the high joint efficiency of as-welded joints in these alloys without postweld heat treatment, these alloys have not been used for general welded structures.

The intent of this study is to evaluate the weldability of representative Al-Cu alloys, 2014, 2219, 2021 and 2024, using conventional AC TIG welding process.

The results of this study can be summarized as follows:

- (1) The weld cracking susceptibility of 2219 and 2021 alloys is low as compared to that of 2014 and 2024 alloys.
- (2) The lowest weld cracking susceptibility was obtained in each alloy when welded with 4043 welding rod. 2319 welding rod showed the weld cracking susceptibility just above the level obtained with 4043 welding rod.
- (3) It seems that toe crack is apt to take place in 2014 and 2024 alloys as compared to 2219 alloy.
- (4) The joint efficiency was approximately 50 to 70% in as-welded condition, whereas the joint strength equivalent to the strength of base metals was obtained in solution heat treated and artificially aged condition after welding.
- (5) The tensile strength of the joint in 2014 and 2024 alloys was higher than that of 2219 and 2021 alloys in both cases either as-welded or solution heat treated and artificially aged condition after welding.
- (6) The elongation of the joint was less than 10% irrespective of the type of base metals and welding rod, with or without reinforcement and postweld heat treatment.
- (7) The strength of the joint with no reinforcement depended on that of the weld metal. In both cases either as-welded or postweld heat treated condition, the higher tensile strength was obtained in the joint made with 2319 welding rod than that with 4043 welding rod.
- (8) In the joint with reinforcement, it seems that the fusion zone adjacent to the weld metal has an effect on the joint strength to a certain degree in both cases either as-welded or postweld heat treated condition.
- (9) The tendency of lowering the joint strength due to the effect of reinforcement was not observed.

### 1. はじめに

周知のように、わが国においては、溶接構造用合金として主として非熱処理合金、なかでもAl-Mg系合金が多く用いられ、また近年になって熱処理型のAl-Zn-Mg系合金が

\*軽金属溶接, 18 (1980), 10

\*\*技術研究所

用いられつつある。その理由はこれらの合金が溶接性および耐食性にすぐれるとともに、前者では軟質材の強度が比較的高く、後者では溶接後の自然時効によって溶接継手の強度がほぼ母材と同程度まで回復し、ともに溶接のままで構造物に必要とされる強度が得られるからである。

熱処理型のAl-Cu系合金は、アルミニウム合金の中では

高強度の部類に属し、したがって強度/重量比の要求される航空工業の分野に広い実績を有する。しかし、本系合金は溶融溶接性および耐食性に劣り、また溶接熱影響によって溶接のままの継手強度が母材に比べて著しく低いため、少なくともわが国においては、溶接構造用合金としてほとんど用いられていない。

しかし、米国においては近年溶接技術の発展とともに、溶融溶接性のすぐれた2119合金や溶加材として2319合金が開発され、これまでの2014および2024合金を含め、Al-Cu系合金が溶接構造用として航空宇宙工業分野に用いられている。わが国においても産業分野の拡大とともに、今後この種の高力熱処理合金の溶接構造物への適用が期待されるが、これまでその溶接性について調べた報告はほとんどない。

そこで、本実験では代表的なAl-Cu系合金として、すでにJISに規定されている2014および2024合金ならびに米国Aluminum Associationによる2219および旧2021合金を選び、これらの合金の溶融溶接性について検討した。

## 2. 実験方法

母材にはそれぞれ板厚3および4mmの2014、2219、旧2021（現在登録を抹消されている。以下2021と記す）、および2024合金を、溶接棒には主として直径3.2および4mmの2319および4043合金を用い、一部母材と同材質の合金も用いた。母材および溶接棒の成分をTable 1に示す。なお、これらのうち2219、2021および2319合金は実験室的に製作したものである。母材の質別はそれぞれ2014合金がT3とT6、2219および2021合金がT62、2024合金がT4とT6とした。母材の調質条件および機械的性質をそれぞれTable 2および3に示す。

溶接はすべて手動ACティグ溶接によった。すなわち、板厚3mmの母材に対してFish-bone割れ試験、板厚3および4mmの母材に対して突合せ溶接を行ない、それぞれ

溶接割れ感受性、溶接のまま（約1カ月経過後）および熱処理後の継手の機械的性質、硬さ分布およびミクロ組織を調べた。

溶接における母材と溶接棒の組合せおよび溶接後の熱処理条件をTable 4、溶接条件をTable 5にそれぞれ示す。Fish-bone割れ試験片の形状はFig. 1に示したとおりである。Fish-bone割れ試験は厚さ10mm、幅150mm、長さ200mmの循環水により冷却した銅板上に、厚さ10mm、幅100mm、長さ150mmの黒鉛板を置き、その上に試験片を置いて、銅の抑え金で試験片を固定して行なった。なお、試験片数はそれぞれの組合せについて4枚ずつである。

突合せ継手の溶接に際しては、特別な技法を採用しなかったが、とくに溶接始端部において割れが生じないように、アーケ発生後溶融池に溶接棒を十分に供給し、溶接金属が不足しないように心掛けた。因みに、供試板の突合せ溶接においては、溶接割れは生じなかった。溶接継手の機械的性質はJIS Z 3121 1号試験片およびZ 2201 5号試験片（余盛ありおよびなし）によって求めた。試験片数はそれぞれ母材の板厚が3mmのものが2本、4mmのものが3本ずつである。

Table 2 Conditions of heat treatments for base metals.

Alloy and temper	Solution heat treatment		Precipitation heat treatment	
	Temp. (°C)	Time at temp.(h)	Temp. (°C)	Time at temp. (h)
2014-T3	505	2	—	—
-T6	505	2	170	10
2219-T62 <sup>1)</sup>	530	2	190	36
2021-T62 <sup>1)</sup>	530	2	190	36
2024-T4	495	2	—	—
-T6	495	2	190	12

1) Experimentally manufactured and heat treated.

Table 1 Chemical compositions of base metals and welding rods.

Material	Alloy	Thickness or diam.(mm)	Chemical composition (%)												
			Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	V	Cd	Sn	Al
Base metal	2014 <sup>1)</sup>	3	4.41	0.37	0.74	0.88	0.53	0.03	0.01	<0.01	—	—	—	—	Rem.
		4	4.21	0.26	0.74	0.90	0.48	0.01	0.01	<0.01	—	—	—	—	Rem.
	2219	3	6.35	0.08	0.07	0.33	<0.01	0.01	<0.01	0.09	0.22	0.10	—	—	Rem.
		4	6.49	0.14	0.02	0.34	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.17	0.09	—	—	Rem.
	2021	4	6.37	0.15	0.06	0.32	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.21	0.11	0.13	0.05	Rem.
Welding rod	2024 <sup>1)</sup>	3	4.37	0.18	0.10	0.59	1.65	0.05	0.01	0.01	—	—	—	—	Rem.
		4	4.52	0.16	0.07	0.59	1.57	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	Rem.
	2319	3.2, 4	6.39	0.09	0.08	0.33	<0.01	<0.01	<0.01	0.18	0.18	0.09	—	—	Rem.
	4043	3.2, 4	<0.01	0.19	5.84	0.04	<0.01	0.01	<0.01	0.01	—	—	—	—	Rem.

1) Also used as welding rods.

Table 3 Mechanical properties of base metals.

Base metal	Thickness (mm)	Longitudinal			Transverse		
		Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Proof stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Proof stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
2014-T6	3	50.4	45.6	9	48.2	43.6	11
2014-T3	4	47.6	36.0	20	47.5	33.5	20
2219-T62	3	43.6	32.6	7	45.3	33.7	11
2219-T62	4	42.6	30.3	10	43.6	30.7	7
2021-T62	4	42.4	31.5	10	41.4	31.0	6
2024-T6	3	47.5	42.7	7	47.0	42.3	8
2024-T4	4	49.8	36.0	20	47.5	33.3	21

Table 4 Combinations of base metals and welding rods, and conditions of postweld heat treatment.

Base metal	Welding rod	Postweld heat treatment			
		Solution heat treatment		Precipitation heat treatment	
		Temp. (°C)	Time at temp. (h)	Temp. (°C)	Time at temp. (h)
2014	2319	505	2	170	10
	4043				
2219	2319	530	2	190	36
	4043	530, 500			
2021	2319	530			
	2021 <sup>1)</sup>		2	190	36
	4043	530, 500			
2024	2319				
	2024	495	2	190	12
	4043				

1) Used only for fish-bone cracking test.

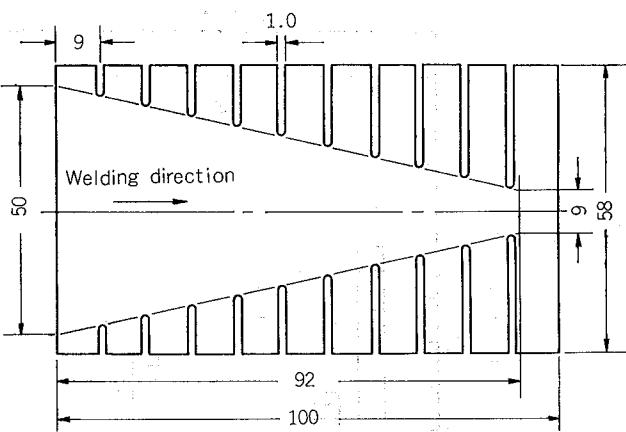
Fig. 1 Size of specimen for fish-bone cracking test  
(Thickness : 3 mm).

Table 5 Welding conditions.

Welding	Pass number	Welding current (A)	Welding speed (cm/min)	Diam. of electrode (mm)	Diam. of welding rod (mm)	Flow rate of argon gas (l/min)	Backing
Fish-bone cracking test	1	140-150	30-32	3.2	3.2	10	Carbon block <sup>1)</sup>
Welded panel (3 mm)	1	180-200	30-32	4.8	3.2	12	Copper with groove <sup>2)</sup>
Welded panel (4 mm)	1	240-260	32-34	4.8	4.0	12	Copper with groove <sup>2)</sup>

1) Flat.

2) Width : 5 mm. Depth : 2.5 mm, round.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Fish-bone 溶接割れ試験

Fish-bone 溶接割れ試験の結果を Fig. 2 に示す。図にはそれぞれの合金について 4 枚の試験片の割れの最大、平均および最小長さを示した。図にみられるように、結果のはらつきは比較的少ない。割れは溶接開始端から溶接ビードのほぼ中央を伝わる縦割れであり、顕微鏡観察によれば、割れは粒界で生じ、典型的な高温割れである。一例として、2014-T6 合金母材とそれぞれ 2014, 2319 および 4043 溶接棒との組合せによる溶接金属に生じた割れのミクロ組織を Fig. 3 に示す。

まず、溶接棒を供給せずに溶接した試験片についてみると、割れ感受性は 2024, 2014, 2021 および 2219 合金の順に低い。そして、溶接棒を供給した試験片では、いずれの合金においても、供給しない場合に比べて割れの長さは短かい。

各合金について溶接棒の種類と割れとの関係をみると、4043 溶接棒を用いた場合に、いずれの合金も割れ感受性が最も低い。2014, 2219 および 2021 合金においては、2319 溶接棒を用いた場合に 4043 溶接棒について割れ感受性が低く、4043 溶接棒との組合せによる割れ感受性との差も僅かである。しかし、2024 合金においてはかえって 2319 溶接棒より 4043 溶接棒を用いた組合せのほうが割れ感受性が低くなっている。

今、用いた母材合金のおよその溶融温度範囲を比較すると、それぞれ 2014 合金は 507~638°C (131°C), 2024 合金は 502~638°C (136°C), 2219 合金は 543~643°C (100°C) で、溶融温度範囲は 2024, 2014 および 2219 合金の順に狭い<sup>1)</sup>。なお、2021 合金に対しては測定データーがない。これらの溶融温度範囲を溶接棒を供給しない場合の割れ試験結果と比較すると、溶融温度範囲の狭い合金で割れ感受性が小さく、その傾向は溶融温度範囲と関係があるようである。

いっぽう、Al-Cu 系合金においては、かなり以前に Cu が

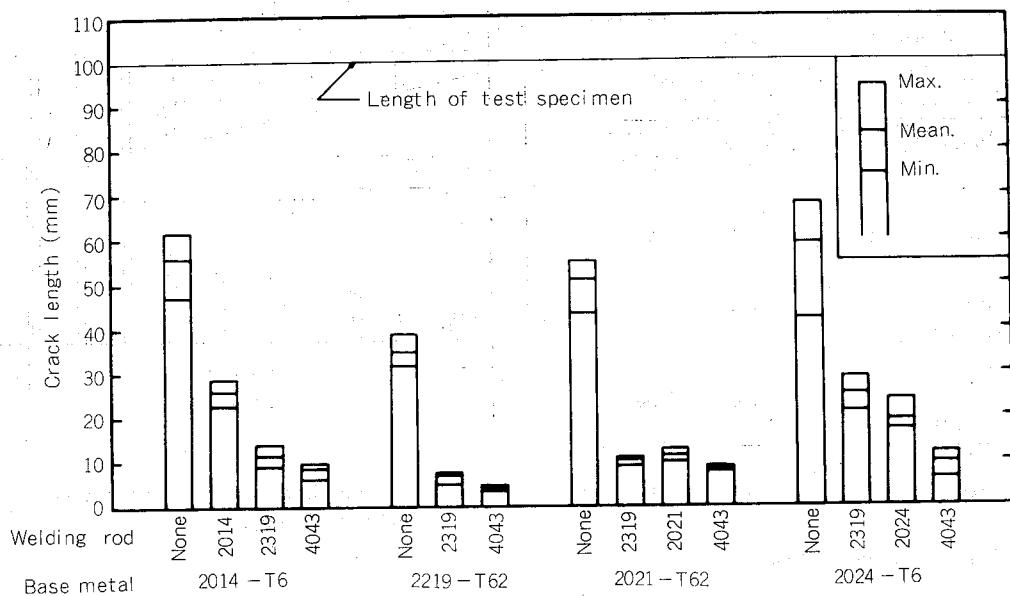


Fig. 2 Results of fish-bone cracking test.

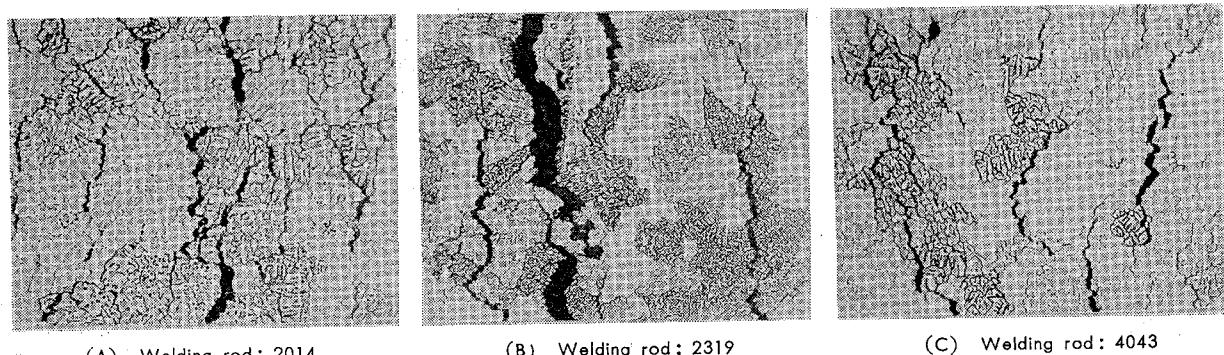


Fig. 3 Photomicrographs showing cracks in weld metals of fish-bone cracking test specimens in 2014-T6 alloy ( $\times 100 \times 4/7$ ).

ほぼ 3 %付近で割れが最大値を示し、それ以上 Cu が増えると、割れ感受性が低下することが示されている<sup>2)</sup>。また、高温割れに関係すると考えられる低融点の共晶成分は2219合金では Al-CuAl<sub>2</sub>(548°C)のみであるのに対し、2014合金では Al-CuAl<sub>2</sub>-Si (525°C), Al-CuAl<sub>2</sub>-CuMg<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>4</sub> (520°C), Al-CuAl<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>Si (518°C, ただし、偏析のある場合)などが存在し、さらに2219および2021合金では結晶粒微細化元素として、Ti, Zr, Vが添加されているので<sup>3)</sup>, Cu を多く含む2219や2021合金が2014や2024合金に比べ、割れ感受性に鈍いことは理解できる。ただし、2021合金に添加されている微量の Cd, Sn は、本実験の結果では、高温割れに対する影響は認められなかった。これらの低融点元素の影響については、さらに検討が必要と思われる。しかし、2014 および 2024 合金の割れ感受性については、前者は Si を合金成分として含有し (0.5~1.2%), 後者が前者よりやや多くのMg量 (2014合金の0.2~0.8%に対し, 1.2~1.8%)を含有するが、これらの合金元素の含有量の差は小さく、また、両者の Cu 含有量はほぼ同じ程度であることから、両合金の割れ感受性については大きな差異はないものと考えられる。にもかかわらず、上述のように2024合金と2319溶接棒の組合せにおいて比較的割れ感受性が大きかった理由は明らかでない。

いっぽう、Siを多く含む溶接棒との組合せにおいて割れ感受性が低いのは、溶接金属内に多量の Al-Si および Al-Si-Cu の共晶が形成されることによるものと考えられる。

なお、Mayer<sup>4)</sup>はすみ肉不連続割れ試験により 2014 合金に対しては2319, 4043溶接棒の順に、2219合金に対しては 2219, 2319溶接棒の順に割れ感受性が低く、合金別ではたとえば2319溶接棒による場合、2014, 2219, 2021合金の順に割れ感受性が低いことを示している。また、Robinson ら<sup>5)</sup>はすみ肉割れ試験により、2219, 2014および2024合金は4043, 4643溶接棒による場合、割れは発生せず、割れ感受性はそれぞれ2014溶接棒による場合2014, 2024, 2219合金の順に、2024溶接棒による場合は2024, 2014合金の順に、そして2319溶接棒による場合は2014, 2219合金の順に低いことを示している。Dudas ら<sup>6)</sup>も Al-Cu 系合金の溶接割れ感受性は2219, 2014および2024合金の順に大きく、それぞれ2219合金は4043あるいは4145, 2319, 2219溶接棒の順に、2014合金は4145, 4043, 2319, 2014溶接棒の順に割れ感受性が高いこと、また2024合金は共金溶接棒との組合せで、割れが著しいことを示している。しかし、2024合金に対しては他の溶接棒と組み合わせた実験を行っていない。

Dudas ら<sup>6)</sup>は Al-Cu 合金においては、固相線の低い合金では、低い温度で粒界に沿って部分的な溶融が起るため edge-of-weld cracking (edge crack とも呼ばれるが、ここでは止端割れと記す) が生じ、その傾向は2219, 2014および2024合金の順に増加すると述べている。

上述の Fish-bone 割れ試験においては、止端割れは生じなかつたが、さらに確認のため、板厚 3.5 mm の 2014-T3

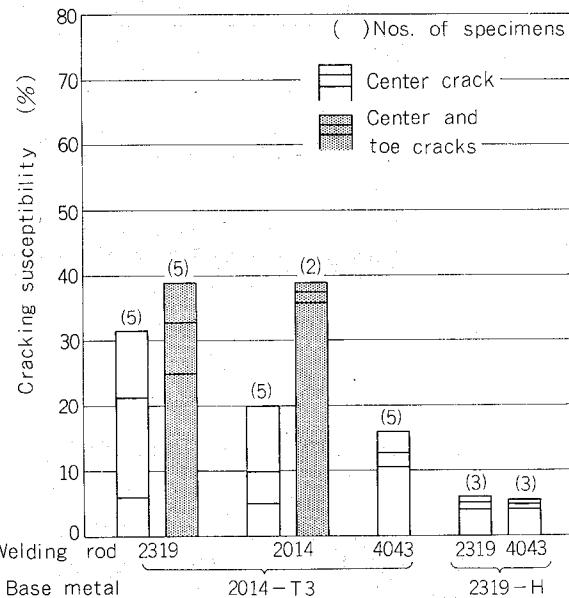


Fig. 4 Results of fish-bone cracking test for 3.5mm thick 2014-T3 and 2 mm thick 2319-H alloys.

および 2 mm の 2319-H(冷間圧延のまま、実用的にはこの調質のものは使われない) 合金母材とそれぞれ共金、2319 および 4043溶接棒の組合せで再度割れ試験を行なった。試験片の枚数はそれぞれ 3~10 枚、形状および寸法は板厚を除き、先に Fig. 1 に示したものと同様である。なお、追加実験では試験片の加工を簡単に行ない、溶接は別の技能者が行なった。その結果を Fig. 4 に示す。

図にみられるように、この試験においては、2014合金に止端割れが生じ、2319 合金には生じなかった。そして、2014合金における止端割れの発生の程度は溶接棒の種類によって異なっている。すなわち、試験片数は異なるが、それぞれ2319溶接棒で10枚中 5 枚、2014溶接棒で 7 枚中 2 枚に止端割れが発生し、4043溶接棒では生じていない。止端割れは溶接金属の凝固時の収縮応力により、部分的に溶融した熱影響部の粒界が引裂かれて生ずるものと考えられる。したがって、これには母材および溶接金属の固相線が関係し、母材に対して溶接金属の固相線が高い場合に止端割れが生じやすいと考えられる。上述の溶接棒の種類による止端割れの傾向はこれにより説明できよう。

Fig. 5 ~ 7 に2014合金の割れ試験片に生じた縦割れおよび止端割れの外観、断面マクロおよびミクロ組織をそれぞれ示す。Fig. 5 (B) の 2014-T3/2319 の例にみられるように、縦割れと止端割れがともに生じた試験片においては、溶接開始直後から縦割れが入り、溶接が進むと、縦割れが止まるとともに止端割れが発生している。また、同じ組合せでも Fig. 5 (A) にみられるように、縦割れのみが生じた試験片もある。止端割れはマクロ的には Fig. 6 にみられるように止端から母材と溶接金属のほぼ境界の母材側に走り、ミクロ的には Fig. 7 にみられるように明らかな粒界割れである。

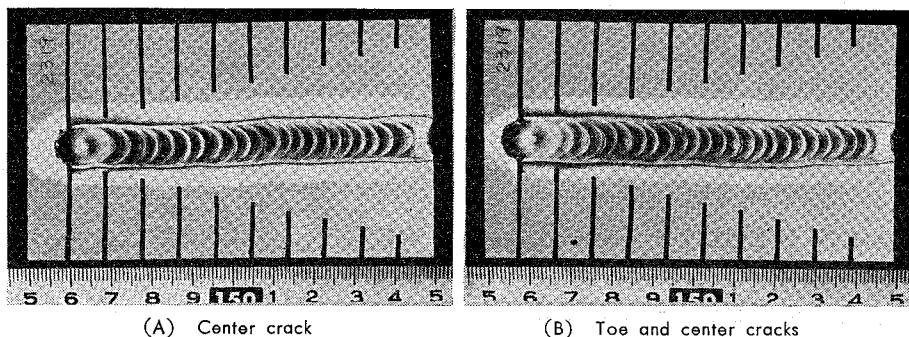


Fig. 5 Appearances of center and toe cracks in fish-bone cracking test specimens of 3.5 mm thick 2014-T3 alloy (Welding rod: 2319 alloy).

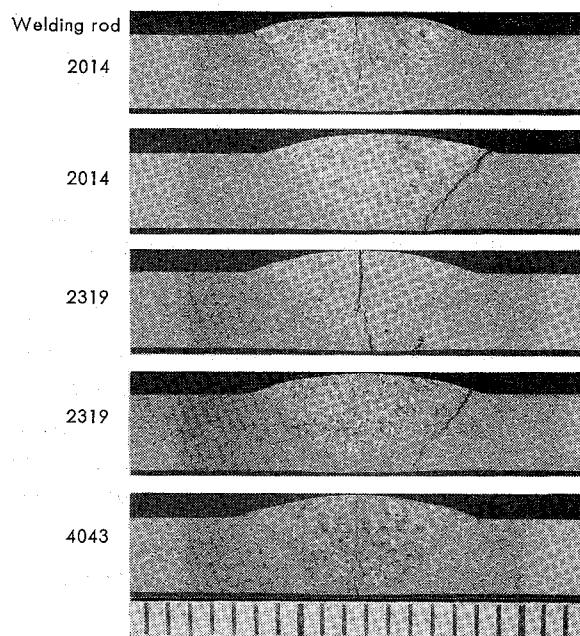


Fig. 6 Typical macrophotographs showing center and toe cracks in fish-bone cracking test specimens of 3.5 mm thick 2014-T3 alloy.

なお、上述の2回の実験において結果に差異が生じた理由については明らかでないが、手動溶接による実験のため、とくに溶接始端における溶接棒供給のタイミング、供給量などの個人差が影響しているものと思われる。また、追加実験においては2024合金を用いていないが、この合金の化学成分からみて、止端割れについては2024合金も2014合金

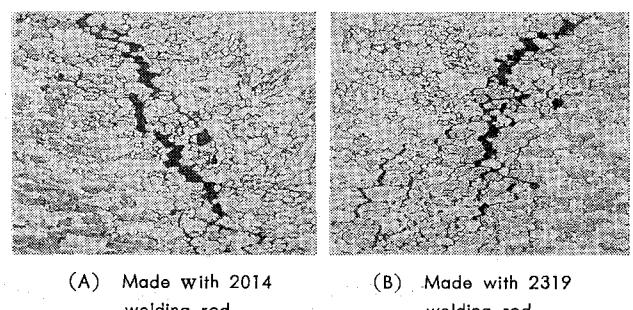


Fig. 7 Typical photomicrographs showing toe cracks in fish-bone cracking test specimens of 3.5 mm thick 2014-T3 alloy ( $\times 43$ ).

と同様の挙動を示すものと思われる。いっぽう、2319と2219合金はほぼ同様の合金とみなしてよい。

以上の実験結果から、2219および2021合金は2014および2024合金に比べて溶接割れ感受性が低いこと、そして2319溶接棒はこれらの合金に対して、溶接割れの点から、4043溶接棒に近い性質を有すること、また、2014および2024合金は2219合金よりも止端割れを生じやすいことがわかった。

ただし、本実験結果はFish-bone割れ試験による割れ感受性の相対的な比較を示すもので、実用構造物の溶接において生ずるかも知れない溶接割れとの関連についてはさらに検討が必要である。

### 3.2 溶接継手の硬さ分布

まず、一例として板厚3mmの2024-T6合金をそれぞれ2014、2319および4043溶接棒で突合せ溶接した場合の継手

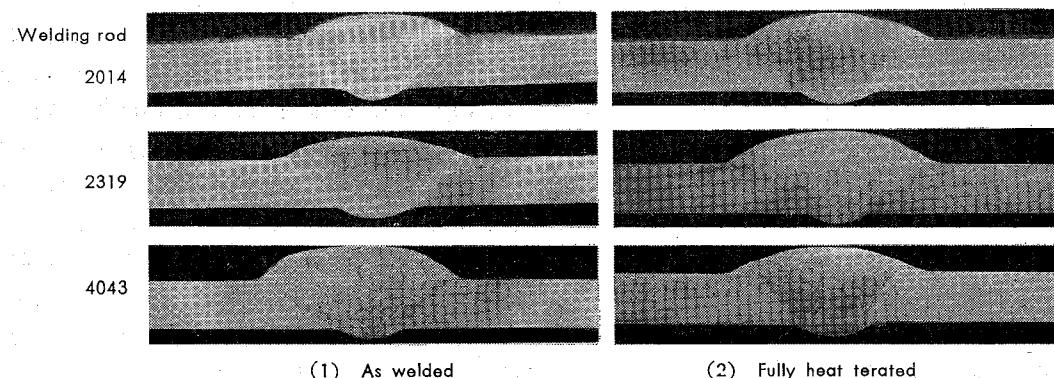


Fig. 8 Typical cross sections of welded joints in 3 mm thick 2024-T6 alloy ( $\times 2.1$ ).

(溶接のままおよび溶接後焼入れ焼もどし) のマクロ組織を Fig. 8 に示す。写真より、溶接のままの継手では熱影響部が存在するが、溶接後焼入れ焼もどしを行うとその組織は均一化すること、また、2319溶接棒による溶接金属の組織は他の溶接棒によるものに比べて微細であることがわかる。

つぎに、それぞれ 2014-T6 (板厚 3 mm), 2219-T62 (3 mm), 2021-T62 (4 mm) および 2024-T6 (3 mm) 合金の種々の溶接棒による突合せ継手の硬さ分布 (溶接のまま約 1か月後および溶接後焼入れ焼もどし) を Fig. 9 ~12 に示す。これら図によれば、いずれの合金の継手においても、溶接のままで溶接金属より順に外側にかけて固溶域およ

び過時効域が存在し、これらの領域の硬さは、原質部、固溶域、過時効域および溶接金属の順に低く、その最低硬さは母材あるいは溶接棒の種類によって異なる。すなわち、過時効域の最低硬さは 2024, 2014 合金に比べ 2219, 2021 合金のほうが低く、固溶域の最低硬さも後者のグループのほうが低い。溶接金属の硬さは、母材と異なった溶接棒を用いた組合せでは希釈を考慮しなければないが、2014, 2024 合金では共金溶接棒による溶接金属が最も硬さが高く、ついで 2319, 4043 溶接棒による溶接金属の順に低い。いっぽう、2219, 2021 合金では 2219, 4043 溶接棒の順に溶接金属の硬さが低い。いずれにしても、溶接のままの継手においては、熱影響部の過時効域および溶接金属の強度が継手強度に影響することが想像される。

溶接後に焼入れ焼もどしを行なうと、上述の固溶域および過時効域の硬さは母材と同程度になる。溶接金属の硬さは用いた溶接棒の種類によって著しくなる。すなわち、2014 および 2024 合金継手についてみると、共金溶接棒による溶接金属の硬さはほとんど母材と同程度であるが、4043 溶接棒によるものは母材に比べて著しく低い。これに対し、2319 溶接棒の硬さは母材に比べてやや低い程度である。しかし、4043 溶接棒による溶接金属でも、溶接のままの状態に比べて後熱処理によりかなり硬さが高くなっている。これには母材による希釈も寄与している。2219 および 2021

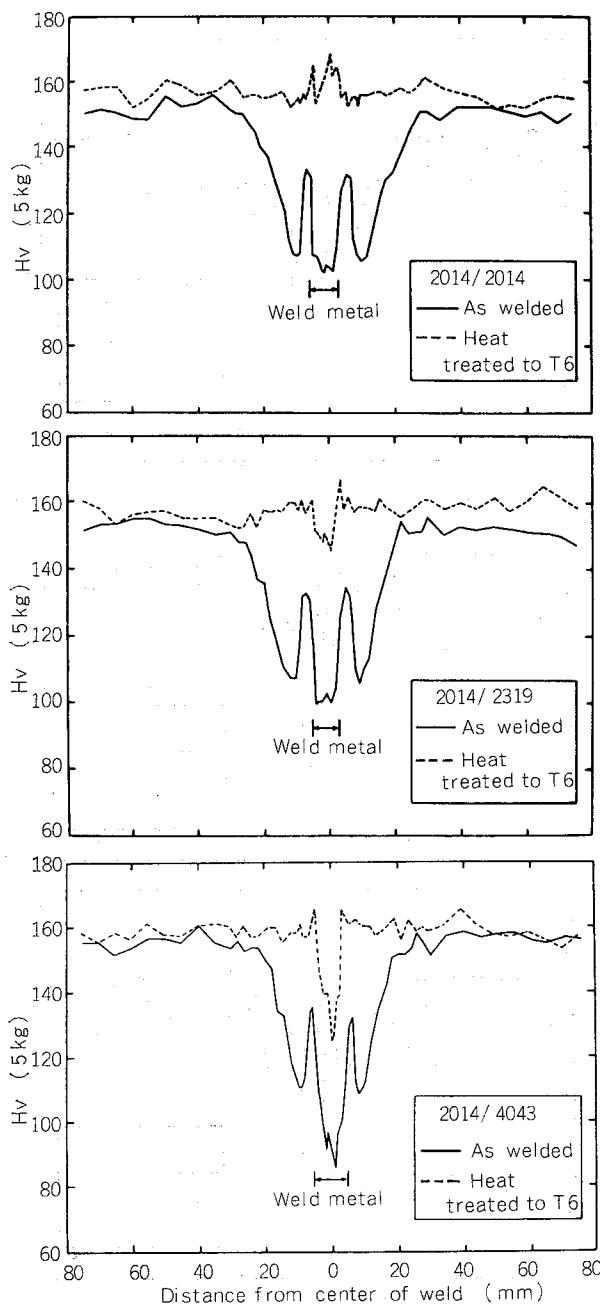


Fig. 9 Hardness distributions of welded joints in 2014-T6 alloy (3 mm thickness).

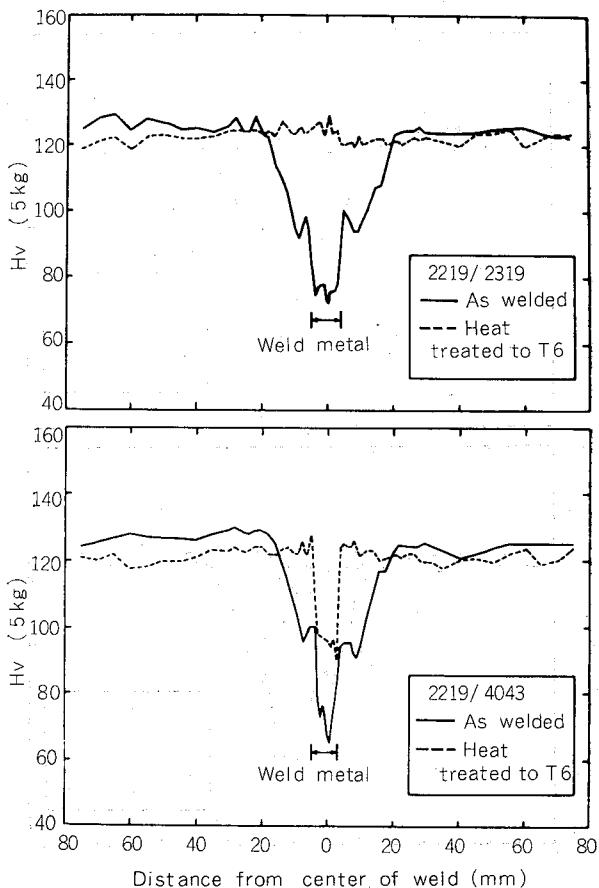


Fig. 10 Hardness distributions of welded joints in 2219-T62 alloy (3 mm thickness).

合金継手においても、同様に母材と成分が類似した2319溶接棒による溶接金属の硬さは母材と同程度であるが、4043溶接棒によるものは、母材より低い。しかし、この場合でも母材そのものの硬さが2014あるいは2024合金より低いので、母材と4043溶接棒の硬さの差は少ない。ただ、4043溶接棒による溶接金属のうち、溶接後熱処理を行なった2219合金継手において他の合金継手より硬さが低いが、これは530°Cで溶体化処理を行なったもので、後でミクロ組織の観察で述べるように、4043溶接棒による溶接金属に対しては溶体化温度が高過ぎ、このため粒界に空隙が生じたことによるものであろう。溶接金属の成分と後熱処理条件についてはさらに検討が必要である。

### 3.3 溶接継手の機械的性質

各合金の突合せ継手の引張試験結果（溶接のまま約1か月後および溶接後焼入れ焼もどし）をまとめてそれぞれFig. 13～16に示す。Fig. 13および14はそれぞれ板厚3および4mmの1号試験片、またFig. 15および16は5号試験片による結果である。なお、Fig. 16において溶接後熱処理を行なった余盛削除の試験片で耐力の記入のないものは、耐力の測定が不能であった。

これらの図から、各合金共通に継手の機械的性質は、溶接のままでは母材に比べてかなり低いが、溶接後に焼入れ焼もどしを行なうとほぼ母材と同程度になり、また溶接棒の種類によって強度に差があることがわかる。そして、この傾向は上述の継手の硬さ分布と比較的よく対応している。

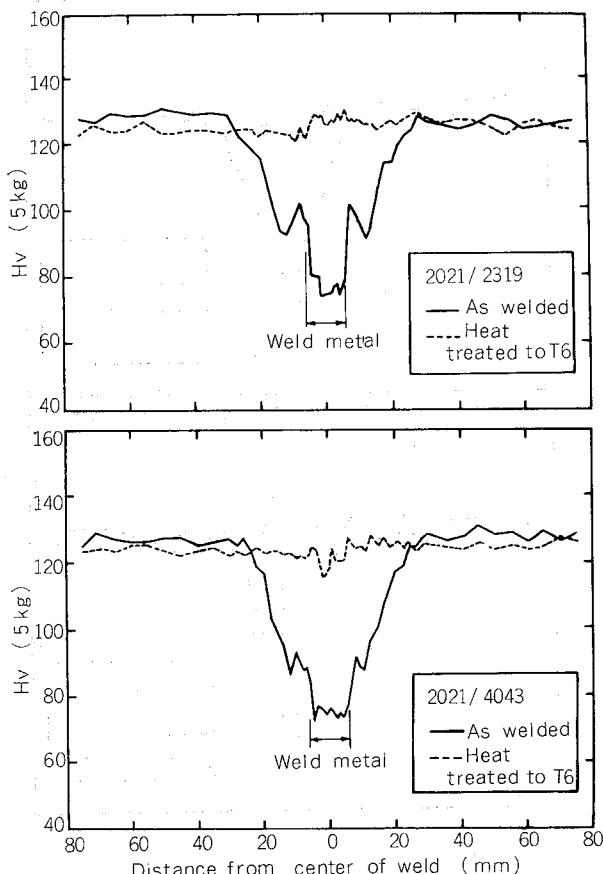


Fig. 11 Hardness distributions of welded joints in 2021-T62 alloy (4 mm thickness).

JIS 1号試験片による結果についてみると、板厚3mmの継手においては、溶接のままで引張強さは、 $34.9 \text{ kg/mm}^2$ （母材/溶接棒は2024-T6/2319）～ $27.6 \text{ kg/mm}^2$ （2014-T6/4043, 2219-T62/4043）、継手効率は74%（2024-T6/2319）～54%（2024-T6/4043）、溶接後焼入れ焼もどしを行なったもので、引張強さは $50.6 \text{ kg/mm}^2$ （2014-T6/2014）～ $36.2 \text{ kg/mm}^2$ （2024-T6/4043）、継手効率は105%（2014-T6/2014）～77%（2024-T6/4043）である。また、板厚4mmの継手においては、溶接のままで引張強さは $33.9 \text{ kg/mm}^2$ （2024-T4/2024）～ $27.0 \text{ kg/mm}^2$ （2021-T62/2319）、継手効率は71%（2024-T4/2024, 2024-T4/2319）～59%（2014-T3/4043）、溶接後焼入れ焼もどしを行なったもので、引張

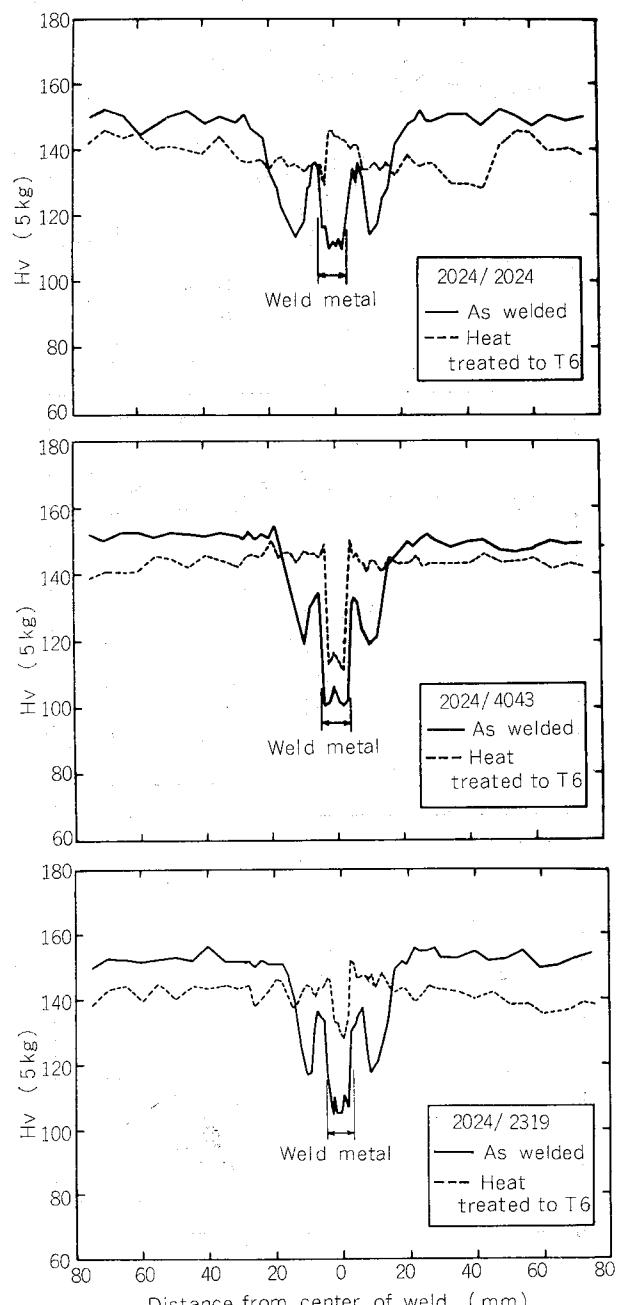


Fig. 12 Hardness distributions of welded joints in 2024-T6 alloy (3 mm thickness).

強さは  $47.2 \text{ kg/mm}^2$  (2014-T3/2014) ~  $35.6 \text{ kg/mm}^2$  (2024-T4/4043), 継手効率は 109% (2021-T62/2319) ~ 75% (2024-T4/4043) である。

JIS 1号試験片における破断位置は、板厚3mmの試験片においては溶接のままの継手がすべて溶接金属、溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では2219-T62/2319が母材以外はすべて溶接金属であった。また、板厚4mmの試験片においては、溶接のままの継手では2219-T62/2319, 2021-T62/(2319, 4043), 2024-T4/2024 が一部母材と溶接金属の境界で破断した以外はすべて溶接金属で破断した。溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では、2219-T62/2319が境界(2本)と母材(1本)破断, 2219-T62/4043, 2021-T62/2319, 2024-T4/(2319, 2024) の一部が境界で破断した他は、すべて溶接金属で破断した。

つぎに、JIS 5号試験片による結果を板厚4mmの場合についてみると、Fig. 16 にみられるように余盛の有無により継手の強度に大きな差異がない。したがって、余盛の有無を無視して強度を比べると、溶接のままの継手では引張強さは  $33.3 \text{ kg/mm}^2$  (2014-T3/2014, 余盛なし) ~  $25.4 \text{ kg/mm}^2$  (2219-T62/4043, 余盛あり), 継手効率は 70% (2014-T3/2014, 2024-T4/(2319, 2024)ともに余盛なし) ~ 58% (2219-T62/4043, 余盛あり), 溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では、引張強さは  $47.7 \text{ kg/mm}^2$  (2014-T3/2014, 余盛あり) ~  $35.1 \text{ kg/mm}^2$  (2219-T62/4043, 余盛あり), 継手効率は 105% (2021-T62/2319, 余盛なし) ~ 74% (2024-T4/4043, 余盛なし) であった。

板厚4mmのJIS 5号試験片における破断位置は、溶接のままの継手で2021-T62/2319が余盛の有無に関係なくす

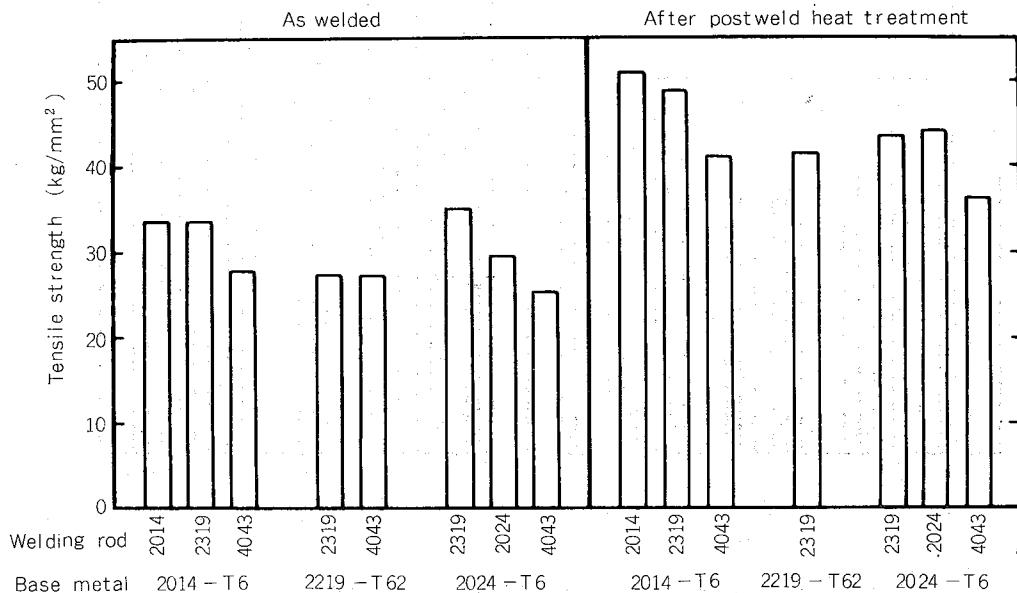


Fig. 13 Tensile strengths of welded joints in 3 mm thick Al-Cu alloys  
(tested by JIS Z 3121 No. 1 reduced-sectioned tensile specimen).

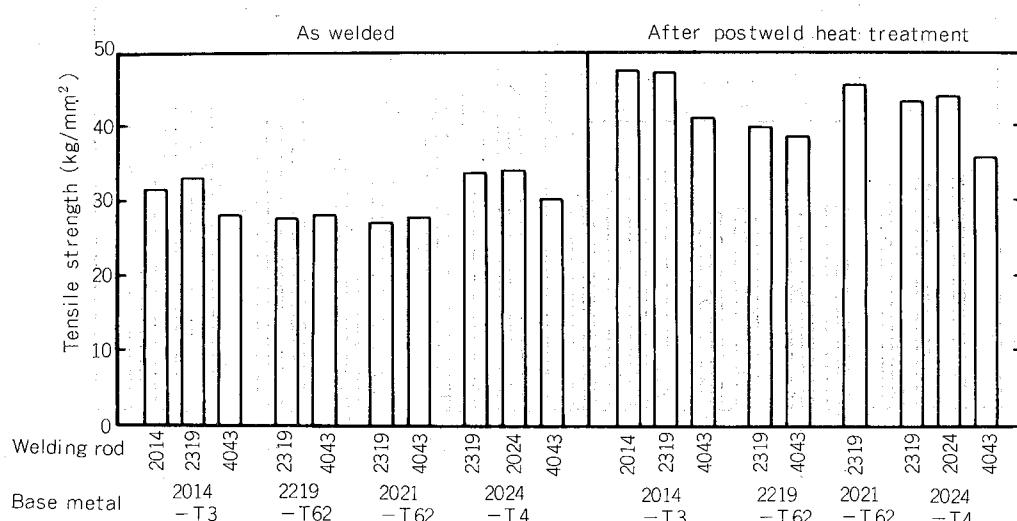


Fig. 14 Tensile strengths of welded joints in 4 mm thick Al-Cu alloys  
(tested by JIS Z 3121 No. 1 reduced-sectioned tensile specimen).

