

P

14

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. I, No. 3 JUL. 1960

THE Ms POINTS OF TITANIUM BINARY ALLOYS

by

Tomo-o Sato, Seikiti Hukai, Yen-Chien Huang, and Shujiro Suzuki

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

THE Ms POINTS OF TITANIUM BINARY ALLOYS*

by

Tomo-o Sato,** Seikiti Hukai***, Yen-Chien Huang**** and Shujiro Suzuki*****

The devised argon gas quenching apparatus for thermal analysis by rapid cooling of titanium base binary alloys is described, and also their time temperature curves recorded with an electromagnetic oscillograph are reported. The measurements were done at 700 to 800°C at the cooling rates up to 5000°C.

The temperatures at which the martensite transformation from β solid solution to α' prime supersaturated solid solution takes place, have been measured as a function of the concentration of alloying elements in titanium base binary alloys with 15 systems: i. e. Mo, V, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, Pt, Ag, Al, and Sn.

In most cases, the Ms point is lowered with the increasing amount of alloying elements except in the cases of Ag, Pt, Al and Sn systems, in which Ms points do not decrease with the increasing amount of elements.

The depressibility of Ms points in these binary systems are discussed in connection with the atomic size factors of the alloying elements, and the orders or depressibility of Ms points obtained are as follows:

Fe>Mn>Cr>Co>Ni>Mo>V>Cu>Bi>Pb>Nb>Ag>Pt>Sn>Al in wt. %(1)

Fe>Bi>Mn>Cr>Co>Mo>Ni>Pb>Cu>V>Nb>Ag>Pt>Sn>Al in atomic %.....(2)

Order of the atomic size factor:

Fe<Cr<Ni<Mn<Co<Cu<V<Mo<Pt<Nb<Al<Au<Ti<Ag<Sn<Bi<Pb.....(3)

1. INTRODUCTION

Commercially pure titanium having a relatively low density is fairly strong and highly resistant to corrosion. However, when it is necessary to obtain a higher strength to weight ratio, various alloying elements must be added to titanium.

Titanium atoms rearrange at a critical temperature 882.5°C⁽¹⁾, because of the existence of α - β allotropism; the crystal structure of the α phase existing at lower temperature is close-packed hexagonal, and that of the β phase at higher temperature is body-centered cubic. Moreover, because of an allotropic transformation in titanium, it is possible to classify the equilibrium diagrams of solid phases of titanium rich alloys into four types⁽²⁾ as in steel; i. e. (I) α - β isomorphous, (II) β isomorphous, (III) β eutectoid and (IV) Terminal α . Therefore, it is expected that the titanium-base alloys show similar phase changes as in the case of steel by heat treatment. In steel, martensite produced by quenching is accompanied with a remarkable hardness increase,

but several different features are encountered in titanium alloys: Firstly, the martensite of titanium alloy does not show a remarkable hardness increase. Secondly, hardening or strengthening is brought forth when the β phase of titanium alloy retained at room temperature by quenching is aged at 400 to 600°C. Therefore, it can be said that titanium alloys of greater hardness can be obtained when the greater amount of β phase is retained.

However, the β phase of pure titanium can not be retained even by rapid quenching, because the martensite transformation takes place at high temperatures and thus the martensite structure is produced. But usually the temperature at which the martensite reaction begins, referred as Ms, decreases with increasing amount of alloying elements, especially with the β stabilizer, and by addition of sufficient amount of them, the β phase is retained completely at room temperature. Therefore, the study on Ms points of titanium alloys is of invaluable aid to the knowledge of the heat treatment of titanium alloys.

The first investigation on Ms points of titanium alloys as a function of alloying elements was made by P. Duwez⁽³⁾ with high speed thermal analysis⁽⁴⁾ in 1953. This work gave valuable data regarding heat treatments, and suggested that the behavior of martensite transformation in titanium alloys has a remarkable resemblance to that of steel.

The present investigation utilizes a simple argon gas quenching apparatus for thermal analysis of rapid cooling and time-temperature curves were recorded by means of an electro-magnetic oscilloscope. Cooling rates were 500 to 5000°C per second

*To be read at The Symposium on the Phase Transformations in Metals and Alloys in Melbourne on November 1960,

**Tomo-o Sato, President of Nagoya Institute of Technology and Professor of Metallography at Tohoku University.

***Seikiti Hukai, Chief of Research Department, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.

****Yen-Chien Huang, graduate student, Tohoku University, Department of Metallurgy, Sendai, Japan.

*****Shūjiro Suzuki, Member of Research Department, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.

and the measurements were done at 700 to 800°C.

The Ms point, where β solid solution begins to change to α prime supersaturated solid solution, has been measured as a function of the concentration of the important alloying elements in titanium binary alloys with 15 systems-i. e. Mo, V, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Bi Pt, Ag, Al and Sn, and some of Duwez's data⁽³⁾ were confirmed.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

2.1 Materials.

Titanium used in the present investigation was in sponge form produced by the Kroll method at the Osaka Titanium Co. Its purity was 99.7%Ti and Brinell Hardness Number was about 112 to 116 as-received. The purity of each alloying element used was as high as could possibly be obtained.

2.2 Preparation of alloys and specimens.

The alloys were prepared by weighing about 30 to 60 grams for each charge and then pressed into compact briquettes after being well mixed. The briquettes were melted in an arc furnace with 25V D. C. and 100 to 500A in argon atmosphere. Button ingots were turned over and remelted several times, then were hot rolled at 700 to 800°C into sheets of 2mm thickness. Specimens, 2 × 5 × 50mm, cut from the resulting sheets were carefully sealed in evacuated silica capsules after surface cleaning to prevent gaseous contamination, and were kept at 900°C for 20 days for homogenization.

All alloys produced were analyzed chemically to check their exact chemical composition except Ti-Pt and Ti-Nb alloys.

2.3 Thermal analysis of rapid cooling.

A small specimen of titanium alloy is used to record the time-temperature curve autographically during rapid cooling from the β phase range, by which the transformation point, Ms, of the β solid solution is easily detected, where a prominent thermal arrest point appears on the curve.

In this experiment, argon gas was used as the quenching medium and the time-temperature curve was recorded with the aid of an electro-magnetic oscillograph.

Argon gas quenching apparatus; The heating and cooling chamber of the argon gas quenching apparatus shown in Fig. 1 was made of transparent quartz, having a water-jacket which was kept constantly cool with water during the experiment. Both ends of this apparatus were closed with glass caps. The heating coil W, 4mm inside diameter, had 10 turns of 0.5mm diameter tungsten wire, and this was spot-welded to 2mm diameter molybdenum rods which were sealed in the glass cap. The current passing through the coil was regulated by means of an auto-transformer, operated at 3 to 5V and 10 to 15A, and the temperature of the specimens was

controlled manually. The specimens used for thermal analysis were cut with a jeweler's saw from the homogenized specimens of 2 × 5 × 50mm. The specimen was spot-welded to a chromel-alumel thermocouple, 0.1mm in diameter and 10 to 15mm long, which was connected to another chromel-alumel thermocouple of 0.6mm in diameter and was sealed with De Khotinsky cement to the upper glass cap.

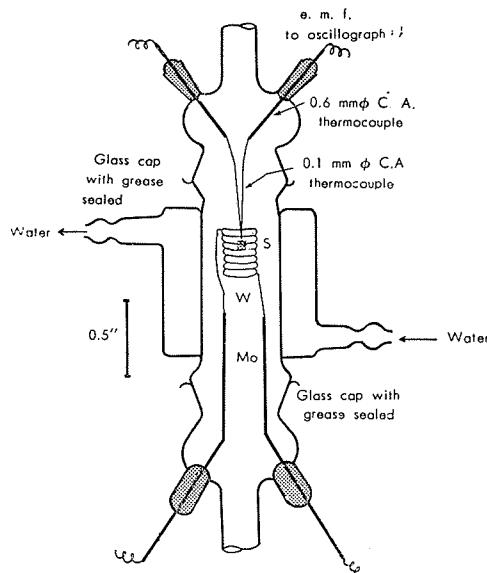


Fig. 1 Argon gas quenching apparatus

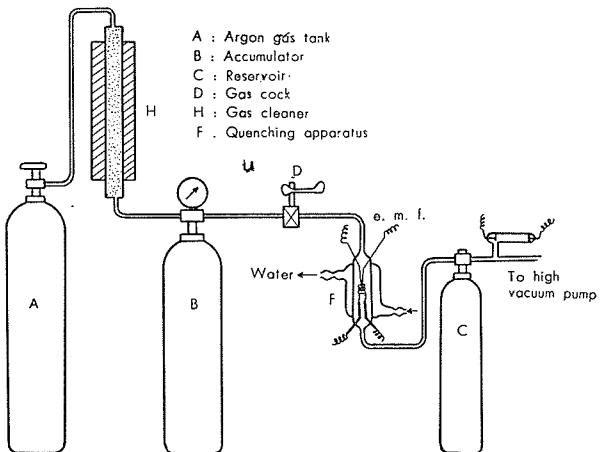


Fig. 2 The connection diagram of argon gas quenching apparatus.

The equipment for thermal analysis of rapid cooling consisted of four system⁽⁵⁾- vacuum, heating, cooling and recording-and Fig. 2 shows the connection diagram of the gas quenching apparatus F and cooling system.

The cooling system has three gas tanks, A, B, C, an argon cleaner H and a gas stop-cock D. The tank A contains high pressure argon gas and the gas is introduced into B through H. In H titanium and zirconium tips are kept and heated at 800 to 900°C in order to eliminate N₂ and O₂ as far as possible. In B, the required pressure of argon is stored. The gas stop-cock D is also designed to turn the heating

circuit *on* and *off*. The tank C is a reservoir that maintains the desired velocity of an argon jet in the chamber F during quenching.

Procedure: After the specimen connected to the thermocouple was placed in the argon gas quenching chamber, as shown in Fig. 1, the chamber was evacuated to at least 1×10^{-4} mm Hg. The tungsten coil W and the specimen S was heated by electric current to about 50 to 100°C higher than the $\beta / (\alpha + \beta)$ transus point of each alloy for 5 to 10 minutes. The specimen was quenched by means of a jet of argon gas from tank B by opening the cock D quickly and the heating current turned off at the same time. The time-temperature curve during quenching was recorded by an electro-magnetic oscillograph and usually three or four quenching curves were obtained for each specimen and more than 15 curves were recorded for each alloy.

The Ms temperature of each alloy was obtained from the arrest point of the curves, and Fig. 3

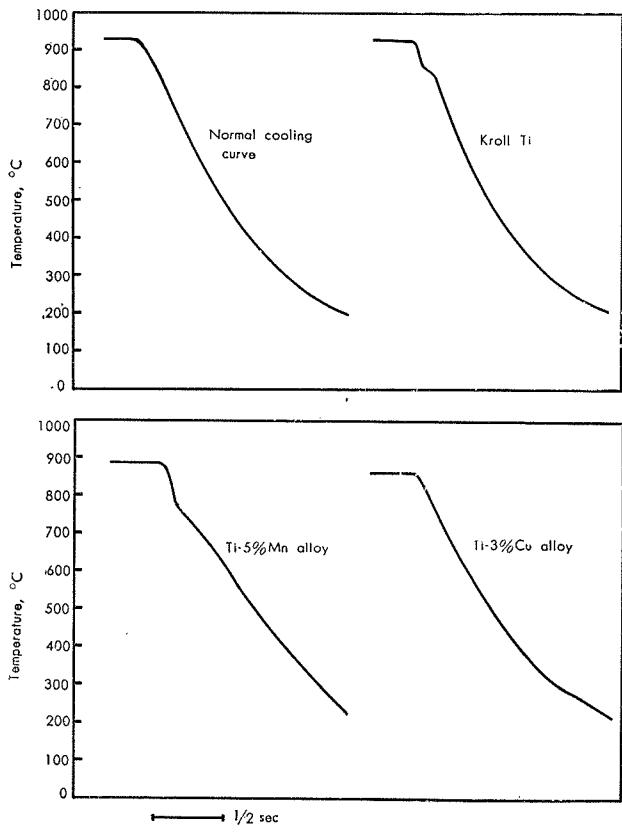


Fig. 3 Gas quenching curves for Ti binary alloys.

illustrates the typical gas quenching curves obtained from titanium rich alloys, and a normal cooling curve.

3. RESULTS

3.1 Effects of cooling rates on the Ms temperature.

Fig. 4 shows the transformation temperatures of Ti-V alloys against the cooling rates. It is evident from Fig. 4 that the temperature range of transformation is insensitive to cooling rates, when varied

from 600 to 2000°C per second within experimental

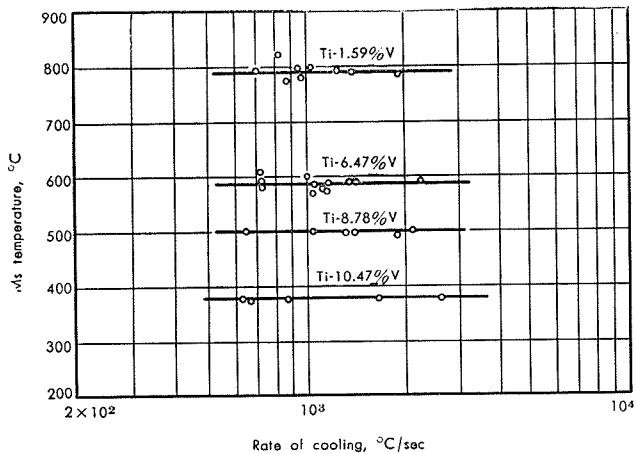


Fig. 4 Effect of rate of cooling on the Ms temperatures of Ti-V alloys.

errors. There seems to be no nucleation-and-growth type transformation⁽⁶⁾ occurring during cooling because constancy of Ms temperature is observed and the cooling rate of 600°C per second is estimated to be beyond the so-called lower critical cooling velocity. In all cases, as far as tested, no appreciable effect of cooling rates on the Ms temperature was found.

3.2 Effect of β isomorphous type elements⁽⁷⁾ on Ms temperatures.

The Ms point curves of alloys with β isomorphous type elements—i. e. Mo, V and Nb—are shown in Fig. 5, and the length of the vertical bars on the diagrams of Figs. 5 to 7 indicate the temperature intervals corresponding to the random scatters in the experimental results. The effect of β isomorphous type element on the Ms temperature shows that the $\beta \rightarrow \alpha'$ transformation temperature decreases steadily with the increasing amount of alloying

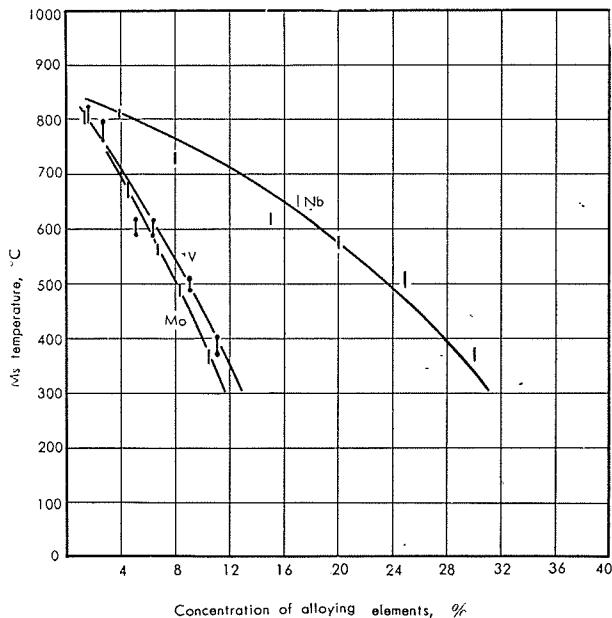


Fig. 5 Ms point curves for alloys with Mo, V and Nb.

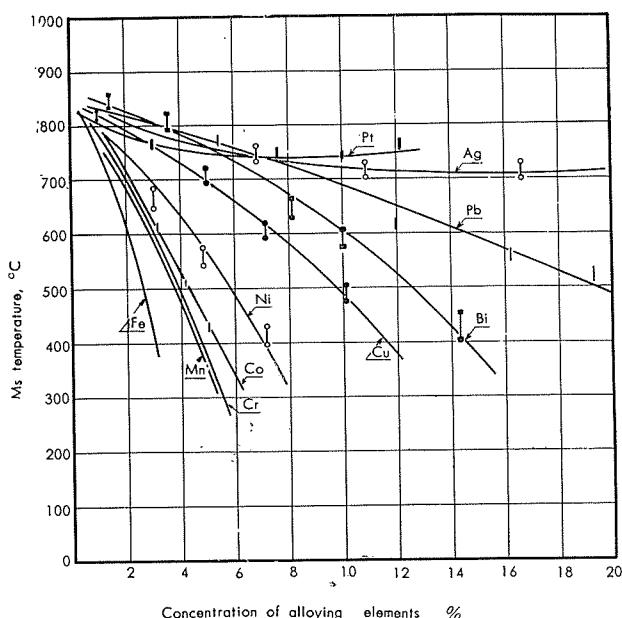


Fig. 6 Ms point curves for alloys with Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Pb, Ag and Pt.

element. The Ms point curves below 300°C could not be detected because the thermal arrest points became weaker at the lower temperatures. So the curves under 300°C were extrapolated to room temperature to estimate the critical concentration above which the β phase can be retained completely at room temperature by quenching.

3.3 Effect of β eutectoid type elements⁽⁷⁾ on Ms temperatures.

The Ms point curves of alloys with β eutectoid type elements-i.e., Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Bi,⁽⁸⁾ Pb, Ag and Pt-⁽⁹⁾ are shown in Fig. 6. In most cases, the Ms points decrease with the increasing amount

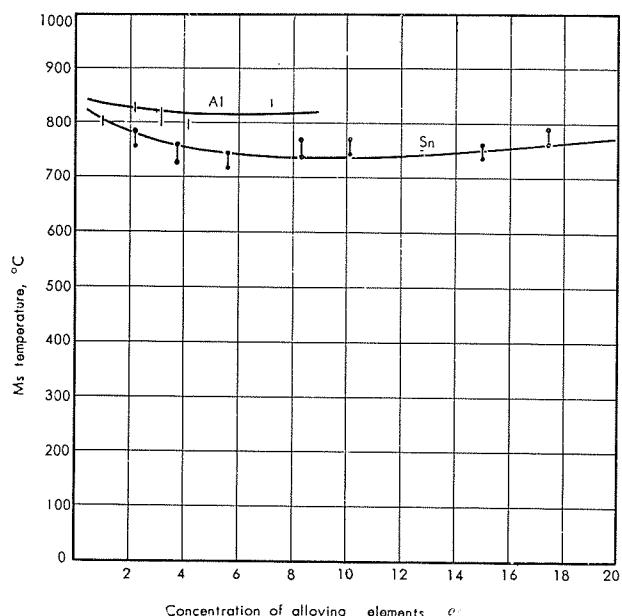


Fig. 7 Ms point curves for alloys with Al and Sn.

of alloying elements, except in the alloys of Ti-Ag and Ti-Pt systems.

The depressibility of Ms points remarkably varies with alloying elements. For example, the effect of Fe on Ms point is the most remarkable one and Pb is the least. The most peculiar fact observed is in the alloys of Ti-Ag and Ti-Pt systems in which the Ms points were not depressed at any solute concentrations, and the Ms points remained almost constant at about 750°C. This evidence confirms the fact that the β solid solutions with Ag or Pt can not be retained to room temperature by quenching at any concentration.

3.4 Effect of terminal α type elements⁽⁷⁾ on Ms temperatures.

Titanium forms a typical terminal phase solid solution with Al⁽¹⁰⁾ or Sn. Fig. 7 shows the relation of Ms points versus the concentration of these elements. In these cases, the Ms points are not lowered by the increasing amount of additional elements and remain at about 800°C as well as the alloys with Ag or Pt. This evidence also confirms the fact that the β solid solutions with Al or Sn can not be retained to room temperature by quenching at any concentration.

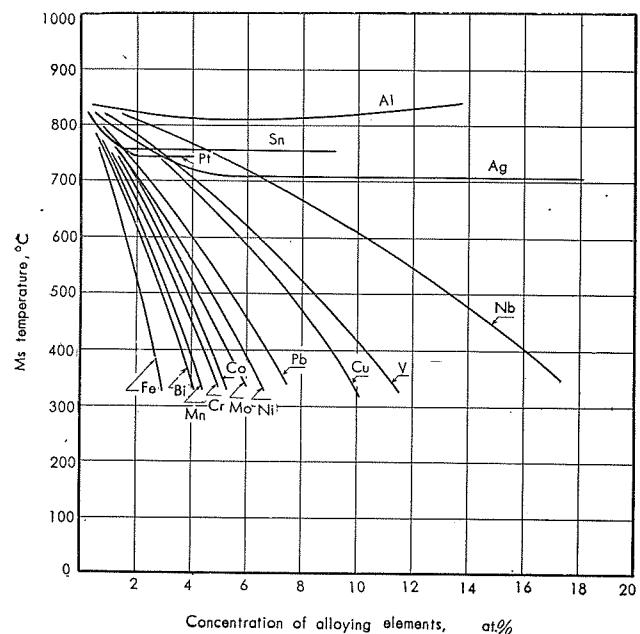
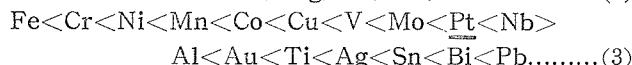
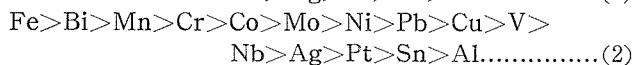
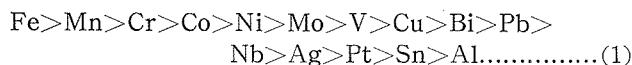


Fig. 8 Ms point curves for Ti-binary alloys.

4. DISCUSSIONS

The depressibility of Ms points varies greatly by the addition of the alloying elements as shown in Figs. 5 to 7, and the order of the depressoability of each element is summarized as given in (1). But the curves of Ms points versus the concentration of alloying elements can be replotted on the basis of atomic concentration as shown in Fig. 8, and an order can be rearranged from Fig. 8 as in (2).



The reason why the depressibility of Ms points varies with different elements is difficult to explain, but when we compare the atomic diameter of each element to titanium⁽¹¹⁾, an interesting order is seen as shown in (3). Above (2) and (3) show a similarity in order except for some elements. This evidence implies that the depressibility of the Ms points by the addition of the alloying elements might be related to the difference in the atomic diameters of titanium and each solute element. Namely, it can be said qualitatively that the elements soluble in the β solid solution, atomic size factors of which are larger than that of titanium, depress the Ms points greatly. For instance, the atomic size factors of elements Fe, Bi, Mn and Cr, are larger than that of titanium, and they depress the Ms points markedly. Atomic diameters of Nb, Al, Au,⁽¹²⁾ Ag, Pt and Sn are very close to that of titanium, so that these elements do not or little depress the Ms points. The β solid solution with the elements underlined in the order (3), can not be retained to room temperature by quenching. But some irregularities of orders are encountered in the alloys with Ni, V and Mo, as compared (3) with (2). It is considered that the other factors than the atomic size factor govern the depressibility, so a further study on this problem is desirable.

5. SUMMARY

The temperature at which the β solid solution transforms to α prime supersaturated solid solution, referred as Ms point, was determined for 15 systems of titanium base binary alloys by the thermal analysis of rapid cooling, using argon gas as the quenching medium, and the time-temperature curves were recorded by means of an electro-magnetic

oscillograph. Cooling rates were measured at 700–800°C and the rates of 500 to 5000°C per second were applied, and within this range of cooling rates, the transformation temperature was measured. In most cases, the Ms points decrease with the increasing amount of alloying elements except in the alloys with Ag, Pt, Al or Sn, in which the Ms points are not lowered with the increasing amount of elements. The depressibility of the Ms points varies by the addition of the alloying elements and the order of the depressibility stands similar to the order of the atomic diameter difference between titanium and solute elements. This evidence implies that the Ms points are related to the atomic size factors of the solute elements as well as the concentrations considered.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Dr. H. Kaneko, Professor of Tohoku University, and A. Sawada, Managing Director of the Sumitomo Light Metals Ind. Ltd., for valuable suggestions which greatly aided the progress of the above experimental work.

REFERENCES

- (1) A. D. McQuillan: Proc. Roy. Soc. **A204** (1950), 302.
- (2) R. I. Jaffee. "Prog. in Metal Phys." Pergamon Press, London, Vol. 7, p.68, 1958.
- (3) P. Duwez: Trans. A. S. M. **45** (1953), 934.
- (4) A. B. Greninger: Trans. A. S. M. **30** (1942), 1.
- (5) S. Tawara: Tetu to Hagane **23** (1937), 27.
- (6) M. Cohen: "Phase Transformation in Solids," John Wiley and Sons, New York ; 1951.
- (7) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys." McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958.
- (8) I. Obinata, S. Saikawa and Y. Takeuchi: To be published in Trans. A. S. M. 1960
- (9) H. Nishimura and T. Hiramatsu: Nippon Kinz. Gakk. **21** (1957), 469.
- (10) T. Sato, Y. C. Huang and Y. Kondo: Nippon Kinz. Gakk. **23** (1959), 456.
- (11) B. W. Gonser: Ind. & Eng. Chem. **42** (1950), 222.
- (12) M. K. McQuillan: J. Inst. Met. **82** (1953-54), 511.

P

15

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. I, No. 3 JUL. 1960

金属チタニウムおよびチタニウム合金の水素吸収について

大 竹 康 元

住友軽金属工業株式会社研究部

金属チタニウムおよびチタニウム合金の水素吸収について*

大竹康元**

On the Hydrogen Absorption of Commercially Pure Titanium and Titanium Alloys.

by Yasumoto Otake

This paper deals with the hydrogen absorption of commercially pure titanium and titanium alloys.

Sieverts' absorption apparatus modified by Iwase et al. and the modified Cubicciotti's differential pressure equilibrium absorption apparatus were used in this experiment.

Specimens were commercially pure titanium, commercial Ti-8%Mn alloy, Ti-Al-Mn alloy and binary titanium alloys (alloying elements; Al, Sn, Mo, Cu, Cr, Ni, Fe, Mn) in wire and sheet forms.

Solubilities of hydrogen in commercially pure titanium and titanium alloys exposed to hydrogen gas at the pressure of 100~760 mmHg were measured at elevated temperatures (450°~800°C).

The obtained results were as follows;

- (1) Solubilities of hydrogen in commercially pure titanium were consistent with the values reported previously by Kusamichi et al. at 600°~800°C. Effect of the purity of commercially pure titanium on the solubility of hydrogen was observed.
- (2) Effect of hydrogen pressure on the solubility of hydrogen conformed to Sieverts' square root law at 800°C, but the deviation from the law was observed at 700°C.
- (3) The alloying elements in titanium base binary alloys generally decreased the solubility of hydrogen accompanying the increase of alloying content and especially the increase of aluminium decreased it markedly.
- (4) Solubilities of hydrogen in commercially pure titanium and titanium alloys at 450°C were larger than the solubility of hydrogen at above 600°C.
- (5) Commercial titanium alloys containing aluminium had smaller solubility of hydrogen than commercially pure titanium.

1. 緒 言

金属チタニウムおよびチタニウム合金と水素に関する研究は R.I.Jaffee を初めとし多くの人々により研究され、水素の金属チタニウムおよびチタニウム合金の諸性質に及ぼす影響が明らかとなりつつある。⁽¹⁾

特に金属チタニウムおよびチタニウム合金の製造工程で調整し得る不純物は水素のみであり、水素吸収の危険も存

在するので、この水素の挙動および水素量の変化に関しては十分注意しなければならない。⁽²⁾⁽³⁾

本報告は金属チタニウムおよびチタニウム合金の水素吸収に及ぼす吸収温度、水素圧力、金属チタニウムの純度および合金元素の影響を検討した実験結果である。

2. 実験試料

用いた試料は Table 1 の如き化学成分を有する直径 1 mmの線および厚さ 1 mm の板である。特に合金元素の影

Table 1 Chemical composition and brinell hardness number of ingots.

Specimens		Chemical composition, %							HB (¹⁰ /3000/30)
Mark	Specification	O	H	N	Fe	Si	Al	Mn	
A	ST-40 (pure unalloyed)	0.08	0.0030	0.005	0.05	0.02	—	—	110
B	ST-60 (unalloyed)	0.15	0.0090	0.020	0.10	0.04	—	—	148
C	ST-A90 (Ti-2%Al-2%Mn alloy)	0.18	0.0185	0.010	0.05	0.01	2.04	2.11	223
D	ST-A130 (Ti-5%Al-3%Mn alloy)	0.14	0.0097	0.010	0.05	0.02	5.12	3.17	309
E	AT-A120 (Ti-8% Mn alloy)	0.19	0.0138	0.015	0.04	0.02	—	7.85	336
F	C-130AM (Ti-4%Al-4%Mn alloy)	0.21	0.0429	0.012	0.25	0.01	4.24	4.11	314

*軽金属研究会第16回春期大会（昭和34年6月）に一部発表

**研究部

響を調べるために用いた厚さ 1.2mm の板の試料の合金成分の分析値は Table 2 の如くである。Table 2 の試料の

Table 2 Chemical composition and phase construction type of titanium alloys.

Mark	Specimens	Alloying contents, %				Phase constr. uction
		Nominal content	0.5	1	3	
G	Al	0.52	1.03	2.91	4.77	α
H	Sn	—	—	—	5.50	α
I	Mo	0.55	1.06	3.11	5.19	β
J	Cu	0.52	0.89	3.07	5.08	$\alpha+\beta$
K	Cr	0.54	0.96	2.70	4.92	$\alpha+\beta$
L	Ni	0.53	1.03	3.03	4.82	$\alpha+\beta$
M	Fe	0.57	1.00	2.86	4.86	$\alpha+\beta$
N	Mn	—	1.04	2.97	5.25	$\alpha+\beta$

他の化学成分は Table 1 の試料 A と同程度であった。

試料は水化ソーダ法により脱スケールを行い、特級ベンゼンで脱脂洗滌を行ってから水素吸収実験試料とした。

3. 実験方法

用いた実験装置は岩瀬一福島型の Sieverts のガス吸収装置(A)⁽⁴⁾⁽⁵⁾および Cubicciotti の示差圧平衡ガス吸収装置(B)⁽⁶⁾⁽⁷⁾である。恒圧下の水素吸収曲線の測定は装置(A)により行い飽和水素吸収量の測定は装置(B)によった。装置(A)および装置(B)による飽和水素吸収量の比較は実験誤差内でよく一致した。なお水素吸収量は測定値 3 ケの平均値の標準状態における値 (cc/1g) で示した。

4. 実験結果および考察

4.1 吸収温度

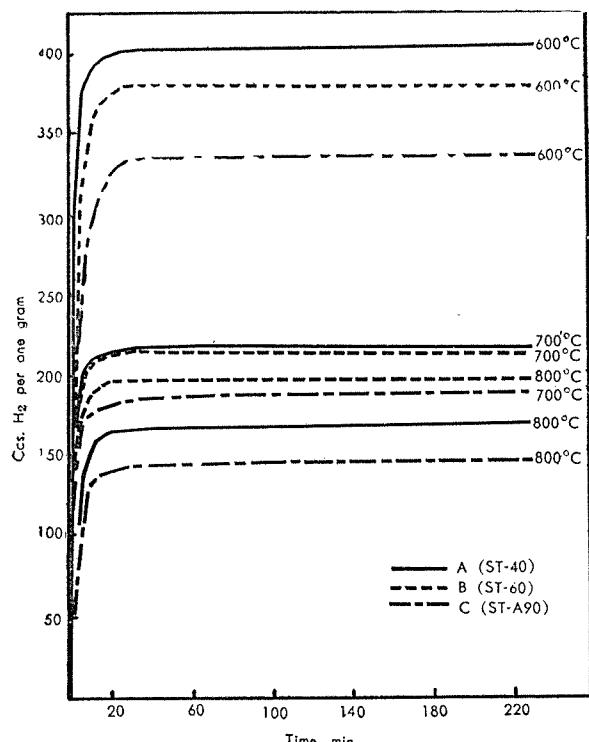


Fig. 1 Rate of absorption of hydrogen at 760 mm Hg hydrogen pressure.

Table 1 の試料 A、B および C の直径 1 mm の線を用い、装置(A)にて水素圧力 760mmHg、吸収温度 600°、700° および 800°C における水素吸収量と時間との関係を示す水素吸収曲線は Fig. 1 の如くである。水素吸収速度はこれらの吸収温度範囲ではその差を確認することはできなかった。水素吸収は吸収時間 10~30min 以内に飽和水素吸収量に達するようであり、その後の水素吸収量の増加は認められなかった。

Fig. 1 の飽和水素吸収量を比較すると吸収温度の上昇と共に飽和水素吸収量の減少および工業用純チタニウムと比較して Ti-2%Al-2%Mn 合金の飽和水素吸収量が減少していることが明らかである。また、工業用純チタニウムの試料 A と B の間に飽和水素吸収量の差が認められる。

4.2 水素圧力

W.M.Albrecht らは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ mmHg の水素圧力、600°~1000°C の吸収温度で飽和水素吸収量が Sieverts の法則に従うことを認めている。⁽⁸⁾

Table 1 の試料 A、B および C の直径 1 mm の線を用い、装置(B)にて水素圧力を 100~700mmHg の間に変化し、その飽和水素吸収量に及ぼす水素圧力の影響を検討した結果は Fig. 2 の如くである。吸収温度 800°C では Sieverts の法則によく適合することが認められるが、吸収温度 700°C では Sieverts の法則からの偏差が認められる。

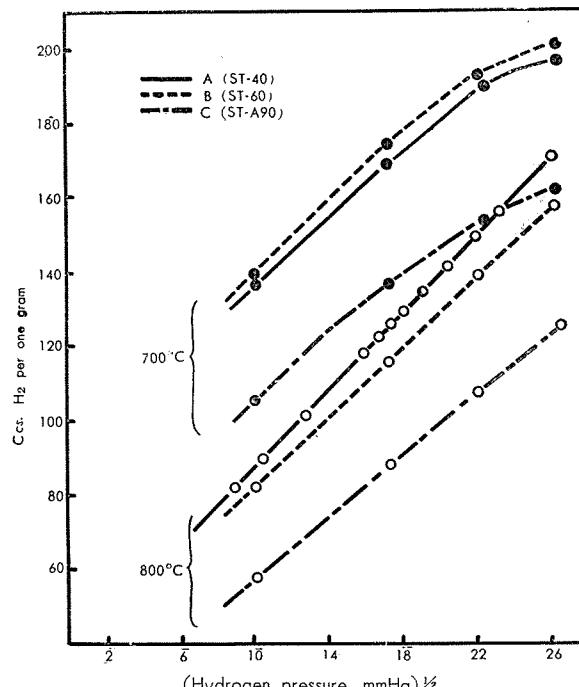


Fig. 2 Relationship between hydrogen solubility and square root partial pressure of hydrogen.

4.3 合金元素

Table 2 のチタニウム基 2 元合金試料の厚さ 1.2mm の板を用い、装置(B)にて吸収温度 700°C で水素圧力 300 mmHg および 700 mmHg における飽和水素吸収量に及ぼす合金元素の影響を検討した結果は Fig. 3 の如くであ

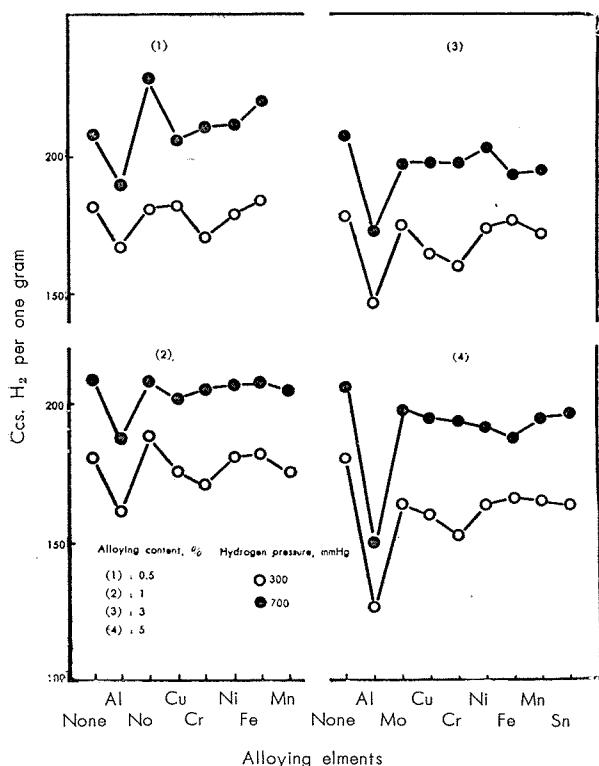


Fig. 3 Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in binary titanium alloys at 700°C.

る。吸収温度 700°C にて Al、Sn、Mo、Cu、Cr、Ni、Fe および Mn の 5% 前後までの合金元素の飽和水素吸収量に及ぼす影響は、Al が水素吸収量を小ならしめることがわかった。合金元素の添加量の増加はすべて飽和水素吸

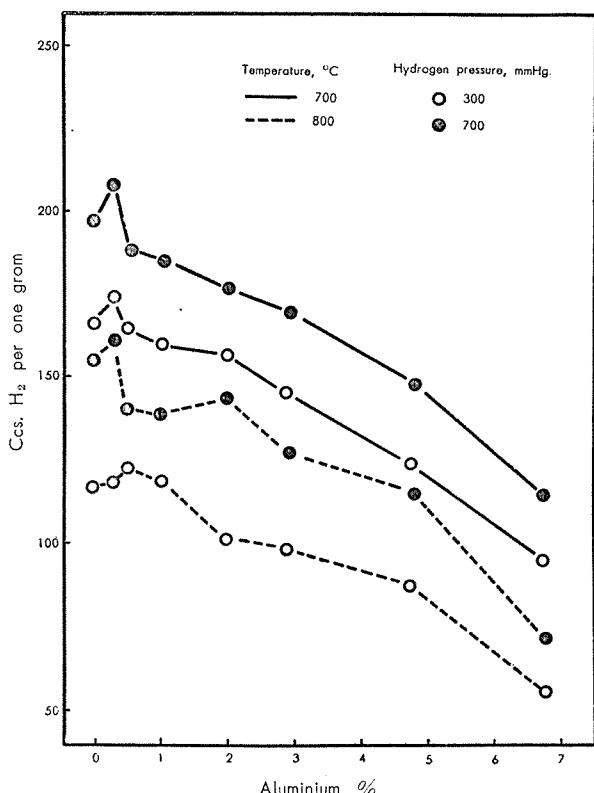


Fig. 4 Effect of aluminium content on the solubility of hydrogen in titanium.

