

アルミニウム合金に現われる引張加工ヒズミ模様の研究（第2報）

ヒズミ模様の発生におよぼす熱処理の影響

畠 栄一 寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

論文

アルミニウム合金に現われる引張加工ヒズミ模様の研究（第2報）

ヒズミ模様の発生におよぼす熱処理の影響*

畠 栄一** 寺井士郎*** 馬場義雄***

Study on the Stretcher Strain Markings Appeared in Aluminium Alloy. (Rep. 2)

Effect of Heat Treatment on the Appearance of Stretcher Strain Markings.

by Eiichi Hata, Shiro Terai and Yoshio Baba

Experiments have been carried out about the stretcher strain markings appeared in the aluminium alloy. In the first report, the authors described the relation between the stretcher strain markings appeared in aluminium-magnesium binary alloy and magnesium contents, the third added elements, anisotropy in annealed sheets or grain size. This paper dealt with the effect of heat treatment on the appearance of stretcher strain markings in A1-3%Mg and 5052 alloys. The results obtained were as follows.

(1) Cold rolled A1-3%Mg alloy, followed by an annealing treatment did not show "Random Markings" or yield point on the stress-strain curves until it had recrystallized about 80%.

(2) A1-3%Mg alloy water-quenched from about 400°C was free from "Random Markings", but these markings appeared in air-cooled, oil-quenched or boiling water-quenched specimens. "Random Markings" free specimens produced by water quenching showed again these markings after aging for 3 weeks at room temperature.

(3) The yield point of 5052 annealed sheet could be eliminated by testing immediately after stretching to about 1.2%, but it returned with re-annealing above 150°C. It is a noticeable fact that the returned yield point appeared, this phenomenon is different from steel, with lower stress than that of the initial yield point.

However, 5052 alloy which was stretched to more than 3% did not show the returned yield point even when its mechanical properties had recovered completely.

(4) The yield point or "Random Markings" in 5052 annealed sheets could also be eliminated by testing immediately after cold rolling to 2% reduction, as pointed out earlier, but it had tendency to return with re-annealing above 350°C. 5052 alloy which was rolled to more than 5% reduction did not show the yield point even when recovery was almost complete but not recrystallized.

(5) By summarizing the result of previous and this paper the most practical methods for eliminating stretcher strain markings in aluminium-magnesium system, especially 5052 alloy are;

5-1. Cold rolling to 4~7% reduction, followed by a non-recrystallizing anneal at 350 to 400°C,

5-2. Control of grain size above 0.055~0.060mm so far as "Orange Peel" free sheet can be produced.

1. 緒 言

アルミニウムマグネシウム系合金材を引張加工する場合、その表面にヒズミ模様を発生することがある。このヒズミ模様に関する従来の研究結果を総合すると、次の2種

* 軽金属研究会第19回秋期大会 (35-11-16) に発表

** 研究部 工学博士 *** 研究部

類のものが存在している。即ち第1のものは Chadwick によって Random Marking と呼称されるもので、焼鈍したアルミニウムマグネシウム合金に 0.01~2% の引張加工を与えた場合材料表面に楔型状の模様となって現れるもので、結晶粒度に支配される傾向が強く、微細な結晶粒度を有する材料を引張加工した場合にその出現が著しい。又この種のヒズミ模様の発生は応力-ヒズミ曲線に現われ

る降伏点と密接な関係を有し、材料に通常2%程度の圧延加工を与えることによって防止出来る。第2のものはChadwickによってParallel Bandと呼称されるもので、アルミニウムマグネシウム合金のみならず熱処理系合金に属するものを焼入直後に引張加工を与えた場合、2%程度の引張変形を与える頃より引張方向に57°の角度を持って発生し、応力ヒズミ曲線に現われる階段あるいは鋸歯状の不連続現象と一致している。

(4) 我々は前報において、アルミニウムマグネシウム合金材に現われる引張加工ヒズミ模様とマグネシウム含有量および第3添加元素との関係、ならびに板の方向性、結晶粒度との関係について報告したが、今回はアルミニウム合金のヒズミ模様の発生における熱処理の影響について研究した。即ち、アルミニウムマグネシウム合金のRandom Markingは数パーセントの圧延加工、引張加工、あるいは高温から水焼入することによって現われなくなることが知られている。しかし、一旦このようにして現われなくなったRandom Markingが、これ以後の時効あるいは再熱処理によって再現するかどうかについては殆んで系統的な研究がなされていない様である。従って我々は、Random Marking除去後の熱処理の影響、更に進んで工業的なヒズミ模様発生防止法の研究を第1の目的として実験を行なった。

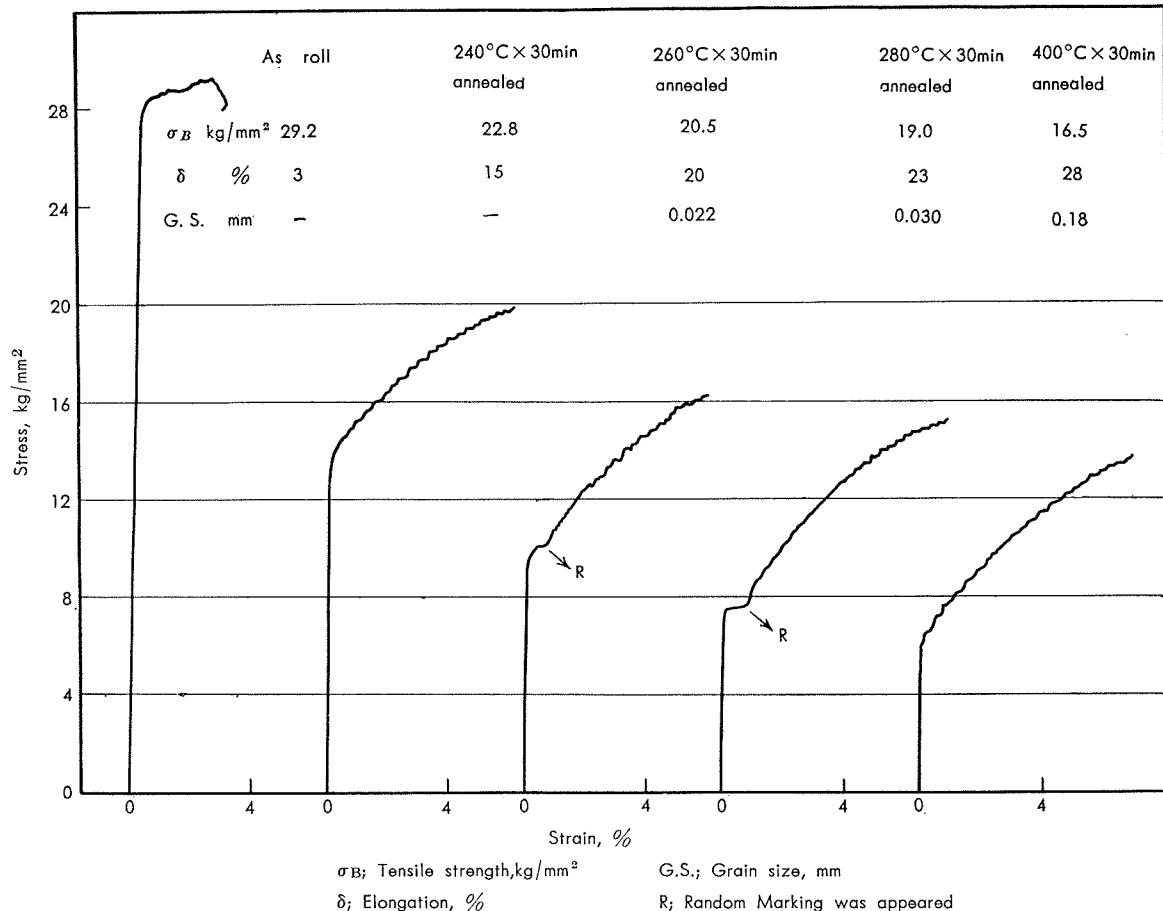


Fig. 1 Relation between annealing temperature and stress-strain curve for Al- 3 % Mg alloys.

JIS 5号試験片に成形し、必要な熱処理、弱加工を施した後、2 ton の Amsler 試験機で引張試験を行った。引張速度は約 3~5mm/min (6~10%/min) とし、引張の際に現われるヒズミ模様を肉眼によって観察すると同時に、川鉄製の荷重一歪自記記録装置によって、応力—ヒズミ曲線の測定を行なった。

3. 実験結果

3.1 热処理条件の影響

Al-3%Mg 合金板を冷間圧延 (圧延加工度 80%) のままおよび各温度で30分間焼鈍したものについて、引張試験を行なった際のヒズミ模様の有無、応力—ヒズミ曲線の一

ならびに Random Marking は認められなかった。260°C で焼鈍した試料は 70~80%、280°C で焼鈍したものはほど 100% 再結晶を完了しており、これらのものには Random Marking が認められた。400°C で30分間焼鈍した試料は結晶粒度が大きくなつた為に Random Marking は認められなかつた。尚いずれの試料も Parallel Band は十分認められた。

次に焼鈍時間の影響について調べた。Table 2 は Al-3% Mg 合金板を 400°C の塩浴炉に短時間浸漬、空冷後引張試験を行なつた際の結果である。Photo. 2 からもわかるごとく 70~80% 再結晶を完了した試料にのみはじめて

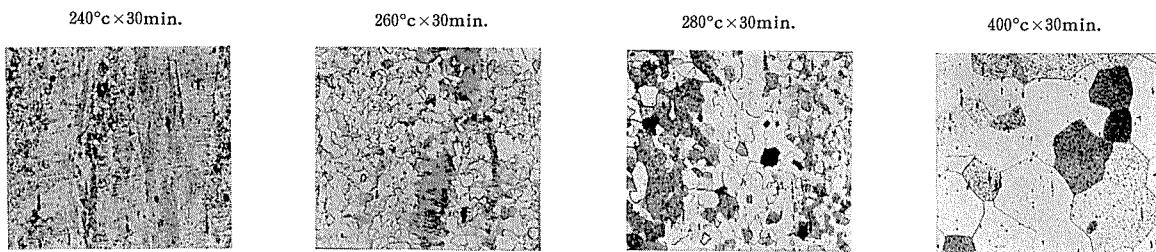


Photo. 1 Relation between annealing temperature and micro-structure for Al-3% Mg alloys which were rolled to 80% reduction. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

部ならびに結晶粒度等について Fig. 1 にまとめた。又 Photo. 1 にはこれらの試料の顕微鏡組織を示した。これによると圧延のままおよび 240°C で焼鈍した試料は殆ど再結晶を行なつておらず、応力—ヒズミ曲線上の降伏点

Random Marking が現れることが明らかになつた。

Fig. 2 は最終加工度の異なつた 5052 合金板を 450°C で各時間焼鈍したものについて引張試験を行なつた場合の結果である。これによると Random Marking の程度、

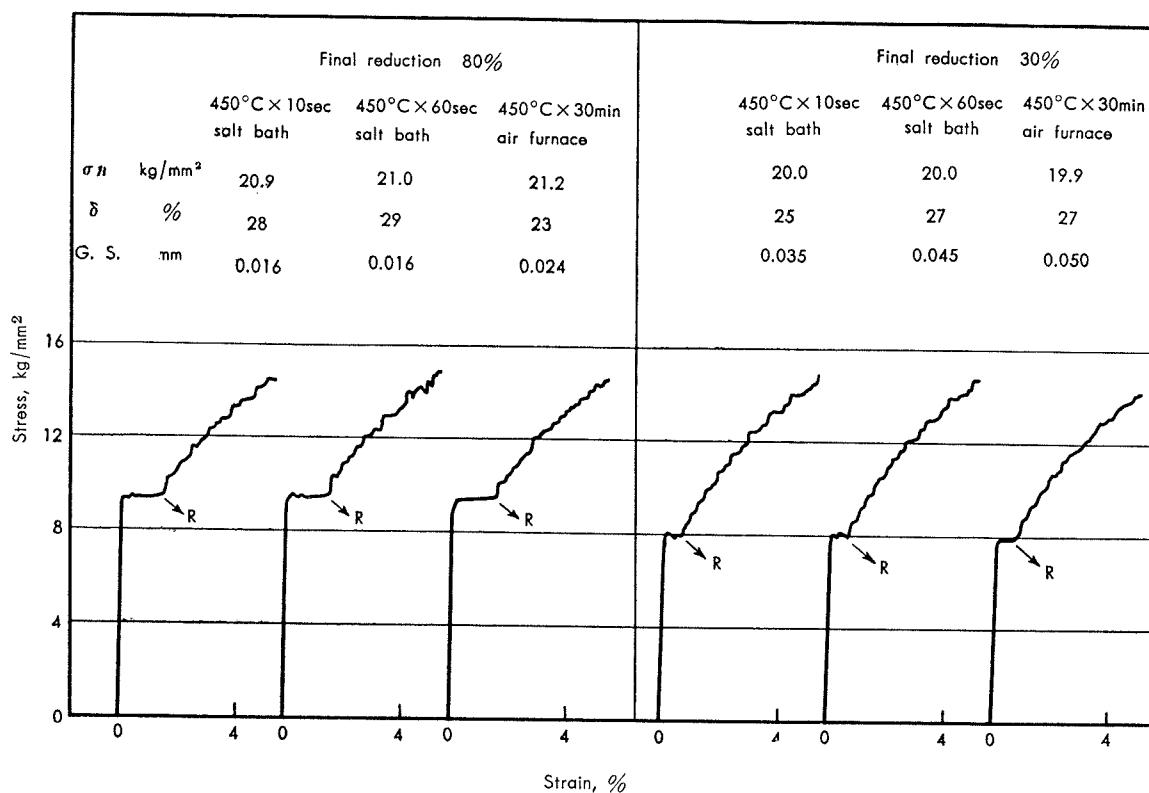


Fig. 2 Relation between annealing time and stress-strain curve for 5052 alloys.