べて境界で、2219-T62/2319の余盛なしの継手で一部境界であった他はすべて溶接金属であった。溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では、境界で破断したものは余盛ありの試験片の2014-T3/2014, 2219-T62/2319のすべてと2014-T3/2319, 2021-T62/2319, 2024-T4/(2319, 2024)の一部、そして2219-T62/2319はすべてが母材で、その他は溶接金属でそれぞれ破断した。

継手の耐力および伸びはそれぞれFig. 15および16に示してあるが、いずれの合金の継手においても、母材に比べて伸びが著しく低く、溶接棒の種類、後熱処理および余盛

の有無に関係なくすべて10%以下である。伸びの傾向は合金別には2014, 2024合金に比べて2219および2021合金継手のほうが、また余盛のままより余盛を削除した継手のほうがそれぞれいくらか大きい。また、後熱処理により伸びはいくらか改善されるようであるが、その程度は小さい。いさでもなく、耐力は溶接のままより後熱処理を行なった継手のほうが高く、溶接のままおよび後熱処理を行なった継手のいずれにおいても、概して余盛のままの継手のほうが、削除したものより高い。溶接棒の種類による耐力の差も明確でない。

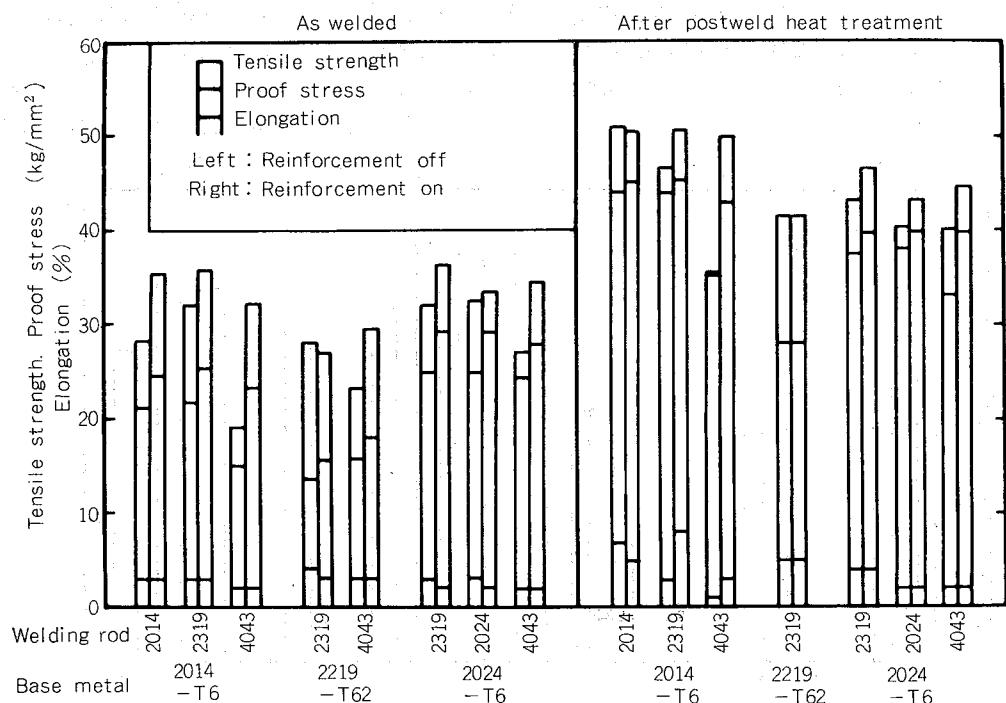


Fig. 15 Mechanical properties of welded joints in 3 mm thick Al-Cu alloys  
(tested by JIS Z 2201 No. 5 tensile specimen).

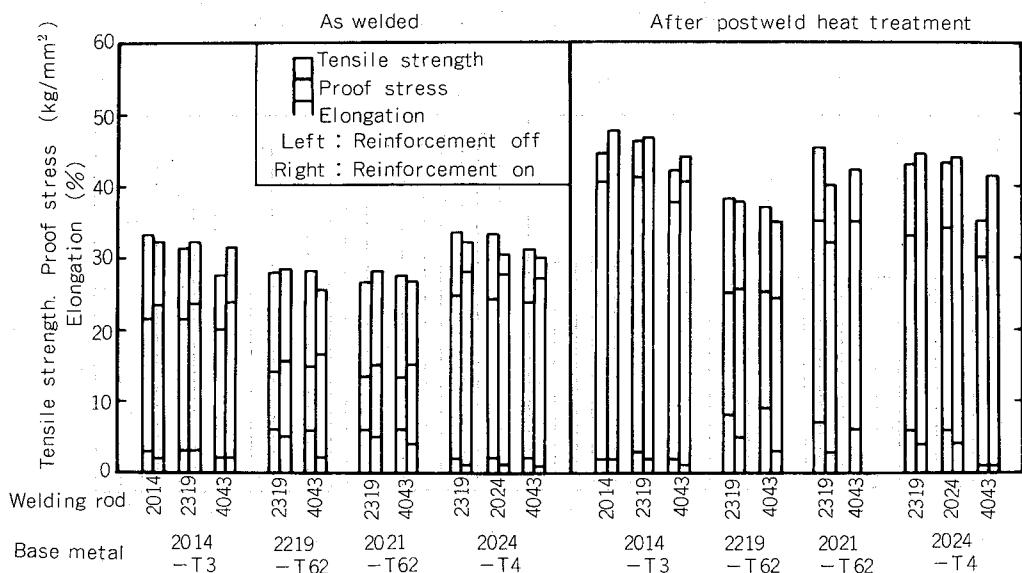


Fig. 16 Mechanical properties of welded joints in 4 mm thick Al-Cu alloys  
(tested by JIS Z 2201 No. 5 tensile specimen).

以上の結果より、本実験に用いた Al-Cu 合金の中では、継手の機械的性質は溶接のままにおいては、2014 および 2024 合金が 2219 やび 2021 合金より高く、溶接後に焼入れ焼もどしを行なった継手では、やはり 2014 および 2024 合金が 2219 やび 2021 合金より高く、後者のグループでは 2021 合金のほうが高いようである。そして、溶接棒については、共金系の棒による継手が強度が高く、4043 溶接棒による継手の強度が最も低い。

ところで、Mayer<sup>1)</sup> は板厚 12.7~25.4 mm の 2014, 2219 やび 2021 合金溶接継手の溶接のままの引張強さはそれぞれ 31.5, 28.0 やび 31.5 kg/mm<sup>2</sup> と述べており、また、Robinson ら<sup>7)</sup> は 2319 溶接棒による 2024 合金のミグ溶接継手の引張強さ（溶接のまま）は T4 の場合、余盛ありで 21 kg/mm<sup>2</sup>、なしで 27.3 kg/mm<sup>2</sup>、T6 の場合、余盛ありで 23.8 kg/mm<sup>2</sup><sup>22)</sup>、なしで 32.2 kg/mm<sup>2</sup>、そして、余盛ありの場合は欠次効果のため、余盛なしに比べて強度が低いと述べている。いっぽう、Schillinger ら<sup>8)</sup> は板厚 2.3 mm の 2014-T6 やび 2024-T86 合金を冷却剤を用いてミグにより -250°F で溶接した場合の継手効率は人工時効後で、前者が 93~95%、後者が 88~90% と高く、また、余盛を削除すると強度が低下すると述べている。また、余盛の除去は継手の機械的性質を下げ、延性も改善しないと述べている<sup>9)</sup>。

本実験における継手の機械的性質は他の報告に比べて妥当とみられるが、余盛の影響については明確な影響が認め

られない。すなわち、溶接のままの継手においては、板厚 3 mm の場合 (Fig. 15)，余盛のままの継手は概して削除したものより引張強さが高いが、板厚 4 mm の継手 (Fig. 16) でははっきりした傾向はみられない。いっぽう、溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手においては、板厚が 3 やび 4 mm のいずれも 2014 および 2024 合金の継手では、総じて余盛のままの継手のほうが引張強さが高い。溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では、先に硬さ分布に示したように、溶接棒の種類にもよるが、母材と溶接金属の硬さは近接している。したがって、過度な余盛でない限り、余盛のままの継手のほうが強度が高いと考えられる。いっぽう、溶接後焼入れ焼もどしを行なった余盛なしの継手では、その強度は溶接金属の強度に依存することは明らかである。

いっぽう、溶接のままの継手では、溶接金属、固溶域、過時効域および原質部の強度がそれぞれ異なるので、余盛の影響を明らかにするには、Kazakov ら<sup>10)</sup> も報告しているように、溶接部の形状（溶接部幅、余盛および裏波の幅や形状、板厚）と継手強度との関係を詳しく検討する必要があろう。

上述の継手の機械的性質は、ほぼ一定の溶接条件による継手の結果であるが、熱処理合金の溶接継手の熱影響部の挙動は母材の質別と入熱などにより異なり、また溶接金属も冷却速度が速いほど溶接のままの強度も高く<sup>11)</sup>、デンドライトアームスペーシングが小さいほど後熱処理による強

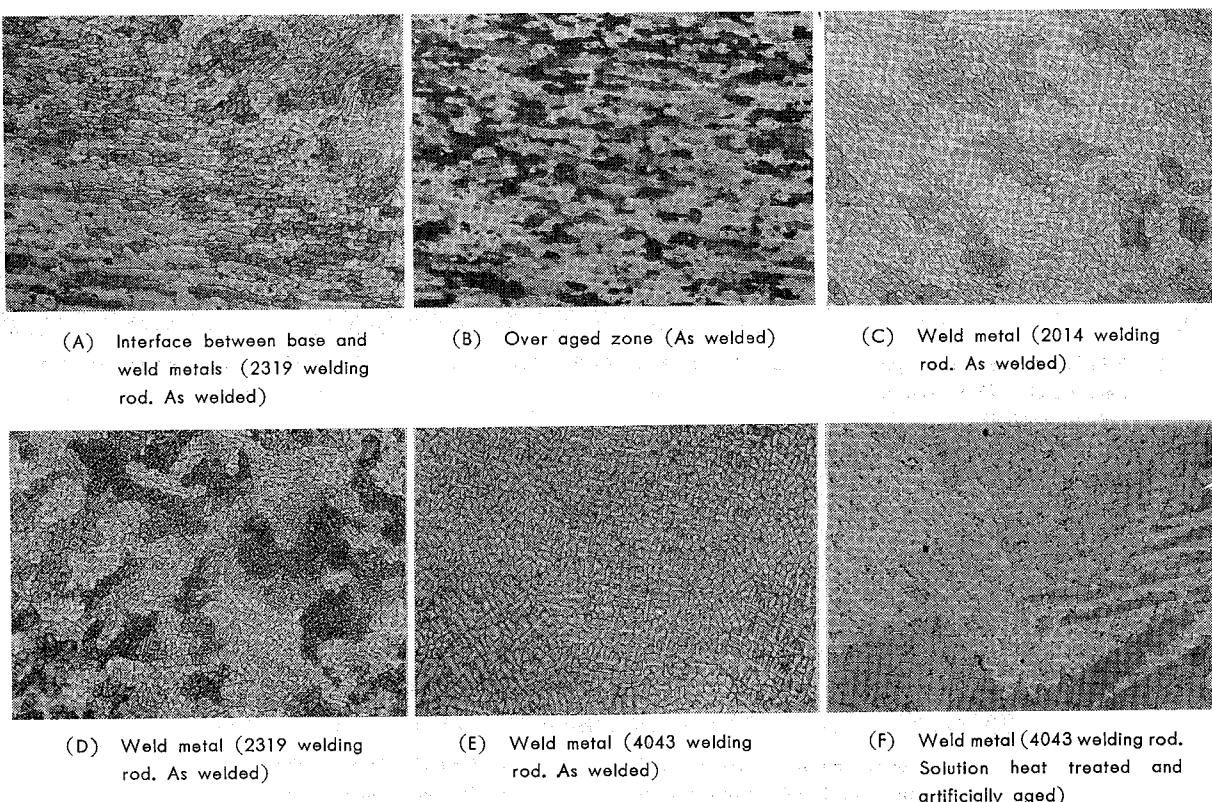


Fig. 17 Photomicrographs of welded joints in 3 mm thick 2014-T6 alloy made with various welding rods ( $\times 53$ ).

度の増加も著しい<sup>12)</sup>。したがって、この種の合金の溶接のままあるいは後熱処理後の継手の強度を上げるために、効率のよい溶接法を用いるほうが望ましい。さらにミグおよびDCSP ティグ溶接についても検討したい。

### 3.4 継手のミクロ組織

2014-T6 (板厚3mm), 2219-T62 (4 mm), 2021-T62 (4 mm) および 2024-T6 (4 mm) 合金継手のミクロ組織の数例を境界、過時効域および溶接金属についてそれぞれ Fig. 17 ~ 20 に示す。

溶接のままの溶接金属のミクロ組織はデンドライト初相と半連続のネットワーク状の不平衡第2相より成っている。溶接金属の結晶粒は2319溶接棒によるものが比較的細かく、4043溶接棒によるものが粗い。2014, 2024溶接棒によるものはこれらの中間程度である。不平衡第2相は母材と溶接棒の成分によって異なるが、2219/2319 のようにAl-Cu純二元系に近いものではCuAl<sub>2</sub>、そして2014合金では、さらにMg, Siを伴なったCuMgSi<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>Siなどが考えられる。

Tuckerら<sup>11)</sup>は冷却速度の異なる2014/4043溶接金属の組織は光学顕微鏡によっては差は認められないが、電顕観察によると、溶接金属には冷却速度に影響されないプレート状の相と影響されるスクリプト状の相(Si+CuAl<sub>2</sub>)が存在し、後者の大きさは冷却速度の速い溶接金属では遅いものより小さいと述べている。そしてプレート状の相は引張荷重下で脆性を示し、塑性変形の初期にこの相に割れが生ずる。

るようである。

溶接後に焼入れ焼もどしを行なった溶接金属では、第2相のネットワークは溶解あるいは球状化するとともに、マトリックスの部分が写真ではやや薄黒くなっているが、これは人工時効による析出の結果であろう。これらの詳細な観察は光学顕微鏡によっては不可能である。

母材と溶接金属の境界では、溶接のままの状態においては、局部的に母材の粒界が溶融した溶融域が認められる。しかし、溶接後に焼入れ焼もどしを行なった継手では溶融域は消失している。もちろん、溶融域の粒界には空隙は認められない。Fig. 21 に2319溶接棒による板厚3mmのそれぞれ2014-T62, 2219-T62 および 2024-T6 合金継手の溶融域を示す。

Al-Cu系合金においては、溶接後に溶体化処理を行なわない場合、余盛のままの継手の強度は上記の溶融域の存在により影響されるという報告がある<sup>8), 9)</sup>。溶融域の強度は合金の成分や質別、板厚、溶接法および溶接条件などによって異なるはずであるが、本実験のようにほぼ一定の条件による継手では、合金の種類によって溶融域の幅に差が生ずると考えられる。そこで、板厚4mmの各合金の継手について溶融域の幅を測定した。その結果をTable 6に示す。

母材の質別に差はあるが、溶融域の幅は狭い順に 2014-T3 < 2219-T62, 2021-T62 < 2024-T4 であった。因みに、各合金の固相線は先に割れ試験の項で記したように、2014, 2219 および 2024 合金がそれぞれ 507, 543 および 502°C である。低融点の共晶成分を形成する合金元素の種類から考

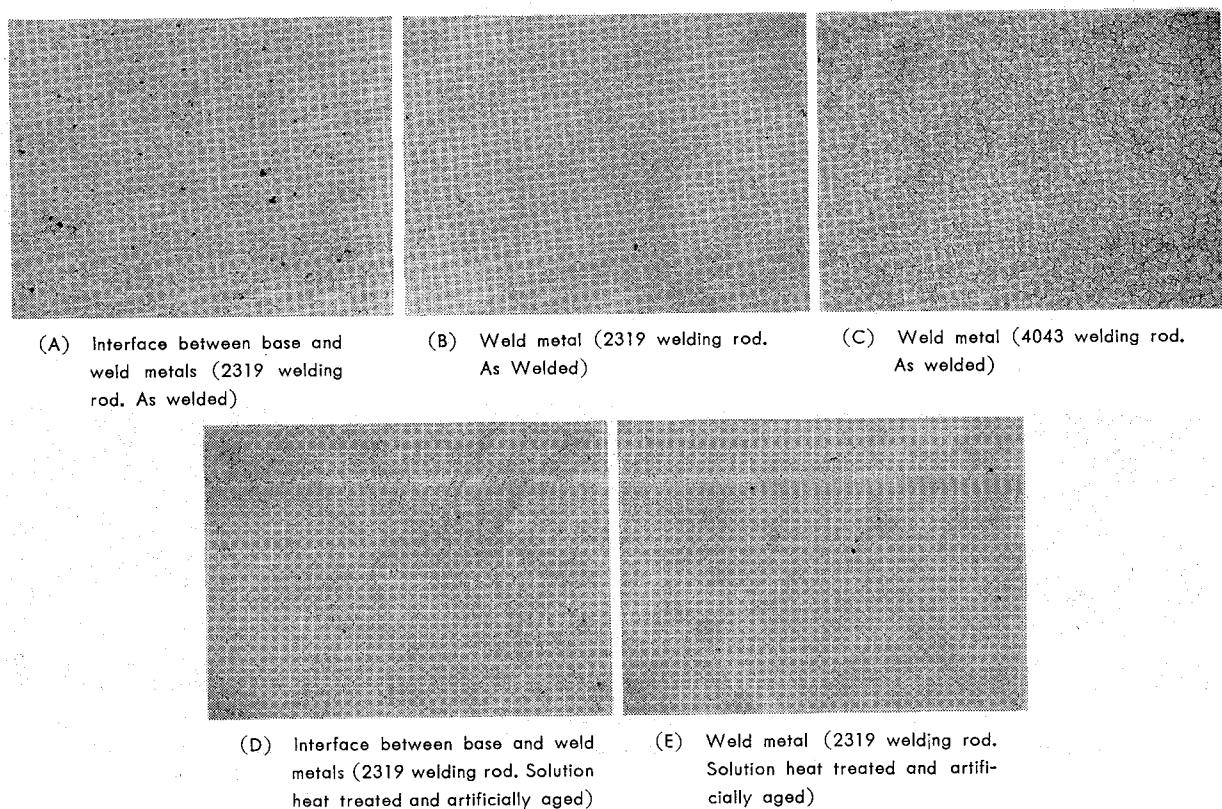
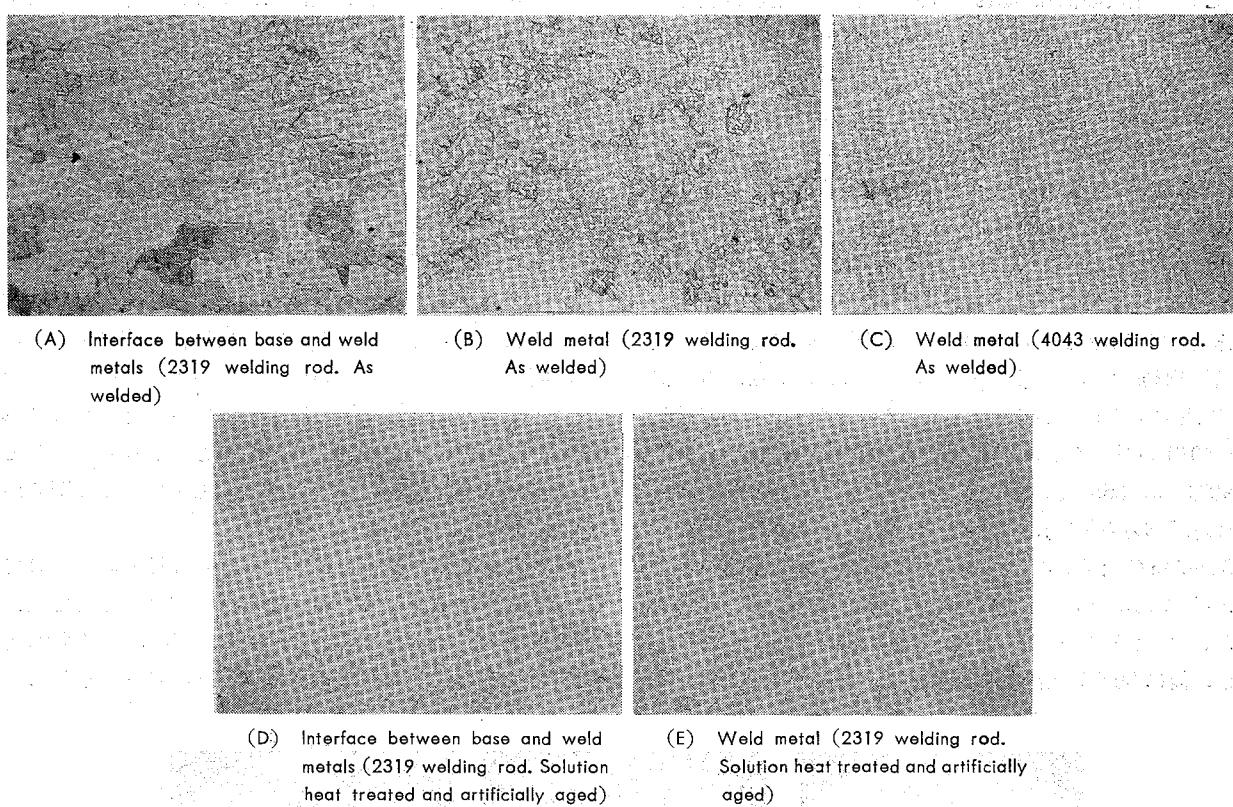
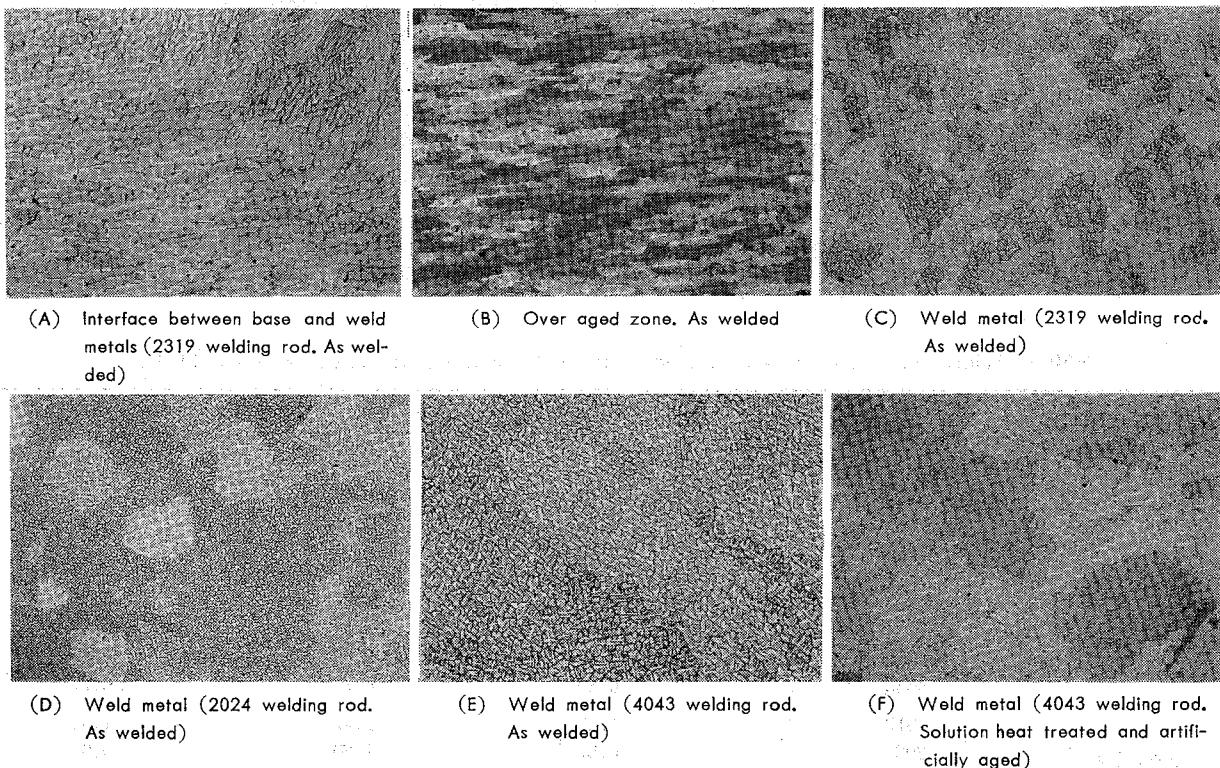


Fig. 18 Photomicrographs of welded joints in 4 mm thick 2219-T62 alloy ( $\times 53$ ).

Fig. 19 Photomicrographs of welded joints in 4 mm thick 2021-T62 alloy ( $\times 53$ ).Fig. 20 Photomicrographs of welded joints in 3 mm thick 2024-T6 alloy made with various welding rods ( $\times 53$ ).

ると、溶融域の幅は  $2219 \approx 2021 < 2014 \approx 2024$  合金と予想されたが、測定結果はこれと一致しなかった。原因としては手動溶接による入熱の不均一などが考えられる。参考までに溶融域の幅について Schllinger ら<sup>8)</sup>は板厚 2.3mm の 2024-T4 合金の 5556 電極ワイヤを用いたショートアークミグ溶接による継手において、それぞれ強制冷却なしで 0.38 mm、水冷却(約 19°C)で 0.3 mm,  $\text{CaCl}_2$  溶液冷却で 0.15 mm であったと述べている。

溶接後に焼入れ焼もどしを行なう場合には、とくに 2219/4043, 2014/4043 の組合せのように溶接金属により低融点の共晶が形成される可能性のある継手に対しては、溶体化温度に注意する必要がある。Fig. 22 は板厚 4mm の 2219-T62/4043 の継手を 530°C にて 2h 加熱後水焼入れし、さらに 190°C にて 36h 人工時効を行なった場合に生じた溶接金属内の粒界の空隙を示す。2219 合金そのものの溶体化温度は 530~545°C とされているが<sup>1)</sup>、この条件による継手の強さは著しく低かった。したがって、本実験では先に Table 4 に示したように、(2219, 2021)/4043 の組合せに対しては、530°C の他に 500°C の溶体化温度も用いた。前掲の Fig. 14

および 16 の結果は後者の条件によるものである。本実験においては、後熱処理条件については検討を行なってないが、詳しくは溶接金属の化学成分と関連させて熱処理条件を検討する必要があろう。

Fig. 23 および 24 は継手の引張試験における破断位置(溶融部)のミクロ組織例を示したものである。それぞれ Fig. 23 は溶接のままおよび Fig. 24 は溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手を示す。

溶接のままおよび溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手のいずれにおいても、マクロ的には母材と溶接金属の境界で破断したとみられたものは、写真のように境界から数個の結晶粒を隔たった領域で破断している。そして破断は溶接後の熱処理の有無に関係なく、ほとんど粒界で生じているようである。しかし、Fig. 23 の (C) のように明らかに粒内で破断しているものもある。

引張試験における破断が貫粒あるいは粒界のいずれであるかを確認するために追加実験を行なった。ここでは、母材に板厚 3.5 mm の 2014-T3 合金、溶接棒に共金および 4043 合金を用いた。溶接条件は先に Table 5 に示した板厚

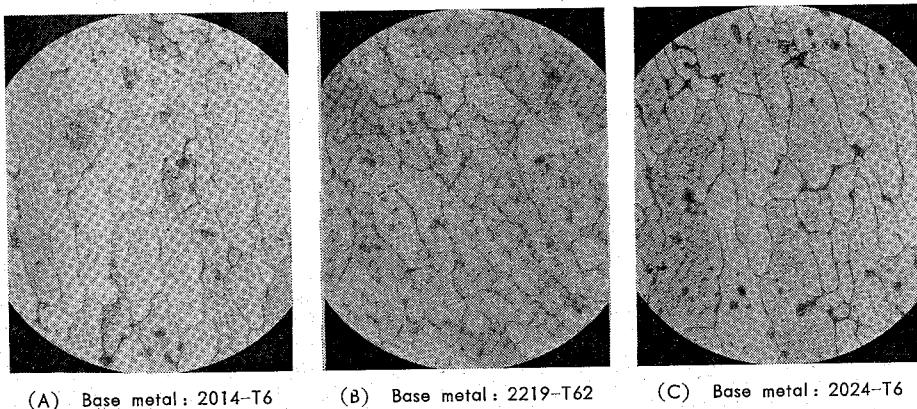


Fig. 21 Photomicrographs showing fusion zones of welded joints in 3 mm thick Al-Cu alloys made with 2319 welding rod (As welded) ( $\times 195$ ).

Table 6 Widths of fusion zones in welded joints in 4 mm thick Al-Cu alloys (As welded).

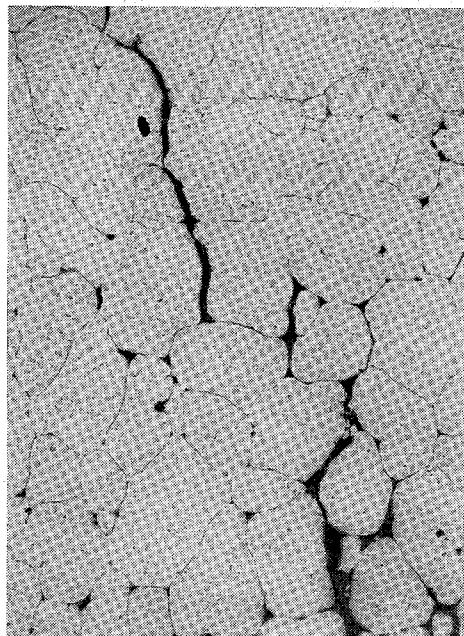
Base metal	Welding rod	Width of fusion zone (mm) <sup>1)</sup>		Average (mm)
		1	2	
2014-T3	2014	0.57	0.60	0.59
	2319	0.63	0.60	0.62
	4043	0.57	0.57	0.57
2219-T62	2319	0.47	0.87	0.67
	4043	0.80	0.73	0.77
2021-T62	2319	0.67	0.60	0.64
	4043	0.80	0.73	0.77
2024-T4	2319	1.20	1.47	1.34
	2024	0.67	1.20	0.94
	4043	0.80	1.20	1.00

1)

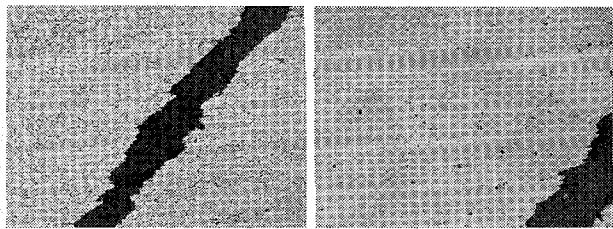


3 mmに対するものとほぼ同様である。溶接パネルからJIS 5号試験片（余盛ありおよびなし）を採取し、溶接のままおよび溶接後熱処理を行なったのちに、引張試験に供し、破面を走査電顕により観察した。後熱処理として505°Cにて2h保持した後に水焼入れし、170°Cにて10h焼もどしを行なった。**Fig. 25**および**26**に共金による余盛のままの継

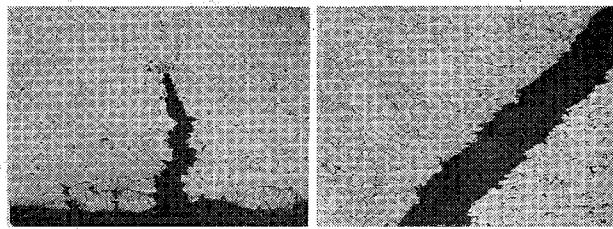
手について、それぞれ溶接のままおよび溶接後熱処理を行なった試験片破断部のマクロおよびミクロ組織ならびに破面の走査電顕写真を示す。これらの写真によると、いずれの継手も破断は溶接金属に近接した熱影響部の溶融域で生じ、主として粒界で起っている。しかし、部分的には延性破面も認められる。



**Fig. 22** Photomicrograph showing intergranular cavities observed in the weld metal in 4 mm thick 2219 alloy made with 4043 welding rod (Solution heat treated at 530 °C for 2h and then artificially aged at 190 °C for 36h)( $\times 83$ ).

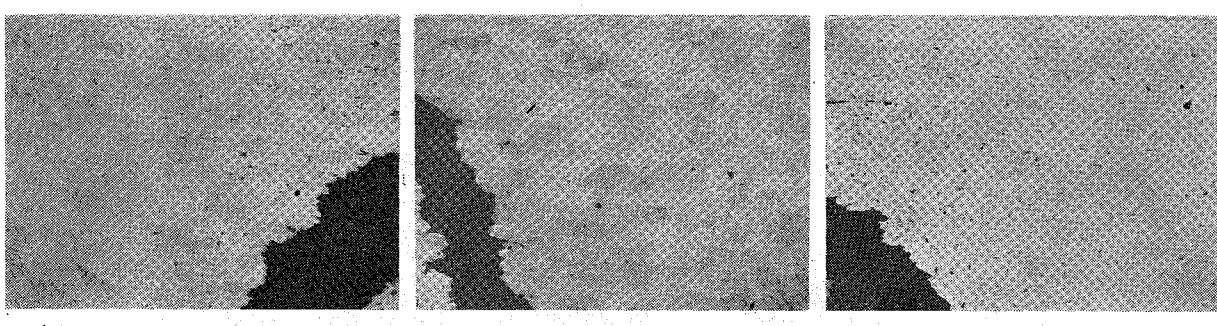


(A) 2219-T62/2319  
Reinforcement off  
(B) 2021-T62/2319  
Reinforcement on

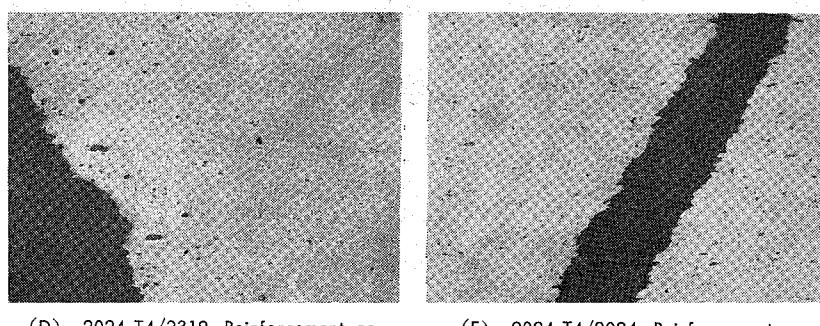


(C) 2021-T62/2319  
Reinforcement on  
(D) 2021-T62/2319  
Reinforcement off

**Fig. 23** Photomicrographs showing the position of fracture in welded joints in 4 mm thick Al-Cu alloys (As welded)( $\times 40$ ).

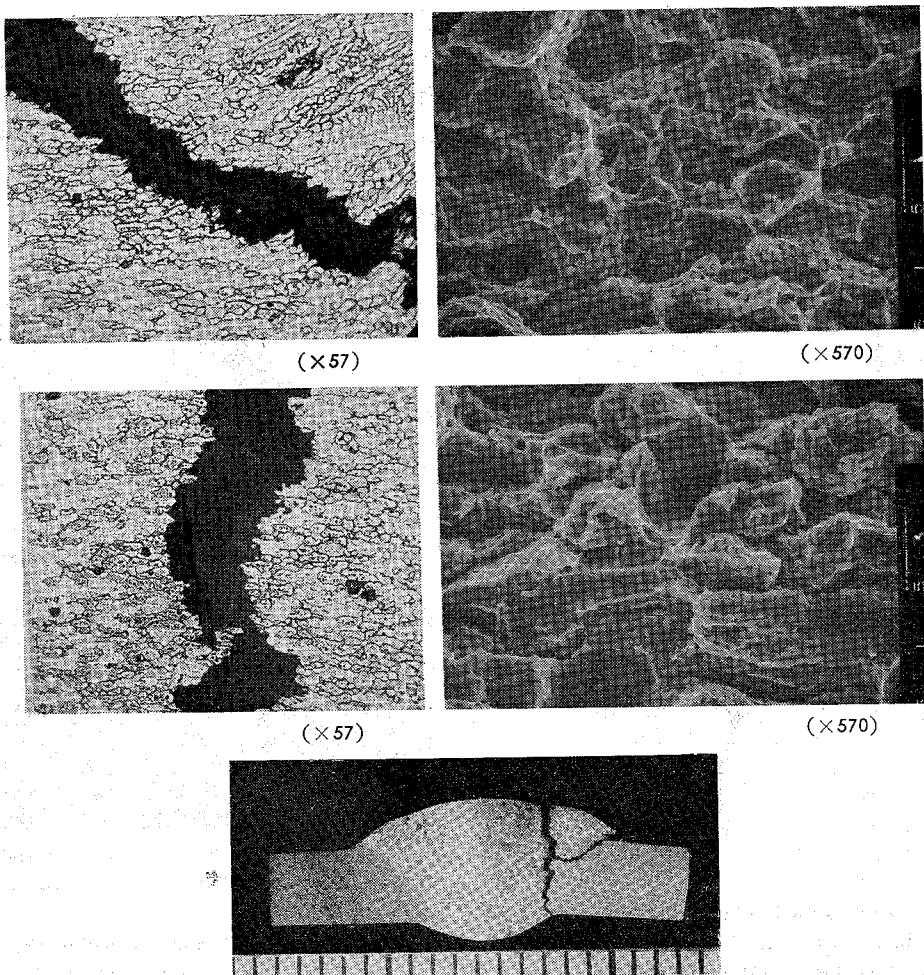


(A) 2014-T3/2014, Reinforcement on  
(B) 2219-T62/2319, Reinforcement on  
(C) 2021-T62/2319, Reinforcement on

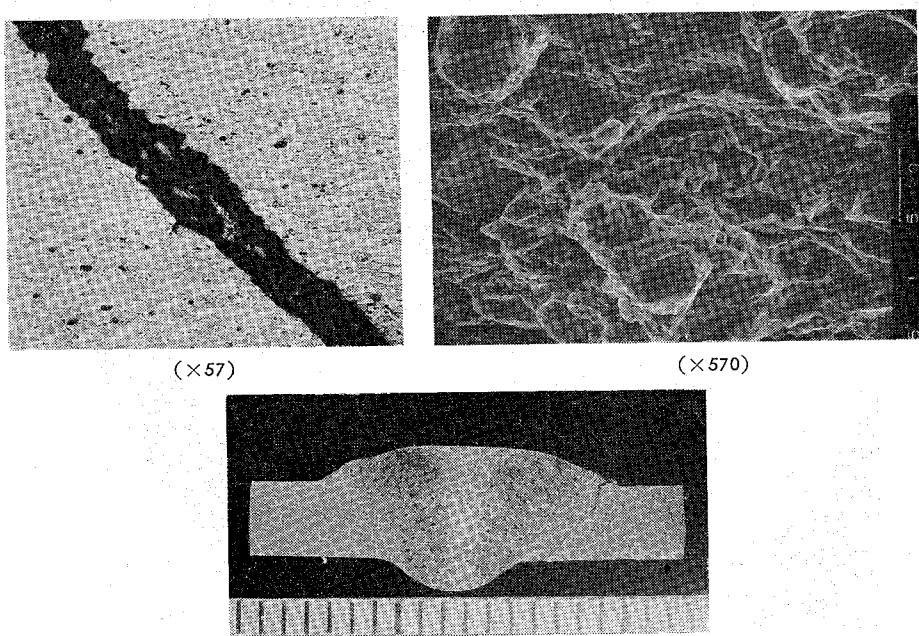


(D) 2024-T4/2319, Reinforcement on  
(E) 2024-T4/2024, Reinforcement on

**Fig. 24** Photomicrographs showing the positions of fracture in welded joints in 4 mm thick Al-Cu alloys (Solution heat treated and then artificially aged)( $\times 53$ ).



**Fig. 25** Macro- and microstructures, and fracture morphology of fractured tensile test specimen taken from 3.5 mm thick 2014-T3 alloy weld made with 2014 welding rod (As welded).



**Fig. 26** Macro- and microstructures, and fracture morphology of fractured tensile test specimen taken from 3.5 mm thick 2014-T3 alloy weld made with 2014 welding rod (Solution heat treated at 505 °C for 2h and then artificially aged at 170 °C for 10h).

参考までに、Fig. 27 は余盛を除去した、それぞれ溶接のままおよび溶接後熱処理を行なった試験片破断部のミクロ組織および破面の走査電顕写真を示す。これらの試験片はすべて溶接金属で破断している。写真にみられるように、破面は延性破面で、ごく一部に粒界破断も認められる。

つきに、一例として、板厚 4 mm の 2014-T3/2319 の溶接のままおよび溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手について、溶融域の Cu, Mg, Mn, Si および Fe の分布状態を EPMA で調べた結果を Fig. 28 および 29 に示す。これによると溶接のままにおいて粒界にネットワーク状の Cu は認められず、Cu は点状に存在し、溶接後の熱処理によって強く分布している部分はほとんどなくなり、残っているものは球状化している。なお、Fe, Mn および Si はほとんど共に存在し、その分布状態は熱処理によってほとんど変わらない。

Mg は熱処理により点状の分布が消えている。因みにこの組合せによる継手から採取した JIS 5 号試験片は、溶接のままで余盛の有無に関係なくすべて溶接金属で破断し、溶接後焼入れ焼もどしを行なったものでは、余盛のままで 3 本中 1 本が境界で破断した他は、余盛削除のものを含め溶接金属で破断した。しかしながら、これらの観察結果のみから、境界における粒界破断の挙動を求ることはできない。

前掲の Fig. 15 および 16 に示した JIS 5 号試験片による結果では、溶接のままの継手では、全体としては溶接金属で破断したものが多いが、境界破断の大部分は余盛のままの試験片である。溶接のままの継手の硬さ分布によれば、溶接金属について硬さの低いのは過時効域であるにもかかわらず、破断が境界で起こり、かつミクロ的には主として粒

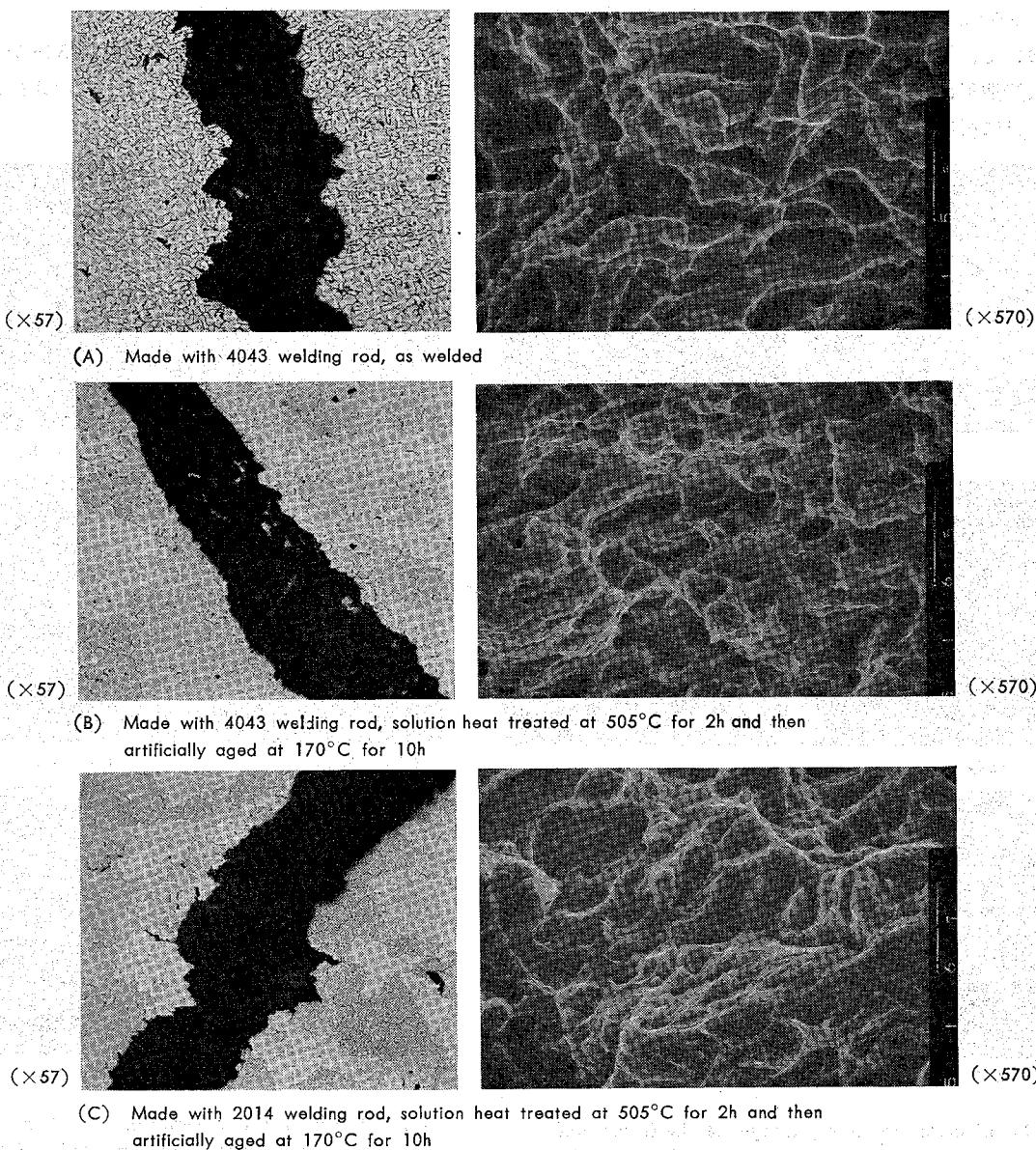


Fig. 27 Microstructures and fracture morphologies of weld metal of fractured tensile test specimen with reinforcement off in 3.5 mm thick 2014-T3 alloy weld.