収量を減少せしめている。その 1 例として Al 約 7% 添加までの場合は Fig. 4 の如くである。

4・4 吸収温度 450°C の水素吸収曲線

Table 2 のチタニウム基 2 元合金試料の厚さ 1.2mm の板を用い、装置 (A) にて行った吸収温度 450°C における工業用純チタニウムの水素吸収曲線と Al、Mo、Fe および Mn の合金元素 5% 前後のチタニウム基 2 元合金の水素吸収曲線の比較は、Fig. 5 の如くである。なお工業用純チタニウムは Table 1 の試料 A および B を用いた。

Fig. 1 および Fig. 5 の水素吸収曲線を比較すると吸収温度 450°C では吸収温度 600°、700° および 800°C の水素吸収速度より小となっており、飽和水素吸収量は増加している。Al、Mo、Fe および Mn の合金元素は吸収温度

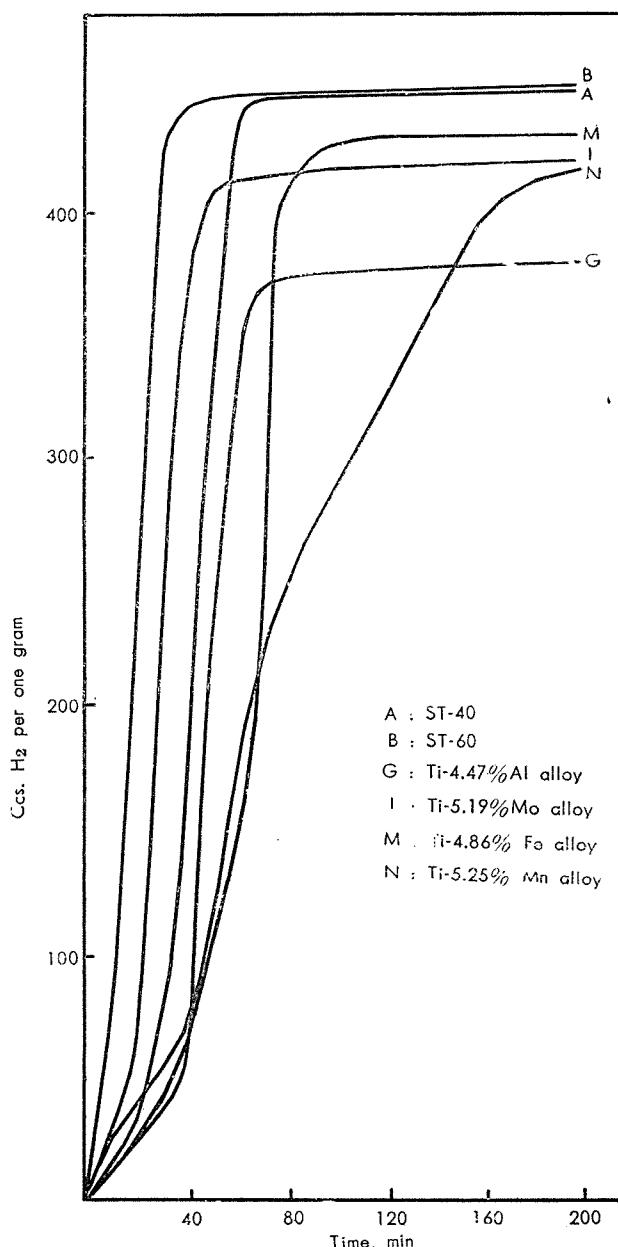


Fig. 5 Rate of absorption of hydrogen at 450°C and 760 mm Hg hydrogen pressure.

450°C でも Fig. 3 の吸収温度 700°C の場合と同じくその飽和水素吸収量を小ならしめており、工業用純チタニウム試料 A と B では、その飽和水素量の差を認めるることはできなかった。なお吸収温度 600°C 以下の水素吸収実験の困難に関しては、A.D.McQuillan⁽⁹⁾ も指摘しており水素吸収が初めより急速に進むものは良好な実験結果が得られるが、徐々に進むものは長時間 (6h) の吸収でも水素吸収はわずかであり、また初めより水素吸収の進まないものもあった。

4・5 実用合金の飽和水素吸収量および水素溶解熱

Table 1 の厚さ 1 mm の板を試料とし装置 (B) にて水素圧力 300mmHg、吸収温度 650°、700° および 800°C の飽和水素吸収量を求めた結果は Fig. 6 の如くである。前項 4・3 の実験結果からも認められる如く合金元素として Al 含有量の大きい実用合金の飽和水素吸収量は小である。

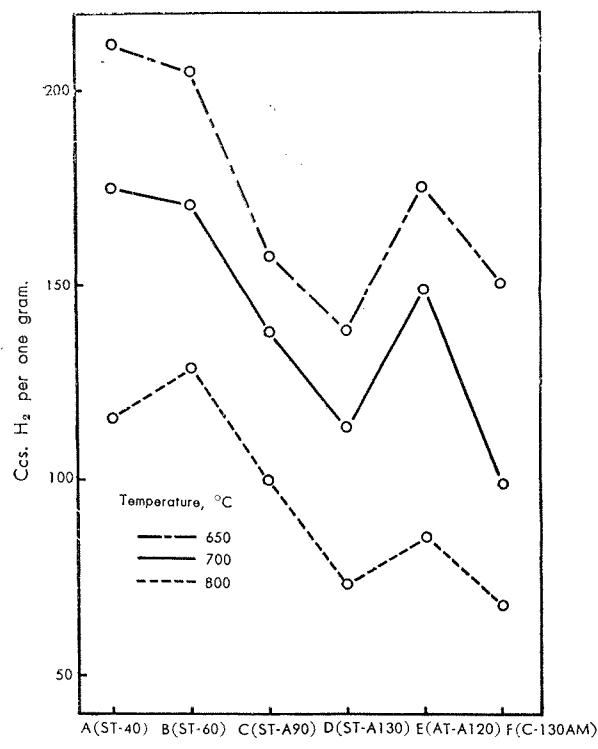


Fig. 6 Solubility of hydrogen of commercially pure titanium and titanium alloys at 300mm Hg hydrogen pressure.

金属チタニウムおよびチタニウム合金の水素溶解熱と飽和水素吸収量との関係は Borelius の方程式に従って次の通り示される。

$$S = C \exp(-E_s/RT)$$

S : 飽和水素吸収量 C : 定数 Es : 溶解熱 R : ガス 恒数 T : 絶対温度

Fig. 6 から水素圧力 300mmHg、吸収温度 650°~800°C における飽和水素吸収量の $\log S \sim 1/T$ 関係恒圧線は Fig. 7 の如く直線関係を示すので、その直線の傾斜から水素溶解熱を求める Table 3 の如くであり金属チタニウムおよ

びチタニウム合金の水素溶解熱が -5.9~-9.4kcal/mol の範囲に変化することがわかった。

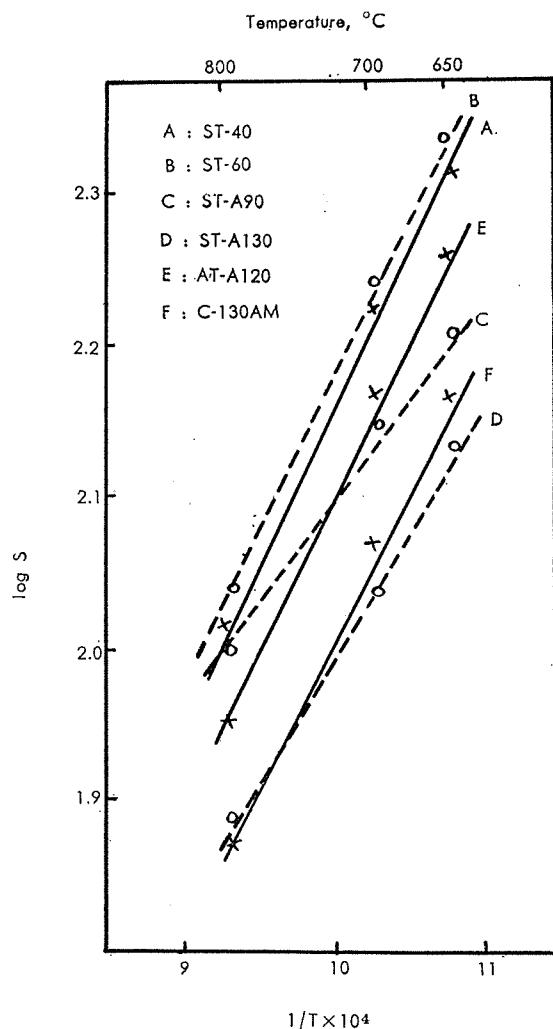


Fig. 7 Effect of temperature on the solubility of hydrogen in commercially pure titanium and titanium alloys at 300mHg hydrogen pressure.

Table 3 Heat of solution of hydrogen at 300mmHg hydrogen pressure and temperature range of 650°~800°C

Mark	Specimens Specification	Heat of solution of hydrogen, kcal/mol
A	ST-40 (pure unalloyed)	-8.1
B	ST-60 (unalloyed)	-6.2
C	ST-A90 (Ti-2%Al-2%Mn alloy)	-5.9
D	ST-A130 (Ti-5%Al-3%Mn alloy)	-8.3
E	AT-A120 (Ti-8%Mn alloy)	-9.4
F	C-130AM (Ti-4%Al-4%Mn alloy)	-9.4

5. 総括

工業用純チタニウム、実用合金 Ti-Al-Mn 系合金、Ti-Mn 合金および合金元素 Al、Sn、Mo、Cu、Cr、Ni、Fe、Mn の 2 元合金の試料を用いて Sieverts のガス吸収装置および Cubicciotti の示差圧平衡ガス吸収装置により恒圧下水素の吸収実験を行い次の結果を得た。

(1) 吸収温度 600°、700° および 800°C の工業用純チ

タニウムおよび Ti-2%Al-2%Mn 合金の水素吸収速度は極めて早く吸収時間 10~30min 以内に飽和水素吸収量に達し水素吸収速度に及ぼす吸収温度の影響は認められない。

(2) 工業用純チタニウムの吸収温度 600°、700° および 800°C の飽和水素吸収量はその純度により差が認められる。

(3) 飽和水素吸収量に及ぼす 100~700mmHg の水素圧力の影響は、吸収温度 800°C では Sieverts の法則に従うが 700°C では Sieverts の法則からの偏差が認められる。

(4) 吸収温度 700°C の飽和水素吸収量に及ぼす 0.5~5% の範囲の合金元素の影響は Al が水素吸収量を最少ならしめ、また合金元素の添加量の増加は飽和水素吸収量を減少せしめる。

(5) 吸収温度 450°C の飽和水素吸収量は 600°、700° および 800°C の値より大であるが水素吸収速度は遅く約 80 min で飽和水素吸収量に達した。

(6) アルミニウム含有量の大なる実用合金の飽和水素吸

収量は小である。

(7) 金属チタニウム および チタニウム合金の水素圧力 300mmHg および 吸収温度 650°~800°C における水素溶解熱は -5.9~-9.4kcal/mol の値を示した。

文 献

- (1) R.I.Jaffee : *Progress in Metal Physics*, 7 (1958), 117.
- (2) 大竹：軽金属, No.29 (1958), 70.
- (3) 大竹：住友金属, 11 (1959), 200.
- (4) 草道, 八木, 湯河, 戸田：軽金属, No. 31 (1958), 55.
- (5) 岩瀬, 福島：日本金属学会誌, 1 (1937), 151.
- (6) D.Cubicciotti : *J.Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950), 2084.
- (7) 井本, 美馬：日本金属学会誌, 20 (1956), 221.
- (8) W. M. Albrecht & M. W. Mallett : *Trans. A. I. M. E.*, 212 (1958), 204.
- (9) A.D.McQuillan : *Proc. Roy. Soc., (London)*, A204 (1951), 309 ; *J.Inst. Metals*, 78(1950~51), 249 ; *ibid.*, 79(1951~52), 73, 379,

ウランに関する分析法の研究 (第1報)

廃水中のウランと金属ウラン中のクロム、マンガン、鉄およびコバルトの定量法について

橋本鹿雄 一柳昭成

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

ウランに関する分析法の研究 (第1報)

廃水中のウランと金属ウラン中のクロム、マンガン、鉄およびコバルトの定量法について

橋本鹿雄* 一柳昭成*

Study on the Some Analytical Methods Concerning Uranium (Rep. 1)

Determinations of Uranium in Waste Water and Chromium, Manganese, Iron and Cobalt in Uranium Metal.

by Shikao Hashimoto and Akinari Ichiryu

Some analytical methods have been conducted on uranium metal and the following problems are solved.

Firstly, it is needed daily to monitor uranium in the waste water. The thiocyanate spectrophotometric procedure is found to be useful for this purpose. Uranium in the sample water is concentrated by co-precipitation with ferric ion or by evaporation method and then complex is produced by thiocyanate. The elements (bismuth, vanadium, molybdenum, etc) present positive deviation, so that they do not give rise to interfere for the monitoring.

The second problem is the impurities in uranium metal. The determinations of chromium, manganese, iron and cobalt are reported in this paper.

1. Chromium : The sample is dissolved in hydrochloric acid, then chromium is separated from uranium with Anion Exchanger Dowex 1. After oxidation to Cr (VI) with bromine, diphenylcarbazide spectrophotometric procedure is employed. This procedure is advantageous for chromium content below 10 ppm, in comparison with the determination which employs the method of no-separation and persulfate oxidation.
2. Manganese : After dissolution in nitric acid, uranium is excluded by solvent extraction method with tributyl phosphate. Manganese in aqueous phase is oxidized by ammonium persulfate, using silver nitrate as catalyst. The produced permanganate is spectrophotometrically determined at 526 m μ . The lowest level of this determination range is 5 γ Mn/50ml with either 10 mm cell or 50mm cell.
3. Iron : Iron in uranium is determined by o-phenanthroline spectrophotometric procedure. At 510m μ , uranyl ion has a little absorbance. Therefore, the absorbance of the sample solution without o-phenanthroline should be subtracted from the value for the color development solution. The results of this procedure coincide with that of separation method by cupferron extraction.
4. Cobalt : Extracted by diethyldithiocarbamate-carbon tetrachloride, cobalt is photometrically determined with nitroso R salt. If the content of cobalt is trace (in γ order), it is necessary to confirm the results by measuring at 420 m μ and 520 m μ .

1. 緒 言

住友金属工業株式会社原子力部において、原子炉燃料としての天然ウランの加工を行っている。筆者らはそれに伴う分析部門の2、3を検討したので報告する。

ウラン加工工場より生ずる汚水のウラン濃度を監視して、法定許容濃度以上の場合には希釈法、あるいは濃縮廃棄法なり適当な処置を講じなければならない。従って水中のウラン定量法が必要となる。

また金属ウラン中の不純物は、核分裂本来の使命から熱

中性子吸収断面積に關係し、極微量でなければならない。不純物についての規格は各国まちまちであつて統一されていないが、とにかく不純物の定量が必要である。更に冶金学的觀点より、合金の研究が行われ、これらの分析要求にも答えなければならない。

以上の問題のうち、第1報においては廃水中のウラン定量法、金属ウラン中のクロム、マンガン、鉄およびコバルトの定量法について報告する。

2. 廃水中のウラン定量法

2.1 緒 言

ウランの定量法は固体螢光法をも含めて種々あるし、ま

* 研究部

た廃水中のウラン濃度監視用に装置化されたものもある。しかし、特殊な装置を用いず監視用として簡便な定量法といえれば、チオシアニ酸による吸光光度法が適していると考えられる。Currah と Beamish⁽¹⁾ がこの定量法について検討して後、Crouthamel⁽²⁾ らはアセトンを添加して感度をあげ、安定性のよい改良法について述べ、またその後も種々改良法について提案されている。筆者らは上記の目的からより簡便な方法を検討した。なお、水中のウラン法定許容濃度は科学技術庁告示第4号により $2 \times 10^{-6} \mu\text{c}/\text{cc}$ であり、6mg U/l に相当する。

2・2 試薬および装置

主な試薬および装置について次に示す。

標準ウラン溶液：硝酸ウラン試薬を用いてウラン含有量を容量法で確認したのち、適当に希釈して 0.248mg/ml の溶液として用いた。

チオシアニ酸カリウム：50%水溶液

塩化第一スズ：塩化第一スズ 10g を濃塩酸 10ml に溶解し、純水で 100ml に希釈する。

分光光度計：日立 EPU-2 型、10mmセル

2・3 発色条件の選定

ウラン 1.2mg を液量約 30ml に希釈し、塩酸とアンモニアで pH を 1.0 に調節して、塩化第一スズ 2ml、チオシアニ酸カリウム 10ml を加え、50ml に正しく希釈する。これを用いて吸収曲線を作成すると Fig.1 の如くなる。340 m μ 以下に極大をもつ曲線を示すが、ウランを含まない試液についても同様短波長で吸光度を増すので、365m μ の波長を選定した。

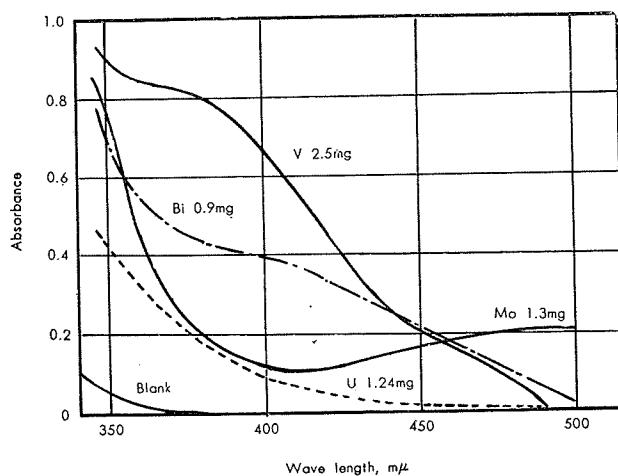


Fig. 1 Absorption curves of thiocyanate complexes of uranium and interfering elements.

発色剤としてのチオシアニ酸は、一般にカリウム塩とアンモニウム塩がある。発色機構は 6 価のウランとチオシアニイオンとの錯塩形成にあり、同じ重量濃度を使用するものであればチオシアニイオンの含有量が多いアンモニウム塩を用いるべきである。しかし、手持ち試薬の都合でカリウム塩を使用した。発色剤の添加量は、添加量に応じて吸光度を増し、後述する定量方法において 10ml が望ましい

ので正確に加えることにした。なお、この場合チオシアニ酸カリウム 0.1ml の誤差は 0.8% の定量誤差となる。

還元剤の添加は共存する鉄の妨害を阻止するもので、0.5~3.0ml の添加量ではウランの発色に影響を及ぼさない。この添加量は 8 mg 以下の鉄の共存を許すことになる。pH については 0.2~1.5 の間を検討した。0.7~1.5 の間では一定の吸光度を示し、0.7 以下になるとわずかに吸光度を増した。従って pH は 1.1±0.3 が適当な条件である。

以上の条件で安定性をみると、発色後 8 分~27 時間までの吸光度には変化がなく、安定剤の必要は認めなかった。再現性はウラン 1.24mg 5 ヶの試液についての結果、吸光度で 0.2756、標準偏差 0.0012 变動率 0.4% と良好である。

検量線は Fig.2 に示すようにほど Beer の法則に従った。

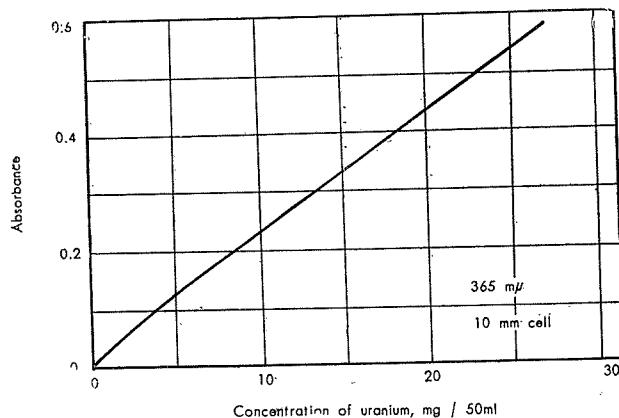


Fig. 2 Calibration curve of uranium.

2・4 妨害元素

妨害元素として Fe、Mo、W および Bi などが知られており、Fe(III)のみは塩化第一スズで Fe(II) に還元することにより妨害をなくすことができる。Al および Cu などの一般的な元素についても検討し Table 1 に示す。

Table 1. Amounts of interfering elements to give 5% and 10% error the determination of uranium

Element	Added as	Amounts of element		Type of interference ***
		for 5% error	for 10% error	
Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.5 mg	5.0mg	D
Cu	CuSO_4	3.1 mg	6.0mg	D
Ni	NiSO_4	12 mg	(17mg)**	I
Co	CoCl_2	12 mg	(17mg)**	I
Cd	CdSO_4	(23mg)*		
Cr	K_2CrO_4	5.0 mg		I
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	40 γ	65γ	I
W	Na_2WO_4	(157δ) *		
Ti	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	0.4 mg	1.0mg	I
Bi	NaBiO_3	38 γ	95 γ	I
V	NaVO_3	26 γ	51 γ	I

* Within 5%

** Within 10%

*** I : Absorbance at 365m μ increases with interfering element.

D : Absorbance at 365m μ decreases with interfering element.

Mo、Bi および V については吸収曲線を作成し、測定波長を変えてこれら妨害を避けることができないことを確めた (Fig. 1 参照)。本法はウランが法定許容濃度以上にならないよう監視する目的であるが為に、これらの妨

害のうち正の誤差を与える元素の共存は許される。Cu および Al の負の誤差を与える元素については注意しなければならない。なお、Cu 12mg の共存ではチオシアノ酸銅の沈殿を生じた。

2・5 廃水中のウラン定量方法

廃水中のウラン定量では、これを適当に濃縮しなければならない。その手段として蒸発法、共沈法およびイオン交換樹脂法などあるが、前 2 者について記す。

蒸発濃縮定量法——廃水 500ml をとり、少量の硝酸を加え、加熱して濃縮乾固する。塩酸 (1+3) を加え、しばらく加熱して乾固物を溶解する。液量約 25ml にして塩酸とアンモニア水を用いて pH を 1.1 ± 0.3 に調節する。50ml メスフラスコに移し、塩化第一スズ (10%) 2 ml、チオシアノ酸カリウム溶液 (50%) 10 ml を加え、純水で定容として $365m\mu$ で吸光度を測定し、検量線より含有量を求める。

共沈濃縮定量法——廃水 500ml または 1000ml を採取し、硫酸第二鉄アンモニウム溶液 (0.5%) 10ml および濃硝酸 5 ml とを加えて煮沸する。アンモニア水で鉄およびウランの沈殿を生成させ、しばらく加熱板上で加温して沈殿物を熟成させる。こしわけたのち塩化アンモニウム (3%) の微アンモニア性溶液で洗浄する。塩酸 (1+3) で沈殿物を溶解し、pH を調節して、以下蒸発法と同様処理する。

後者の場合、硫酸第 2 鉄アンモニウム溶液 2.5、5 および 10ml について共沈回収率を求めたところ、3、94、94 および 100% であった。また 10ml について共沈回収の検討をしたところ、共沈操作は 1 回で十分であり、2 回以上の操作は無意味であることを確めた。またこの定量法と蒸発法とは全く同一の結果を得た。

廃水中に Cu および Al を多量含む場合、共沈法により分離をよくしなければならない。(Al の場合は、アンモニア水の代りに水酸化ナトリウム溶液を用いる。) しかし、筆者らの行った試料にはその必要を認めなかった。

2・6 廃水中のウラン定量結果

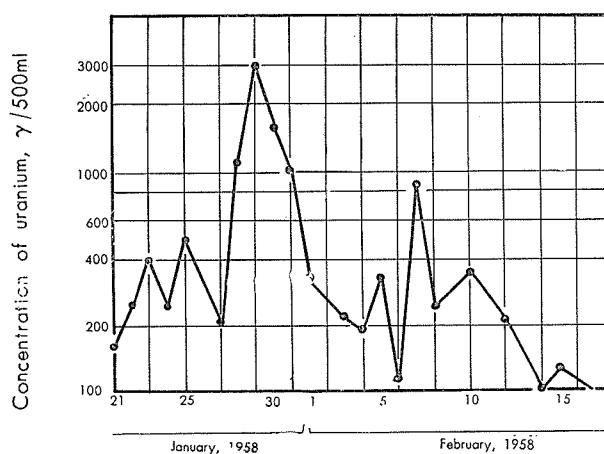


Fig. 3 Monitoring diagram of uranium concentration in waste water.

ウラン加工工場の廃水は一旦貯水槽に入れ、この汚水を採取してウラン濃度を監視している。昭和33年7月15日の廃水 500ml を 6 ケとり、共沈法に従って定量したところ $440\gamma/l$ であり、標準偏差は $9\gamma/l$ であった。Fig.3 にウラン濃度監視状況の 1 例を示した。

2・7 結 言

廃水中のウラン定量法としてチオシアノ酸による吸光度法について検討した。Mo および Bi などの妨害があるが、Cu および Al を除きこれらは正の誤差を与えるので監視用として何ら支障がない。Cu および Al が多量共存すると負の誤差を与えるが、共沈濃縮の際アンモニア水または水酸化ナトリウムを用いることによって分離除去することができ、少量の共存は監視用として問題にならない。ウランが法定許容濃度を越えないよう監視するのに適した方法であることを示し、監視状況について記した。

3. 金属ウラン中のクロム定量法

3・1 緒 言

微量クロムの定量法としてはジフェニールカルバジットを用いる吸光度法が一般的であり、鉄鋼および銅合金などのクロム定量法に J I S として採用されている。またウラン中のクロムの定量にも用いられている。⁽³⁾ これらの定量方法は主成分の共存下で行うものであり、微量成分の定量にはいささか危険を伴うことがある。即ち、主成分の純粋なものが得られないと検量線の作成が困難になり、定量結果に信頼をおくことができない。逆に、純粋な主成分に分離精製し確認することができれば、それは 1 つの定量方法である。かかる目的からクロムを分離してのち定量する方法を検討した。

3・2 試薬および装置

主な試薬および装置について次に示す。

標準クロム溶液：3 倍のクロム溶液は硝酸クロム、6 倍のクロムはクロム酸カリウムより、 $1.4\text{mg}/\text{ml}$ および $0.5\text{mg}/\text{ml}$ の溶液をつくり、いずれも容量法で含有量を求め、適当に希釈して $14\gamma\text{Cr(III)}/\text{ml}$ および $10\gamma\text{Cr(VI)}/\text{ml}$ として使用した。

ジフェニールカルバジット：0.2% のメタノール溶液。

イオン交換樹脂柱：陰イオン交換樹脂 Dowex 1 (100~200 メッシュ) 17ml を径 10mm のガラス管に入れ、ガラス綿で樹脂が流出しないようにした。

その他試薬は特級品を用い、水酸化ナトリウム溶液 (5%)、飽和臭素水、硫酸 (2N) として使用した。

分光光度計：日立 EPU-2A型、10mm セル

3・3 共存定量法について

ウラン共存定量法の概略は次の通りである。

試料を塩酸と過酸化水素で溶解し、硫酸を加えて定容にしてから 2 分する。一方は過マンガン酸カリウムで酸化し、尿素と亜硝酸ナトリウムを加えて過剰の過マンガン酸を

分解する。これにジフェニールカルバジットを加え発色させ、2分した他方にはジフェニールカルバジットのみを加え、これを対照液として吸光度を測定する。検量線はクロムのないウランを用いて作成する。

後述するイオン交換樹脂を用いて、クロムを除去したウラン溶液で検量線を作成すると、ウラン共存の場合とクロム単独の場合の検量線は異なり、それは吸収曲線の上にもあらわれる。Fig.4に両者の純水に対する吸収曲線を示した。波長540m μ における吸光度の差は明らかである。ウラン共存の場合、クロムのないウラン溶液に対する吸収曲線は540m μ のほかに430m μ にも低い極大点をもっており、クロム単独の場合と異にしている。従って、検量線はクロムのないウランを用いて作成しなければならず、またクロムが存在していないことを確認する手段もとらなければならない。

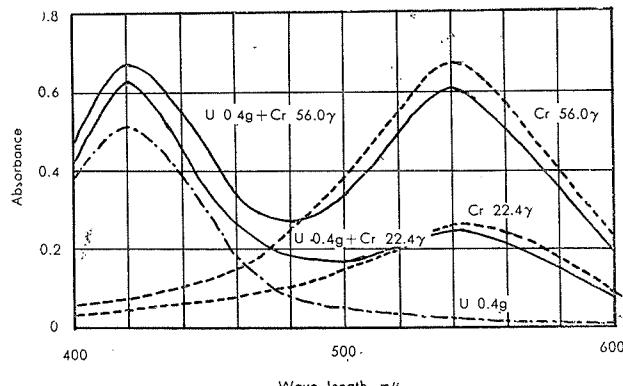


Fig. 4 Absorption curves of chromium with and without uranium by diphenylcarbazide method.

3・4 クロム分離定量法について

クロムとジフェニールカルバジットとの発色反応について Jensen や Sandell はその生成物は不明であるとしており、Cazeneuve や Palis の研究もみられるが、研究結果が必ずしも一致せず、反応生成物、即ち有色物質がカルバジットの酸化物のカルバゾンのみか、あるいはクロムと錯塩を形成しているのか論争の的になっている。近年 Lichtenstein らの研究では有機金属錯塩であるらしいとしている。しかし反応は6価のクロムとであり試料溶解後酸化しなければならない。上記の共存法に述べた過マンガン酸カリウムによる方法が一般的であるが、あえて臭素による酸化反応を検討した。

3・4・1 酸化条件

3価のクロム標準液から7γあるいは14γをとり、純水で約5mlとしたのち、リトマス試験紙を用いて、水酸化ナトリウム「溶液」(5%)で中和し、過剰量を加えてアルカリ性とする。飽和臭素水を加え加熱して酸化し、硫酸で酸性溶液にして再び加熱して過剰の臭素を追い出す。ジフェニールカルバジットを加えて発色させ、波長540m μ で吸光度を測定する。この方法について臭素量、アルカリ

添加量および加熱時間を検討してTable 1に示した。但し臭素水を加えて酸化反応を促進するための加熱を1次煮沸(1st.boiling)、酸性溶液にしてから過剰の臭素を追い出すための加熱を2次煮沸(2nd.boiling)と名付けた。

Table 2. Oxidizing conditions of chromium

i. Effect of bromine

Saturated bromine water, drops*	Absorbance	
	after 10min.	after 2hrs.
1	0.156	0.160
2	0.159	0.163
3	0.165	0.160
4	0.151	0.149
5	0.160	0.157

Each sample contains Cr (III) 7γ.

1st. boiling time is 3min., and 2nd boiling time 2min.

* The volume of one drop is about 0.07ml.

ii. Effect of boiling time

1st. boiling time, * min	2nd. boiling time, ** min	Absorbance	
		after 10min.	after 1hr.
1	2	0.160	0.157
3	2	0.160	0.156
5	2	0.161	0.156
7	2	0.150	0.147
10	2	0.155	0.154
3	1	0.162	0.156
3	2	0.160	0.136
3	3	0.139	0.135
3	5	0.146	0.142
3	10	0.107	0.105

Each sample contains Cr (III) 7γ.

Saturated bromine water : 3 drops

* 1st. boiling is to promote the oxidizing reaction of sexivalent chromium.

** 2nd. boiling is to remove excess bromine reagent in sulfuric acid solution.

iii. Effect of additional volume of 5% NaOH.

5 % NaOH, drops *	pH	Absorbance
0	5.1	0.260
1	11.6	0.328
2	11.8	0.328
4	12.2	0.328
7	12.3	0.328
10	12.5	0.325
15	12.6	0.319

Each sample contains Cr (III) 7γ.

Saturated bromine water : 3 drops

1st. boiling time : 3 min.; 2nd. boiling time : 2min.

* The volume of one drop is about 0.07ml.

Table 2より次の結果を得た。

- 臭素の添加量は発色の遅速に関係し、添加量の多い程発色は速い。
- しかし臭素添加量は3滴以上加えても吸光度に良い影響がなく、3滴で十分である。
- 加熱時間は1次煮沸時間より2次煮沸時間が方が影響が大きい。
- 1次煮沸は1~5分間では一定の吸光度を示す。
- 2次煮沸は2分以上行うと吸光度の低下を示す。
- 水酸化ナトリウム溶液の添加量は1~7滴(約0.5ml)までは一定の吸光度を示し、pHが12.6以上になると低くなる。また酸性溶液での酸化は不完全である。

以上のことから臭素水添加量は3滴(約0.2ml)、加熱は1次煮沸時間が3分、2次煮沸時間が2分、水酸化ナトリウム溶液(5%)は1~7滴(pH12.0±0.5)とする。最終の酸性溶液は中和後、2N硫酸0.5~5.0mlの添加で吸光度は一定となり、上記の条件では酸化後3ml加えればよい。

上の条件並びに2次煮沸時間をかえて発色物の安定性をFig.5に示す。発色後8~30分の間ほとんど吸光度の変化をみないが、特に10~20分の間に測定するのが望ましい。液温の影響は5~25°Cで安定を示すが、50°Cでは吸光度が低下した。再現性は3価のクロム7γを用いて0.1623±0.0021の吸光度を示し、変動率1.3%で良好である。ジフェニールカルバジット試液の添加量は2~3mlが適当である。過剰に加えると、試薬の溶剤であるメタノールの還元作用のために吸光度を低下させる。

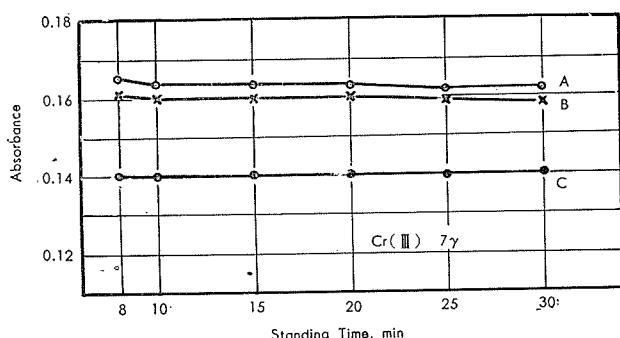


Fig. 5 Effect of boiling times on the color intensity of hromium-diphenylcazide system.

A: 1 st. boiling time is 3 min. — 2nd. boiling time is 2 min.
B: 3 min. — 1 min.
C: 3 min. — 0 min.

3・4・2 分離について

(5)
Krausはアイソトープを用いて種々の元素の塩酸溶液と陰イオン交換樹脂との交換状態について研究しており、3価のクロムはイオン交換せず、6価のウランは塩酸濃度の高い条件で吸着されることを見出している。この反応を利用して検討した。

3価のクロム28γをとり、9N塩酸溶液とし、陰イオン交換樹脂(Dowex 1、100~200メッシュ、容積17ml)を毎分1ml程度の速さで通し、クロムの流出状態をみた。最初の試液を10mlとし、15mlの9N塩酸で洗浄すれば完全にクロムが流出する。従って20mlで洗浄すれば安全である。しかし、クロム70γを用いた場合、上の条件では92%の回収しかなく、30mlの洗浄で99%を示した。従ってクロムが多量に存在する時は洗浄液を増す必要がある。

イオン交換樹脂を通した塩酸性溶液は、ほど乾固するまで濃縮し、湯浴上で一旦乾固する。これに2N硫酸少量(1ml程度)加え、ビーカー壁に固着したクロムを溶解し、更に純水5ml加えて煮沸させたのち、3・4・1に従って定量する。

3・4・3 共存元素について

イオン交換樹脂を通してときにはFe(III)は100γで妨害をみたが、イオン交換樹脂を通してFe(III)は吸着して分離できるので500γの共存も影響しない。Ni、Co、MnおよびCuは200γ共存してもよい。またU(VI)6mgの共存は酸化反応を妨害しない。分離不可能なAlは500γ、Mgは100γの共存は許される。V(V)は100γの共存で著しく吸光度を下げて妨害するが、9N塩酸でイオン交換分離を行えば妨害はない。Ce(IV)はイオン交換分離ができないが、50γ程度であれば共存してもよい。

3・5 金属ウラン中のクロム定量方法

試料1gを9N塩酸5mlと過酸化水素水(30%)2mlで完全に溶解する。加熱して過剰の過酸化水素を追い出し冷却する。9N塩酸5mlを加え、陰イオン交換樹脂を毎分1ml程度の速さで通す。9N塩酸30mlで器具、樹脂を洗浄する。これらの流出液を濃縮し、湯浴上で乾固する。2N硫酸約1mlを入れて溶解し、更に純水5mlを加え煮沸して完全に固着物を溶解する。液量は10mlに調節したのち、水酸化ナトリウム溶液(5%)を添加して中和し、過剰に7滴(約0.5ml)加え、次に飽和水素3滴を加えて3分間加熱する。加熱後2N硫酸3mlを加えて再び2分間加熱して臭素を追い出す。水冷後25mlメスフラスコに移し、ジフェニールカルバジット2mlを加え、純水で定容とし、発色後10~20分の間に540mμの波長で吸光度を測定する。3価のクロム標準液を用い、同様に操作して作成した検量線より含有量を求める。

Fig. 6に検量線を示した。

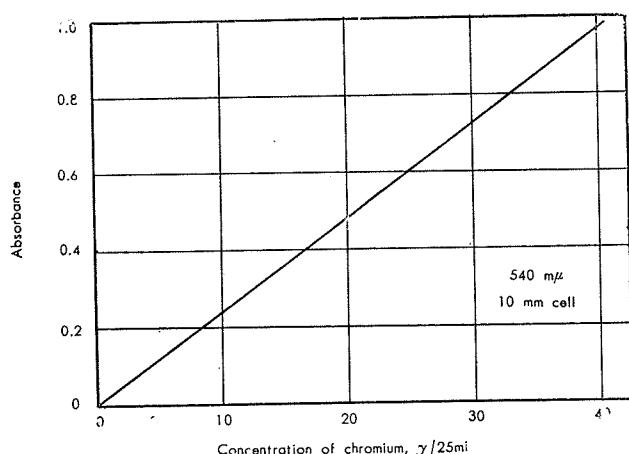


Fig. 6 Calibration curve for chromium by separation with anion exchanger

3・6 金属ウラン中のクロム定量結果

上記定量法、並びにウラン共存法、イオン交換分離後過マンガン酸カリウムでの酸化法の3通りについて行い、その1例をTable 3に示す。

Table 3 Determination of chromium in uranium metals

Methods	No-separation method	Separation by ion exchanger — oxidation with KMnO ₄	Separation by ion exchanger — oxidation with bromine
Sample No.1	4.3 ppm	5.5 ppm	4.3 ppm
	2.5	5.5	4.3
	5.5	—	4.8
m	4.1	5.5	4.5
σ	1.5	—	0.29
$\sigma/m \times 100$	34%	—	6%
Sample No. 2	23.0	25.0	25.7
	26.5	26.3	24.8
	22.5	23.3	23.8
m	24.0	24.9	24.8
σ	1.5	1.5	0.95
$\sigma/m \times 100$	6 %	6 %	4 %

ウラン共存法は検量線の感度から考えて 10ppm が定量下限と考えられ、試料 No.1 のように 5 ppm の定量には不適当である。一方分離法においては 2.5ppm までの定量に有効であり、微量の場合には後者によらなければならぬ 10ppm 以上存在する時はいずれの方法を用いても変動率は大差ない。

3・7 結 言

ウラン共存法は迅速、簡便ではあるが、検量線の作成にクロムの存在しないウランを用いなければならず、その精製方法を検討しなければならない。またこの方法では 10ppm 以下の定量には不適当である。

そこで、陰イオン交換樹脂によるウランとクロムの分離を行い、クロム定量法を検討し、定量法を確立すると共に、この精製されたウラン溶液を用いて共存法との比較を行った。微量 (<10ppm) の定量には分離法が良いことを示し、また上記の精製ウラン溶液を用いることにより、数十 ppm の定量には迅速な共存法が適用できることをも示した。

4. 金属ウラン中のマンガン定量法

4・1 緒 言

マンガンの吸光光度法による定量は、酸化することによって生ずる過マンガン酸イオンの赤紫色を用いるのが一般的である。酸化剤として過ヨウ素酸カリウムと過硫酸アンモニウムとを比較すると後者の方が有利であることがわかった。リン酸トリプチルでウランからマンガンを分離したのち、定量する方法について記す。

4・2 試薬および装置

主な試薬および装置について次に示す。

標準マンガン溶液：電解マンガン 0.500g を硝酸 (1+4) 10ml で加熱溶解し、煮沸して亜硝酸ガスを追い出し、純水で 500ml として 100γ/ml 溶液とした。更に希釈して 10γ/ml をも用いた。

過硫酸アンモニウム溶液：25% 水溶液

硝酸銀溶液：1% 水溶液

リン酸トリプチル：リン酸トリプチル 20容にベンゼン 80容を加え混合して使用した。

分光光度計：日立 EPU-2A 型、10mm セルと 50mm セル

4・3 発色条件の検討

マンガン 200γ をとり、硝酸 (1+1) 3 ml を加え、純水で約 15ml とする。硝酸銀溶液 1 ml を加え、加熱して煮沸させる。過硫酸アンモニウム溶液 4 ml を加えたのち室温まで放冷する。50ml メスフラスコに入れて定容とし、10mm セルを用い吸収曲線を作成すると通常の過マンガン酸の曲線を示す。測定波長は最高感度の 526mμ を採用した。

過ヨウ素酸法と過硫酸アンモニウム法との比較を次の方法により検討した。

過ヨウ素酸法：マンガン 200γ に硝酸 (1+1) を加え、純水で約 15ml としたのち、硝酸銀溶液 (1%) 1 ml、過ヨウ素酸カリウム 0.3g を加え 20 分間煮沸させ室温まで冷却する。

過硫酸アンモニウム法は前記の方法に準ずる。

以上により煮沸時間の影響をみると過硫酸アンモニウム法では、一旦煮沸した液に酸化剤を加えれば更に煮沸する必要はなく、またこの場合、放冷しても水冷しても吸光度に変化を与えない。2 分以上の煮沸は過マンガン酸イオンを分解し吸光度を低下させる。一方過ヨウ素酸カリウムでは 15 分間煮沸しても発色せず、20 分間を必要とする。

硝酸濃度を検討してみると Fig. 7 のように 0.2~0.5N では両法の吸光度の一一致を見るが、その他では過ヨウ素酸カリウム法の酸化は不完全である。従って迅速で且つ硝酸濃度に厳密を要しない過硫酸アンモニウム法を採用することにした。

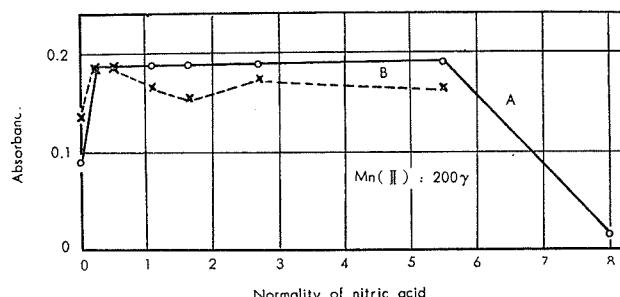


Fig. 7 Comparison of two oxidizing reagents in various normality of nitric acid.