Table 2 Effect of annealing time at 400°C on the markings appeared in Al-3% Mg alloys
Test pieces were air cooled.

No.	Holding time in salt bath, sec	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Recrystallized grain size, mm	Markings	Stress-strain curve
1	3	26.9	8	—	P	Serrate
2	5	25.8	11	0.011	P	Serrate
3	7	23.6	14	0.019	P	Serrate
4	12	20.8	20	0.022	R→P	Yield-Serrate

即ち降伏点の大きさは一旦再結晶が完了すれば、再結晶粒の大きさが変わらないかぎり焼鈍時間には殆んど影響されない。むしろ最終加工度の違いにより生ずる再結晶粒の大きさによる影響の方が遙に大である。

Fig. 3 は Al-3% Mg 合金板を各温度で加熱後水冷し、ただちに引張試験を行なった場合の結果である。これによると 400°C 以上から水焼入したものは Random Marking が認められなかった。

Fig. 4 は Al-3% Mg 合金板のヒズミ模様の発生における冷却速度の影響を調べるために、410°C の塩浴炉で 12 秒間浸漬後、冷水、沸騰水および油浴中へ焼入れたものについて焼入後直ちに引張試験を行なった場合の結果である。この場合、沸騰水および油浴中に焼入れたものには Random Marking が認められた。

Fig. 5 は Al-3% Mg 合金板を 410°C で 12 秒間加熱水

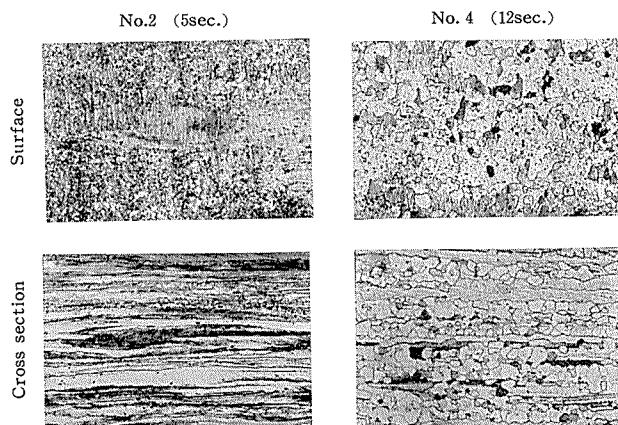


Photo. 2 Effect of annealing time at 400°C on the micro-structure of Al-3% Mg alloys which were rolled to 80% reduction. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

冷後室温に放置あるいは種々の温度で再焼鈍した試料の引張試験結果である。これによると水焼入直後で Random Marking が現われなかつた試料も室温に 3 週間放置あるいは 100°C で 10 分間再焼鈍しただけで Random Marking が現われるようになった。

3・2 引張加工後の再焼鈍の影響

5052 合金板を 300°C で 1 時間焼鈍後、永久伸び約 1.2% (降伏現象が消失する臨界加工度)、3%、7% および 15% まで引張加工を施し、一旦荷重をはずした後直ちにあるいは各温度で再焼鈍後引張試験を行なった結果を Fig. 6 ~ Fig. 9 に示した。

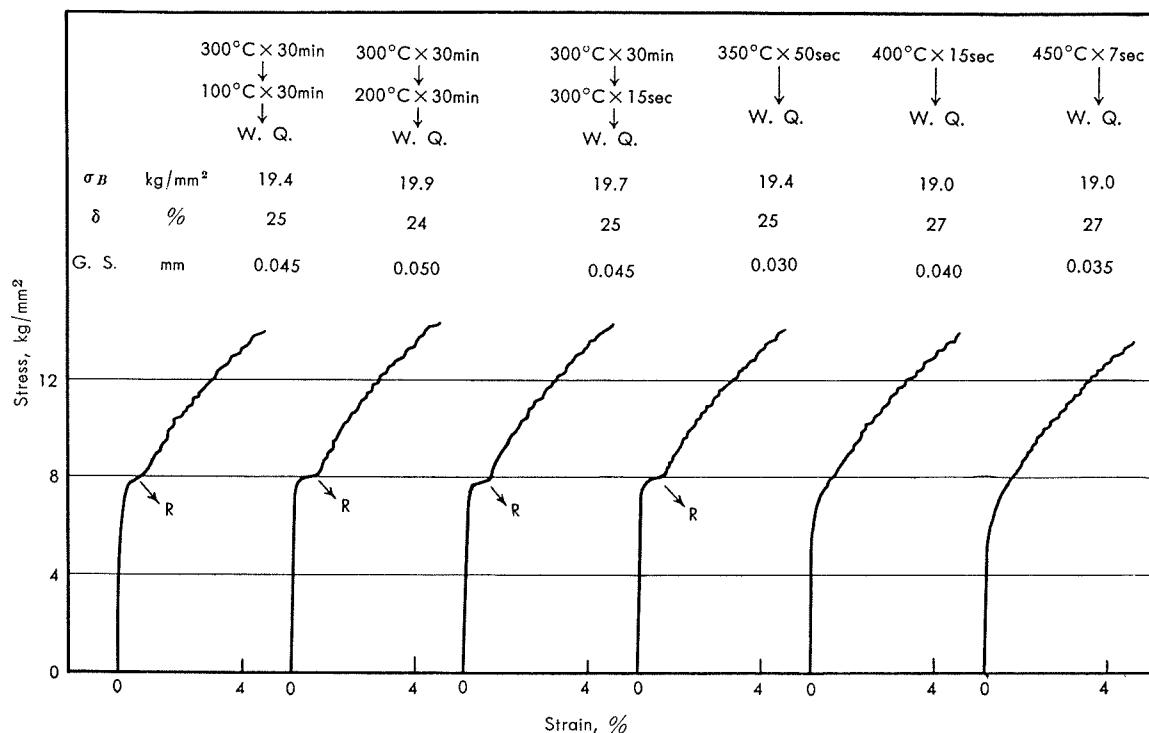


Fig. 3 Relation between the temperature of solution treatment and stress-strain curve for Al-3% Mg alloys.

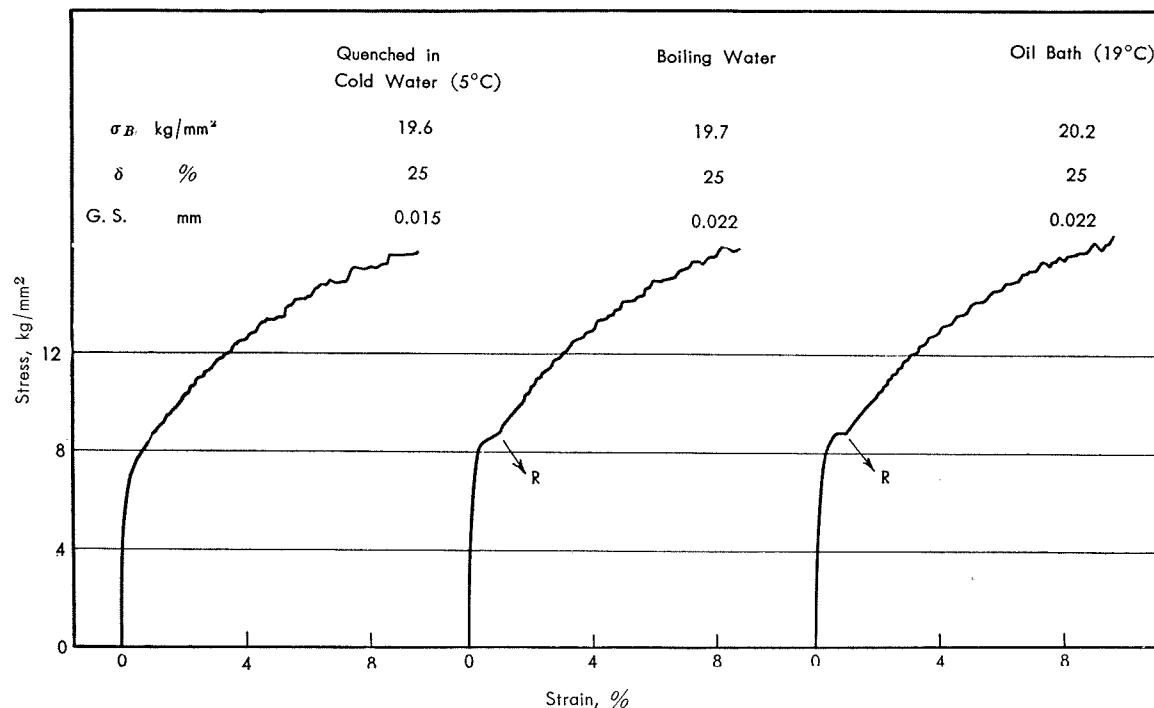


Fig. 4 Relation between cooling rate and stress-strain curve of Al-3% Mg alloys heated at 410°C for 12 sec.

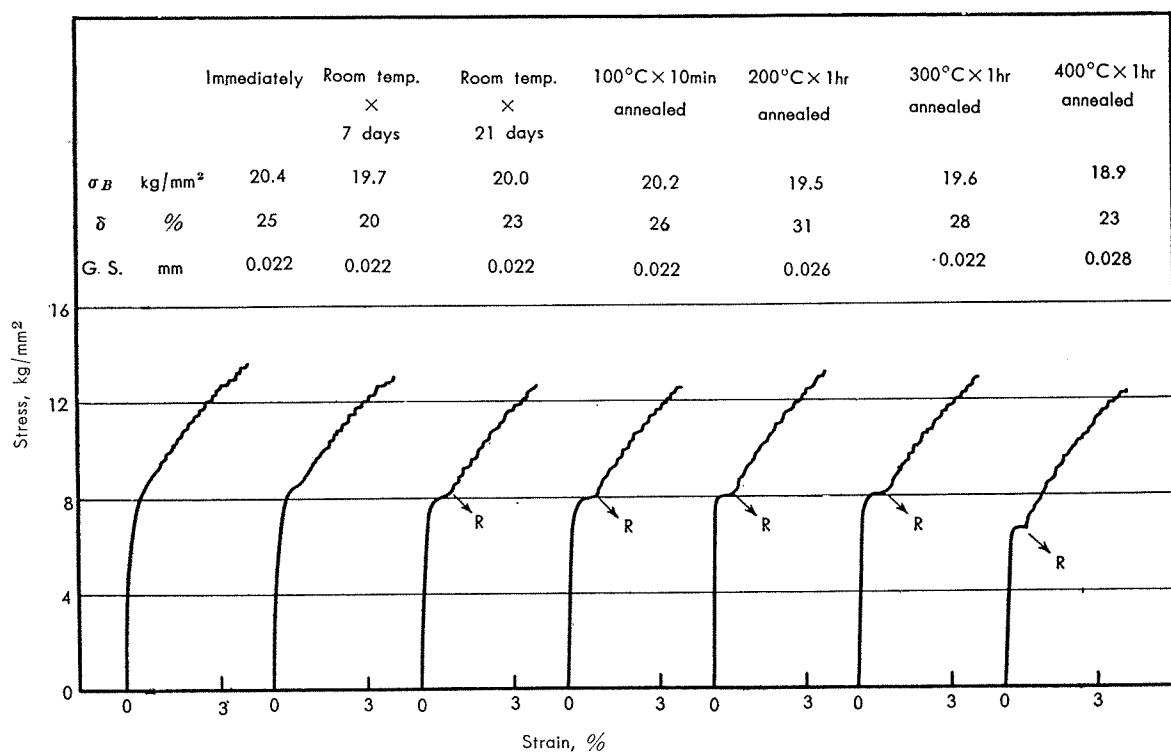


Fig. 5 Effect of the annealing treatment on the stress-strain curve of Al-3% Mg alloys water-quenched after heating at 410°C for 12 sec.