界破断であることから、溶接時の粒界の初期溶融部（溶融域）が溶接金属について継手の強さに影響するものと考えられる。

いっぽう、溶接後焼入れ焼もどしを行なった継手では、JIS 5号試験片の引張試験結果 (Fig. 15, 16) によると、境界破断は大部分が余盛のままの継手で起っているが、その引張強さは余盛を除去した継手より概して高く、そして、後者は大部分が溶接金属で破断している。この場合、止端部の応力集中は考慮しなくともよいので、継手の強さは一部の例 (2219, 2021)/2319 を除き、溶接金属の強さに依存するといえる。しかし、余盛のままで境界で破断した試験片の引張強さは母材よりやや低いものが多く、また破面も粒界破断を呈していることから、粒界の初期溶融の影響が後熱処理後もいくらか残っているものと考えられる。なお、一般には Al-Cu 合金の常温における破断面は貫粒である<sup>13)</sup>。

Crane ら<sup>3)</sup>は 2014 合金板と鍛造材の DCSP ティグ溶接継手において、溶接後に焼入れ焼もどしを行なったものでも破断は鍛造材の粒界で生じ、その原因是溶接時の冷却に際して粒界に析出した CuAl<sub>2</sub> が、焼入れにおいて十分に再固

溶や球状化しないで残るためであろうとしている。

溶接のままおよび後熱処理後の溶融域の挙動と機械的性質との関係については、さらに検討の必要があるようと思われる。

#### 4. 結論

代表的な構造用 Al-Cu 系合金、2014, 2219, 2021 および 2024 の溶接割れ感受性ならびに溶接継手の静的強さについて検討した結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 2219 および 2021 合金は、2014 および 2024 合金に比べて溶接割れ感受性が低い。

(2) 4043 溶接棒を用いた場合に、いずれの母材合金も最も溶接割れ感受性が低いが、溶接割れ感受性に関しては 2319 溶接棒も 4043 合金に近い性質を有する。

(3) 2014 および 2024 合金は、2219 合金に比べて止端割れを生じやすいものと思われる。

(4) 溶接のままの継手効率はほぼ 50~70% 程度である。しかし溶接後に焼入れ焼もどしを行なえば、母材と同程度の継手強さが得られる。

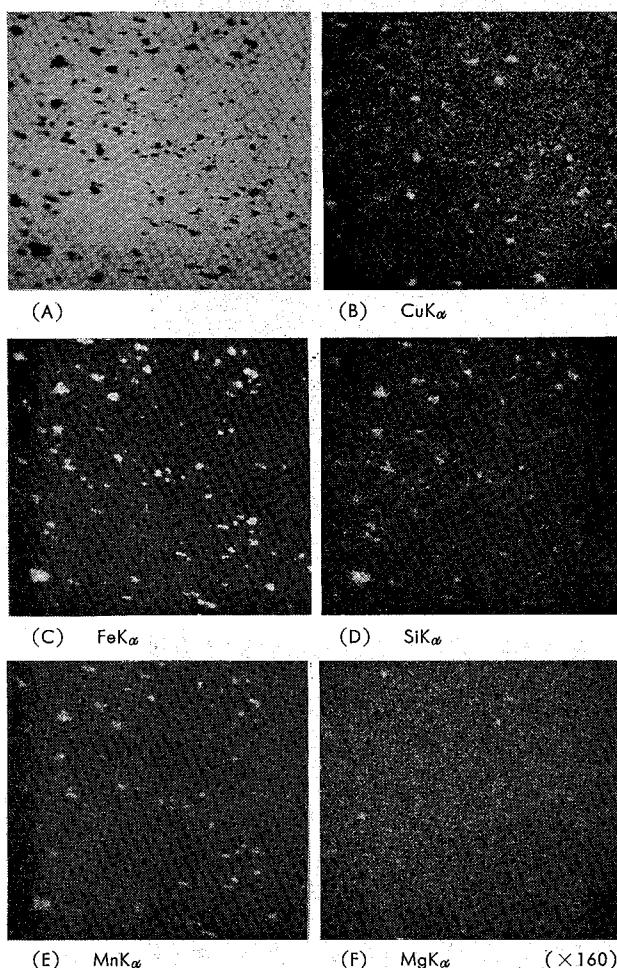


Fig. 28 Electron and X-ray images of the fusion zone of welded joint in 3 mm thick 2014-T3 alloy made with 2319 welding rod (As welded).

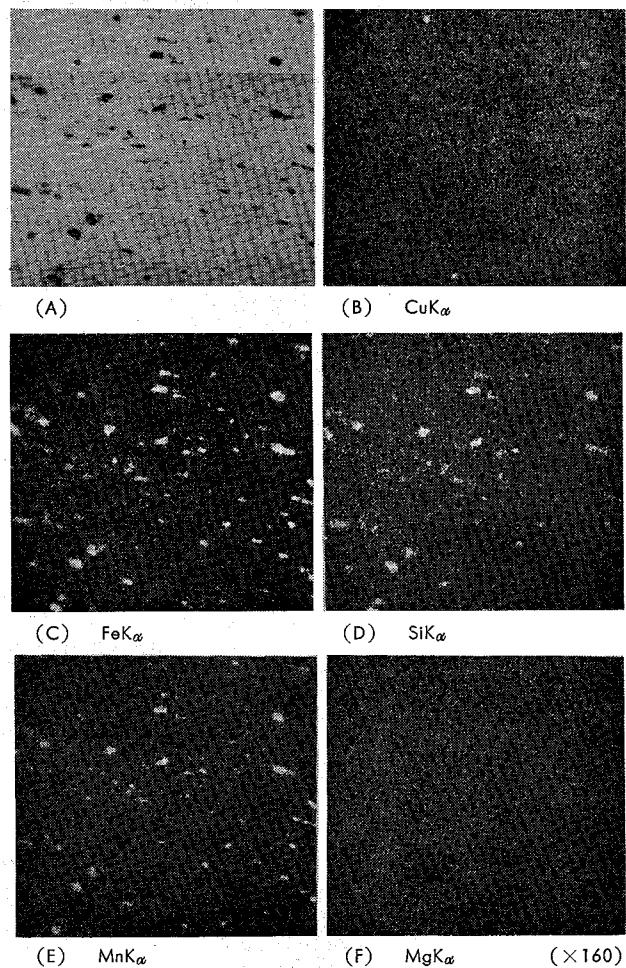


Fig. 29 Electron and X-ray images of the fusion zone of welded joint in 3 mm thick 2014-T3 alloy made with 2319 welding rod (Solution heat treated at 505 °C for 2h and then artificially aged at 170 °C for 10h).

(5) 継手の引張強さは、溶接のままおよび溶接後に熱処理を行なった場合のいずれにおいても、2219 および 2021 合金よりも 2014 および 2024 合金のほうが大きい。

(6) 継手の伸びは母材および溶接棒の種類、後熱処理の有無ならびに余盛の有無に関係なく、10%以下である。

(7) 余盛を除去した継手においては、継手の強さは溶接金属に依存し、溶接のままおよび溶接後に熱処理を行なったもののいずれにおいても、4043 より 2319 溶接棒による継手のほうが引張強さが大きい。

(8) 余盛のままの継手においては、溶接のままおよび溶接後に熱処理を行なったもののいずれにおいても、溶接金属に隣接した溶融域が継手強さにある程度の影響を及ぼすものと思われる。

(9) 余盛の存在のために継手の強さが低下する傾向は認められなかった。

### 文 献

- 1) Aluminum Association: Aluminum Standards and Data, 1976.

- 2) A.D.A.: The work of the Welding Research Team at the University of Birmingham, July 1944 to January 1947.
- 3) C.H. Crane and W.G. Smith: Weld. J., 40 (1961), 33s.
- 4) L.W. Mayer: Metal Progress, 95 (1969), 68.
- 5) I.B. Robinson, F.R. Collins and J.D. Dowd: Weld. J., 41 (1962), 221s.
- 6) J.H. Dudas and F.R. Collins: Weld. J., 45 (1966), 241s.
- 7) I.B. Robinson and F.R. Baysinger: Weld. J. 45 (1966), 433s.
- 8) D.F. Schillinger, I.G. Betz, F.W. Hussey and H. Markus: Weld. J., 42 (1963), 269s.
- 9) D.E. Schillinger, I.G. Betz, F.W. Hussey and H. Markus: Weld. J., 44 (1965), 317s.
- 10) V.A. Kazakov: Svar. Proiz., 1976-8, 34.
- 11) M.S. Tucker and A. Phillips: Weld. J., 47 (1968), 82s.
- 12) J.N. Lanzafame and T.Z. Kattamis: Weld. J., 52 (1973), 226s.
- 13) たとえば, G.G. Garrett and J.F. Knott: Metallurgical Transactions A, 9A (1978), 1187.

キュプロニッケル合金における鉄の析出現象\*

永田公二\*\* 佐藤史郎\*\*

Precipitation of Iron in Cupronickel  
during Heat Treatment

by Koji Nagata and Shiro Sato

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# キュプロニッケル合金における鉄の析出現象\*

永田公二\*\* 佐藤史郎\*\*

## Precipitation of Iron in Cupronickel during Heat Treatment

by Koji Nagata and Shiro Sato

Investigation on the solubility limit of iron and the critical cooling rate from the solution treatment temperature in Cu-Ni (10 and 15%)-Fe alloys was carried out to define the optimum heat treatment conditions, because the corrosion resistance of these alloys against sea water is considered to be remarkably influenced by iron content, in particular when iron is in solution.

Magnetic susceptibility at 7,900 Oe was measured for both Cu-10%Ni-Fe and Cu-15%Ni-Fe alloys after solution-ageing treatment and isothermal heat treatment in order to examine the precipitation of iron.

The results obtained are as follows;

(1) The solubility limit of iron in Cu-Ni alloys increases with temperature and nickel content. At 700, 800 and 900°C the solubility limit of iron in Cu-10%Ni alloy is about 1.2, 2.2 and 3.6 wt. %, respectively, and in Cu-15%Ni alloy is about 2.0, 3.3 and 4.8 wt. %, respectively.

(2) T-T-P (Time-Temperature-Precipitation) curve is C curve having nose temperature approximately at 630°C independently of both nickel and iron contents. The time to nose depends upon the supersaturation of iron. In other words, the precipitation rate of iron decreases with nickel content and increases with iron content.

(3) Following critical cooling rate is determined by T-T-P curves assuming that solution treatment is done at 900°C. In these cases amount of iron precipitate is less than 0.1 wt. %.

	Fe (wt. %)	critical cooling rate (°C/sec)
Cu-10%Ni	1.45	14
	2.01	30
Cu-15%Ni	2.00	11
	2.33	23

### 1. 緒 言

海水を冷却水とする発電プラント復水器管として最も広く使用されているのはアルミニウム黄銅であり、その使用実績は実用上十分なものであるが、耐漬食性において不安があり、より信頼性のある合金の開発が求められている。キュプロニッケルはアルミニウム黄銅につづいて1940年代に開発された合金で、主として米国の発電プラント復水器において実用化されており、アルミニウム黄銅において未解決の漬食問題を解決しうる可能性をもつものとみなされる。

\*伸銅技術研究会誌 17 (1978)

\*\*技術研究所 工学博士

規格化されたキュプロニッケル合金管の組成は Cu をベースとし、Ni : 10~30%，Fe : 0.5~2%，Mn : 0.5~2% よりなる。このうち耐食性に影響するのは Ni, Fe であり、これらの元素の増大とともに耐漬食性は向上するとみなされている<sup>1~3)</sup>。Fe 含有量については Fe の析出との関係において最適量が存在するとの報告<sup>4~5)</sup>もある。さらに本合金の耐食性が Fe の金属組織学的な状態—析出・固溶—に依存し、Fe が固溶状態にあるのが析出状態にあるよりも好ましいとの報告が多い。Fe の存在状態による耐食性の改善効果は、管表面に生成する Cu<sub>2</sub>O 皮膜の電子伝導性への影響のちがいによるとの議論<sup>6,7)</sup>や不働態皮膜と関係付けた議論<sup>8)</sup>がなされている。

より信頼性の高い復水器管材料として、アルミニウム黄銅管に代ってキュプロニッケル管を供給するに当っては、Feの金属組織学的な状態を十分管理することが必要であると考えられるが、そのためにはまず正確なFeの固溶限に関するデータが必要である。この点についてはすでにBradleyら<sup>9)</sup>やPalmerら<sup>10)</sup>による研究があるが、そこで選ばれた合金系はNi量20%以上の範囲についてであったりあるいはNi量10%以下の範囲についてであり、管コストをも考慮し開発対象と考えている10~20%Niの成分範囲については不十分である。

製造工場において製造されるキュプロニッケル管のFeの存在状態はNi, Fe量および焼鈍温度以外に焼鈍後の冷却速度に依存することが考えられる。したがって固溶状態からのFe析出に対する臨界冷却速度を明らかにしておくことが必要であるが、この点に関する報告はない。

そこでCu-10%Ni, Cu-15%NiをベースとするCu-Ni-Fe三元合金におけるFeの固溶限と溶体化処理後の冷却過程での析出速度を明らかにすることを目的とした研究を行なった。

本合金系における析出物は強磁性体であるので、磁気的性質を測定するのが、本研究目的を達成するのに好都合である。この場合飽和磁化は加工によるひずみや析出物形成に伴うひずみの影響を受けにくく、主として析出量によって変化するので、これを測定するのが望ましい。しかし本研究では、測定装置の関係上飽和飽和磁化を求めることが困難であったため、高磁場(7,900 Oe)における磁化率の測定で代用した。

10, 15%NiにFeを2~3%を添加したキュプロニッケルを造塊し、復水器管の標準寸法である外径25.4mm、肉厚1.245mm、長さ20mの管を製造し、最終熱処理時にFeを管全長にわたって固溶せしめる処理を行なった。本試作管の特性値についても併せて報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

170mm×200mm×25mmの小型スラブを造塊し、熱間圧延・冷間圧延を施し、最終的に厚み2mmの板にした。形状の影響をできるだけ小さくするため、試験片の形状は一定としてすべて、5mm<sup>w</sup>×100mm<sup>l</sup>×2mm<sup>t</sup>の板状とした。

本実験で用いた試料の化学成分をTable 1に示す。Cu-10%Ni系合金については6種類(A~F), Cu-15%Ni系合金については8種類(G~N)の試料を用いた。

### 2.2 热処理

#### (1) 焼入・焼戻し処理

鉄の固溶限を求める際の熱処理様式をFig. 1に示す。1,000°Cの塩浴中で30分間溶体化処理後水冷し、500~900°Cの塩浴中で30分間焼戻し処理を施した(以下、焼戻し処理温度をT<sub>A</sub>と記す)。

Table 1 Chemical compositions of samples.

Elements Mark	Cu	Ni	Fe	wt.%
A	R	10.17	0.88	
B	R	9.75	1.45	
C	R	9.58	2.01	
D	R	9.54	2.43	
E	R	9.27	3.15	
F	R	9.30	4.15	
G	R	15.04	0.50	
H	R	14.96	1.06	
I	R	14.80	1.55	
J	R	14.75	2.00	
K	R	14.60	2.33	
L	R	14.33	3.10	
M	R	14.59	4.20	
N	R	14.10	5.09	

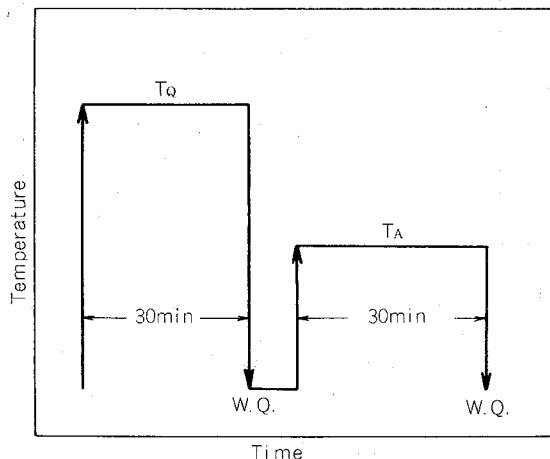


Fig. 1 Schematic diagram of the heat treatment for drawing solubility curves of iron.

T<sub>Q</sub>: Temperature of solution treatment

T<sub>A</sub>: Ageing temperature

#### (2) 恒温処理

熱処理後の冷却過程における析出状況を調べるために、温度-時間-析出図(T-T-P図)を求めた。その際の熱処理様式をFig. 2に示す。すなわち、1,000°Cの塩浴中で30分間加熱後400~900°Cに迅速に投入し、各温度で10~1,000秒保持(恒温処理)後水冷した。以下では、恒温処理温度および時間をそれぞれT<sub>i</sub>, t<sub>i</sub>と記す。

#### 2.3 磁化率の測定

磁化率の測定は磁気天秤\*を用いてGouy法によって行な

\*電磁石空隙: 10 mm

最大発生磁場: 13,000 Oe

った。すなわち、Fig. 3 のように試験片の一端(B)を磁場最大の位置(磁極の中心)に置き、他端(A)を磁場の極めで小さい位置に置く。この場合、磁場により試験片に加わるz方向の力は、式(1)で示される。

$$F = \int_A^B xSH(dH/dz)dz = xS(H^2_B - H^2_A)/2 \dots\dots(1)$$

ここで、

F : 試験片に加わるz方向の力 (dyne)

x : 磁化率 (e.m.u.)

S : 試験片の断面積 ( $\text{cm}^2$ )

$H_A$  : A点における磁場 (Oe)

$H_B$  : B点における磁場 (Oe)

である。 $H_A$ は $H_B$ に比較して無視できるから、

$$F = xSH^2_B/2$$

$$\therefore x = 2F/SH^2_B \dots\dots(2)$$

となり、磁化率は式(2)を用いて求めることができる。

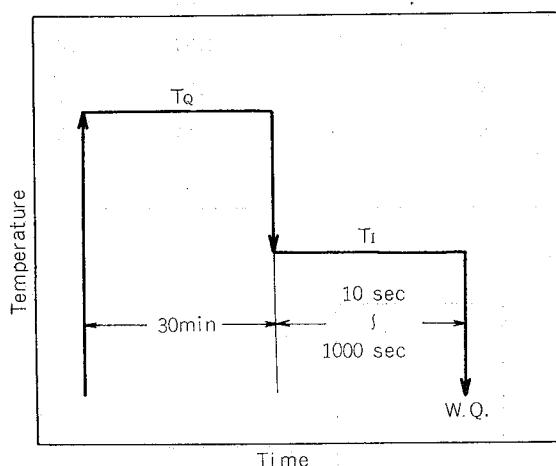


Fig. 2 Schematic diagram of the heat treatment for drawing T-T-P curves.

$T_Q$  : Temperature of solution treatment

$T_I$  : Temperature of isothermal treatment

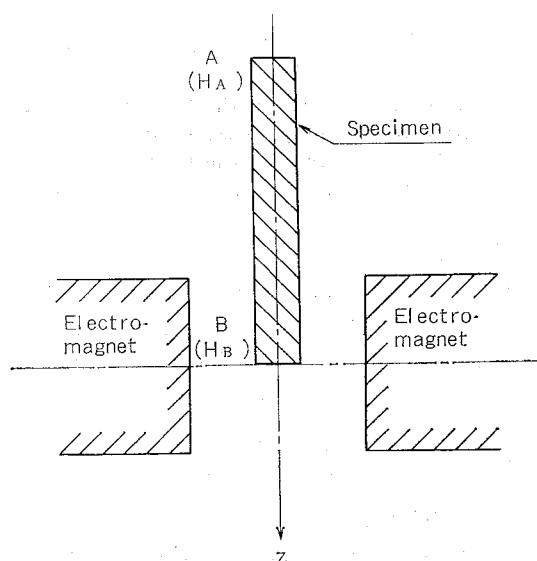


Fig. 3 Schematic illustration of the apparatus for measurement of magnetic susceptibility.

本実験では、7,900 Oeの磁場において、試験片のz方向に加わる力Fを測定し、式(2)を用いて磁化率を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 焼入・焼戻し処理に伴う磁化率変化

Cu-10%Ni-Fe合金(A~F)にFig. 1のような熱処理を施したときの磁化率と焼戻し処理温度 $T_A$ との関係をFig. 4に示す。 $T_A$ が上がるにつれて磁化率は増加し、620~630°Cで最大を示す。さらに $T_A$ が高くなると磁化率は減少し、ある程度以上では、極めて小さい値でほぼ一定値(約 $2 \times 10^{-4}$  e.m.u.)を示す。鉄量の増大値は大きくなり、かつ一定の磁化率を示す温度(以下では $T_s$ と記す)は高温に移行する。

一定の磁化率(約 $2 \times 10^{-4}$  e.m.u.)を示す温度( $T_s$ )以上では $\alpha$ 単相とみなされるので、Fig. 4から各成分における $T_s$ を読み取り、鉄量との関係でプロットすると、Fig. 5に示す鉄の固溶限曲線が得られる。鉄の固溶限は700°Cでは約1.2%, 800°C, 900°Cではそれぞれ、約2.2%, 3.6%である。Fig. 5にPalmerら<sup>9,10)</sup>が磁性粉の粉末図形を用いて求めた結果を破線で示したが、本実験の結果はそれとよい一致をみた。

Cu-15%Ni-Fe合金(G~N)において同様にして求めた磁化率と $T_A$ との関係をFig. 6に示す。Fig. 4と同様の傾向を示す。Fig. 6から温度 $T_s$ を読み取り、Cu-15%Ni-Fe合金における鉄の固溶限を求めFig. 7に示す。700°C, 800°Cおよび900°Cにおける鉄の固溶限はそれぞれ、約2.0%, 3.0%, 4.8%であり、Cu-10%Ni-Fe合金の場合に比べて多い。

#### 3.2 恒温処理に伴う磁化率変化

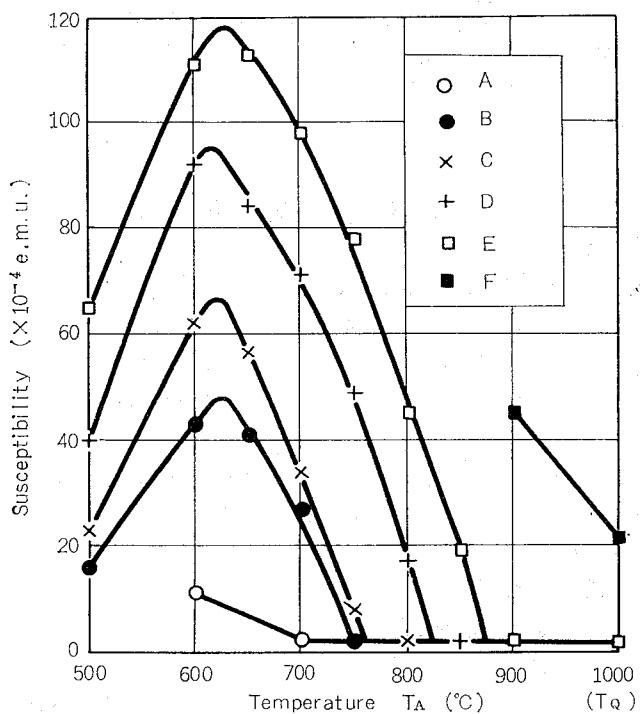


Fig. 4 Relationship between magnetic susceptibility and ageing temperature in Cu-10%Ni alloys.

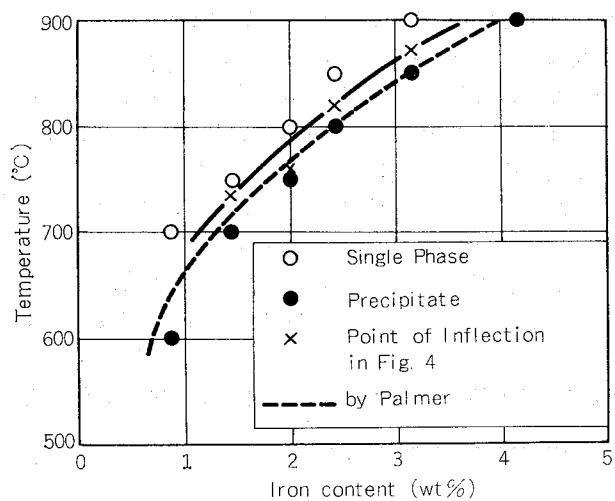


Fig. 5 Solubility limit of iron in Cu-10%Ni alloy.

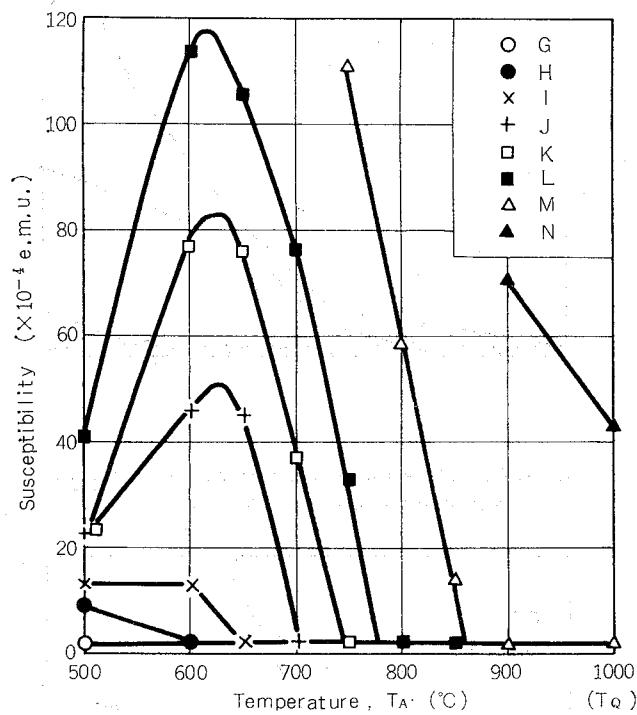


Fig. 6 Relationship between magnetic susceptibility and ageing temperature in Cu-15%Ni alloys.

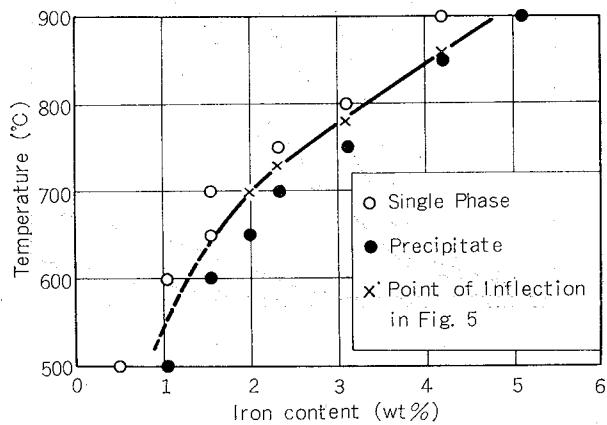


Fig. 7 Solubility limit of iron in Cu-15%Ni alloy.

B (Cu-9.7%Ni-1.45%Fe合金), C (Cu-9.58%Ni-2.01%Fe合金)ならびにD (Cu-9.54%Ni-2.43%Fe合金)において、Fig. 2に示すような恒温処理を施した場合の磁化率と焼戻し時間( $t_1$ )との関係をそれぞれ、Fig. 8～10に示す。磁化率はある時間までは極めて小さい値でほぼ一定値(約 $2 \times 10^{-4}$  e.m.u.)を示し、それ以上の時間では時間とともに増加する。この磁化率の変曲点の時間(以下では $t_P$ と記す)までは鉄の固溶状態にあり、時間 $t_P$ で析出が開始する、といえる。また、磁化率が増加し始めてからの曲線の傾きが析出速度を示すもの、と考えられる。 $t_P$ や曲線の傾きは恒温処理温度( $T_1$ )によって異なり、650°C前後の恒温処理に

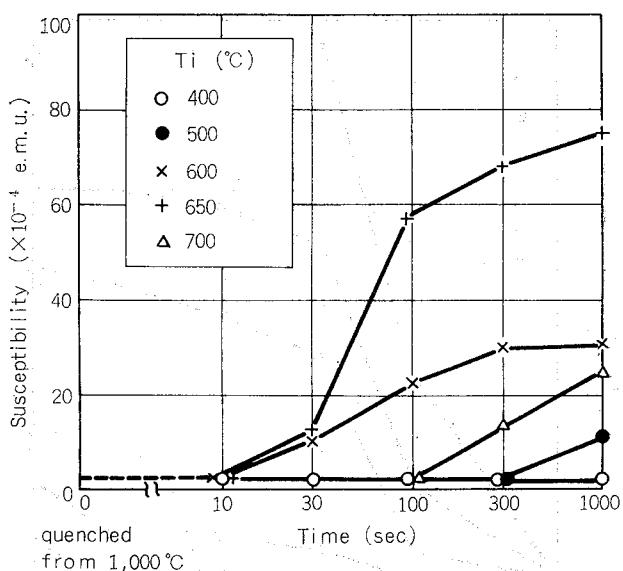


Fig. 8 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-9.75%Ni-1.45%Fe alloy (B).

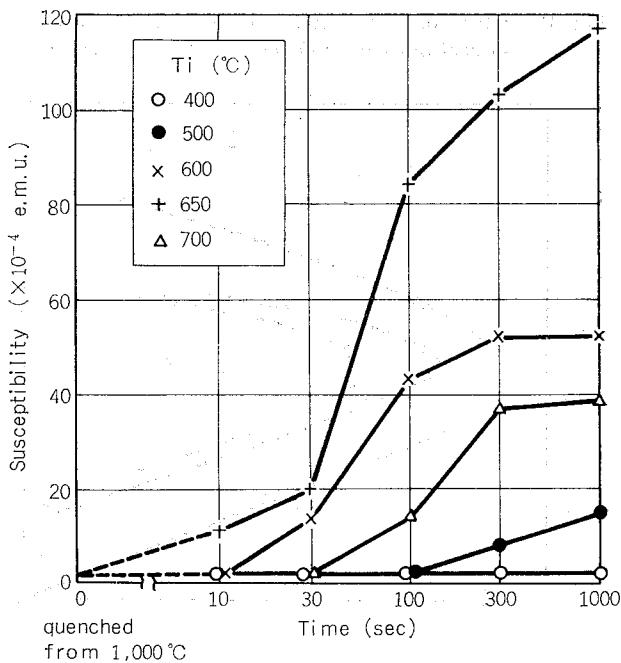


Fig. 9 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-9.58%Ni-2.01%Fe alloy (C).

よって  $t_p$  は最小となり、かつ傾きは最大となる。すなわち 650°C 前後の温度で析出開始に要する時間が最小で、かつ析出速度が最大であることがわかる。また、鉄量の影響について見ると、 $T_1$  が同じ場合には、鉄量が多いほど  $t_p$  は短くなり、かつ曲線の傾きは大きくなる。すなわち、鉄量が多いほど短時間で析出が開始し、かつ析出速度が早い。

本実験の測定値のみでは正確な析出開始時間 ( $t_p$ ) を求めることは困難であるため、ここでは、Fig. 8～10において磁化率が  $10 \times 10^{-4}$  e.m.u. に達するまでの時間を求め、恒温処理温度  $T_1$  との関係でプロットし、Fig. 11 に示す T-T-P 図を描いた。なお、 $10 \times 10^{-4}$  e.m.u. という磁化率の意味に

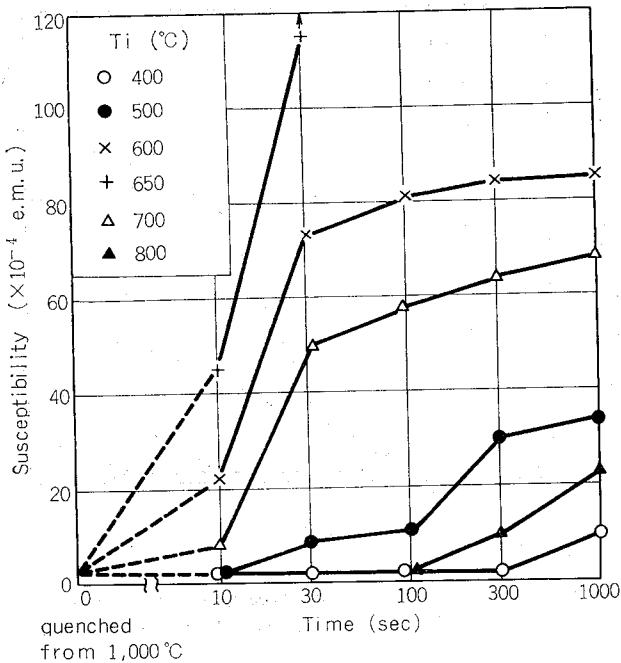


Fig. 10 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-9.54%Ni-2.43%Fe alloy (D).

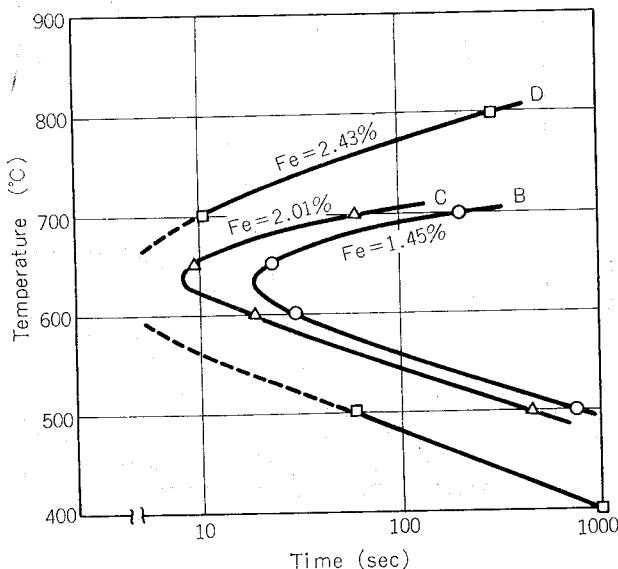


Fig. 11 T-T-P diagram of precipitation of iron in Cu-10%Ni alloy.

については後述する。T-T-P 曲線は C 曲線となり、ノーズの温度は鉄量に無関係に 630°C 付近にある。また、ノーズに至るまでの時間は、合金 B (1.45%Fe) で 20 秒、合金 C (2.01%Fe) で 10 秒以下、合金 D (2.43%Fe) で数秒であり、鉄量の増大とともにノーズは短時間側に移る。

したがって、鉄の析出量を磁化率が  $10 \times 10^{-4}$  e.m.u. に相当する量以下の微量に保つ場合の臨界冷却速度は、例えば 900°C で溶体化処理することを考えると、合金 B (1.45% Fe) では  $14^{\circ}\text{C/sec}$ 、合金 C (2.01% Fe) では  $30^{\circ}\text{C/sec}$  である。

Cu-15%Ni-Fe合金 (J, K および L) の磁化率と恒温処

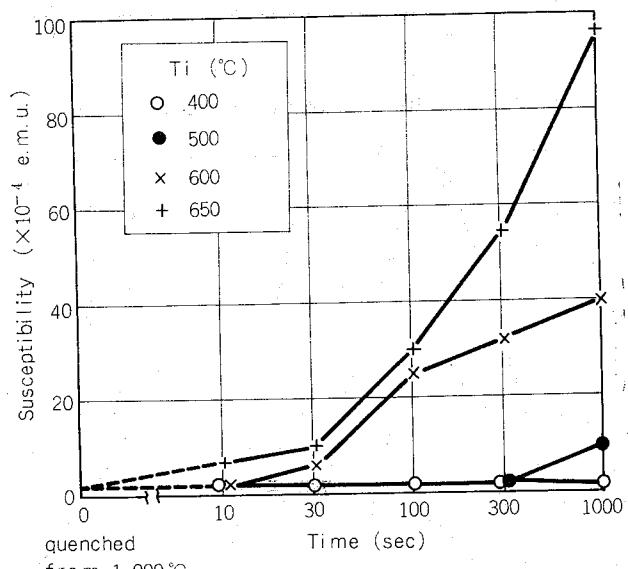


Fig. 12 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-14.75%Ni-2.00%Fe alloy (J).

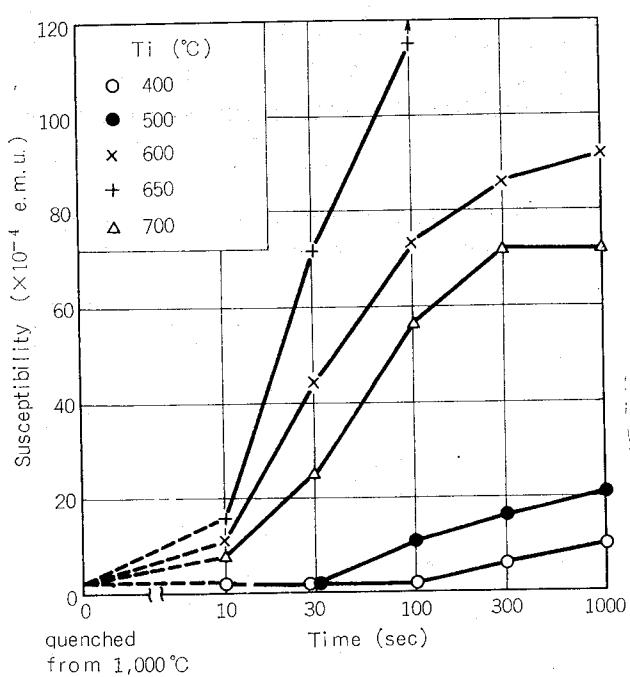


Fig. 13 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-14.60%Ni-2.33%Fe alloy (K).

理時間( $t_1$ )との関係をFig. 12~14に示す。析出開始時間( $t_p$ )におよぼす恒温処理温度( $T_1$ )ならびに鉄量の影響に関し、Cu-10%Ni-Fe合金の場合と同様の傾向がみられる。Fig. 12~14を用いてCu-10%Ni-Fe合金の場合と同様にT-T-P図を作図しFig. 15に示す。この場合にも、T-T-P図はC曲線となり、ノーズの温度は630°C付近である。ノーズに達するまでの時間は、合金J(2.00%Fe)25秒、合金K(2.33%Fe)で12秒、合金L(3.10%Fe)で数秒であり、鉄量の多いものほど析出速度の早いことがわかる。

以上の結果から、鉄の析出量を $10 \times 10^{-4}$ e.m.u.の磁化率に相当する量以下の微量を保つ場合の臨界冷却速度は、例えば900°C溶体化処理することを想定すれば、合金J(2.00%Fe)では11°C/sec、合金K(2.33%Fe)では23°C/secである。

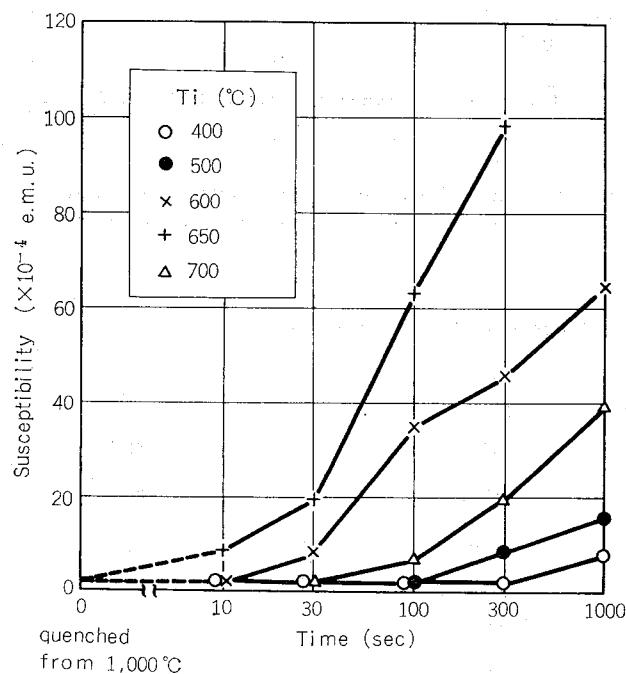


Fig. 14 Effect of isothermal treatment on magnetic susceptibility of Cu-14.33%Ni-3.10%Fe alloy (L).

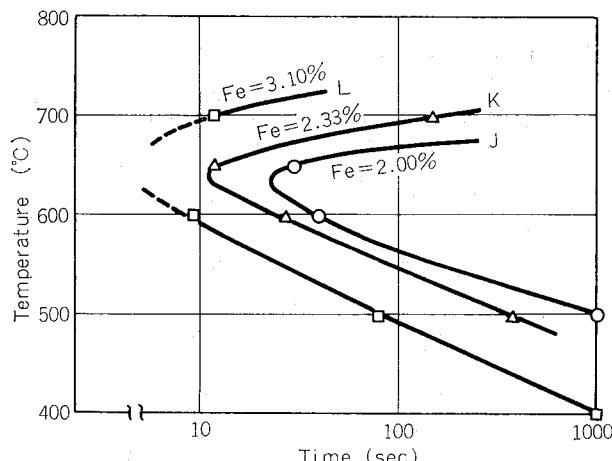


Fig. 15 T-T-P diagram of precipitation of iron in Cu-15%Ni alloy.

#### 4. 試作管の確性

##### 4.1 製造法の概略

耐食特性をも考慮し、10%, 15%, 20%NiをベースとするCu-Ni合金にFeをそれぞれ2%, 2.7%, 3.2%添加した試作管(X78, X79, X80)を製造した。管の寸法は外径25.4mm, 肉厚1.245mm, 長さ20,000mmである。最終焼鈍炉として局所急速加熱の可能なインダクションアーナーを用い、水冷により先に求めた臨界冷却速度を満たした。ただし、本法の場合急冷による曲りを生じ、焼鈍後にリーラ矯正が必要であった。

##### 4.2 性能

###### (1) 軟化温度

冷間引張試験と金属組織観察により、再結晶温度を求めた。X78(10%Niベース), X79(15%Niベース), X80(20%Niベース)は、それぞれ650°C, 700°Cおよび750°Cで再結晶が完了している。インダクションアーナーにて焼鈍する場合焼鈍時間が極めて短いので、焼鈍温度を先に求めたものより100~150°C高目に設定する必要があった。

###### (2) 機械的性質

引張試験結果をTable 2に示す。なお、従来工程にて製造した10%キュプロニッケルに関する値も併記した。引張試験値はJIS H 3300(1977)、およびASTM B 111でキュプロニッケル管について規定した規格値を満足している。試作管の耐力値は従来工程管の値より6kg/mm<sup>2</sup>程度高い。これは試作管についてはその直線性を出すために熱処理後整直加工を加えたことによる。また伸び値は試作管において4~8%大きい。これは試作管については焼入処理が行なわれ、Fe, Siが固溶状態にあることによる。

###### (3) 物理的性質

測定結果をTable 3に示す。磁化率値から試作管におけるFeは固溶状態にあるとみなされる。熱貫流率値は従来の復水器管に関する測定値に比べさほど低下していない(アルミニウム黄銅: 3,110 Kcal/m<sup>2</sup>h°C, 10%キュプロニッケル: 2,960 Kcal/m<sup>2</sup>h°C, 30%キュプロニッケル: 2,850 Kcal/m<sup>2</sup>h°C)。

###### (4) アンモニアテスト

試作管には整直加工による5~10kg/mm<sup>2</sup>の残留応力が存在する。しかしJIS H 3300, DIN 1785にて規定したアンモニアテストにおいて、いずれも割れを生じることなく規格を満足した。

#### 5. 考察

本合金系のように析出物が強磁性を示す場合、析出現象の研究を磁気的測定によって行なうことは正確かつ簡便である。更に本研究目的のように析出物が存在するか否かがわかれれば十分である場合には、析出物の形状、寸法、分布、

歪み等の影響を受けない飽和磁化を測定するのが望ましいと考えられる。飽和磁化の測定には、析出量の少ない状態に対して十分高い磁場を発生させうる測定装置が必要となる。Cu-9.75%Ni-1.45%Fe合金について種々の温度で時効処理した試料に関する磁化曲線をFig. 16に示す。

400°C以上で時効した試料では3,000~5,000 Oeの磁場で飽和磁化に達している。従って析出量が極めて少い場合(例えば300°C時効)を除き、今回の測定に用いた7,900 Oeの磁場において十分飽和磁化に達していると考えられる。また本研究においては析出量の指標として、飽和磁化に代えて簡便的に磁化の強さを定数(7,900)で除した磁化率を用いたが、上述の考察から磁化率で十分析出量に対応するとみなしうる。

本研究において磁化率 $10 \times 10^{-4}$  e.m.u.以下で析出量は無視しうる程少いとみなして実験結果を整理した。これは以下に記す手法で実施した磁化率と析出量との関係に基づいている。600°Cおよび650°Cにおける析出速度は比較的大きいので、この時間で24時間時効処理を行えば一応析出反応は完了したものとみなしうる。合金J(Fe:2.00%)およびK(Fe:2.33%)についてこのような熱処理を行ない磁化率

(xi)を測定した。一方600°C, 650°CにおけるFeの固溶限はFig. 7に示すように各々1.35%, 1.60%であるので、合

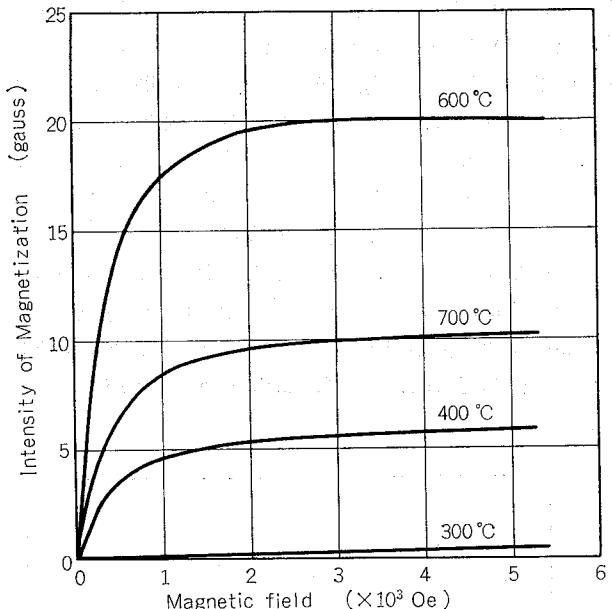


Fig. 16 Magnetization curves of Cu-9.75%Ni-1.45%Fe alloy aged for 24 hrs at various temperatures.

Table 2 Tensile properties and hardness of modified cupronickel tubes.

Alloys	Chemical compositions (wt%)				$\sigma_{0.2}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_B$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\delta$ (%)	Hv5
	Ni	Fe	Mn	Si				
X78*	9.8	2.09	0.81	0.09	23.5	35.7	45	93.4
X79*	13.4	2.70	0.78	0.08	26.7	41.3	44	105
X80*	18.4	3.20	0.88	0.10	29.3	47.0	44	117
N10**	10.2	1.31	0.65	0.03	12.8	36.4	45	72
	10.5	1.35	0.66	0.07	15.1	37.6	40	78
	10.3	1.35	0.70	0.13	20.6	40.7	37	85

\* Annealed by induction heater → water quench → cold working by straightner.

\*\* Cold working by straightner → annealed in roller house furnace → slowly cooling.

Table 3 Physical properties of modified cupronickel tubes.

Alloys	Susceptibility ( $\times 7900$ e.m.u.)	Electrical conductivity (% IACS)	Thermal conductivity (cal/cm·sec·°C)	Overall heat transfer rate (kcal/m <sup>2</sup> ·h·°C)
X78 (1,245t)*	$1.42 \times 10^{-4}$	6.8	0.09	2,920
X79 (1,245t)*	$2.80 \times 10^{-4}$	5.5	0.08	2,870
X80 (1,245t)*	$2.66 \times 10^{-4}$	4.6	0.07	2,820
N10**	$34.00 \times 10^{-4}$	9.0	0.11	2,959

\* Annealed by induction heater.

\*\* Annealed by conventional batch furnace.

金JおよびKの600°Cおよび650°Cにおける析出量は、0.65%, 0.40%および0.98%, 0.73%となる。これら鉄の析出量と上記磁化率  $\chi_1$ との関係を図示するとFig. 17のようであり、比較的よい直線関係がえられる。本直線から  $10 \times 10^{-4}$  e.m.u. に相当するFe析出量は0.1%以下であることがわかり、一応析出は十分少い量であるとみなしうる。

析出物の金相学的検討はPopplewellら<sup>17</sup> Guyoncourt<sup>18</sup>によって電子顕微鏡観察によりなされ、645°Cにて生地と整合な析出物を観察している。本析出物の組成についてはFe-Ni固溶体<sup>7</sup>であるとか  $\gamma$ -Fe<sup>15</sup>とか推定されているが確証を得るに至っていない。また Cu-Fe二元合金<sup>16</sup>におけると同様  $\alpha$ -Feとする考えもある。析出物が磁性を有することから少くとも  $\gamma$ -Feではありえない。Swartzemdruber<sup>19</sup>はメスバウラー測定結果から f.c.c. の Fe-30%Ni 化合物であるとしており、また Berg<sup>17</sup>はX線、電子回折結果から Cu-31%Ni-17%Fe であるとしている。

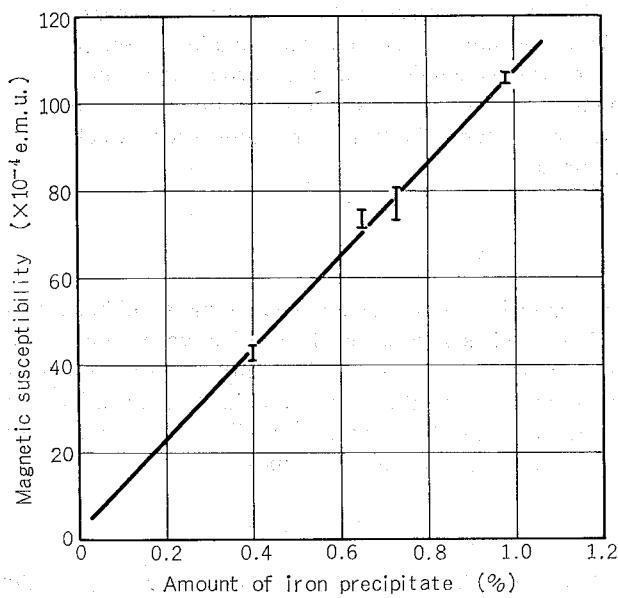


Fig. 17 Relationship between magnetic susceptibility and precipitate of iron.