A: Persulfate as an oxidizing agent, added in boiling solution and cooled immediately.

B: Periodate as an oxidizing agent, kept at the boiling point for 20 min.

以上の酸化条件のほかに酸化剤および触媒の添加量について検討した結果、過硫酸アンモニウムは 2.0ml 以下では酸化反応が緩慢であるが、2.0ml 以上あれば添加後 7 分で酸化反応は完了する。また添加量の増加による吸光度変化はなかった。触媒の硝酸銀溶液 (1%) は 0.5~1.0ml を用いるのがよい。なお過剰量の存在は後述の分離操作で混

入していくかもしれない塩素イオンと、塩化銀の沈殿を生ずるおそれがある。

検量線は10mmセルを用いた場合、少くとも500γまで直線を示し、100γ以下の場合は吸光度が低いので50mmの吸収セルを用いた。この吸光度は10mmセルの丁度5倍を示しLambertの法則を満足した。Fig.8に検量線を示した。

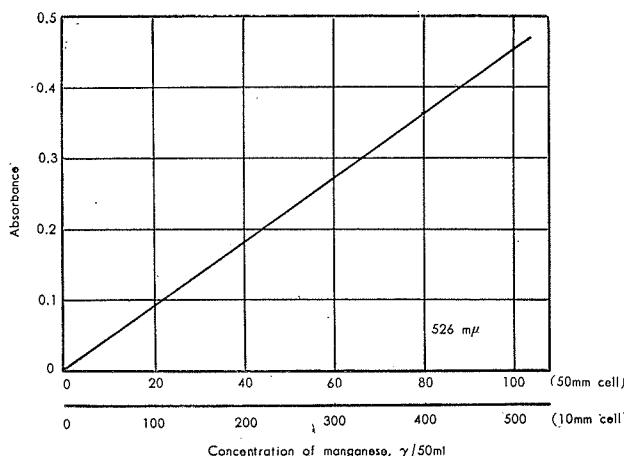


Fig. 8 Calibration curve for manganese

再現性はマンガン200γについて 0.1834 ± 0.0019 の吸光度を示し、変動率は1.0%と良好であった。

共存元素については共存許容量が大きく、マンガン100γに対し、Co, Ni, Fe, Cu, AlおよびUは各々1mg, Cr(III)140γ, CeとVは各100γおよびCl 75γの共存は誤差とならない。吸光が低いので有色イオンについて検討したところ、微量マンガンの定量にはCr(III) 1.4mgおよびCo 1mgの共存は許されず、Ni, FeおよびCuは1mg共存してもよいことがわかった。

4・4 分離について

ウラニルイオンは短波長では吸光度大であるが、500mμになると急激に減少し無視できる程度になる。従ってウラン共存のもとでマンガンの定量が可能と思われる。しかし、クロムの定量の際述べたように共存法の欠点が存在するので分離することにした。

ウランとマンガンとの分離についてはリン酸トリプチル(TBP)⁽³⁾を用いた方法がある。TBPによる硝酸溶液からウラン(VI)の抽出については

$\text{UO}_2^{++}(\text{aq.}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq.}) + 2\text{TBP}(\text{org.}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{N}_3)_2(\text{TBP})_2(\text{org.})$ といわれており、硝酸濃度によって抽出率が変化し、3~6Nでは99%，3Nで98%となっている。

TBP-ベンゼン(1+4) 10mlを用い、種々濃度の硝酸溶液10mlからウランおよびマンガンの抽出を検討した。マンガンは抽出されず、ウランは3.5N~9.5N硝酸溶液から96%以上の抽出を示した。

抽出してウランを除いた水溶液は有機物を含んでいる。その分解のために過塩素酸を用いたが、1.0mlまではマン

ガンの発色に影響を及ぼさず、2.0ml以上の使用は吸光度を減少させた。TBP試薬中の無機物であるリン酸については全く影響がなかった。

4・5 金属ウラン中のマンガンの定量方法

金属ウラン1~2gをとり硝酸(1+1)10mlで加熱溶解する。TBP-ベンゼン(1+4)20mlで2回抽出を行ない、ウランを除去する。水溶液層に過塩素酸1.0mlを加え、加熱して有機物を分解し、更に乾固させる。硝酸(1+1)3ml加え、水で約15mlとし、硝酸銀溶液(1%)1mlを加え、加熱して煮沸させる。煮沸し始めた時に過硫酸アンモニウム溶液(25%)4ml加え、室温まで冷却する。50mlに希釈定容として波長526mμで吸光度を測定する。なお50γ以下の場合は50mmのセルを用いるのがよい。同様にして求めた検量線から含有量を決定する。

4・6 金属ウラン中のマンガン定量

金属ウラン1gと2gを用いて、マンガンの定量を行ったところ、1gでは6.0ppmおよび5.3ppm、2gでは6.0ppmおよび6.1ppmの結果を得た。10mmおよび50mmセルを使用した場合の再現性は、共に5%の変動率を示し、定量下限と思われる。

4・7 結 言

金属ウラン中のマンガンをTBPによってウランを除去し、過硫酸アンモニウムで過マンガン酸イオンに酸化して吸光光度法で定量を行った。本法は5~500ppmに適用できる。

5. 金属ウラン中の鉄の定量法

5・1 緒 言

鉄の定量を高感度と考えられるオルソフェナスロリンによる吸光光度法を選び、pHおよび発色状態の検討を加え、金属ウラン中の微量鉄の定量法に応用した。本分析法は分離することなく、ウラニルイオンの存在下で定量を試みるものであって、ウラニルイオンが妨害しないことを明確にした。また、共存法による不安をクペロン-クロロホルムで抽出定量し、本法の誤りのないことを確めた。

5・2 試薬および装置

主な試薬および装置について次に示す。

標準鉄溶液：0.500gの純鉄を塩酸と過酸化水素水で溶解し、500mlに希釈し、さらにこれを適当に希釈して用いた。なお標準溶液の鉄濃度については容量法によって確認した。

オルソフェナスロリン：0.1%水溶液

ハイドロキノン：1%水溶液

クエン酸：50%水溶液

分光光度計：日立 EPU-2型 10mmセル

5・3 発色条件について

通常オルソフェナスロリンによる鉄の定量の際 pH=

3附近で発色を行う。これに用いる緩衝溶液として酢酸と酢酸ナトリウムを用いて検討した、永酢酸10mlに酢酸ナトリウム溶液(7%)5mlをウラン溶液に加え、pHを調節して還元剤、発色剤を加えたが、pH2において沈殿物を生ずることがあり適当な緩衝剤といえなかった。緩衝剤としては不適当ではあるが、ウランをマスクする意味においてクエン酸を用いることにした。

鉄100γをとり一旦乾固したのち、塩酸(1+1)3ml、クエン酸(50%)4mlを加え、液量を約30mlとしてアンモニア水でpH3.0に調節し、50mlのメスフラスコに入れる。ハイドロキノン溶液(1%)1ml、オルソフェナントロリン溶液(0.1%)10mlを加えて純水で定容とする。振盪して数十分間放置し、吸収曲線を作成すると510mμに極大点を有することがわかった。(Fig.12参照)従って測定波長は510mμを用いることにした。

上記の方法によりpHを1.0~5.0まで変化させ、オルソフェナントロリンを加えた時からの発色状態をみるとFig.9になる。

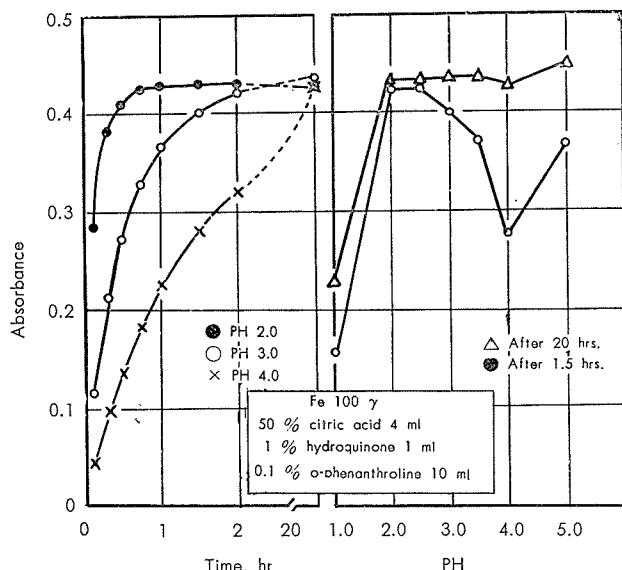


Fig. 9 Relation of pH and color development of ferrous o-phenanthroline complex.

発色は遅く、またpHによって大きく左右される。即ちpH2.0の場合は約40分後より吸光度は最大値を示すが、その他のpHでは2時間後においても最大とならない。これはクエン酸量が多く、鉄との錯塩を形成しているので発色が遅れるものと考えられるので、クエン酸量を1mlに減らし、還元剤を変化させた。発色は速く、ハイドロキノン量による変化は認められなかった。但し pH3.0においてハイドロキノン溶液1.0mlでは多少反応が遅れるので2.0mlを用いるのが適当である。再び、クエン酸溶液(50%)1.0mlおよびハイドロキノン溶液(1%)2.0mlの条件でpHをかえ発色状態をみるとFig.10になる。

pH2.0では20分後で完全に発色し、pH3.0においても同様である。またpH1.0では測定条件に適さないが、pH1.5ではpH2.0と同様20分後で完全発色を呈した。従って

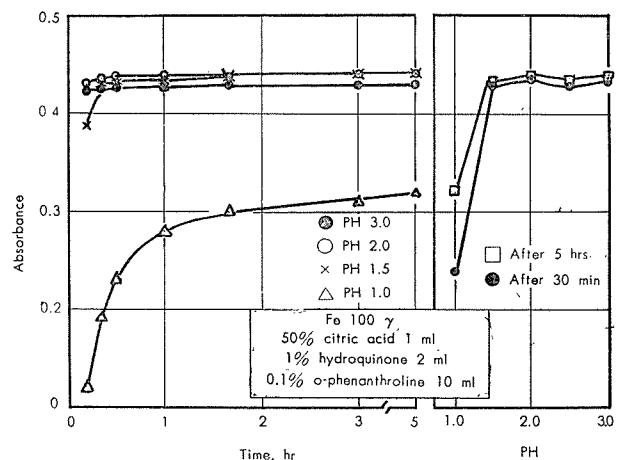


Fig. 10 Relation of pH and color development by improvement in additional volume of reagents, citric acid and hydroquinone.

pHは2.0に調節し、発色後30分してから測定しなければならない。

以上の条件により検量線を作成するとFig.11となり、Beerの法則を満足する。再現性は鉄10γで吸光度にして 0.0400 ± 0.0007 、50γで 0.1990 ± 0.0014 となり変動率は1.8%および0.7%と良好である。

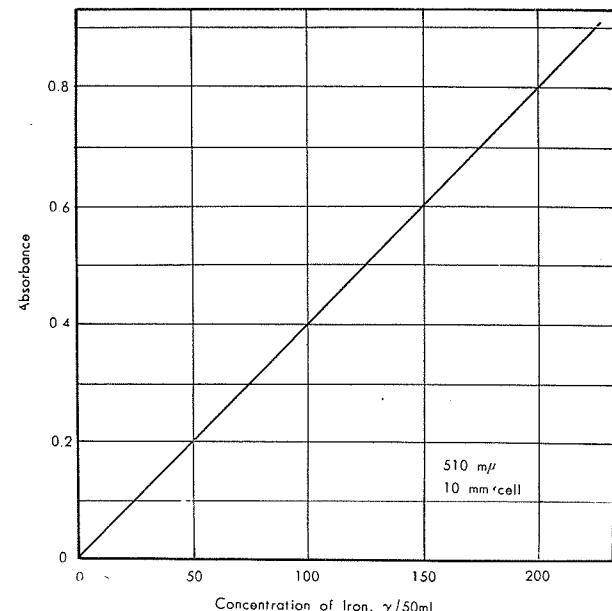


Fig. 11 calibration curve for iron.

5・4 妨害元素について

オルソフェナントロリン法に妨害すると一般にいわれている元素のみとりあげ、妨害の程度をみた結果をTable 4に示す。これらはいずれも鉄100γと50γに妨害元素を加えたもので、その量は金属ウラン中に含まれると思われる量より大過剰に入れた。鉄100γにおいては妨害の影響はあらわれていないが、50γにおいては、わずかに影響が認められる。しかし妨害元素の量を過剰に加えたことを考慮すれば、金属ウラン中の鉄の定量には妨害しないといえる。

Table 4. Effect of interfering elements

Elements	Taken, γ	Absorbance	
		Fe 50γ contained	Fe 100γ contained
—	—	0.205	0.409
Bi	95	0.196	0.409
Cd	560	0.190	0.409
Zn	500	0.195	0.408
Mo	96	0.198	0.406
W	79	0.197	0.409
Cu	126	0.211	0.412
Ni	120	0.204	0.408
Co	100	0.191	0.400

5・5 多量のウラン共存下において

ウランが多量にあれば、溶液はウラニルイオンの黄色を呈する。今オルソフェナントロリンを加える前後において吸収曲線を求めるとき Fig.12 の曲線となる。ウラン溶液の黄色による吸光度は $440\text{m}\mu$ 近傍において最大となり、 $500\text{m}\mu$ 以上においては、ほとんど吸光度がなくなる。しかし、酢酸ウラン(メルク製試薬)として 0.5g の $510\text{m}\mu$ における吸光度は 0.025 を示し無視することができない。発色後における $510\text{m}\mu$ の吸光度を考えると、 $U(\text{発色後}) - U(\text{発色前}) = U + \text{Fe} (\text{発色後}) - \text{Fe} (\text{発色後}) - U (\text{発色前})$ の関係を満足するものであって、ウランと鉄の吸光度は附加的関係にあることがわかる。即ち、ウラン自身は鉄の吸光度を妨害せず、ウラン試薬中に含まれている微量鉄の影響があらわれたものと考えられる。また、 $440\text{m}\mu$ においては発色前のウラン吸光度より発色後のウラン吸光度が低いことは、オルソフェナントロリンにウランがくわされ、ウラニルイオンの濃度がへって吸光度が低下するものと考えられる。このことはオルソフェナントロリンを大過剰に加えると沈殿物を生ずること、また、5・3 に述べた酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いた時の現象を解明するものである。

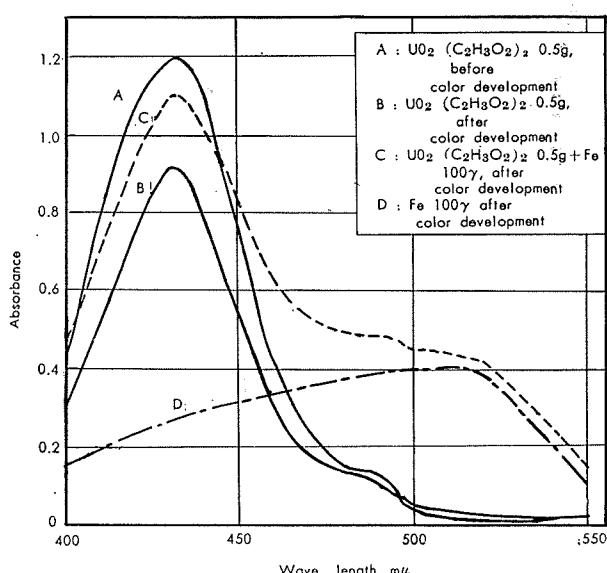


Fig. 12 Absorption curves of ferrous o-phenanthroline complex in relation to that of uranyl ion

ウラン量を変化させた時に得られる吸光度の変化をみた。純度の高い試薬と考えられるメルク製の酢酸ウランを

用いたが、オルソフェナントロリンを加える前、および加えたものの吸光度は共にウラン量の増加に従って増大した。そして(発色後)-(発色前)-(空白試験)の吸光度も同様直線的に増大した。これはウラン試薬中に鉄が混在していると考えられるが、厳密にいえば、ウランの共存は正の誤差を与えるとも考えられる。よってこの判定は抽出法で決めた。

5・6 抽出法について

Rulfs らの検討、および Sandell の書物を参考にして抽出を次の方法によって行った。

金属ウランを塩酸と硝酸で溶解し、硫酸(1+1)2.5mlを加え白煙が発生するまで加熱蒸発する。硫酸(1+1)2mlを加えたのち10mlに希釈し、クペロン溶液(5%)3mlを加え、10mlのクロロホルムで抽出を行う。抽出の完全を期すため、その後各々5mlのクロロホルムで2回計3回の抽出を行い、抽出液は加熱してクロロホルムを除去する。硝酸と過塩素酸を用いて有機物を完全に分解し、塩酸を加え乾固して酸化剤を除去したのち、前記のオルソフェナントロリン法で鉄を定量した。同一金属ウラン試料を用い抽出法と共存法による定量結果を Table 5 に示した。

Table 5. Determination of iron in uranium metal

		Absorbance			Fe found, γ
		1st. *	2nd. **	2nd.-1st-blank	
No-separation method	Blank	0	0.054	—	—
	Sample 1.00g	0.035	0.276	0.193	48.1
	"	0.030	0.266	0.188	46.7
Extraction method	Blank	0.005	0.079	—	—
	Fe100γ	0.005	0.472	0.393	—
	Sample 1.00g	0.007	0.264	0.183	46.5
	"	0.004	0.277	0.194	49.3

* Absorbance before the addition of the chromogenic reagent.

** Absorbance after the addition of the reagent.

抽出法における空試験の吸光度が高いのは、有機物の分解のために用いた試薬量が多く、これらの試薬から鉄が混入したものと考える。Table 5 の結果より、共存法および抽出法の両法による鉄の定量値が一致したので、共存法による定量方法の正しいことが確認できた。なお、鉄の混在しないウラン溶液を得ようとして、水銀電解法、酢酸エチル抽出法について検討したが、鉄が種々の試薬から混入してくるので、いずれの場合も目的を達することができなかった。

5・7 金属ウラン中の鉄の定量方法

金属ウラン1gをはかりとり、塩酸(1+1)5mlで溶解し、過酸化水素水(30%)1mlで完全に溶解する。砂浴上で加熱蒸発して乾固する。塩酸(1+1)3mlで乾固物を溶解し、クエン酸(50%)1mlを加え、純水で約30mlとする。アンモニア水でpHを2.0に調節して50mlメスフラスコに移し入れ、ハイドロキノン溶液(1%)2mlを加えて40mlに正しく希釈する。よくふりませたのち、乾燥した液槽に試液の1部をとり、波長 $510\text{m}\mu$ で吸光度を測定

し、その液は再びメスフラスコへもどす。オルソフェナントロリン溶液(0.1%) 10ml を加えて発色させ、約30分後に 510m μ で吸光度を測定する。前者の吸光度を 50ml に換算し、これを差し引いて検量線より含有量を求める。

また、金属ウラン 2g を用い、上記の操作に従って溶解、乾固および pH 調節を行い、正しく 50ml としたのちピペットで 25.0ml を分取して 2 分する。分取した 25.0ml の方へは還元剤および発色剤を加え、他方へは還元剤のみを加えて 50ml に希釈する。後者を対照液として吸光度を測定し、同様にして求めた検量線より含有量を求めて良い。

金属ウラン中の鉄の定量を行ったところ、Table 5 に示したように 47.6ppm であり、標準偏差は 0.8ppm で、変動率は 1.7% であった。

5・8 結 言

オルソフェナントロリンを用いて金属ウラン中の鉄の定量法を確立した。本法は主成分の共存下における定量法であって、鉄を含まないウラン溶液で検量線を作成する必要がある。しかし、鉄を含まないウラン溶液の精製が思わしくなかったので、クペロンークロロホルム抽出法によって分離定量し、共存定量法に誤りがないことを確認した。従って、ウランの存在は鉄の定量に妨害せず、波長 510m μ におけるウランおよび鉄の吸光度は附加的関係にあることがわかった。

また、ウランとオルソフェナントロリンとは吸収曲線よりみて反応することがわかり、pH の緩衝剤として酢酸一酢酸ナトリウムを用いたのでは沈殿を生ずる。そのマスクのためにクエン酸を用いたが、鉄も錯塩を形成するので反応が遅くなる。しかし、クエン酸量、還元剤量を調整し、pH を正しく調節することによって発色後30分で安定な吸光度が得られることがわかった。

6. 金属ウラン中のコバルト定量法

6・1 緒 言

コバルト定量法として種々ある中で、ニトロソ R 塩を用いて定量し、分離法としては、次の機会に報告する銅の定量においてウランの分離が容易であった、ジエチルジチオカルバミン酸塩抽出法を採用した。

ウラン中のコバルトは日本の規格案として 25ppm 以下であり、米、独、仏では規定されていない。なお、コバルトの吸収断面積は 37 パーンであり、鉄の 16 倍、ホウ素の 20 分の 1 に相当するものである。

6・2 試薬および装置

主な試薬および装置について次に示す。

標準コバルト溶液：塩化コバルト特級試薬より 1 mgCo / ml の溶液をつくり、適当に希釈して 10 γ /ml、1 γ /ml 溶液とした。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム：1%水溶液

クエン酸：50%および42%水溶液

ニトロソ R 塩：0.2%水溶液

緩衝溶液：ホウ酸 3.0g、水酸化ナトリウム 10.0g、リン酸(比重 1.7) 5 ml を純水で溶解し、500ml に希釈。

その他、四塩化炭素、硝酸(1+1)、塩酸(1+1)、過酸化水素水(3%) およびアンモニア水などは特級または 1 級試薬を用いた。

分光光度計：日立 EPU-2A型 10mm セル

6・3 発色条件について

Sandell の紹介する Marson と Deway の方法は、pH 8.0 の付近で発色するために緩衝液としてクエン酸、ホウ酸、第二リン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いている。この方法に従い緩衝状態をみると、緩衝効果は極めてとぼしいので、種々検討したのちクエン酸(4.2%) 1.0ml を加え、6・2 に記した緩衝液を加えてその効果を増した。

吸収曲線はコバルトの標準溶液をとり、クエン酸溶液(4.2%) 1.0ml、緩衝溶液 3.3ml を加え、約 10ml に希釈して pH を 8.0 に調節する。ニトロソ R 塩溶液 0.5ml を加え、沸騰水中で 3 分間加熱し、硝酸(1+1) 2.0ml を加えてさらに 3 分間加熱して暗所で冷却する。正しく 25ml として吸収曲線を作成する。(Fig. 15 参照) 空試験は短波長に極大を有する曲線を描き、空試験液に対するコバルトの吸収曲線は 420m μ で極大を示す。420m μ においては空試験もかなりの吸光度を持ち、また共存元素の影響を考慮して 520m μ を測定波長とする文献もあるが、本定量法は微量コバルトの定量を目的としているので感度の高い 420m μ を用いることにした。

コバルトとニトロソ R 塩の反応を促進するために加熱し、さらに共存元素とニトロソ R 塩の反応物を分解するために硝酸を加えて今一度加熱しなければならない。そこで、これらの加熱を 1 次加熱(1st. heating)および 2 次加熱(2nd. heating)と名付け、加熱時間の影響を検討した。

1 次加熱については、1 分から 5 分まで変化させたが一定の吸光度を示した。従って 2 分間の加熱が適當と考える。2 次加熱については 2 ~ 5 分の間では一定であったが、1 分間の加熱では硝酸効果が十分あらわれていないために吸光度は高かった。従って 2 次加熱は 3 分間とする。

硝酸の効果は、前述した共存元素(重金属)とニトロソ R 塩との反応物を分解する意味と、試薬のニトロソ基をニトロ基に酸化し、空試験の吸光度をさげる目的とをもっている。硝酸の添加量の影響をみたのが Fig. 13 である。硝酸(1+1) 1.0ml は過剰の試薬のニトロ基への酸化に用いられたものとみられる。過剰の硝酸はコバルトとニトロソ R 塩との錯塩を分解するものでないことも判明した。

以上により硝酸(1+1) 2 ml の添加が適當と考えられる。

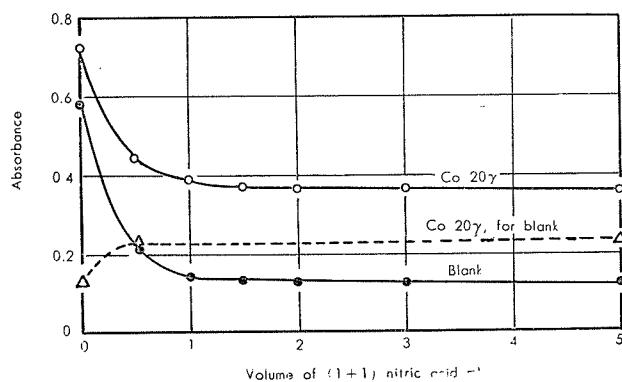


Fig. 13 Effect of nitric acid on color intensity of cobalt nitroso R salt complex.

pH の影響についてはクエン酸量を一定にして、緩衝溶液の量を加えて吸光度変化をみた。その結果、緩衝溶液は 2.0~3.4ml までは吸光度に変化がない。pH に換言すれば pH が 6.5~8.4 までは一定である。さらに検討すれば広範囲の安定な条件が得られると思われる。ただし、緩衝溶液 1.0ml、pH で 4.8 の場合は錯塩形成は不十分であった。

ニトロソ R 塩の影響をみると、添加量が増すに従って空試験値も大となり測定誤差となり易い。一方コバルトとニトロソ R 塩とを反応比は 1:3 といわれ、これはコバルト 20γ に対してニトロソ R 塩溶液 (0.2%) 0.19ml に相当し、Fig. 14 の結果とよく合致する。金属ウラン中のコバルトは微量であることを考慮して、定量範囲は 50γ 以下とし、ニトロソ R 塩溶液は 0.5ml 使用することにした。

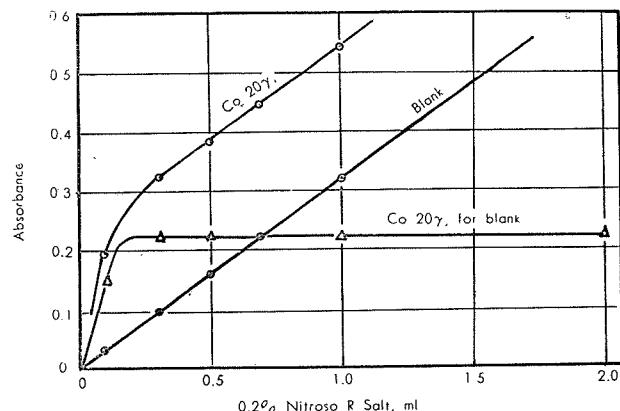


Fig. 14 Effect of additional volume of nitroso R salt on the color intensity of the complex.

コバルトとニトロソ R 塩との生成錯塩は日光にさらすと退色するといわれ、暗所で冷却するのが一般的である。3月の陽光のもとにさらした場合、室内で窓際より 4m 離れた実験台上と、実験台下の暗所に置いた場合について安定性をみた。実験台上および暗所では 5 分~1 時間までは安定であり、2 時間後では少し吸光度の減少を見るが、空試験値も減少し、空試験液を対照にすれば 2 時間後の測定でも定量ができる。一方直射日光をあてた場合は退色が激しく、定量条件とはならない。なお、この際空試験値も減少し、コバルトの錯塩のみが分解するわけではない。

検量線は Beer の法則を満足し、再現性についてはコバルト 0, 1, 5 および 10γ について行い、変動率にしていずれも 1% 程度であり良好であった。

Table 6. Effect of co-existing ions with cobalt 10γ by nitroso R salt method

Ions	Taken, γ	Absorbance	Error estimated as cobalt, γ	Ions	Taken, γ	Absorbance	Error estimated as cobalt, γ
Fe (II)	100	0.251	0	Al (III)	200	0.256	0.4
	200	0.255	0.3		500	0.254	0.2
	1000	0.235	0.3		1000	0.264	1.1
Cu (II)	126	0.256	0.4	Mn (II)	100	0.363	0.3
	504	0.254	0.2		500	0.372	10.1
	1260	0.259	0.7		1000	0.255	0.3
Ni (II)	100	0.255	0.3	U (VI)	5000	0.254	0.2
	200	0.265	1.2		200	0.251	0
	500	0.275	2.0		200	0.255	0.3
Cr (III)	140	0.236	0.4	Ti (IV)	500	0.255	0.3
	560	0.260	0.8		500	0.251	0
Cr (VI)	50	0.251	0	Mo (VI)	500	0.250	0.1
	100	0.266	1.2		500	0.257	0.5
	500	0.303	4.3	Ce (IV)	100	0.255	0.3

共存元素の影響については Table 6 に示した。甚しく妨害するのは Mn であり、この元素については分離の項で後述する。金属ウラン中に共存する不純物の含有率は数十 ppm 程度であり、Mn 以外の元素については無視できる。ただし、共存元素の影響からみて、コバルト定量下限は 1 ppm としなければならない。

6・4 分離条件について

コバルトのウランからの分離は緒言で述べたように、ジ

エチルジチオカルバミン酸塩(以下 DDC と略す)——四塩化炭素抽出法を採用し、pH は 6~9 の範囲で抽出状態をみた。即ちコバルト 20γ をとり、クエン酸溶液 (50%) 4 ml を加えてアンモニア水で pH を 6~9 に調節し、DDC (1%) 1 ml を添加する。この時の液量は約 10 ml とし、四塩化炭素 10 ml で 2 分間振盪して抽出する。抽出した有機層に硝酸 (1+1) 5 ml を加え、湯浴中で蒸発乾固し、クエン酸溶液 (4.2%) 1 ml と純水を少量加え、少し加熱して

固定物を溶解し 6・3 の方法でコバルトを定量した。抽出操作は 1 回のみとして抽出率を求めるとき、pH6.0~8.0 では 95% 以上を示し、pH9.0 では低下した。従って抽出時の pH は 6.5 ± 0.5 とし、抽出は 2 回行うものとする。

EDTA によって逆抽出が可能かどうか検討した。コバルトが EDTA あるいは DDC の一方と一旦錯塩を形成すると、もはや他方の試薬とは容易に反応をせず、逆抽出は不可能であった。

コバルト 0 および 5γについて抽出操作を行い、再現性を求めた。空試験の吸光度は 0.1257 ± 0.0013 で変動率は 1%、空試験液を対照にしたコバルト 5γの吸光度は 0.0613 ± 0.0029 で 5% の変動率であった。抽出操作を行うことなく求めたコバルト 5γの吸光度は 0.0582 ± 0.0012 であり、両者の間に有意差はない。念のために検量線も作成したが、抽出操作の有無にかかわらず、同一直線となつた。

四塩化炭素でコバルト錯塩を抽出後、前記の硝酸(1+1) 5 ml を加え、沸騰水中で乾固するのではあるが、多数の試料を一度に乾固する場合は不便である。そこで、硝酸(1+1) 5 ml に過塩素酸 2 ml を加え砂浴上で乾固する方法を試みたところ、結果は湯浴上乾固の場合と同じであり、過塩素酸の影響はなかった。

共存元素として Mn (II) が問題であるので、コバルト 10γにマンガン 1 mg を加え、抽出後定量した。他の共存元素についても抽出操作によりどのような効果があるかを Table 7 に示した。

Table 7. Effect of co-existing ions on the determination of cobalt with extraction by diethyldithiocarbamate

Ions	Absorbance for blank	Error estimated as cobalt, γ
Co (II) 10γ + Mn (II) 1mg	0.114	0.5
Co (II) 10γ + Fe (III) 200γ + Cu (II) 189γ + Ni (II) 100γ + Mn (II) 50γ + Al (III) 200γ	0.129	0.8
The same composition as above without cobalt	0.007	0.7
non-extraction		
Co (II) 10γ + Fe (III) 200γ + Cu (II) 189γ + Ni (II) 100γ + Al (III) 200γ	0.130	0.9
The same composition as above without cobalt	0.019	1.7

6・5 金属ウラン中のコバルト定量

波長 $520\text{m}\mu$ における定量について検討すると、吸収曲線は Fig.15 となり、 $520\text{m}\mu$ の吸光度は $420\text{m}\mu$ における吸光度の約 $1/2$ である。金属ウラン試料 1 g および Fe(III) 5 mg を抽出分離したのち発色させて、これらの吸収曲線も併記した。Fe(III) の影響は $520\text{m}\mu$ で測定すれば無視することができる。従って $520\text{m}\mu$ での測定は共存元素の影響が少ないと考えてよい。両者における検量線を Fig. 16 に示した。

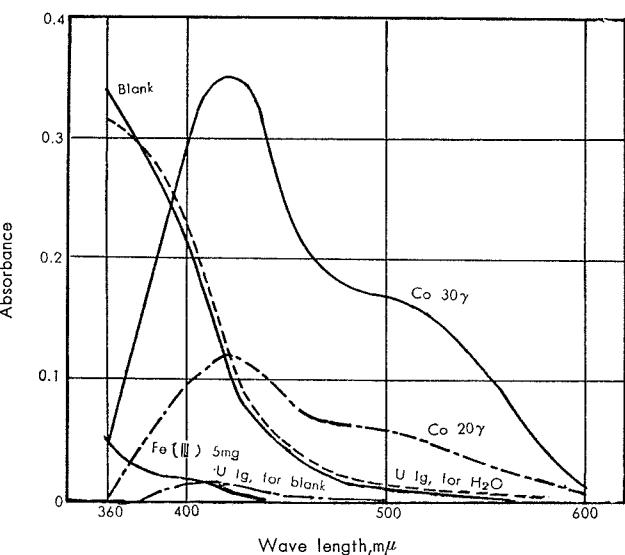


Fig. 15 Absorption curves of cobalt, iron and uranium sample; extraction by diethyldithiocarbamate and reaction with nitroso R salt

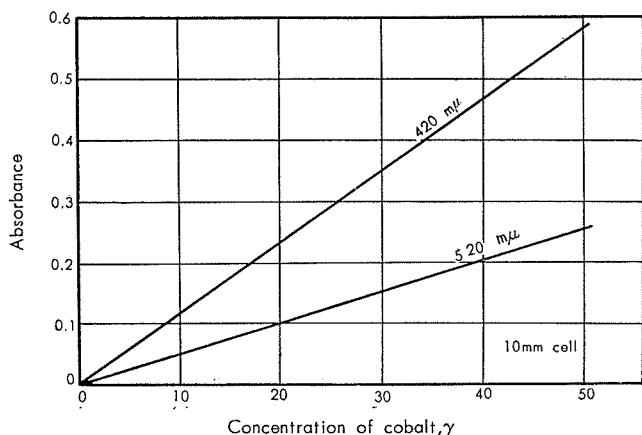


Fig. 16 Calibration curves for cobalt

金属ウラン 1.00g をとり両検量線よりコバルトの定量を行った。吸光度が低く、コバルトの吸光度であるか否か疑問に思われる程であるが、両検量線を用いての結果が一致することは、コバルトであることの確証である。(Table 8)

Table 8. Determination of cobalt in uranium metal

Sample, g	Absorbance for blank		Cobalt found	
	at 420m μ	at 520m μ	at 420m μ	at 520m μ
1.00	0.011	0.005	0.9	1.0
1.00	0.009	0.004	0.8	0.8
1.00	0.011	0.004	0.9	0.8

6・6 金属ウラン中のコバルト定量方法

前項までの検討結果、次のような定量方法を確立した。金属ウラン 1 g をとり、塩酸(1+1) 5 ml を加え、少し加熱して溶解する。激しい反応が終ってから過酸化水素水(3%) 3 ml を加え、砂浴上で確かに加熱して完全に溶解する。溶解後しばらく加熱を続けて過剰の過酸化水素を追い出す。冷却後クエン酸溶液(50%) 4 ml を加え、アンモニア水で pH を 6.5 ± 0.5 に調節し、この時の液量を 10 ml とする。DDC 溶液(1%) 1.0 ml 加え、10 ml の四塩化炭

素で抽出する。抽出振盪は2分間とし、2度繰り返す。抽出した四塩化炭素層に硝酸(1+1)5mlを加えて湯浴中で乾固する。(または、硝酸(1+1)5mlと過塩素酸2mlを加え、砂浴上で確かに乾固してもよい。)クエン酸溶液(4.2%)1.0mlと純水少量を加え加熱して固着したコバルトを溶解させたのち、緩衝溶液3.0mlを加える。約10mlに希釈し、ニトロソR塩溶液(0.2%)0.5mlを添加したのち、沸騰水中で2分間加熱する。ついで硝酸(1+1)2.0mlを加え、さらに3分間加熱し、直射日光を避けて室温まで冷却する。25mlメスフラスコに入れて定容とし、420m μ の波長で吸光度を測定する。同様にして作成した検量線を用いて含有量を求める。

本法はコバルト1~50ppmの定量に適し、数ppmの場合は上記の420m μ のほかに520m μ でも吸光度を測定し、両者のコバルト定量値が一致することを確める必要がある。

6・7 結 言

ニトロソR塩によるコバルトの発色条件、並びにカルバミン酸によるウランからの抽出分離を検討し、金属ウラン中のコバルト定量方法を確立した。試料中のコバルトを定量したところ1ppm未満であったので、共存元素による影響の少い520m μ をも用いて定量した。420m μ の定量結果と一致することによって、定量したものがコバルトであることを確認すると共に、定量値に誤りのないことを認めた。

7. 総 括

廃水中的ウランと金属ウラン中のクロム、マンガン、鉄およびユバールトを定量するための条件を種々検討して分析法を確立した。

文 献

- (1) J.E. Currah and F.E. Beamish: Anal. Chem., **19** (1947), 609.
- (2) C.E. Crouthamel and C.E. Johnson: Anal. Chem., **24** (1952), 1780.
- (3) 金属ウラン分析法研究会: 金属ウラン中の微量不純物分析法(案) (1959).
- (4) I.E. Lichtenstein and T.L. Allen: J. Am. Chem. Soc., **81** (1959), 1040.
- (5) K.A. Kraus and F. Nelson: Proc. International Conf. Geneva, Vol. 7 (1955), 113; 化学の領域**11** (1957), 105.
- (6) C.A. Francois: Anal. Chem., **30** (1958), 50.
- (7) C.L. Rulfs, A.K. De and P.J. Elving: Anal. Chem., **28** (1956) 1139.