Fig. 6 は最初降伏点まで引張った試片に対する再焼鈍の影響である。これによると永久伸び約 1.2% まで引張った試片を荷重をはずした後直ちに再び引張った場合は、試片表面にかすかに Random Marking が認められるが応力ヒズミ曲線では降伏点は認められなかった。一方約

1.2% まで引張後 150°C で 1 時間焼鈍した試片は肉眼で Random Marking が認められると同時に応力ヒズミ曲線でも再び降伏点が認められた。焼鈍時間を長くして 150°C で 100 時間あるいは 200°C で 300 時間焼鈍した試片は一層著しい降伏点を示した。この場合 2 度目の降伏点

が鉄鋼の場合とは異なり、最初の降伏点よりも低い応力で起っていることは注目すべき事柄である。焼鈍温度を高くして 350°C および 400°C で 30 分間焼鈍した場合は、結晶粒度が若干大きくなつたためか降伏点はあまりはつきりしなかつた。尚焼鈍後に現われる 2 度目の Random

Marking はいずれも最初の Random Marking と無関係に発生した。

Fig. 7 は 3% 引張後の再焼鈍の影響である。150°C および 200°C で長時間焼鈍したものは、ほど最初の状態(3% 引張前)に回復しているが、降伏点、Random

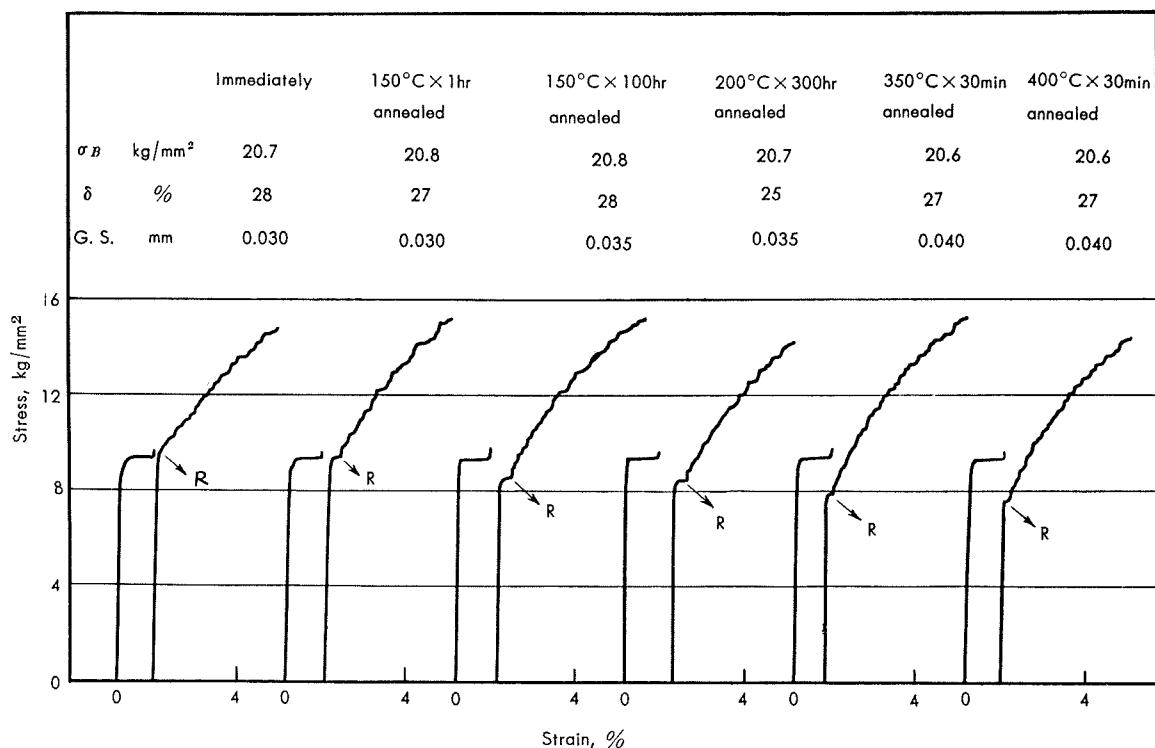


Fig. 6 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys stretched about 1.2 % after annealing at 300°C.

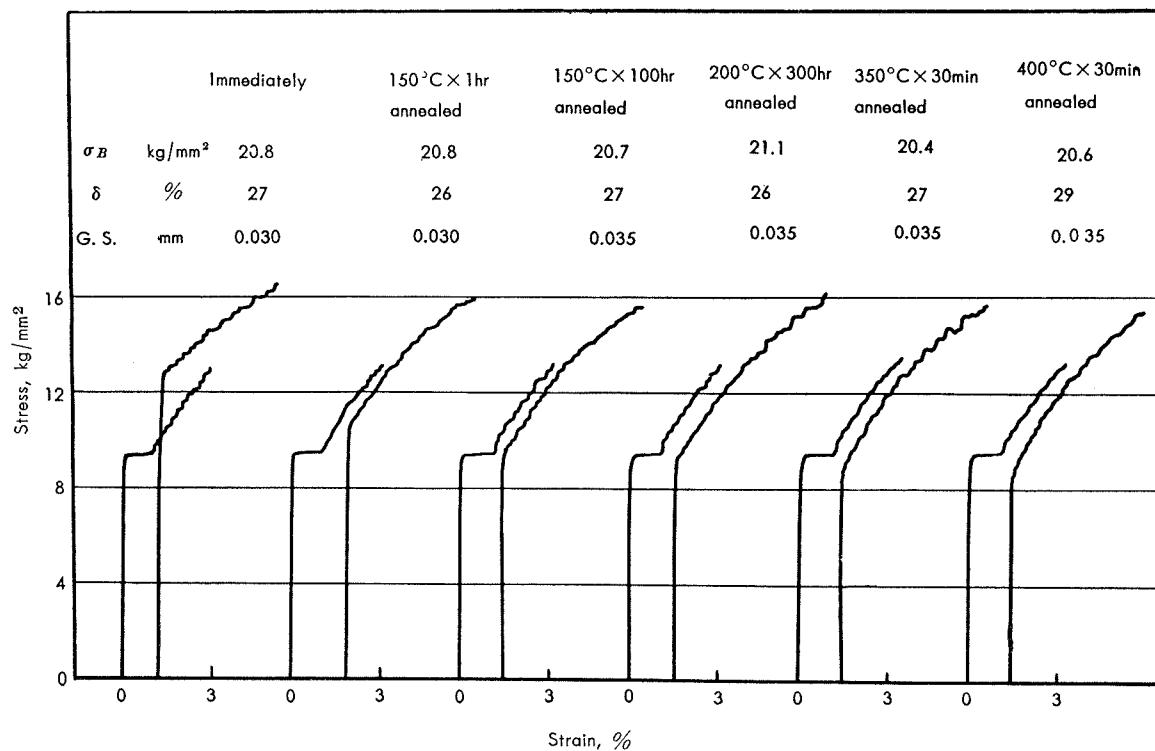


Fig. 7 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys stretched 3% after annealing at 300°C.

Marking 共に認められなかった。又 350°C および 400°C で 30 分間焼鈍した試片は、結晶粒もあまりかわらず、しかも耐力は最初の状態よりも低下しているにもかゝわらず降伏点、あるいは Random Marking のいずれも示さなかった。

Fig. 8 は 7% 引張後の再焼鈍の影響である。この場合は低温度では勿論のこと、 400°C で 30 分焼鈍したものでも最初の状態に回復しきらず（引張強さ、伸びの値は最初の状態に戻っているが、耐力が最初の状態よりも若干高い）又降伏点、Random Marking 共に認められなかった。

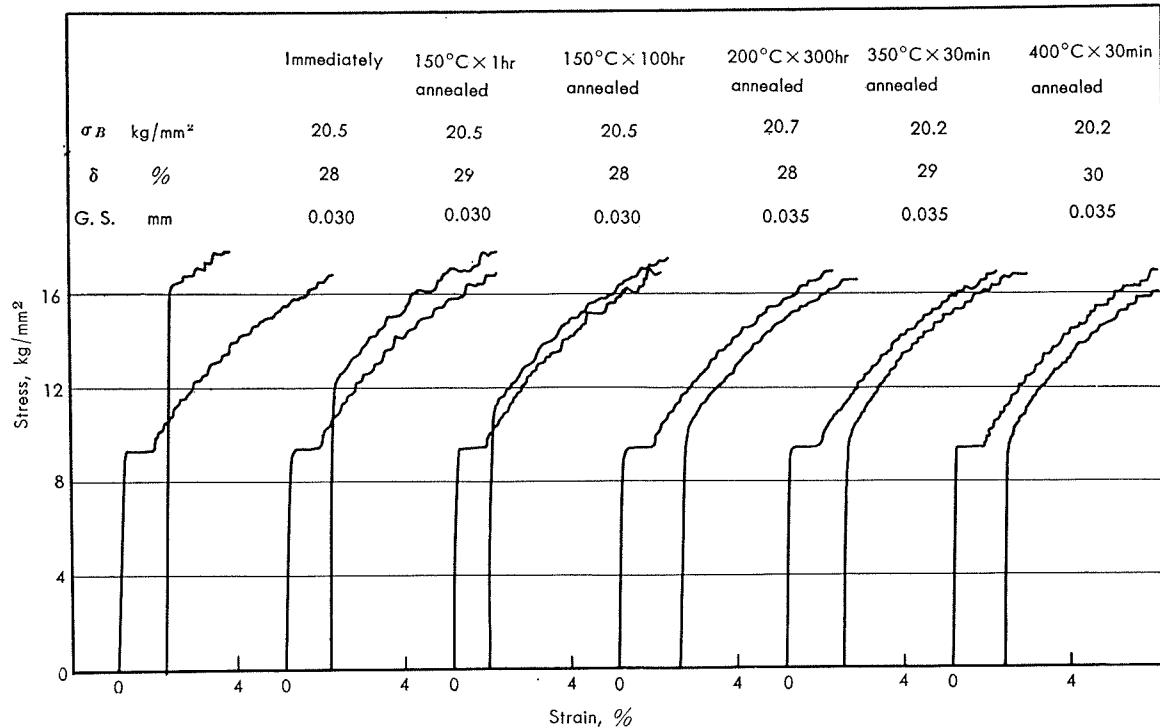


Fig. 8 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys stretched 7% after annealing at 300°C .

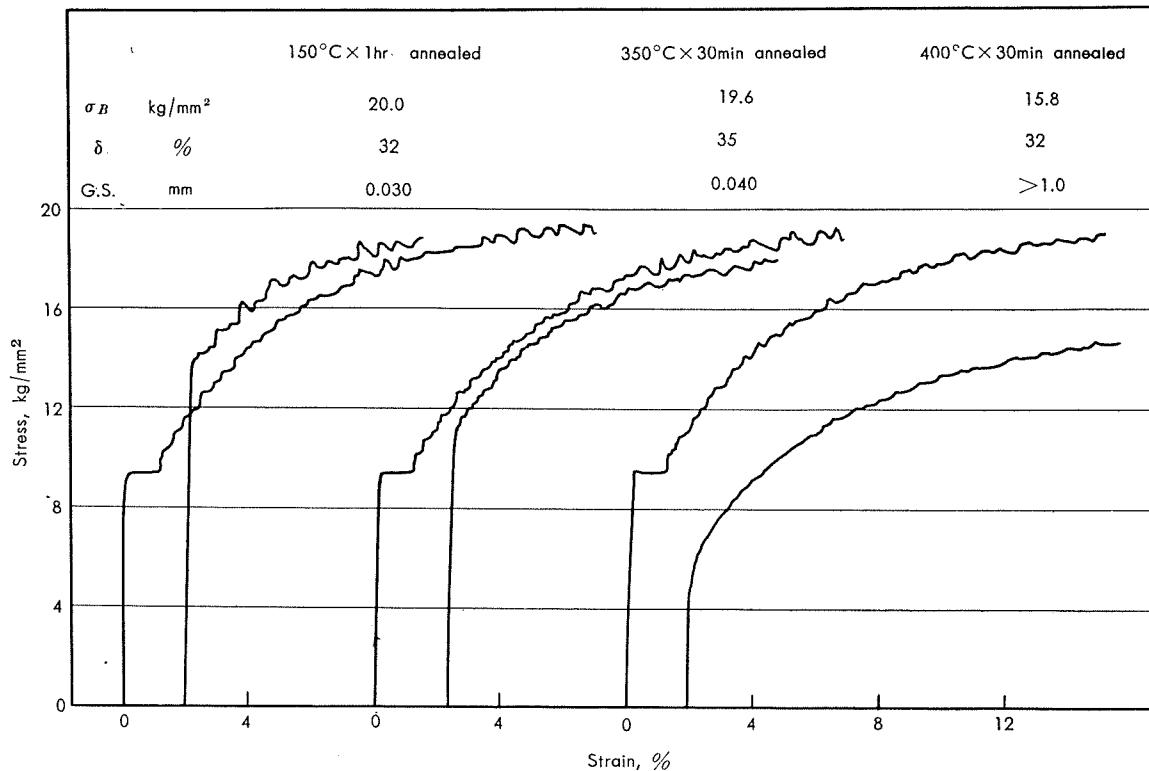


Fig. 9 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys stretched 15% after annealing at 300°C .

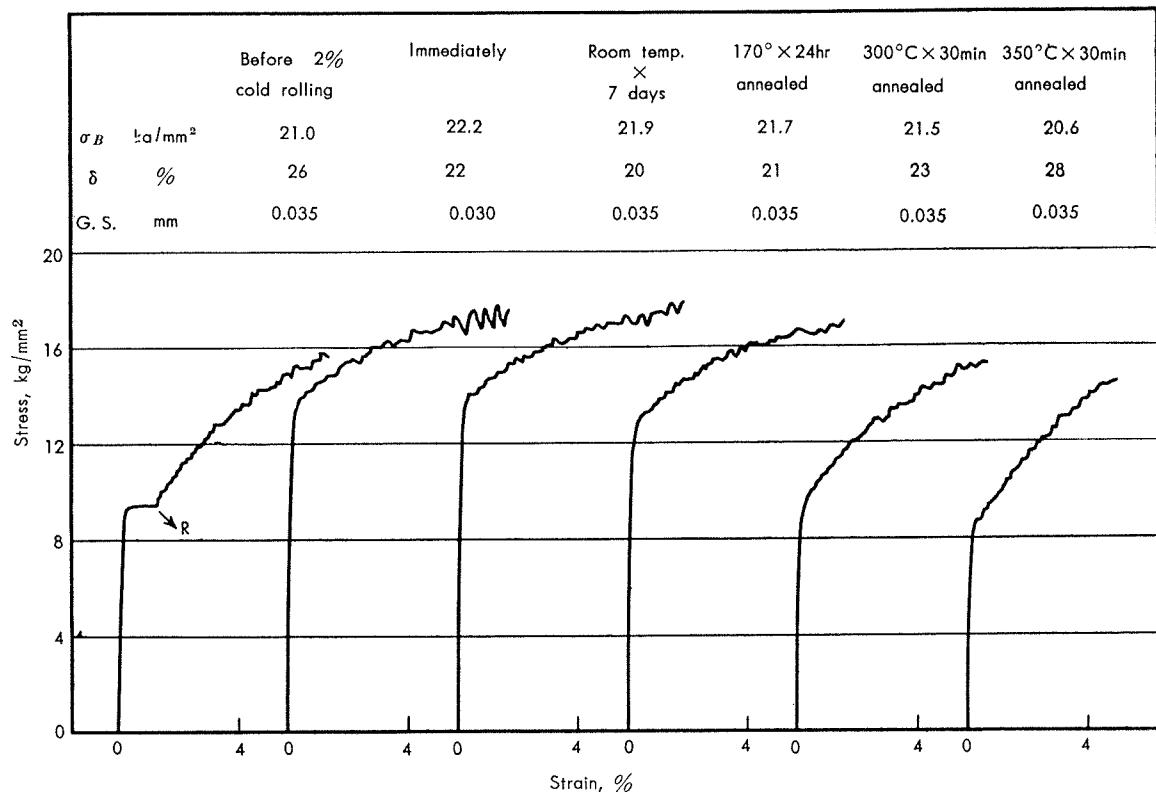


Fig. 10 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys cold rolled 2% after annealing at 300°C.