## 6. 結 言

Cu-10%Ni-Fe合金およびCu-15%Ni-Fe合金における鉄の固溶限ならびにT-T-P図を調べつぎのことがあきらかとなった。

(1) 鉄の固溶限は温度が高いほど、またニッケルが多いほど増加する。700°C, 800°Cおよび900°Cにおける鉄の

固溶限は、Cu-10%Ni-Fe合金ではそれぞれ、約1.2%, 2.2%, 3.6%であり、Cu-15%Ni-Fe合金ではそれぞれ、約2.0%, 3.3%, 4.8%である。

(2) 鉄析出のT-T-P曲線はC曲線となり、そのノーズの温度は、ニッケル量や鉄量に無関係に、約630°Cである。

(3) C曲線のノーズまでの時間は、ニッケル量が少ないほど、また鉄量が多いほど、すなわち、鉄の過飽和度が大きいほど短時間側にある。

(4) 900°Cで溶体処理を行ない、鉄析出量を0.1%以下にするときの臨界冷却速度はつぎのようになる。

	Fe (wt%)	臨界冷却速度 (°C/sec)
Cu-10%Ni	1.45	14
	2.01	30
Cu-15%Ni	2.00	11
	2.33	23

## 文 献

- 1) F.L. Laque: J. Am. Soc. Naval Eng., 53 (1941), 29.
- 2) W.C. Stewart and F.L. Laque: Corrosion, 8 (1952), 265.
- 3) C. Pearson: Brit. Corros. J., 61 (1972), 61.
- 4) G.L. Bailey: J.I.M., 79 (1951), 285.
- 5) L.J. Swartzendruber and L.H. Bennett: Scripta Met., 2 (1968), 93.
- 6) R.F. North and M.J. Pryor: Corros. Sci., 10 (1970), 297.
- 7) J.M. Popplewell, R.J. Hart and J.A. Ford: Corros. Sci., 13 (1973) 295.
- 8) L.H. Bennett, L.J. Swartzendruber, and M.B. McNeil: Proc. 3rd Intern. Congress on Marine Corrosion and Fouling (1972).
- 9) A.J. Bradley: J.I.M., 69 (1941), 189.
- 10) E.W. Palmer and F.H. Wilson: J. Met., 4 (1952), 55.
- 11) M.G. Corson: Proc. A.I.M.E., 75 A (1927), 435.
- 12) 中村寿雄: 伸銅技術研究会誌, 1 (1962), 22.
- 13) A.W. Tracy and L. Hungerford: Proc. ASTM 45 (1945), 591.
- 14) 大津, 佐藤, 大川: 住友軽金属技報 4 (1963), 304.
- 15) D.M.M. Guyancourt and S. Harper: BNF Research Report, No. A 1913, Feb. 1977.
- 16) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, Second Edition (1958), McGraw-Hill.
- 17) P.J. Berg, F.J. Kievits and R.G. de Lange: Proc. 2nd Intern. Congress on Marine Corrosion and Fouling, (1968) Athens, 95.

## Effect of Marine Biofouling on the Heat Transfer Performance of Titanium Condenser Tubes\*

by Tadashi Nosetani,\*\* Shiro Sato,\*\* Katsuhiro Onda,\*\*\*  
Jun Kashiwada\*\*\* and Kaname Kawaguchi\*\*\*

---

# Effect of Marine Biofouling on the Heat Transfer Performance of Titanium Condenser Tubes\*

by Tadashi Nosetani,\*\* Shiro Sato,\*\* Katsuhiro Onda,\*\*\*  
Jun Kashiwada\*\*\* and Kaname Kawaguchi\*\*\*

Comparative marine biofouling resistance to the heat transfer of titanium and aluminum brass condenser tubes with the mechanical cleaning of sponge ball, carborundum abrasive ball and nylon brush are given. The carborundum ball cleaning of 1 ball every 2 hours (1 ball/2h) kept the titanium free from fouling with a very slight corrosion rate of 0.3 to 0.4  $\mu\text{m}/\text{Y}$ . The sponge ball cleaning of the same frequency caused the asymptotic formation of inorganic film which reduced the heat transfer rate in a long operation. In the case of the weekly sponge ball cleaning for the titanium tube, the rapid recurrence and heavy growth of the filamentous organism was observed all the year round, resulting in the severe fouling with an average increase in fouling resistance of  $9 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{Kcal}$  for a week and the remarkable increase of pressure drop. On the otherhand, the aluminum brass tube with the weekly sponge ball cleaning presented the smaller average increase in fouling resistance of  $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{Kcal}$ . It was concluded that the carborundum ball cleaning or carborundum ball plus sponge ball cleaning was the most favourable countermeasure against the biofouling of titanium tubes. On the contrary, 6 sponge balls for one hour every week (6 balls/h/w) was recommended for aluminum brass tubes.

## 1. Introduction

Increasing emphasis is being placed on the marine biofouling of condenser tubes of power plants using clean sea water. Biofouling problem of condenser tubes, especially titanium tubes, has risen due to the restriction of the chlorination of cooling sea water, because titanium is distinguished as non-toxic to microorganism from copper and copper alloys being toxic. For example, according to the comparative experiment of Ritter and suitor<sup>1)</sup> 10% cupronickel (alloy 706) was also biofouled as titanium by a fibrous marine organism, but to a lesser degree than titanium. Also they reported that the overall fouling rate for titanium was about 2.4 times that for alloy 706 at a velocity of 1.8 m/s.

In the application of titanium tubes to the surface condenser, therefore it is very important to pay attention to the cleaning processes of tubes. Although both mechanical and chemical processes are known to clean the tubes, the mechanical processes are regarded to be more favourable than chemical ones because of their freedom from any chemical waste. In addition, titanium, contrary to the copper alloys, is highly durable against

mechanical cleaning such as sponge balls, rubber plugs, nylon brushes and so on. The objective of this report is to describe experimental results on the effect of periodic mechanical cleaning on the heat transfer resistance due to the marine biofouling for titanium and aluminum brass condenser tubes.

## 2. Experiment

The experiment was conducted with the model condenser of once-through type installed at Atsumi Power Station, Chubu Electric Company, using clean sea water without chlorination. It started on Nov. 5, '76, and continued until Apr. 5, '79.

### 2.1. Model Condenser

Fig. 1 and 2 illustrate the front view of the model condenser and its schematic diagram. The model condenser was consisted of 2 parallel shells (called A and T condensers) which were divided into up-and downstream sections (called Stage I and II). Each of A and T condensers had 4 tubes arranged horizontally. The effective length of tube was 5.2m every stage, 10.4m in total length. A special feature of this test unit is that 4 or 8 tubes can be tested side by side against each other under practically identical operating conditions, so that the comparative performance can be directly assessed. The low pressure steam produced in the steam generator was distributed to 4 shells, and the condensate was pumped back to the steam generator.

\*: Presented at International Conference on the Fouling of Heat Transfer Equipment, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, August 12-17, 1979.

\*\*: Sumitomo Light Metal Industries Ltd.

\*\*\*: Chubu Electric Co. Ltd.

The intake of the sea water for the power plant locates at a point of a half Km from the beach. The culvert carries the water to the cooling water pumps of the power plant. The cooling water for the experiment was extracted from the air-vent valves on the cooling water pipe lines of No. 1 and 2 units, then it was supplied to the cooling water pump through two filters which contained the cylindrical screens of stainless steel with openings 5mm in diameter. The piping used from the air-vent valves to the water boxes was polyvinyl chloride (PVC). PVC valves were used throughout. The pump had stainless steel body and impeller. The piping from the air-vent to the water box and the filters were cleaned every three months. The devised water boxes and necessary equipments were provided to permit the automatic and manual cleaning of the given frequency in operation.

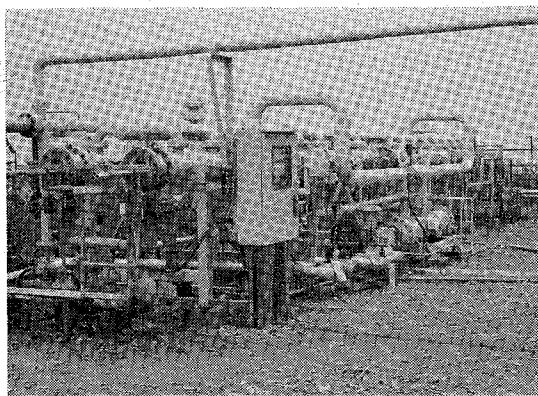


Fig. 1 Front view of the model condenser.

Cooling water temperatures of each tube and shell side steam temperatures of each shell were measured at 3 different locations (inlet, intermediate and outlet) and 2 locations, respectively, by means of sheathed thermistors well calibrated. The accuracy of the calibrated thermistors was estimated to be within 0.05°C. Pressures were measured with suitable mercury manometers. Water feed rates were measured with rotameters. Sulfuric acid shot was weekly carried out to prevent rotameters from biofouling.

## 2.2 Test Specimens and Operation Conditions

The test tubes used in the experiment were as follows:

Titanium (welded) : JIS H 4631 TTH28

25.4 mm O.D. × 0.5mm thickness.

Aluminum brass : JIS H 3300 C6871T

25.4 mm O.D. × 1.25 mm thickness.

The water velocity selected for this test was 2 m/s, the most prevailing value in Japan. Then, 3.0 and 3.4 m<sup>3</sup>/h of cooling sea water had been fed to the titanium and aluminum brass tubes, respectively.

The steam temperature was controlled in the range of 19 to 41°C according to the variation of cooling water temperature from 6 to 28°C in order to keep the temperature difference of 12 to 13°C between steam and cooling water at inlet. Measured steam pressures varied from 17 to 59 mmHgab..

Cleaning plugs used in the test were sponge ball (SB), carborundum abrasive ball (CB) and nylon brush (NB). Their appearance are shown in Fig. 3. The cleaning conditions for test tubes are summarized in Table 1. The cleaning of one ball every 2 hours (1 ball/2h) for T1 and T2 tubes can be classified as a continuous

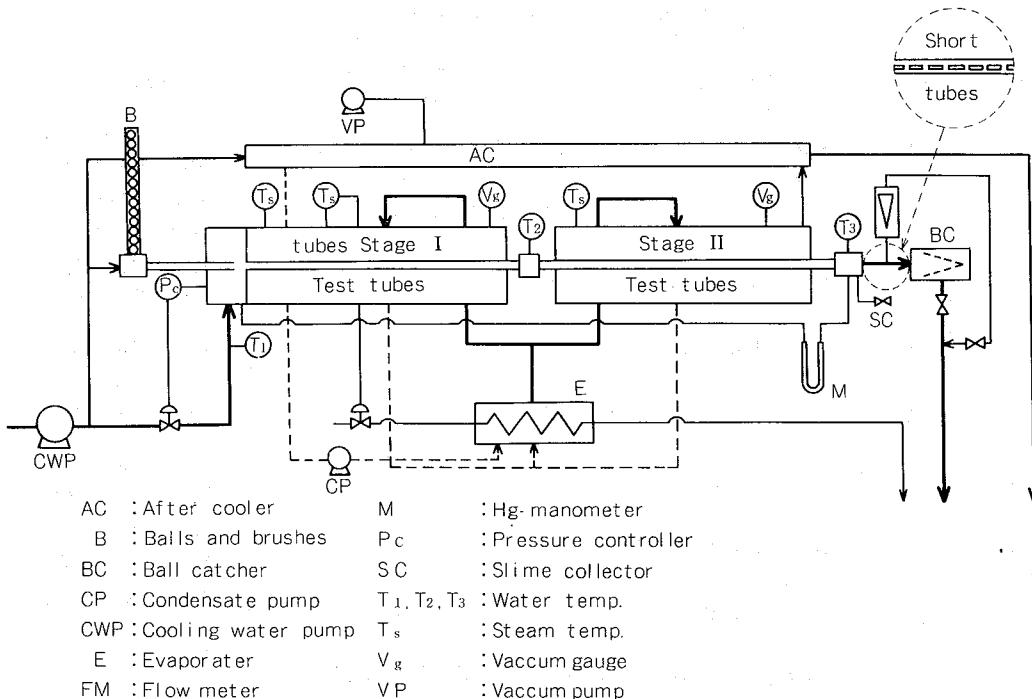


Fig. 2 Diagram of the model condenser.

cleaning. The sponge balls remove deposit or slime on the inside surface only by a shear action. In the case of the carborundum balls, both abrasive and shear actions would clean the surface completely. T2 tube, cleaned continuously by carborundum balls, therefore, was distinguished as control for the estimation of fouling resistance of other titanium tubes (T1, T3, T4 and A1). Also it was one of our purposes to deal with the corrosion behaviour of the titanium tube under such a frequent abrasive action as well as the cleanliness.

Optimum cleaning condition for aluminum brass tubes with clean sea water was recently reported to be 2 to 4 balls for one hour every week (2-4 balls/h/W) from the stand points of maintaining both allowable heat transfer and favourable corrosion resistance<sup>2)</sup>. As an intermittent sponge ball cleaning, 6 balls/h/W was selected for T3 tube in the test based on the report.

4.8 balls 0.5 mm<sup>2</sup> integral of only polyethylene sponge with maximum diameter of 26 mm were used in this test.

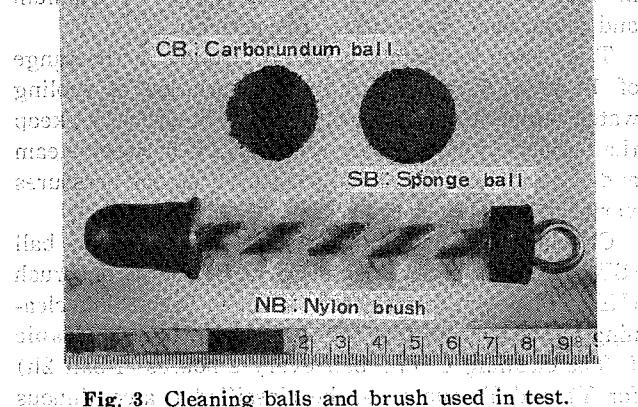


Fig. 3 Cleaning balls and brush used in test.

A3 aluminum brass tube was inserted as reference. A4 tube with a high level of sponge ball cleaning (6 balls/h/D) was used as control for the calculations of fouling resistance of other aluminum brass tubes (A2 and A3). Atsumi Power Station, where the model condenser is installed, is equipped with both sponge ball cleaning system for the condenser tubes and chlorination system for the cooling water. The aluminum brass tubes used in the units have been cleaned by nylon brushes once a month or with a lesser frequency to maintain the high efficiency. Because of this situation, nylon brush cleaning was scheduled when the fouling resistance would rise over  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$ . This cleaning criterion for A2 tube was continued Jan. 20, '78, then changed to the periodical cleaning of once a month.

### 2.3. Measurements and Calculation

Operating conditions such as steam temperatures, water feed rates, number of balls, pressure drops of tube side, pH, conductivity, amount of solid suspension in sea water were checked every day. Measurements of the fouling resistances of individual tubes were carried out once a week, mostly on Friday. After the confirmation of passing cleaning balls for T1, T2 and A4 tubes, and a slight correction to adjust feed rates of cooling water (because some tubes showed daily reduced feed rates with the increase of pressure drop due to the biofouling of inner surface), steam temperatures were continuously recorded until the entire system reached to the steady state. It normally took approximately 2 hours before an equilibrium state was

Table 1 Cleaning conditions.

Material	Mark	Cleaning	Diameter of cleaning balls and brush (mm)	Remarks
Ti	T1	SB : 1 ball/2h	26 (27 from June 30, '78)	From Nov. 5, '76 NB (4 chances)
Ti	T2	CB : 1 ball/2h	25 (27 from June 30, '78)	From Nov. 5, '76 Control tube
Ti	T3	SB : 6 balls/h/W	26	From Nov. 5, '76 NB (3 chances)
Ti	T4	NB : 1 brush/M	25	From Nov. 3, '78
Ti	A1	NB : 1 brush/M	25	From Nov. 4, '77
Al-brass	A2	NB : When $r > 10^{-4}$	26	From Nov. 5, '76 Later, 1 brush/M
Al-brass	A3	SB : 6 balls/h/W	26	From Nov. 5, '76 NB (2 chances)
Al-brass	A4	SB : 6 balls/h/D	26	From Nov. 5, '76 Control tube

SB : Sponge ball, CB : Carborundum ball, NB : Nylon brush

r : Fouling resistance,  $\text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$

h : Hour, D : Day, W : Week, M : Month

established. Three sets of experimental data were taken with the interval of 30 minutes before the cleaning of T3, T4, A1, A2, and A3 tubes. Then, these tubes with the intermittent cleaning conditions were cleaned one by one, gathering the removed slimy deposits entrained in the cooling water through bypass-line at the tube exits. After cleaning all the test tubes, another three sets of data were obtained.

The fouling resistance is computed as:

$$r = 1/K - 1/K_0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$K = Q/(S \cdot \Delta T) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$K_0 = Q/(S \cdot \Delta T) \quad \dots \dots \dots (3)$$

K : Overall heat transfer coefficient ( $\text{Kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ )

$K_0$  : Overall heat transfer coefficient for the control tube ( $\text{Kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ )

r : Fouling resistance ( $\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{Kcal}$ )

Q : Heat transfer rate ( $\text{Kcal}/\text{h}$ )

$Q_0$  : Heat transfer rate for the control tube ( $\text{Kcal}/\text{h}$ )

S : Outside surface area ( $\text{m}^2$ )

$\Delta T$ : LMTD ( $^\circ\text{C}$ )

A set of sample waters containing the greenish gray deposit removed from the insides by cleaning were kept quietly for 4 hours. The volume of each sediment obtained with the treatment was defined as "wet" volume of the deposit. After filtration, the deposit was

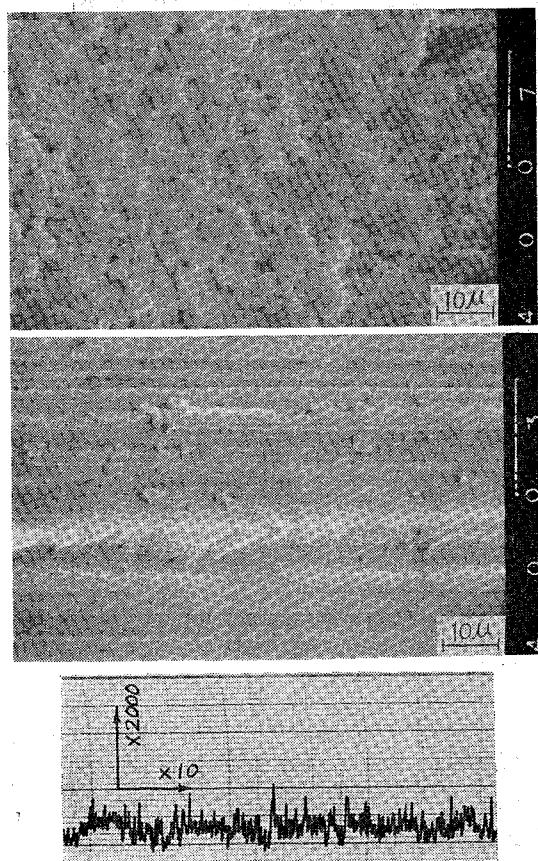


Fig. 4 Longitudinally scratched surface of T2 titanium tube cleaned by CB every 2 hours.  
Upper : before test  
Middle : after test

Lower : surface roughness after test

dried in oven at  $75^\circ\text{C}$  for 24 hours, then its weight was measured and recorded as "dry" weight of the deposit.

After the test, the tube was cleaned again with acid solution to remove the remaining organic film.

3. Results

### 3.1 Inside surfaces of control tubes

T2 (Ti, CB: 1 ball/2h) exposed the metal surface which was longitudinally scratched by abrasive carbondum particles adhered on the surface of the cleaning ball. The surface of T2 tube with maximum roughness of  $4 \mu\text{m}$  is given in Fig. 4. A small amount of filamentous slime was left on the tubes cleaned by carborundum balls of 25 mm in diameter, but clean surface was observed on the tubes cleaned by those of 27 mm in diameter.

A4 (Al-brass, SB: 6 balls/h/D) was covered with a thin and brown film which was easily removed as a film in dilute acid solution and appreciably eroded (See Fig. 5.). The inlet end was severely eroded.

The overall heat transfer rate of T2 and A4 control tubes in Stage I ranged from 3000 to 3800 and 3000 to 4200  $\text{Kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$  respectively, and were approximately proportional to the inlet temperature of cooling water.

### 3.2 Morphology of inside deposit

Greenish-gray filamentous microorganism had been observed on the insides of test tubes other than the continuously cleaned tubes (T2, A4 and T1). SEM pictures of the microorganism are presented in Fig. 6. The inside deposits were previously fixed in a 50% formaldehyde in sea water and washed with several changes of distilled water. The deposits were then dehydrated in acetone, immersed in xylene and air dried. The samples were coated with Au-Pd in a vacuum coater and examined in a JEOL JSM 50A scanning electron microscope operated at 25 KV accelerating voltage.

As far as we examined the morphology of the major microorganism was same for titanium and aluminum brass; a few microns in diameter, about 0.5 mm in

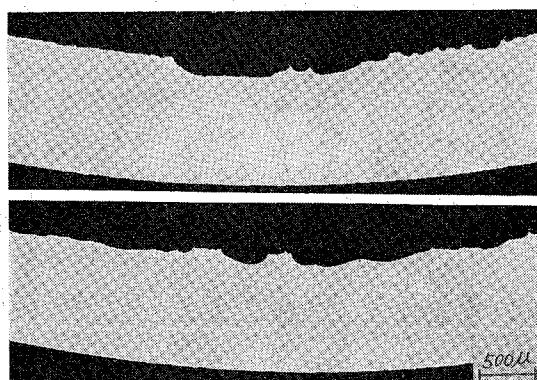


Fig. 5 Eroded surface of A4 aluminum brass tube by the excessive SB cleaning of 6 balls for one hour every day.

maximum length, same diameter from root to top, chain of cells and curious branching. In addition, small particles such as silt, detritus and rod were entrained in the tangle of the fibrous microorganism.

The microorganism was easily removed by passing sponge balls, and rapidly recurred. It seemed that its growth rate in summer was a little lower than in other seasons of low water temperature.

### 3.3 Fouling resistance

Fig. 7 illustrates "sawtooth" fouling curves of Stage

I obtained from May, '78 to Jan., '79. In this figure, top and bottom points of vertical lines correspond to fouling resistances before and after cleaning, respectively. The fouling curves of Stage II was nearly the same as those of Stage I.

T1 (Ti, SB: 1 ball/2h) showed a steady increase in the fouling resistance after the operation of 6 to 8 months. It reached to  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C/Kcal}$  on Oct. 14, '77 (11 months), and  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C/Kcal}$  on Jan. 20, '78 (15 months). The inside surface discolored to brown

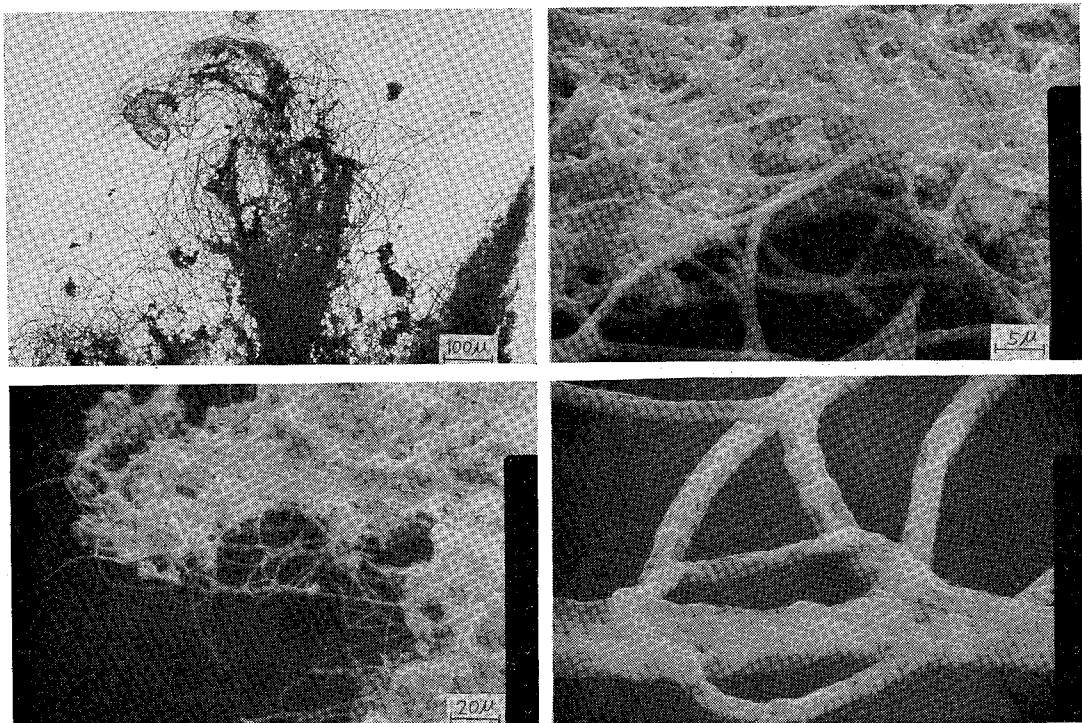


Fig. 6 Predominant filamentous microorganism developing in the slimy deposit on the inside of test tubes.

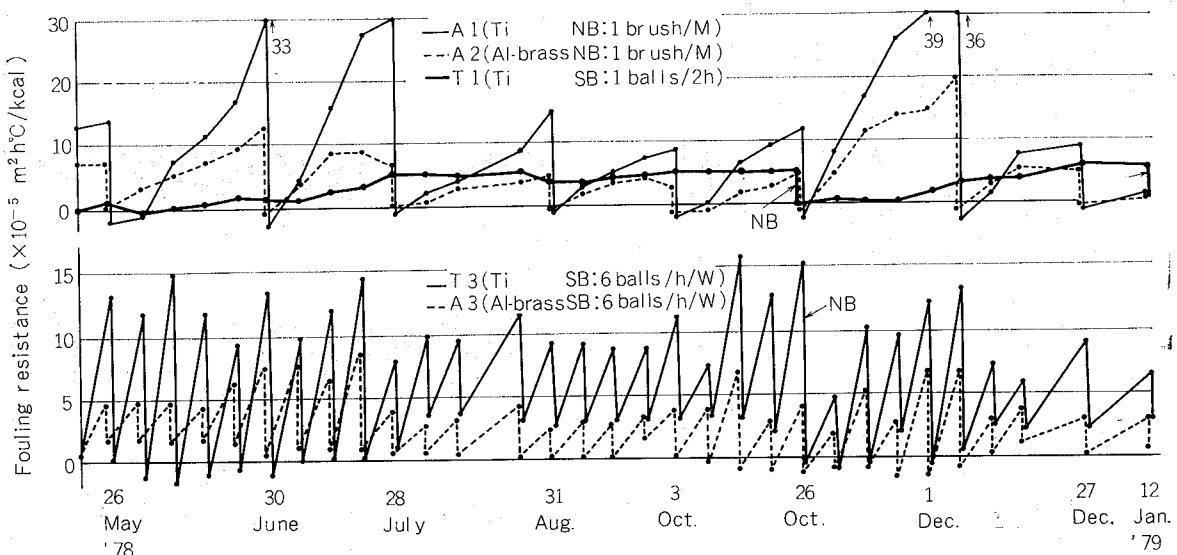


Fig. 7 Fouling resistance data (NB: unscheduled nylon brush cleaning was done to remove a tenacious deposit).

and seemed to be covered with a thin and tenacious brown film. Passing of 1 nylon brush made T1 free from the fouling on Feb. 17, '78. The brown and powdery deposit obtained by the brushing was different in colour and morphology from the greenish-gray and filamentous deposits usually removed by sponge ball cleaning, for example those of T3 and A3 tubes. The 2nd nylon brush cleaning was done on Oct. 26, when the fouling resistance rose to  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$ . The 3rd on Jan. 12, '79. The situation would indicate that the sponge ball can not clean out the tenacious film and an asymptotic formation of the film may be caused and enhanced by the continuous sponge ball cleaning.

T3 (Ti, SB: 6 balls/h/W) presented the maximum increase in fouling resistance by  $16 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  for one week. The average increase in fouling resistance was  $9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  per week. The fouling resistance after cleaning (which could not be removed by the regular sponge ball cleaning; residual fouling resistance) tended to steadily increase with the course of time as well as T1 tube, for example  $3 \times 10^{-5}$  and  $8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  on Oct. 20, '78 and Apr. 5, '79, respectively. Therefore, the total fouling resistance, the weekly increase plus the residual, reached near  $15 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  before the sponge ball cleaning in Feb., '79. Under the filamentous deposit, the above-mentioned tenacious film began to appear, resulting in the occurrence of residual fouling resistance.

A3 (Al-brass, SB: 6 balls/h/W) showed the maximum and average fouling resistance of  $9 \times 10^{-5}$  and  $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$ , respectively. Roughly speaking, the fouling resistance of A3 tube was 1/2 times that of T3 tube. Also A3 tube did not reveal the phenomenon of the residual fouling, and therefore did not need nylon brush cleaning.

A1 and T4 (Ti, NB: 1 brush/M) had in most cases gentle slopes in fouling resistance compared with that of T3 tube. The difference was explained as follows. Nylon brush could wash out the whole of the inside deposit thoroughly, and the metal surface was exposed. On the other hand, sponge ball could remove only an upper structure of the deposit such as the filamentous slime, while leaving a base structure of the deposit on which easily and rapidly would breed the filamentous slime being seriously deleterious in heat transfer.

A2 (Al-brass, NB: 1 brush/M) revealed the superior biofouling resistance than Al tube. The fouling resistance in summer was maintained lower than  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  by the monthly nylon brush cleaning. In the rest seasons, however, the remarkable increase over  $15 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{h}^\circ \text{C}/\text{Kcal}$  for one month was experienced a few times a year.

The ratio of overall heat transfer rates of A3 to T2 is illustrated in Fig. 8. The bottom and top points correspond to the ratios before and after cleaning A3 tube, respectively. A3 tube before cleaning had in most

cases the lower overall heat transfer rate than T2 tube. SB cleaning (6 balls/h/W) made the heat transfer rate of A3 tube increase by 5 to 10% than T2 tube. NB cleaning, particularly, presented the highest performance of A3 tube, but the effect of NB cleaning on the heat transfer rate continued only for a short period.

In conclusion, the titanium condenser tube continuously cleaned by carborundum ball, for example 1 ball/2h, remained free from biofouling and its heat transfer performance was practically competitive to the aluminum brass condenser tube intermittently cleaned by sponge balls with the recommended frequency of 6 balls/h/W.

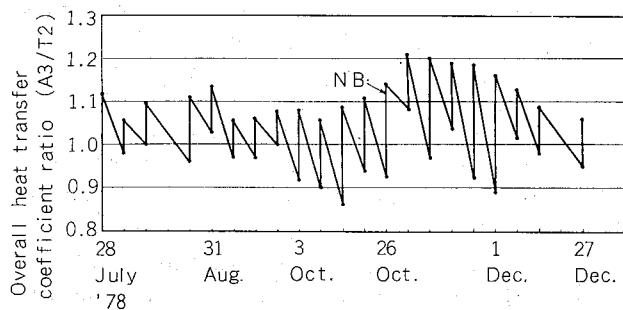


Fig. 8 Overall heat transfer coefficient ratio of A3 tube (Al-brass SB: 6 balls/h/W) to T2 tube (Ti, CB: 1 ball/2h).

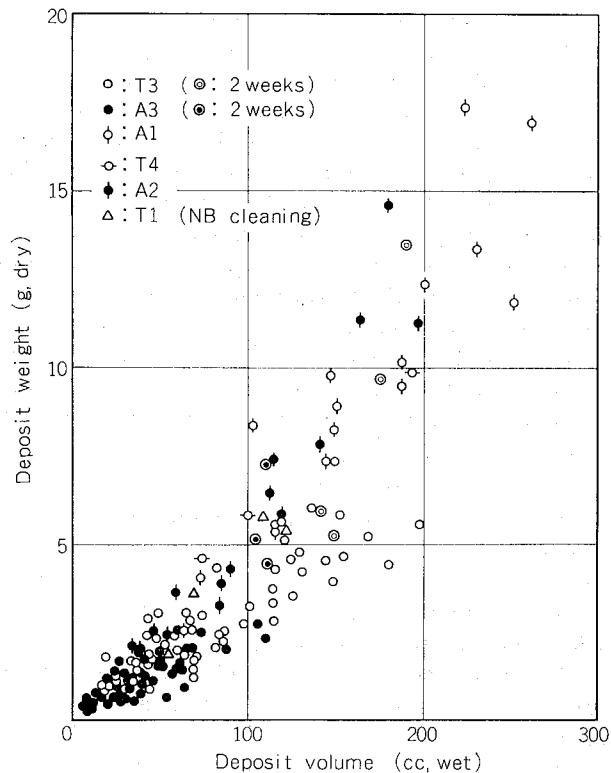


Fig. 9 Volume (wet) vs. weight (dry) of the inside deposit.

### 3.4 Inside deposit and fouling result of sea water cleaning

#### (1) Density

The relation between wet volume and dry weight for the deposits removed from the tubes by their cleanings is shown in Fig. 9. In spite of rough measurements of volumes, it was clear that the deposit of T3 tube was more bulky than those of Al, T4 and A2 tubes. Furthermore, average volumes of deposits of T3 and Al tubes were about 100 and 180cc (0.012 and 0.022 cc/cm<sup>3</sup>), respectively. It suggested that the growth rate of deposit on T3 tube was nearly twice higher than that on Al tube. The difference between their growth rates was discussed earlier.

#### (2) Effect of tube material

Fig. 10 reports the effect of material on the growth rate of the deposit. The growth rate of the filamentous slime on titanium was twice heavier than that on the aluminum brass. If the stacking condition of the deposit at the sedimentation adopted in the measurement of deposit volume is equal to the in-situ condition at passing water, Fig. 10 indicates that the slime layer of 0.13 mm in thickness was formed on the titanium T3 for one week on the average.

#### (3) Thermal conductivity and fouling resistance

The relation between the amount of inside deposit and the fouling resistance is plotted in Fig. 11. According to the assumption above-mentioned, the abscissa means the apparent thickness of the deposit.

The regression line is as:

$$Y = 2 + 550X \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$Y = 2 + 55X' \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$X' = 10X \quad \dots \dots \dots (6)$$

Y : Fouling resistance ( $\times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/C/Kcal)

X : Amount of inside deposit (cc/cm<sup>2</sup>, wet)

X' : Apparent thickness of inside deposit (mm)

From Equation (4), the thermal conductivity of deposit was calculated to be about 1.5 Kcal/mh°C, being 3 times greater than that of water. The expected value was approximately the same as that of water, because water content of the filamentous deposit was more than 95% in the above-defined measuring condition. A discussion is given of this result in the next chapter in connection with the compaction or flattening out of the deposit and the pressure drop developed with the deposit formation.

#### (4) Chemical compositions

Table 2 reports the chemical compositions of deposits removed not only from the model condenser, but also from the relevant No. 2 unit of Atsumi Power Station. In the power station, aluminum brass tubes are the main condenser tubes, while titanium tubes are installed in the air-removing section of the condenser, so that deposits removed from both materials were analyzed.

SiO<sub>2</sub> and LOI (Loss on Ignition) were the main components. SiO<sub>2</sub> evidently seemed to be trapped in the filamentous deposit. In some cases, a great amount of both Fe and Mn was detected. The greater part of Fe may result from oxidation and deposition processes

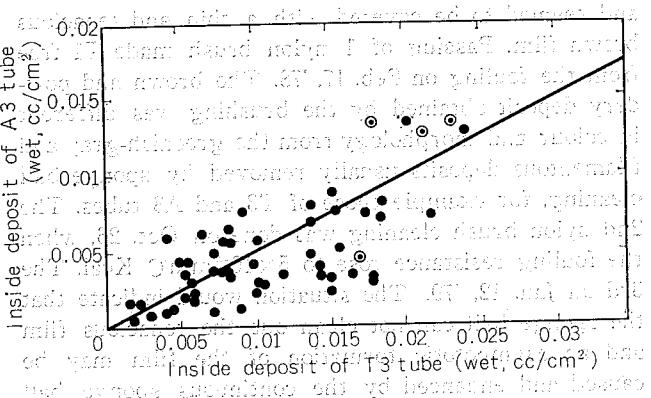


Fig. 10 Comparison of the inside deposit between

T3(Ti) and A3(Al-brass) with the same SB  
cleaning of SB 6 balls/h/W.

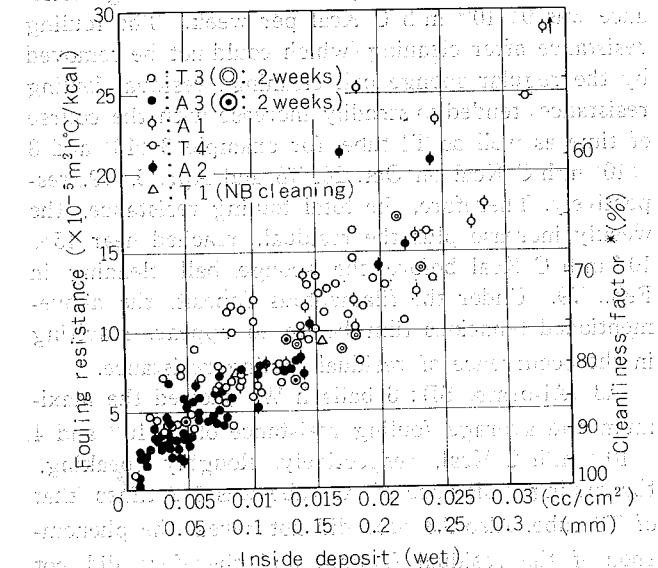


Fig. 11 Fouling resistance vs. apparent thickness of inside deposit.

\*: Based on an overall heat transfer coefficient of 3,110 kcal/m<sup>2</sup>h°C and 37% of the iron ion due to the corrosion of steel components in the cooling water line. But, Mn deposition is obviously not explained by the same process from the points of scarce Mn source in the cooling water line and the hard oxidation of Mn ion at the pH of natural sea water. In this regard, it must be taken into consideration that the microbe forming the filamentous deposit may play an important role for the formation of Mn rich deposit.

The above-mentioned morphology of the filamentous deposit suggests that the dominant microbe is possibly identified as one of the sheathed bacteria such as "Leptothrix" and "Sphaerotilus". The characteristic of these bacteria is reported that they, especially "Leptothrix" are capable of oxidizing Mn and Fe ion and precipitating these oxide on their seath-surface<sup>3</sup>. As indicated in table 2, Mn and Fe contents were considerably rich in the inner portion of the deposit compared with those in the upper portion (T1-NB, A3-NB).

Table 2 Chemical compositions of inside deposit (w/o).

Sampling	Tube	Cleaning*	Fe	Cu	Mn	total Mn	SiO <sub>2</sub>	total C	LOI**	Total C	Loss C
May, 26, 1978	A1	NB:1	3.2	0.8	<0.1	1.8	27.0	32.6	9.39	9.39	0.00
	A2	NB:1	3.1	2.2	0.7	2.9	32.4	29.8	8.20	8.20	0.00
	A3	SB:6	2.8	0.6	0.1	0.7	31.4	33.9	12.2	12.2	0.00
	T3	SB:6	3.8	<0.1	0.6	0.6	36.1	26.4	8.33	8.33	0.00
Oct., 26, 1978	A1	NB:1	3.4	0.3	1.1	1.4	29.5	32.7	7.90	7.90	0.00
	A2	NB:1	3.4	3.0	0.3	3.3	26.0	36.2	9.72	9.72	0.00
	A3	SB:6 (firstly)	3.6	0.3	0.4	0.7	33.2	33.8	9.41	9.41	0.00
		NB:1 (secondly)	10.8	6.3	2.4	9.5	36.0	8.94	0.00	8.94	0.00
Oct., 26, 1978	A4	NB:1	5.0	17.6	0.2	17.8	36.2	8.76	0.00	8.76	0.00
	T1	NB:1 (firstly)	4.4	0.3	11.8	12.1	44.7	13.94	0.00	13.94	0.00
		NB:1 (secondly)	6.2	0.8	17.5	18.3	38.2	8.58	0.00	8.58	0.00
	T2	NB:1	3.0	0.3	1.6	1.9	20.0	40.6	11.46	11.46	0.00
Oct., 26, 1978	T3	SB:6 (firstly)	3.2	<0.1	0.4	0.5	31.8	31.2	7.90	7.90	0.00
		NB:1 (secondly)	3.4	0.5	13.2	13.7	45.4	11.98	0.00	11.98	0.00
		NB:1 (thirdly)	3.6	1.4	15.0	16.2	41.1	10.59	0.00	10.59	0.00
	T4	SB:6 (secondly)	3.0	0.3	1.5	1.8	46.8	17.55	0.00	17.55	0.00
Apr., 1979, No.2	Al-brass	NB:1	2.6	2.6	—	10.2	18.4	36.8	10.96	10.96	0.00
unit of Atsumi P/S	Ti	NB:1	2.4	3.0	—	10.0	13.4	39.1	12.65	12.65	0.00
			2.7	<0.1	—	4.6	28.0	30.6	8.85	8.85	0.00
			2.8	<0.1	—	4.6	30.4	30.0	8.52	8.52	0.00

\*: NB Nylon brush, SB Sponge ball, Figures after these abbreviations indicate a number of passes of cleaning balls or brushes.

\*\*: Loss on ignition.

Fig. 12 shows SEM picture of the brown tenacious film composing the inner portion of the deposits formed on T1 and T3 tubes (sampled after the given SB cleaning). The surface appearance of the film was completely smooth and nothing microbial was observed on the film.

Summarizing, the results obtained suggest that Mn and Fe rich film in the inner portion of the deposit was resulted from a series of processes which included vegetative growth of the sheathed iron bacteria, precipitation of Mn and Fe oxide on the sheath surface, incomplete removal of the bacteria by passing sponge balls, slight residual of the sheath fragment containing Mn and Fe; after frequent repetitions of the above processes the brown tenacious film was established.

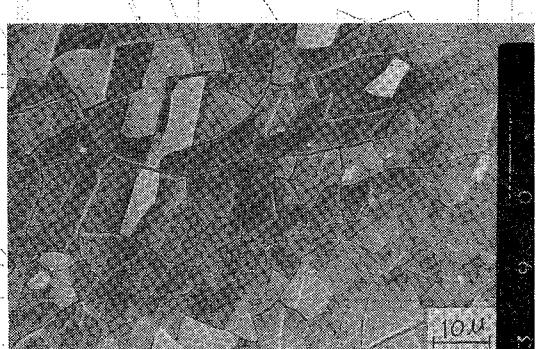


Fig. 12 SEM picture of the tenacious brown film on Ti tube (Ti, SB: 1 ball/2h).

### 3.5 Pressure Drop

The pressure drop for full length of each test tube from Aug. 31 to Dec. 1, '78 is shown in Fig. 13. It is clear that the rapid recurrence and heavy growth of the deposit caused "sawtooth" pattern of pressure drop. The "sawtooth" of T3 tube was remarkable compared with that of A3 tube. The maximum weekly increment of pressure drop for T3 tube was 230 mmHg for 11 m of full length, while that of A3 tube was 90 mmHg for 11 m. Relations between water feed rate and pressure drop for all the test tubes are summarized in Fig. 14, indicating that the water feed rates of T3 and A3 tubes decrease by 24 and 7%, respectively, due to the growth of the inside deposit, if the cooling water is supplied under the constant pressure necessary for 2 m/s of the water velocity under the clean condition of tube surface (3 and 3.4 m<sup>3</sup>/h for aluminum brass and titanium, respectively, in Fig. 14).

The apparent thickness of the deposit is plotted as a function of the increment of pressure drop in Fig. 15. The relatively high correlation obtained suggests that the measurement of the pressure drop will be useful for a rough and indirect estimation of the thermal fouling resistance of condenser tubes on site.

### 3.6 Corrosion

The weight losses measured with the short tubes inserted at the exit of each test tube are given in Fig. 16. The carborundum ball cleaning of 1 ball/2h for the titanium tube T2 caused a very slight corrosion of 0.3 or 0.4 µm/Y, being negligible from the practical point of view. The increase in diameter of the carborundum ball from 25 to 27 mm did not affect the corrosion of titanium. The sponge ball cleaning of 6 balls/h/D corroded A3 tube with the corrosion rate of about 0.1 mm/Y. As far as the aluminum brass tube is concerned, 6 sponge balls/h/W or equivalent is recommended.

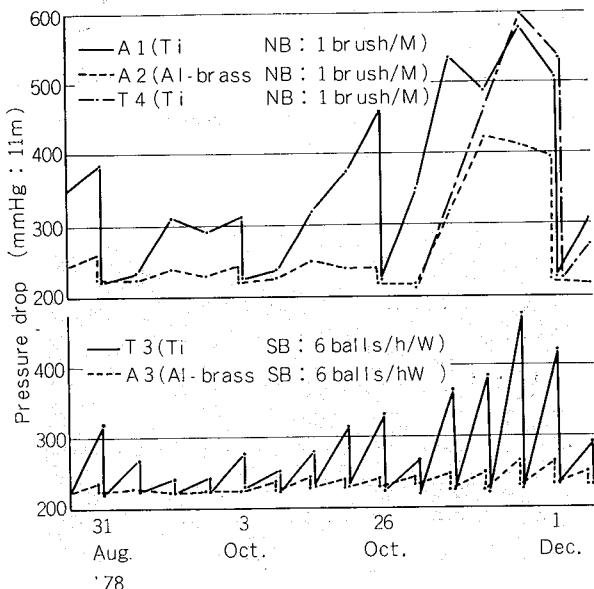


Fig. 13 Pressure drop data (full length).

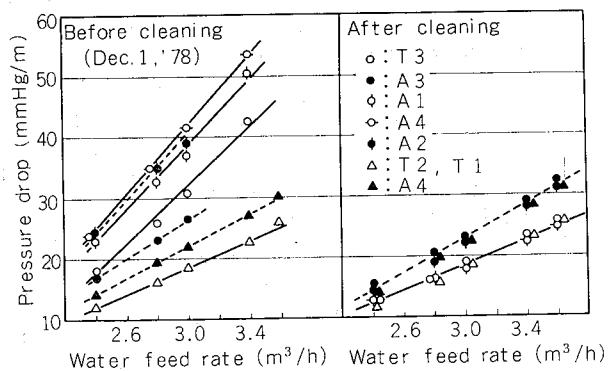


Fig. 14 Pressure drop per unit length vs. water feed rate.