以上のはか主として次の書物を参考にした。

- C. J. Rodden, Editor: Natl. Nuclear Energy Ser., Dev. VIII. "Analytical Chemistry of the Manhattan Project" Vol. 1 (1950).
 E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd. Ed., (1950).
 F. D. Snell and C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. 2 (1954).

P

17

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. I, No. 3 JUL. 1960

Al-Mg-Si 系合金押出材の強度に関する研究

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

Al-Mg-Si 系合金押出材の強度に関する研究

寺井士郎* 馬場義雄*

Study on the Strength of Extruded Products of Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy.

by Shiro Terai and Yoshio Baba

Experiments were carried out to study the strength of extruded products of aluminium-magnesium-silicon alloy (0.5~2.0%Mg, 0.3~1.2%Si), mainly 6063 alloy.

The obtained results were as follows:

- (1) By the investigation of the relation between the strength of extruded products and the magnesium and silicon contents, it was found that in the case of the annealed products the strength was superior in the excess-magnesium region to that in the excess-silicon region, and in the as-extruded and the precipitation-treated products the relation was completely reversed. Split aging effect was also recognized on the whole region of the ternary alloy, especially in the excess-magnesium region.
- (2) Regarding to the relation between the strength of extruded products of 6063 alloy and the extruding temperature, the alloy had to be extruded at some quenched state in order that the mechanical properties of extruded products met the requirement of the JIS (Japanese Industrial Standard). Therefore, it could be concluded that the temperature above 450°C was necessary to extrude 6063 alloy in the industrial procedure.
- (3) Mechanical properties of 6063 alloy bars, which were extruded by "Quenching Extrusion" method, met the requirement of the JIS even at the extruding temperature below 450°C. In this case, the maximum strength was obtained in the extruded bars preheated at 520°C for 8h.

The bars extruded at 300°C had remarkably high strengths at the as-extruded state, it might be due to the effect of cold working.

1. 緒言

Al-Mg₂Si 系合金に属する 6063 合金は、建築用アルミニウム合金特にサッシュ材として押出加工性の良好な点と押出後熱処理することによって 15~25kg/mm² 程度の引張強さが比較的容易に得られること、又押出後の加工性、陽極酸化皮膜処理後の色調の良好な事より利用される割合は急激に増加している。ところが Al-Mg₂Si 系合金押出材においては以下に述べるごとく、押出条件によって押出のままの性質、あるいは押出後焼モドシの場合の性質がかなり変化するという事態が見受けられるので、6063 合金押出材の強度の安定化を目的として押出条件を主体に Al-Mg-Si 系合金の研究を行なった。

Al-Mg₂Si 系合金に関する従来の研究の 2, 3 を挙げる
と、D.L.W. Collins⁽¹⁾ は Al-Mg₂Si 系合金の性質におよぼすマグネシウム、ケイ素および銅の効果について広範な実験を行ない、一般に Al-Mg-Si 系合金では過剰ケイ素域の方が強度的に秀れており、6063 合金の標準成分 Al 0.7% Mg-0.4%Si 合金では焼純材の場合 9.5~10.2kg/mm² 程度の引張強さであることを認めている。押出材に関しては、

B.W. Bischof および J.F. Whiting⁽²⁾ が 6063 合金の機械的性質には押出温度が主たる影響を与えるものであって押出材が溶体化された状態で押出されるためには、450~500°C の押出温度が必要であると述べている。その他各種微量元素の影響、予備加熱の効果については、J.K. Mc Laughlin⁽³⁾ が研究を行ない、押出材の強度におよぼす予備加熱の効果は少いことを認めている。又 W.Rosenkranz⁽⁴⁾ は Al-Mg-Si 系合金におよぼすマンガンの影響について研究を行ない、押出したままの機械的性質においてはマンガンが添加されると空冷では溶体化され難くなると報告している。

以上の比較的新しい Al-Mg-Si 系合金に関する研究を参考にして我々は、I. Al-Mg-Si 系合金押出材の強度とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係、II. 6063 合金押出材の強度と押出温度の関係、III. 6063 合金の "Quenching Extrusion"^{*} に関する研究等について詳細な検討を行なった。

以下これら実験結果を 3 項目にわけて報告する。

* "Quenching Extrusion" というのは、高温に加熱したビレットを押出直前に適当な温度に急速冷した後に押出す方法であって、急冷による焼入硬化性と低温押出による押出材の寸法公差あるいは表面状態の良好性の両方の効果をねらったものである。

*研究部

2. Al-Mg-Si 系合金押出材の強度とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係

2.1 研究方針

Al-Mg-Si 系合金で、マグネシウムを 0.5~2.0% およびケイ素を 0.3~1.2% 含有した計 16 種類の合金を作成し、これら各押出材の機械的性質を調査することによって、マグネシウムおよびケイ素含有量と強度の関係あるいは Split aging* の効果について検討することとした。

2.2 実験方法

2.2.1 合金の種類

地金に純度 99.8% アルミニウムを使用し、これにマグネシウムを 0.5、1.0、1.5 および 2.0%、ケイ素を 0.3、0.6、0.9 および 1.2% 添加して計 16 種類の合金を配合した。各合金の成分配合および分析結果を Table 1 に示した。

Table 1. Chemical compositions

(Ingot analysis)

System		Compositions, %							
Mg	Si	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Al
0.5	0.3	0.50	0.27	0.09	0.002	0.003	0.014	0.012	R
1.0	0.3	0.99	0.25	0.09	0.011	0.005	0.018	0.013	R
1.5	0.3	1.40	0.24	0.09	0.003	0.004	0.020	0.015	R
2.0	0.3	1.97	0.24	0.09	0.005	0.005	0.024	0.013	R
0.5	0.6	0.53	0.61	0.09	0.003	0.003	0.015	0.010	R
1.0	0.6	0.99	0.59	0.10	0.018	0.005	0.019	0.015	R
1.5	0.6	1.49	0.51	0.10	0.031	0.008	0.025	0.013	R
2.0	0.6	1.98	0.60	0.10	0.017	0.008	0.023	0.015	R
0.5	0.9	0.54	0.92	0.10	0.033	0.008	0.021	0.011	R
1.0	0.9	1.03	0.94	0.10	0.022	0.003	0.015	0.012	R
1.5	0.9	1.47	0.90	0.10	0.009	0.004	0.019	0.012	R
2.0	0.9	1.99	0.90	0.10	0.008	0.005	0.019	0.012	R
0.5	1.2	0.54	1.19	0.12	0.044	0.010	0.022	0.011	R
1.0	1.2	1.02	1.19	0.10	0.009	0.004	0.017	0.011	R
1.5	1.2	1.47	1.15	0.10	0.011	0.005	0.018	0.011	R
2.0	1.2	1.95	1.16	0.10	0.004	0.003	0.021	0.014	R

2.2.2 溶解および鋳造

各合金につき 68mm ϕ × 170mm ℓ の 2 kg 押出棒用鋳塊を 2 本ずつ作成した。各合金の鋳造条件は溶解温度 720°C、塩素処理を溶湯 4 kg に対し 30 秒、鋳造温度 710°C とし金型温度は 150°C とした。

2.2.3 押出

各鋳塊 2 本のうち 1 本を 520°C × 2h 加熱後空冷の予備加熱を行ない、他の 1 本はそのまで 480°C に加熱し、コンテナー温度 350°C、ダイス温度 480°C、押出速度 8m/min として 10mm ϕ × 3 孔に押出した。

2.2.4 熱処理

焼鈍処理は 410°C で 2 時間加熱後 28°C/h の冷却速度で 260°C 迄炉冷し、その後空冷した。

焼入、焼モドシ処理は、525°C × 1h の溶体化処理後直ち

*6063 系合金（或は 7075 系合金）では、溶体化処理後直ちに焼モドシ（高温時効）した場合と、溶体化処理後室温時効を若干進行させた後に焼モドシした場合では、最終の機械的性質が相違することがある。この様な時効現象を Split aging 効果と称している。

**マグネシウムとケイ素の量比が、原子比で 2 : 1 よりもマグネシウム含有量の多い側を過剰マグネシウム域、又ケイ素含有量の多い側を過剰ケイ素域と呼称した。

にあるいは 2 週間時効後、175°C で 8 時間析出処理を実施した。

2.2.5 試験方法

各合金押出材について、標点距離 30mm、直径 9mm ϕ の試片で引張試験を行なった。

2.3 実験結果

2.3.1 機械的性質とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係

各合金試料の押出まゝのものの引張試験結果を Fig. 1 に示した。一般に過剰マグネシウム域** では過剰ケイ素

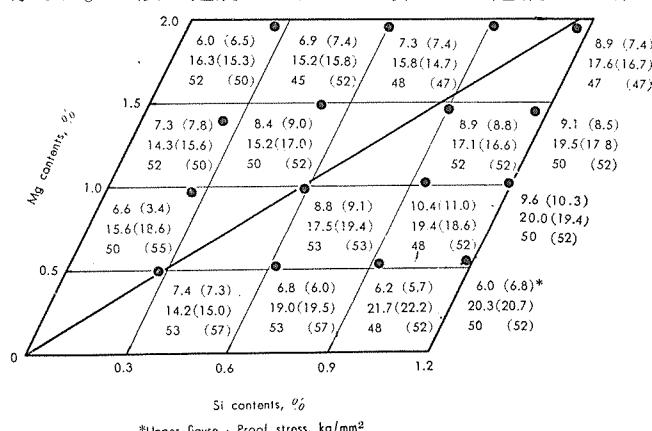


Fig. 1 Mechanical properties of extruded bars of aluminium-magnesium-silicon alloy, as extruded.

域**に比較して強度が低く、引張強さは殆んど一定で 15kg/mm² 前後であるが、過剰ケイ素域ではケイ素含有量の増加と共に強度も増大している。マグネシウムとケイ素の量比がケイ化マグネシウム (Mg_2Si) の量比と等しい合金試料においては、ケイ化マグネシウム含有量が 1.6% 位迄は強度が増大するがそれ以上では殆んど変らない。尚予備加熱の有無による機械的性質の変化は認められなかった。

Fig. 2 に焼鈍材の引張試験結果を示した。この場合は押出まゝのものとは逆に過剰マグネシウム域の方が過剰ケイ素域に比して強度は秀れており、過剰マグネシウム含有量の増加と共に強度が増大している。ケイ化マグネシウムの

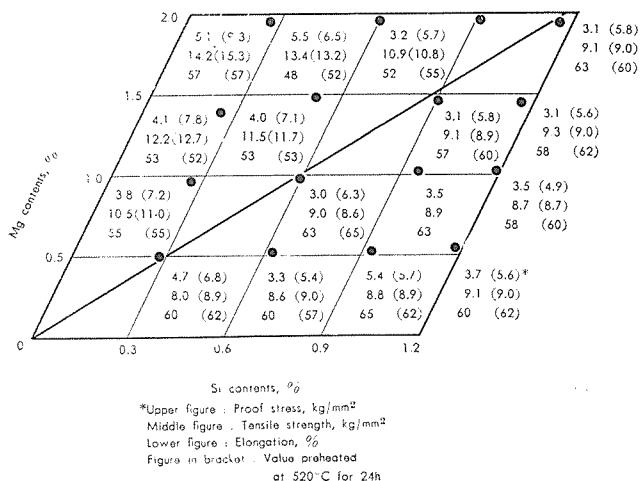


Fig. 2 Same as Fig. 1 but annealed at 410°C for 2h.

量比と等しい合金試料或は過剰ケイ素域では各成分含有量によって強度は殆んど変わらず 9kg/mm^2 前後である。各合金は予備加熱によって引張強さは殆んど変わらないが耐力は 2kg/mm^2 程度増加している。

Fig. 3 は 525°C で 1 時間加熱、水焼入直後 175°C で 8 時間析出処理を施したもの引張試験結果を示したものである。傾向は押出ままのものに似ている。即ち過剰ケイ素域のものは過剰マグネシウム域のものに比較して強度的

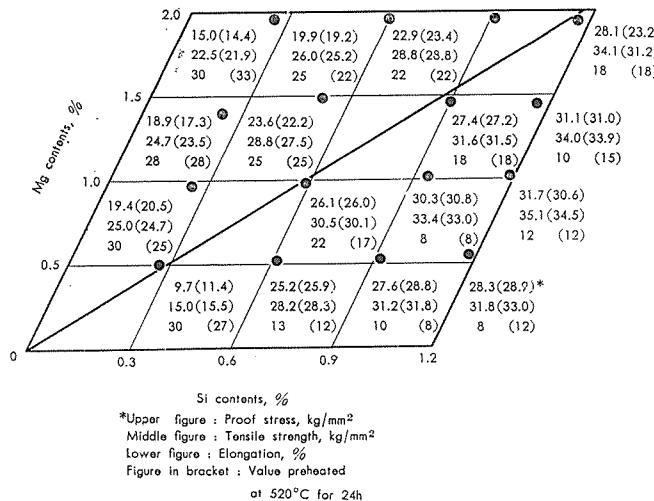


Fig. 3 Same as Fig. 1 but solution-treated at 525°C for 1 h and immediately precipitated at 175°C for 8 h.

に秀れており、ケイ化マグネシウムの量比と等しい合金試料では、ケイ化マグネシウム含有量が 1.6% 位までは著しく強度が増大するが、それ以上含有量を増してもあまり強

度は増加しない。又予備加熱の有無による機械的性質の変化は認められなかった。

尚 Fig. 4 に各合金の析出硬化の割合（析出処理材の強度/焼純材の強度）を示した。過剰ケイ素域のものとケイ化マグネシウムの量比と等しい合金試料は同程度の硬化割合を示しているが過剰マグネシウム域のものはこれらに比較して劣っている。

2・3・2 Split aging 効果とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係

Fig. 5 は Split aging 効果とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係を調べるために各合金試料を 525°C で溶体

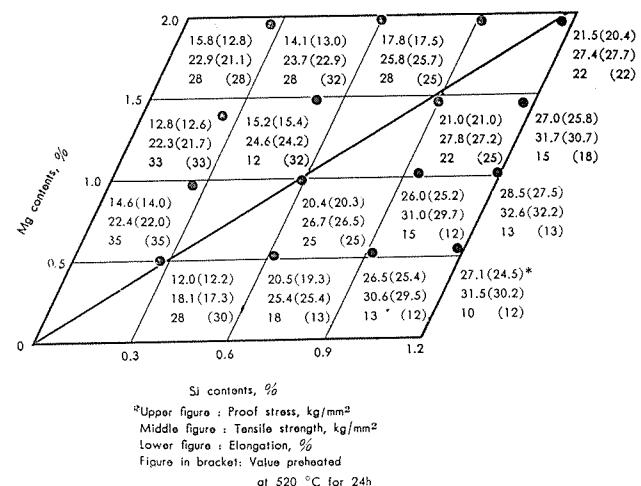


Fig. 5 Same as Fig. 1 but solution-treated at 525°C for 1 h and precipitated at 175°C for 8 h after natural aging of 2 weeks.

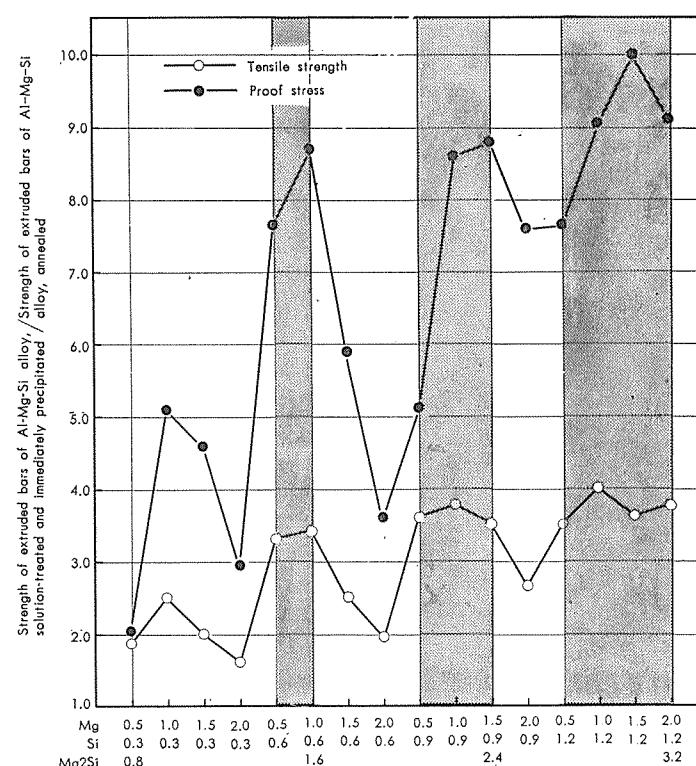


Fig. 4 Relation between the effect of precipitation-hardening and Mg, Si and Mg_2Si contents of aluminium-magnesium-silicon alloy.

化処理後 2 週間常温時効を実施し、その後 175°C で 8 時間析出処理を行なったものの引張試験結果を示したものである。強度とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係は、傾向としては Fig. 3 と殆んど変わらないが、総体的に強度が劣っており明らかに Split aging の効果が認められる。この Split aging 効果（溶体化処理後 2 週間時効後析出処理した試料の強度/溶体化処理直後析出処理した試料の強度）とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係を Fig. 6 に示した。これによると過剰マグネシウム域で Split aging 効果が一番大きく、続いてマグネシウムとケイ素がケイ化マグネシウムの量比と等しい合金試料であり、最も効果の少いものは過剰ケイ素域であった。又 Split aging 効果は引張強さよりも耐力に著しく認められた。尚 Al-0.8% Mg₂Si 合金では 2 週間常温時効することによって前述の各試料の Split aging 効果とは逆に強度が増加している。

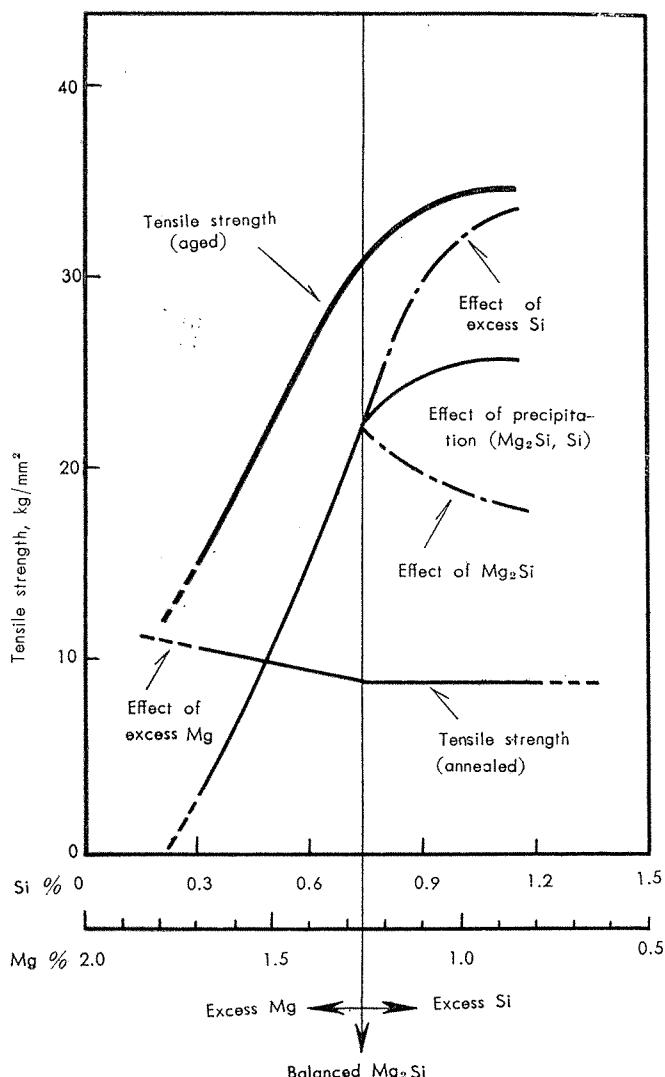


Fig. 7 Effect of magnesium and silicon contents on the tensile strength of Al-2.0% (Mg+Si) alloy.

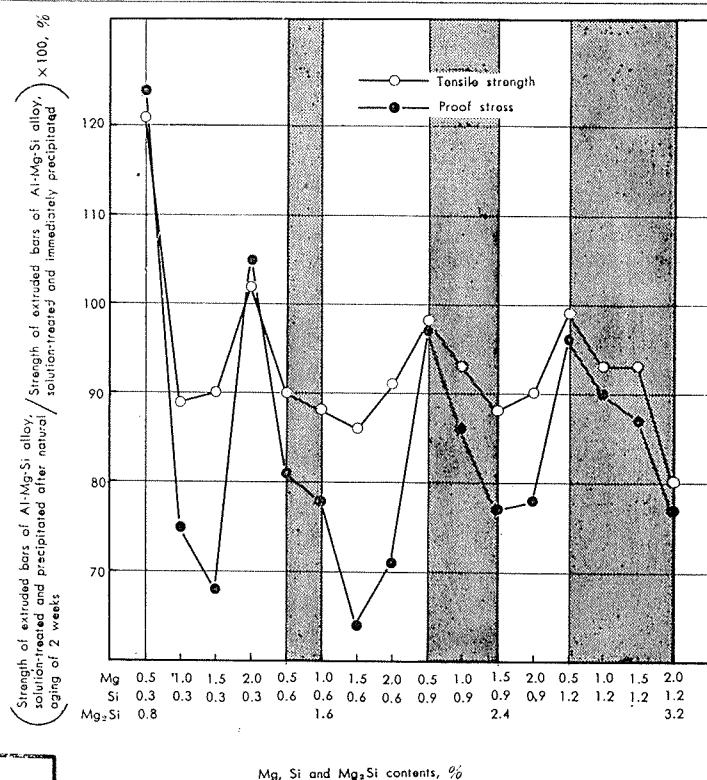


Fig. 6 Relation between the effect of split aging and Mg, Si and Mg₂Si contents of aluminum-magnesium-silicon alloy.

2.4 結果に対する考察

Al-Mg-Si 系合金の強度におよぼすマグネシウムおよびケイ素含有量の影響について総括すると、焼鈍材では過剰マグネシウム域が過剰ケイ素域に比して強度的に秀れており、析出処理したものでは逆に過剰ケイ素域が秀れている。したがって Al-Mg-Si 系合金の硬化要素としては次の 2 つが考えられる。

- (1) マグネシウムによるマトリックス自体の硬化
- (2) ケイ化マグネシウム或はケイ素による析出硬化

これら硬化要素の量的関係の大略を示すために、Fig. 7 に Al-2.0% (Mg+Si) 合金の引張強さとマグネシウムおよびケイ素含有量の関係を図示した。これによると Al-Mg-Si 系合金では過剰マグネシウムによるマトリックス硬化よりも過剰ケイ素による析出硬化の方が大きいために析出処理材では過剰ケイ素域の方が強度的に秀れたものが得られる。尚 Al-Si 2 元系合金ではケイ素の析出硬化が若干認められるが、Al-Mg-Si 3 元合金の過剰ケイ素域では Al-Si 2 元合金のケイ素の析出硬化よりも大きな析出硬化を示していることが認められた。したがって Al-Mg-Si 3 元合金における過剰ケイ素域における析出硬化は単独ケイ素による析出硬化以外にケイ素とケイ化マグネシウムの相互作用による析出硬化と云つたものも考えられる。

3. 6063 合金押出材の強度と押出温度の関係

3.1 研究方針

6063合金押出材において、常に安定した強度を得るためには押出温度の決定を主体として、研究室的実験、工業的実験を併行して行ない、各押出材の機械的性質および組織と押出温度の関係について検討するため研究を行なった。

3.2 実験方法

[A] 研究室的実験

3.2.1 鋳塊の作成

6063合金の標準成分を配合し、2.2.2に述べたと同様な溶解および鋳造条件で $68\text{mm}\phi \times 170\text{mm}^l$ の押出棒用鋳塊を作成した。鋳塊分析の結果をTable 2に示した。

Table 2. Chemical compositions
(Ladatory experiment)

Alloy	Compositions, %							
	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Al
6063	0.55	0.34	0.20	0.03	0.01	0.02	Tr	R

3.2.2 押出

押出用ビレットの加熱温度は $400\sim 525^\circ\text{C}$ (25°C 間隔)とし、コンテナー温度 350°C 、ダイス温度をビレット温度と同様にし押出速度を 8m/min として $15\text{mm}\phi \times 1$ 孔に押出した。押出棒は押出後空冷のものと水冷のものと2種類作った。

3.2.3 熱処理

各押出材について、押出ままのものを 175°C で8時間あるいは 235°C で1時間析出処理した。

[B] 工業的実験

3.2.1 鋳塊の作成

半連続鋳造法によって作った工場製6063合金の $200\text{mm}\phi \times 200\text{mm}^l$ の分析結果をTable 3に示す。ビレットを押出用素材として使用した。

Table 3. Chemical compositions
(Industrial procedure)

Alloy	Compositions, %							
	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Al
6063	0.74	0.38	0.17	0.02	0.01	0.02	0.01	R

3.2.2 押出方法

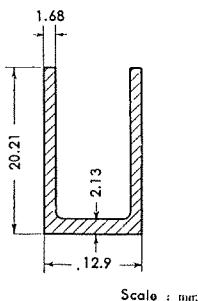


Fig. 7 Transversal cross section of extruded product at industrial procedure.

520°C で8時間加熱後空冷の予備加熱を行なったものあるいは予備加熱を行なわないビレットを 350° 、 450° および 500°C に加熱し、コンテナー温度約 400°C 、ダイス温度約 400°C とし 8m/min の押出速度でFig. 8に示した

押出形材の4孔に押出し、押出後水冷した。

3.2.3 熱処理

各押出材について、焼モドシ処理は押出ままのものを 175°C で8時間析出処理を行なった。焼入焼モドシ処理は押出後 520°C で1時間加熱、水冷後24時間常温時効を行ない、しかる後 175°C で8時間析出処理を行なった。焼入後常温時効処理としては $350\sim 500^\circ\text{C}$ の各温度で1時間加熱した後水焼入又は空冷した後2週間の常温時効を行なった。

3.2.4 試験方法

研究室的、工業的実験共に各押出材について引張試験を行なうと同時に組織との関連性についても調査した。尚研究室的実験では、押出材の先端および後端部を除き中央部の性質の安定している部分について、工業的実験では押出形材の先端、中央、後端部について調査した。

3.3 実験結果

3.3.1 機械的性質と押出温度の関係

機械的性質と押出温度の関係について研究室的実験の結果と工業的実験の結果を併せ報告する。

Fig. 9は押出ままの研究室的実験の結果であるが、押出温度の上昇と共に引張強さの増加が明らかに認められる。

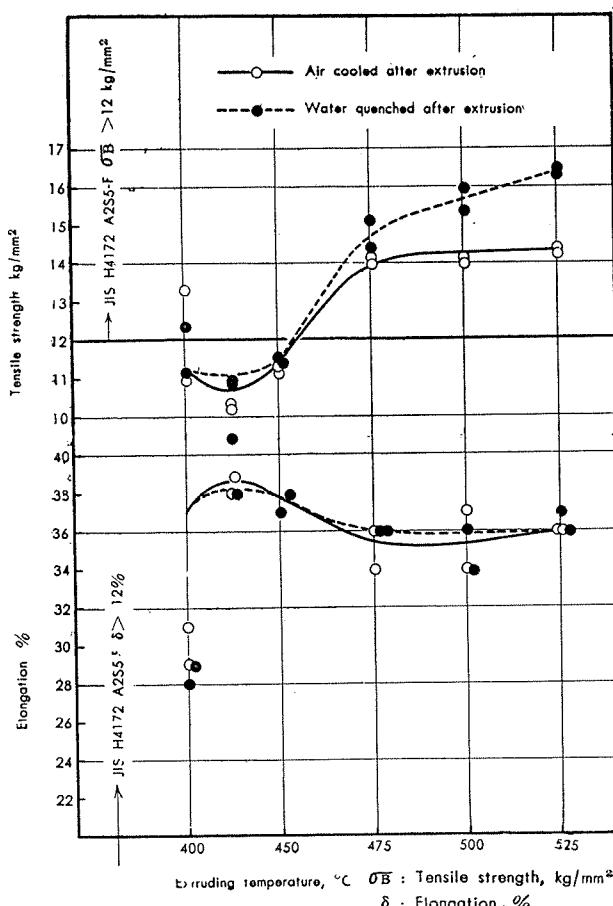


Fig. 9 Mechanical properties of extruded products of 6063 alloy, as extruded. Laboratory experiment.

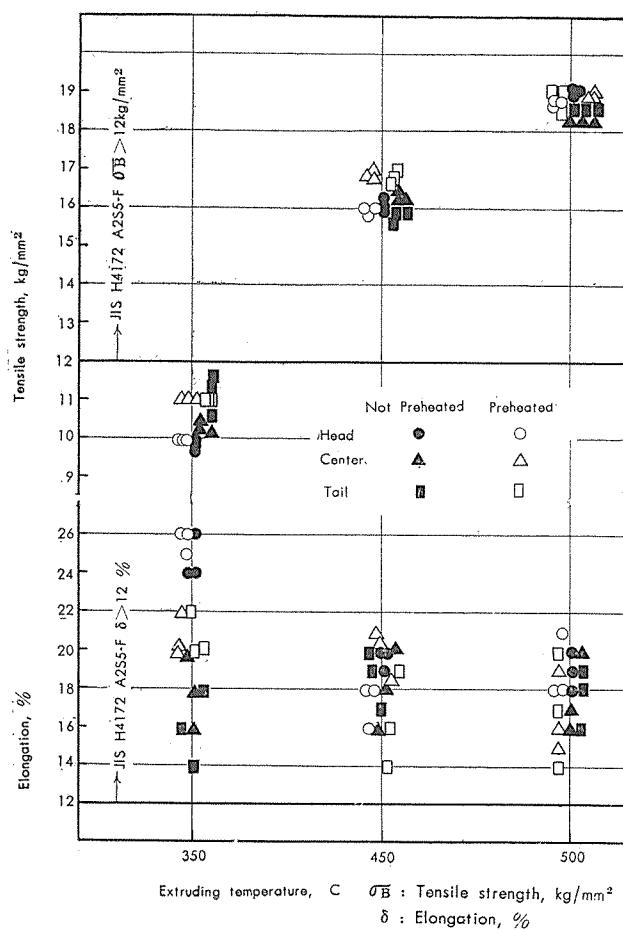


Fig. 10 Same as Fig. 9 but industrial procedure.

JIS(H4172)*の引張強さを満足せしめるための押出温度はこの場合475°C以上であることがわかる。押出後水冷するか空冷するかによる強度差はかなり明瞭に認められた。押出後水冷を実施したものは、475°C以上では空冷のものより強度は大である。

Fig. 10 は押出ままの工業的実験の結果で押出後水冷したものである。研究室の押出後水冷の結果と比較的類似した結果を示しているが全般的に強度が高く、規格に合格させ得るためには 450°C 以上の押出温度を必要とする事が認められた。尚予備加熱の効果はあまり認められなかつた。

Fig. 11 およびFig. 12 は押出後 175°C×8h 或は 230°C ×1h 加熱後空冷の析出処理を行なった研究室的実験の結果である。

*本実験の試料 6063 合金は JIS(H4172) 耐食アルミニウム合金押出形材 5 種に該当する合金である。その機械的性質規格を下表に示す。

種類	質別	引張試験	
		引張強さ, kg/mm ²	伸び, %
耐食アルミニウム合金押出形材第5種	押出のまま	12以上	12以上
	押出時急冷焼もどし	15以上	8以上
	焼入焼もどし	21以上	8以上

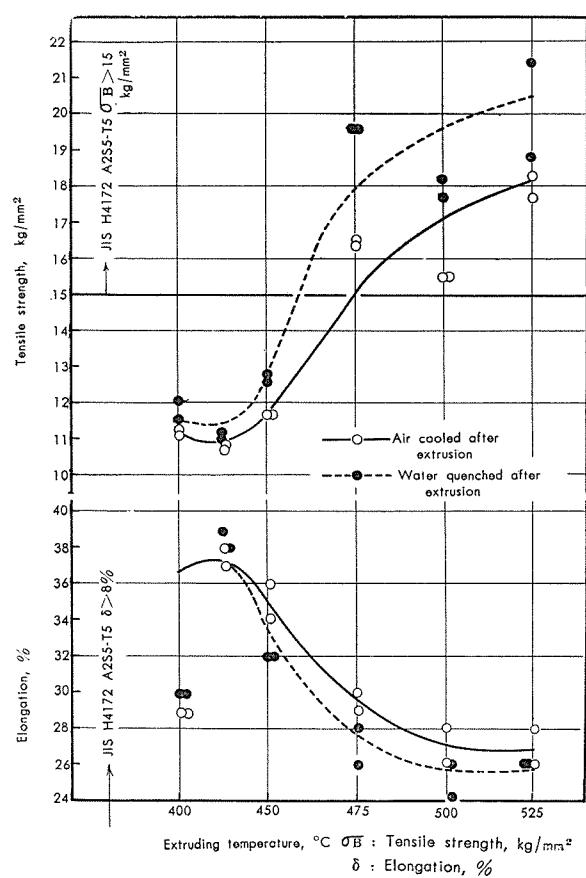


Fig. 11 Mechanical properties of extruded products of 6063-alloy precipitated at 175°C for 8h. Laboratory experiment.

果である。勿論、押出温度と機械的性質の間に有意な関係が認められている。この場合規格の引張強さ (15kg/mm² 以上) を得るには、押出ままの場合と同じく 475°C 以上の押出温度が必要であり、押出後水冷した方が空冷材よりも強度的に秀れている。

Fig. 13 は押出後 175°C で 8 時間析出処理を行なった工業的実験の結果である。傾向は研究室的実験の結果と同様であり、全般的に強度が高いが、規格の強度を得るには 450°C 以上の押出温度を必要とする事が認められた。押出温度が 350°C および 450°C では予備加熱の効果が若干あらわれている。

Fig. 14 に溶体化処理→常温時効→析出処理を実施した工業的実験の結果を示した。この場合予備加熱を実施していないものでは、強度におよぼす押出温度の効果は殆んど認められないが、予備加熱したものでは、350°C および 450°C で押出したものは特に強度が低下している。

Fig. 15、16 および 17 は 350、450 および 500°C で押出後焼入常温時効処理した場合の工業的実験結果である。いずれも溶体化処理温度が 450°C 以上より強度が急激に増大している。又押出温度が 450°C および 500°C のものでは溶体化処理温度が 400°C 附近で引張強さの最小値、伸びの最大値を示す傾向が認められる。尚溶体化処理後水冷した

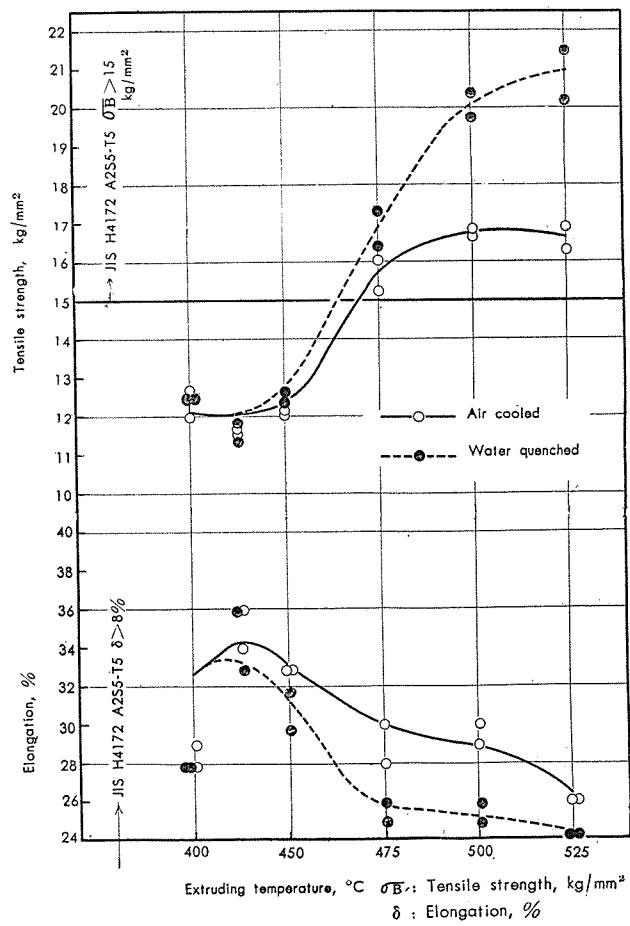


Fig. 12 Same as Fig. 11 but precipitated 230°C for 1 h.