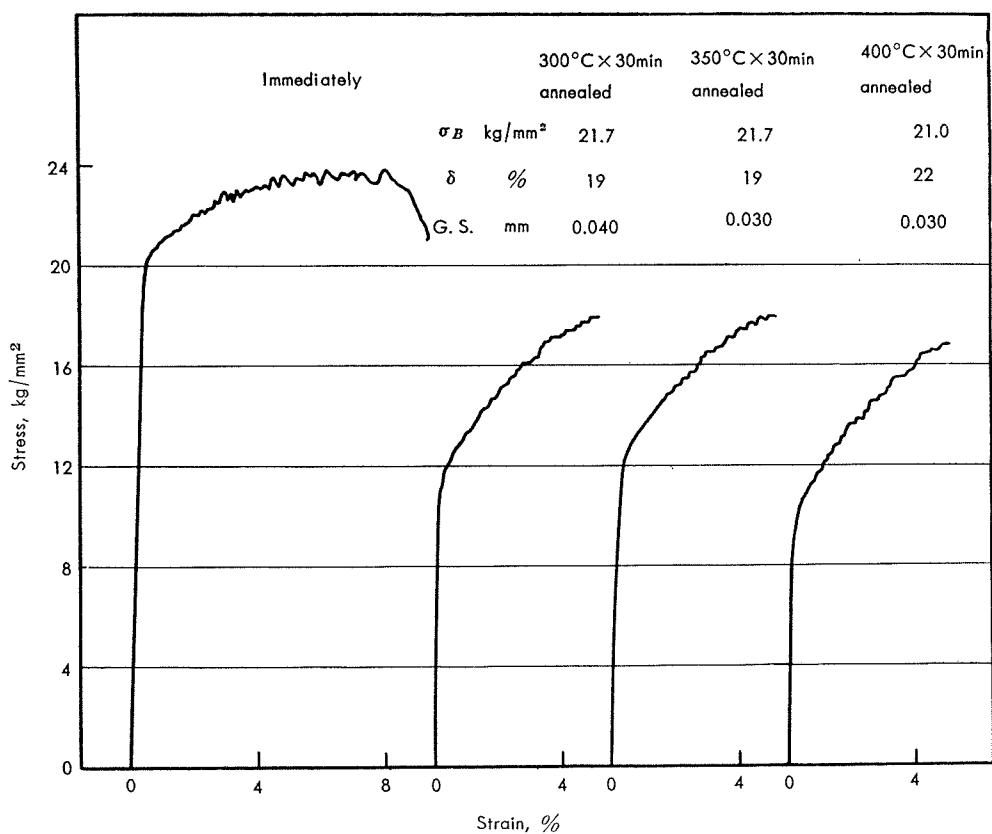


Fig. 11 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys cold rolled 5% after annealing at 300°C.

Fig. 9 は 15% 引張後の再焼鈍の影響である。350°C で 30分間焼鈍したものは耐力だけが最初の状態に回復している。400°C で30分間焼鈍したものは再結晶を起こしたが、その再結晶粒の大きさが粗大であるために肌アレ現象をお

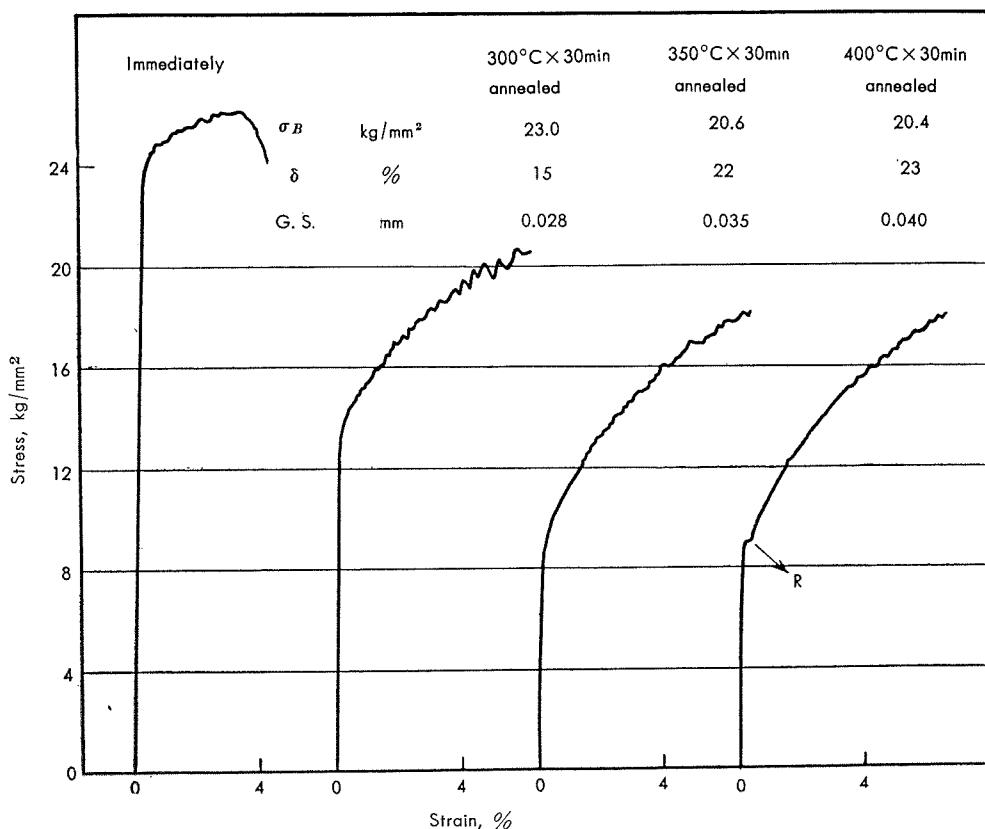


Fig. 12 Effect of the re-annealing treatment on the stress-strain curve of 5052 alloys cold rolled 15% after annealing at 300°C.

こし本来ならば認められるはずである降伏点、Random Marking 共に認められなかった。

3・3 圧延加工後の再焼鈍の影響

5052 合金板を 300°C で 1 時間焼鈍後、約 2%、5% および 15% 冷間圧延後直ちにあるいは各温度で再焼鈍したものについて引張試験を行なった結果を Fig. 10～Fig. 12 に示した。

Fig. 10 は 2% 圧延後の再焼鈍の影響である。2% 圧延直後あるいはこれを 300°C 以下で再焼鈍した場合、Parallel Band は顕著にみられるが、降伏点、Random Marking は共に認められなかった。しかし 350°C で 30 分間再焼鈍したものは、機械的性質からほゞ最初の状態に回復しており、Random Marking は認められなかったが、かすかに降伏点が認められた。

Fig. 11 は 5% 圧延後の再焼鈍の影響である。この場合は低温度では勿論のこと、400°C で 30 分焼鈍した試料でも最初の状態に回復しきらず、しかも後述の如く再結晶していないので、降伏点、Random Marking 共に認められなかった。

Fig. 12 は 15% 圧延後の再焼鈍の影響である。350°C で 30 分焼鈍した試料は、強度的には殆んど最初の状態 (15% 圧延前) に回復しているが降伏点、Random Marking 共に認められなかった。一方 400°C で 30 分焼鈍し

た試料はわずかの降伏点と Random Marking を示した。これは後述の如く 350°C で焼鈍したものは再結晶していないが、400°C で焼鈍したものはほゞ再結晶を完了しており、しかも再結晶粒の大きさは比較的微細 (0.04mm) であり、前述の 15% 引張加工材を 400°C で焼鈍した場合のごとく粗大化しなかった。この原因については、圧延加工と延伸加工との加工方法の相異が材料の塑性変形の形態に相異をもたらしたためと推定する。

4. 結果に対する考察

以上機械的性質および応力—ヒズミ曲線から得た結果について X 線回折と顕微鏡組織により検討を加えた。

Photo.3 は 5052 合金を 5% あるいは 15% 圧延したままの組織およびこれを 400°C で 30 分焼鈍した際の表面の組織ならびに X 線回折像を示したものである。これによると顕微鏡組織からは再結晶の有無は殆んどわからないが、X 線回折像からは、15% 圧延材は 400°C の焼鈍によってほゞ再結晶を完了しているが、5% 圧延材の方は殆んど再結晶していないことがわかる。

Photo.4 は 5052 合金を約 1.2% 引張った時に発生した Random Marking の部分およびこれを 300°C で 30 分焼鈍した場合の X 線回折像である。300°C で焼鈍したものは引張ったままのものに比較して若干像が鮮明になっ

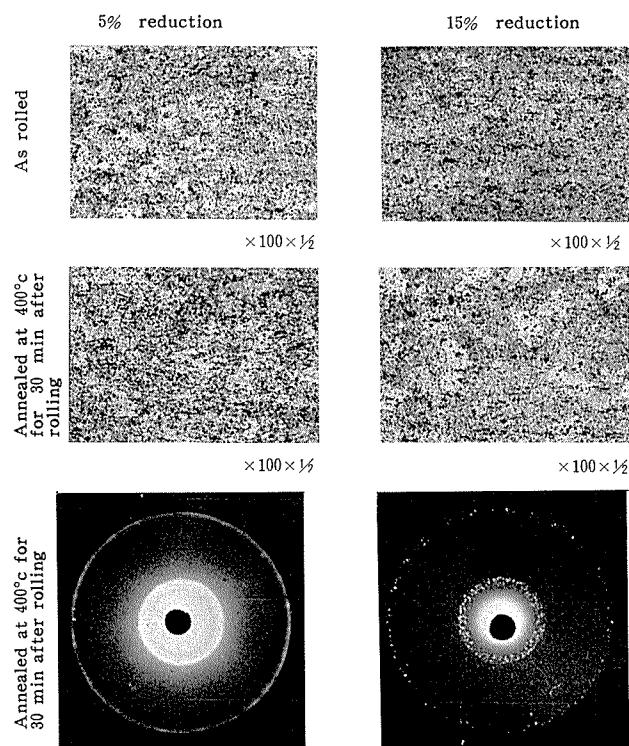


Photo. 3 Micro-structure and X-ray diffraction pattern of 5052 alloys which were cold rolled to 5% or 15% reduction, followed by annealing at 400°C.

ているが、再結晶組織にはなっていなかった。

実験結果およびX線回折による検討から5052合金板を1~15%引張加工あるいは2~15%圧延加工後400°C以下の温度で再焼鈍した際の総合結果をTable 3にまとめた。⁽³⁾従来のPhilips等の研究においても、5%程度の圧延加工を施したもののは再焼鈍した場合、非再結晶温度では再びRandom Markingが現われないことが発表されているが、今回の我々の実験では、この弱加工の程度を更にくわしく調査した結果、前述のPhillips等の研究における

非結晶処理を実施しても、加工度が非常に小さい場合には、前述のX線解析の結果によてもわかるごとく再結晶組織になっていないにもかかわらず、温度上昇と共に再びRandom Markingあるいは降伏点を発生する恐れのあることを発見した。これら機構の解明については今後の実験に待たなければならない。

先に発表したアルミニウム合金に現われる引張加工ヒズミ模様の研究(第1報)⁽⁴⁾ならびに今回の実験結果を総括すると、Al-Mg合金特に5052合金に現われる引張加工ヒズミ模様発生の工業的防止法としては次のものが考えられる。

(1) 結晶粒度の調整、0.055~0.060mm以上

(2) 400°C以上から水焼入

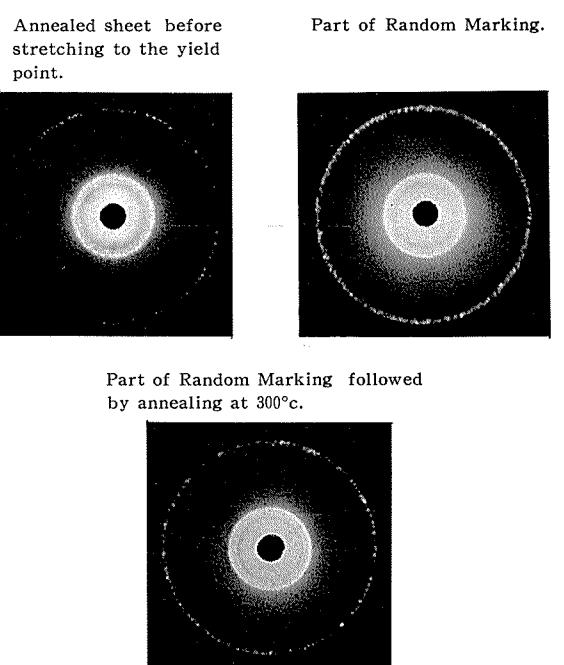


Photo. 4 X-ray diffraction patterns of 5052 alloys which were stretched to the yield point, or followed by annealing at 300°C.