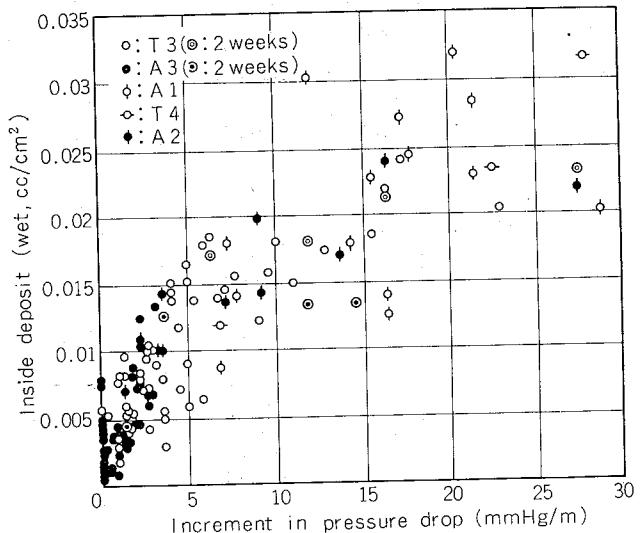


Fig. 15 Increment in pressure drop vs. amount of inside deposit.

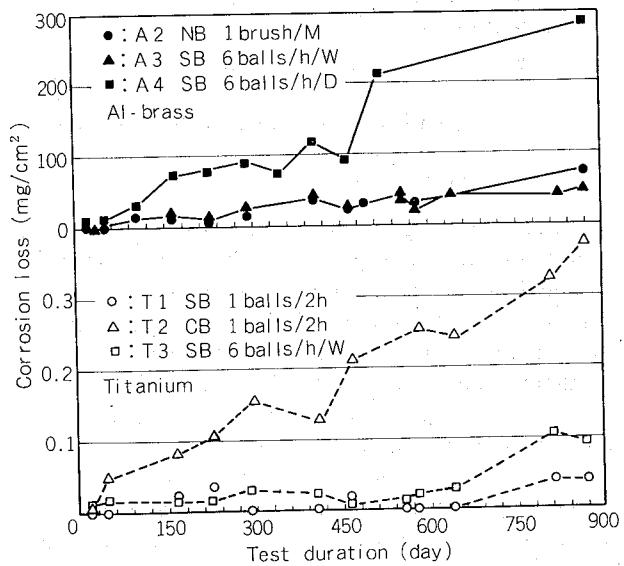


Fig. 16 Corrosion loss vs. test duration.

#### 4. Discussion

It has already been pointed out that simple calculation from Fig. 11 presents an unexpectedly large thermal conductivity of 1.5 Kcal/mh°C. A discussion is given of this point in this paragraph.

Firstly, the indirect thickness measurement by the sedimentation above mentioned tends to present thicker value to some extent than the in-situ thickness. According to the preliminary test, the sedimentation for more than 4 hours, for example 8 hours gave the further decrease of the deposit volume by only 10% of that for 4 hours. The effect of the sedimentation, therefore, in the calculation of the film thickness was considered to be minor.

The major effect taken into account would be a compaction of the deposit or flattening out the deposit thickness by the drag-force of passing water in such a way as weeds in river. Particularly, the filamentous biofilm observed in this experiment must tend to furthermore suffer from the compaction than the "E. Coli" film described by Bott and Pinheiro<sup>4</sup>.

Secondly, the heat transfer resistance of the filamentous biofilm has two components; the stagnant layer in the inner portion of the film increases the heat transfer resistance by conduction. On the other hand, the fluctuant layer in the upper portion of the film acts in the direction to decrease the heat transfer resistance by convection, accompanying the increase of pressure drop due to its rough surface.

As the biofilm develops, the convective heat transfer will be enhanced, as follows.

$$h_{if} = C h_{io} \quad \dots \dots \dots (7)$$

where,  $h_{if}$  = Heat transfer coefficient of the biofouled surface (Kcal/m<sup>2</sup>h°C)  
 $C$  = Enhancement rate (>1)

$$h_{io} = \text{Heat transfer coefficient of the clean surface (Kcal/m<sup>2</sup>h°C)} \\ = 0.023 (\lambda/D) Re^{0.8} Pr^{0.33} \quad \dots \dots \dots (8)$$

$D$  = Inside diameter (m)

$\lambda$  = Thermal conductivity (Kcal/mh°C)

$Re$  = Reynolds number

$Pr$  = Prandtl number

Then the fouling resistance  $r$  is obtained from Equations (1) and (7), based on an assumption that the heat transfer coefficient on the outer surface is independent from the inside situation.

$$r = \frac{1}{h_{io}} \left( \frac{1}{C} - 1 \right) + \left( \frac{x'}{\lambda'} \right) \quad \dots \dots \dots (9)$$

where,  $x'$  = Thickness of the inside deposit (m)

$\lambda'$  = Thermal conductivity of the inside deposit (Kcal/mh°C)

For the biofouled tube, the first term of Equation (9) is negative. This suggests that the real thermal conductivity of the biofilm is at least less than the apparent value calculated from Fig. 11.

In the next place, the relation between  $C$  and pressure drop is described in order to estimate the degree

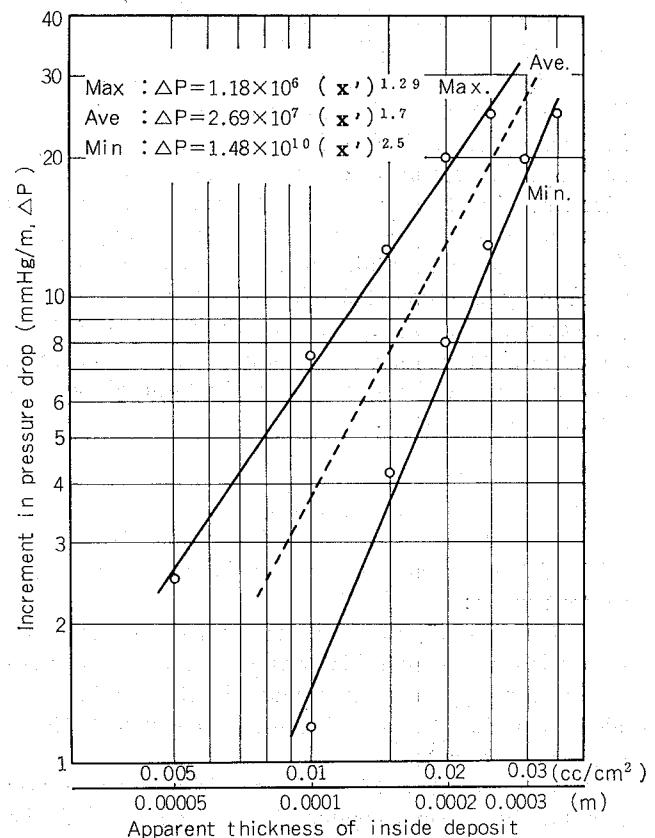


Fig. 17 Regression between increment in pressure drop and apparent thickness of inside deposit.

of compaction of the biofilm under the turbulent flow condition. Fig. 17, the logarithmic transfer from Fig. 15, indicates the average increment of pressure drop with the development of the biofilm is,

$$\Delta P = 2.69 \times 10^7 (x')^{1.7} \quad \dots \dots \dots (10)$$

where,  $\Delta P$  = Increment of pressure drop based on the clean condition at 2 m/s of water speed (mmHg/m)

As the pressure drop under the clean condition at 2 m/s of water speed is approximately 20 mmHg/m from Fig. 13, the average pressure drop of the biofouled tube is given as a function of the film thickness,

$$\frac{P}{P_0} = 1 + 1.34 \times 10^6 (x')^{1.7} \quad \dots \dots \dots (11)$$

where,  $P$  = Pressure drop of the biofouled tube (mmHg/m)

$$P_0 = \text{Pressure drop of the clean tube (mmHg/m)}$$

Fig. 18 reports the comparative performance of enhanced tubes such as inner finned and corrugated tubes with both respects to heat transfer coefficient and pressure drop<sup>5-11</sup>. The experimentally determined conversion efficiency of these tubes from pressure drop to heat transfer coefficient distributed within the range of square root of pressure drop to first order of pressure drop. As far as we know, the conversion efficiency of interest has not been fully developed yet from the theoretical point of view.

Then if there is a close analogy between the biofo-

uled tubes and the enhanced tubes, the enhancement rate of C varies as follows.

$$C = (P/P_0)^n, \quad n=0.5 \text{ to } 1 \quad \dots \dots \dots (12)$$

Equations (9) and (12) produced Fig. 19, where  $n=1$  in Equation (12),  $\lambda'=0.5 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ , degree of compaction of the deposit=0 to 50%. Almost all of the data given in Fig. 11 were included between B and C lines with compaction of 25% and 50%, respectively. According to Bott and Pinheiro, an increase in Reynolds number by a factor 2.5 (from  $6.3 \times 10^3$  to  $15.3 \times 10^3$ ) promoted flattening the slime by nearly the same factor (245 to  $100 \mu\text{m}$ ). The degree of compaction in our case was of the same order of magnitude as that by Bott and Pinheiro.

#### 4. Summary

The following conclusions can be made from the present work:

1) On both titanium and aluminum brass tubes, the same filamentous microbial was predominant and vegetative through the year round, developing into the slimy deposit. The microorganism seemed to be identified as iron-bacteria.

2) As more than 95% of deposit was the water content, the thermal conductivity of deposit could be understood to be nearly the same as that of the water. In regard to the compaction of the deposit, the in-situ thickness at 2 m/s of water speed was pointed out to be less by 25% to 50% than that at the sedimentation described here.

3) In the case of the weekly sponge ball cleaning (6 balls/h/W), the titanium tube fouled at about twice the rate of the aluminum brass. The fouling resistance of the titanium tube increased by  $9 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{Kcal}$  for a week on the average, while  $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{Kcal}$  for the aluminum brass.

4) In addition to the increase of heat transfer resistance, the growth of the filamentous organism introduced the remarkable increase of flow resistance. Under weekly sponge ball cleaning, it was frequently experienced that the pressure drop of the titanium tube nearly doubled only during one week of operation without sponge ball cleaning.

5) The sponge ball cleaning for titanium tube gradually produced the residual fouling, being an asymptotic development of the thin tenacious inorganic film containing Mn, Fe and  $\text{SiO}_2$ . In order to remove and prevent from the residual fouling, needed was nylon brush or carborundum ball being more abrasive than sponge ball.

6) The carborundum ball cleaning of 1 ball every 2 hours (1 ball/2h) kept the titanium tube free from fouling. The nominal size of 27 mm diameter carborundum ball was superior to 25 mm diameter ball in order to maintain high efficiency for the titanium tube with 25.4 mm OD and 0.5 mm thickness. In either case, the titanium tube corroded with the same corrosion rate of 0.3 to  $0.4 \mu\text{m/Y}$ , being negligible from the

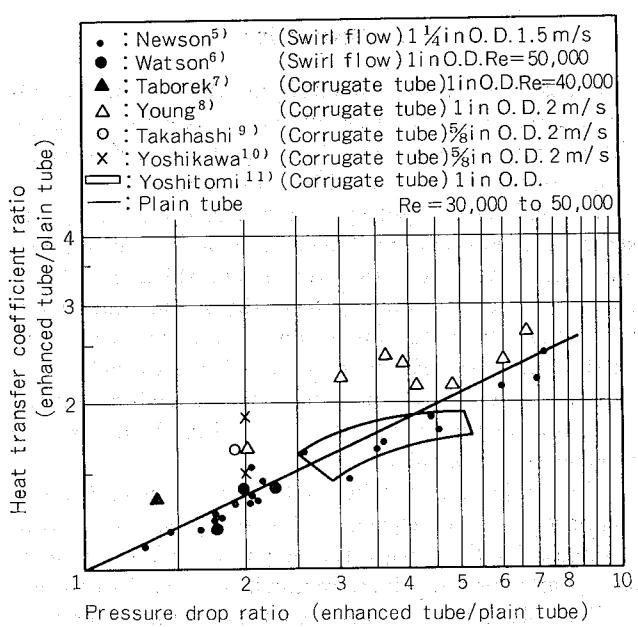


Fig. 18 Conversion efficiency of pressure drop to heat transfer coefficient for enhanced tubes.

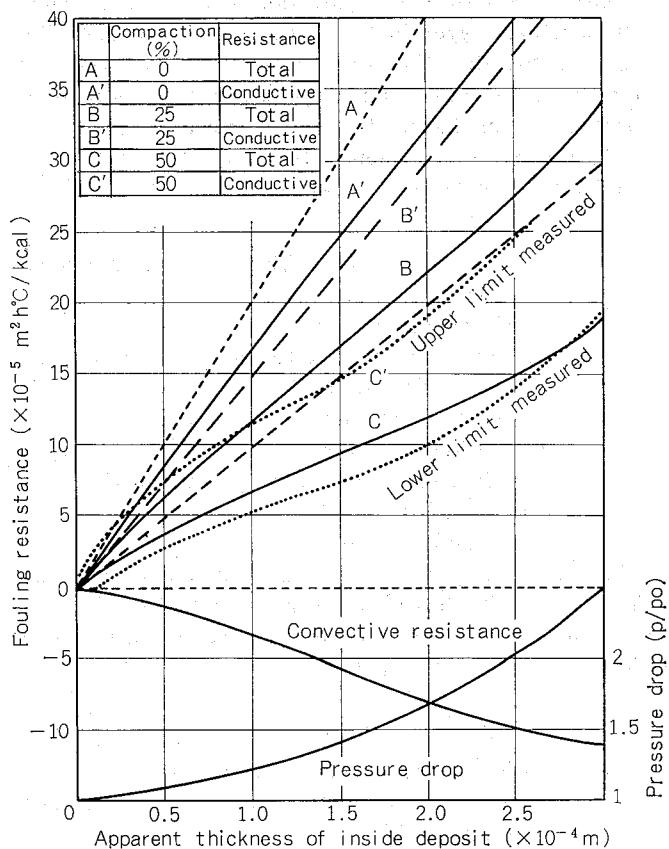


Fig. 19 Effect of the compaction of biofilm on the fouling resistance based on its apparent thickness including a correction for decreased convective resistance due to the biofilm development.

practical point of view.

7) The titanium tube with the carborundum ball cleaning of the high frequency accomplished nearly the same heat transfer performance as the aluminum brass tube with the sponge ball cleaning of 6 balls/h/W.

8) As far as the aluminum brass tube was concerned, the weekly sponge ball cleaning was recommended from the stand points of heat transfer and corrosion. The sponge ball cleaning of 6 balls/h/D yielded a high corrosion rate of about 0.1 mm/Y, suggesting the cleaning level was heavily excessive.

#### References

- 1) R. B. Ritter and J. M. Suitor : INCRA Progress Report 241A, April (1976).
- 2) K. Kawaguchi, K. Onda, S. Sato, K. Nagata and M. Shimono : Thermal and Nuclear Power, 30 (1979), 274.
- 3) T.O. Brock : Biology of microorganisms, Prentice-Hall, 3rd edition.
- 4) T.R. Bott and M.V.P.S. Pinheiro : The Can. Jour. of Chem. Eng., 55 (1977), 473.
- 5) I.H. Newson and T.D. Hodgson : Desalination, 14 (1974), 291.
- 6) A. P. Watkinson, D. L. Miletta and P. Tarasoff : AIChE symposium Series, 69 (1973), No. 131, 94.
- 7) J. Taborek, J. Palen and B. Cham : HTI Report 2439-300/5, (1970).
- 8) E. H. Young, J. G. Withers and W. B. Lampert : AIChE Symposium Series, 74 (1978). No. 174, 15; Ind. Eng. Chem. Process Design Develop, 10 (1971), 19.
- 9) A. Takahashi, T. Nosedani and K. Miyata : Sumitomo Light Metal Technical Report, 20 (1979), 134.
- 10) K. Yoshikawa : Furukawa Electric Technical Report No. 63 (1978), 1.
- 11) H. Yoshitomi, K. Ohba and Y. Arima : Thermal and Nuclear Power, 27 (1976), 171.

Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 合金の強度と  
応力腐食抵抗の改善に及ぼすジルコニウムの役割\*

吉田 英雄\*\* 馬場 義雄\*\*\*

The Role of Zirconium to Improve Strength  
and Stress-corrosion Resistance of Al-Zn-Mg  
and Al-Zn-Mg-Cu Alloys

by Hideo Yoshida and Yoshio Baba

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 合金の強度と応力腐食抵抗の改善に及ぼすジルコニウムの役割\*

吉田英雄\*\* 馬場義雄\*\*\*

## The Role of Zirconium to Improve Strength and Stress-corrosion Resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu Alloys

by Hideo Yoshida and Yoshio Baba

Experiments were carried out to clarify the role of zirconium to improve strength and stress-corrosion resistance of Al-6%Zn-1.8%Mg and Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu alloys.

Addition of approximately 0.2% zirconium followed by ingot homogenizing at 450°C for 8~16 hr improves remarkably the strength and stress-corrosion resistance of those alloys. Electron micrographs show zirconium in Al-Zn-Mg alloy precipitates in form of metastable Al<sub>3</sub>Zr during the ingot homogenizing. Spherical Al<sub>3</sub>Zr particles are found to inhibit the growth of subgrain when the particles precipitate at a certain size (100~500Å) and spacing (0.1~0.5μm). This is why the strength and stress-corrosion resistance improve. On the other hand, quench sensitivity of Zr-bearing alloys increases a little in the above condition since MgZn<sub>2</sub> stable phase precipitates at the misfit surface between Al<sub>3</sub>Zr and matrix during slow quenching.

### 1. 緒 言

近年、一般構造用の Al-Zn-Mg 系合金 (7003, 7021) のみならず、航空機用の Al-Zn-Mg-Cu 系合金 (7010, 7050) にも微量添加元素としてクロムにかわってジルコニウムが使われるようになってきている<sup>1)</sup>。その最大の理由はジルコニウム添加合金はクロム添加合金ほど焼入感受性が敏感でなく、したがって強度の改善が比較的容易であり、しかも耐応力腐食割れ性にすぐれているからと考えられる。<sup>2), 3)</sup>

通常ジルコニウム添加量は0.1~0.2%であるが、その下限値と上限値ではその効果にかなりの差があることが予想されるし、鋳塊の均質化熱処理などによってもかなりの影響を受けるものと思われるがこれまでその詳細は明らかにされていない。またジルコニウムの焼入感受性あるいは耐応力腐食割れ性に影響する程度がクロムと異なる理由についても明確ではない。クロム添加合金が焼入感受性に敏感である。すなわち焼入性が悪い理由として溶体化処理温度でも不溶性のままで存在するクロム系化合物(Al<sub>18</sub>Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>)とマトリックスの界面 (misfit surface) に溶質原子が徐冷中に平衡相として優先析出し、その後の時効硬化に寄与し

ないためと考えられているが、ジルコニウムの作用についてはあまり明確ではない<sup>4)</sup>。

本研究では、前報<sup>5)</sup>のクロム添加の影響に引き続いて、Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 系合金の強度と耐応力腐食割れ性におよぼすジルコニウムの役割を検討するために、ジルコニウム添加量と鋳塊熱処理をいろいろ変えて調査した。

### 2. 実験方法

高純度アルミニウム地金をベースとして Al-6%Zn-1.8%Mg 合金と Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金にそれぞれジルコニウムを添加しない試料と 0.1, 0.2, 0.3% 添加した試料を造塊は 100mm 厚 × 200mm 幅 × 800mm 長さの小型連鋳塊で、各試料の化学成分の分析結果を Table 1 に示す。各鋳塊を長さ方向に切断して、厚さ 16mm のスライスとして、それぞれ空気炉中で 350, 400, 450, 500, 550°C に 24 時間保持し温度の影響を調べた。特に 450°C では 8, 16, 96 時間保持も追加して時間の影響についても調べた。空気炉では昇温時間に約 6 時間要し、所定時間保持後水焼入した。熱間圧延はジルコニウムの析出をできるだけおさえるために 350°C 以下でおこない一方向に厚さ 2 mm まで圧延した。その後さらに 1 mm まで冷間加工して最終の試験板厚とし

\*軽金属, 31 (1981), 20 に一部発表

\*\*技術研究所

\*\*\*技術研究所 工学博士

Table 1 Chemical composition.

(wt.%)

No.	Zn	Mg	Cu	Zr	Si	Fe
1	5.93	1.80	—	<0.01	<0.01	<0.01
2	5.98	1.81	—	0.10	<0.01	<0.01
3	5.95	1.85	—	0.18	<0.01	<0.01
4	5.92	1.84	—	0.31	<0.01	<0.01
5	5.91	1.85	1.55	<0.01	<0.01	<0.01
6	5.92	1.86	1.52	0.10	<0.01	<0.01
7	6.01	1.85	1.51	0.20	<0.01	<0.01
8	6.00	1.88	1.58	0.30	<0.01	<0.01

た。

時効特性を調べるために引張試験をおこなった。試験片は圧延方向に沿って長さ 200 mm, 幅 20 mm の板を採取して溶体化処理をおこなった。溶体化処理は 450°C で 2 時間保持後水冷した。人工時効は焼入後室温で 7 日間放置し、その後 150°C で焼戻し処理をおこなった。熱処理した試験片を平行部 12.5 mm, ゲージ長さ 50 mm に成形して引張試験片とした。なお焼入感受性についても焼入時の冷却速度をいろいろ変えて調べた。調査方法は 450°C × 2 時間（以下, hr と書く）の溶体化処理後、0.1, 1, 10°C/sec の平均冷却速度（450°C から 200°C までの平均速度）で冷却して水冷時の強度（硬度）と比較した。室温で 1 ヶ月放置した試料（T4 材）については硬度（Hv）で、室温放置 7 日後 150°C × 8 hr で焼戻した試料（T6 材）については耐力で比較した。

応力腐食割れ試験には、引張試験と同様に圧延方向に沿って長さ 200 mm, 幅 20 mm の試験片を採取して 450°C × 2 hr の溶体化処理後水冷し、室温放置 7 日後に 150°C × 8 hr の焼戻しした試験片を用いた。応力腐食割れ試験は試験片を内半径 12.5 mm で 180°C 曲げ加工し、圧延方向に沿って引張応力を負荷して（定ひずみ状態）、クロム酸混合液（CrO<sub>3</sub>: 36 g/l, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 30 g/l, NaCl: 3 g/l）中で 30 分間煮沸した。その後ダイマークチェックにて割れの発生状況を調べた。

ジルコニウムの役割を調べるために分析電子顕微鏡を用いてジルコニウム化合物の同定や分散状態を観察した。電顕試料は熱処理を施した 1 mm 厚の板を 50 μm までペーパーで研磨し、その後窓枠法にて電解研磨して作成した。電子顕微鏡の加速電圧は 200 kV で、成分分析にはエネルギー分散型分光器を用いた。

### 3. 実験結果

Fig. 1 は代表的な鋳塊均質化熱処理を行なったとき、Al-Zn-Mg 系合金（以下三元合金と呼称）および Al-Zn-Mg-Cu 系合金（以下四元合金と呼称）の 150°C での時効曲線がジルコニウム添加量によってどのように変化するかを調べ

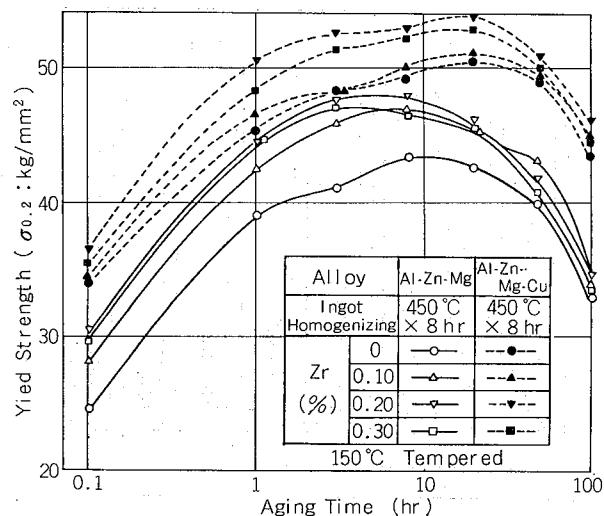


Fig. 1 Effect of Zr content on 150°C aging characteristics of Al-6%Zn-1.8%Mg and Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu alloys.

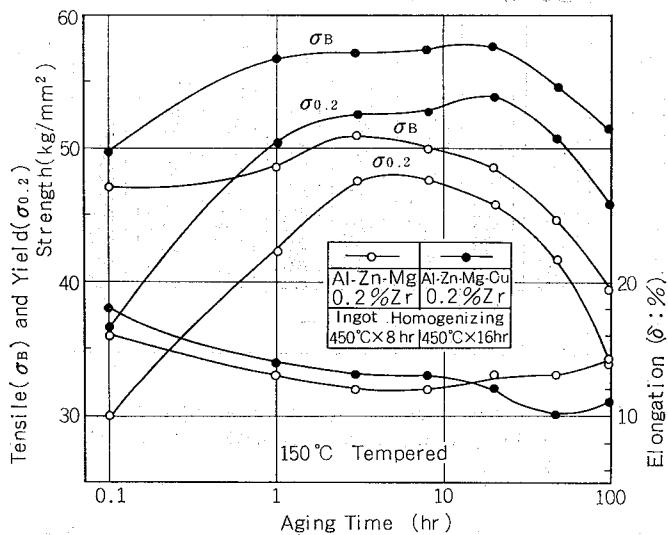


Fig. 2 Effect of ingot homogenizing on 150°C aging characteristics of 0.2%Zr bearing alloys.

たものである。三元合金では 0.1~0.3%Zr の添加により時効変化のピークが少し早くなりピーク時の耐力が 4~5 kg/mm<sup>2</sup> 上昇している。四元合金では 0.1%Zr の添加による効果はほとんど認められず、0.2~0.3%Zr の添加によりピーク時の耐力が約 3 kg/mm<sup>2</sup> 上昇している。Fig. 2 は、150°C の時効で最高の耐力値を示した 0.2%Zr 添加合金のより詳細な時効曲線を示したものである。150°C 時効での最高強度到達時間は三元合金では 3~8 hr、四元合金では 8~16 hr で、それぞれの引張強さは 51 kg/mm<sup>2</sup> および 58 kg/mm<sup>2</sup> である。伸びは最高強度を少し過ぎた時間で最も低下していることがわかる。

つぎにジルコニウムを含む合金について、時効特性と鋳塊の均質化熱処理の関係を調べた。Fig. 3 および Fig. 4 は、0.2%Zr を添加した三元合金と四元合金についてそれぞれ

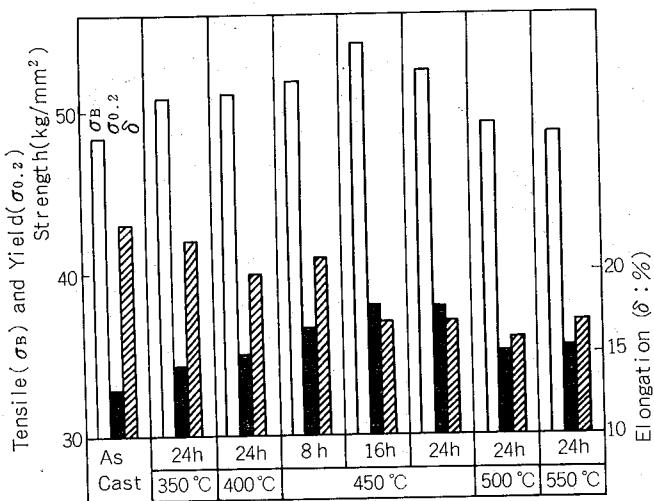


Fig. 3 Effect of ingot homogenizing on natural aging characteristics of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr alloy.

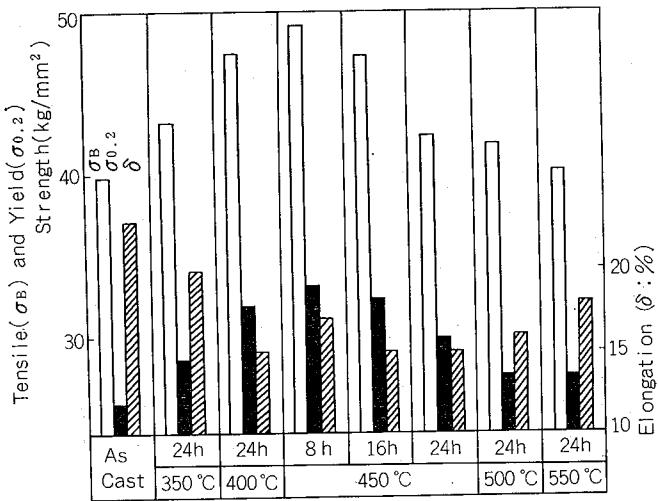


Fig. 4 Effect of ingot homogenizing on natural aging characteristics of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.2%Zr alloy.

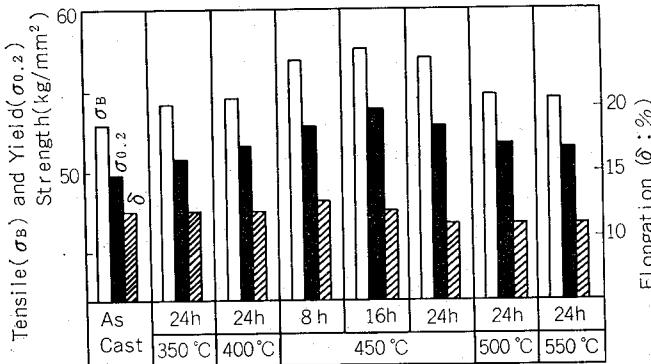


Fig. 5 Effect of ingot homogenizing on peak strength of 150°C aging curve of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr alloy.

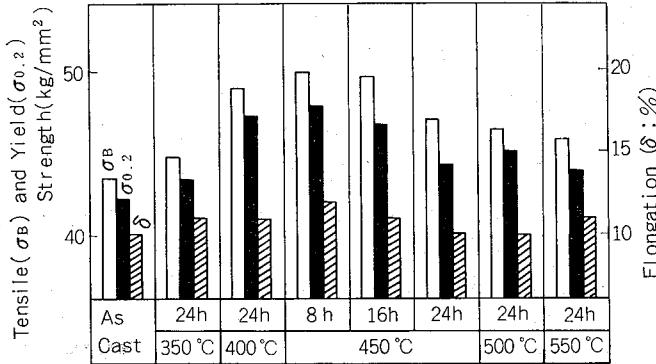


Fig. 6 Effect of ingot homogenizing on peak strength of 150°C aging curve of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.2%Zr alloy.

焼入後室温で1ヶ月時効した後の引張性質と鋳塊均質化熱処理の関係を示したものである。いずれも350～550°Cの鋳塊均質化熱処理により強度は増大し、伸びは減少するが、450°Cでの影響が最も著しい。鋳塊均質化熱処理なしのものに比べて三元合金では450°C×8hrの鋳塊均質化熱処理により引張強さで9kg/mm<sup>2</sup>増大し、四元合金では450°C×16hrの鋳塊熱処理により引張強さで5kg/mm<sup>2</sup>増大している。Fig. 5およびFig. 6は、0.2%Zrを添加した三元合金と四元合金について、それぞれ150°Cでの時効曲線のピーク時の引張性質と鋳塊均質化熱処理の関係を示したものである。傾向は室温時効の場合と変らず450°Cでの影響が最も著しい。鋳塊均質化熱処理なしのものに比べて、三元合金(450°C×8hr)では引張強さ7kg/mm<sup>2</sup>の増大、四元合金(450°C×16hr)では引張強さ5kg/mm<sup>2</sup>の増大が認められる。

焼入感受性におよぼすジルコニウム添加と鋳塊均質化熱処理の影響については三元合金についてのみ検討した。

Fig. 7およびFig. 8は、焼入後室温で1ヶ月時効したT4材と、焼入後室温で1週間放置したあと150°Cで8hr焼も

どしたT6材について、それぞれの焼入感受性におよぼすジルコニウム添加と鋳塊均質化熱処理の影響を調べた結果である。横軸は450°Cから200°Cまでの平均冷却速度で、縦軸は水冷材(10°C/sec以上)の時効後の硬度あるいは耐力を100としたときの徐冷材(10<sup>-1</sup>～10°C/sec)のそれぞれの値を百分率で示したものである。通常、実用押出材の強制空冷速度1～3°C/secでは、水冷材に比べてほとんど強度低下は認められないが、冷却速度0.1°C/secでは0.2%Zrの添加によりかなりの強度低下が認められる。すなわち室温時効材では純三元合金が水冷材の95%に対して、0.2%Zr添加材では77%にまで低下する。一方、150°C時効材では純三元合金が水冷材の90%に対して、0.2%Zr添加材では61%にまで低下する。鋳塊均質化熱処理によってもかなりの影響をうけ、400～450°C×8～24hr熱処理したものは特に強度低下が著しい。以上のようにジルコニウムの添加により焼入感受性は敏感になるが、クロムの添加にくらべるとその影響はかなり小さい。通常の応力腐食割れ防止に必要な添加量で比較すると、0.20～0.25%Cr添加の0.25

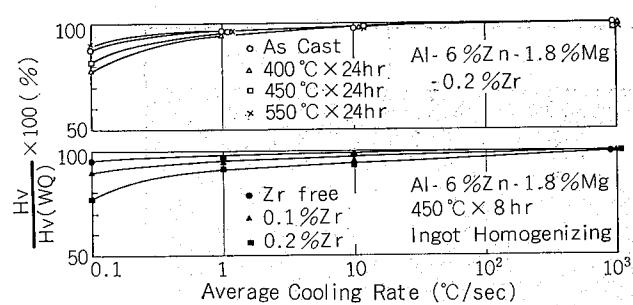


Fig. 7 Effects of ingot homogenizing and Zr content on quench sensitivity of Al-6%Zn-1.8%Mg alloys (T4 tempered).

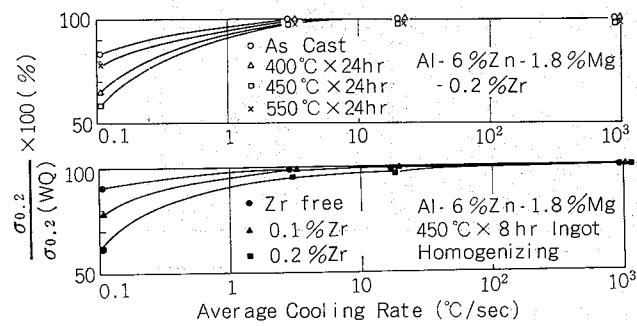


Fig. 8 Effects of ingot homogenizing and Zr content on quench sensitivity of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy (T6 tempered).

°/sec 徐冷材は水冷材にくらべて 50~60% の強度しか得られないが、0.15~0.2%Zr 添加の同一速度での徐冷材は水冷材にくらべて約 80% の強度が得られる。この影響の違いについては後で考察する。

応力腐食割れ性におよぼすジルコニウム添加と鋳塊均質化熱処理の影響を Table 2 に示す。150°C で 8hr 焼戻した試料をループ状に曲げクロム酸混合液で促進試験を行ない割れを五段階で評価した。三元合金、四元合金とともに、0.1% Zr 添加では耐応力腐食割れ性は十分ではなく、全く応力腐食割れを生じないためにはジルコニウム量が約 0.2% あるいはそれ以上必要であり、しかも鋳塊の均質化熱処理として三元合金では 400°C × 24hr あるいは 450°C × 8~16hr、四元合金では 450°C × 8~16hr が最適であることがわかった。

#### 4. 考 察

以上の実験結果から、Al-Zn-Mg 系三元合金あるいは Al-Zn-Mg-Cu 系四元合金の強度と耐応力腐食割れ性改善には、0.1%Zr 添加では十分ではなく、約 0.2%Zr の添加と鋳塊の均質化熱処理として 450°C × 8~16 hr 必要であることが明らかになった。またこの場合クロム添加の影響ほど顕著ではないが、焼入感受性に若干の影響を与えることも明らかになった。以下には組織観察の結果をまじえてそれぞれの理由について考察する。

Table 2 Effect of ingot homogenizing and additional elements on stress-corrosion cracking (accelerated S.C.C. test).

Alloy	As Cast	350°C		400°C		450°C			500°C		550°C	
		24hr	24hr	8 hr	16hr	24hr	24hr	24hr	24hr	24hr	24hr	24hr
1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
2	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
3	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	●	●	○	○	○	○	○	○	●	●	●	●
5	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
6	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
7	●	●	●	○	○	○	○	○	●	●	●	●
8	●	●	●	○	○	○	○	○	●	●	●	●

● large crack ○ middle crack □ small crack  
◆ minute crack □ no crack

Fig. 9 は鋳塊の顕微鏡組織に及ぼすジルコニウム添加量と均質化熱処理条件の影響を示す三元合金と四元合金の結果はきわめてよく類似しているので前者についてのみ示す。0.2%Zr が添加されると鋳塊の結晶粒 100μm 以下の大きさに微細化される。0.3%Zr 添加材には 50~100μm の化合物が生成され、EPMA で分析した結果 Zr と Al が確認されたので、Al<sub>2</sub>Zr と推定される。この EPMA で調べた結果を Fig. 10 に示す。Fig. 11 と Fig. 12 は、0.2%Zr が添加された三元合金と四元合金の鋳塊均質化熱処理の効果を EPMA で分析した結果である。Mg と Zn については 400°C × 24hr 以上の均質化熱処理でほぼ均一に拡散するが Cu については均一に拡散するためには最低 450°C × 8hr の均質化熱処理が必要であることが明らかになった。

Fig. 13 は、三元合金板材の断面顕微鏡組織に及ぼすジルコニウム添加量と鋳塊均質化熱処理との関係を示している。ジルコニウムが添加されていないと、鋳塊組織と同様 200~400μm 程度の大きな再結晶粒となる。ジルコニウムが添加されると、大部分が纖維状組織あるいは細長く伸びた再結晶組織となる。この再結晶粒の大きさはジルコニウムの添加量によって変わり、0.1% では 100~200μm の大きさ、0.2% では 100μm あるいはそれ以下となる。なお 0.3%Zr 添加材の組織は 0.2%Zr 添加材とほとんど変わらないので写真は省略した。また再結晶粒には、ジルコニウムの添加量の少ない程あるいは、均質化熱処理温度が高温で時間が長い程なりやすい。こうした結晶粒に及ぼす鋳塊均質化熱処理条件の影響を、0.2%Zr を含む三元合金および四元合金についてさらに詳しく調べたのが Fig. 14 および Fig. 15 である。三元合金では鋳造のままあるいは 350°C × 24hr の均質化熱処理材はほぼ完全な再結晶組織を示しており、結晶粒度は 50~100μm と比較的小さい。均質化熱処理温度が

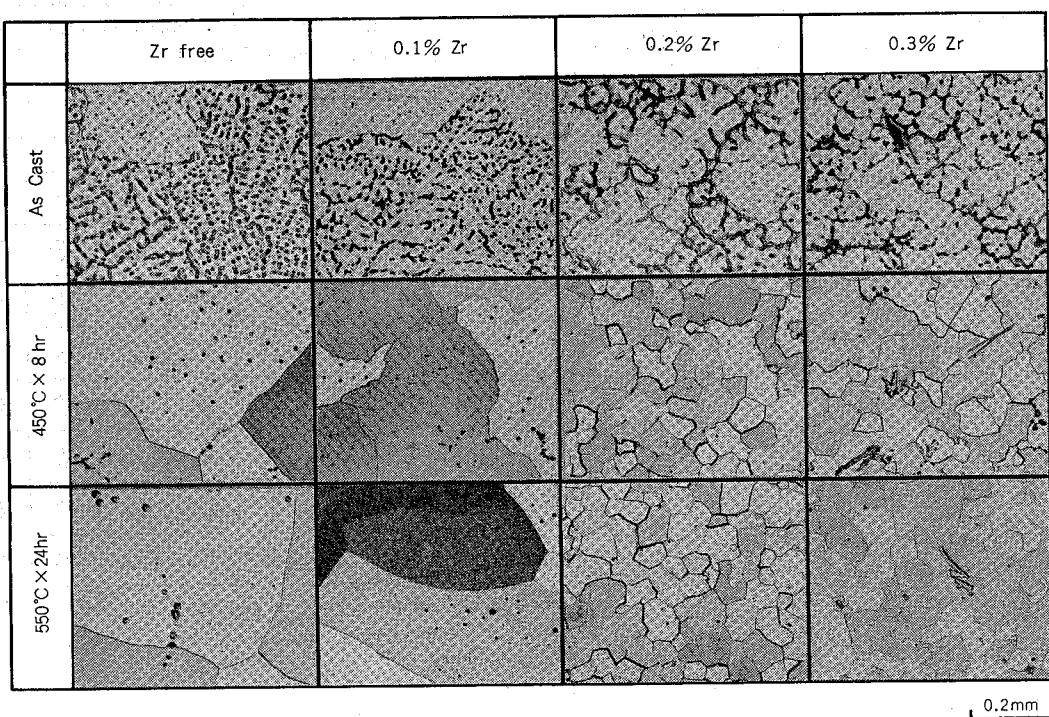


Fig. 9 Effects of Zr content and homogenizing condition on the microstructures of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy ingots.

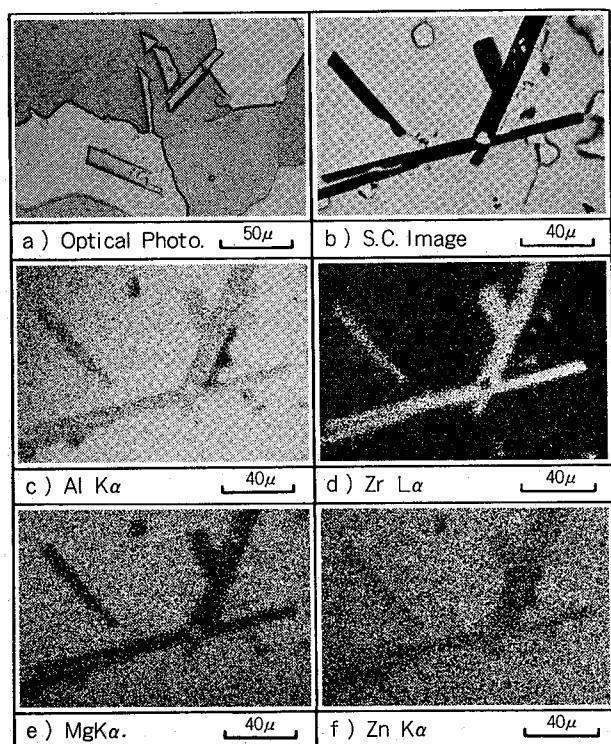


Fig. 10 Characteristic X-ray analyses of giant compound in Al-6%Zn-1.8%Mg-0.3%Zr alloy ingot.

400～450°Cでは再結晶が完了せず纖維状組織が残存する。400°C×24hrまたは450°C×8hrのものは再結晶粒が少なく大部分が纖維状組織となっている。450°C×96hrのものあるいは500°C以上で均質化熱処理したものは再びほぼ完全な再結晶組織となっており、結晶粒度は100～200μmとやや粗大化している。四元合金の場合も三元合金と傾向は似ているが、纖維状組織の残存がかなり少ないので特徴である。

以上、0.2%Zrの添加と400～450°C×8～24hrの鋳塊均質化熱処理が纖維状組織の保持に効果的であることが明らかにされたが、さらに電顕観察によりその理由を考察してみた。Fig. 16は0.2%Zr添加の三元合金板を用いて溶体化処理後水焼入れした試料のジルコニウム系化合物の大きさと分散状態を観察した結果である。焼入直後観察しているのでジルコニウム系化合物以外はほとんど析出していないものと考えられる。As Castの鋳塊をもじいて圧延した試料ではジルコニウム系化合物はほとんど確認できなかった450°C×24hr均質化熱処理した試料には大きさ100～150Åと推定されるジルコニウム系化合物が析出しており、熱処理温度が500°C、550°Cと高温になるにつれて、析出物は粗大化し、形状も球状から棒状に成長していくのが観察される。また、450°C熱処理材には1～5μmの大きさの亜結晶粒(Sub-grain)が数多く観察される。この亜結晶粒界(Sub

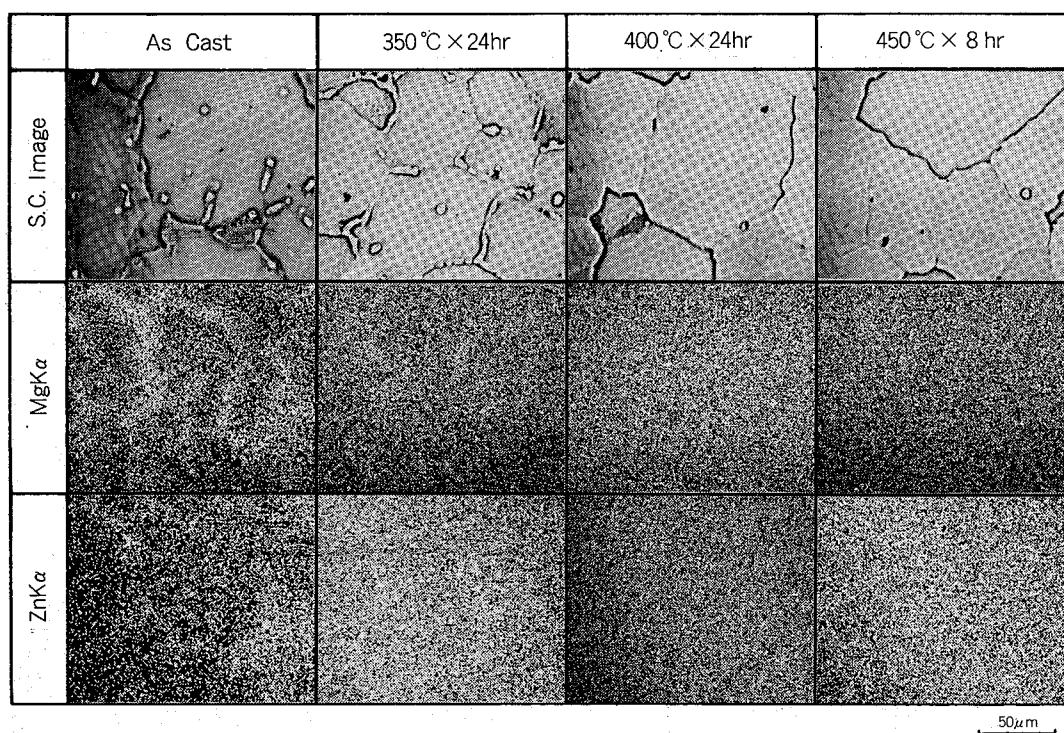


Fig. 11 Electron prove microanalysis on homogenized ingots of Al-6%Zn-1.8%Mg 0.2%Zr alloy.