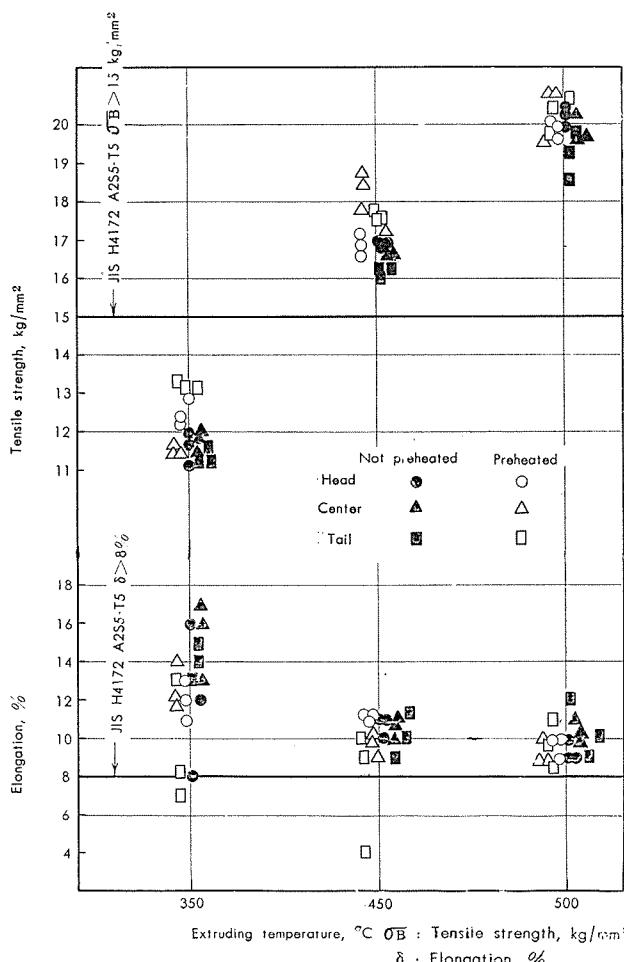


Fig. 13 Same as Fig. 11 but industrial procedure.

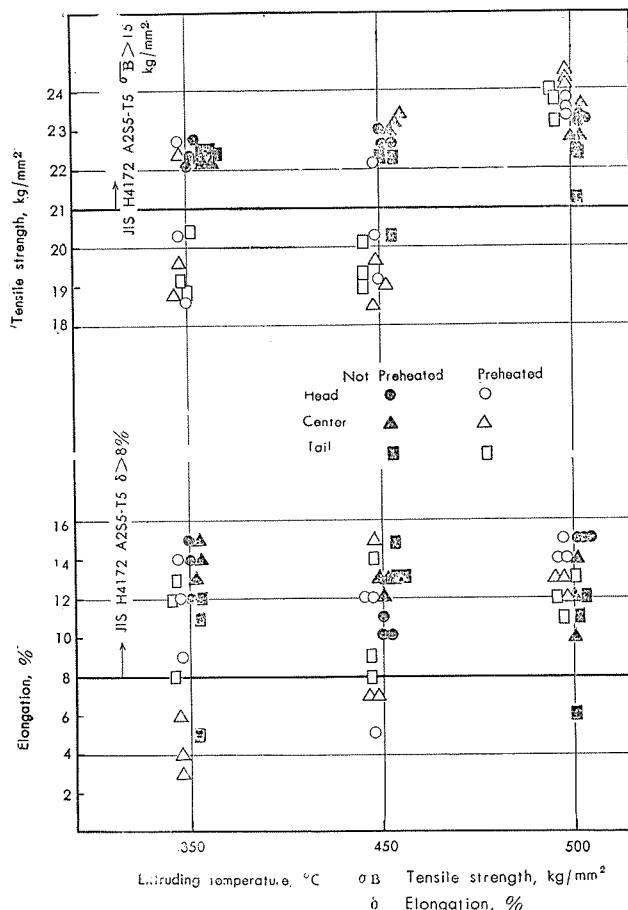


Fig. 14 Mechanical properties of extruded products of 6063 alloy, solution-treated at 520°C for 1 h and precipitated at 175°C for 8 h after natural aging of 24 h. Industrial procedure.

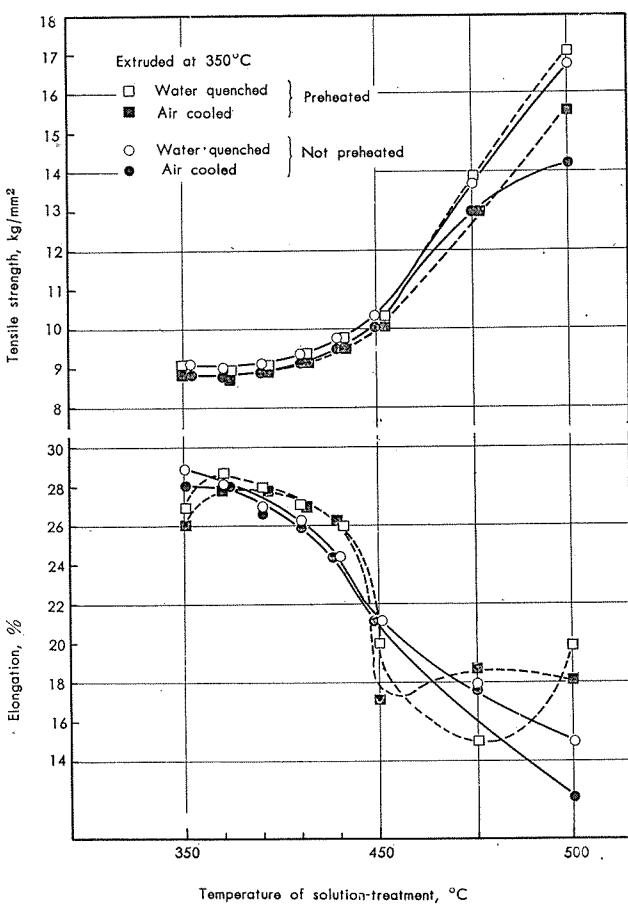


Fig. 15 Mechanical properties of extruded products of 6063 alloy, extruded at 350°C and solution-treated at 350~500°C for 1 h. Industrial procedure.

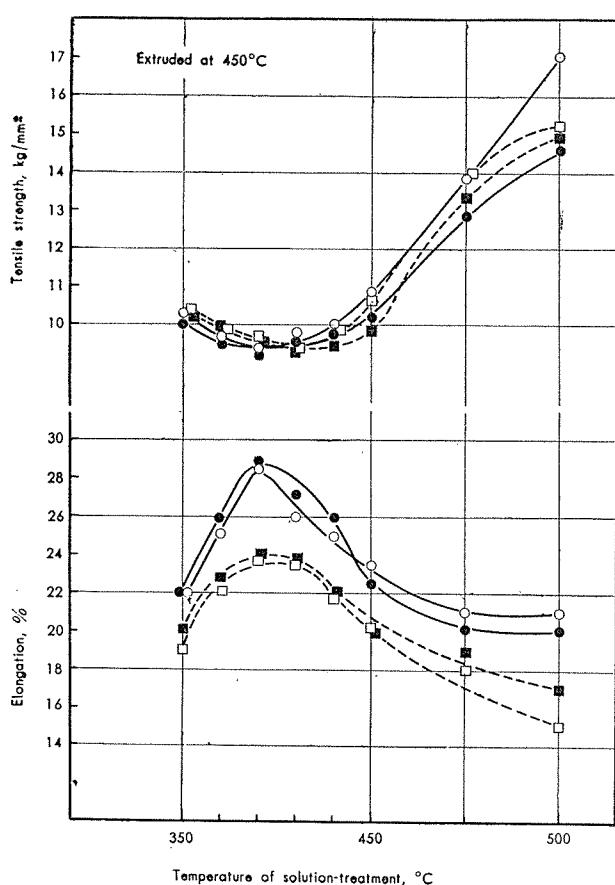


Fig. 16 Same as Fig. 15 but extruded at 450°C

ものと空冷したものとの引張強さは溶体化処理温度が450°C以下では殆んど差は認められないが、450°C以上では若干水冷した方が秀れている様である。

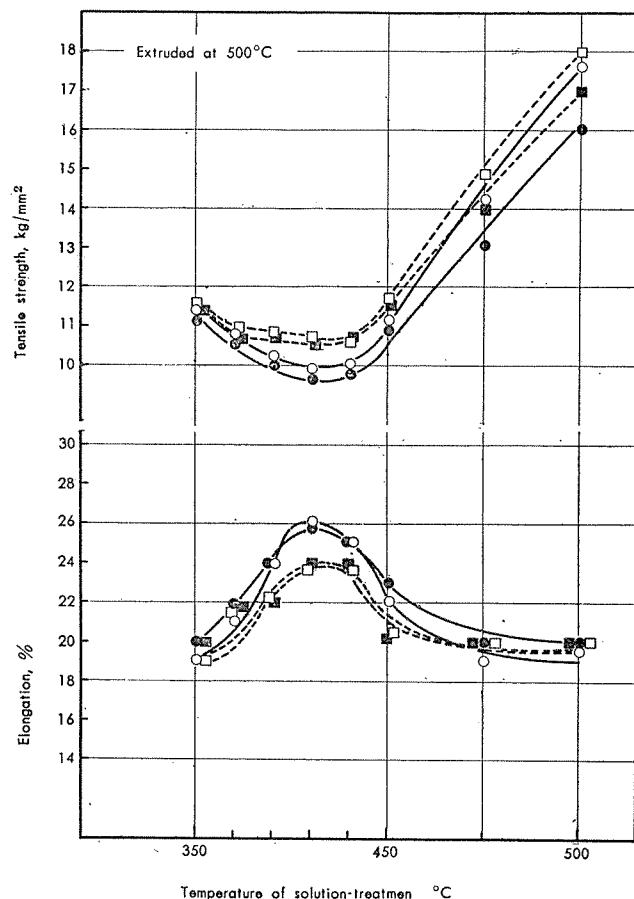


Fig. 17 Same as Fig. 15 but extruded at 500°C

は組織の濃淡が明瞭で溶体化された状態であることがわかる。

Photo. 2は各押出型材に溶体化処理→常温時効→析出処

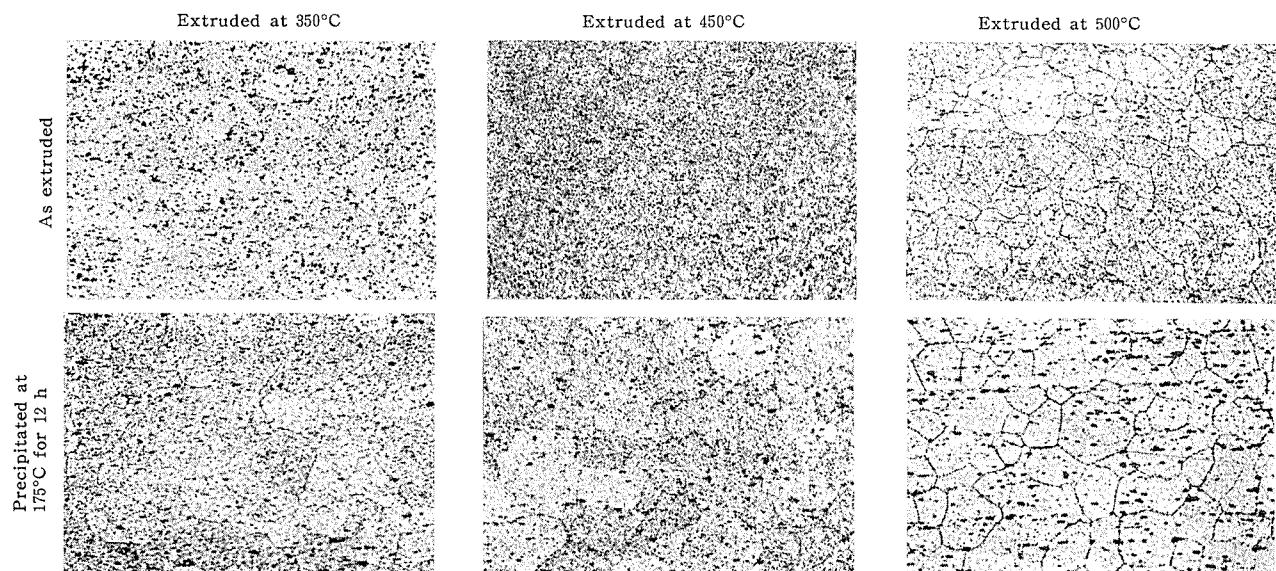


Photo. 1 Microstructures of extruded products of 6063 alloy, preheated at 520°C for 8 h.
Longitudinal cross sections. $\times 100$

3.3.2 顕微鏡組織と押出温度の関係

Photo. 1は350、450および500°Cで押出した形材の押出ままおよび175°Cで8時間析出処理したものの顕微鏡組織である。いずれも450°C以上の温度で押出したもの

理を実施したものの顕微鏡組織である。押出温度が350°Cおよび450°Cのものは予備加熱したものの強度の低下がみられたが、これらの組織は結晶が異常成長を起こしていた。

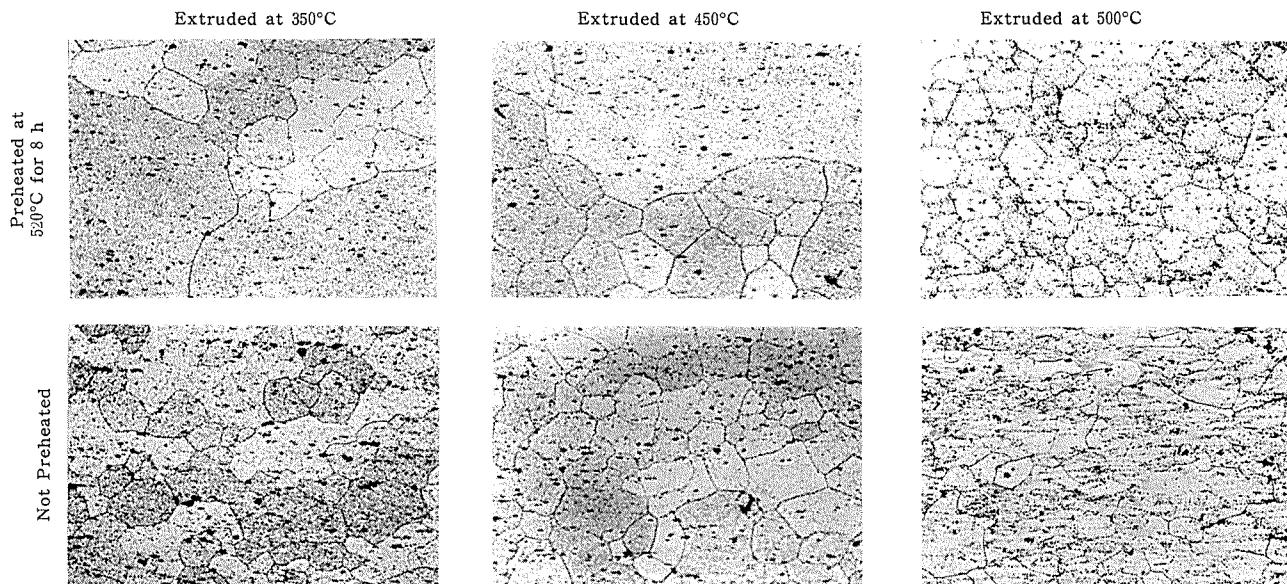


Photo. 2 Microstructures of extruded products of 6063 alloy, precipitated at 175°C for 12 h after solution-treatment for 1 h at 520°C.
Longitudinal cross sections. $\times 100$

3・4 結果に対する考察

以上得られた結果について若干の検討を行なってみると6063合金においては押出温度がかなり重要な意義を有していることがわかる。すなわち押出温度は押出ままの性質を変化させるのみでなく押出後種々熱処理したものにも尚押出温度の影響が残っていることである。同一押出温度においても研究室的実験結果と工業的実験結果に差があるのは、

- (i) 押出材寸法の相違
- (ii) 押出加工度の相違
- (iii) ビレット寸法よりなる質量効果の問題（例えば

2017押出材では押出中の加工熱によるビレットの温度上昇により押出材の先端、後端で約70°C近い温度の相違を見せる場合が認められている。しかし今回の形材に関しては先端、後端であまり差が認められなかった。

等が考えられるが、いずれにしても、工業的実験の結果では、JIS(H4172)耐食アルミニウム合金押出形材第5種の規格強度を得るためにには押出温度を450°C以上にしなければならないことがわかる。⁽⁶⁾ Al-Mg₂Si系合金の溶解度曲線についてはFig. 18に示した如く450°C附近で溶解度の変化が大きく、又焼入後常温時効の性質で検討してみても450°Cから引張強さの急激な上昇が認められることおよび顕微鏡組織の方からも450°C以上の温度で押出した試料は、溶体化された組織であることが認められておることより考えて、450°C以上の温度で押出せば溶体化された状態で押出される結果、強度が増加するものと考えられる。

次に押出したものを溶体化処理した場合と押出温度で溶体化された状態のものでは、機械的性質が後者の方が秀れている理由は、前述の加工熱の影響も考えられるが、今回の実験では加工による溶質原子の増加および押出材の内部応力の増加が考えられる。

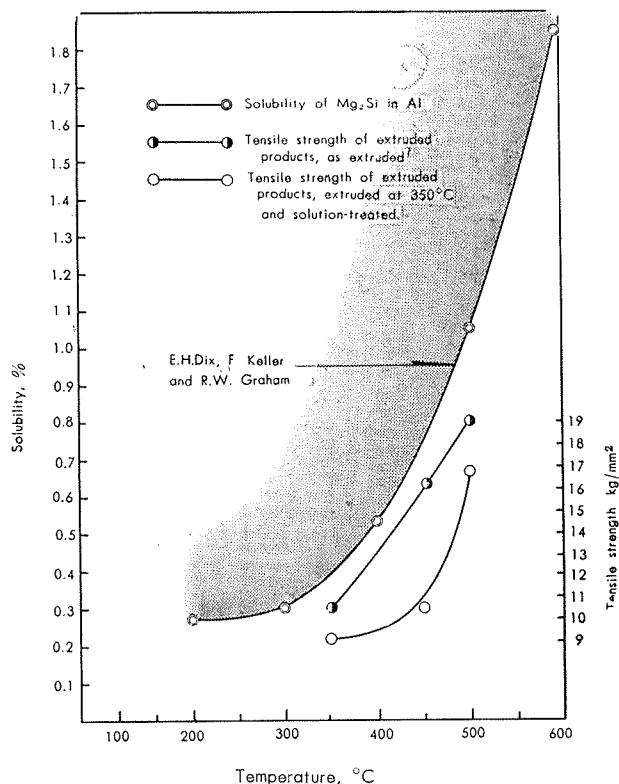


Fig. 18 Relation between solubility of Mg₂Si in Al and tensile strength of extruded products.

水冷および空冷による焼きの入り方の相違については実験データが少ないので明確なことは云えないが、研究室的実験ではかなり高温において差を生ずるが、工業的実験の結果ではあまり差が現われていない。この事は研究室的実験の試料が15mmφの棒であったのに反し、工業的実験の試料が肉厚2mm程度の形材であったことも原因しているものと考えられ、肉厚のものを押出す場合には水冷の方が効果があると思われる。

4. "Quenching Extrusion" に関する研究

4.1 研究方針

前述の実験で6063合金押出材をJIS(H4172)耐食アルミニウム合金押出形材の機械的性質の規格に合格せしめるためには溶体化された状態で押出されなければならず、したがって450~475°C以上の押出温度を必要とすることがわかったが、工場製品の押出には、450°C以上の押出温度では製品の寸法公差或は表面状況の点で好ましくない状態がしばしば認められる。そこで低温で押出し、しかも强度的に安定したものを得るために、新しい試みとして "Quenching Extrusion" の効果を検討した。即ち6063合金押出用铸塊を520°Cで各時間予備加熱し、300~450°Cに水冷後その温度で押出したものについて、表面状況、機械的性質および組織等を調査することとした。

4.2 実験方法

4.2.1 铸塊の作成

地金は工場製6063合金活材を使用し、2.2.2にのべたのと同様な溶解、铸造条件で68mmφ×170mmℓの押出棒用铸塊を作成した。総数24本の铸塊から任意に5本を選び铸塊分析した結果をTable 4に示した。

Table 4. Chemical compositions (Ingot analysis)

Alloy No.	Compositions, %								
	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
1	0.68	0.41	0.21	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	R
2	0.69	0.43	0.22	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	R
3	0.73	0.44	0.23	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	R
4	0.69	0.43	0.22	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	R
5	0.71	0.44	0.22	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	R

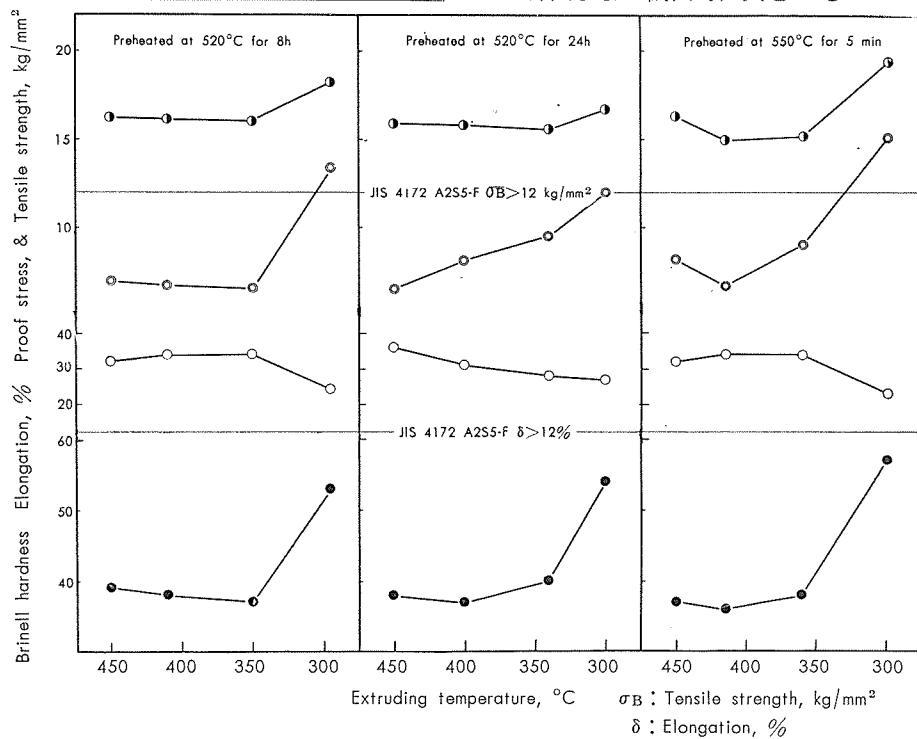


Fig. 19 Mechanical properties of extruded bars of 6063 alloy, as extruded by "Quenching Extrusion"

*550°Cの塩浴炉に常温の铸塊を投入すると約5分で520°Cに達する熱処理であって、予備実験を5回行ない铸塊の表面と中央

4.2.2 铸塊の予備加熱

铸塊の予備加熱を次の3群にわけて実施した。

(A) マッフル炉で 520°C×8h 加熱後空冷

(B) マッフル炉で 520°C×24h 加熱後空冷

(C) 550°Cの塩浴炉で 520°Cに急速加熱後空冷*

4.2.3 押出方法

(A)(B)(C)の予備加熱によって夫々 520°Cに加熱した铸塊を 300、350、400 および 450°C迄水中に急冷後直ちに 350°Cに加熱したコンテナーに操入し 520°Cのダイスにより、8 m/minの押出速度で断面 10mm×45mmの棒に押出した。

4.2.4 热処理

各押出材について次の如き热処理を実施した。

焼入処理: 525°C×1h 加熱後水焼入

焼モドシ処理: (i) 押出後 235°C×2h 或は 175°C×8h 加熱後空冷

(ii) 押出後上述の焼入処理→7日間常温時効→175°C×8h 加熱後空冷

4.2.5 試験方法

各押出材の表面状況、引張強さ、カタサ、組織等について調査した。

4.3 実験結果

4.3.1 押出材の表面状況

各押出材共に押出温度によって焼ツキ状態に殆んど差は認められずいずれも表面状況は良好であった。

4.3.2 機械的性質と予備加熱および押出温度との関係

押出ままの機械的性質をFig. 19に示した。これによる

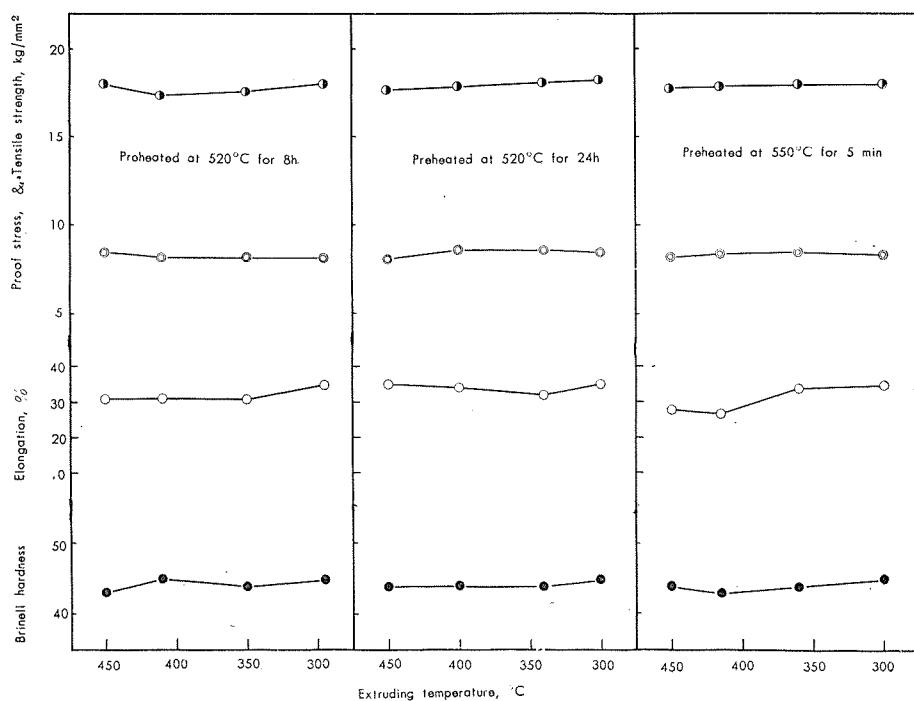


Fig. 20 Same as Fig. 19 but solution-treated at 525°C for 1 h.

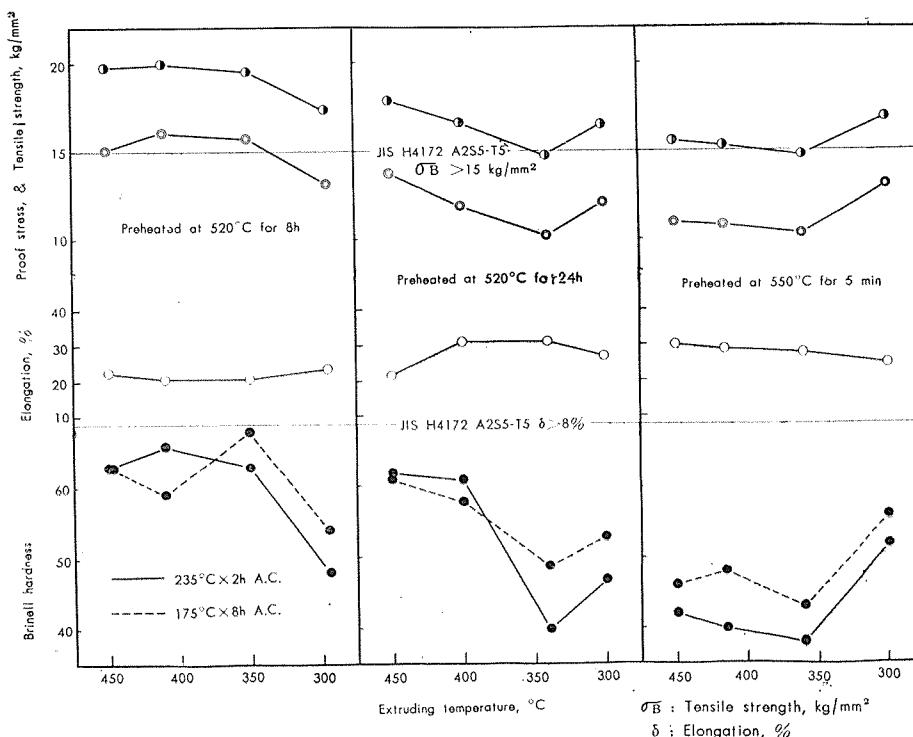


Fig. 21 Same as Fig. 19 but precipitated at 235°C for 2 h.

と押出温度が 300~450°C ではすべて JIS(H4172) [引張強さ 12kg/mm²以上、伸び 12%以上] に十分合格している。又予備加熱の違いによる機械的性質の差は殆んど認められなかった。いずれの場合も押出温度 300°C で著しい強度の増大が認められたが、これは後述する如く冷間加工の影響によるものと思われる。

各押出材の焼入常温時効処理後の機械的性質を Fig. 20

に示した。予備加熱の方法および押出温度による差は殆んど認められず、いずれも引張強さ 17~18kg/mm²、耐力 8~9kg/mm²、伸び 30~35%であった。

Fig. 21 は各押出材を 235°C で 2 時間析出処理した場合の機械的性質である。カタサのみ 175°C で 8 時間析出処理したものについても測定した。これによると 520°C×8h の予備加熱を行なったものは、いずれの押出温度においても

JIS (引張強さ 15 kg/mm^2 以上) に十分合格しているが、 $520^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 或は 550°C の予備加熱を行なったものは総体に強度が低く、 350°C で押出したものは規格値を下回っている。析出硬化の割合は押出温度上昇と共に大なる傾向を有している。尚カタサに限り 2 種類の析出処理を行なったが 175°C で 8 時間析出処理した方が若干硬度値が大であつて、押出温度との関連性は両者共類似している。

あるいは $520^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ の予備加熱を実施したものに比較して強度は劣っている。

4・3・3 顕微鏡組織と予備加熱および押出温度との関係

押出ままの顕微鏡組織について、押出温度との関係は 3・3・2 で示したが、ここでは代表例として $520^\circ\text{C} \times 8\text{h}$ の予備加熱を実施したものと 450°C および 295°C で Quenching Extrusion したものの組織を Photo. 3 に示した。これに

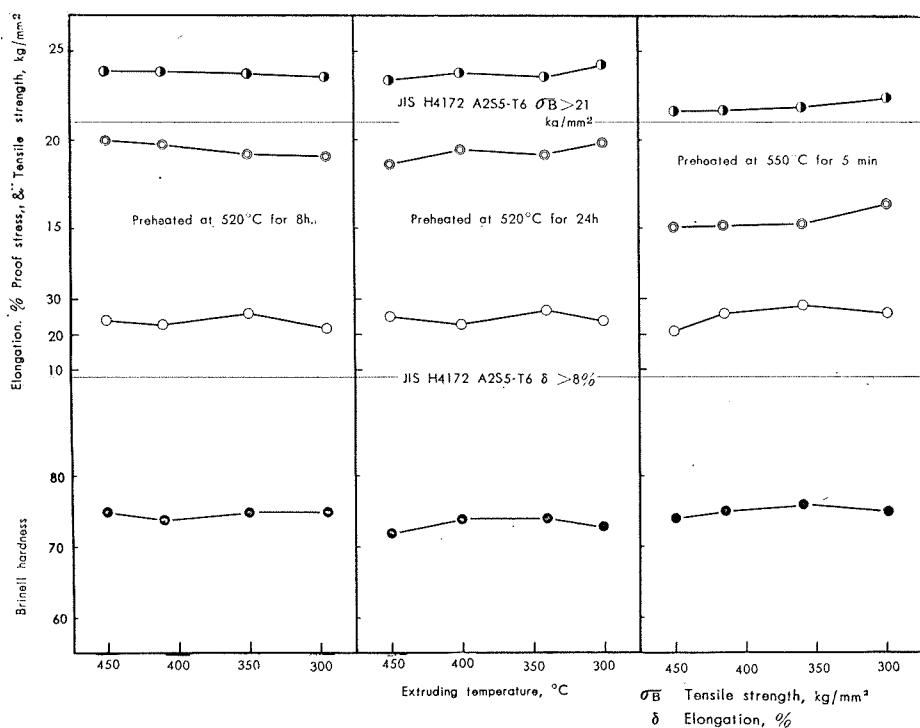


Fig. 22 Same as Fig. 19 but solution-treated at 525°C for 1 h and precipitated at 175°C for 8 h after natural aging of 7 days.

押出材を 525°C で溶体化処理し、常温時効後 175°C で 8 時間析出処理を行なったものの機械的性質を Fig. 22 に示した。押出温度による差は認められないが、 550°C の塩浴炉で 5 分間予備加熱したものは、マッフル炉で $520^\circ\text{C} \times 8\text{h}$

によると 295°C で押出したものは加工組織であり、 450°C で押出したものは再結晶組織を示している様である。

次に各押出材共に 350°C で押出したものは予備加熱方法の違いによって機械的性質に著しい相違がみられたので、各自的の顕微鏡組織を Photo. 4 に示した。これによると $520^\circ\text{C} \times 8\text{h}$ の予備加熱を実施したもののみ再結晶を起こしており、しかも他の 2 者に比較して溶体化された状態に近いことがわかる。溶体化処理後焼モドシ処理した場合、 550°C で予備加熱したものの強度的に劣っていたが、この写真でも析出物が粗く組織が不均一に思われる。

4・4 結果に対する考察

今回の実験範囲では 6063 合金を JIS(H4172) 耐食アルミニウム合金形材の規格に合格させるためには “Quenching Extrusion” を行なえば、必ずしも $450 \sim 475^\circ\text{C}$ 以上で押出す必要はなく、铸塊の水冷さえ十分であればこれ以下の温度でも上述の JIS 規格強度に十分合格することが認められた。この “Quenching Extrusion” の効果は押出ままのものに特に著しい様である。又押出ままのものは一般に 300°C で押出した場合非常にすぐれた強度を有しているが、これは顕微鏡組織或は Photo. 5 に示した X 線回折像からも

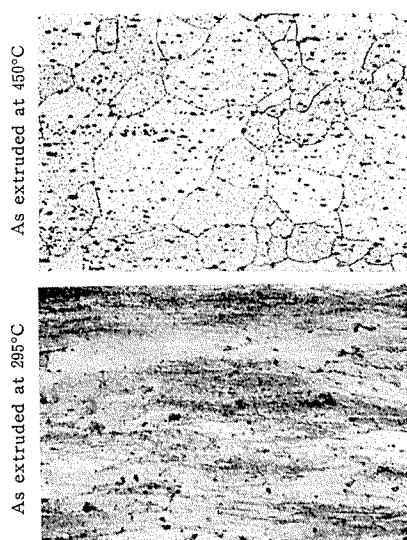


Photo. 3 Microstructures of extruded products of 6063-alloy, preheated at 520°C for 8 h. Longitudinal cross sections. $\times 100$

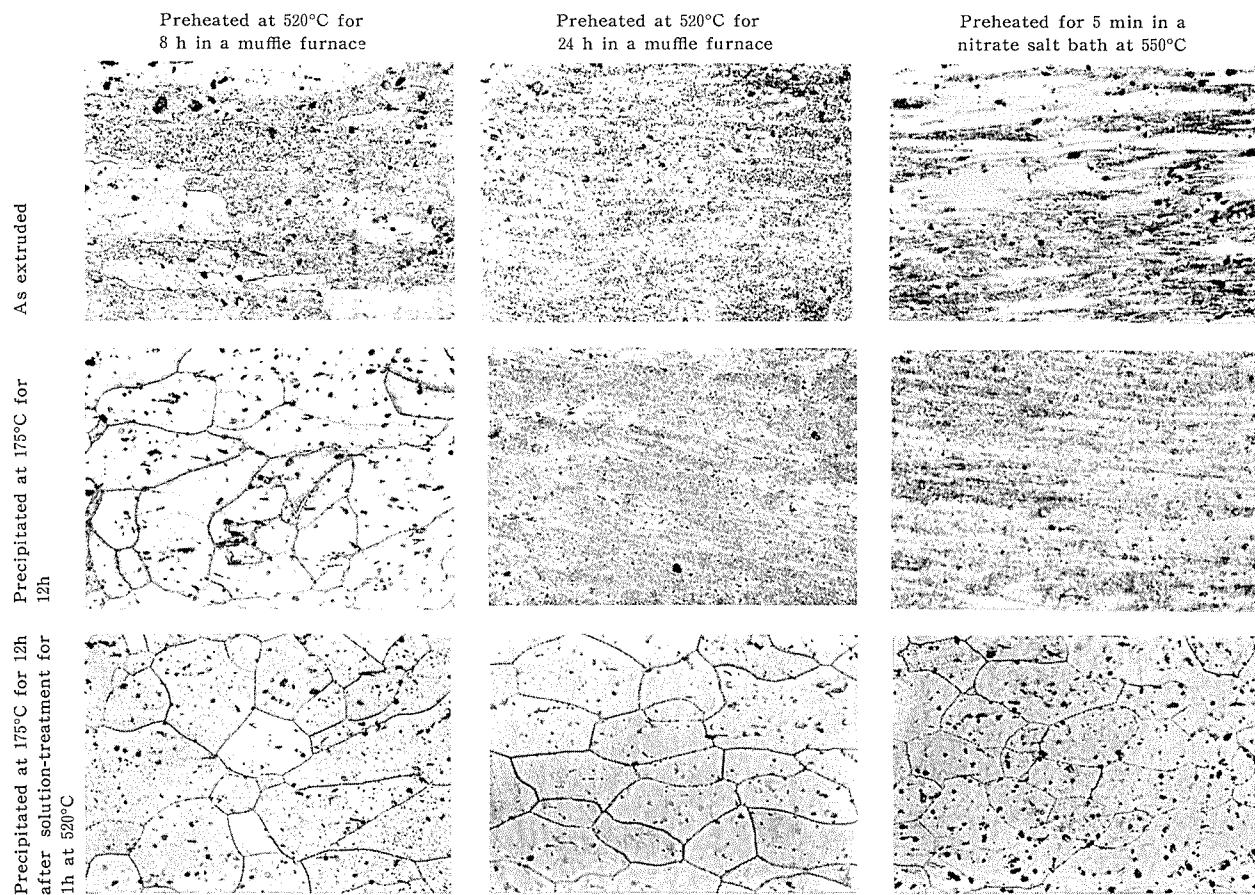


Photo. 4 Microstructures of extruded products of 6063 alloy, extruded at 350°C.
Longitudinal cross sections. $\times 100$

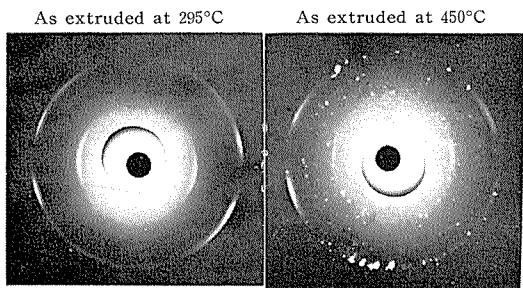


Photo. 5 X-ray photographs of extruded products of 6063 alloy, preheated at 520°C for 8 h.