Table 3 Effect of the re-annealing treatment below 400°C on the re-yielding phenomena, recovery and recrystallization of 5052 alloys stretched or cold rolled after annealing at 300°C.

	Stretched				Cold rolled		
	1.2%	3%	7%	15%	2%	5%	15%
Re-yielding Annealing temp., °C	○ 150~400	●	●	●	○ 350	●	○ 400
Re-Random Marking Annealing temp., °C	○ <400	●	●	●	●	●	○ 400
Recovery Annealing temp., °C	△ 150	△ 350	△ 400	△ 400	△ 350	△ 400	△ 400
Recrystallization Annealing temp., °C	■	■	■	□ 400	■	■	□ 400
Grain size Annealing temp., °C	<0.040	<0.035	<0.035	>1.0 400	<0.035	<0.040	<0.040

○ Re-yielding or Random Marking was appeared
○ Appeared, very faintly
● Not appeared

△ Completely recovered
▲ Almost recovered
□ Recrystallized
■ Not recrystallized

- (3) 数パーセントの引張加工、あるいはその後 350～400°C で再焼鈍
- (4) 数パーセントの圧延加工、あるいはその後 350～400°C で再焼鈍

このうち (1) は或程度以上に結晶粒が大きくなると肌アレの恐れがある。(2) は水焼入直後ではヒズミ模様は発生しないが常温にしばらく放置しておくと再び発生する恐れがある。(3) は Random Marking は出ないが Parallel Band が最初から発生しており好ましくない。(4) も数パーセント加工したままでは材料が若干とも硬化しており変形が困難である。又 Parallel Band が焼鈍材に比較して発生しやすいため欠点もある。又 2% 以下のごくわずかの加工では高温で再焼鈍した場合に再び Random Marking が発生する恐れがある。結局、現在工業的に引張加工ヒズミ模様発生防止法としては、

- (1) 4～7% 冷間圧延後 350～400°C で再焼鈍する
- (2) 結晶粒度を 0.005～0.060mm 以上、肌アレしない程度に調整する

2 方法が最も適当と考える。

5. 結 言

Al-3% Mg 合金および 5052 合金の引張加工ヒズミ模様の発生におよぼす熱処理の影響について研究した結果

- (i) Al-3% Mg 合金冷間圧延材は、焼鈍温度あるいは焼鈍時間を変化した場合、いずれも 80% 程度再結晶を完了した時にはじめて Random Marking 又は応力ヒズミ曲線上の降伏点を示した。
- (ii) Al-3% Mg 合金板を 400°C 以上から水焼入したもののは Random Marking を発生しないが、空冷は勿論のこと、油浴あるいは沸騰水中に焼入したものには Random Marking が発生した。水焼入して一旦 Random Marking が発生しなくなったものも常温に 3 週間放置しておくと再びそれが現われるようになった。
- (iii) 5052 合金焼鈍板を降伏現象が消滅する臨界加工度まで引張加工し、荷重を下した後直ちに引張ったものには降伏点が現われないが、150°C 以上の温度で再焼鈍したものには再び降伏点が現われた。この場合 2 度目の降伏点が、鉄鋼の場合とは異り、最初の降伏点よりも低い応力で起っていることは注目すべき事柄である。一方 3% 以上引張加工したものは高温で再焼鈍した場合完全に回復しているにもかかわらず再び降伏点は現われなかった。
- (iv) 5052 合金焼鈍板を 2% 冷間圧延したものは、Random Marking 降伏点共に認められないが、これを 350°C 以上の温度で再焼鈍したものは再び降伏点を示す傾向があった。5% 程度以上の加工を施したもののは、機械的性質では殆んど回復しても再結晶しない限り再び降伏点を示すことはなかった。

(v) 今回の実験結果と前報（第1報）を総括すると、Al-Mg 系合金特に 5052 合金の引張加工ヒズミ模様発生を工業的に防止する方法としては
 v-i 4～7% の冷間圧延後 350～400°C で再焼鈍する
 v-ii 結晶粒度を 0.055～0.060mm 以上肌アレしない程度に調整する
 2 方法が最も適当と考えられる。

文 献

- (1) R. Chadwick, W.H.L. Hooper: J. Inst. Metals, 80(1951～52), 17.
- (2) W.H.L. Hooper: J. Inst. Metals, 81(1952～53), 563.
- (3) V.A. Phillips: Sheet Metal Industries, 30(1953), 977, 1048.
- (4) 畑、寺井、馬場:住友軽金属技報1(1960), 1.

P

30

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 2, APR., 1961

アルミニウムの再結晶集合組織と異方性について（第1報）

鋳塊予備加熱による不純物の挙動が再結晶集合組織と
異方性におよぼす影響

網 谷 俊 男

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

アルミニウムの再結晶集合組織と異方性について（第1報）

鋳塊予備加熱による不純物の挙動が再結晶集合組織と
異方性におよぼす影響

網 谷 俊 男*

On the Texture and Anisotropy of Annealed Aluminium Sheets. (Rep.1)

On the Effect of Preheating Conditions on the Recrystallization
Texture and Anisotropic Properties of Annealed Aluminium Sheets.

by Toshio Amitani

The problem of the anisotropic properties of aluminium sheets is regarded as of great importance to makers of the earing phenomena which occur during deep drawing. Experiments were carried out to study the effect of preheating ingots on the anisotropy and recrystallization texture of the annealed aluminium sheets. By the present investigation the following results were obtained;

(1) In the aluminium sheet which was hot-and cold-rolled from the ingot without any intermediate annealing treatment, the recrystallization texture and the anisotropy of the annealed sheet depend on the preheating temperature and time before rolling.

(2) The above effect of the preheating was not observed in high purity aluminium ingots, but in commercial aluminium. This implies that the effects are concerned with the impurity elements in the aluminium ingots.

(3) When a commercial purity aluminium ingot was preheated and rolled the recrystallization texture of the annealed sheet retained most of main component of the rolling texture (123) [1̄21], and this results in a 45° earing by deep drawing. When the ingots was not preheated, the second orientation (100)[001] appeared and a 90° earing was observed.

(4) It was revealed by microscopic observation and electric resistance measurement that the precipitation of impurities was introduced by the preheating treatment of the ingot. It may be possible to conclude that the changes in the anisotropy and the recrystallization texture are induced by the precipitation of the impurities when the ingot is preheated.

1. 緒 言

アルミニウム板の再結晶集合組織が原因となって諸性質に異方性が現われる事が従来から良く知られた事実である。

例えば Aust, Morral⁽¹⁾は深絞りの際発生する『耳』(earing)の発生状況と集合組織の相関性を Hill⁽²⁾の塑性理論から論じている。又畠によれば異方性の殆んどないアルミニウム焼鈍板の再結晶集合組織は(110)-[112], (123)-[1̄21]と(100)-[001]の主方位を適度に含有するものである事を示した。アルミニウムに限らず他の金属においてもこの様に再結晶集合組織の変化は諸性質の異方性に直接影響するものであるからこの集合組織の生成機構を究明することは極めて重要な事であり、又大いに興味深いものである。⁽⁴⁾この生成機構を説明しようとするものの第1に Burgers

によって唱えられた“Oriented nucleation”説と Beck⁽⁵⁾⁽⁶⁾等によって提案されている“Oriented growth”説がある。前者は再結晶粒の方位はもっぱら発生した核の方位によって支配されると云う考え方で後者は発生した核の方位は無秩序な方位をもったものであるが焼鈍によって優先的な成長が行われると云う考え方である。この何れかの理論で説明しようと種々の実験がなされているが得られた結果は現在の所まちまちで再結晶組織に於ける優先方位の生成機構は混とんとした状態にある。この様に再結晶集合組織の生成機構が明確に説明されない理由は一体何が原因となっているのであろうか。この点を明確にする目的で系統的な実験を行ったが先ず第1報では従来から比較的無視されていた不純物の挙動と再結晶集合組織の関係について調査を行ったものである。

*研究部

2. 実験方法

試料は 99.5% 程度の純度を有するアルミニウムの連続鉄造法で作った約 200kg (750×250×396mm) の鋳塊、および 99.0%, 99.9% 程度の純度を有するアルミニウムを傾注法によって作った約 2kg(150×170×27mm) の鋳塊を使用した。Table 1 に試料の分析値を示す。200kg の

Table 1 Chemical composition of specimens.

	No.	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ti	Al
C.C.P.	1	0.018	0.16	0.37	0.014	0.001	0.01	0.01	99.4
P.M.	2	0.027	0.17	0.59	0.014	0.004	0.01	Tr.	99.1
P.M.	3	0.002	0.06	0.004	0.009	0.006	Tr.	Tr.	99.07

連続鉄造法によって作った鋳塊からは Fig. 1 に示す様な要領で試料を切出し 100×200×25mm の寸法のものを採

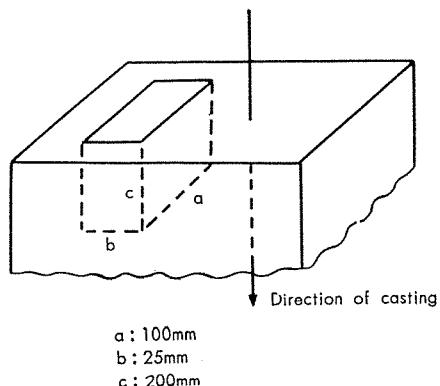


Fig. 1 Extraction method of specimen.

取した。これらの表面は切削して約 20mm とし Table 2 で示す温度および時間で予備加熱を行い一旦常温に空冷し

Table 2 Preheating condition of aluminium ingot.

Temperature	400°	450°	500°	550°	600°
Time	0	8.	24.	46.	

再び全部を 400°C に加熱しその温度で約 10mm 迄圧延加工した。途中で焼鈍する事なく以下常温で圧延して 1mm の板に仕上げた。完成したアルミニウム圧延板を 350°C で 1hr 烧鈍した後 X 線によって極点図を作図しその集合組織の検討を行い、その後 Fig. 2 で示す円錐形ダイス (Conical dies) でもって深絞り試験をして出来たカップの外観を Photo. 1 に示す。又 Fig. 3 に示す様に圧延方向に対して 45°, 135°, および 225°, 315° の 4 ケの耳を発生したものを 45° 型の耳とし、一方 0°, 90°, 180°, および 270° の 4 ケの耳を発生したものを 90° 型の耳とした異方性の強弱に関しては Fig. 4 に示す様な方法で高サを測定しこの平均値をもって異方性の強弱とした。

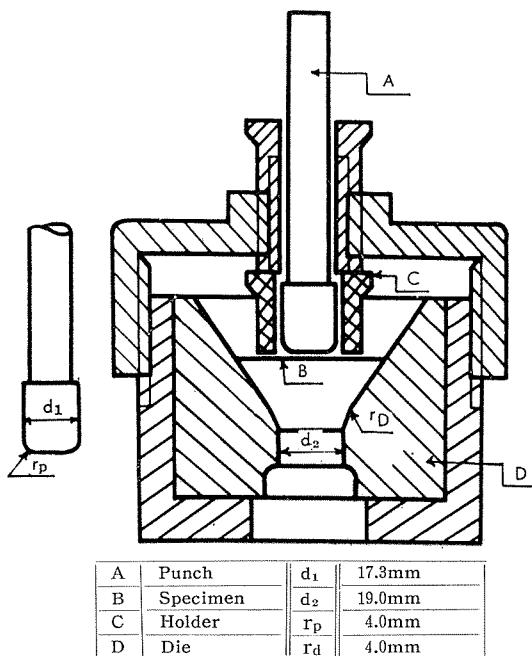


Fig. 2 Cupping tester with conical dies.

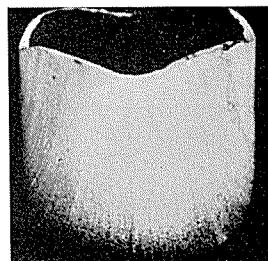


Photo. 1 Appearance of cup drawn by the conical dies.

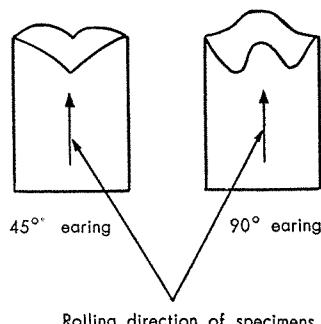


Fig. 3 Appearance of cups which are drawn from anisotropic materials.

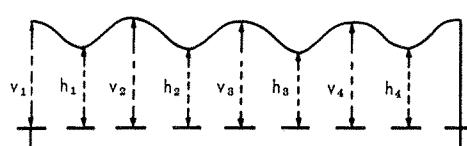


Fig. 4 Measurement of earing.

3. 実験結果

始めに圧延以前の予備加熱が最終焼鈍板の集合組織と異方性におよぼす影響について調査を行った。Fig. 5 に得られた結果を示す。横軸は鋳塊を圧延前に加熱した温度であり、加熱時間は図中に示してある。加熱後空冷し再び

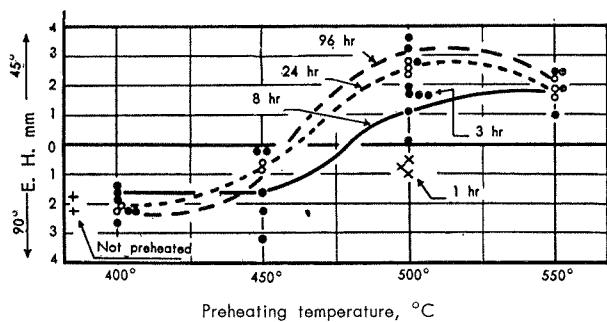


Fig. 5 Earing of annealed commercial purity aluminium sheet, showing effect of preheating temperature. Continuous casting ingot.