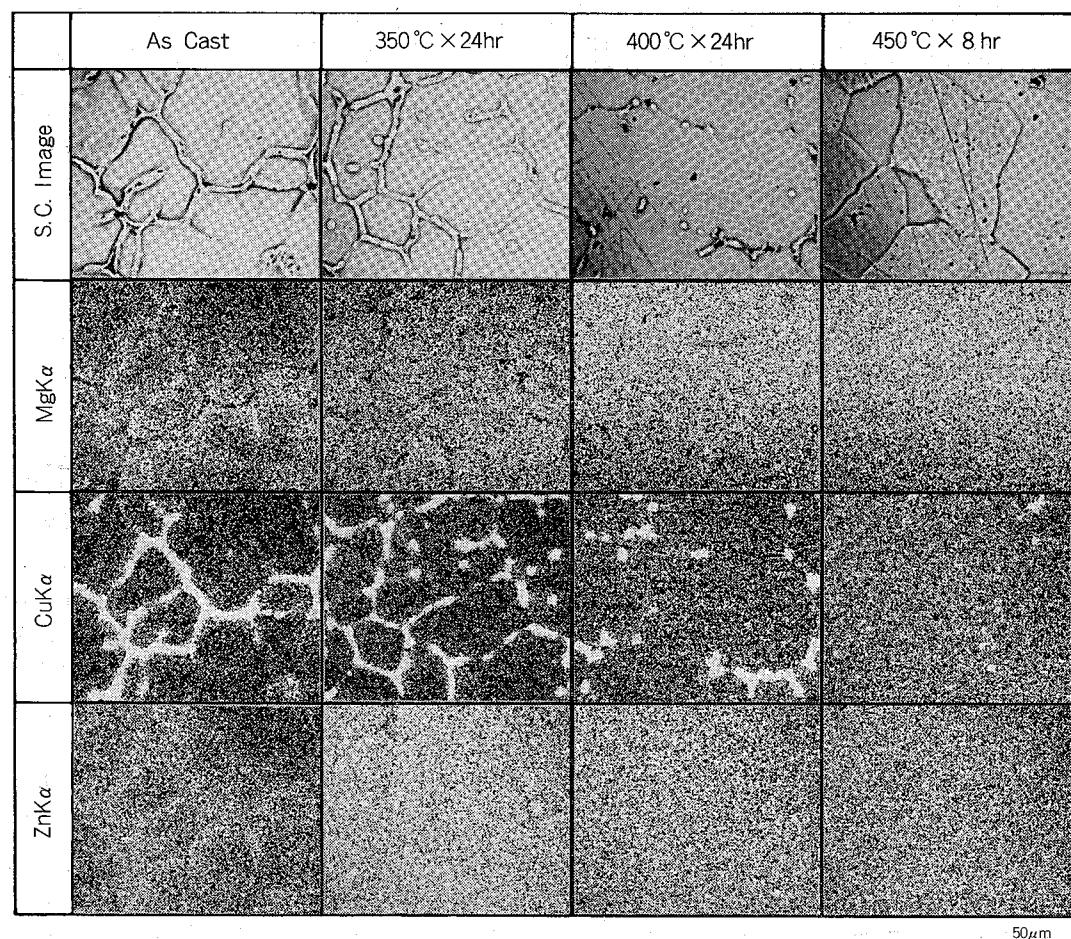


Fig. 12 Electron prove microanalysis on homogenized ingots of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.2%Zr alloy.

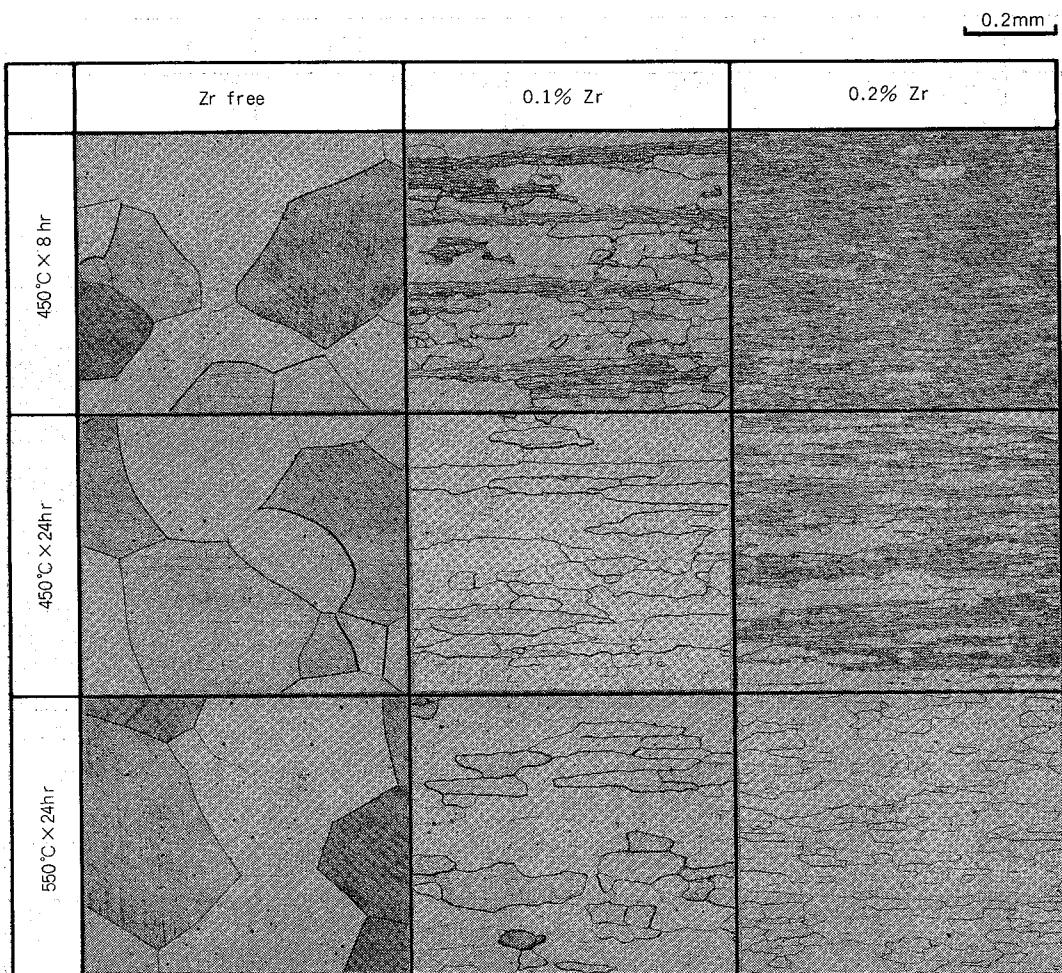


Fig. 13 Effects of Zr content and homogenizing condition on the microstructures (cross-section) of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy sheets.

-grain boundary) とジルコニウム系化合物間に相互作用が認められるので分析電子顕微鏡で詳しく調べた。Fig. 17 は溶体化処理水焼入れ後、 $\gamma'$ 相を微細に析出させるために $100^{\circ}\text{C} \times 16\text{hr}$ の高温時効した試料について元素分析を行なった結果である。 $100\text{\AA}$ 以下の微細な析出物としてマトリックス内に分散しているのが $\gamma'$ (MgZn<sub>2</sub>)相で、 $100\text{~}500\text{\AA}$ の球状あるいは楕円体状の化合物がジルコニウム系化合物であることが確認された。元素分析ではジルコニウムとともに亜鉛も検出されているが、これは化合物周囲のマトリックスの影響によるものと考えられる。亜粒界がこれらのジルコニウム系化合物により釘づけされているのが明らかである。

Al-Zr系合金の析出に関する従来の研究<sup>6)-13)</sup>から $350\text{~}550^{\circ}\text{C}$ の熱処理温度で析出する化合物はAl<sub>3</sub>Zrで、この化合物は時効初期でアルミニウムと同じ格子定数( $a=4.05\text{\AA}$ )をもつ面心立方晶であり、長時間時効すると平衡相の体心正方晶( $a=4.013\text{\AA}$ ,  $c=17.32\text{\AA}$ )に変化することがわかっている。本研究で観察されたジルコニウムの析出に関してもほぼこの純二元系における析出挙動と同じと考えてよ

いと思われる。特に $450^{\circ}\text{C}$ で均質化熱処理した試料についてはほぼ準安定相の構造を保持しているものと推定される。以上の電顕観察から $0.2\%$ Zrを含む三元合金の鋳塊の均質化熱処理を行なうとAl<sub>3</sub>Zrを析出して $450^{\circ}\text{C} \times 8\text{~}24\text{hr}$ の熱処理では、 $100\text{~}500\text{\AA}$ に成長する。この程度の大きさで $0.1\text{~}0.5\mu\text{m}$ の間隔で分散した球状粒子は亜粒界を釘づけし亜結晶粒の成長を妨げていることがわかった。こうした電顕観察とFig. 14, 15に示した板の断面組織と対比して考えると板組織が繊維状もしくは微細再結晶粒組織になるのはAl<sub>3</sub>Zrの析出物によって亜結晶粒の成長が妨げられるからということができる。しかしながらAl<sub>3</sub>Zrが凝集して球状から棒状に変わるとその効果はもはやなく板の断面組織も $100\text{~}200\mu\text{m}$ の細長い結晶粒となる。なおAl-Zn-Mg-Cu合金では繊維状組織があまり観察されずにむしろ微細な再結晶粒組織になりやすい理由については、Cuを含んだ合金ではAl<sub>3</sub>Zrと異なったAlCuZr系の化合物(AlCu<sub>2</sub>Zr)<sup>13)</sup>が析出するからと考えられるが現在のところ確認できていない。電顕組織観察と時効特性あるいは耐応力腐食割れ性の調査結果からジルコニウムの役割について考察する。強度特

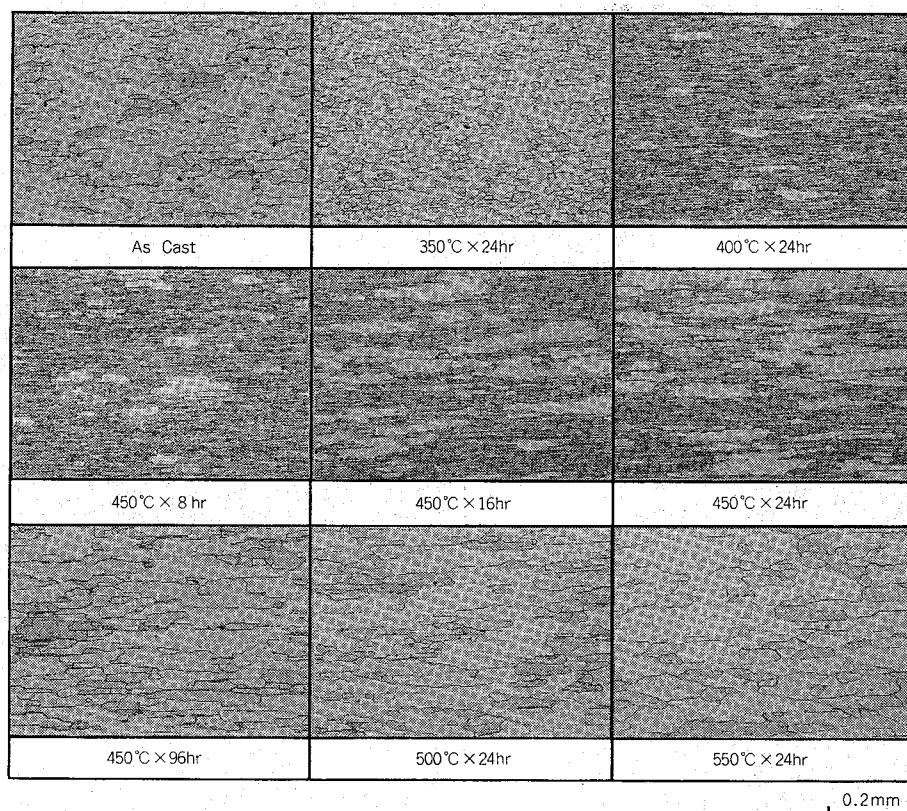


Fig. 14 Effect of homogenizing condition on the microstructures (cross-section) of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr alloy sheet.

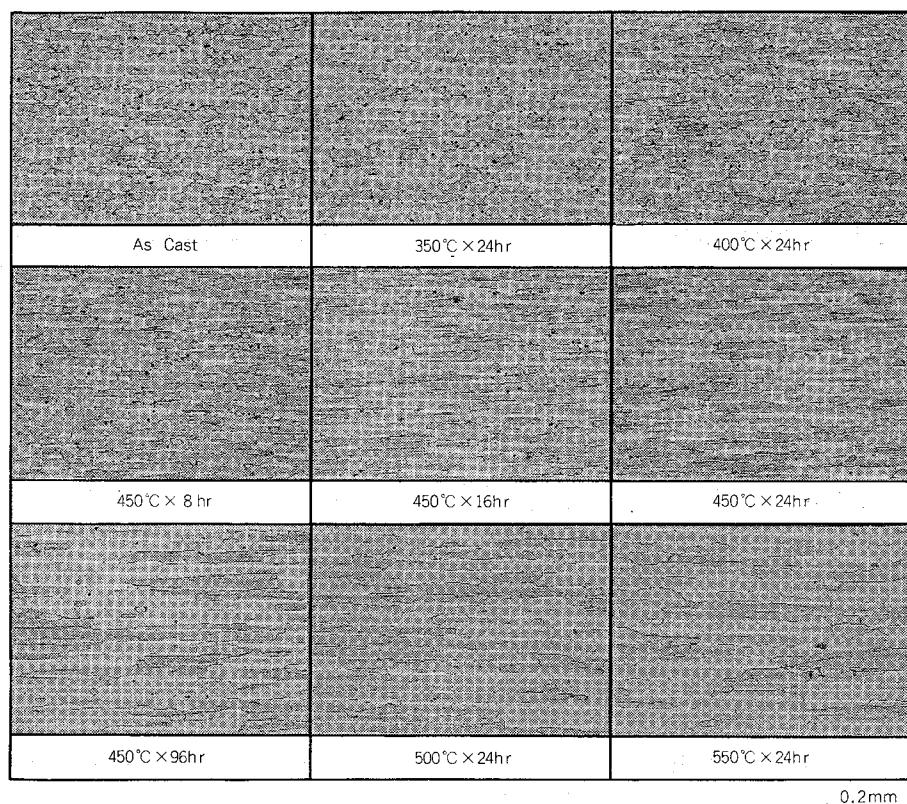


Fig. 15 Effect of homogenizing condition on the microstructures (cross-section) of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.2%Zr alloy sheet.

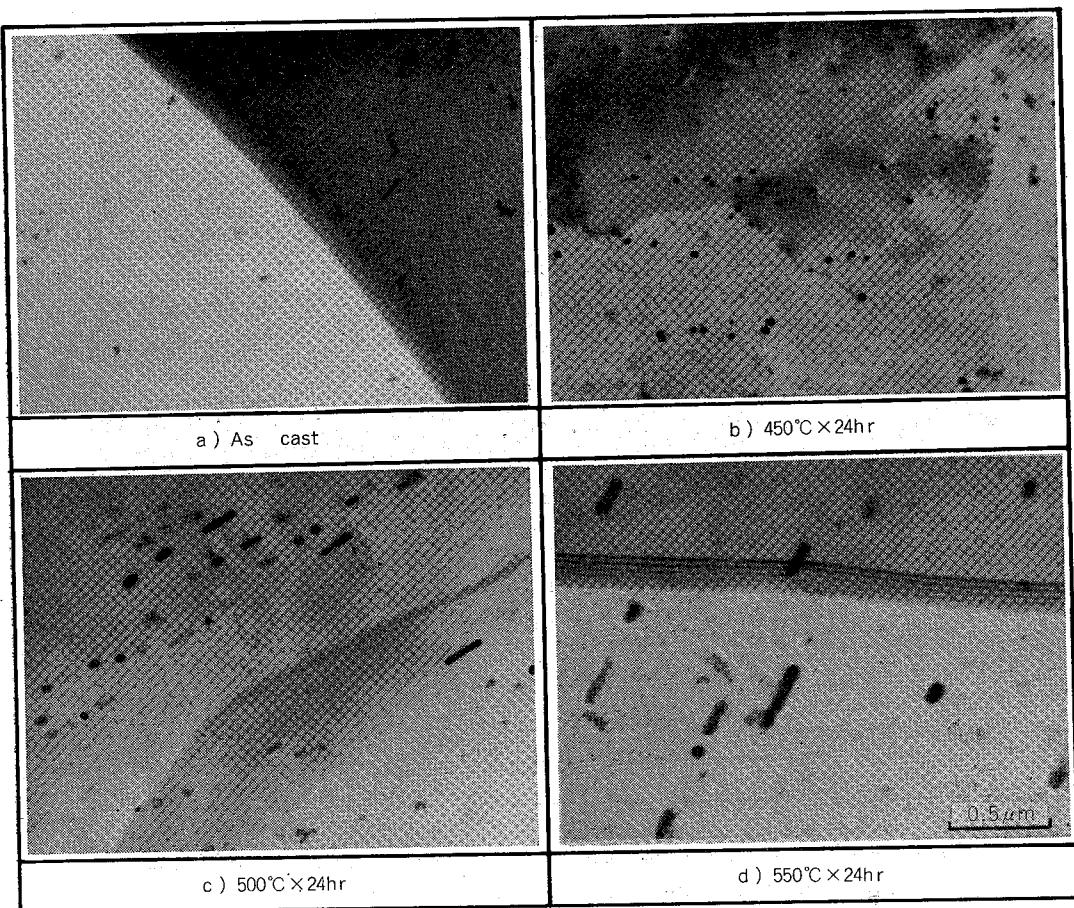


Fig. 16 Electron micrographs of Al-Zr precipitates in Al-6%Zn-1.8Mg-0.2%Zr alloy sheet.

性、耐応力腐食割れ性に関しては、結晶組織、結晶粒の形状と大きさに依存することが従来の研究から明らかになっている<sup>5), 14)-17)</sup>。強度と結晶組織の関係については、一般によく知られているように結晶粒の大きさに依存し、微細であればある程強度は高くなる。またその組織が纖維状組織のように一方向に細長く伸びた組織であればその伸びた方向の強度は高くなる。本研究で得た結果もほぼこの傾向にあり、纖維状組織あるいは微細な再結晶粒組織であれば時効後の引張強度は高い値を示す。また耐応力腐食割れ性に関しては組織との関連が明らかにされており、一般に纖維状組織ほど耐応力腐食割れ性に優れ、再結晶組織になる程劣る。Dayらの研究<sup>15)</sup>によれば、これは粒界構造の違いからくるものと説明されている。すなわち小傾角粒界か大傾角粒界かにより応力緩和や析出状態が異なり、小傾角粒界の方が耐応力腐食割れ性に優れているとされている。本研究の結果もDayらの実験結果と同様に纖維状組織が耐応力腐食割れ性に優れている。以上の強度特性あるいは耐応力腐食割れ性に関してはジルコニウムは直接的な役割は果していないで、むしろ結晶組織を纖維状あるいは微細な再結晶粒にして、時効後の引張強度を高めたり耐応力腐食割れ

性向上させるという間接的な役割を担っているものと考えられる。一方、焼入感受性に関しては、むしろ直接的な役割を担っていることが電顕観察から明らかになった。

Fig. 18は450°C × 8hrの均質化熱処理したAl-Zn-Mg合金板を450°Cで溶体化処理して焼入したままの電顕写真である。a), b)は、焼入時の平均冷却速度が0.1°C/secの時の電顕組織で、a)はジルコニウムが添加されていない場合で、b)は0.2%Zrが添加された場合である。c)は0.2%Zrされた場合の水冷時の組織である。これらの写真からわかるようにジルコニウムが添加されていないと、焼入時の冷却速度が遅くても粒内には平衡相は全く析出してないことがわかる。一方ジルコニウムが添加されると、水冷材では微細なAl<sub>2</sub>Zrの析出物が観察されるのであるが、0.1°C/secの空冷材ではAl<sub>2</sub>Zrの析出サイトから平衡相が焼入中に析出してくることが観察される。すなわちAl<sub>2</sub>Zrとマトリックスとの界面(misfit surface)が平衡相の析出サイトになり焼入中に平衡相が析出するため焼入感受性が敏感になるものと考えることができる。また平衡相がAl<sub>2</sub>Zrの析出サイトから析出するために、平衡相の析出量はAl<sub>2</sub>Zrの分散状態に影響を受ける。Al<sub>2</sub>Zrが高温での熱処理によ

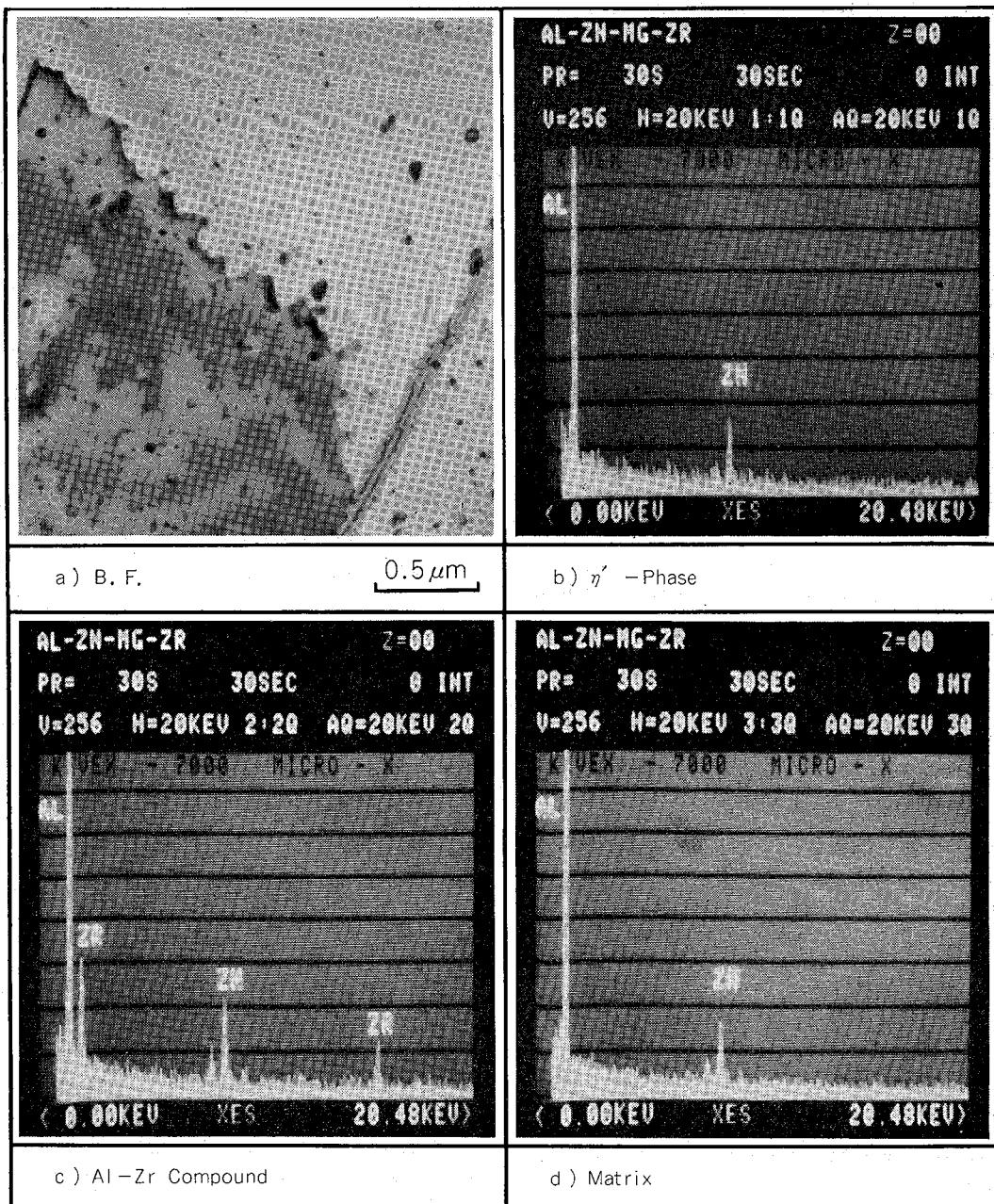


Fig. 17 Electron micrograph and energy dispersive analyses of X-rays of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr alloy sheet. (450°C×24hr ingot homogenizing)

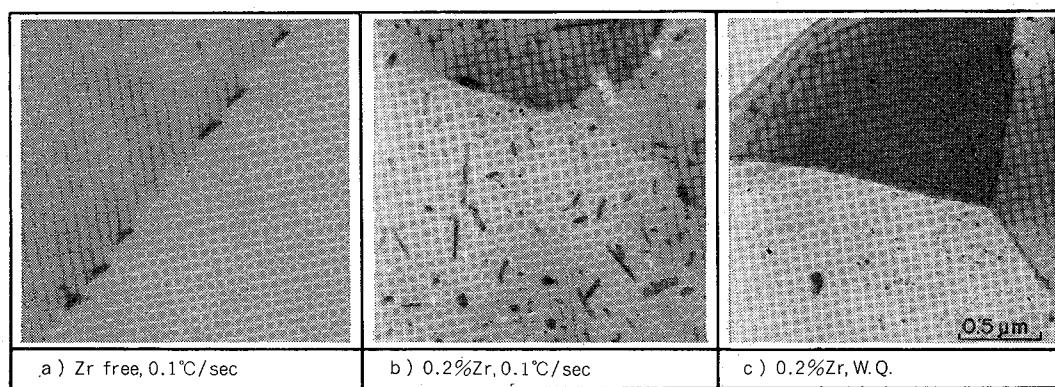


Fig. 18 Quenched structures of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy sheet (450°C×8hr ingot homogenizing). a) Zr: free, A.C.R. (average cooling rate) = 0.1 °C/sec, b) Zr = 0.2%, A.C.R. = 0.1 °C/sec, c) Zr = 0.2%, water quenching.

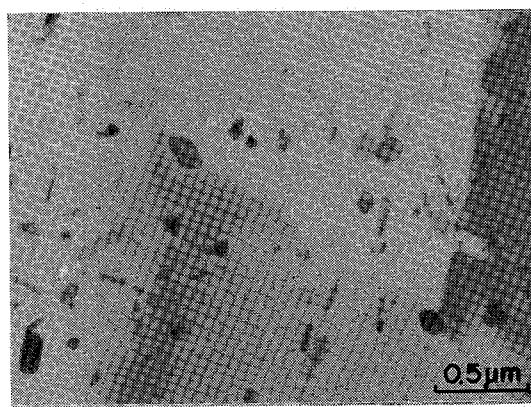


Fig. 19 Electron micrograph of Al-Cr precipitates in Al-6%Zn-1.8%Mg-0.22%Cr alloy sheet (450°C × 24hr ingot homogenizing, 450°C × 2hr W.Q.).

り凝集し始めると、平衡相の析出サイトが減少し、misfit界面の面積も減少するために焼入感受性は鈍くなるものと考えられる。こうしたmisfit界面での析出はクロム添加の場合にも観察されている<sup>2)</sup>。Fig. 19は0.22%Crが添加されたAl-6%Zn-1.8%Mg合金を450°C×24hrの均質化熱処理をして水焼入れした時の電顕写真である。クロム系化合物の析出しているのがわかるが、この化合物はジルコニウム系化合物より大きく、粒径が1000~2000Åである。クロム添加したAl-Zn-Mg合金の方がジルコニウム添加の場合に比べて焼入感受性が敏感なのは、クロム系化合物のmisfit界面の占める面積が大きいからと考えられる。

## 5. 結論

Al-6%Zn-1.8%MgおよびAl-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu合金の強度と耐応力腐食割れ性を改善するジルコニウム添加量と鋳塊の最適均質化熱処理を検討し、それぞれの理由を明らかにした。

(1) 強度と耐応力腐食割れ性を改善するにはジルコニウム添加と鋳塊の均質化熱処理の組合せが重要である。ジルコニウム添加量が0.1%では性能改善に不十分で、0.3%ではジルコニウム系の巨大化合物が鋳造時に晶出し材料欠陥となる。適量は0.2%近傍で、その時の鋳塊の均質化熱処理条件としては450°C×8~16hrが推奨される。

(2) ジルコニウムは、鋳塊を400°C以上で均質化熱処理することによりAl-Zr系の激細な化合物として析出する。Al-Zn-Mg-Zr系合金では、100~500Åの大きさの球状粒

子Al<sub>2</sub>Zrが0.1~0.5μmの間隔で分散し、これが亜結晶粒の成長を妨げ、繊維状組織を保持する。強度と耐応力腐食割れ性の改善は主として繊維状組織の保持によるものと考えられる。均質化熱処理温度がより高くなると、析出粒子が凝集し球状から棒状に大きく成長するとともに密度が減少するためにその効果が少なくなる。

(3) Al-Zr系の微細化合物とマトリックスの界面(misfit surface)は徐冷中に平衡相の析出サイトとなるため、ジルコニウム添加合金はAl-Zr系化合物が強度と耐応力腐食割れ性に最も効果のある析出状態で最も焼入感受性が敏感になる。しかしながら、クロム添加にくらべるとジルコニウムの焼入感受性に及ぼす影響はかなり小さい。この理由は、析出サイトの数には大差ないにもかかわらず、Al-Cr系化合物の方が、Al-Zr系化合物にくらべて粒径で2倍以上大きく、そのためmisfit界面の占める面積が大きくなるからと考えられる。

## 文 献

- 1) アルミニウムハンドブック：軽金属圧延工業会，(1978)，20.
- 2) Y. Baba : Proc. I.C.S.M.A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 3) Y. Baba : Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 4) 馬場義雄：日本金属学会会報, 17 (1978), 498.
- 5) 馬場義雄、高島章：本誌, 15 (1974), 287.
- 6) 堀茂徳、佐治重興、小林富夫：軽金属, 23 (1973), 194.
- 7) 堀茂徳、佐治重興、小林富夫：日本金属学会会誌, 37 (1973), 1134.
- 8) W. Dahl, W. Gruhl, W.G. Burchard, G. Ibe und C. Dumitrescu : Z. Metallkde, 68 (1977), 188.
- 9) S. Rystad and N. Ryum : Aluminium, 53 (1977), 193.
- 10) B. Thundal and R. Sundberg : J. Inst. Metals, 97 (1969), 160.
- 11) E. Nes : Met. Sci, 13 (1979), 211.
- 12) 西川精一、長田和雄、梅津清、小林繁美：軽金属, 27 (1977), 493.
- 13) Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1979.
- 14) A. Sendorek and A. W. Pearson : J. Inst. Metals, 99 (1971), 33.
- 15) M.K.B. Day, A.J. Cornish and T.P. Dent : Met. Sci. J., 3 (1969), 175.
- 16) 平松剛毅、筑田昌宏、宮木美光、長尾清：軽金属, 22 (1972), 702.
- 17) 馬場義雄、高島章：本誌, 16 (1975), 60.

技術資料

Hot•Top 鋳造法による鋳造小径棒の製造とその品質\*

城 谷 正 人\*\* 犬 丸 晋\*\*  
中 村 春 彦\*\*\*

Small Size Ingot Casting by Hot Top Process  
and Its Quality

by Masato Shirotani, Susumu Inumaru and Haruhiko Nakamura

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## Hot・Top 鋳造法による鋳造小径棒の製造とその品質\*

城 谷 正 人\*\* 犬 丸 晉\*\*  
中 村 春 彦\*\*\*

## Small Size Ingot Casting by Hot Top Process and Its Quality

by Masato Shirotani, Susumu Inumaru and Haruhiko Nakamura

### 1. はじめに

アルミニウムおよびアルミニウム合金の展伸材用の鋳塊は、現在ほとんどのものが、豎型の半連続鋳造法 (Direct Chill Casting, DC 鋳造法; 特に従来 DC 鋳造法はオープン・モールド鋳造法と呼ばれる) によって製造されている。オープン・モールド鋳造法は、よく知られているように、鋳型下端から直接水を鋳塊にあてて冷却する方法で、その鋳塊は緻密な凝固組織で、マクロ的な偏析および巣等の欠陥が非常に少ない。また、設備費が比較的安価であり、多連装鋳造が容易なことから生産性にもすぐれている。しかし、この方法はフロートを用いるために、多連装鋳造の場合、鋳造初期および終期の非定常時には作業人員の増加が必要となる欠点等がある。

近年、特にビレットの鋳造法として、内外のアルミニウム各社において積極的に研究開発がすすめられている方法に Hot・Top 鋳造法があり、すでに二三の会社では実用化されている。Hot・Top 鋳造法は、オープン・モールド鋳造法をさらに省力化および鋳塊品質の向上等を目的としたもので、各社種々の工夫が凝らされている。例えば、自動給油方式<sup>1), 2)</sup>、黒鉛または金属の薄肉リングを挿入する方式<sup>3), 4)</sup>、金属鋳型の内面に黒鉛を挿入する方式<sup>5)-7)</sup>、および不活性ガス等の気体を注入する方式<sup>8)</sup>等があげられる。

一方最近では、アルミニウムおよびアルミニウム合金の鍛造加工品がダイキャストや鋳物製品に代り、自動車等の部品に使用される傾向がでてきている。鍛造加工用素材としては、大径鋳塊より押出加工された押出棒が使用されて

いるが、コストダウンを目的とした直径 50~80mm の鋳造小径棒（以下鋳造棒と称する）が注目されている。鋳造棒の製造方法としては、まず、従来の方法であるオープン・モールド鋳造法があげられる。しかし、この方法はフロートによって鋳型内の湯面レベルを制御するために多連装鋳造が難しく、かつ品質の低下が考えられる。

そこで著者らは、フロートを用いない Hot・Top 鋳造法に注目し、鋳造棒の鋳造に適するように技術的改良を加えて多連装鋳造の開発に成功した。本稿では、鋳造棒の鋳造の難易性とその対策および得られた鋳造棒の品質について紹介する。

### 2. Hot・Top 鋳造法による鋳造棒の製造

#### 2.1 オープン・モールド鋳造法での問題点

図 1 に現在鋳塊の製造に広く使用されているオープン・モールド鋳造法の概念図を示す。溶湯は保持炉またはインライン処理装置で脱ガス等の溶湯処理が行なわれた後、分配鍋に供給され、さらにノズルを通じて鋳型へ供給される。鋳型内の溶湯の湯面レベルは、マリライト製フロートの浮力によって自動的に制御される。鋳型長さは一般に 70~130 mm であり、鋳塊はその下端から流出する水によって冷却される。

オープン・モールド鋳造法による直径 80mm 以下の鋳塊（すなわち鋳造棒）の製造における最も大きい問題点は、フロート使用による湯面レベルの制御法にある。鋳型内径が小さい場合、必然的にフロートとノズルの大きさが小さくなること、およびフロートと鋳型内径とのギャップがせまくなることによって、フロートの作動が悪くなり湯面レベルの制御は難しくなる。また、作業性も著しく低下する。したがって、オープン・モールド鋳造法による鋳造棒の多連装鋳造は困難であると思われる。

\*軽金属学会第58回春期大会（1980. 5）に一部発表

軽金属学会第59回秋期大会（1980. 11）に一部発表

\*\*技術研究所

\*\*\*名古屋製造所生産企画部

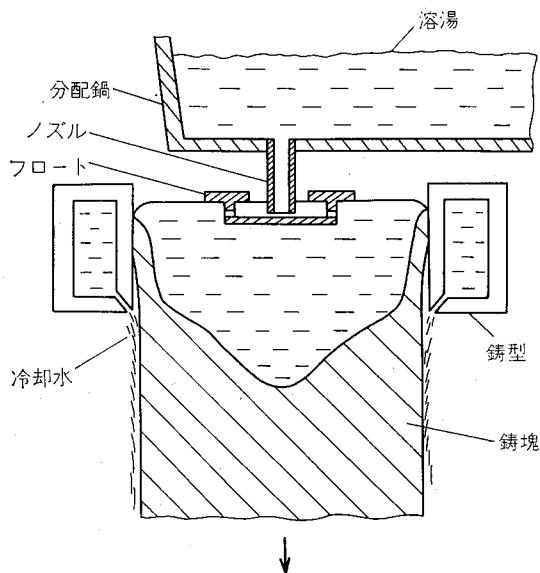


図1 オープン・モールド铸造法の概念図

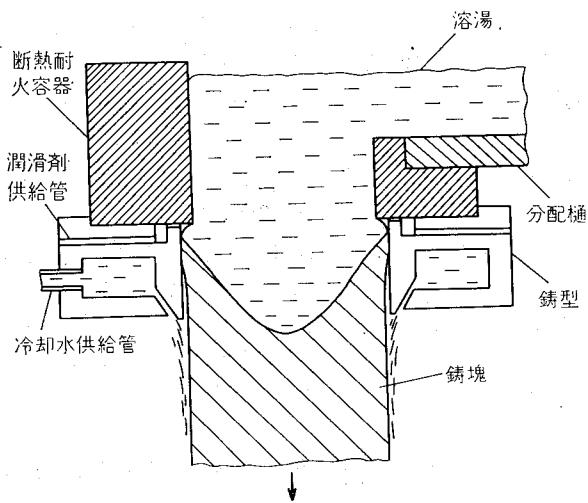


図2 Hot・Top 鑄造法の概念図

## 2.2 Hot・Top 鑄造法とその問題点

Hot・Top 鑄造法の概念図を図2に示す。Hot・Top 鑄造法は周知のように、長さ25~50mmの短かい鋳型と溶湯保持用断熱耐火容器から構成され、さらに、鋳型上部と断熱耐火容器の間から潤滑剤が供給される構造となっている。溶湯は分配槽を通じて各断熱耐火容器へ水平注湯される（それゆえ Level Pour Castingとも呼ばれる）。そのため、ガスおよび酸化物等の非金属介在物の巻き込みが極めて少ない。それぞれの断熱耐火容器内の湯面レベルは、分配槽の湯面レベルを制御すればよい。また、若干の湯面レベルの変動は鋳造条件にほとんど影響しない。鋳塊はオープン・モールド铸造法と同様、鋳型下端より流出する水によって直接冷却される。鋳造初期および終期の非定常時においては、フロートを使用しないため作業が容易であり、それによる人員の省力化が可能である。

Hot・Top铸造法において最も問題となることは、この方法特有のコールドシャット状の偏析の著しいリップルが、鋳肌表面に生じることである。リップルの生成機構については、Bergmann<sup>4), 9), 10)</sup>によって説明されている。すなわち、図3に示しているように、断熱耐火容器と鋳型との急激な熱変化によるものである。鋳塊が下降する際、鋳型の冷却により形成された凝固殻の上部にギャップが生じる(a~eの段階)。そのため、熱伝達の減少によって凝固殻が破壊され(fの段階)、溶湯がギャップ内に流入し新たな凝固殻ができる(gの段階)。この現象が周期的に繰返されることによってリップル表面が形成する。このリップルの防止対策としては、断熱耐火容器と鋳型との間に黒鉛または金属の薄肉リングを挿入したり<sup>3), 4)</sup>、不活性ガス等の気体をその間から注入したり<sup>8)</sup>、また鋳造速度を調整したりして<sup>11)</sup>急激な熱変化を低減させる方法等が考案されている。また、Bergmannはリップルの生成がHot・Top鋳型の形式、鋳造条件および溶湯の合金組成等に非常に影響されると報告している。このことは著者らの研究においても同様な結果を得ており、とりわけ鋳造速度による影響が最も大きいようである。

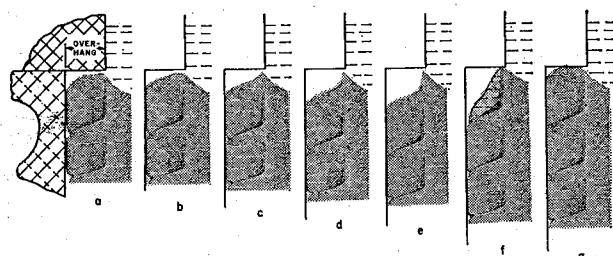


図3 Hot・Top 鑄造におけるリップルの生成機構

6063合金, 9インチビレット

鋳造速度: 4 in./min.

鋳造温度: 1290°F

サイクル時間 (a~g): 1.5秒

## 2.3 Hot・Top 鑄造法による鋳造棒の製造

Hot・Top铸造法は、フロートを使用できない鋳造棒の多連装铸造の方法として、現状では最適な铸造法であると考えられる。そこで、Hot・Top铸造法の適用を試みた。铸造棒の铸造において最も問題となることは、铸造初期の非定常時にしばしば発生する鋳塊の破断現象である。この現象は铸造棒の铸造特有のもので、特に液相一固相の温度差の大きい合金に発生しやすい。破断現象の発生機構を模式的に示すと、図4のように考えられる。すなわち、鋳型に接した溶湯は抜熱され凝固殻を形成する(aの段階)。凝固殻は鋳型の内面と焼付きを生じ、鋳塊下降の際、その一部に亀裂が発生する(bの段階)。さらに鋳塊が下降することによって亀裂はより大きくなり、ついには溶湯が流出し破断する(c~eの段階)。この対策として研究改良の結果、铸造初期に定常時の潤滑剤供給量より20~30%多量に潤滑剤

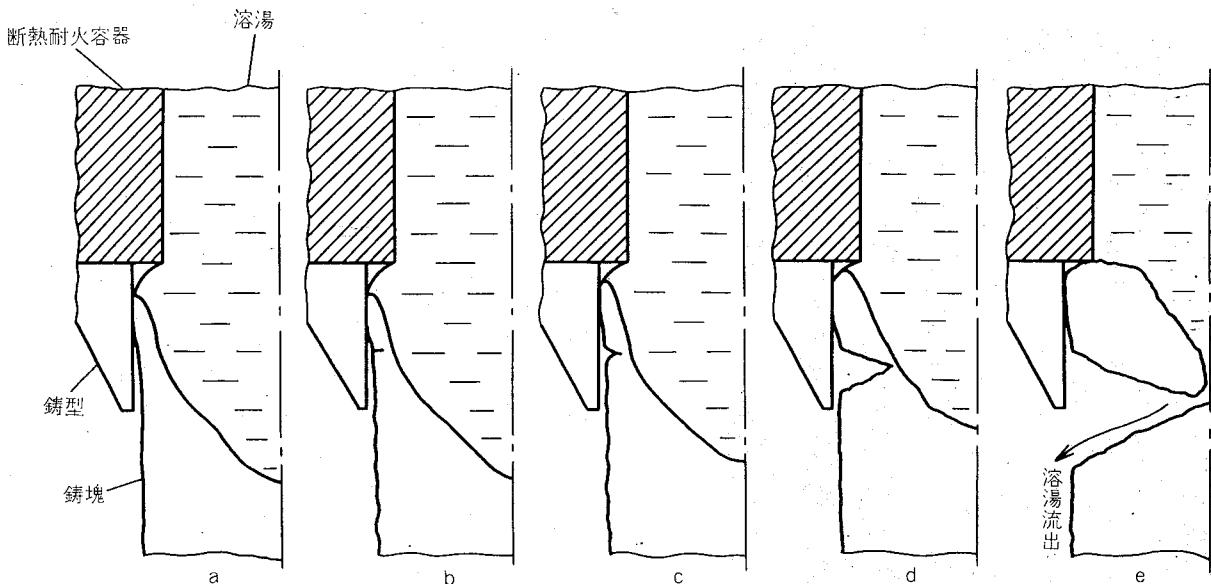


図4 鋳造棒の鋳造時における破断現象の発生機構

を供給することによって、鋳型内面での焼付きを低減させて破断現象を防止することができた。

このように、鋳造棒の鋳造においては、鋳造条件の一つである潤滑剤供給量の及ぼす影響が大きいことがわかる。図5はA2017合金の直径62mm鋳造棒について、鋳造速度を一定にした時の鋳肌表面に及ぼす潤滑剤供給量の影響を示したものである。図5からわかるように、潤滑剤の供給がない場合、鋳肌表面は鋳型内面での焼付きによるヒキツリが著しく、かかる時には、しばしば鋳造中鋳塊が破断する。潤滑剤供給量の増加とともにヒキツリは減少し、最適な供給量の場合、良好な鋳肌表面が得られる。さらに、その量以上を供給した場合、大きな凹凸を呈した横縞模様が鋳肌表面に生じる。この原因は、過剰な潤滑剤が凝固殻を内側へ押し出すためと推定される。

定常鋳造時の潤滑剤供給量は、合金の種類によって異なり、純アルミニウム系では少なく、合金元素の多い合金になるほど多量に必要とする傾向がある。

また、鋳造棒の鋳造においては、直径150mm~200mm鋳塊等に比較して、鋳造速度が著しく高く、300~600mm/minで鋳造される。そのため、断熱耐火容器と鋳型との急激な熱変化が低減され、リップルはほとんど発生しない。図6に潤滑剤供給量を一定にした時のA2017合金直径62mm鋳造棒の鋳肌表面に及ぼす鋳造速度の影響を示す。鋳造速度が低い場合、図6からわかるように、リップルが顕著にあらわれている。リップルの生成は鋳造速度の上昇とともに減少し、最適鋳造速度ではほとんど発生しないことがわかる。最適鋳造速度以上の鋳造の場合潤滑剤供給量不足によるヒキツリが発生し始め、合金の種類によっては鋳造割れが生じる傾向がでてくる。

鋳造棒の鋳造については、これまで述べてきたような問題点がある。そこで著者らは、まず1連装鋳造により基礎

的研究を開始し、鋳造棒の鋳造に適したHot·Top鋳型を考案した<sup>12)</sup>。つぎに、多連化の第一段階として、4連装鋳造において、各種合金についての鋳造条件を把握し、さらに、これらを基に多連装鋳造の開発に成功した<sup>13)</sup>。図7は多連装鋳造直後の鋳造棒の一部を示したものである。

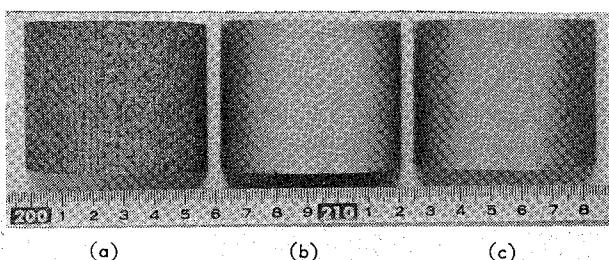


図5 A2017合金鋳造棒の鋳肌表面に及ぼす潤滑剤供給量の影響

- (a) : 潤滑剤の供給がない場合
- (b) : 潤滑剤供給量が不足の場合
- (c) : 最適な潤滑剤供給量の場合

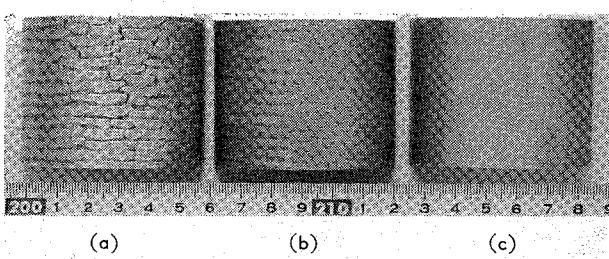


図6 A2017合金鋳造棒の鋳肌表面に及ぼす鋳造速度の影響

- (a) : 鋳造速度が低くすぎる場合
- (b) : 鋳造速度がやや低い場合
- (c) : 最適な鋳造速度の場合



図7 多連管铸造直後の铸造棒

### 3. 鋳造棒の品質

#### 3.1 鋳肌表面と成分偏析

適切な铸造条件により造塊された铸造棒は、良好な铸造表面が得られる。その表面は、酸化物等の巻き込みおよびオープン・モールド铸造法による大径铸造塊によくみられる

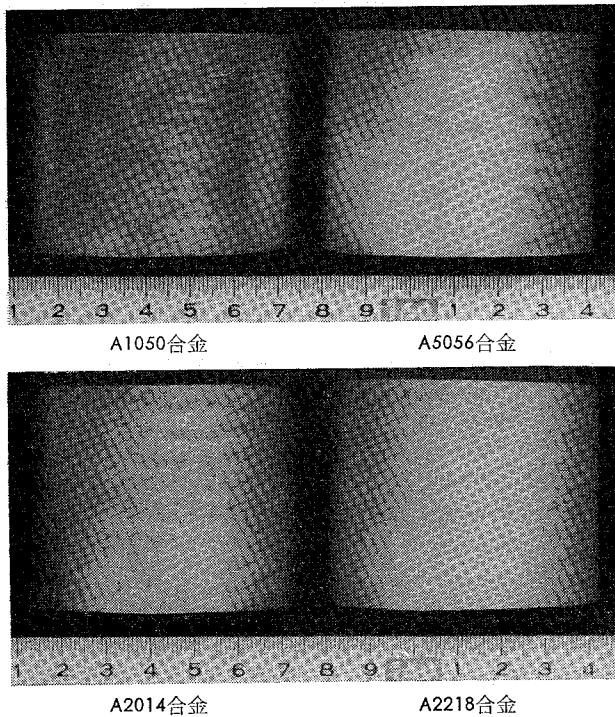


図8 鋳造棒の铸造表面の外観

発汗現象はなく、またリップルおよびヒキツリも極めて少ない。図8にA1050, A5056, A2014およびA2218合金の铸造表面の外観を示す。一般に、合金元素が少ないと铸造表面程度は良好となる傾向がみられる。