わかる如く明らかに冷間加工の影響によるものと考えられる。尚550°Cの塩浴炉で急速に短時間予備加熱したものは、520°Cのマッフル炉で長時間予備加熱したものに比して全般的に強度が劣っていたが、これは短時間の予備加熱では硬化要素のケイ化マグネシウムの溶体化が不十分であるためと考えられる。

5. 結 言

6063合金を主体として、Al-Mg-Si系合金押出材の強度に関する研究を行なった結果、

(1) Al-Mg-Si系合金押出棒の強度とマグネシウムおよびケイ素含有量の関係については、焼鈍材では過剰マグネシウム域の方が強度的に秀れていたが、押出ままおよび析出処理材では過剰ケイ素域の方が秀れていた。又 Split

agingの効果は特に過剰マグネシウム域で著しいことが認められた。

(2) 6063合金押出材の強度と押出温度に関しては、押出材がJIS(H4172)耐食アルミニウム合金押出形材第5種の機械的性質規格に合格するためには、溶体化された状態で押出されなければならず、工業的実験の結果では450°C以上の押出温度が必要であることがわかった。

(3) "Quenching Extrusion"法で押出したものは押出温度が450°C以下でも上述の規格に合格するものが得られた。この場合 520°C×8h の予備加熱を実施したものが強度的に最も秀れていた。尚300°Cで押出したものが、押出ままで特に秀れた強度を示したのは、冷間加工の影響によるものと考えられる。

文 献

- (1) D.L.W. Collins : J. Inst. Metals, **86** (1957-59) 325.
- (2) B.W. Bishof and J.F. Whiting : Modern Metals, **11** (1955) 34.
- (3) J.K. McLaughlin : Light Metal Age, June (1958) 15.
- (4) W. Rosenkranz : Aluminium, **34** (1958) 510.
- (5) W. Helling : Z. Metallkde, **29** (1937) 25.
- (6) E.H.Dix, F.Keller and R.W.Graham : Trans. AIME, Inst. Metals, Div., (1931) 404.

強加工銅板の焼鉈異方性

広沢栄一 大川睦

住友軽金属工業株式会社研究部

強加工銅板の焼鉛異方性*

廣沢栄一** 大川睦**

Annealing Anisotropy of Severely Rolled Copper Strip.

by Eiichi Hirosawa and Mutsumi Ōkawa

The effects of final rolling reductions and annealing temperatures on the anisotropy by the formation of the cubic structure in the case of constant ready-to-finish reduction and annealing temperature, were studied for tough pitch copper, oxygen free high conductivity copper (OFHC) and phosphorous deoxidized copper. The obtained results were as follows.

Phosphorous deoxidized copper (0.018% P) formed no cubic structure.

OFHC strip annealed after rolling beyond 95% formed cubic structure, while the strip annealed after 90% rolling had normal recrystallized structure at low annealing temperatures, but formed the cubic structure and showed anisotropy gradually with the increase of the annealing temperature above 500°C.

Tough pitch copper strip annealed after rolling beyond 90% formed cubic structure to show the extreme anisotropy independent of the annealing temperature and had stronger tendency to form the cubic structure than OFHC, while the strip annealed after 75% rolling is likely to have the tendency to change the recrystallized structure from the normal to the cubic one with the increase of the annealing temperature.

1. 緒 言

銅は冷間加工性が優れているため可成りの強加工が容易であるが、あまり強度の加工を行うと、それを焼鉛した場合にいわゆる立方体組織なる集合組織が形成されて、機械的な諸性質に色々な異常（特に異方性）を来すことが知られている。圧延焼鉛板の諸性質と立方体組織との関係について可成り明らかにされているが、立方体組織の生成条件に関しては、最終加工度の他に材料の純度、上り前状態に於る結晶粒度、その時の集合組織、加工方法等色々な因子に支配されるため極めて複雑なものであり、これを総合的に完全に把握することは困難である。従来の研究では、最終焼鉛温度及び酸素の含有は立方体組織の生成すること自体には影響を及ぼさないことが示されているが、その生成の難易に及ぼす影響については明らかにされていない様である。また、0.05%の燐の添加は立方体組織の生成を阻止するが、通常0.02%程度の燐を含有する燐脱酸銅についての実験はあまり見当らない様である。

本報では、工業純度の無酸素銅、タフピッチ銅および燐脱酸銅の3つの材料について、上り前状態までの加工度と焼鉛温度を一定にした場合の、最終焼鉛後の板の異常性質（立方体組織）におよぼす最終加工度（最終焼鉛前の加工度）ならびに最終焼鉛温度の影響を調べた実験結果を述べる。

2. 試料および実験方法

試料の化学成分は Table 1 に示す通りである。

Table 1. Chemical composition of samples.

Mark	Name	Chemical Composition %				
		Cu	P	Fe	Pb	O
T	Tough-pitch copper	99.98	nil	Tr	Tr	0.045
O	Oxygen free high conductivity copper (O.F. H.C.)	99.986	nil	Tr	Tr	—
P	Phosphorous deoxidized copper	99.95	0.018	Tr	Tr	—

まず押出し用の7"φ 棒状インゴットを100mm位の長さに切断し、700°Cに加熱した後、その切断面が板の表面になるように熱間鍛造を行って厚さ31mmの板にし、一旦320°Cで1h焼鉛した後、両面を3mmずつ削り取って25mmの厚さとし、これをFig. 1に示すごとく、上り前以前の加工度50%、同焼鉛温度520°C、最終の板厚0.5mmにて、最終加工度が75%、90%、95%および98%の4種類の圧延板とした。なお圧延方向は全工程を通じ一定とした。

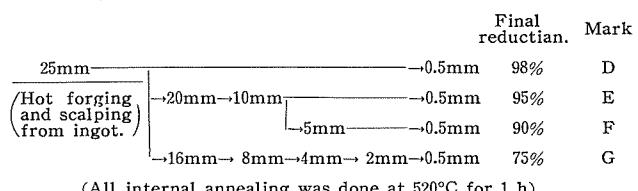


Fig. 1 Rolling schedule.

以上の圧延板を後述の試験が行えるような適当な大きさに切断し、実験室の管状電気炉にて0~900°C間の100°C間隔の各温度で夫々1h焼鉛した後、次の試験を実施した。

* 日本国金属学会昭和33年秋季講演会シムポジウムに発表

**研究部

- 1) 圧延方向に平行、斜および直角の引張試験
- 2) エリクセン試験
- 3) 深絞り試験
- 4) ミクロ組織の調査
- 5) X線試験

なお、試験結果は何れも3個の試験片によって求めた。

3. 実験結果

3.1 引張試験

圧延方向に平行と斜の引張試験結果はFig. 2に示すごとくである。

磷脱酸銅は引張強さ、耐力および伸びとともに加工度に依

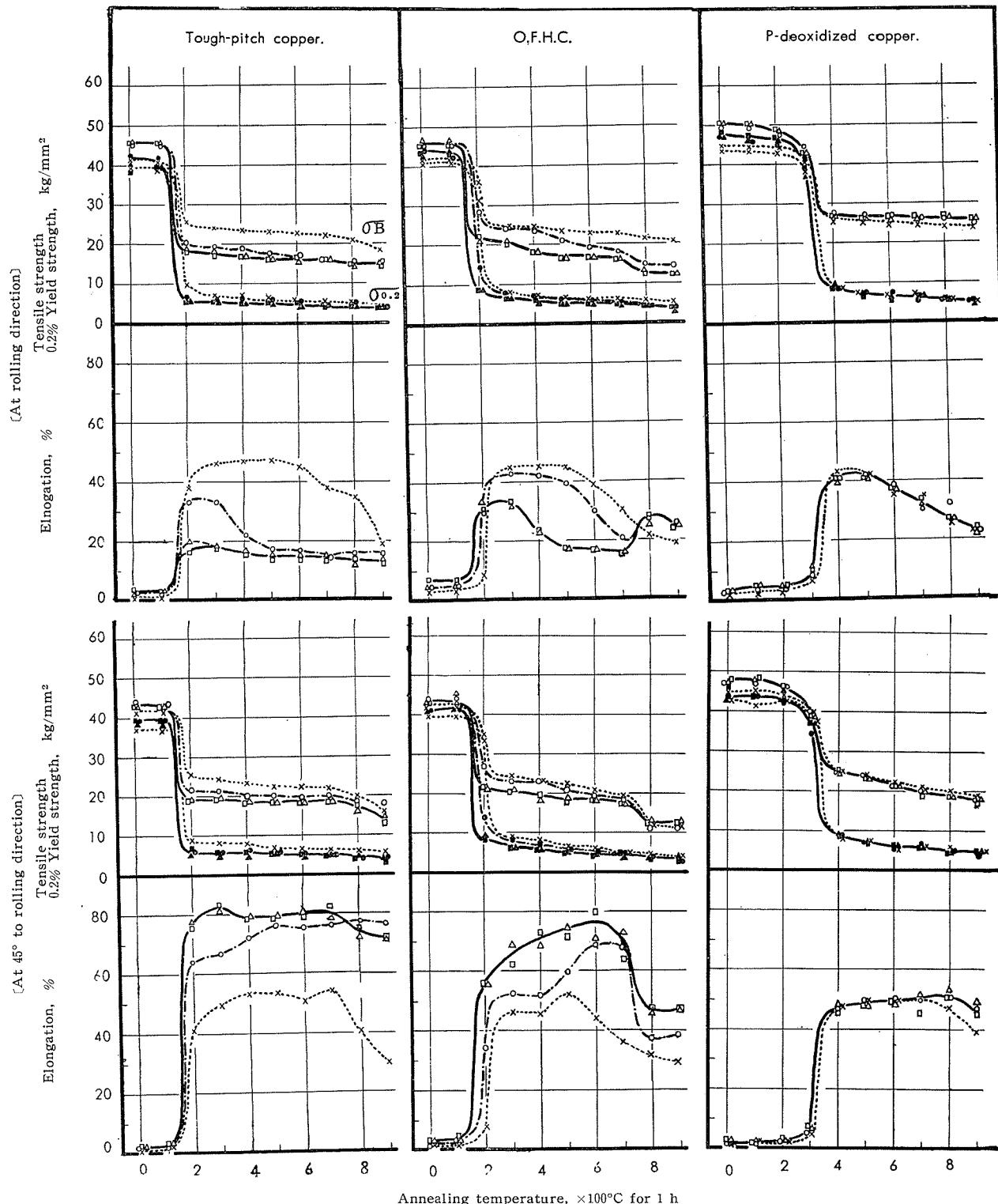


Fig. 2 Tensile properties at two angles (0° and 45°) to rolling direction of cold-rolled and annealed copper strips.

る差異は殆んど認められないが、タフピッチ銅と無酸素銅の軟化材は加工度に依って引張強さおよび伸びが可成り異なり、特に伸びの差異が極めて大きい。

タフピッチ銅は90%以上の加工度によって、引張強さは圧延方向および斜方向ともに減少するが、伸びは圧延方向では著しく減少、斜方向では逆に著しく増大しており、顕著な異方性を示すことが伺われる。無酸素銅もタフピッチ銅と同様の傾向を示すが、90%加工度のものは400°C以下

で75%加工度のものに近い性質を示し、温度の上昇に従って次第に強加工度のものの性質に近づき700°C以上で95%および98%のものと殆んど同じになっていて、焼純温度の影響が可成り現れている。

更に異方性について調べるために、圧延方向に平行、斜および直角の軟化後の引張強さと伸びをFig. 3のごとく図示してみた。(各座標の縦軸は、下の方が引張強さ、上方が伸びである)。

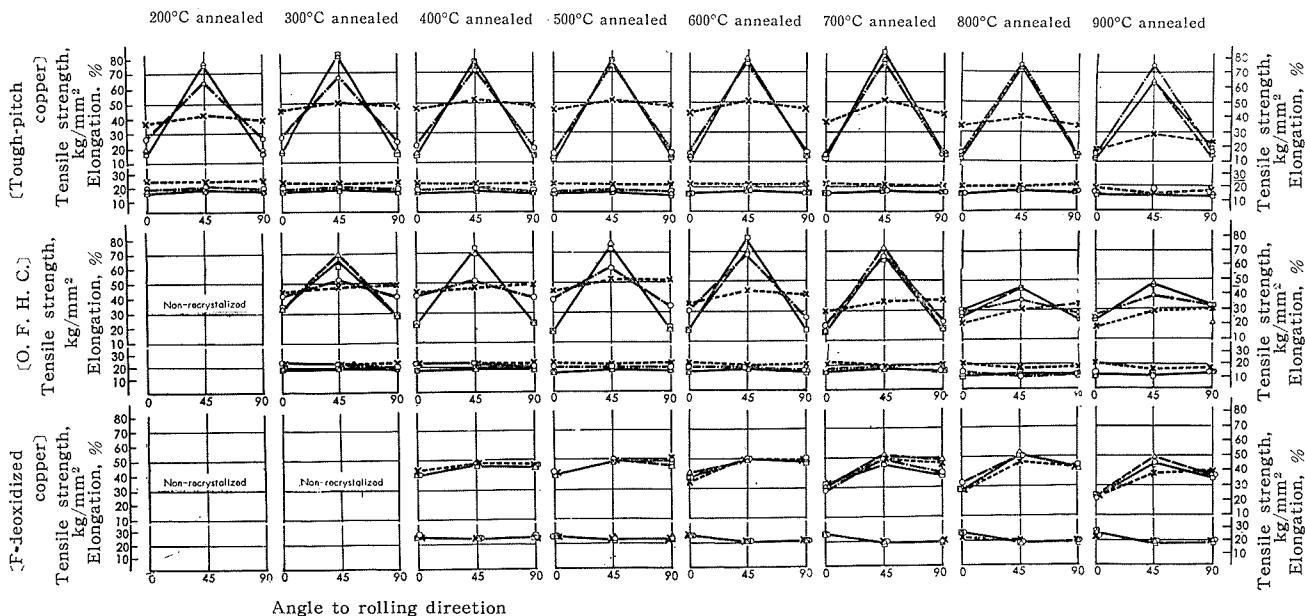


Fig. 3 Directionality of tensile strength and elongation of variously annealed copper strip.
[Previous reduction by rolling : ×=75%, ○=90%, △=98%]

タフピッチ銅は、75%加工度では何れの焼純温度に於ても殆んど異方性を示さないが、90%以上の加工度のものは著しい伸びの異方性が表れている。この中95%と98%のものは焼純温度に関係なく著しい異方性を示しているが、90%加工度のものは焼純温度の低い所(200°C~300°C)で僅かに異方性が小さい傾向が認められる。なお、これらの異方性は何れも伸びが圧延方向に平行および直角に於て低く45°に於て高いものであり、これは立方体組織に依る異方性として知られているものと全く同じである。⁽¹⁾

無酸素銅もタフピッチ銅と同様の傾向を示すが、90%加工度のものは低温では異方性を殆んど示さず温度の上昇に従って異方性が増大していく、焼純温度の影響が明瞭に表れている。なお焼純温度が800°C以上になると何れの加工度のものも異方性が極めて小さくなっている点はタフピッチ銅の場合と異っている。

燐脱酸銅は何れの加工度および焼純温度に於ても、タフピッチ銅や無酸素銅に認められたような(立方体組織型の)異方性は認められない。ただ圧延方向の伸びおよび引張強さが他の2方向と若干異なる傾向(異方性)が認められる。

3・2 エリクセン試験

エリクセン試験の結果はFig. 4に示すごとくである。

エリクセン値は、軟化材に於てタフピッチ銅および無酸

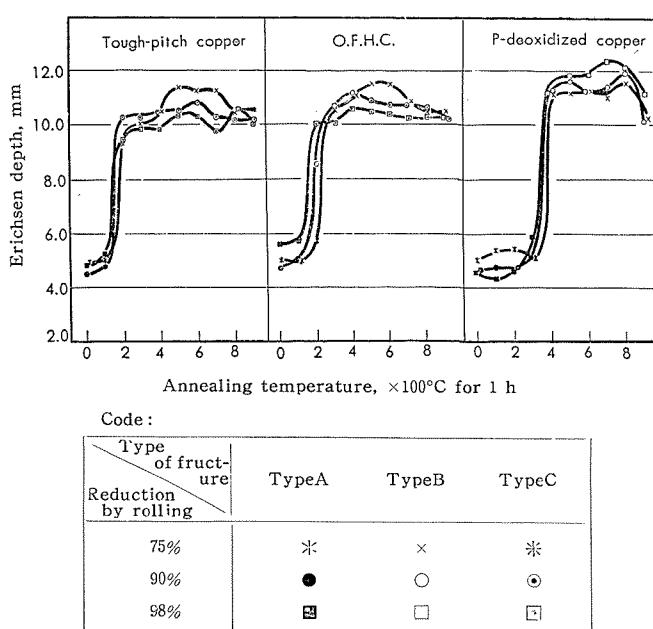


Fig. 4 Erichsen depth of cold-rolled and annealed copper strip. (Type of fracture shown in Photo. 1)

素銅は強加工度のものほど小さく、燐脱酸銅はその逆の傾向が認められるが、何れも大きな差異ではない。

エリクセン試験に依る試験片の破断状況に、Photo. 1に

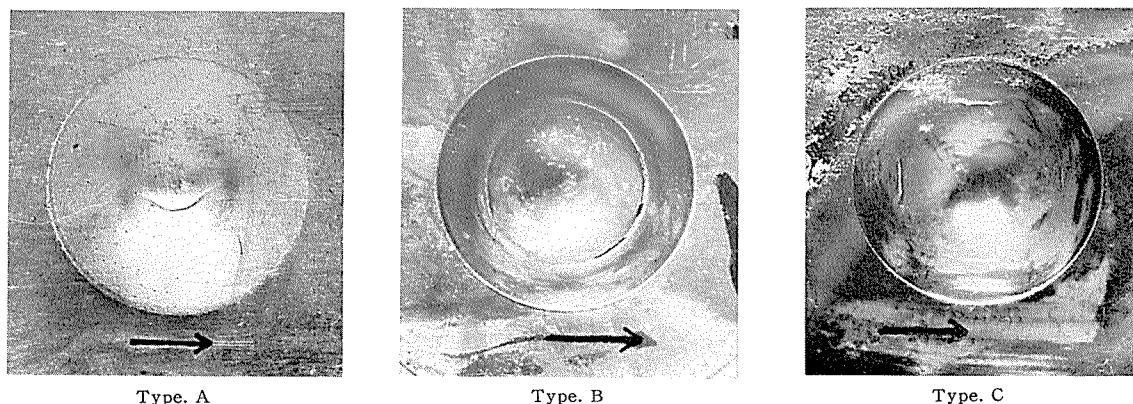


Photo. 1 Types of fracture with Erichsen test.

示すごとき 3 つの型が現れた。軟化（再結晶）以前のものは何れの材質も全て圧延加工材として正常な Type A の破断を示した。軟化後のものに於ては、憐脱酸銅は何れも正常型（Type B）の破断を示したが、タフピッチ銅は 75% 加工度のもののみ 正常型であり、90% 以上の加工度のものは何れも立方体組織に基づくと云われている Type C の破断を示した。なお 75% のものも 900°C 燃鈍材だけは Type B と Type C の中間状態の割れ方をした。無酸素

銅では 75% 加工度のものは全て正常型であり、95% と 98% 加工度のものは全て異常型 (Type C) の破断を示したが、90% 加工度のものは焼純温度 $200^{\circ}\sim400^{\circ}\text{C}$ で正常型、 500°C 以上で異常型の破断を示した。

3・3 深絞り試験

福井式深絞り試験装置を用いて試験を行い、Fig. 5 に示すごとき結果が得られた。

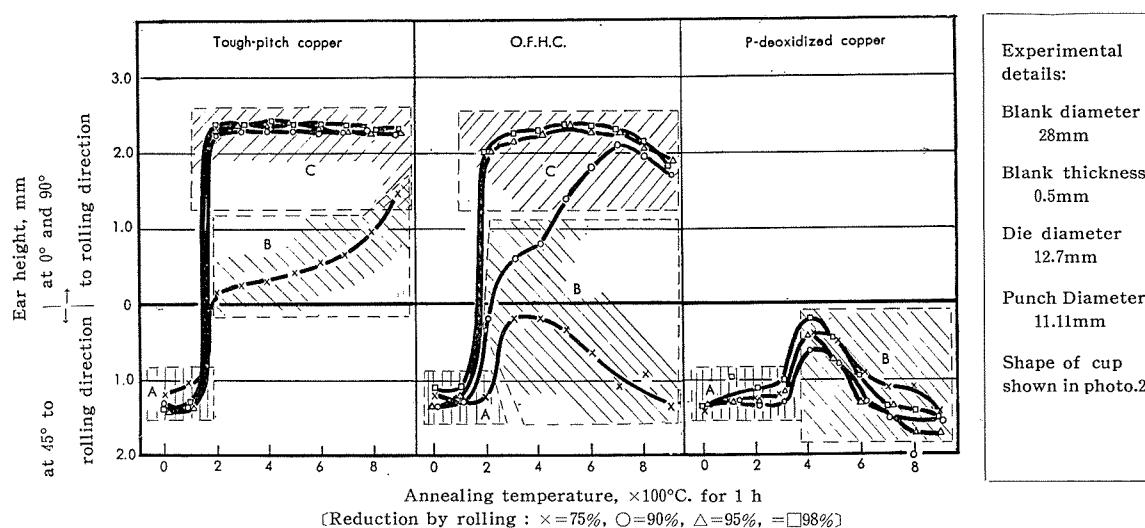


Fig. 5 Ear height developed in cupping from cold-rolled and annealed copper strip. A, B and C indicate the types of fracture in Erichsen test. (see photo. 1)

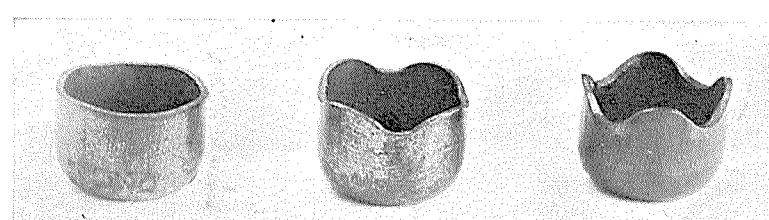
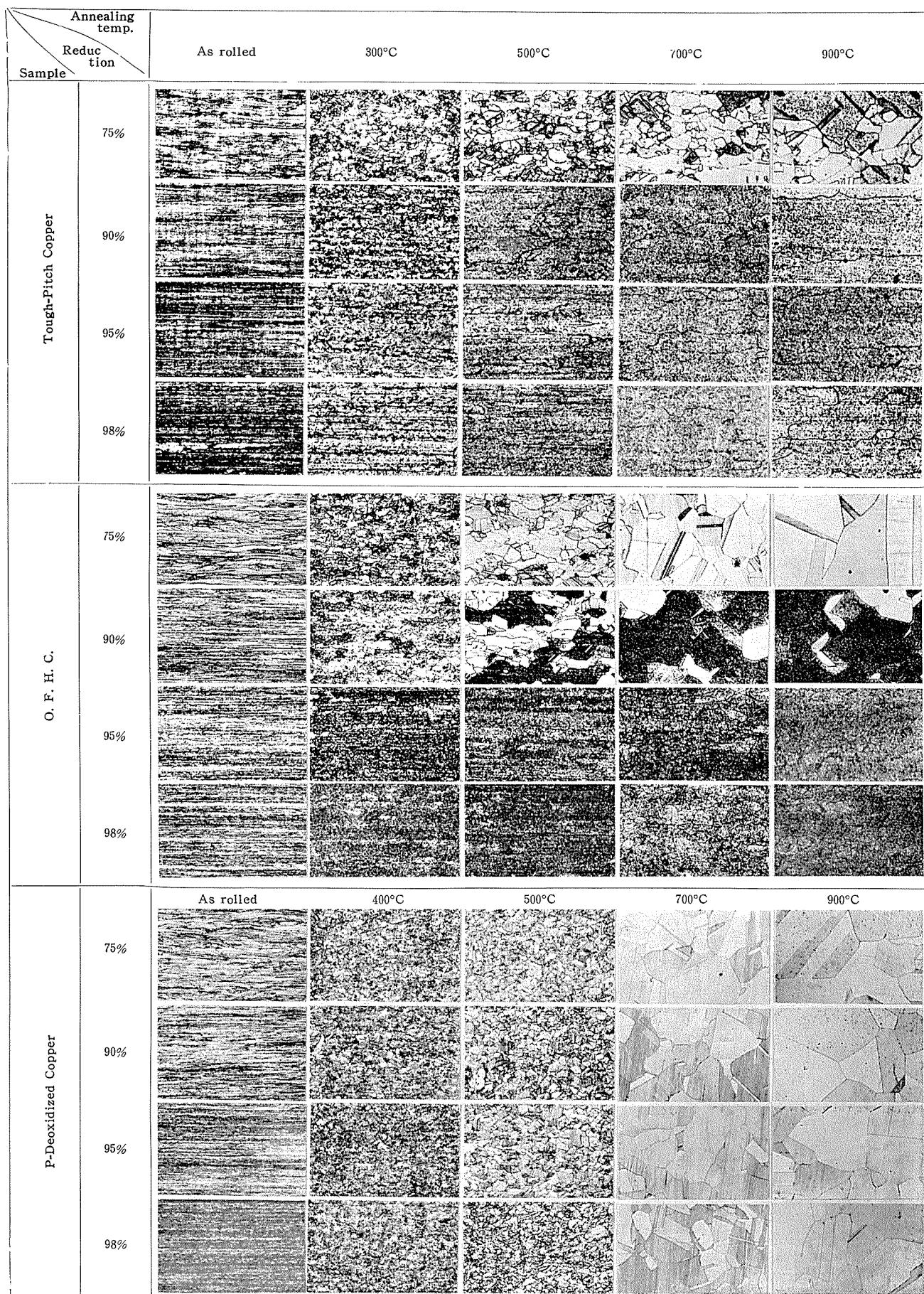


Photo. 2 Ear formation by cupping test.

燐脱酸銅は何れも圧延方向に対して45°方向に耳が生じ、再結晶直後の400°C焼鍛材が耳の高さ最も小さく、焼鍛温

度の上昇と共に高くなつた。

無酸素銅に於ては、75%加工度のものが焼脱酸銅と同じ

Photo. 3 Microstructures of rolled and annealed copper strips. $\times 75$

傾向を示したが、他は何れも軟化後 0° および 90° 方向に耳が生じた。(銅板が 0° および 90° 方向に耳を生じるのは立方体組織に依るものと考えられている)。耳の高サは加工度95%以上のものは軟化後直ちに高く、 $500^\circ\sim600^\circ\text{C}$ を最高としてその後僅かに減少した。90%のものは焼純温度と共に漸次高くなり、 700°C 以上で加工度95%以上のものと殆んど同程度の高サとなった。

タフピッチ銅は何れの加工度のものも軟化後 0° および 90° 方向に耳が生じたが、耳の高サは加工度90%以上のものは何れも耳が高く焼純温度の影響がみられず、75%加工度のものは低温では耳が低く温度の上昇につれて僅かに高くなっている。

なお、深絞り試験結果と前述のエリクセン試験に依る破断状況との関係を調べてみると、Fig. 5に細斜線で示す如く、両者の間に明瞭な相関性が認められた。即ちエリクセン試験で異常型(Type C)の破断を示したものは何れも深絞り試験で 0° および 90° 方向に高い耳を生じている。

3・4 ミクロ組織

圧延方向に平行で板面に直角な断面を研磨して、クロム酸系エッティング液で通常行っているのと同じ要領でエッティングしてから顕微鏡で観察したところ、未再結晶材および前述までの各試験で立方体組織に依ると思われる異常性質の現われなかった試片は、何れも正常なミクロ組織が観察されたが、異常性質を現わしたものは、エッティングに依って結晶組織が明瞭に現われず、研磨のままの状態と大して

変りのない状態を示していた。これらを更に塩化第二鉄系エッティング液で相当強くエッチしてみたところ、先に結晶組織の現われなかつた試料は、結晶粒界の1部がかすかに現われると同時に、全面にエッチピットを生じて黒変してしまった。(この現象に依って、同一試片に混在している正常組織と異常組織とを識別出来る様にもなつた)。この異常部分(黒変部分)は、結晶粒界が明瞭に現われない点および結晶粒が圧延方向に稍々長い形をしているように見受けられる点等からみて、多分立方体組織を形成している部分と考えられる。

Photo. 3は塩化第二鉄系エッティング液で強くエッチした後の組織を示したものであるが、これによると前項までの諸性質の異常とミクロ組織の異常とが可成りよく一致するように認められる。特に焼純温度の影響が顕著であった無酸素銅の90%加工度のものの組織をみると、再結晶直後の 300°C 焼純材では大部分が普通の結晶組織で占められていて、僅かに異常結晶が混在しているのみであるが、焼純温度の上昇と共に異常部分の増大が認められる。また、タフピッチ銅75%加工材の高温度で焼純されたものにも異常部分の混在が認められる。なお、磷脱酸銅には異常組織は全く認められない。

3・5 X線試験

透過ラウエ方式によりX線を圧延面に垂直に当て且つ試料の圧延方向を鉛直に保持し、銅対陰極を用いて行った試験の結果は Photo. 4、5 および 6 に示すごとくである。

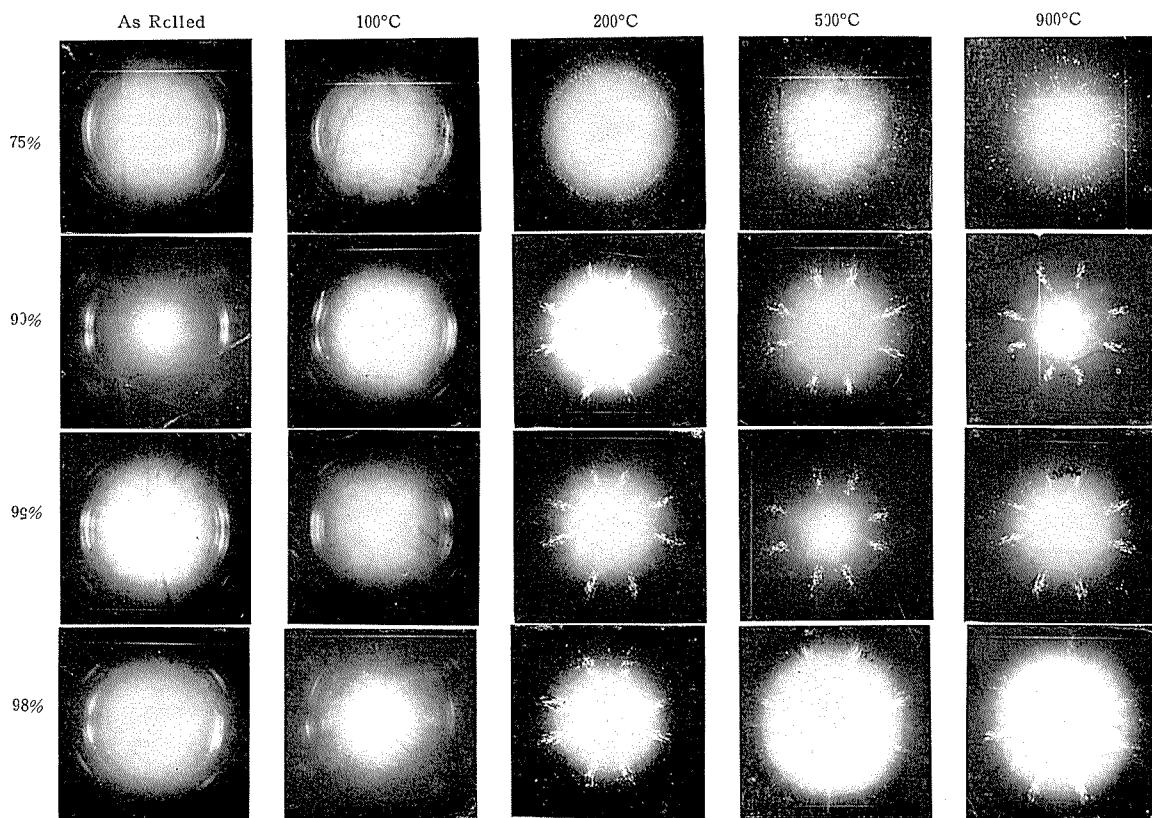


Photo. 4 Effect of the Rolling Reduction and Annealing Temperature on the X-ray Diffraction Pattern for Tough Pitch Copper.

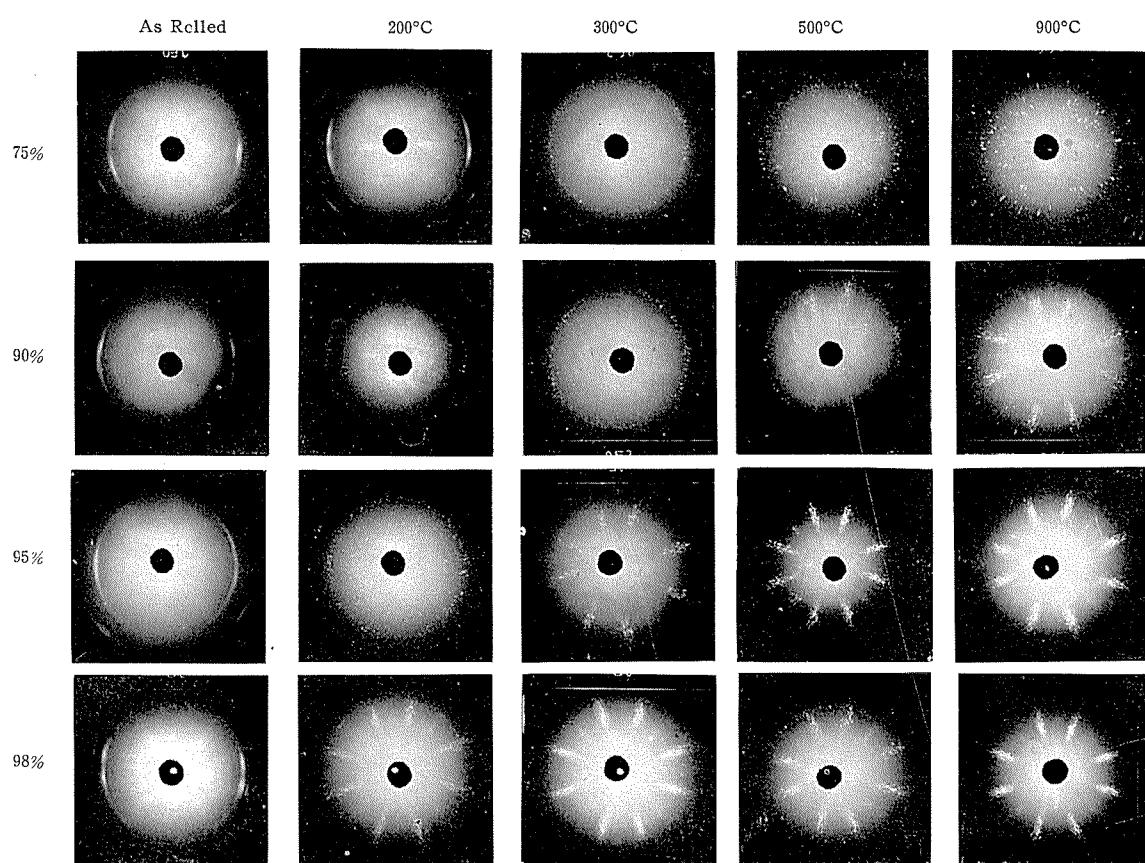


Photo. 5 Effect of the Rolling Reduction and Annealing Temperature on the X-ray Diffraction Pattern for O. F. H. C.

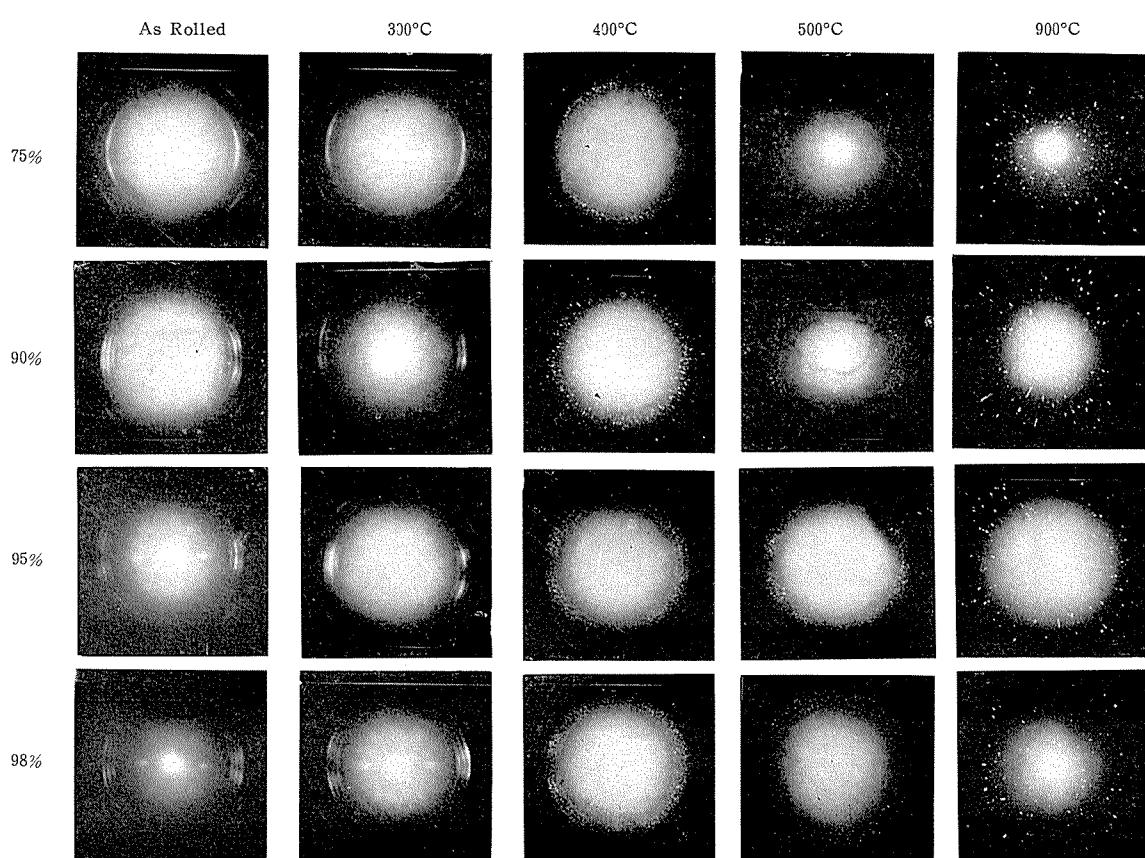


Photo. 6 Effect of the Rolling Reduction and Annealing Temperature on the X-ray Diffraction Pattern for Phosphorous Deoxidized Copper.