400°C に加熱して圧延して 10mm とし以後常温で圧延して 1mm の板に仕上げた。何れの場合も最終の焼純温度は 350°C で 1hr 加熱してある。図から解る様に 500°C 以上の温度で铸塊を加熱する事によって 45° 型の耳が発生する様になる。Fig.6 は 500°C で何時間加熱する事によって

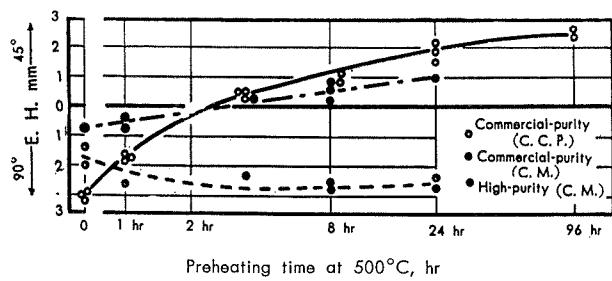


Fig. 6 Earing of annealed high and commercial-purity aluminium sheets, showing effect of preheating time at 500°C.

90° 型に発生した耳が 45° 型に変化するかを示すものである。高純度アルミニウム以外は約 3hr 以上の加熱で 45° 型の耳が発生する様になる。この様に不純物を含有する普通純度のアルミニウム焼純板の異方性は圧延以前の铸塊の予備加熱によって影響を受ける事が明らかになった。Photo. 2 に得られたカップの外観を示す。この様に異方

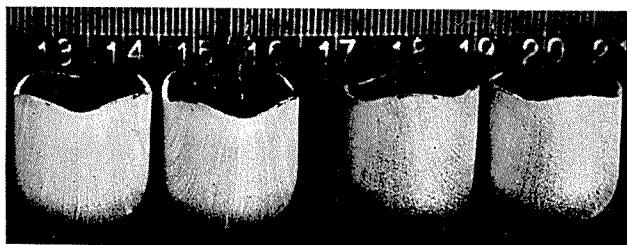


Photo. 2 17mm dia cups drawn from 40mm blanks, showing 45°-earing (left) and 90°-earing (right).

性が変る事は当然これらのアルミニウム焼純板の再結晶集合組織の主方位が異なるものと推察されるので、次に铸塊予備加熱による再結晶集合組織の変化を調査した。Fig. 7, 8, 9 および 10, に得られた極点図が示してある。Fig. 7 お

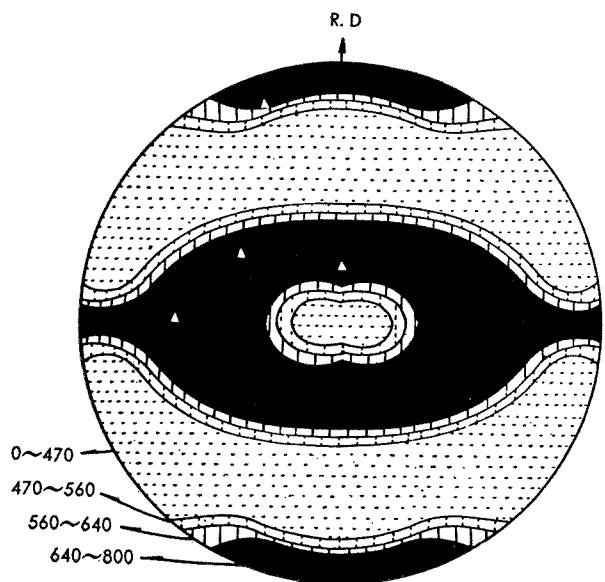


Fig. 7. (111) pole figure of 90 per cent rolled aluminium sheet made from the ingot preheated at 520°C in 8 hr. The positions of (123), (1-21) are indicated by △

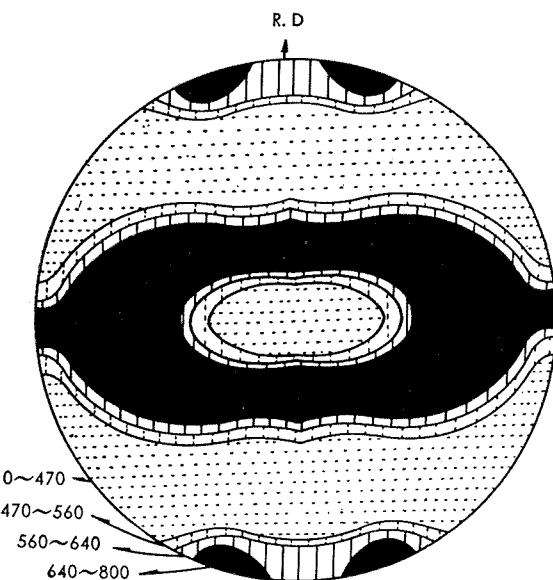


Fig. 8 (111) pole figure of 90 per cent rolled aluminium sheet made from the ingot not preheated. The positions of (123), (1-21) are indicated by △

より Fig. 8 は铸塊の時に予備加熱を行ったもの行わないものから得られた最終焼純以前の加工状態に於ける板の極点図である。加工板の極点図から見て両者の集合組織は大体同一の状態にあって所謂圧延集合組織を形成している。所がこれを焼純して形成された再結晶集合組織は Fig. 9 および 10 が示す様にその趣を異にする。即ち铸塊時に予備加熱せられたものはその再結晶集合組織が圧延集合組織に近似している。一方予備加熱を行わないで板に仕上げ、焼純して得られた板は新らしい第 2 の主方位が発達しているが

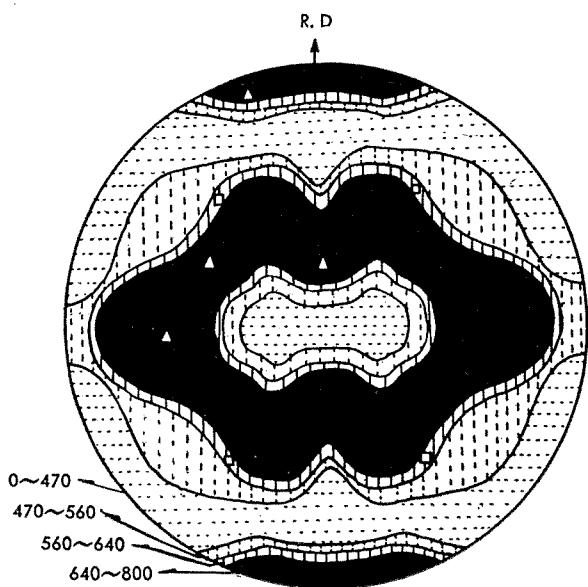


Fig. 9 (111) pole figure of made annealed aluminium sheet made from the ingot preheated at 520°C in 8 hr. The positions of (123), [1̄21] are indicated by \triangle and (100), [001] are indicated by \square

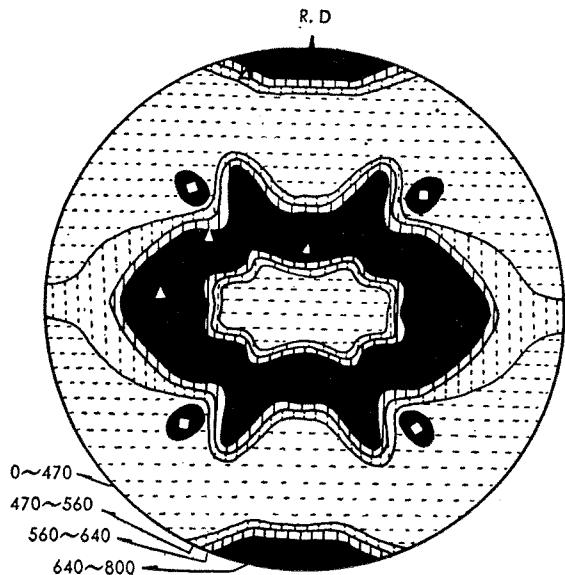


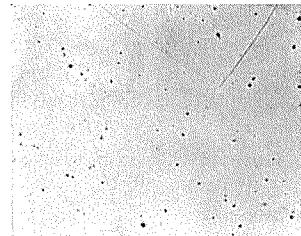
Fig. 10 (111) pole figure of annealed aluminium sheet made from the ingot not preheated. The positions of (123), [1̄21] are indicated by \triangle and (100), [001] are indicated by \square

これは(100)[001]の方位に近い所謂“Cube texture”となっている事が図から明らかである即ち鋳塊予備加熱は最終焼鈍によって新らしく発生する第2の主方位(100)[001]の発達を妨げ圧延集合組織をそのまま焼鈍板に残留せしめる効果がある事が解った。

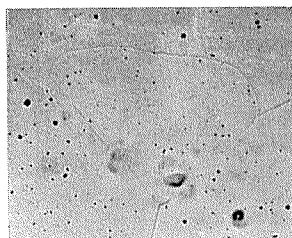
4. 考 察

以上の実験の結果鋳塊の予備加熱は再結晶集合組織の生成機構に関する重要な因子である事が解った。然らば何

故予備加熱は焼鈍板の集合組織に効果を与えるのである。ここで始めに考えなければならない事実は高純度アルミニウム板には予備加熱の効果が全く無い事である(Fig. 6 参照)これによってアルミニウム鋳塊に含有されている不純物の挙動が予備加熱と直接関係があるものと推定される。即ちアルミニウム中の不純物の大部分は Fe, Si であるからこれらの挙動が再結晶集合組織と異方性に影響を与えるのである。この点を明確にする為に予備加熱による鋳塊中の不純物の変化を先ず顕微鏡で捉えた。Photo. 3, 4, 5, 6 および 7 に得られた結果が示してある。



(a) Not preheated $\times 100 \times \frac{2}{3}$



(b) 520°C, 1hr $\times 100 \times \frac{2}{3}$

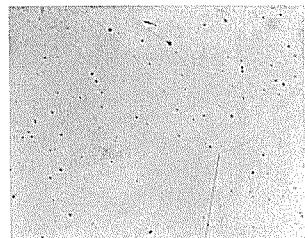
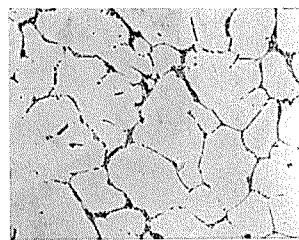


Photo. 3 Microstructure of high-purity aluminium ingot (chill cast) preheated at 520°C in various time.



a) Not preheated $\times 100 \times \frac{2}{3}$



(b) 520°C, 1hr $\times 100 \times \frac{2}{3}$



(c) 520°C, 5hr $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. 4 Microstructure of commercial-purity aluminium ingot (chill cast) preheated at 520°C in various time

これらの写真から明らかであるが普通純度のアルミニウム鋳塊は加熱時間が長くなるにつれ粒内が変化している。一方高純度アルミニウム鋳塊には全くこの変化が見受けられ

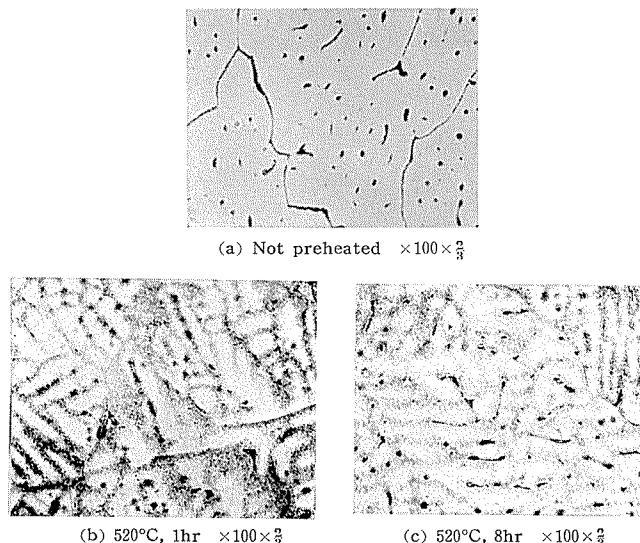


Photo. 5 Microstructure of commercial-purity aluminium ingot (continuous casting) preheated at 520°C in various time.

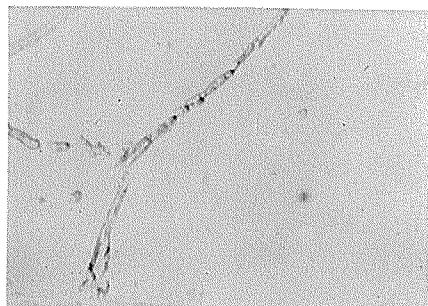


Photo. 6 Microstructure of commercial-purity aluminium ingot (chill casting). Not preheated $\times 500$

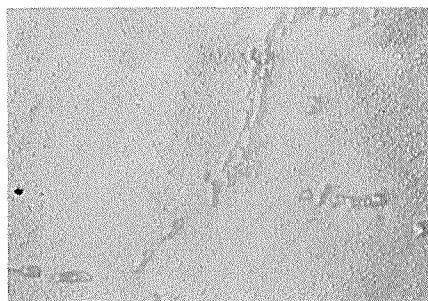


Photo. 7 Microstructure of commercial-purity aluminium ingot (chill casting). Preheated at 520°C in 8 hr. $\times 500$

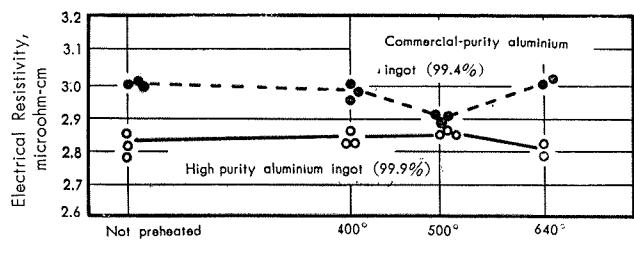


Fig. 11 The effect of preheating on the electrical resistivity of aluminium ingot (chill cast). Specimens are quenched in water from each temperature and then measured.