図9にA2017合金の直径62mm铸造棒およびオープン・モールド铸造法による直径260mm铸造塊の主要成分の偏析状況を示す。铸造表面程度と非常に結びつきが強い铸造部の逆偏析程度は、図9から明らかのように、直径260mm铸造塊に比較して铸造棒が極めて小さい。図10は両者の铸造部ミクロ組織を示したものである。ミクロ組織から観察される偏析層の大きさは、直径260mm铸造塊の場合0.2~0.3mmであるが、特に铸造程度の悪いときは0.5~1mmになることもある。铸造棒の場合はほとんどなく、铸造の極く表層にのみみられる。

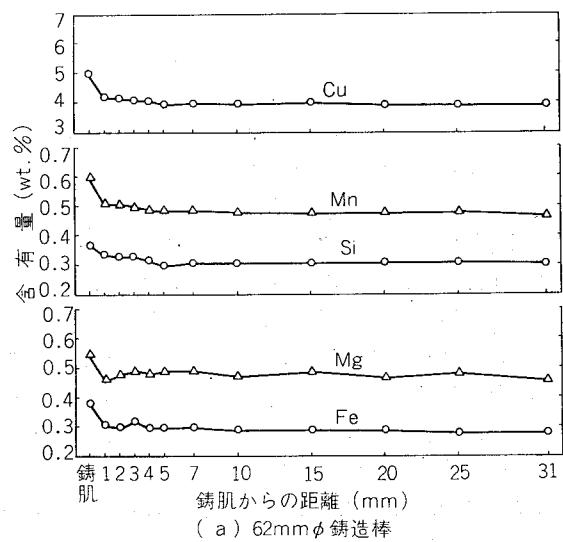
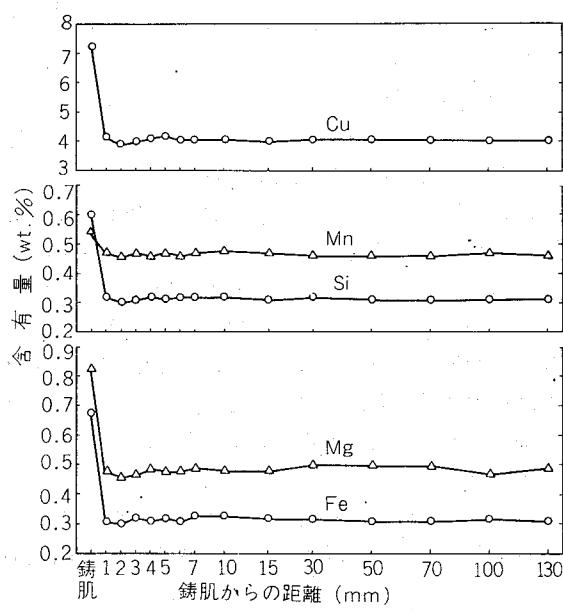
(a) 62mm $\phi$ 铸造棒

図9 A2017合金の铸造棒およびオープン・モールド铸造法による铸造塊の成分偏析状況

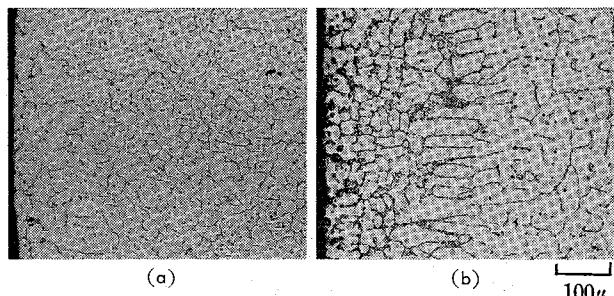


図10 A2017 合金鋳塊の鋳肌部ミクロ組織

(a) : 62 mm $\phi$  鋳造棒  
 (b) : オープン・モールド鋳造法による 260 mm $\phi$  鋳塊

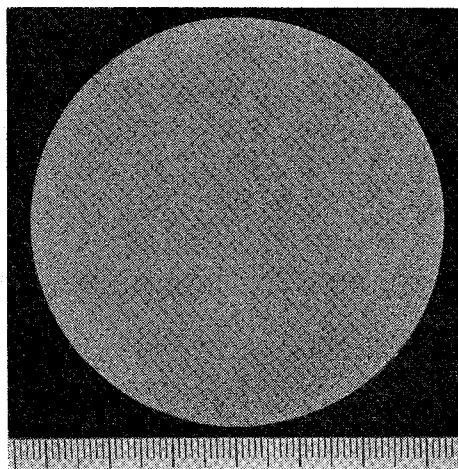


図11 A6061 合金鋳造棒の横断面マクロ組織

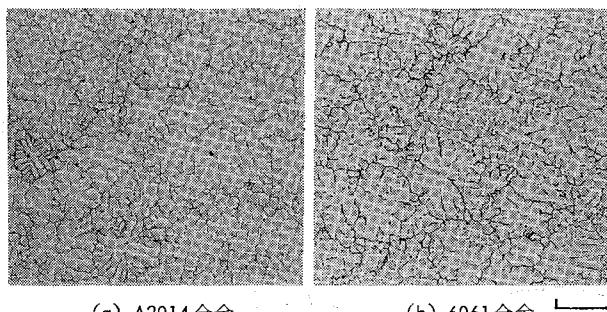


図12 鋳造棒の中央部ミクロ組織

### 3.2 鋳造組織

鋳造棒のマクロ組織の一例として、A6061合金の直径65 mm 鋳造棒の横断面マクロ組織を図11に示す。結晶微細化剤を使用していることもあり、結晶粒は非常に微細で均一な等軸晶組織である。フロートを使用していないため、オープン・モールド鋳造法による鋳塊のフロート部直下にしばしば発生する羽毛状晶は観察されない。

図12にA2014およびA6061合金鋳造棒の中央部ミクロ組織を示す。デンドライトセルサイズは両者いずれも極めて微細でかつ均一であり、その大きさは10~15μである。オープン・モールド鋳造法による大径鋳塊のデンドライトセルサイズに比較するとその大きさは、1/3~1/4の大きさとなっている。また、大径鋳塊中央部にみられる粒大デンドライト（浮遊晶）およびミクロキャビティはほとんどみられない。

### 3.3 鋳造棒の機械的性質

代表的な熱処理型合金鋳造棒の鋳造のまま(as cast)材、および均質化焼処理後大気中放冷(ソーキング)材の機械的性質を表1に示す。合金によっては、as cast材に比べソーキング材が高い値を示している。これは大気放冷したために冷却速度が大きくなり、若干の焼入効果があったものと考えられる。したがって、強度の冷間鍛造加工用として使用する場合は、炉冷またはO材軟化処理が必要であると考えられる。

## 4. 熱間鍛造加工度と熱処理後の機械的性質の関係

熱処理型合金は熱間鍛造加工後熱処理を行ない、機械的性質を向上させて使用されることが多い。このような用途には、現在押出棒が使用されているが、熱間鍛造加工度によっては鋳造棒でも使用可能な場合がある。そこで、鋳造棒および押出棒について、熱間鍛造加工度と熱処理後の機械的性質特に強度および伸びとの関係を検討した<sup>14)</sup>。

### 4.1 実験方法

供試材としては表2に示すとおり、A2014、A2017およびA6061合金の鋳造棒および押出棒を使用した。鍛造加工

表1 代表的な熱処理型合金鋳造棒の機械的性質

合 金	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	
	as cast	ソーキング後	as cast	ソーキング後	as cast	ソーキング後	as cast	ソーキング後
A2014	30.2	31.2	15.4	17.2	10	6	91.1	94.8
A2017	27.6	30.8	12.0	15.8	24	13	81.8	90.8
A6061	14.6	19.0	5.0	8.0	34	30	41.5	54.2
A7075	31.5	31.3	20.5	13.9	5	12	100.8	79.2

試験片は図13のように採取し、400~430°Cの温度で矢印の方向より10~90%の熱間自由鍛造加工を行なった。熱間鍛造後A2014およびA6061合金鍛造材はT<sub>4</sub>処理、A2017合金のそれはT<sub>4</sub>処理を施した後、鍛造材のL方向の引張試験を行なった。

#### 4.2 热間鍛造加工度と引張強さおよび伸びとの関係

図14は熱間鍛造加工度と熱処理後の引張強さおよび伸びとの関係を示したものである。A2014合金鍛造棒の場合、引張強さは30~40%以上の加工度で飽和状態となり、押出

棒とほぼ同等の値を示し、伸びは50~60%以上でその状態になる。A2017およびA6061合金鍛造棒の場合、A2017合金の伸びは40~50%以上の加工度、A6061合金の伸びは60%以上の加工度で飽和状態となり、その値は押出棒とほぼ同等である。引張強さについては両者とも加工度に影響されずほぼ一定の値を示しており、押出棒の値とほとんど差がない。一方、押出棒の引張強さおよび伸びは、各合金ともほぼ一定の値を示している。図15にA2014合金の代表的な試験片のミクロ組織を示す。図15からわかるように、鍛造棒の場合、加工度60%までは若干铸造組織が残存しているが、加工度80%では完全に铸造組織が消滅しており、その組織は押出棒の組織と大差がないことが観察される。このような傾向は、その他の熱処理型合金についても同様に得られた。

したがって、押出棒と同等の引張強さおよび伸び等が必要とされる熱処理型合金の鍛造品への鍛造棒の使用については、熱間鍛造加工度が少なくとも50~60%以上であることが必要であろう。

#### 5. 冷間鍛造加工性に及ぼす鍛造棒表面の影響

鍛造棒を冷間鍛造加工用素材として使用する場合、用途によっては、直径の寸法精度および鍛造棒の表面状況等が問題点として考えられる。そこで、鍛造棒の表面状況が、冷間加工性にどのように影響を及ぼすかをA6061合金鍛造棒について検討した<sup>15)</sup>。

##### 5.1 実験方法

直径の寸法精度および表面程度を向上させる方法としては、表面切削または表面矯正が考えられる。表3に表面切削または表面矯正した直径65mm供試材(鍛造棒；ソーキング材、押出棒；O材)の肉眼観察による表面状況、押出

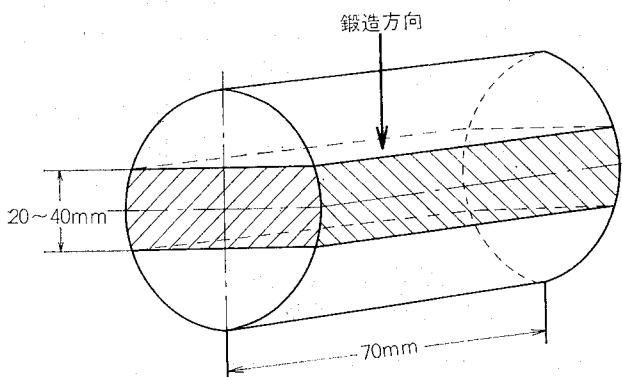


図13 鍛造棒および押出棒の熱間鍛造加工試験片

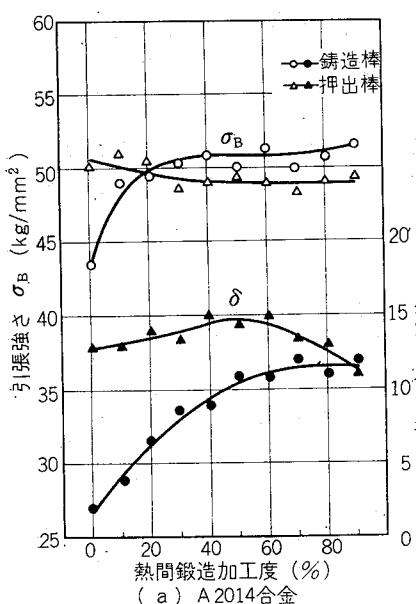
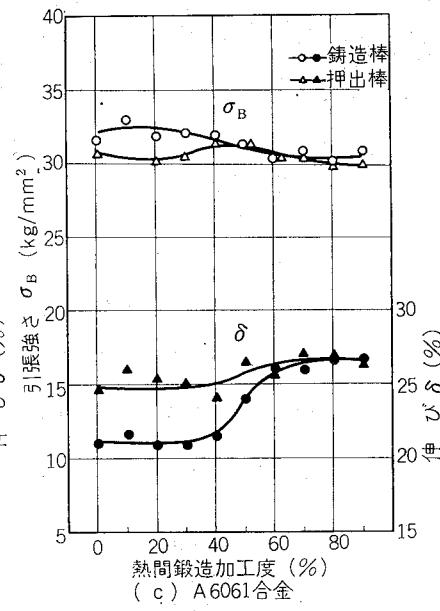
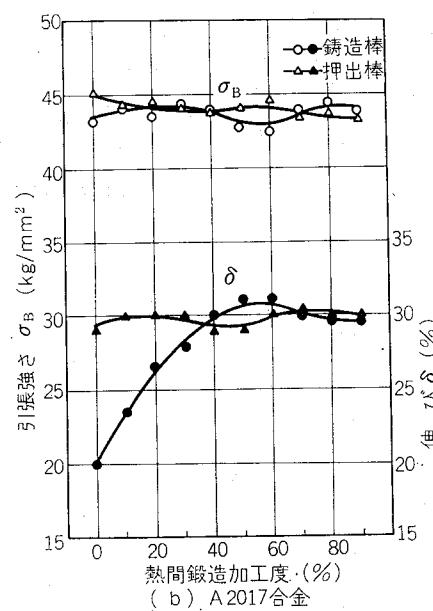


図14 热間鍛造加工度と引張強さおよび伸びとの関係

— 58 —



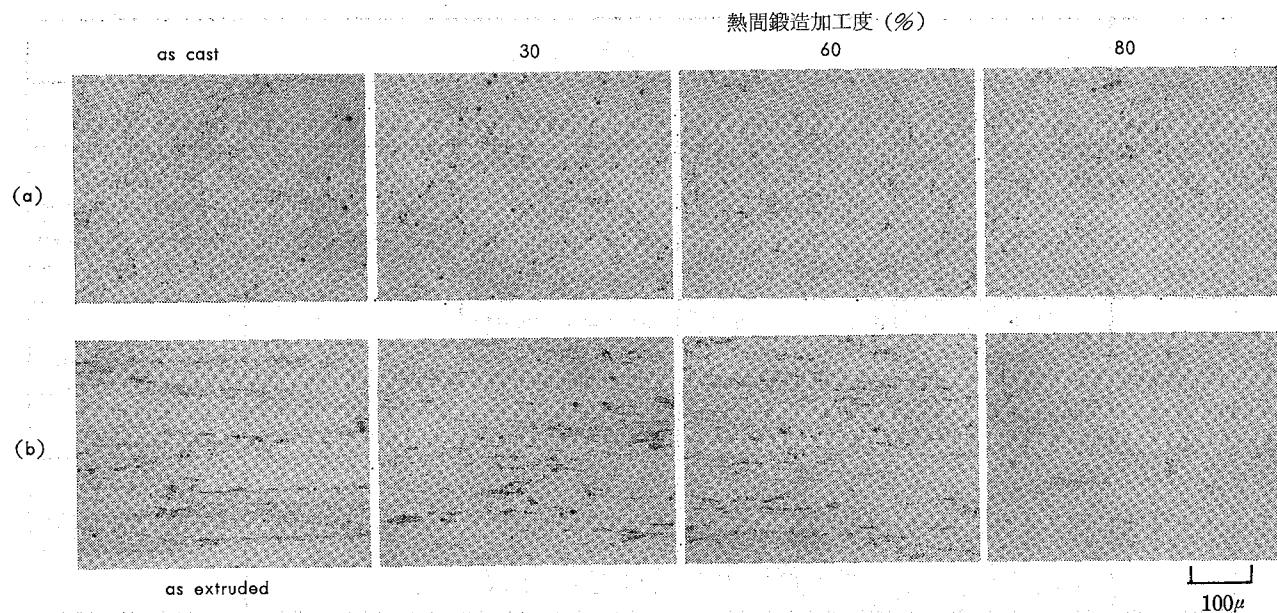


図15 A2014合金の铸造棒および押出棒の熱間鍛造加工材のミクロ組織

(a) : 鑄造棒, (b) : 押出棒

棒を基準とした表面状況の評価および寸法精度を示した。鍛造加工試験片は供試材を高さ 65mmに成形し、軸方向より自由冷間鍛造を行ない、端面（自由面）部表面を観察した。加工度は25~90%とした。

## 5.2 涂層鍛造加工性に及ぼす鋳造棒表面の影響

図16に代表的な軸方向冷間鍛造加工後の表面を示す。バー・ターニングマシン切削材は加工度が増すにつれて凹凸の著しいリップル状またはバー・ターニングマシン切削後表面矯正したものは筋模様の表面となり、85%の加工度で割れが発生する。旋盤切削材の表面は平滑であり、同様に85%で割れが発生するが、その程度はバー・ターニングマシン材より小さい。一方、冷間において引抜加工またはツインロール矯正機による軽加工の矯正材は、押出棒と同様非常に平滑であり85%加工度の場合に切削材と同じように割れが生じるが、その程度は切削材より小さい。押出棒について85%の加工度では割れは発生しない。

この傾向は、実際の型冷間鍛造加工の結果と比較的よく一致している。図17は型冷間鍛造加工品の表面状況を示したものである。すなわち、矯正材は押出棒の表面と酷似しているが、バー・ターニングマシン材の表面には多数の微小割れが発生しており、旋盤材の表面はバイト目が拡大されている。また、鋳造のまま材の表面は矯正材と同様、押出棒に酷似している。バー・ターニングマシン材の微小割原因としては、切削時のバイト目がロール等によって矯正されるとかぶりによるものと推定される。

これらの結果から、表面切削に比較して冷間での軽加工を加えることは、冷間鍛造加工性に好結果をもたらすことがわかる<sup>16)</sup>。また、コストの面および切削のための歩留低下がないため好しいものと思われる。

しかしながら、以上の結果は、比較的合金元素の少ない合金における平滑な鋳肌表面の鋳造棒についての結果であり、高力合金等については、若干の問題があるものと思われる。

表3 供試材の表面状況、評価および寸法精度

No.	供 試 材	表 面 状 況	評価	寸法精度
(a)	旋盤による切削材	細かいバイト目顯著	△	±0.1 mm
(b)	バー・ターニングマシンによる切削材	平滑, 筋模様有	○	"
	バー・ターニングマシン切削後表面矯正材	非常に平滑, 光沢有, 若干筋模様有	◎	"
(c)	引抜加工による矯正材	非常に平滑	◎	"
	ツインロールによる矯正材	非常に平滑	◎	"
(d)	鋳造のまま	平滑, 微小の凸凹有	△	±0.2~0.3
(e)	押出棒	非常に平滑	◎	±0.1

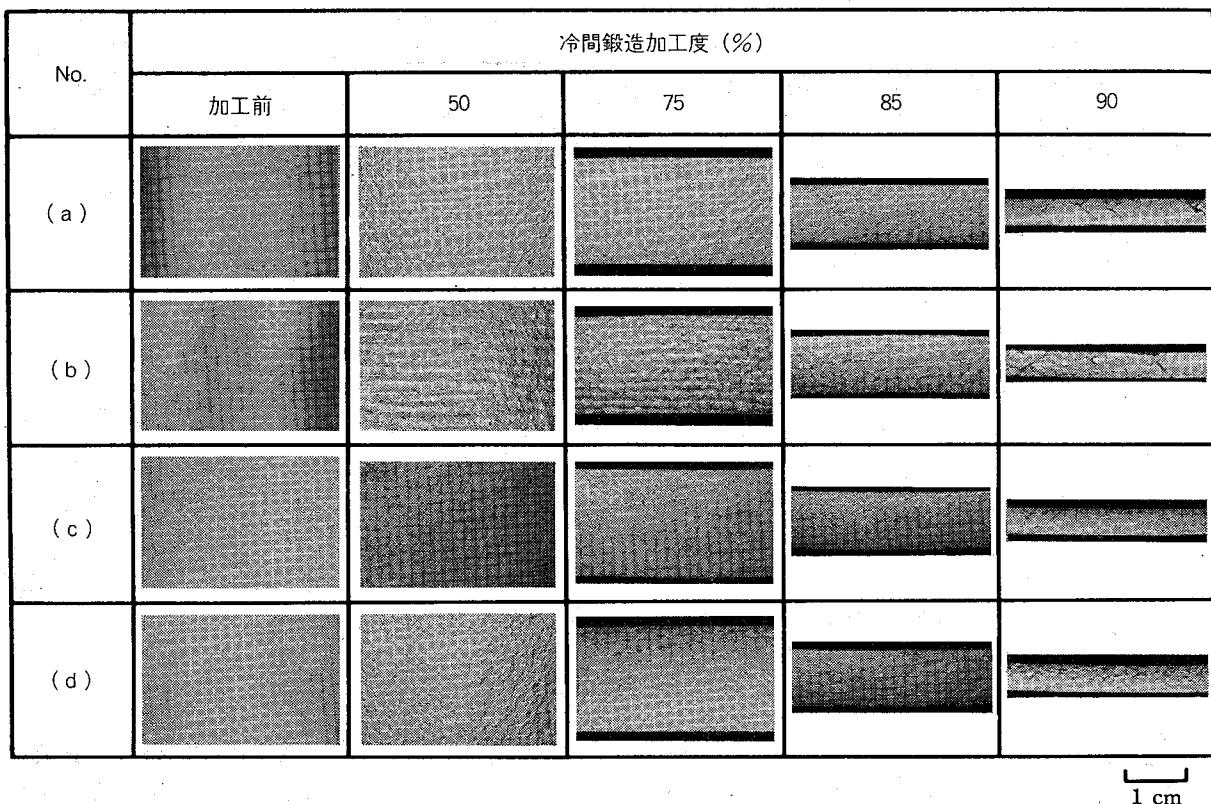


図16 代表的な表面切削および表面矯正材の冷間鍛造加工後の表面状況

(a)：旋盤切削材, (b)：バー・ターニングマシン切削材  
 (c)：矯正材, (d)：押出棒

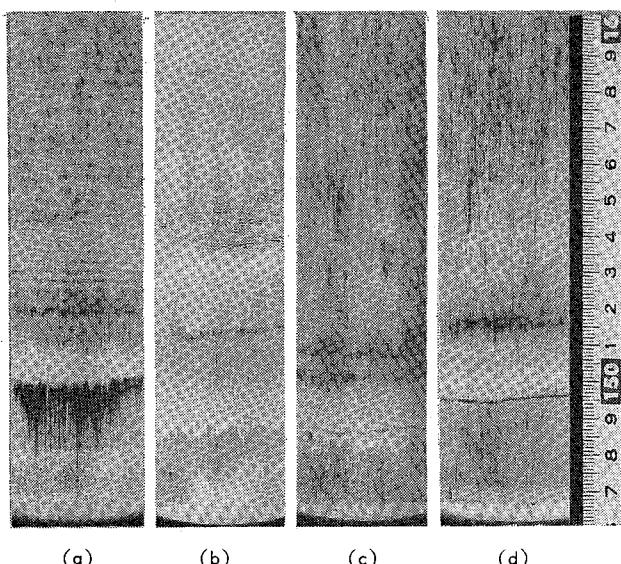


図17 表面切削および表面矯正材の型冷間鍛造品の表面状況

(a)：旋盤切削材, (b)：バー・ターニングマシン切削材  
 (c)：矯正材, (d)：押出棒

## 6. おわりに

鋳造小径棒の鋳造法の難易性とその対策について、当社の改良したHot・Top鋳造およびその品質、そして鍛造加工材の若干の性能について紹介してきた。

## 文 献

- 1) E. Lossack : TMS Paper, No. A70-40, TMS-AIME (1976).
- 2) U.S. Patent, 4057100, (1977); 日本特開, 昭51-148620.
- 3) U.S. Patent, 3381741, (1968); 日本特公, 昭48-44607.
- 4) W.J. Bergmann : Z. Metallkde., 64 (1973), 536.
- 5) 英国特許, 1389784, (1975).
- 6) A.G. Furness, D.D. Beattie and J.D. Harvey : TMS Paper, No. A76-88, TMS-AIME (1976).

- 7) D.A. Bennett and A.P. Titchener : *Light metals* 1979. 2, TMS-AIME (1979), 683.
- 8) 日本特公, 昭54-42847.
- 9) W.J. Bergmann : *J. Met. Trans.*, 1 (1970), 3361.
- 10) W.J. Bergmann : *J. Metals*, 25 (1973), 23.
- 11) U.S. Patent, 3612151, (1971); 日本特公, 昭49-23740.
- 12) 城谷正人 : 特許出願中.
- 13) 城谷正人 : 特許出願中.
- 14) 城谷正人, 犬丸 晋 : 軽金属学会 第 58 回 春期大会講演概要, (1980), 131.
- 15) 城谷正人, 犬丸 晋 : 軽金属学会 第 59 回 秋期大会講演概要, (1980), 11.
- 16) 城谷正人 : 特許出願中.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-243)

---

## 交流インピーダンス法の金属表面処理への適用

林 美 克\*

## Application of the AC Impedance Method to Metal Finishing

by Yoshikatsu Hayashi

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 交流インピーダンス法の金属表面処理への適用

林 美 克\*

## Application of the AC Impedance Method to Metal Finishing

by Yoshikatsu Hayashi

### 1. はじめに

昨年10月に京都で、第10回国際金属表面技術国際会議、“Interfinish 80”が開催された。本国際会議が日本で開催された意義もさることながら、金属表面処理分野における測定機器の発達には目を見張るものがあった。その代表的なものは透過型電子顕微鏡であり、招待講演者Thompsonはアルミニウム陽極酸化皮膜のバリヤー層の2層構造を鮮明なスライドで示した<sup>1)</sup>。オングストロームの世界が今、金属表面技術の前に開かれつつある。

物理的測定機器の華やかさに比べ、従来からの電気化学的測定法は理論および解析の困難さゆえに、メッキなどの特定分野を除いて十分に検討されているとはいえない。しかしながら電極反応を扱うことの多い金属表面処理において、電気化学的測定法は一方の極として再考すべきものと思われる。

交流インピーダンス法は電気化学における測定方法の一つで、1940年代に測定方法、理論が発表されて以来、装置の改良<sup>\*\*</sup>、解析におけるコンピューターの利用により、この分野では電極反応解析のための有力な手法となっている。

本報では、本方法が金属表面処理の分野においても十分に適用できることを文献例から示してみる。

### 2. 交流インピーダンスの基礎

いま測定系に与えた微小交流電圧を  $\tilde{E}$ 、出力電流を  $\tilde{I}$  とすると、インピーダンス  $Z$  は次式で表わされる。

$$Z = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}} = \frac{E \cdot e^{j(\omega t + \theta)}}{I \cdot e^{j\omega t}} = \frac{E}{I} e^{j\theta} = |Z| e^{j\theta}$$

\*技術研究所

\*\*従来はオシロスコープを検出器に用いたリサージュ法、ブリッジ法が主であったが、最近ではロックインアンプを用いて高精度かつ迅速に測定できるようになった。市販されているデジタルLCRメーターは固定周波数ではあるが製品検査には便利である。

ここで、 $E$ 、 $I$  はそれぞれ  $\tilde{E}$ 、 $\tilde{I}$  のピーク値、 $\theta$  は位相角、 $\omega$  は角周波数 ( $\omega = 2\pi f$ )、 $|Z|$  は振幅である。

$Z$  はベクトル量であるので、上式のように振幅と位相角で表現することも、また実数部と虚数部の和として表現することもできる。通常インピーダンスは  $RC$  の直列または並列等価回路を仮定して、周波数に対する依存性から解析される。直列等価回路におけるインピーダンス表示を図1に示した。並列回路と直列回路は次式によって相互変換が可能である。

$$C_P = \frac{C_S}{1 + \omega^2 C_S^2 R_S^2} \quad R_P = \frac{1 + \omega^2 C_S^2 R_S^2}{\omega^2 C_S^2 R_S}$$

ここで、 $R_P$ 、 $C_P$  はそれぞれ並列回路の抵抗および容量であり、 $R_S$ 、 $C_S$  は直列回路の抵抗および容量である。

測定系において注意しなければならないのは、インピーダンスの測定が定常かつ線型の系を対象としていることであり、この目的のためには交流電圧を十分に小さくしなければならない。通常の電気回路の測定には 50mV 程度が使用されているが、電気化学においては 5 mV 以下が使用されている。電気化学系においてはまた、参照電極を用いて 3 極系として測定することが普通であるので、参照電極と試料極の間に DC バイアスをかけ、同時に微小交流シグナルを重畠させる。なお得られるインピーダンスは試料極の他に、溶液抵抗、対極のインピーダンスを含むのでデータには補正を必要とする。データの解析方法については文献および成書があるので参考されたい<sup>2)~5)</sup>。

### 3. 酸化皮膜の構造

#### 3.1 膜厚の測定

非電導性酸化皮膜の膜厚を測定する方法には光学顕微鏡による皮膜断面からの直接測定や、非破壊式うず電流法などがあるが、これらの場合皮膜厚さはミクロンオーダーであることが必要であり、また精度は  $\pm 0.5\mu$  程度である。一方、数 Å ~ 数千 Å の薄膜には電子顕微鏡や EPMA が用

いられるが、高価な機器を必要とする。交流インピーダンス法はこれらの方法に比べて装置が安価でまた迅速な測定が可能である。

いま、均一な酸化皮膜の厚さを  $d$  (cm), 測定面積を  $S$  ( $\text{cm}^2$ ), 誘電率を  $\epsilon$  とすると、皮膜を平行平板コンデンサーとみなして皮膜容量  $C$  (F) と膜厚との間に次式が成立する。

$$C = \frac{8.85 \times 10^{-14} \epsilon S}{d}$$

$\epsilon$  はたとえば、アルミニウム陽極酸化皮膜の場合には 9 ~ 12 であり、電解条件によって異なる。図 2 はホウ酸アンモニウム水溶液中定電圧化成したバリヤー型陽極酸化皮膜の容量の逆数と生成電圧の関係をプロットしたグラフで、きれいな直線関係を示している。バリヤー皮膜厚さを  $14\text{\AA}/V$  として計算すると  $\epsilon$  は 10 となる。あらかじめ  $1\mu$  程度の多孔質酸化皮膜が存在していても、この程度の多孔質層部分容量は全体の容量にはほとんど寄与しないことがわかる。多孔質層が厚くなるとこのような直線関係は成立しなくなる。すなわち、酸化皮膜は単純な RC 直列回路では表わすことができなくなる。

### 3.2 酸化皮膜の等価回路

通常皮膜構造といった場合には、幾何学的、化学的あるいは電子的構造を意味するが、交流インピーダンス法では、これらのいずれかが独立して決定されるわけではなく、系の知見に基づいて仮定した等価回路の妥当性と他の測定手段との並用により、皮膜構造を解析しなければならない。



RC 直列等価回路の場合

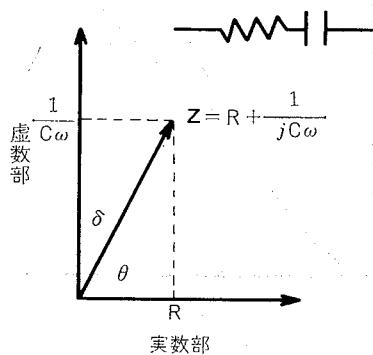


図 1 交流インピーダンスの概念とベクトル図

$\text{Al}_2\text{O}_3$  はエネルギー帯幅から言えば誘電体であるが、陽極酸化皮膜あるいは空気酸化皮膜には種々の欠陥があり、そのために半導的特性をも示す。一般に誘電体と半導体は厳密に区別できないことが多い。交流インピーダンスの理論において、誘電体学派は電気伝導を双極子分子の回転運動によるものと考え、一方、半導体学派は自由電荷の非局在化した site 間のホッピング移動によるものと考える<sup>6)</sup>。この関係は光の粒子説、波動説に似ており、一つの理論では説明のつかない多くの現象が存在する。

酸化皮膜の構造理論のうちでも、1955年 Young によって提出された理論は今もって価値を失っていない。

Young は Nb, Al, Zr, Ta などの陽極酸化皮膜の RC 直列等価回路が周波数との間に、 $1/C_s \sim \log f$ ,  $R_s \sim 1/f$  なる関係を示し、さらに 2 つのグラフの傾きの間には

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{C_s} \right)}{\partial \log f} = 4 \frac{\partial R_s}{\partial \left( \frac{1}{f} \right)}$$

なる関係があることを示した<sup>7)</sup>。図 3 に一連の Nb 陽極酸化皮膜の  $R \sim 1/f$  の関係を示す。傾きはほぼ膜厚に比例しており、無限周波数における R 軸との交点は溶液抵抗を表わす。これらの関係式は、皮膜内の比抵抗が指數関数的に分布していて、この分布が金属側にのみあることを仮定し、数多くの微小 RC 並列回路の直列接続を数学的に解くことにより求められる。Young は比抵抗が指數関数則に従う理由として、化学的等量組成の過剰金属イオンを考えた。

Scholte らは Young 同様微小 RC 並列回路の直列接続を仮定し、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$  秒内に存在する RC 時定数を仮定して比抵抗分布を計算した<sup>8)</sup>。時定数をこの範囲に限定したのは測定装置の周波数帯域との関係による。彼らの実験結果のう

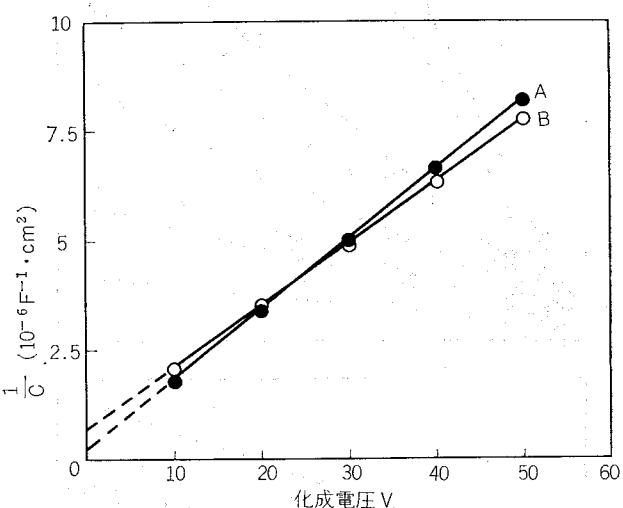


図 2 A: バリヤー型陽極酸化皮膜  
B: 硫酸皮膜生成 ( $1\text{A}/\text{dm}^2$ , 5 分, 約  $1.2\mu$ ) 後, A と同じ条件でバリヤー型陽極酸化皮膜を生成  
測定液  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$   
周波数 1 kHz

ちで興味がもたれるのは、再アノード酸化による皮膜の恒久的な変化である。定電圧化成後の皮膜に微小定電流を流し、抵抗の変化を測定した結果  $1 \text{ mA/cm}^2$ までの電流では一時的に高抵抗部の比抵抗が減少するのに対し、 $5 \text{ mA/cm}^2$ 以上になると永久的な変化が生じ、伝導度の高い層が生成する(図4)。再電解という過程は工業的にもよく行なわれており(たとえば二次電解着色法など)、このような測定手法が工業的技術の解明に役立つものと思われる。Scholteらは $\alpha$ 型半導体層の存在を確認してはいないが、測定結果から皮膜の $pn$ 接合を仮定し、Young同様に非化学等量的な組成を考えている。

HeineらはFilm Thinning法により皮膜の比抵抗分布を測定した<sup>9)</sup>。定電圧化成したバリヤー皮膜をクロム酸ナトリウムの溶液中に浸漬すると皮膜は均一に溶解する。そこで、一定時間後に残留皮膜のインピーダンスを測定し皮膜内の比抵抗分布を調べたところ、 $100 \text{ kHz}$ での測定から金属側皮膜 $60\sim80 \text{ \AA}$ に電子抵抗の低い部分が存在することが確認された。高周波数での測定では、電子抵抗が主として関与していると考えられる。一方、 $1 \text{ kHz}$ 程度の低周波数ではイオン抵抗が主として関与していると考えられるので、図5に示すように、イオン抵抗は中央部ではほぼ一定であり、皮膜外層部近くでは徐々に低下し、そして $20 \text{ \AA}$ のところ

ろで急激に大きくなる。彼らはこの抵抗の分布を非化学等量組成によるものと考えた。

このような電子的、イオン的、構造とは別に、結晶的にみればバリヤー皮膜は結晶が非晶層中に分散した組成をもっているとする考え方や、二層構造モデルなどがある<sup>10)</sup>。

Kleinらは下部層が均一な非晶質で、上部層が非晶層中に結晶が分散した2層構造を提唱した<sup>11)</sup>。

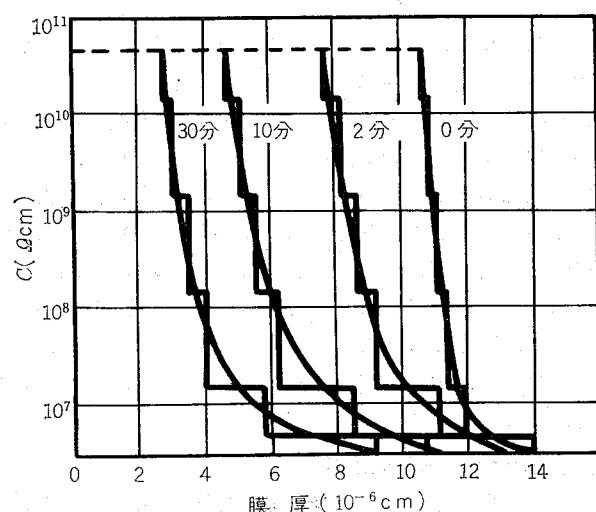


図4 100Vで化成したバリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜の再アノード電解後の皮膜抵抗の変化<sup>9)</sup>  
100mA/24cm<sup>2</sup>で0, 2, 10, 30分間

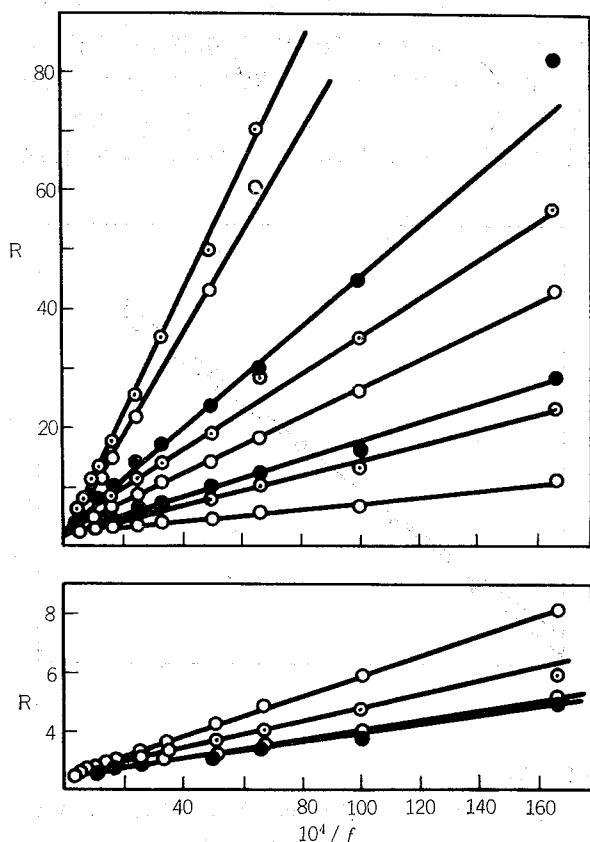


図3 酸性溶液中で生成した一連のNb陽極酸化皮膜のYoungプロット<sup>7)</sup>

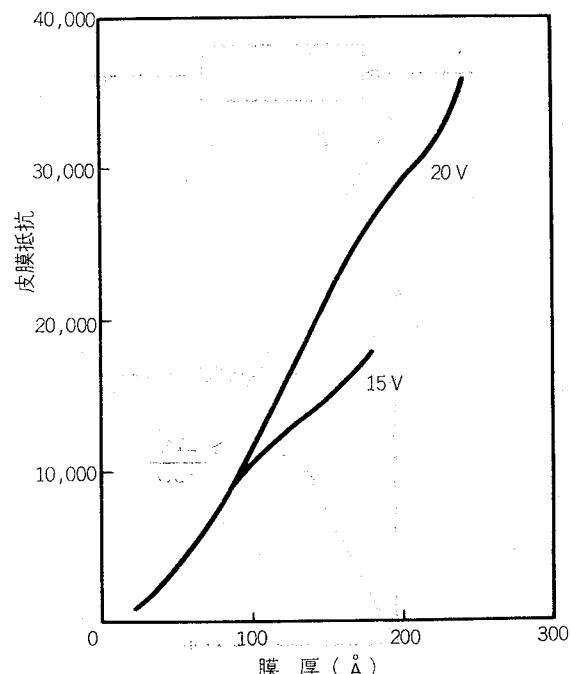


図5 酒石酸アンモニウム中15V, 20Vで化成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の $1 \text{ kHz}$ における交流抵抗<sup>9)</sup>

2つのRC並列回路の直列接続を考え、誘電率をコンピューターにより計算して、それぞれ、12, 9という値を得ている。

BernadはR~1/f, 1/C~log fプロットによるインピーダンスの解析をバリヤー型皮膜を化成した電解エッティング層に対して適用している<sup>12)</sup>。彼らの結果では、低電圧化成した皮膜では1/C~log fプロットが直線となつたが、100V以上の高電圧で化成した皮膜は低周波数領域でややカーブを示した。またこの皮膜のCの値は再現性にとほしかつた。

Winkelらは非晶質誘電体理論によれば、Youngのように多くの仮定をもうけなくとも、R~1/f, 1/C~log fの関係を導き出せることを示した<sup>13)</sup>。彼らの実験結果では、1/C~log fプロットは1kHz以上では曲線となつたが、水和層を考えることによって説明している。

同じような水和層の存在をSmithも提唱している<sup>14)</sup>。彼は硫酸一クロム酸ナトリウム中でエッティングした際に表面に生成する酸化皮膜を測定した。エッティングした試料を加熱すると図6に示すように乾燥温度とともに損失角が減少する。このときには接触角も減少することから(図7)，高温では表面の水和層において脱水反応がおこっていることと考えた。この皮膜の特性は非晶質誘電体理論によって説明することができる。Geversの理論によれば誘電率の実数部 $\epsilon'$ は次式で表わされる。

$$\frac{\partial \log \epsilon'}{\partial \log \omega} = -\frac{2}{\pi} \tan \delta$$

厚膜では虚数部 $\epsilon''$ は $f$ に依存せず一定と考えられるので、 $\tan \delta$ が $f$ に依存しないと仮定すると、

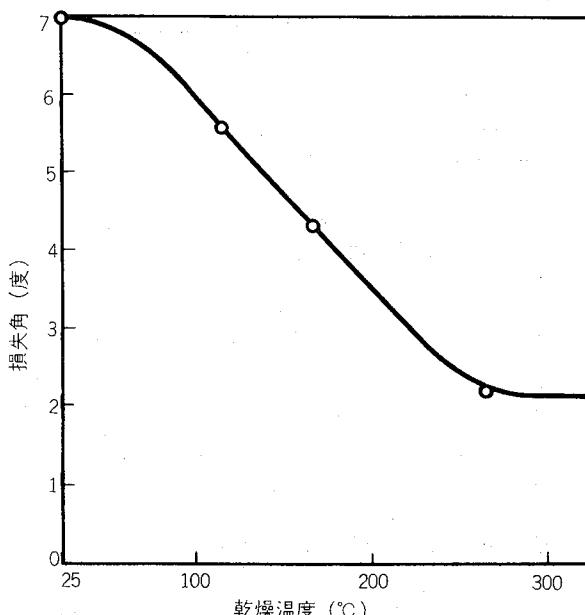


図6 エッティングにより生成した酸化皮膜の誘電損失角と乾燥温度の関係<sup>14)</sup> (22時間加熱)。

$\frac{\partial \log \frac{A}{C}}{\partial \log f} = \frac{2}{\pi} \tan \delta$ となり、 $\log \frac{1}{C} \sim \log f$ が直線となる。図8には各種温度に加熱した試料のプロットを示した。262°Cまでの皮膜は10Hzで一点に収束する。このことは、この温度までは加熱酸化皮膜が成長しないことを示している。一方、325°Cになると皮膜の成長がおこるため、もはや10Hzで収束しなくなる。

Lovrečekらも同じように、バリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜の交流インピーダンスのデータを、誘電体特性として解釈している<sup>15)</sup>。複素誘電率 $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ をCole-Coleプロットに描くと図9のように半円形に近くなり、緩和時間をもつことがわかる。τは $2 \times 10^{-5}$ 秒で、きわめて高周波数の領域に緩和が存在する。彼らはただ、この緩和の存

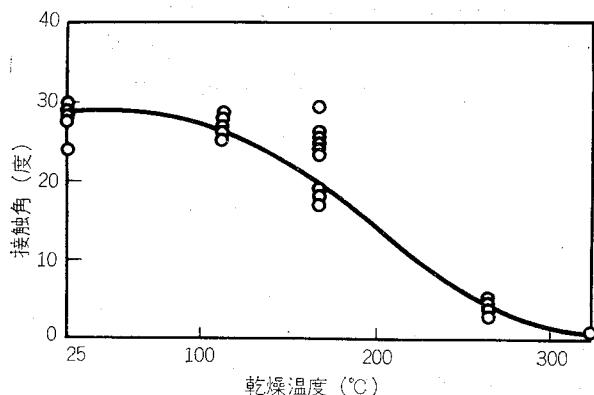


図7 エッティングした試料の水に対する接触角と加熱温度の関係<sup>14)</sup> (22時間加熱)

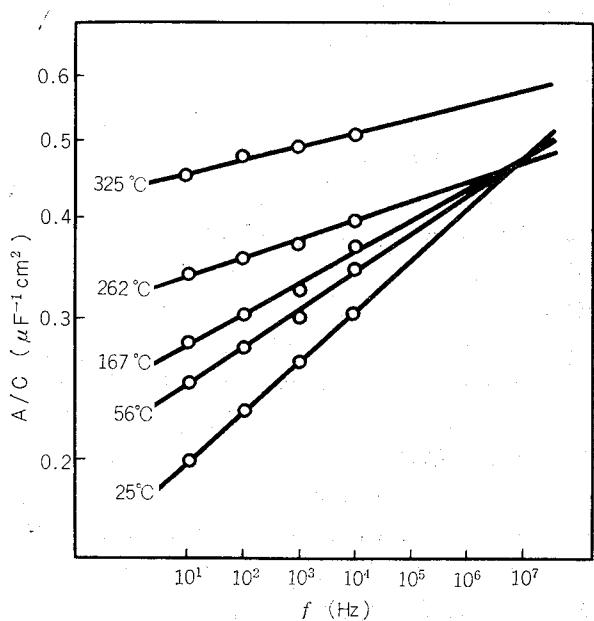


図8 24時間加熱処理した試料の容量の周波数依存性<sup>14)</sup>

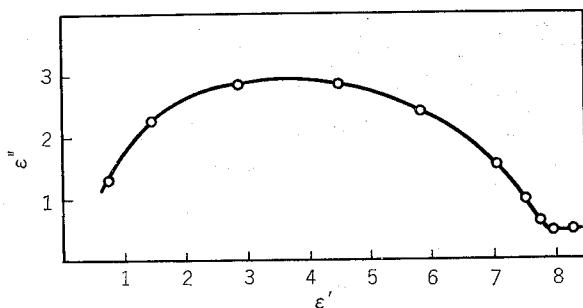


図9  $H_3BO_3$ 溶液中で化成したバリヤー型アルミニウム  
陽極酸化皮膜の Cole-Cole<sup>15)</sup>  
pH 5.6の  $H_3BO_3$ 水溶液中で測定