タフピッチ銅は Photo. 4 に見られるごとく、90%以上の加工度のものは 200°C 以上の焼鈍で通常の Debye Ring が見られず完全に立方体組織になっている。写真に見える 8 個の対称なストリームは白色 X 線による {113} の反射であり、これより再結晶集合組織が (001)[100] なることを示している。加工度 75% では 200°C 以上で焼鈍しても立方体組織は現われないが、900°C 焼鈍材には明瞭ではないが立方体組織が僅かながら存在するような形跡が認められる。

燐脱酸銅は Photo. 6 に見られるごとく、タフピッチ銅と異なり加工度が高くても再結晶後立方体組織にならず、900°C で grain growth しているのが推察される。

無酸素銅は加工度 95% 以上で再結晶後立方体組織になるが、95% でも焼鈍温度の低い 200°C ではまだ完全に立方体組織ではなく、通常の Debye Ring が残っている。加工度 90% では 500°C 近は通常の再結晶組織であるが、500°C から少しづつ立方体組織が現われ始め、900°C では殆んど完全に立方体組織になっている。加工度 75% のものは温度を上げても立方体組織にならず、900°C で grain growth が見られる。

以上の試験結果に依って、前項までに認められたタフピッチ銅および無酸素銅の異常性質が立方体組織に依るものであることが確かめられた。

4. 結 び

タフピッチ銅、無酸素銅および燐脱酸銅の 3 種類の銅板につき、上り前状態の加工度と焼鈍温度を一定として最終加工度と最終焼鈍温度を変化させた場合の立方体組織の生成とそれによる性質変化の様子を実験的に調べた。結果をまとめると次の通りである。

(1) 燐脱酸銅(燐含有量 0.018%) は加工度 98% まで強加工しても焼鈍後立方体組織を生じなかった。

(2) 無酸素銅は、加工度 95% 以上で焼鈍後立方体組織を生じ、焼鈍温度 400°C 以上では殆んど完全に立方体組織となるが 300°C 以下では僅かに通常の組織が残るように認められた。加工度 90% では焼鈍温度が低い場合は殆んど通常の再結晶組織で立方体組織は極く少量しか生じないが、温度の上昇と共に立方体組織が増大した。加工度 75% では何れの焼鈍温度でも立方体組織は生じなかった。

(3) タフピッチ銅は、90% 以上の加工度で焼鈍温度に関係なく殆んど完全な立方体組織となり、加工度 75% では通常の再結晶組織の中に、焼鈍温度の上昇と共に少しづつ立方体組織が現われる傾向が認められた。

(4) (2) と (3) の結果からみるとタフピッチ銅は無酸素銅より立方体組織を生ずる傾向が強いように認められ、また (1) の結果から燐の添加は 0.018% 程度でも立方体組織の生成を完全に阻止することが認められる。また、焼鈍温度の上昇は立方体組織の生成を助長する効果があることも認められる。

(5) 立方体組織は引張性質(特に伸び)の異方性、エリクセン試験に於ける破断形状、深絞りに依る耳の発生位置および高サ等に大きな影響を及ぼすことが認められ、その状況は今までに報告されているものと同じであった。但し、無酸素銅の強加工材は焼鈍温度が 800°C 以上になると、立方体組織にもかかわらず引張試験に於ける異方性が認められなかつた。

文 献

- (1) W.M.Baldwin : Trans. AIME, **166** (1946), 591.
- (2) W.M.Baldwin, T.S.Howald and A.W.Ross : Trans. AIME, **166** (1946), 86.
- (3) F.v.Göler and G.Sachs : Z.Physik, **41** (1927), 889.
- (4) M.Cook and T.L.Richards : J. Inst. Metals, **69** (1943), 201.
- (5) O.v.Dahl and F.Pawlek : Z.Metallkunde, **28** (1936), 266.
- (6) M.Cook and T.L.Richards : J. Inst. Metals, **70** (1944), 159.

黄銅の応力腐食性におよぼす焼鍛の影響

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社研究部

黄銅の応力腐食性におよぼす焼鈍の影響*

佐藤史郎**

Effect of Annealing on the Stress Corrosion

Cracking of Brass.

by Shiro Sato

A stress corrosion test has been made on 70-30 brass and Albrac alloy (special aluminium brass). In this test small sheet specimens having the reduced section were annealed for 1 hour at each temperature from 200°C to 700°C after cold rolling with 37.5% reduction. These specimens were partially immersed in aqua ammonia while externally stressed in tension by dead-load at 6 Kg/mm² and 10 Kg/mm².

The time to failure was measured as the index of resistance to stress corrosion cracking of specimens and the effect of annealing temperature on the time to failure was examined.

The maximum time to failure was obtained on specimens of 70-30 brass and Albrac annealed for 1 hour at 300°C and 350°C respectively, independent of stress direction. This result on 70-30 brass coincided with G. Edmund's but not F. Aebi's. Microscopical examination has shown that the both specimens which were most resistant to stress corrosion cracking were in the same structure, in which rolled structure with partially recrystallized grain were observed.

It was considered that increasing of resistance to stress corrosion cracking of above specimens was not due to relief of residual stress but increased resistance of specimens in crack propagation process.

1. 緒言

黄銅の応力腐食ワレ現象に関する研究は古くからかなり行なわれており、その成果にもみるべきものが多々ある。しかし、その機構をはじめとして、未解決の問題がかなり残されている。本報は黄銅の応力腐食性におよぼす焼鈍の影響について検討した結果を報告するものである。

黄銅の応力腐食性が加工後の焼鈍によってどの様に変化するかと云うことについてはこれまでにかなりの研究が行なわれているが、不十分な点または互に矛盾する点が多い。

例えば、G. Edmund¹⁾は強く圧延した市販 7:3 黄銅を 200°C から 800°C の温度まで 50°C 間隔で 30 分間焼鈍した試験片について応力腐食試験を行い、350°C よりも低い温度の焼鈍は破断時間を長くせしめ、300°C または 350°C で焼鈍した材料の破断時間が最も長く、400°C またはそれ以上の温度の焼鈍は再結晶およびそれに続く結晶粒の成長の結果、焼鈍温度の上昇とともに破断時間を短縮せしめるなどを述べている。更に、300°C または 350°C の焼鈍が破断時間を長くすることについてこれが本質的なものであるとすることには疑問があり、恐らく残留内応力が低温の焼鈍によって除去された結果であって本質的なものと考えられないとしている。F. Aebi²⁾はプレス加工によって作った ring 状の試験片を用いて加工材と焼鈍材 (300°C × 4h)

とについて応力腐食試験を行い焼鈍材の破断時間の方が加工材の破断時間よりも短いことを述べていて、G. Edmund の結果とは相違している。

本報は 7:3 黄銅を用いてまず試験方法について簡単な検討を行い、その結果にもとづいて、アンモニア水による液線露出法 (partial immersion method) により、7:3 黄銅とアルブラックについて焼鈍と応力腐食性の関係を求めた結果について報告するものである。

2. 試験方法に関する検討

2.1 従来の試験方法

今日までに各研究者によって種々の応力腐食試験方法が用いられてきているが、いづれも長所短所があり特に決った方法はない様である。

まず一定の引張応力(以下応力と略す)を与える方法についてみれば、大別して次の 2 つに分類することができる。

- 1) 外力によって試験片に一定の大きさの応力を与える方法
 - 2) 試験片に一定の変形を与えそのヒズミに対応する応力を与える方法
- 1) の方法に属する例としては次の様なものが知られている。
- i) 試験片に直接荷重を吊して応力を与える方法²⁾³⁾
 - ii) Lever の一端に荷重をかけ他の一端に試験片を連結⁴⁾⁵⁾して応力を与える方法
 - iii) スプリングによって応力を与える方法⁶⁾⁷⁾
- 2) の方法に属する例としては次の様なものが知られている。

* 1959年4月 日本国金属学会 第44回大会に発表

**研究部

る。

- i) 板状または帯状の試験片を一定の形に彎曲し、それによって応力を与える方法⁸⁾
- ii) 深絞りによって一定の cup を造りその cup に生じた残留内応力により応力を与える方法⁹⁾
- iii) 管に一定の空抽伸を行い、生じた残留内応力により応力を与える方法¹⁰⁾¹¹⁾

黄銅が応力腐食ワレを起す腐食媒はアンモニア、アンモニアを含む化合物、アミン類および水銀塩等に限られており、その他の腐食媒は応力腐食と無関係であるとせられている。しかし、アンモニアを腐食媒とする応力腐食はアンモニアの他に酸素および水分の存在を絶対に必要とし、アンモニアのみでは生じないものであることが認められている¹²⁾。また、水銀塩による応力腐食現象はその機構が粒界への拡散を主体としたものであって、眞の意味の応力腐食とは本質的に異なるものと解されており、応力腐食試験の腐食媒としては水銀塩を用いるよりもアンモニアを用いる方が優れているものとみなされている。応力を与えた試験片に腐食媒としてのアンモニアを作用させる方法には次の様な方法が採用せられている。

- i) 一定成分のアンモニア、酸素および水蒸気を含有するガスを一定条件で試験片に作用させる方法³⁾⁶⁾
- ii) アンモニア水から発生するアンモニア蒸気を試験片に作用させる方法²⁾¹³⁾
- iii) アンモニア水に試験片の1部を浸セキする方法⁴⁾

試験片の形状は試験装置により夫々適当なものが用いられているが、外力によって一定の大きさの応力を与える方法の場合は平行部を附した板状の試験片（引張試験片に類似したもの）か、または棒状の試験片のいづれかが一般的である。また特殊なものとしては ring 状の試験片を用いたものも見受けられる。

以上で述べた様に、応力腐食試験装置は各研究者によって種々の形のものが用いられてきているが、今回筆者は次に示す様な試験片および装置を用いて試験方法について簡単な検討を行った。

2・2 試験片

板厚 0.50mm の 7:3 黄銅板（詳細は後記）から Fig. 1 に示す様な小型引張試験片状のものを成形し、500°C で 1 時間焼鈍後、試験片とした。試験片は長手方向が板の圧延

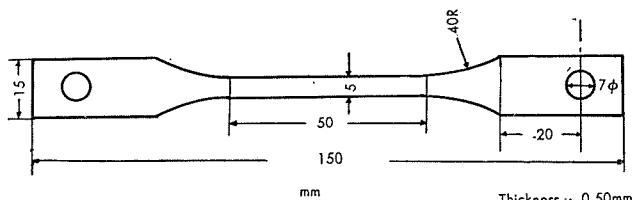


Fig. 1 Specimen used for ammonia stress corrosion test.

方向と一致する様に採取した。

2・3 試験装置および試験方法

装置は試験片に直接荷重を吊す方式を採用することとして Fig. 2 の様な装置を総計 12 台（3 台で 1 組、計 4 組）

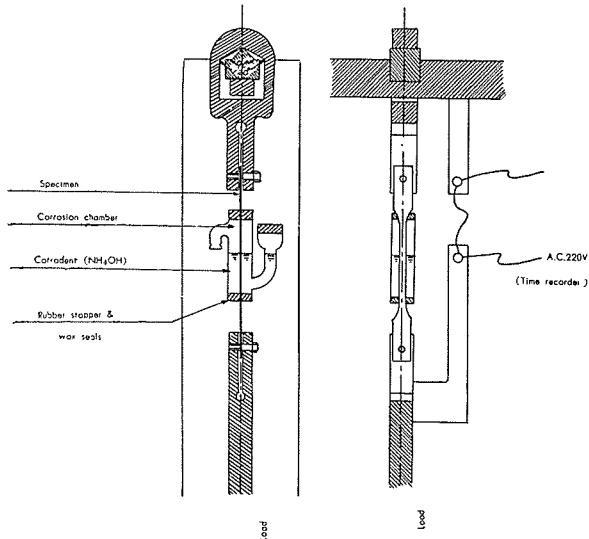


Fig. 2 Apparatus for stress corrosion test by partial immersion in aqua ammonia.

製作した。この装置の特色は次の様な点についてである。

- i) 装置とその取扱いが簡単であること。
- ii) 正確かつ容易に希望する応力を与えることが出来ること
- iii) 正確かつ容易に破断時間を知ることが出来ること。

腐食媒にはアンモニアを用いることとして次の 2 つの場合について 10kg/mm^2 以下の応力で応力腐食を生ぜしめ、応力と応力腐食破断時間の関係を求めた。

- i) 試験片の平行部をアンモニア水（25wt%）に半分だけ浸セキし、液線を露出した状態でアンモニアを作用させた場合（以下、液線露出法と略す）
- ii) 試験片の平行部 5 mm を残して他の部分を塗料で覆い、その部分にアンモニア水（25%wt）から発生するアンモニア蒸気を作用させた場合（以下、蒸気相法と略す）

2・4 実験結果

(1) 液線露出法

Table 1. Results of stress corrosion test on annealed 70-30 brass by partial immersion in aqua ammonia.

Stress	Time to failure, min								\bar{x}^*	σ^{**}	σ/\bar{x}^{***}
10kg/mm^2	14	19	14	16	13	14	18	15	16	3.0	0.19
	21	23	22	18	16	11	15	14			
	20	14	15	15	13	18	16				
6kg/mm^2	37	39	35	41	37	29			36	3.8	0.11
4kg/mm^2	55	70	64	45	64	61			58	6.6	0.11
2kg/mm^2	101	125	107	126	102	94			109	12.2	0.11

* \bar{x} : Mean value of time to failare

** σ : Standard deviation.

*** σ/\bar{x} : Coefficient of variation.

実験結果を Table 1 に示す。得られた応力——破断時間曲線を Fig. 3 に示す。本試験結果によれば応力が 1kg/mm^2 以下でも容易に応力腐食破断を生ずるものであることがわ

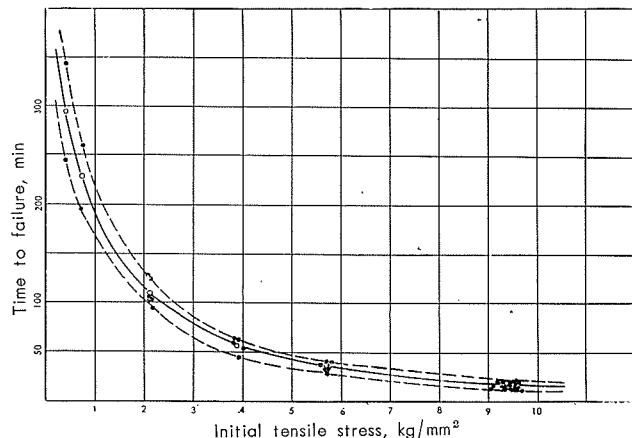


Fig. 3 Time to failure versus different initial tensile stress on annealed 70-30 brass by partial immersion in aqua ammonia.

かり、いわゆる臨界応力 (threshold stress) の存在は認められなかった。応力腐食破断はいづれも巨視的にみて液線に集中して生じていた。しかし、ワレ部を微視的にみれば Photo. 1 のごとく粒界ワレであり、相山らの研究の結

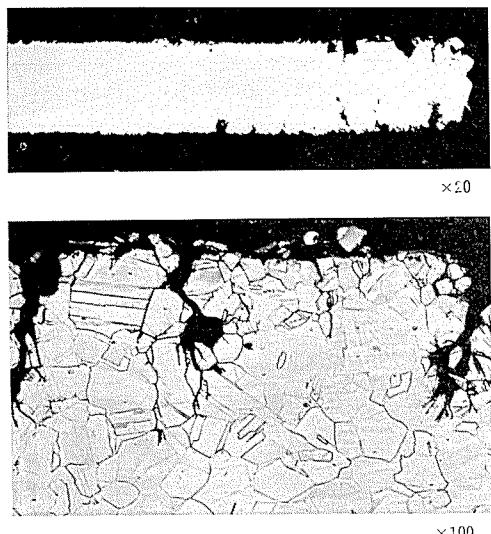


Photo. 1 Cross section of stress corrosion crack on annealed 70-30 brass specimen by partial immersion in aqua ammonia.
(stress=10kg/mm²)

果と同じ様に多極系の腐食が見受けられた。

(2) 蒸気相法

実験結果を Table 2 に示す。得られた応力——破断時

Table 2. Results of stress corrosion test on annealed 70-30 brass by exposure to ammonia vapour atmosphere.

Stress	Time to failure, (min)	\bar{x}^*	σ^{**}	σ/\bar{x}^{***}
10kg/mm ²	42 33 53 56 45 61 82 116 43 54 55 35 40 68 57	56	20	0.36
6kg/mm ²	67 85 135 91 128 78 94 149 107	104	26	0.25
4kg/mm ²	176 160 132 97 95 129 136	132	28	0.21
2kg/mm ²	265 343 302 466 506 389	379	85	0.23

* \bar{x} : Mean value of time to failure

** σ : Standard deviation.

*** σ/\bar{x} : Coefficient of variation.

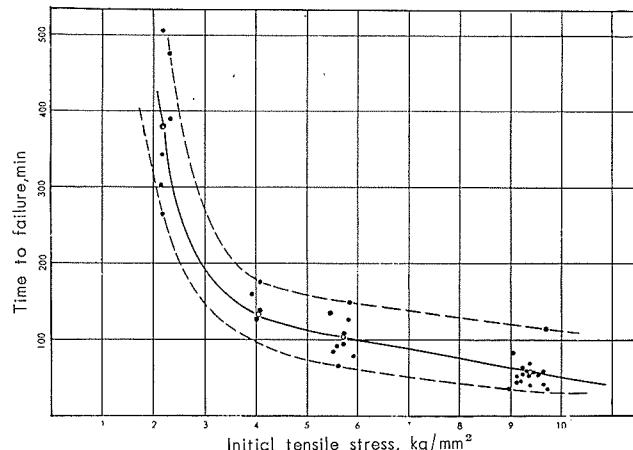


Fig. 4 Time to failure versus different initial tensile stress on annealed 70-30 brass by exposure to ammonia vapour atmosphere.

間曲線を Fig. 4 に示す。本試験結果では応力 2kg/mm² 近辺でかなり急激に破断時間が増大しており、いわゆる臨界応力が存在しているものと見なされた。応力腐食破断は塗料で覆った部分と金属の露出部の境界線より 1 mm 以内の位置で生ずるもののが最も多かったが露出部の中央部から切断するものもあった。ワレ部を微視的にみれば Photo. 2

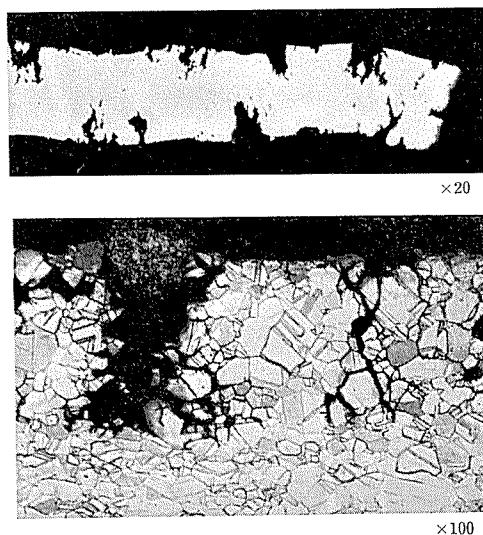


Photo. 2 Cross section of stress corrosion crack on annealed 70-30 brass specimen by exposure to ammonia vapour atmosphere.
(stress=10kg/mm²)

のごとくであって粒界ワレが見受けられた。

2・5 実験結果に関する検討

液線露出法と蒸気相法とを比較すれば、Table 1、2 および Fig. 3、4 の比較からも明らかのように液線露出法の方が蒸気相法よりもバラツキがやや小さいようである。各応力における破断時間のデータについてその変動係数 (coefficient of variation) をみれば液線露出法および蒸気相法について夫々 C.V.=0.11~0.19 および C.V.=0.21~0.36 であり、バラツキの点からは液線露出法の方が優れているものと考えられる。

破断時間についてみれば、液線露出法の方が蒸気相法よりもかなり短かく、また、試験片に塗料を塗る手間が不要であるために実験に要する時間が少くてよいことになる。また、液線露出法は一見したところ蒸気相法に比較して腐食およびワレが液線部に集中しすぎる傾向があるが、微視的にみれば多極系の腐食が生じていることに変りなくこの点についてはほとんど問題にする必要がないものと考えられる。

3. 試料および実験方法

3.1 試料

試料として商業純度の 7:3 黄銅およびアルブラックを用いることとした。試料合金の化学成分を Table 3 に示す。

Table 3. Chemical composition of specimens.

Alloys	Cu	Al	Si	As	Fe	Pb	Sb	Zn
70-30 brass	70.03	—	—	—	0.01	Tr	—	R
Albrac	77.95	2.00	0.26	0.05	0.02	Tr	0.01	R

3.2 試験片の調整

板厚 0.80mm に圧延した 7:3 黄銅とアルブラックは夫々、500°C および 600°C で 1 時間焼純し、更に冷間圧延により板厚 0.50mm の板に仕上げた。従って最終冷間圧延率は 37.5% となる。試験片はこれらの板の圧延方向が試験片の長手方向と平行になる様な方向から採取し、Fig. 1 の形状に成形した。更に 7:3 黄銅板からは板の圧延方向と試験片の長手方向とが互に直角をなす方向からも試験片を採取した。(試験片の採取に際し試験片の長手方向が圧延方向に平行および直角になる様に採取した試験片を以後、夫々、縦板および横板と略することにする)

3.3 焼純

成形した試験片を 200°C から 400°C の範囲の温度では 50°C 間隔に、400°C から 700°C の範囲の温度では 100°C 間隔に夫々 1 時間焼純した。

これらの各試験片のうち縦板の試験片各 2 枚について引

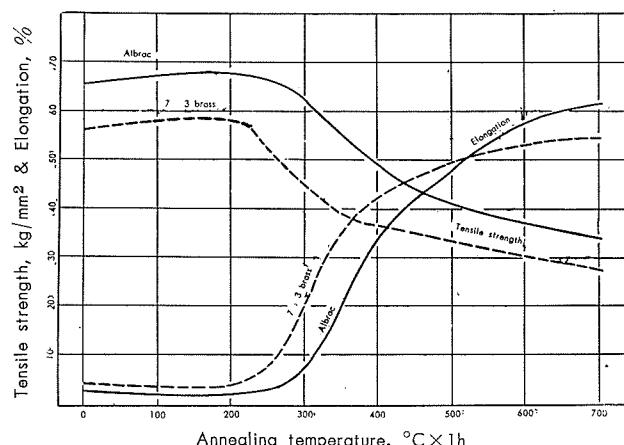


Fig. 5 Effect of annealing on the tensile strength and elongation of 70-30 brass and Albrac used for specimens.

張試験を行って、これらの試験片の焼純温度と引張強さおよび伸びの関係を求め、参考の為に Fig. 5 に図示した。

3.4 応力腐食試験

これらの各試験片について、6kg/mm² および 10kg/mm² の応力すでに述べたアンモニア法による液線露出法により応力腐食破断を生ぜしめ、破断時間を求めた。試験は同一条件で 6 回行った。

4. 実験結果

4.1 焼純温度と破断時間の関係

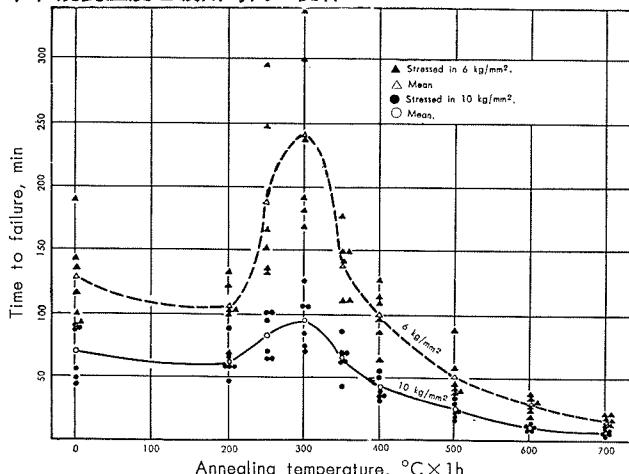


Fig. 6 Effect of annealing temperature on the stress corrosion resistance of 70-30 brass, stressed in rolling direction.

7:3 黄銅の縦板について得られた焼純温度と破断時間の関係を Fig. 6 に示す。応力 6kg/mm² および 10kg/mm² の両試験において、共に 300°C × 1h 焼純材が最も長い破断時間を示しており、焼純温度が 300°C より低くてもまた高くても破断時間は短くなっている。

7:3 黄銅の横板について得られた焼純温度と破断時間の

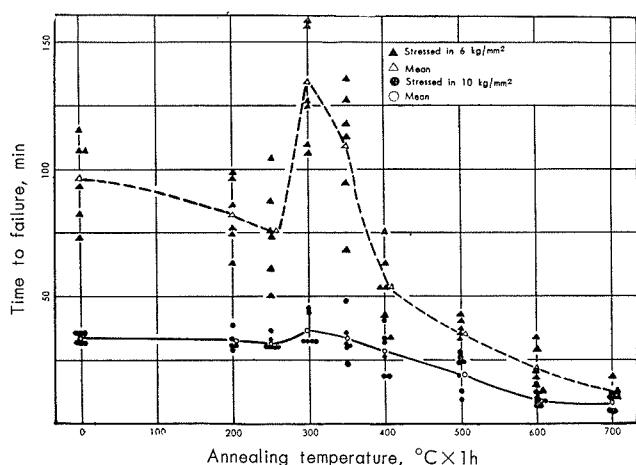


Fig. 7 Effect of annealing temperature on the stress corrosion resistance of 70-30 brass, transversely stressed to rolling direction.

関係を Fig. 7 に示す。縦板の破断時間に比較して、全体的に破断時間の短縮が見受けられるが、やはり応力 6kg/mm²

および 10 kg/mm^2 の両試験の結果とともに $300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材が最高の破断時間を示しており、この点について縦板と横板の間に差はない。

アルブラックの縦板に関する焼純温度と破断時間の関係は Fig. 8 のごとくであり、応力 6 kg/mm^2 および 10 kg/mm^2

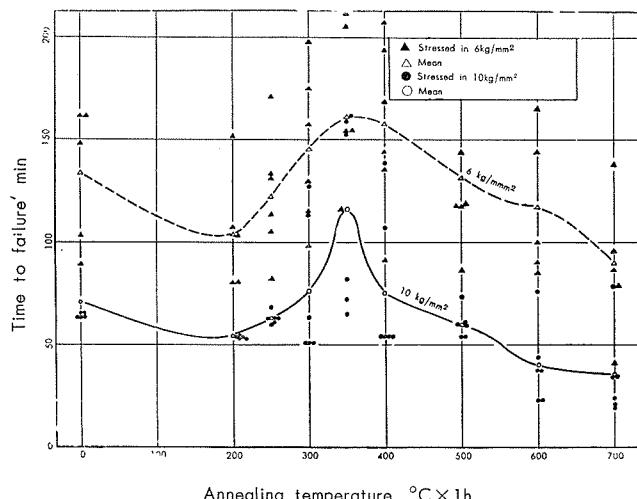


Fig. 8 Effect of annealing temperature on the stress corrosion resistance of Albrac, stressed in rolling direction.

の両試験の結果ともに、 $350^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材の破断時間が最も長く、焼純温度がそれより低くても、また、高くても破断時間は短かくなっている。

4・2 顕微鏡組織

各試験片の破断部近傍を圧延面に平行に研磨してその組織とワレの状況を調査した。7:3 黄銅およびアルブラックの各縦板の破断部近傍の組織を Photo. 3, 4 に示す。各試験片の組織、特に再結晶の状態についてみれば 7:3 黄銅の $200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ および $250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材はいづれも再結晶が全く開始されていない圧延組織を呈しているが、 $300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材は再結晶が既に一部で開始されており、再結晶組織と圧延組織が互に混った組織を呈している。

7:3 黄銅の $350^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材は既に再結晶が完了しており、以後焼純温度の上昇につれて結晶粒の成長が見受けられる。

同様のことをアルブラックについてみれば $200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, $250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ および $300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 各焼純材はいづれも圧延組織のままであるが $350^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材は再結晶途中の組織であり、 400°C またはそれ以上の温度で焼純したものはいづれも再結晶が完了した組織およびそれが更に成長した組織を示していることがわかる。

このことから、焼純温度と破断時間の関係を示す曲線において最高の破断時間を示した熱処理状態の試験片、すなわち 7:3 黄銅の $300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材およびアルブラックの $350^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼純材はいづれも共通の組織、つまり再結晶途中の組織を有しているものであることが明らかとなつた。

このことは、先に Fig. 5 で示した軟化曲線からみてもわかることがある。

5. 考 察

以上の結果のうち、7:3 黄銅に関するものは緒言において述べた様に G.Edmund の結果とかなりよく一致している。この様な結果に対する G.Edmund の説明は加工によって生じた残留内応力が低温度の焼純によって除去（緩和）され、その為に見かけ上破断時間が長くなったものであって、本質的なものではなかろうとしているのである。

しかし、7:3 黄銅の 37.5% 圧延材について実験を行って、応力と応力腐食破断時間の関係を求めてみたところ Fig. 9 のごとくであった。もし、37.5% 圧延材の試験片に破断時間を短縮せしめる様な残留内応力が存在していた

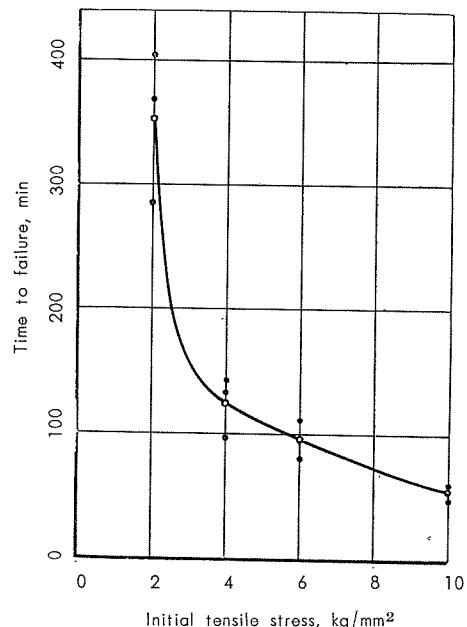
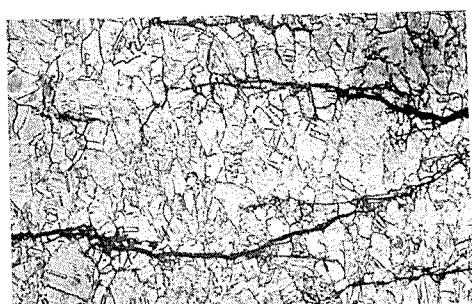
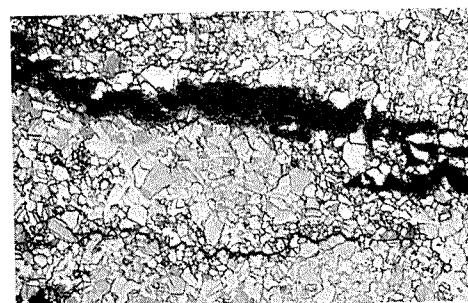


Fig. 9 Time to failure versus different initial tensile stress on cold rolled 70-30 brass by partial immersion in aqua ammonia.
(rolling reduction 37.5%)

とすれば、応力の減少による破断時間の増加の傾向は焼純材におけるよりも小さくなるべきである。しかし、Fig. 3 と Fig. 9 を比較すれば明らかな様に、圧延材の破断時間は焼純材の破断時間よりも全般的に高くなっている。この傾向は低応力 (2 kg/mm^2) で一層明瞭になっている。このことから、37.5% 圧延材に破断時間を短縮せしめる様な残留内応力が存在していたと考えることは出来ない。更に無荷重で 37.5% 圧延材の試験片をアンモニア蒸気中に放置しておいたところ、24時間後においてもマクロ的およびミクロ的にワレは全く生じなかった。従って、 $300^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ の焼純により破断時間が長くなることが残留内応力の除去によるものであるとする G.Edmund の説明は肯定し難い。



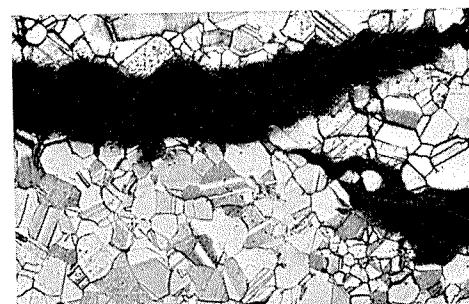
As cold rolled



Annealed at 400°C for 1h.



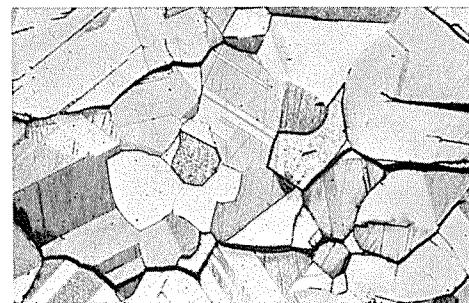
Annealed at 200°C for 1h.



Annealed at 500°C for 1h.



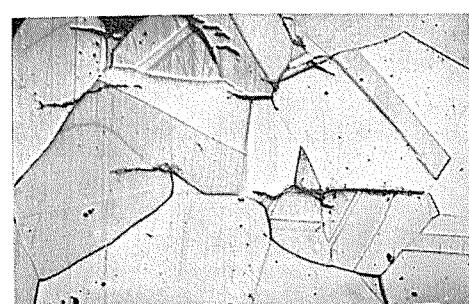
Annealed at 250°C for 1h.



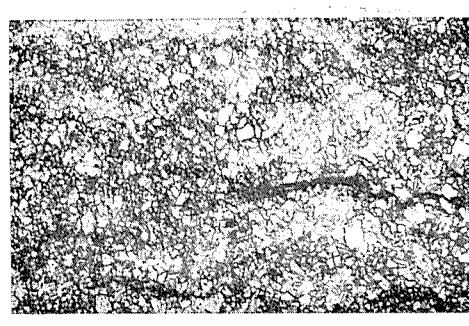
Annealed at 600°C for 1h.



Annealed at 300°C for 1h.

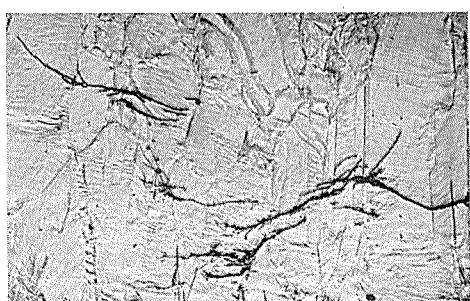


Annealed at 700°C for 1h.



Annealed at 850°C for 1h.

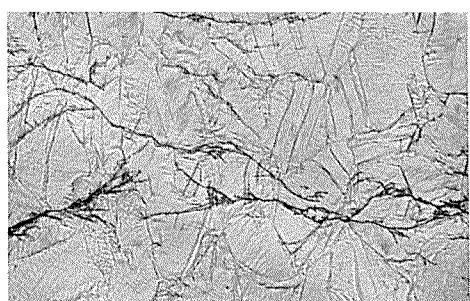
Photo. 3 Cross section of 70-30 brass specimens annealed at various temperature, showing the stress corrosion crack by partial immersion in aqua ammonia. (stress=10kg/mm²) ×100



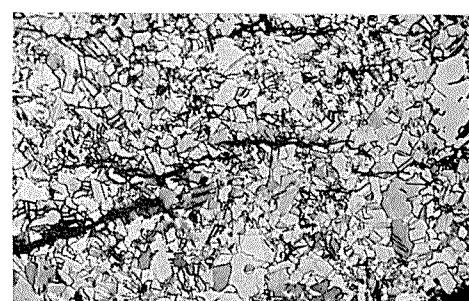
As cold rolled



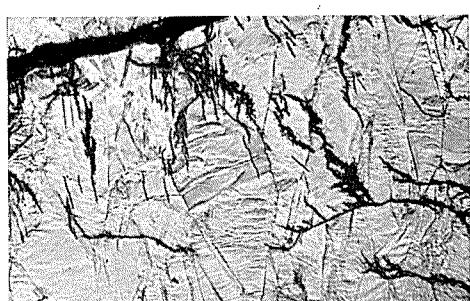
Annealed at 400°C for 1h.



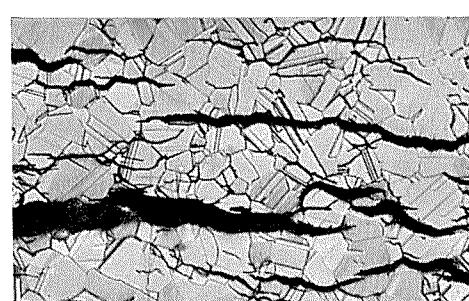
Annealed at 200°C for 1h.



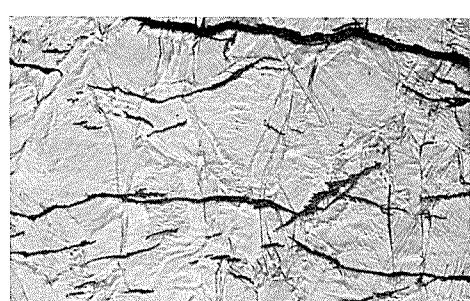
Annealed at 500°C for 1h.



Annealed at 250°C for 1h.



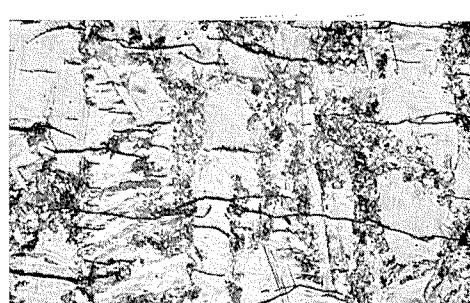
Annealed at 600°C for 1h.



Annealed at 300°C for 1h.



Annealed at 700°C for 1h.



Annealed at 350°C for 1h.