ない。この変化は粒界に予め存在していた不純物の拡散であるか、粒内に過飽和の状態で固溶されていた不純物の析出であるかを調べる為に電気抵抗の変化を測定した。Fig. 11に得られた結果が示してある。これによると 500° 近傍で普通純度のアルミニウム鉄塊のみ電気抵抗が減少している事が解るがこれは不純物がこの温度で析出したものと推定される。前にも述べた様にアルミニウム中の不純物の大部分は Fe と Si であるが、Si のこの程度の含有量では状態図から考えて、この温度で析出するとは考えられない。残る Fe も平衡状態ではアルミニウム中に殆んど固溶しないが、比較的急冷して作られた鉄塊では Roth, Hofmann によってアルミニウム中に過飽和の状態で固溶される事が報告されている。これから考えて鉄塊の予備加熱によって含有不純物中の Fe が析出したものと考えられる。そしてこの Fe のアルミニウム中の第2相としての析出物が再結晶集合組織の生成機構に関係する大きな因子である事が解った。Fig. 11に示してある様に 640°C で加熱したもののが電気抵抗が再び増大しているが、これは 640°C に於て Fe の固溶度が増加する為再固溶せられた結果と考えられる。電気抵抗を測定した試料の顕微鏡組織を Photo. 8 に示し

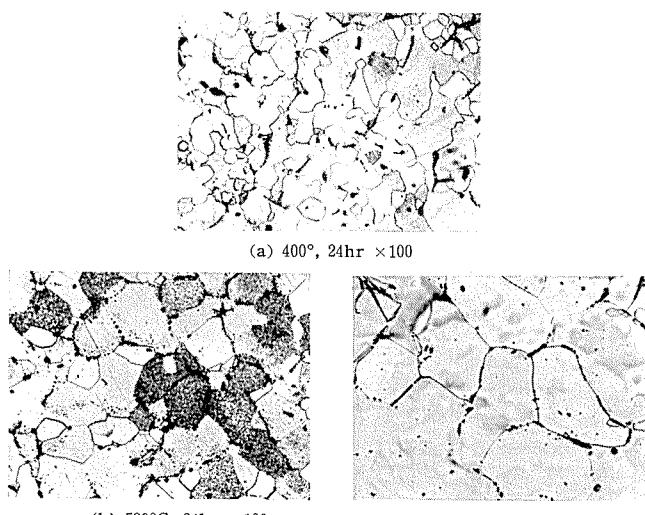


Photo. 8 Microstructure of commercial-purity aluminium ingot, showing change by preheating.

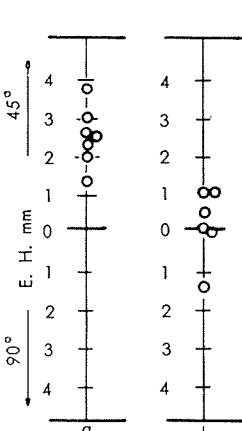


Fig. 12 Earing of annealed commercial-purity aluminium sheet, showing effect of preheating temperature. (a) are preheated at 500°C, 96 hr. (b) are preheated at 600°C, 96 hr.

600°Cで予備加熱を行ったものの耳は低く異方性の少ない事を示している。以上得られた実験結果に多少の推定を

加えて要約すると Table 3 の様になる。

Table 3 Change of physical and anisotropic properties by preheating condition.

	Preheating temperature, °C	Microstructure of ingot	Electric resistance of ingot	Rolling texture	Recrystallization texture	Earing
High-purity aluminum (99.9%)	~650	Not change	Not change	(123)(1̄21)	(100)[001]	90°
Commercial-purity aluminium (99.0%)	~400	Not change	Not change	(123)(1̄21)	(100)[001]	90°
	450~550	Precipitate	Decrease	(123)(1̄21)	(123)(1̄21)	45°
	550~650	Resolute	Increase	(123)(1̄21)	(100)[001] (123)(1̄21)	90°+45°

5. 総 括

アルミニウム鉄塊に予備加熱を行ってその焼鈍板の再結晶集合組織と異方性におよぼす影響を調査し、次の様な結果を得た。

(1) 中間焼鈍を行う事なく鉄塊から熱間圧延および冷間圧延されたアルミニウム板の焼鈍後の再結晶集合組織および異方性は、圧延前の鉄塊予備加熱温度および時間に支配される。

(2) 上記加熱の影響は高純度アルミニウムにおいて認められず普通純度アルミニウムに於て認められる。この事から鉄塊予備加熱はアルミニウム鉄塊に含まれる不純物の挙動と関係がある事を意味する。

(3) 顕微鏡の観察および電気抵抗の測定の結果、鉄塊予備加熱によって Fe が析出する事が解りこの第 2 相としての Fe 化合物が最終焼鈍板の集合組織と異方性に影響するものと思われる。

(4) 普通純度アルミニウム鉄塊に予備加熱を加えると、その焼鈍板の集合組織は、圧延集合組織の主方位を多く残す様になり、その結果 45° 型の耳を深絞り加工後発生する様になる。又予備加熱を行わない場合は、第 2 の方位 (100)[001] が現われ 90° 型の耳を発生する。

文 献

- (1) K. T. Aust and F.R. Morral: J. of Metals, 3(1953), 431.
- (2) R. Hill: Proc. Royol Soc., 193(1948), 281.
- (3) 畑, 竹内: 日金誌, 18(1954), 371.
- (4) W.G. Burgers and P.C. Lowwerse: Z. Phys. 67(1931), 605.
- (5) P.A. Beck, P. R. Sperry and H.Hu: J. of Applid Phys. 21(1950)420.
- (6) P.A. Beck and H.Hu: J. of Metals, 1(1949), 627.
- (7) A.Roth: Z. Metalkde, 31(1939), 299.
- (8) G. Falkengen and W. Hofmann: Z. Metalkde, 43(1952), 69.

張り出シ深絞り複合成形性について（第1報）

吉井康一

住友軽金属工業株式会社研究部

張り出シ深絞り複合成形性について（第1報）

吉井 康一*

On Bulging-Drawing Combined Formability. (Rep.1)

by Koichi Yoshii

In these continuous papers the author is studying for the purpose of establishing the testing methods for pressformability of sheet metal.

Based on the classification of sheet metal press-forming process introduced by Yoshida, the author has attempted to find the quantity which is able to put bulging-drawing combined pressforming in order.

By applying the mathematical analysis carried out by Fukui, Yuri and Yoshida on deep drawing to the case of axially symmetrical forming in general, the justifiable quantity was found as the first approximation, namely;

(a) Using two mean values of tangential logarithmic strain distributed in shrink and stretch flanging parts, bulging-drawing combinations for axially symmetrical press forming can be expressed quantitatively as general idea. These two mean tangential strains are named $+\varepsilon_{\theta m}$ (for bulging) and $-\varepsilon_{\theta m}$ (for drawing) respectively.

(b) Use of the rectangular coordinate of $+\varepsilon_{\theta m}$ coefficient (bulging coefficient) and $-\varepsilon_{\theta m}$ coefficient (drawing coefficient) is convenient to express the combination of bulging-drawing in press-forming.

1. 緒 言

1960年パリにおいて開催された International Deep Drawing Research Group (略称 I. D. D. R. G.) の第2回大会での各国研究者の研究発表と討論、および委員会で

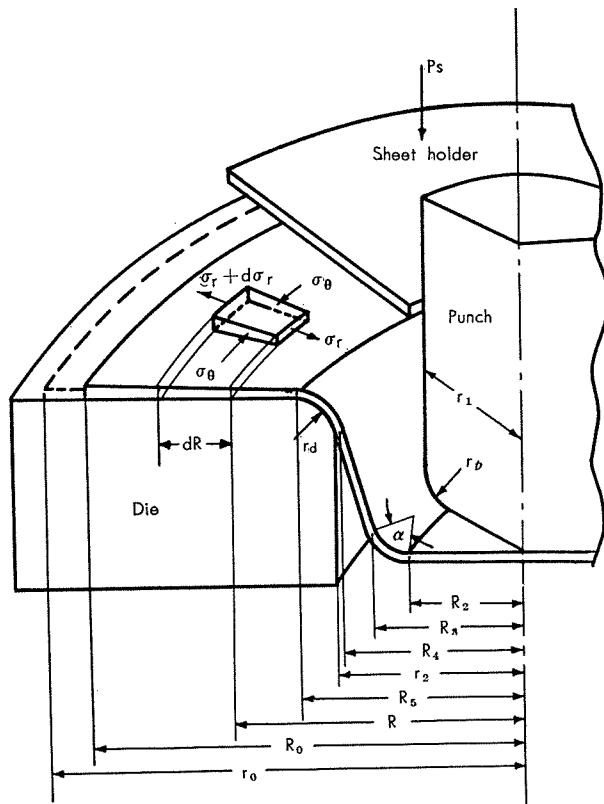


Fig. 1. Symbols for tools and blank dimensions and acting stresses in faces of a sector element.

の討議の結果、I. D. D. R. G. が目的としている世界共通の材料のプレス成形性試験法の確立のためには一層の基礎的基盤の必要が認識された。そのため国際共同研究課題として試験法の研究のほかにプレス作業の研究、材質的研究と、吉田氏が同会で発表したプレス成形域区分の研究を併行させることが取り上げられた。

ここでは吉田氏が行なったプレス成形と成形性の区分のうち深絞り成形と張り出シ成形の間に存在する成形、言いかえると、深絞り成形と張り出シ成形が同一素材上に複合されて成形されるいわゆる深絞り一張り出シ複合成形を成形の区分に従って合理的かつ統一的に整理できその結果成形性の区分に役立つような量を求める試みを行なった。

プレス成形区分の量的表示の一次近似を目的とするから対象にする成形はすべて剛体工具法による軸対称形状のプレス成形にかぎり、数値計算により得られる、成形の際素材に加えられる応力およびヒズミの分布状態を求め、これを用いて複合成形を連続的に整理するのに適当と思われる表示量が得られたのでここに報告する。

2. プレス成形と成形性の区分

まず、この研究の基盤となっている吉田氏によって行なわれたプレス成形と成形性の区分について述べておきたい。

吉田氏によれば、¹⁾プレス成形における素材の変形は縮みフランジ変形、伸ビフランジ変形ならびに曲げ変形の3種の変形要素から成っているとの解釈が行なわれている。縮みフランジ変形は、例えば第1図のダイス面上にあるフランジのごとく半径方向応力 σ_r によって生ずる2次的な円周方向応力 σ_θ が圧縮応力でフランジ部が円周方向に縮まる変形である。伸ビフランジ変形は第1図のポンチ平底

* 研究部

部に見られるごとき 2 次的な円周方向応力 σ_θ が引張応力をで円周方向に伸びる変形をいう。この 2 つの変形と曲げ変形の組合せにより種々な形状の成形が行なわれる。

縮ミフランジ変形の限界を支配する因子は強度不足に起因する α 破断で、伸ビフランジ変形限は伸ビ不足に原因する β 破断で定まる。例えば深絞りは主として縮ミフランジ変形を利用して成形を行う方法で深絞り限界は普通ポンチ頭部角に接する素材の破断すなわち α 破断で定まる。有孔底の円筒成形の際に底孔の縁に生ずる破断は β 破断の例である。これらの破断のほかに曲げ破断もある。

プレス成形における典型的な変形と破断の組合せにより第 1 表に示すごくプレス成形は、絞り、張り出シ、伸ビフランジ、ならびに曲げの 4 種の成形に区分される。

Table 1 Classification of pressforming and formability. (by. K.Yoshida)

Deformation Limiting factor	Shrink flanging	Stretch flanging	Bending
α -rupture	Deep drawing (deep drawability)	Bulging (bulgeability)	
β -rupture		Stretch flanging (stretch flangeability)	
Bending rupture			Bending (bendability)

そこでそれらの成形をうける材料のプレス成形性も基本的にはプレス成形に主として利用する変形と、成形限支配因子の組合せによって分類して考える必要がある。すなわち、第 1 表 () で示すごく分類される。

これら基礎成形性を簡単な軸対称形状の成形試験で求めるためには、適当なポンチとダイスの組合せにより成形を行ないそれぞれの成形限をその成形が目的とする量を基準にして測定することにより可能である。例えば、深絞り性試験としては平底のポンチを利用したカップテストを行ない限界絞り率、あるいは限界絞り比を求め、張り出シ性試験としては丸底ポンチを利用し、高い絞り比での成形を行ない限界張り出シ深サを示めることによりなされる。

実際のプレス成形には複雑な形状の加工が多く、これらは上に述べた 4 つの基礎的成形の複合成形であると考えることができる。複雑な形状の成形に対する材料の成形性は基礎的な成形性の組合せされたいわゆる複合成形性となる。

3. 複合成形と複合成形性

深絞りと張り出シの複合成形の簡単な例は、球底ポンチによる絞り成形である。素材に加えられる全成形力をポンチ接触部で受け持たなくてはならぬという剛体工具による深絞り加工の特徴から加工初期のポンチ接触面積が平底ポンチの場合と比較して少ない球底ポンチの場合は当然その部分の引張応力が大きくなり、大きな伸ビフランジ変形、すなわち張り出シ加工を受ける。このような球底円筒の成