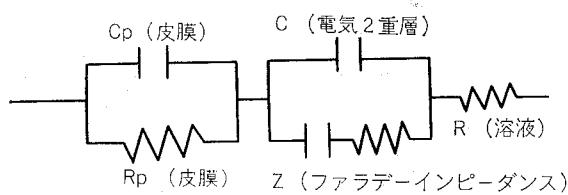


図10 Wood により提唱された等価回路<sup>16)</sup>

在を皮膜そのものには帰せず、皮膜に吸着した水の双極子によるものと考えた。

実際、多くの研究者達は皮膜/溶液界面に存在する電気2重層の存在は無視できるものとして測定データを処理しているが、皮膜がうすい場合には無視できない。

Wood らは図10のような等価回路を仮定して、この電気2重層の補正を、白金板のRを測定することによって行なった<sup>16)</sup>が、ファラデーインピーダンスは白金上と酸化皮膜上ではおのずから異っているので、この方法は適切とは思えない。交流インピーダンス法から皮膜構造を解析する場合には、測定によって得られたデータは溶液抵抗、対極のインピーダンスのほかに、電気2重層をも含んでいるので、取扱いに注意しなければならない。

### 3.3 酸化物、酸化皮膜の半導体特性

明確な半導体特性をもつ酸化物、酸化皮膜では通常、空間電荷、フラットバンド電位、キャリヤー濃度を求めるために、インピーダンス法を用いることが多い。

今、代表的な半導体としてpn接合を取り上げてみると、エネルギー準位、キャリヤー濃度分布、電荷、電場強度、電位はそれぞれ図11に示したように、模式的に表わすことができる<sup>17)</sup>。ここで、 $W_L$ 、 $W_V$ はそれぞれ伝導帯、価電子帯のエネルギー準位、 $U_D$ は拡散電圧、 $N_A$ 、 $N_D$ はそれぞれアクセプター、ドナー濃度である。正方向とはたとえば酸化皮膜の場合には、皮膜をカソード、対極をアノードにした状態を意味している。

p型層にはアクセプター（電荷受容体）、n型層にはドナー（電荷供与体）が多数キャリヤーとして存在するため、

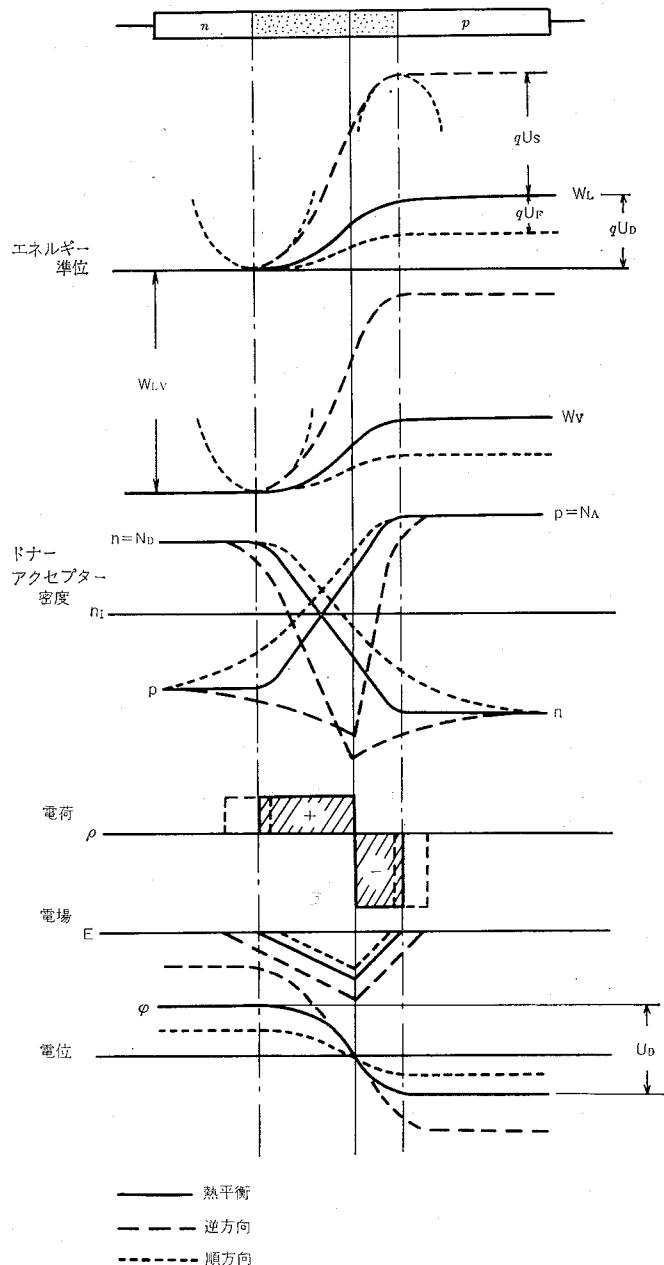


図11 pn 接合の模式図<sup>17)</sup>

平衡状態下では図11にみられるように、電子は  $n \rightarrow p$ へ、空孔は  $p \rightarrow n$ へ移動しその結果、n型層内には正の空間電荷が、p型層内には負の空間電荷が形成される。この空間電荷の大きさは一次元の Poisson の式を解くことによって得られる<sup>18)</sup>。

$$C_s = A / \sqrt{\frac{N_A N_D}{(N_A + N_D)} \cdot \frac{\epsilon q}{2(U_b + U_s)}}$$

ここで、 $C_s$  は空間電荷容量、 $A$  は表面積、 $U_D$  は拡散電圧、 $U_s$  は外部からの印加電圧、 $\epsilon$  は誘電率、 $q$  は単位電荷である。 $1/C_s^2$  と  $U_s$  の間には上式から直線関係が成りたち、通常、Mott-Schottkyの関係と呼ばれている。定性的には、

定常状態からアノード分極すると空間電荷が広がってゆき、カソード分極すると狭まってゆくことで理解できる。

Dewald は *n* 型半導体である酸化亜鉛単結晶のインピーダンスを測定し理論的に考察した<sup>19)</sup>。これは、*pn* 接合理論においてアクセプター濃度がきわめて小さい場合に対応する<sup>20)</sup>。図12は電気抵抗の異った2試料の空間電荷と電位との関係を示したもので、フラットバンド電位からややアノード分極した場合には、 $C_s$  は Poisson-Boltzmann 則に従うものの、カソード側では準位の縮重のためにむしろ Poisson-Fermi 則に従う。ここでフラットバンド準位は  $1/C_s^2 \sim U_s$  プロットの  $U_s$  軸との交点  $U_s = -U_D$  から求められる。

金属  $G_e$  は取扱いの容易なことからよく調査されている。Gobrecht らは *n* 型  $G_e$  の各電位における容量と電流を測定し、図13の結果を得た<sup>21)</sup>。C の変化についてみてゆくと、(a) の領域では、電位を平衡状態からカソード方向に移行するに従って、電子の注入のために C が増加してゆくが、やがて準位の縮重が生じて、飽和状態に達する。アノード方向では、まず (b) の状態では空孔の増加によりアノード反応によって空孔が消費されるまで C の増加がつづく。アノード電流が流れだすと空孔の消費が始まるので C は減少し、また、空孔は少数キャリヤーであるため、電流は限界拡散電流となる (c→d)。

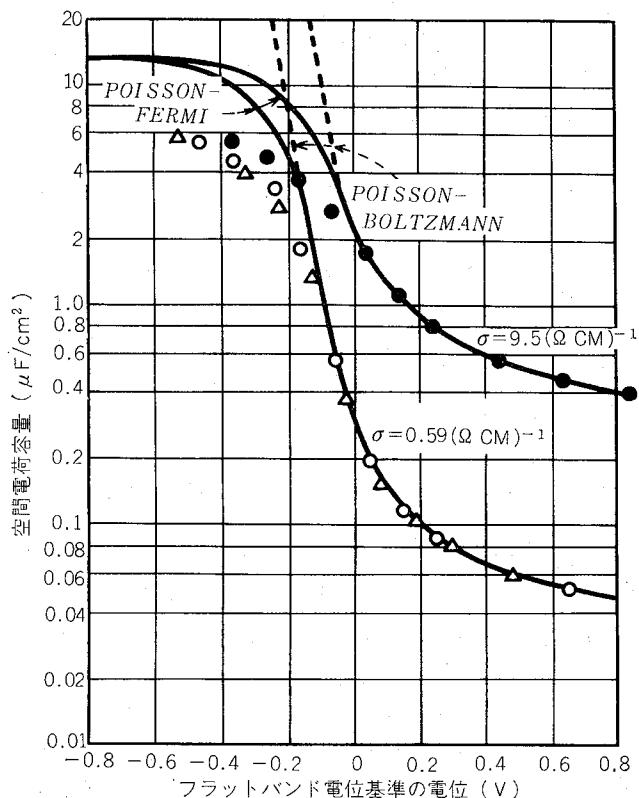


図12 *n* 型 Ge 半導体の空間電荷容量と電位の関係<sup>19)</sup>

Gomes らはルチル型 *n* 型  $TiO_2$  結晶のインピーダンスをブリッジ法で測定し、周波数依存性を調べた<sup>22)</sup>。この結晶はほぼ理想的な分極性能を有しており、欠乏層領域 0 ~ 3 Vにおいて、Mott-Shottky プロットが成立した。しかし一方、直列容量  $C_s$  および直列抵抗  $R_s$  は単純な  $R_s = a/f + b$ ,  $1/C_s = c \ln f + d$  の関係を示すことから、このような周波数分散は半導体表面において機械的損傷あるいは皮膜の不規則性が存在するものと解釈した。

Heusler らは Nb の陽極酸化皮膜の空間容量が Mott-Schottky の関係を示すことを認めた<sup>23)</sup>。図14は 150 Å と 280 Å の皮膜についてのグラフで、皮膜が厚くなるとキャリヤー濃度が小さくなるため、直線近似できる電位領域がせまくなる。Heusler らは  $TiO_2$  の陽極酸化皮膜についても同様なプロットを試みているが、直線からのずれが大きかった。この原因としては、皮膜内の誘電率が一定でないこと、ドナー密度が一定でないことが考えられる。同じことが Fe の不働態皮膜について測定した Stimming らの結果についても言える<sup>24)</sup>。

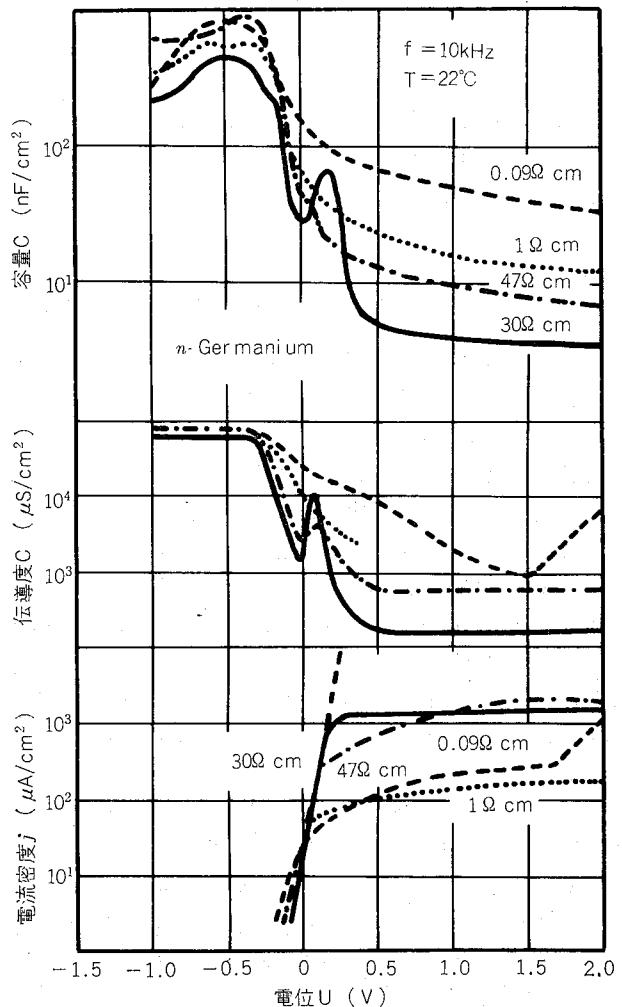


図13 *n* 型 Ge の容量、伝導度、電流と電位の関係<sup>21)</sup>

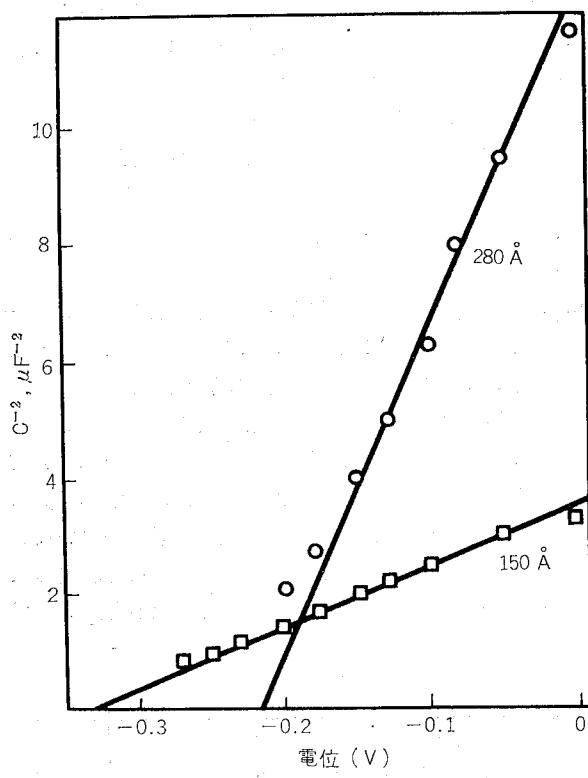


図14 0.1M硫酸中で化成したNb陽極酸化皮膜の  
Mott-Schottkyプロット<sup>23)</sup> 1kHz, 25°C

#### 4. 反応機構

これまで述べてきた皮膜構造の測定においては、皮膜インピーダンスを皮膜容量と皮膜抵抗で表わしてきた。この場合測定中に皮膜が変化しないような測定液が用いられた。

皮膜の生成反応あるいは溶解反応機構を調査する場合には、当然のことながら測定中の皮膜変化は無視することができない。一般にこのような反応では、金属イオンの溶解にともなう電荷移動過程、金属イオン・溶液イオンの拡散過程、化学反応過程などが含まれ、これらの過程はそれぞれ異った周波数依存性をもったインピーダンス素子として表わされる。Vetterの古典的大著“Elektrochemische Kinetik”には、これらのインピーダンス素子が各種組合わされた場合の周波数依存性が考察されている<sup>5)</sup>。

アルミニウムの陽極酸化反応に対してこれまでに、馬場<sup>25)</sup>、佐治<sup>26)</sup>、黒田<sup>27)</sup>、佐藤<sup>28)</sup>らがインピーダンス法による解析を試みた。しかしながら、いずれの研究者もオシロスコープによるリサージュ図の解析という精度の悪い方法で、参照電極を用いず、また高電圧交流（微小交流でない）を用いたために、定性的な解析しか行なえなかった。

最近 de Wit らはバリヤー型陽極酸化皮膜を生成させながら直流定電圧電解下の交流インピーダンスを測定し、低周波数領域では負のインピーダンス（インダクタンス性サ

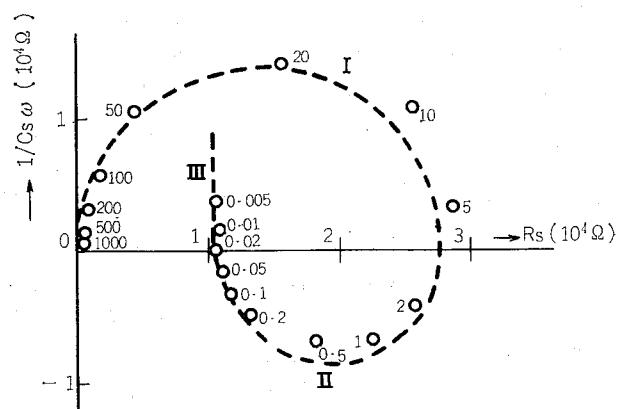


図15 バリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜の化成中の  
インピーダンス。測定点の数値は周波数を表わす<sup>29)</sup>

セプタンス）が現われることを示した<sup>29)</sup>。図15は測定値の Cole-Cole 図を示している。高周波数領域 I は通常の皮膜容量がイオン電流に対する抵抗と並列になっているため緩和効果を示している。すなわち、

$$R_s = \frac{R_p}{1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2} \quad \frac{1}{Cs\omega} = \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2}$$

であるので、 $1/Cs\omega$  を  $R_s$  に対してプロットすると、 $R = R_p/2$  を頂点とする半円が得られる。II の領域は電流密度、または電場が急変した後の過渡状態\*において生じる過程である。de Wit らは Dignam の理論から出発して、このインダクタンスは表面電荷によって生じるものと考えた。すなわち、図16に示したように、彼らは酸化皮膜電極を、金属、数原子オーダーの金属側酸化物層、バルクの酸化物層の 3 つの領域に分割し、バルク層は正負イオンがともに通過することができるものの、金属側界面層は負イオンは通過できないと考えた。負の電荷の  $\sigma_n$  は界面層とバルク層の間に蓄積し、正電荷によってとらえられるにつれて、 $\sigma_n$  は時間とともに減少していく。de Wit の理論は皮膜生成の速度支配過程が皮膜/金属界面にあることを示している。この理論には溶液の効果が考慮されていないことなどの欠陥はあるものの、注目されてよい。なお図15のIIIの領域は  $f$  の変化時に皮膜が急変する領域であり解析はむずかしい。

Libsch らは 30V で生成したバリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜を同じ溶液中に、生成電圧または 10V、あるいは無印加の状態で長時間保ち、容量を測定した<sup>30)</sup>。30V の測定では 3000 分後皮膜が多孔質化することを電顕および容量測定から確認した（図17）。多孔質化した皮膜等価回路は  $R$  と  $C$  並列回路が並列接続となった回路で表わした。なお、10V および無印加状態では、はじめにゆっくりとした皮膜の

\*アルミニウムの陽極酸化において電流回復現象として知られており、初期の電子電流の変化について、皮膜のセル構造の変化（孔の枝分かれ）が生じる。

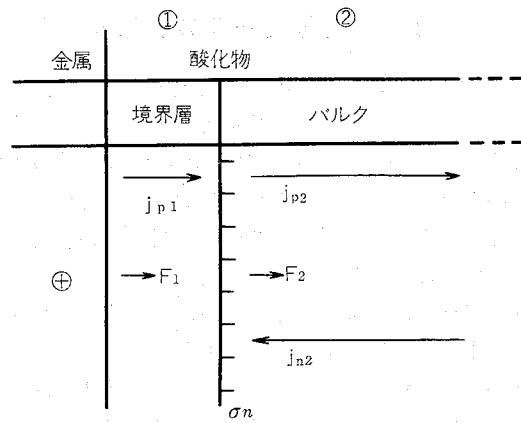


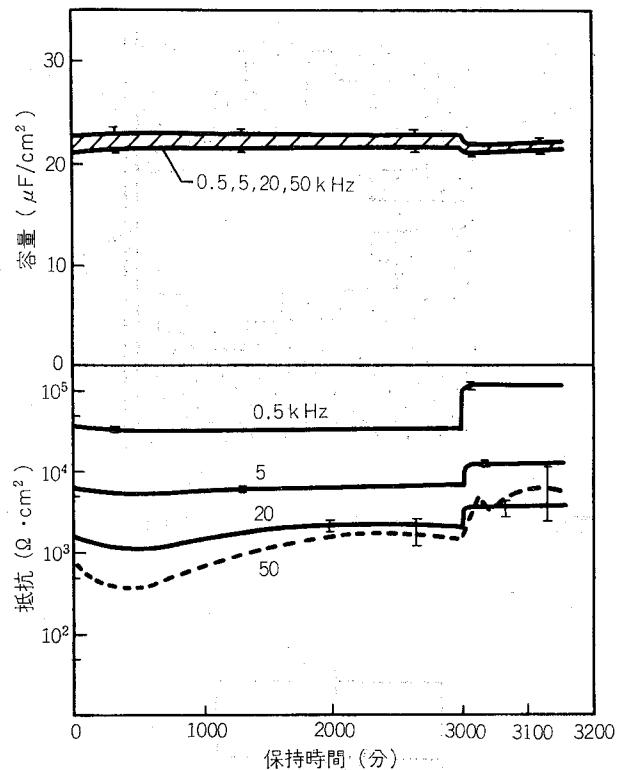
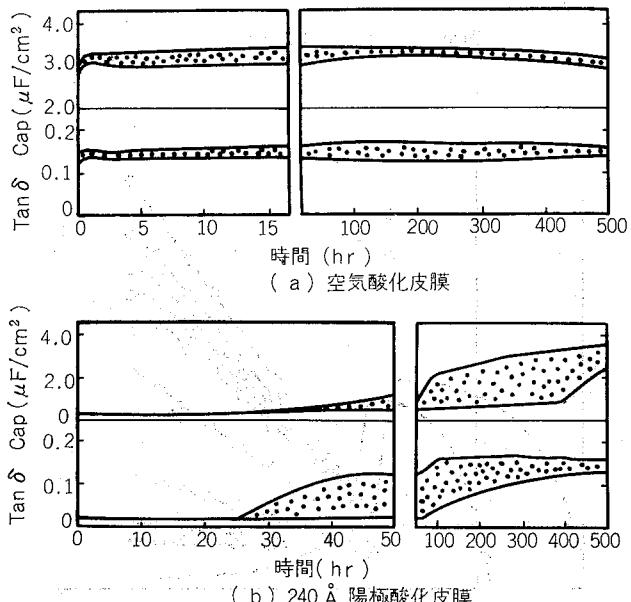
図16 緩和現象モデル。

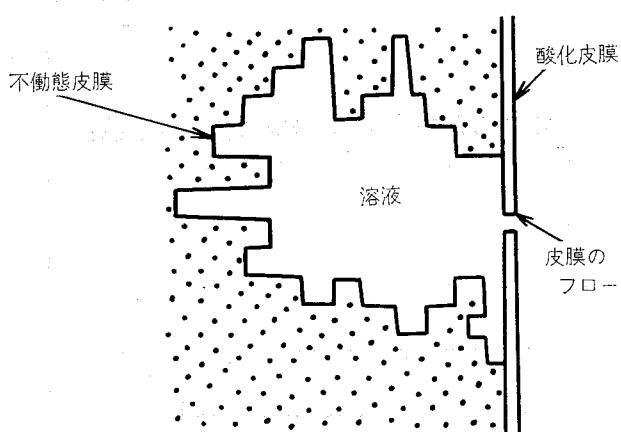
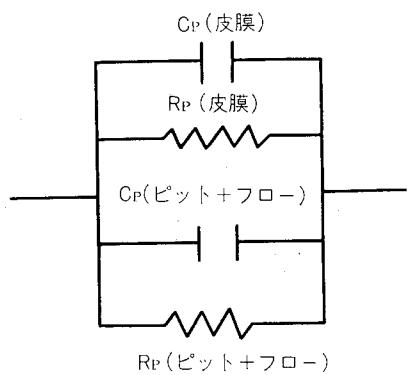
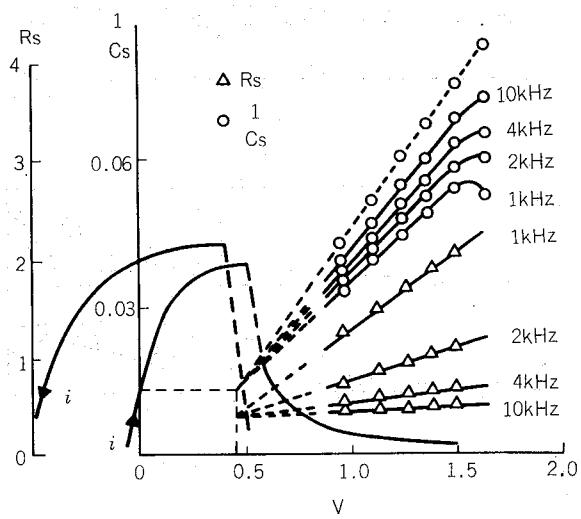
金属 Al とパルクの酸化皮膜の間に境界層があり、負イオンはこの層を通過できないので、表面電荷  $\sigma_n$  が蓄積する。緩和は  $\sigma_n$  の時間変化現象である<sup>29)</sup>

均一溶解が生じることを C の増加から認めた。高橋らはウルトラミクロトーム法を用いた電顕観察により、長時間化成したバリヤー型皮膜が、緻密な電圧に比例して生成する内層と、定常状態下で生成・成長する多孔質層とから成っていることを示した<sup>31)</sup>。高橋らの結果を考え合わせると、図17の1000分までにすでに多孔質層が成長しているものと思われる。したがって3000分までに C の変化が小さいのは多孔質容量が  $C_p$  にほとんど寄与していないためと考えられる（図1参照）。Libsch らはまた中性  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中で生成したバリヤー型皮膜を、長時間生成電圧以下で定電圧電解した場合に表層部の水和層がクラックを生じることを電顕により観察しているが、このときの等価回路は 2 つの RC 並列回路の直列接続がふさわしいとしている<sup>32)</sup>。

Wood らは大気酸化皮膜、陽極酸化皮膜の容量をクロム酸イオン、重クロム酸イオン、ハロゲンイオン、硫酸イオンなどを含む中性溶液中測定した<sup>33)</sup>。たとえば  $\text{Cl}^-$  イオンを含む溶液では、図18に示すように、25時間以上でブレークダウンが始まり  $\tan \delta$  が増加する。35時間以上ではピットが観察され、500時間後にはピットは全面に広がる。ピットの開始点は図19に示すような Flaw の部分である。彼らは Flaw 密度を仮定して、ピット面積が大きくなつたときの C,  $\tan \delta$  の変化を計算している。図20はピットおよび Flaw が存在する皮膜の等価回路を示す。

Ovchareko らは Zr, Ti, Nb, Fe の不働態皮膜をポテンショダイナミック法により測定している<sup>34)</sup>。図21は 1~10 kHz で測定したインピーダンスの等価直列抵抗 R と容量 C を生成電圧 V に対しプロットした図で、いずれの直線も一点に収束する。この点の  $C_0$  は  $f$  に依存しないことから電気 2 重層と考えられている。R<sub>0</sub> は金属/酸化物半導体における点接触に類似したものである。 $\varphi_0$  は  $i \sim V$  のカーブの  $i$  のピークすなわち不働態皮膜生成電圧に対応する。

図17 30Vで化成したバリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜の30Vでの保持時間と並列容量、抵抗の関係。電圧は3000分で取り去った<sup>30)</sup>図18 KCl 溶液 (pH 6) 中で測定した酸化皮膜の容量と  $\tan \delta$ <sup>35)</sup>

図19 インピーダンス計算に用いたピット腐食のモデル<sup>33)</sup>図20 ピットモデルの等価回路<sup>33)</sup>図21 Fe不動態皮膜のインピーダンス<sup>34)</sup>  
破線は  $1/C_s$  を  $1/f \rightarrow 0$  に外挿したときのグラフ

## 5. 阳極酸化皮膜の封孔度\*

アルミニウムの多孔性陽極酸化皮膜には通常封孔処理が施される。この処理では、酸化皮膜のペーマイト化反応をおこすために、脱イオン水または中性Ni塩水溶液中で皮膜が煮沸される。ペーマイト化が少ない（封孔程度が不十分である）と耐食性が低下するので、封孔度の判定は工業製品においては重要な品質検査項目となっている。

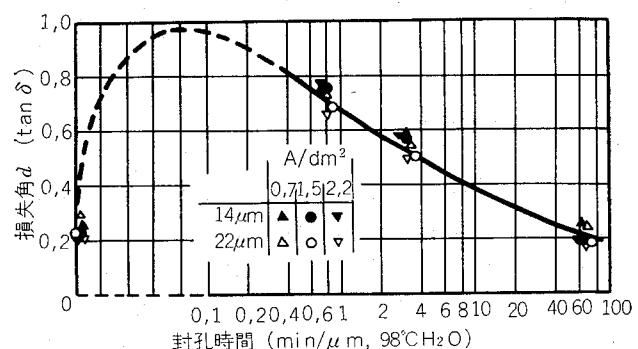
JIS 規格では、染色液浸漬試験、染色液点滴試験、酸性亜硫酸水溶液浸漬試験、酢酸-酢酸ナトリウム水溶液浸漬試験が採用されている<sup>35)</sup>。しかしながら前2者は着色皮膜には適用できず、また後2者は破壊試験であることから、各国では非破壊式のインピーダンス法が規格化されている<sup>36)</sup>。

インピーダンス  $Z$  あるいはその逆数のアドミッタンス  $Y$  は皮膜厚さに依存する値であるので、品質管理にこの値をそのまま用いることは適切ではない。Birtel らは  $20\mu$  の皮膜に換算した  $Y$  値を用いることを推奨している<sup>37)</sup>。

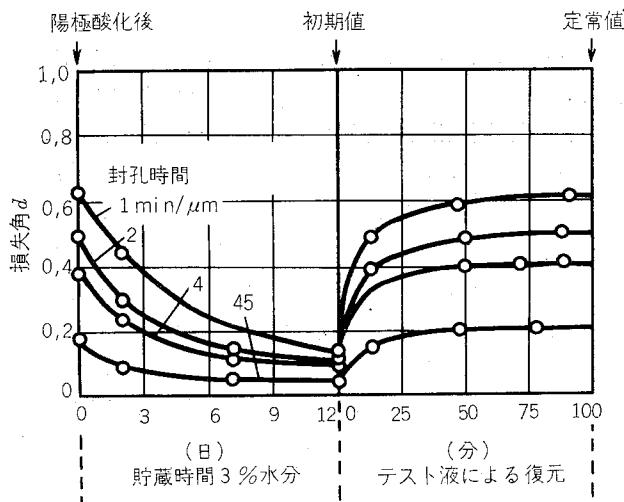
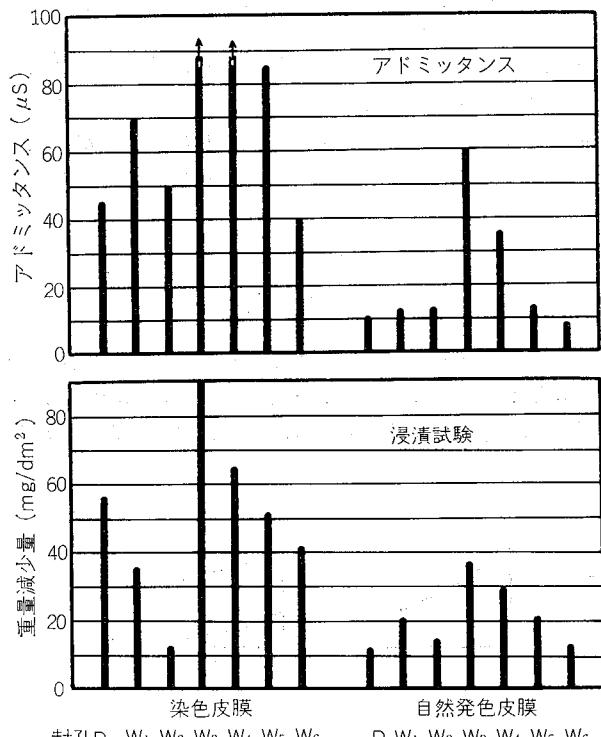
$$Y_{20} = Y_m \frac{S - 3}{17}$$

ここで  $Y_{20}$  は  $20\mu$  皮膜に換算された値（単位  $\mu S$ ）、 $Y_m$  は測定値、 $S$  は膜厚である。陽極酸化皮膜の浴温については補正係数をもうけた。DIN 規格では  $Y_{20} < 20$  を基準に封孔の良し悪しの参考にしている。 $d$  値 ( $= \tan \delta$ ) は面積等に依存しないので実用的である。図22には封孔処理時間と  $d$  値の関係を示した。封孔の開始は皮膜の孔中に水酸化アルミのゲルが生成するため  $d$  値は 1 近くまで大きくなる。封孔が進むとこのゲルの結晶化がはじまる。ついで長時間後にはこの孔を充たした結晶は、電気的にはバリヤー層と同じ状態となる。

封孔度を測定する際に、試料作成後測定を行なうまでの間に生ずる自然封孔 (Ageing) の効果を考慮する必要がある。図23は 3 % 湿度室温で貯蔵した試料の自然孔の進行と、測定時の回復効果を示している。皮膜の  $d$  値は貯蔵中に急

図22 封孔時間と損失角の関係<sup>37)</sup>

\*市販の測定器では西独 Helmut-Fischer 社から販売されているアナリストがある（代理店三菱商事）。

図23 貯蔵期間中の自然封孔効果と測定液による復元<sup>37)</sup>図24 硫酸染色皮膜と自然発色皮膜のアドミッタンスおよび酸性亜硫酸ナトリウム浸漬試験の比較<sup>41)</sup>

激に低下するが測定後復元し、この  $d$  値の変化は封孔程度が良好な皮膜ほど少ない。

既に述べたように封孔の進行とともに孔の充填が始まる。多孔質皮膜容量が主にバリアー層厚さに依存すると考えると、孔の充填→結晶化による見かけ上のバリアー厚さの増

表1 硫酸アルマイド皮膜\* の封孔における有効膜厚の変化<sup>37)</sup>

封孔時間 (min/μm)	0	0.9	3.7	75
C (nF)	630	10	4.8	1.5
有効膜厚 $d_w$ (μm)	0.021	4.2	6.64	10
$d_w$ の皮膜厚さ (%) に対する比	0.2	38	60	91

\*電流密度  $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ , 膜厚  $11 \mu\text{m}$

加により、皮膜容量は小さくなる。Birtel らはこの見かけ上のバリアー厚さを有効膜厚  $d_w$  ( $C$  に寄与する電極間隔) と定義し、異なる封孔条件下で測定した<sup>38)</sup>(表1)。

Friedemann は封孔浴に混入した雑イオンの封孔度に及ぼす影響をインピーダンス法で測定し、各種封孔度と比較している<sup>39)</sup>。全般的にどの測定法もよく一致した結果が得られたが、二次電解着色皮膜の  $Y$  値は異常に高い値となっている。

Sautter らは屋外暴露試験とインピーダンス法の比較を行ない、 $Y$  値によって耐暴露性を評価する場合には自然封孔の速度を考慮する必要があると述べている<sup>40)</sup>。

Sautter らはまた各種封孔度試験法とインピーダンス法との比較も行なっているが、全般的によい一致を得ている<sup>41)</sup>。

図24は硫酸陽極酸化染色皮膜と、マレイン酸一硫酸浴による自然発色皮膜の、アドミッタンスと酸性亜硫酸ナトリウム浸漬試験による重量減少量を比較して示している。Ni 塩を添加した封孔法では重量減少量はきわめて小さくなるものの、 $Y$  値はあまり小さくなっていないのが特徴的である。

一般に、インピーダンス法では、封孔方法の異なったデータ間の比較を行なうことは難かしい。

二次電解着色皮膜に対してもこの方法が適用できることをPatrie は述べているが<sup>42)</sup>、現在ではまだ十分なデータが蓄積されていない。

## 6. 塗膜の耐食性

塗装品の耐食性試験には、塩水噴霧試験、キャス試験恒温恒湿試験、コロードコート試験、屋外暴露試験などがあり、目的に応じて使用されているが、これらの試験はいずれも破壊式でかつ長期の試験期間を必要とする。

迅速かつ非破壊式の交流インピーダンス法を塗膜の耐食性試験に用いるという試みは、数十年前からなされているが<sup>43)</sup>、雰囲気によって腐食形態が異なり、したがって等価回路による解析が困難であるという理由から、まだ実用段階には至っていない。公表されたデータもきわめて少なく、ここでは最近の2, 3の文献から得られた結果を紹介する。

塗膜のDCおよびAC抵抗と防食能の間によい相関関係があることはすでに確認されている。これらの測定で得られた結果は D型 (Direct) または I型 (Inverse) に分類され

る<sup>44)</sup>。後者はミクロポアーやもつ皮膜の場合で測定液の抵抗と塗膜の電気抵抗が逆比例の関係にある。前者は皮膜が膨潤した状態でポアーガーがないときに成りたつ。

Rajagopalan らは NaCl 溶液中に浸漬する前後の軟鋼上の各種塗膜の交流抵抗を測定し、図25のようなモデル図を示した<sup>45)</sup>。(a) はエポキシエステルの場合で、電解液が徐々に吸着してゆく。容量 C は浸漬時間とともに徐々に増加し、周波数依存性はない。抵抗 R は徐々に減少し、周波数が大きくなると減少する。(b) はエポキシポリアミドおよび塩素化ゴムの場合であり、ポアーガーが金属表面まで到達している。いずれのグラフの傾向もよく似ているが、変化的度合は(a)の場合よりも急激である。(c) はポアーガーはあるものの金属表面までは到らない場合である。Rajagopalan らは(a)における C の経時での増加を、塗膜への極性をもつた溶液イオンの吸着と考えた。一方、ポアーガーのある場合には孔が金属面まで達しているかどうかによって挙動が異なる。孔が金属面まで達していない場合には、塗膜は溶液が入った分だけ厚さが減じた誘電体として作用する。しかしながら、一旦孔が金属面に達すると単なる抵抗として作用する。

Tomashov らはミクロポアーやキャピラリーをもつた塗膜の場合の腐食メカニズムについて考察している<sup>46)</sup>。欠陥のない塗膜というものは現実には存在しないので、腐食の第一段階は塗膜のうすいところ、または欠陥部からの溶液の浸透を考えた。金属面との電位差がある程度大きくなつたところで皮膜のうすいところは電子伝導性となり、カソードサイトとして働く。一方、ポアーガー部分では金属イオンの溶解が生じる。このため C は急激に増加する。腐食の

第二段階は電気化学的なプロセスである。

ポアーやキャピラリー部分の C について彼らは次のように考えた。測定容量 C は電気 2 重層と仮定する。C<sub>0</sub> を裸金層の単位面積当たりの容量、S をポアーガー部分の面積とすると、C = C<sub>0</sub>S となり C の増加は S の増加を意味する。一方、溶液の比抵抗を ρ とすると、R = ρ  $\frac{d_1}{S}$  となり、R の減少は S の増加を意味する。ここで d<sub>1</sub> は溶液が浸透していない塗膜部分の厚さである。時定数 RC は RC = ρ C d<sub>1</sub> = Const. となる。しかしながら下地金属が Cu や Fe では、C の変化は初期値に対して 100 倍にもなり、これだけでは説明がつかず、すでに述べたように金属の電気化学的溶解過程を考える必要がある。一般に電気化学溶解においてはポアーガー中のイオン拡散が速度支配となることが多く、

$$I_m [Z] = \frac{1}{C \omega} \sim \frac{A}{\sqrt{\omega}} \quad (A \text{ は定数})$$

すなわち、C  $\sim \frac{B}{\sqrt{\omega}}$  (B は定数) の関係が成りたつ。

Buller らも各種ポリマーの電気抵抗を、基板のついた状態およびフリーな状態において交流法で測定しているが、交流法において得られた結果は単純な RC 並列回路では表現できず、解析にはコンピューターを必要とすることが述べられている<sup>47)</sup>。

## 7. あとがき

交流インピーダンス法の金属表面処理分野での応用面を中心にまとめてみた。バリヤー皮膜の膜厚、電極反応のメカニズム、皮膜の誘電体・半導体特性、陽極酸化皮膜の封

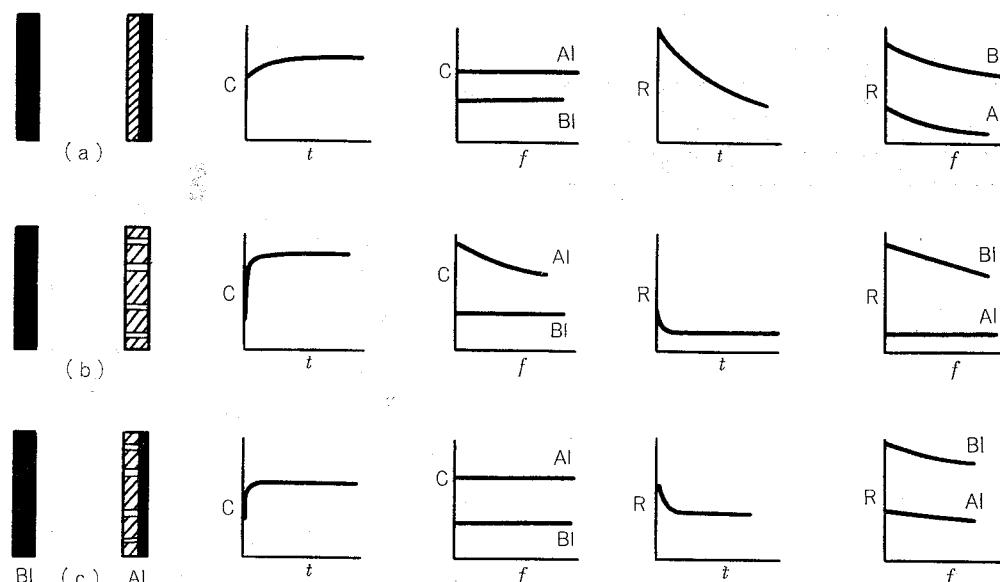


図25 塗膜の NaCl 水溶液浸漬前後のモデル<sup>45)</sup>

(a) 溶液のゆっくりとした吸着 (b) ポアーガーの金属面までの浸透  
(c) 一定深さまでのポアーガーの浸透 B1—浸漬前、A1—浸漬後、f—周波数

孔度などについて本法により有益な情報が得られるが、多孔質皮膜に対する理論あるいは迅速測定法の開発などまだ問題点は多い。基本となるのはいかに正確な等価回路を作成できるかということであろう。定量的解析にはコンピューターの利用は欠かせない。本資料が金属表面処理の業務にたずさわる方々の発想の転換の参考となれば幸である。著者の見識不足のために誤りが多々あるのをおそれているが、ご指摘いただき、ともに「皮膜の電極反応」を考えていただければ、幸である。著者の専門外であるメッキ分野については割愛させていただいたが、Epelboin の総説<sup>47)</sup>などが参考になるものと思われる。

**謝辞** 本資料を書くにあたり、インピーダンスの理論・測定・解析方法についてご教示いただいた西独 Erlangen 大学 Gehr 教授に厚くお礼申し上げます。教授は温厚な人柄の中に、真理以外は決して認めないと強い意志を持った典型的ドイツ人研究者であり、その研究態度に深く感銘した。

最後に、2年間の長きにわたり会社派遣留学生として基礎研究の機会を与えていただきました会社幹部の方々ならびに、御援助下さいました鈴木主任研究員および技術研究所の方々に厚くお礼申し上げます。

### 文 献

- 1) G.E. Thompson: Proceedings of 10 th World Congress on Metal Finishing, The Metal Finishing Society of Japan, (1980)1.
- 2) 春山志郎, 水流徹, 阿南正治: 防食技術, 27 (1978), 449.
- 3) Boris B. Damaskin: *The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions*, Mc Graw-Hill, New York, 1967.
- 4) P. Delahay: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.
- 5) K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961.
- 6) A. K. Jonscher: J. Non-Crystalline Solids, 8-10 (1972), 293.
- 7) L. Young: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 1250.
- 8) J.W.A. Scholte and W. Ch. van Geel: Phillips Res. Rep., 8 (1953), 47.
- 9) M. A. Heine and M. J. Pryor: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 1205.
- 10) G.A. Dorsey Jr: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 466.
- 11) I. E. Klein, A. E. Yaniv and J. H. White: Electrochimica Acta, 17 (1972), 2231.
- 12) W.J. Bernard: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 446.
- 13) P. Winkel and D. G. de Groot: Phillips Res. Repts. 13 (1958), 489.
- 14) A.W. Smith: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1551.
- 15) B. Lovreček and O. Korelić: Electrochimica Acta, 16 (1971), 569.
- 16) J. A. Richardson, G. C. Wood and A.J. Breen: Thin Solid Films, 16 (1973), 81.
- 17) H. Brand: *Bauelemente der Elektrotechnik 1*, (Erlangen 大学における講義要綱), Erlangen, 1979.
- 18) H.-G. Unger, W. Schultz und G. Weinhausen: *Elektrochemische Bauelemente und Netzwerke 1*, Vieweg, Wiesbaden, 1979.
- 19) J.F. Dewald: Bell System Techn. J., 39 (1960), 615.
- 20) C.G.B. Garrett and W.H. Brattain: Phys. rev., 99 (1955), 376.
- 21) H. Gobrecht und O. Meinhardt: Ber. der Bunsengesellschaft, 67 (1963), 142.
- 22) E. C. Dutoit, R.L. Van Meirhaeghe and F. Gardon: ibid., 79 (1975), 1206.
- 23) K. E. Heusler and M. Schulze: Electrochimica Acta, 20 (1975), 237.
- 24) U. Stimming and J. W. Schultz: Ber. der Bunsengesellschaft, 80 (1976), 1297.
- 25) N. Baba und S. Tajima: Electrochimica Acta, 15 (1970), 193.
- 26) 雀部俊樹, 秋山明胤, 佐治孝: 金属表面技術, 27 (1976), 531.
- 27) 黒田孝一: 電気化学, 39 (1971), 93. 金属表面技術, 30 (1979), 606.
- 28) 佐藤敏彦, 針塚聰一: 金属表面技術, 28 (1977), 236.
- 29) H. J. de wit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 779.
- 30) T. A. Libsch and O. F. Devereux: ibid 122 (1975), 1654.
- 31) H. Takahashi and M. Nagayama: Electrochimica Acta, 23 (1978), 279.
- 32) T. A. Libsch and O. F. Devereux: J. Electrochem. Soc., 123 (1975), 864.
- 33) J. A. Richardson and G. C. Wood: ibid., 120 (1973), 193.
- 34) V. A. Ovcharenko and Le Viet-Ba: Soviet Electrochemistry 9 (1973). 1518.
- 35) JIS H 8683-1973
- 36) DIN 50949, 50920
- 37) H. Birtel und W. Leute: Aluminium, 45 (1969), 413.
- 38) H. Birtel und W. Leute: ibid., 43 (1967), 93.
- 39) W. Friedmann und H.-G. Germscheid: ibid., 48 (1972), 161.
- 40) W. Sautter und Faller: Werk. u. Korr., 23 (1972), 636.
- 41) W. Sautter: Aluminium, 45 (1969), 409.
- 42) J. Patrie: アルミニウム研究会誌, 136 (1979), 30.
- 43) 岡本剛, 諸住高: 電気化学, 23 (1955), 15. 24 (1956), 259.
- 44) M. Buller, J.E.O. Mayne and D.J. Mills: J. Oil Col. Chem. Assoc., 59 (1976), 144.
- 45) K. S. Rajagopalan, S. Guruviah and C. S. Rajagopalan: ibid., 63 (1980), 144.
- 46) N. D. Tomashov, Yu N. Mikhailovskii and V. V. Leonov: Corrosion-NACE, 20 (1964), 125t.
- 47) I. Epelboin: Metallocberfläche, 27 (1973), 113.