Photo. 4 Cross section of Albrac specimens annealed at various temperature, showing the stress corrosion crack by partial immersion in aqua ammonia
(stress=10kg/mm²) $\times 100$

28%抽伸棒材を用いてアルブラックの疲労強度と焼鈍温度との関係を求めた竹内¹⁴⁾の実験結果によれば $350^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 焼鈍材が最も高い疲労強度を示していて、その結果はアルブラックに関する本応力腐食試験の結果によく類似している。

応力腐食ワレと疲労ワレが互に異なるものであることは当然のことであるが、共にワレの発生(Initiation of crack)とワレの伝播(Propagation of crack)の両過程の繰返し¹⁵⁾¹⁶⁾によって完成されるものであることが云われている。このうち、ワレの発生の過程に関しては応力腐食によるものと疲労によるものとが全く異質のものであることは云うまでもないことであるが、ワレの伝播の過程に関してはいづれもワレ部の先端の応力集中を主要な因子としていることから、両者の間にある程度の共通性が期待される。このことから、焼鈍温度と応力腐食ワレの関係および焼鈍温度と疲労ワレの関係において、両者の間に共通性が見られるることはワレの伝播の過程に関する材料の特性によるものと考えることも出来る。

少くとも、焼鈍温度と破断時間の関係を示す曲線において、破断時間の最大値が再結晶途中の状態の材料に見受けられることを単に残留内応力の除去と再結晶およびそれに続く結晶粒の粗大化との両効果の作用によるものとして、本質的な問題でないとする考えは妥当なものであるとは思われない。

6. 結 言

まず、一定荷重懸吊式の応力腐食試験機を用いて試験方法について検討を行い、その結果に基づいてアンモニア水による液線露出法を採用して次の様な応力腐食試験を行った。

圧延率 37.5%で圧延した 7:3 黄銅とアルブラックから試験片を採取して $200^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度で 1 時間焼鈍し、応力 6 kg/mm^2 および 10 kg/mm^2 を与えて濃アンモニア水による液線露出法により応力腐食試験を行い、焼鈍温度と破断時間の関係を求めた。

その結果、再結晶途中の状態にある試験片、すなわち 7:3 黄銅の $300^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 焼鈍材およびアルブラックの $350^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 焼鈍材が最も長い破断時間を示した。このことはワレの伝播の過程に対する材料の特性に起因するものではないかと考えられる。

文 献

- (1) G.Edmund : **Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals**, ASTM-AIME, Philadelphia, (1945), 67.
- (2) F.Aebi : Z.Metallkunde, 46(1955), 547.
- (3) G.Edmund, E.A.Anderson and R.K.Waring : **Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals**, ASTM-AIME Philadelphia (1945), 7.
- (4) 梶山正孝, 植田昭二, 横山資章 : 防蝕技術, 4 (1955) 224.
- (5) C.L.Bulow : **Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals**, ASTM-AIME, Philadelphia (1945) 19.
- (6) D.H.Thompson and A.W.Tracy : Trans. AIME 185 (1949), 100.
- (7) 下平三郎, 佐藤武明 : 住友軽金属技報, 1 (1960), 79.
- (8) G.F.Sager, R.H.Brown and R.B.Mears : **Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals**, ASTM-AIME, Philadelphia, (1945), 255.
- (9) H.Rosenthal and A.L.Jamieson : Metal Technology 11 (1944), Feb. 1.
- (10) 田辺友次郎 : 住友金属研究報告, 1 (1932), 42.
- (11) 河内利平, 大川陸 : 住友金属, 10 (1958), 105.
- (12) D.H.Thompson : Corrosion, 15 (1959), 433.
- (13) F.Aebi : Z.Metallkunde, 49 (1958), 63.
- (14) 竹内勝治 : 日本金属学会誌, 20 (1956), 666.
- (15) J.J.Harwood : **Stress Corrosion Cracking and Embrittlement**, W.D.Robertson, ed., Wiley, New York, (1956), 1.
- (16) 横堀武夫 : 日本金属学会総合シンポジウム予稿, (1960), 28.

R-G

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 1, No. 3, JUL., 1961

金属ジルコニウムについて

住友軽金属工業株式会社

金属ジルコニウムについて

鈴木脩二郎*

1. 緒言

金属ジルコニウムは、熱中性子吸収断面積が小さく、アルミニウムおよびマグネシウムより耐熱性が良く、高温における耐食性が優れているなど、原子炉用金属材料として欧米においては、かなり使用されている。しかし本邦においては原子炉の建設が、欧米諸国よりも遅れているため、国産材料が実用に供されるに至っていないが、近い将来相当多量に使用される予定である。また、チタニウムが、石油精製、肥料、繊維および合成化学などの化学工業および電気機器工業などに飛躍的に使用されるにつれ、ジルコニウムもその性質が類似しているので、同様に耐食材料としての用途が注目されている。

当社は、数年前よりジルコニウムの研究を行い、現在工場生産の規模に達して来ている。本解説は金属ジルコニウムについて、その物理的、化学的並びに機械的性質の概要を述べ、御参考に供する次第である。

2. 沿革および内外の現況

2・1 沿革

ジルコニウムは、1789年に Klaproth によって発見され、1925年に van Arkel および de Boer がヨウ化法によって、軟性を有する金属ジルコニウムを初めて製造した。つぎに、工業的規模における製造法が完成したのは1947年であり、Dr.Kroll がチタニウムと同様マグネシウム還元法をジルコニウムに適用して、工業化に成功した。1952年、Bureau of Mines (米国) の研究所において、ジルコニウム地金の工業的生産が開始された。

2・2 内外の現況

第1表は、世界の主要スポンジ・ジルコニウムの製造メーカー並びに生産量を示したものであり、本邦における生産は世界第3位にある。

第2表はジルコニウム展伸材メーカーを示し、同表よりわかるように、主として米国では原子炉材料メーカーが、本邦ではチタニウム展伸材メーカーが製造を行っている。

第1表 地金メーカーと生産概況

製造会社名	場所	生産実績								製造能力	製造方法概要
		1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	計		
Bureau of Mines (U.S.A.)	Albany, Oregon	32	100	114					246	臨止 Wah Chang へ譲渡	ZrCl ₄ 購入, Hexone 抽出, Mg 還元
Carbomndum Metals Co., Inc.	Parkesburg, West Varginia			68	90	130	236	378	902	約700t/年	ZrSiO ₄ →ZrC, ZrC→ZrCl ₄ , Hexone 抽出, Mg 還元
Wah Chang, Corp.	Albany, Oregon					68	216	220	504	約500t/年	同上
東洋ジルコニウム(株)	埼玉県戸田町						69	106	175	約300t/年	ZrSiO ₄ →ZrCl ₄ Hexone 抽出, Mg 還元
Malloy-Sharon Metals, Corp.	Ashtabula, Ohio							112	112	約1,000t/年	ZrCl ₄ 購入, Hexone抽出, Na 還元(当初 ZrCl ₄ HfCl ₄ による Hf 分離)
Columbia-National Corp.	Pensacala, Florida							120	120	約700t/年	ZrSiO ₄ の NaOH 处理, T. B.P 抽出, Mg 還元
計		32	100	182	90	198	521	930	2,059	約3,200t/年	

第2表 展伸材メーカー

メーカー	主要製品	メーカー	主要製品
Allegheny Ludlum Steel Corp.	スラブ又は厚板 丸材, 角材 薄板	Firth Sterling Inc.	厚板 ビレット 熱間加工薄板 冷間加工薄板 熱間加工棒
Bridgeport Brass Co.	押出パイプ 棒	Firth Sterling Inc.	熱間加工板 冷間加工板 線 パイプ
Chase Brass and Copper Co. Inc.	押出パイプ	National Research Corp.	機械加工 溶接その他
		(株)神戸製鋼所	板、棒、パイプ
		当社	板、棒、パイプ

* 研究部

3. 資 源

ジルコニウムは第3表に示すように、クラーク数20の豊富な元素である。その量は地殻中0.022%以上存在し、アルミニウムおよびチタニウムなどより少いが、クローム、ニッケルおよび銅などよりも多いことが知られている。

その鉱石の主なものはジルコン ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) とバデ

ユニウムの熱中性子吸収断面積が極めて小さい(0.18バーン)のに対し、ハフニウムは非常に大きい(115バーン)ので原子炉用として使用する場合は、ジルコニウムから後者を分離除去しなければならない。

一般に、金属ジルコニウム中にハフニウムを2~3%含有するものを工業用純ジルコニウム(Commercial Grade

第3表 クラーカー数

順位	元素名	原子番号	クラーカー数	順位	元素名	原子番号	クラーカー数
1	O	8	49.5 ↑↑↑	14	C	6	0.08
2	Si	14	25.8	15	S	16	0.06
3	Al	13	7.56	16	N	7	0.03
4	Fe	26	4.70	17	F	9	0.03
5	Ca	20	3.39	18	Rb	37	0.03
6	Na	11	2.63	19	Ba	56	0.023
7	K	19	2.40	20	Zr	40	0.02
8	Mg	12	1.93	21	Cr	24	0.02
9	H	1	0.87	22	Sr	38	0.02
10	Ti	22	0.46	23	V	23	0.015
11	Cl	17	0.19 ↓	24	Ni	28	0.01
12	Mn	25	0.09 ↓	25	Cu	29	0.01
13	P	15	0.08	26	W	74	6×10^{-3}

第4表 世界ジルコニウム鉱石産出高

年 度 国 名	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957 (推定)
オーストラリア	24,120	47,006	32,893	30,081	45,830	48,933	80,382	95,000
ブラジル	3,325	3,854	4,378	3,409	4,173	4,000	2,829	3,000
エジプト	105	4	133	263	109	126	402	400
仏領西アフリカ	243	32	—	1,047	1,012	×	1,268	2,000
インド	×	×	×	×	×	×		
米国	×	×	×	23,904	16,322	28,110	4,174	×
マダガスカル	—	×	5	—	—	—		
マラウイ						51		

備考: ×印は未発表

ライト (ZrO_2) であり、前者はルチール、イルメナイトおよびモナズ石などと共存することが多く、その主要产地は、オーストラリア、インド、仏領西アフリカ、ブラジルおよび米国などである。後者は、ブラジルの高地に主として産出し、その埋蔵量は 1,000,000 ton と云われている。第4表は、世界のジルコニウム鉱石の産出高を示す。

4. 製 法

4.1 製 鍊

ジルコニウムの製鍊において問題となるのは、ハフニウム(Hf)の分離である。金属ジルコニウムは通常ハフニウムを2~3%含有しているが、ハフニウムはその物理的、化学的並びに機械的性質がジルコニウムと非常に類似しているので、化学工業用、電気機器用、その他の工業的用途に使用する場合は、ジルコニウム中に含まれていてもさしつかえない。しかし、原子炉に使用する場合は、ジル

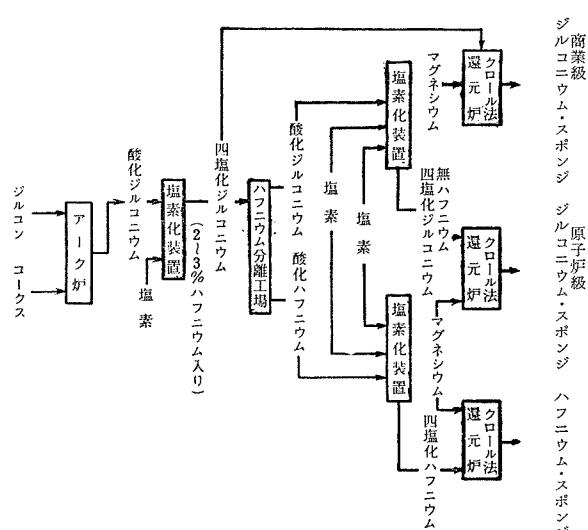
Zirconium) と称し、ハフニウムを 100 ppm 以下まで除去したものを原子炉用純ジルコニウム(Reactor Grade Zirconium)と云う。製鍊工程の概略は第1図に示す。工業用純ジルコニウムは、チタニウムの製鍊方法と同様なクロール法である。原子炉用純ジルコニウムは、クロール法にハフニウム分離工程が加わり、その分離方法としては

- (i) 分別蒸溜法
- (ii) 溶媒抽出法
- (iii) イオン交換樹脂法
- (iv) 吸着法
- (v) 結晶法
- (vi) 分別沈澱法

などがある。

当社が使用している国内メーカーの原子炉用純ジルコニウムは、上記の(2)、すなわち、Hexone [$(CH_3)_3CHCH_2COCH_3$] により抽出分離されたものである。この様にし

第1図 地金の製造工程



て製造されたジルコニウム地金は、チタニウム地金と同様、写真1に示すようにスポンジ状である。

なお、ヨード・ジルコニウムは、スボンジ・ジルコニウムを更にヨウ化物とし、これを熱分解することにより、種々の不純物を一そう少くしたものであるが、この方法は非常に価格が高くつくため、工業的には使用されない。写真2はヨウ化法による Crystal bar を示す。

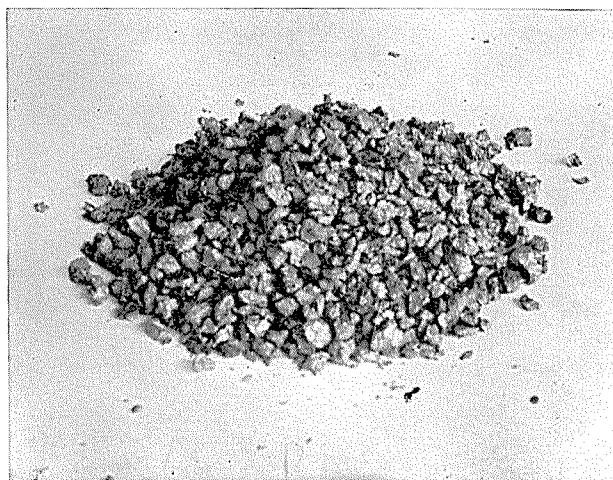


写真1. クロール法ジルコニウム（スボンジ・ジルコニウム）

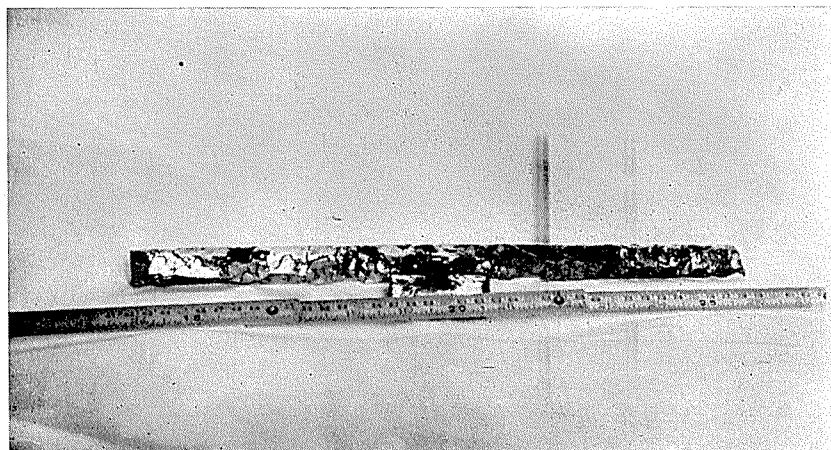


写真2. ヨウ化法ジルコニウム（クリスタル・ジルコニウム）

第5表は、地金の不純物および硬さを示す。

4・2 造塊

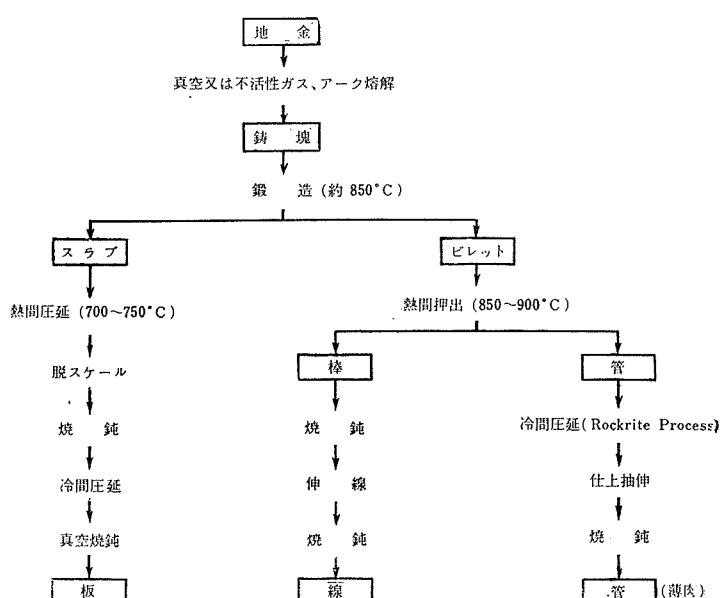
造塊方法は、チタニウムと同様に消耗電極2重アーク溶解法により製造する。

当社は、直径約 14/φ、重量約 500 kg の铸塊を製造している。

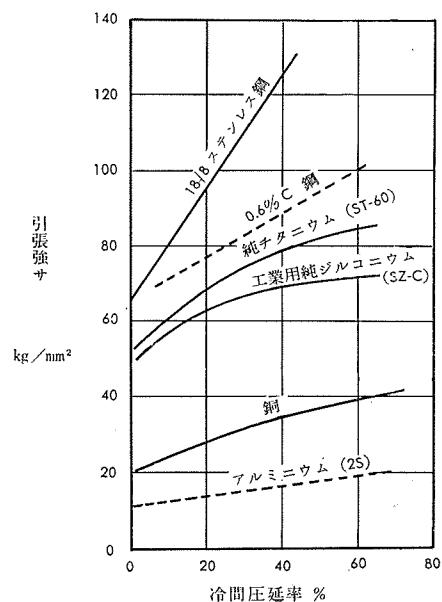
4・3 加工

ジルコニウム展伸材の加工方法は、第2図に示すようにその加工要領はチタニウムと略同じ工程である。熱間加工における加熱雰囲気は不活性または弱酸化性雰囲気とするのがよい。冷間圧延においては、第3図からわかるようにジルコニウムは、他の金属に比べて加工の初期に硬化が起こるので、途中焼鈍を繰返す必要がある。抽伸加工などの

第2図 展伸材の製造工程



第3図 加工硬化の他の金属材料との比較



第5表 ジルコニウム地金の不純物及び硬度

不純物	Reactor grade				Commercial grade
	AEC 規格 [max]		最近購入した Foot Mineral. Co. のヨ ード Zr (分析値). ppm	国 内 ス パ ン ジ メ ー カ ー 標 準 値、 ppm	国 内 ス パ ン ジ メ ー カ ー 標 準 値、 ppm
	Fraction, ppm	Lot, ppm			
Hf	400	100	50	85	25000
Al	300	75	20	55	210
B	1.0	0.5		0.5	0.4
Cl	1800	1300		252	100
Cr	400	200	20	178	173
Co	40	20		<5	<5
Fe	5000	1500	10	875	815
Pb	200	100	10	<30	<30
Mg	1000	600	50	135	
Mn	200	50	20	39	17
Ni	280	70	20	<30	<30
N	200	50	100	43	27
O	2800	1400	100	910	865
Si	400	100	100	50	40
Ti	200	50	20	<30	<30
V	200	50	10	<20	<20
Ca		0.5			
Cd		30			
C		500	20	80	
Cu		50	10		
Li		1.0	3		
Mo		50			
P		100			
R.E.		15			
Na		50			
W		50			
Zn		100	10		
Sn					
H			200		
カタサ (BHN)		150	42	126	134

摩擦を伴う加工では、ダイスと焼き付きをおこし易いため潤滑剤に注意しなければならない。金属ジルコニウムは、高温においてガスとの反応が激しく、熱間加工および焼鈍処理の際に表面にスケールがつき易い。そのスケールの除去は、非常に困難であり、水化ソーダ法、各種苛性ソーダ浴、硝酸混液による洗滌でも完全に除去できない。一般にはサンド・ブラストかショット・ブラストをかけて表面スケールを除き、つぎに硝酸(10~15%)—弗酸(3~5%)の混酸で洗滌する方法が用いられている。

2次加工としては、絞り加工、機械加工、溶接などチタニウムと同様の注意をすれば可能であり、種々の成形品を製作することができる。

5. 性 質

5.1 物理的性質

物理的性質は第6表に示し、核的性質は第7表に示す。ジルコニウムは原子炉構造材料として耐熱性、高温の耐食性が優秀であると共に、熱中性子吸收断面積が非常に小さい。参考のために第8表にその他の金属についての値も比較のために示す。

第6表 物理的性質

原子番号	40
原子量	91.22
原子半径	1.60Å(荷電なしの場合)
密度	6.499
結晶形	α : 精密六方, β : 体心立方
$\alpha-\beta$ 変態点	865°C
融点	1845°C
沸点	3577°C
熱膨脹係数	$5.2 \pm 0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温) a 軸方向 5.5×10^{-6} C 軸方向 10.8×10^{-6} ($25 \sim 1327^{\circ}\text{C}$) α 相: $a=3.23\text{A}$, $c=5.14\text{A}$, $c/a=1.60$
格子常数	β 相: $a=3.61\text{A}$ (870°C)
熱伝導度	$0.04 \pm 0.002 \text{Cal}/^{\circ}\text{C}/\text{cm/sec}$
比熱	$C_p = 0.0693 \text{Cal}/\text{g}/^{\circ}\text{C}$ ($25 \sim 100^{\circ}\text{C}$)
電気抵抗	$39.7 \mu\Omega\text{-cm}$ (焼鈍)
磁化率	常磁性。 $120 \times 10^{-6} \text{ cgs}$ (25°C)
ヤング率	$9.630 \text{kg}/\text{mm}^2$
ボアソン比	$0.32 \sim 0.35$
剛性率	$3,356 \text{kg}/\text{mm}^2$
圧縮率	$1.097 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$

第7表 原子核的性質

電子配列

	n=1	2	3	4				5	
t=				0	1	2	3	0	1
電子数	2	8	18	2	6	2		2	

同位元素 天然:

質量数	存在比率 %	熱中性子吸收断面積、バーン
90	51.6	0.1
91	11.2	1.5
92	17.1	0.2
94	17.4	0.07
96	2.8	0.05

附. 人工: 質量数 86, 87, 88, 89, 93, 95 および 97 の 7種で 93, 95 および 97 は U235 の分裂でき半減期はそれぞれ 5×10^9 年, 65 日および 17 日である。

第8表 金属の中性子吸收断面積

1) 純金属

	金属名	σ_a	融点 °C
低 断 面 積 以 下 属	ベリリウム	0.009	1280
	マグネシウム	0.059	651
	ジルコニウム	0.18	1845
	アルミニウム	0.22	660
	錫	0.65	232
中 断 面 積 以 下 属	亜鉛	1.1	419
	ニオビウム	1.1	2415
	鉄	2.4	1536
	銅	3.6	1013
	チタニウム	5.6	1725
高 断 面 積 以 上 属	マンガン	13	1245
	タンタル	21	2850
	コバルト	35	1492
	ハフニウム	115	2200
	カドミウム	2400	321

第9表 ジルコニウムの耐食性

記号の説明 (1) d : 比較的稀いもの。
 c : 比較的濃いもの。
 (2) RT : 常温
 Boil : 沸騰状態。

(3) ○ : 耐食性優良(侵食率 5mpy以下)
 ◐ : 耐食性可(侵食率 5-50mpy)
 ● : 耐食性不可(侵食率 50mpy以上)

No.	腐食液	耐食度	No.	腐食液	耐食度	No.	腐食液	耐食度
1.1	塩酸	d (R T)	○	塩化第二錫 d (100 °C)	d (R T)	○	苛性ソーダ d (Boil)	d (R T)
		c (✓)	○		d (R T)	○		c (✓)
		d (Boil)	○		d (100 °C)	○		d (Boil)
1.2	塩化第二鉄	c (✓)	●	塩化アンモニウム d (100 °C)	c (✓)	○	アノモニア水 天然海水	d (R T)
		d (Boil)	●		d (100 °C)	○		c (✓)
		c (✓)	●		c (✓)	○		●
1.3	塩化第二銅	d (R T)	●	塩化アルミニウム d (100 °C)	d (R T)	○	塩素ガス 飽和塩素水	d (R T)
		c (✓)	●		c (✓)	○		c (✓)
		d (Boil)	●		d (100 °C)	○		d (Boil)
1.4	塩化ナトリウム (食塩)	c (✓)	○	硫酸 d (Boil)	c (✓)	○	酢酸	d (R T)
		d (Boil)	○		d (Boil)	○		c (✓)
		c (✓)	○		c (✓)	●		d (Boil)
1.5	塩化カルシウム	d (R T)	○	硫酸アルミニウム d (Boil)	d (R T)	○	乳酸	c (✓)
		c (✓)	○		d (Boil)	○		d (100 °C)
		d (100 °C)	○		c (50 °C)	○		c (✓)
1.6	塩化バリウム	c (✓)	○	硝酸 d (100 °C)	d (R T)	○	シュウ酸	d (R T)
		d (100 °C)	○		d (100 °C)	○		c (✓)
		c (✓)	○		c (✓)	○		d (Boil)
1.7	塩化マンガン	d (R T)	○	王水 1:3 (R T) 3:1 (✓)	d (R T)	●	枸橼酸	c (✓)
		c (✓)	○		d (R T)	●		d (100 °C)
		d (100 °C)	○		c (✓)	○		c (✓)
1.8	塩化亜鉛	c (✓)	○	硝酸銅 d (Boil)	d (R T)	○	酒石酸	d (R T)
		d (Boil)	○		c (✓)	○		c (✓)
		c (✓)	○		d (Boil)	○		d (100 °C)
1.9	塩化マグネシウム	d (R T)	○	リン酸 d (Boil)	d (R T)	○	塩酸アニリン	c (100 °C)
		c (✓)	○		c (✓)	○		d (R T)
		d (100 °C)	○		d (Boil)	●		d (100 °C)
1.10	塩化第二水銀	c (✓)	○	過水素酸化水 d (100 °C)	c (✓)	○	タニニン酸	d (R T)
		d (100 °C)	○		c (Boil)	○		d (100 °C)
		c (✓)	○		d (R T)	●		ト里クロロ酢酸
							8.9	c (100 °C)
							8.10	四塩化炭素 (20 °C)
							8.11	クロロフオルム (20 °C)
							8.12	トリクロロエチレン (20 °C)

2) 合金

合 金 名	σ_a
マグノツクス	0.06
不 鎧 鋼	~3
ニッケル基合 金	~4

註 1 Barn : 10^{-24} cm^2 σ_a : 中性子吸収断面積

5・2 化学的性質

金属ジルコニウムは塩化第二鉄、塩化第二銅、弗酸、王水、硫酸一硝酸（40%以下）の混酸および塩素ガスを除く、すべての腐食環境に対して、チタニウムおよび不銹鋼より優れた耐食性を有しており、特に塩酸に対しては、殆んど完全な耐食性を示し、耐塩酸材料として極めて有望である。

第9表に金属ジルコニウムの耐食性を一覧表にて示す。

原子炉に於いては、特に高温水および液体金属に対する耐食性が問題である。金属ジルコニウムは、前者に対しては不純物の種類、含有量によって耐食性に差がある。

すなわち、窒素は40ppm以上、炭素は400ppm以上になると耐食性を悪くする傾向がある。酸素および水素は余り影響がない。第10表に金属ジルコニウムの高温水に対する耐食性に影響をおよぼす不純物の許容量を示す。第11表には、液体金属に対する耐食性を示す。特にナトリウム中に酸素が多く入ると金属ジルコニウムの耐食性は低下する。

又金属ジルコニウムは、チタニウムより活性な金属であるからガスとも激しく反応する。

第10表 ジルコニウムの高温水に対する耐食性に影響を及ぼす不純物の限界許容量

不 純 物	許 容 量 (%)
O ₂	0.5
H ₂	0.1
N ₂	0.050
C	0.04
Ca	0.0025
Ti	0.008
Al	0.01
Mg	0.0020
Cl	0.0015
Si	0.0020

第11表 ジルコニウムの液体金属に対する耐食性

金 属 名	耐 食 性		
	300 °C	600 °C	800 °C
Na	A	A	—
K	A	A	—
Na-K (共晶)	A	A	—

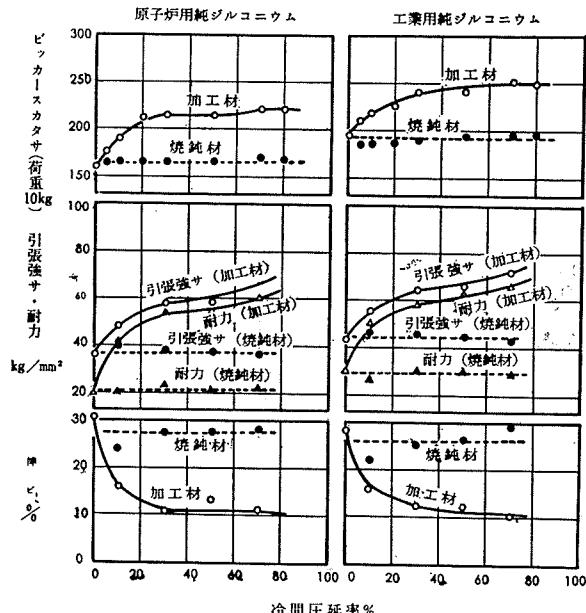
Li	A	B	B
Hg	C	C	—
Ga	B	C	—
Sn	A	C	—
Bi-Pb	A	B	—
Bi-Pb-Sn	A	B	—

註) A : 1 m P Y 以下
B : 1 ~ 10 m P Y
C : 10 m P Y 以上

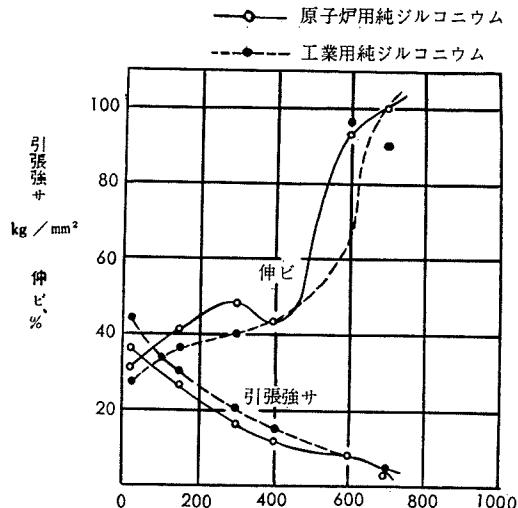
5・3 機械的性質

第12表はクロール法によるジルコニウム地金を使用して製作した金属ジルコニウムの機械的性質である。第4図は、その板の冷間加工に伴う機械的性質の変化を示し第5図は高温抗張性を示す。

第4図 冷間加工に伴う機械的性質の変化



第5図 高温抗張性

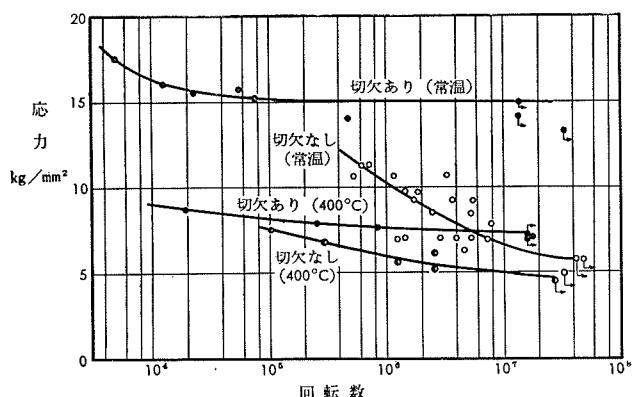


第12表 焼鈍板の抗張性

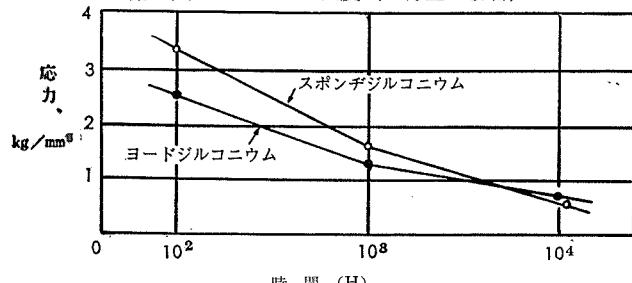
種別	引張強さ、 kg/mm ²	耐力、 kg/mm ²	伸び、 %
原子炉用純ジルコニウム	35.8	19.6	31
工業用純ジルコニウム	43.4	30.3	28

その他、疲労強度、クリープ強度および耐衝撃性は、第6図、第7図および第8図に示した。耐衝撃性はチタニウムと同様水素含有量によって非常に変化する。

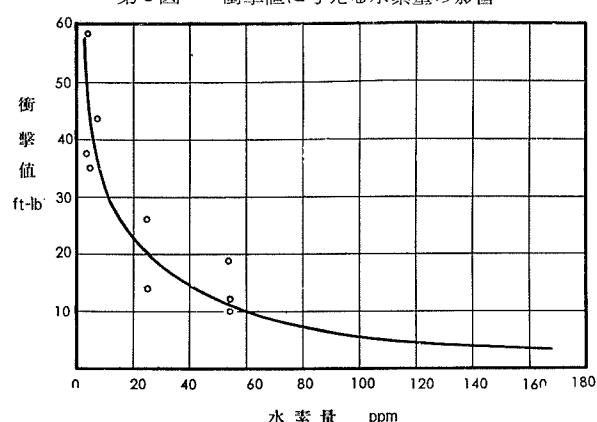
第6図 疲労強度



第7図 クリープ強度 (1%歪の場合)



第8図 衝撃値に与える水素量の影響



6. 用途

前述の如く、金属ジルコニウムは熱中性子吸収断面積が小さいこと、高温における強度がアルミニウムおよびマグネシウムなどより高いこと。また、高温水および液体金属に対する優れた耐食性を有していることなど、原子炉構造材料として最も適しているから、欧米では加圧水型原子炉(P.W.R)、沸騰水型原子炉(B.W.R)に多量(ジルコニ

ウム合金も含めて1基当たり50~60 ton)に使用されている。その主なる使用部分は、炉芯、冷却管および核燃料被覆材などである。

耐食性材料としては、塩酸、硫酸製造、硫酸回収工程、香料、医薬品、合成樹脂および繊維等の合成化学工業など各種化学工業用材料として使用される。特に塩酸を使用する分野では、バルブ、ポンプ部品および加熱蒸気管としての需要が活発である。その他、電子管材料としても使用されている。

写真 3~6 に当社の金属ジルコニウム製品を示した。

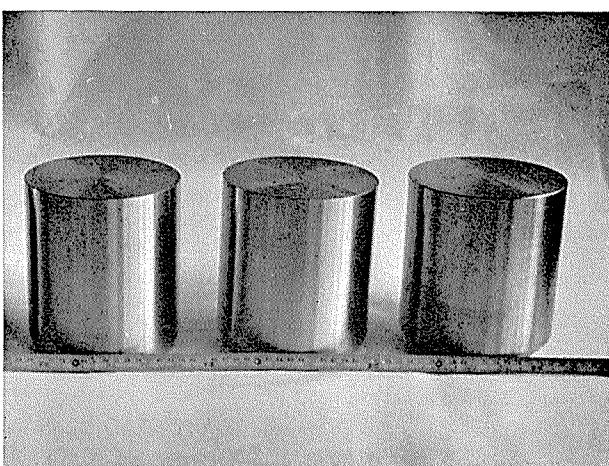


写真 3. ジルコニウム・ビレット

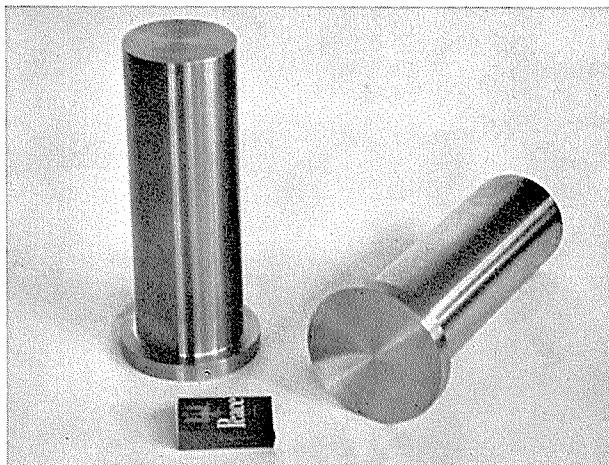


写真 4. ジルコニウム鍛造品

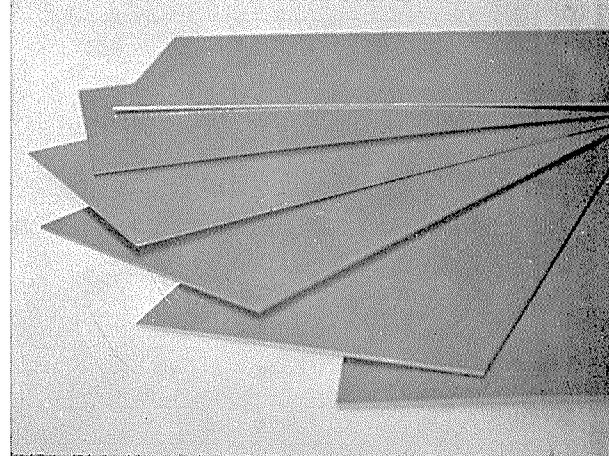


写真 5. ジルコニウム板

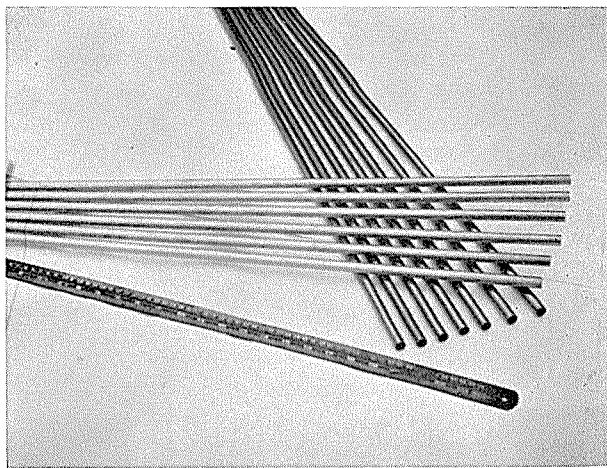


写真6. ジルコニウム薄肉管

7. 結 言

原子炉用としては、ジルカロイー2および2, 3の合金などが使用されているが、本文では純ジルコニウムについて記した。

今後、価格がもっと下がればチタニウムと同様に広く活用されることを期待するものである。

文 献

- (1) B. Lustman and F. Kerze : **The Metallurgy of Zirconium** (1955).
- (2) S. M. Shelton, E. D. Dilling and J. H. McClain : **Zirconium Metal Production** (1955).
- (3) 原子力金属懇談会：ジルコニウムおよびジルコニウム合金 (1955)
- (4) G. L. Miller : Zirconium - Metallurgy of The Rare Metals - No. 2 (1957).
- (5) C. Tyzack : Nuclear Eng. March (1958).
- (6) 近藤, 鈴木, 古郡 : 日本原子力学会誌 Vol. I No. 2 (1959).
- (7) 東洋ジルコニウム : **Zr および Hf の製造について** (1960).