形は深絞りと張り出シの複合成形の 1 種であり、したがって球底ポンチでのカップリングテストの結果は特定な 1 つの複合成形性を表わすと考えてよい。

さらに複合成形性について考えを進めるために加工硬化係数 n の異った 2 種の材料について考えて見よう。

理論的に n は引張試験の際の一様伸ビと考えることができるから n の小さい材料は大きい材料に比して一般に張り出し成形性が悪い。一方縮ミフランジ変形のおこっているダイス上面部の絞り成形力が最大になる位置は n が小さい材料では大きい材料に比して縮ミフランジ変形量の少ない状態すなわち加工初期に来ることが知られている。

球底ポンチによる深絞り成形をこの 2 材料に加えると n の小さい材料はポンチとの接触面が比較的少ない時に絞り成形に要する力が最大になり、また張り出シ成形性も悪いことから n の大きい材料に比べて限界絞り比は著しく低下する。

球底ポンチによる深絞り成形を行なうこの複合成形性試験の結果は張り出シ成形性試験結果と同一傾向とはなるが、絞り成形部の影響がおりこまれており、厳密には基礎成形性とは異った新しい複合成形性が存在すると言つて良いであろう。

この様に複合成形性は、そのプレス成形が起る際の素板の変形を充分認識することにより、基礎成形性の組合せである程度判断することができる。しかし実際のプレス成形は複雑な複合成形であるから、成形性の判断には基礎成形性の組合せで充分とはいえない場合が多い。

むしろ多軸応力状態での各種材料の破断の本質が不明である現在、個々の複合成形に対しての複合成形性が新らに生じていると考える方が妥当であろう。特に曲げ変形は絞り成形および張り出シ成形にさえも必然的に含まれており、プレス成形限界を定める 1 つの因子である α 破断には多かれ少なかれ曲げ変形による影響が直接的に存在するようと考えられる。したがって曲げ成形と他の基礎成形の複合はあらゆる場合に重要視しなければならない。一般に複合成形のなされているプレス成形における素板の変形にもっとも忠実に従う直接的成形性試験は原寸法の型による試験成形か、あるいは成形形状に合わせた模型実験である。しかしこれらを日常業務の成形試験に用うることは余りにも不経済であるので、できれば普遍的な工具を用いた実用的な方法で使用素材の複合成形性を知り実際作業へ適正材料を選別できる方法が望ましいことは勿論である。そのためには複合成形の度合を順位づける何らかの方法が必要となって来る。

吉田氏のプレス成形域区分図は、その点で現在唯一の複合成形の表示法を示してはいるが、被加工材の寸法と工具形状寸法を用いた加工の第 1 次的に求まる表示量をとっているために複合成形性を実際の変形を考えた複合成形に対応させることができない場合が生ずる。

例えば加工行程のとり方により成形性が異つて来ること

は実際ままあることであるから複合成形の発生的変化が複合成形性におよぼす影響も当然考えられる。この様な位相差がある複合成形に対する成形性の決定には当然その位相差を考慮した複合成形試験が考えられなければならない。そのためには複合成形の度合を位相差をも含めて表す基準量が必要となって来る。

4. 張り出シ—深絞り複合成形の複合度の表示量と表示法

複合成形の複合度を量的に表わす試みの第一歩として張り出シ成形と深絞り成形の複合成形を剛体工具による軸対称形状の張り出シ、または深絞り加工にかぎってあつかった。

まず軸対称形状の張り出シまたは深絞り成形における素材寸法、ポンチ形状の複合成形に対する影響をその素材に加わる変形で調査するため、素材寸法とポンチ形状を変化させた一連の円筒形状成形加工の際の素材の変形を解析した。

4.1 変形の解析

各成形の際に素板におこる円周方向ヒズミ、半径方向ヒズミ、板厚方向ヒズミを求めるためここでは福井氏らがすでに報告した方法を利用して計算を行った。²⁾すなわち、変形領域を次の5部分に分割して取扱った。

$$(1) R_0 > R \geq R_5$$

ダイス平面上の平面フランジ部で応力の釣合式ならびにヒズミの連続の式は以下の通りである。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(\sigma_r, RT)}{dR} &= \sigma_\theta T \\ \frac{d\epsilon_\theta}{dR} &= \frac{1}{R} (1 - e^{\epsilon_\theta} - \epsilon_r) \end{aligned} \right\} \dots \quad (1)$$

$$(2) R_5 \geq R \geq R_4$$

ダイス肩半径に接している部分で応力および歪の関係式は以下の通りである。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(\sigma_r, RT)}{d\alpha} &= -\sigma_\theta \cdot T (\sin \alpha + \mu \cos \alpha) R d \\ &\quad + \mu \sigma_r RT \\ \frac{d\epsilon_\theta}{d\alpha} &= -\frac{R d}{R} (\sin \alpha - e^{\epsilon_\theta} - \epsilon_r) \end{aligned} \right\} \dots \quad (2)$$

$$(3) R_4 \geq R \geq R_3$$

いわゆる側壁部であるが、計算を簡単にするため『板厚が半径方向で直線的に変化している。』と仮定して計算した。

$$(4) R_3 \geq R \geq R_2$$

ポンチ頭部角半径に接している部分で式(2)で表わされる応力ヒズミ関係を持っている。

$$(5) R_2 \geq R$$

等2軸引張りの状態であり応力およびヒズミはこの範囲では均等である。勿論、球底ポンチでの加工ではこの範囲はない。

以上の応力とヒズミの関係に全ヒズミ説における Körber-Einchinger の式を基にした

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_\theta &= K \bar{\sigma}^m \{ \sigma_\theta - (\sigma_r + \sigma_t) / 2 \} \\ \epsilon_r &= K \bar{\sigma}^m \{ \sigma_r - (\sigma_t + \sigma_\theta) / 2 \} \\ \epsilon_t &= K \bar{\sigma}^m \{ \sigma_t - (\sigma_\theta + \sigma_r) / 2 \} \end{aligned} \right\} \dots \quad (3)$$

を用い、相当応力 $\bar{\sigma}$ と相当ヒズミ $\bar{\epsilon}$ の間には

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma} &= C(\bar{\epsilon})^n \\ \bar{\sigma} &= \sqrt{(\sigma_\theta^2 + \sigma_r^2 + \sigma_t^2 - \sigma_\theta \sigma_r - \sigma_r \sigma_t - \sigma_t \sigma_\theta) / 3} \\ \bar{\epsilon} &= \sqrt{2(\epsilon_\theta^2 + \epsilon_r^2 + \epsilon_t^2) / 3} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

なる一義的関係があると仮定した。ここに C は常数、 n は材料の加工硬化度を表わすべき数である。

実際に数値計算を行なうに当っては、シワ抑エ力にもとづく附加的成形力は無視し、境界条件は、 $\sigma_r = 0$, $\sigma_\theta = C [\ln (R_0/r_0)]^n$ として(1)式を解いた。 $R = R_5$ からは(1)式で求められた境界条件を用いて(2)式を解いた。一方ポンチに接する部分は範囲(5)の等2軸引張応力を適当に仮定し、範囲(4)の $R = R_2$ における境界条件 $\sigma_t = 0$, $\sigma_r = \sigma_\theta$ を用いて(2)式を解いておく。ダイス接触部とポンチ接触部とを連結させるには、両部分の成形力が等しい条件より、 $(RT\sigma_r)_{R=R_2} = (RT\sigma_r)_{R=R_3}$ でありダイス肩半径、ポンチ角半径への接触角 α が等しいと仮定すると、1つのダイス接触部について一連のポンチ接触部が組合わされる。その中から側壁部の体積が不变である条件を満足させる一組が得られる。

素材に破断の起る条件は

$$\sigma_r = \sigma_b = C(n/e)^n$$

とした。 e は自然対数の底数である。

4.2 複合度表示量の定義

深絞り成形を代表する変形は縮ミフランジ変形であり、張り出シ成形を代表する変形は伸ビフランジ変形である。特にここでは曲げ変形を考えないとすると両フランジ変形部をそれぞれの成形に対応させてよいと考える。そもそも両フランジ変形は円周方向に働く第2次的応力および、それにともなう変形の差により区別されているのであるから、円周方向ヒズミの符号をもって両フランジ部を区別することは妥当であろう。したがって、深絞り—張り出シ複合成形の度合は円周方向ヒズミを要素とした量で表わせば符号の差が利用できて便利であろう。例えば、実際には求めやすい板厚方向ヒズミを要素にすることがもっとも便利だと考えられるが、符号では区別できないから板厚方向ヒズミだけで両フランジ部の区別はできない。

表示量は、普遍的な量であらねばならず、またその本来の意味から言って実際の被加工材から求めるのに簡単な量でなくてはならない。

円周方向対数ヒズミ ϵ_θ を加工前の素板直径上にとると、 ϵ_θ の分布図が得られる。そこで ϵ_θ を使って、正の伸ビフランジ部分と負の縮ミフランジ部分を一般的に比較するには種々の方法が考えられる。まず両フランジ部の変形量を比較するには ϵ_θ をそれぞれ、その範囲で積分した量が適しているが、加工寸法の要素が著しく含まれることに難点を感じる。またそれぞれの極大値、極小値で比較すれば、成形限を表わす要素が、伸ビフランジ部に含まれて来るが、形状的な特異例を生ずるおそれがある。

数値計算値を利用した試行と考察より、筆者は『素材円

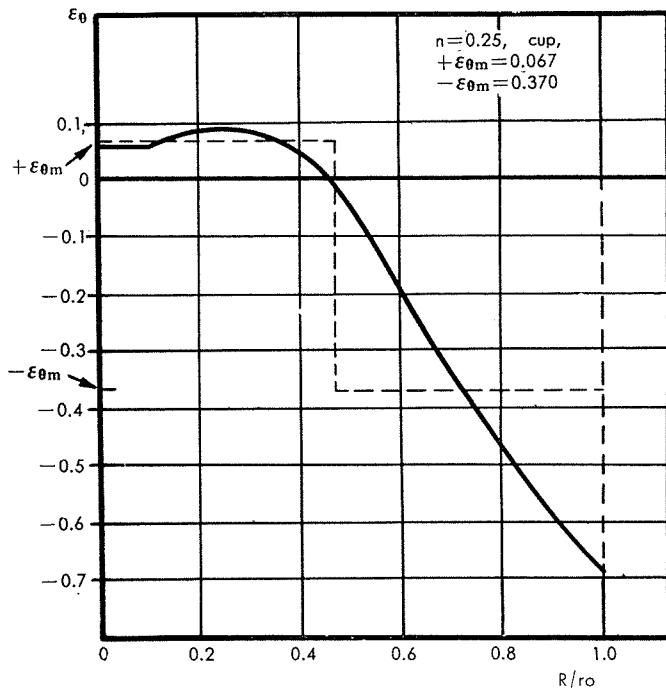


Fig. 2. Relation of $\pm \varepsilon_{0m}$ to a distribution of circumferential logarithmic strain ε_0 .

板上の一一直径上にとった成形後の円周方向対数ヒズミ分布の正の部分（伸ビフランジ変形部）および負の部分（縮ミフランジ変形部）のそれぞれの平均ヒズミ値をもってそれ

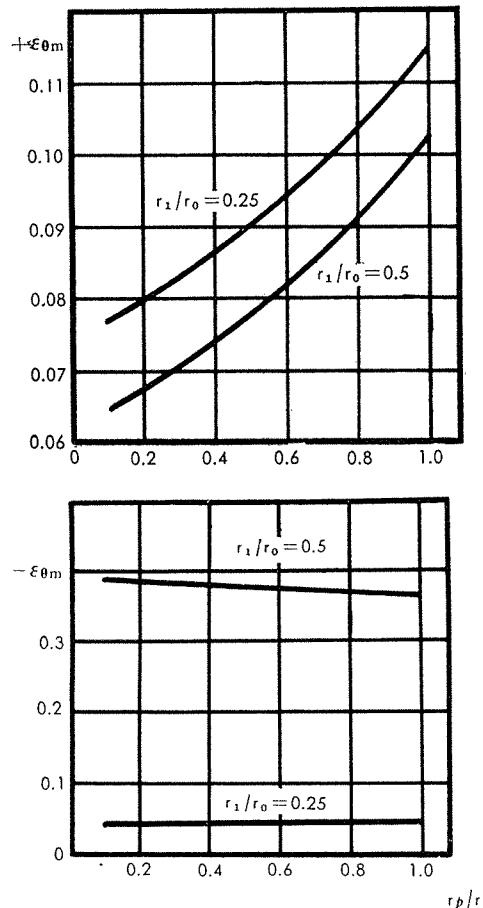


Fig. 3. Relation of $\pm \varepsilon_{0m}$ to punch profile for deep drawing ($r_1/r_0=0.5$) and bulging ($r_1/r_0=0.25$).

それの変形度とし、その絶対値の比をもって複合度とする”と定義した。

平均値はヒズミ分布図上で積分した値を、その範囲の半径値で割った値を用い、それらをそれぞれ $+ \varepsilon_{0m}$ （伸ビフランジ変形度）および $- \varepsilon_{0m}$ （縮ミフランジ変形度）と称することにする。

$+ \varepsilon_{0m}$ は伸ビフランジ変形度、すなわち曲げ変形を考えない張り出シ成形の度合を表わしているから、第3-1図に示す様に深絞り加工でも張り出シ加工でもポンチ頭部形状が球形に近い方が高い値になり張り出シ成形が多くなったことを示し、 $- \varepsilon_{0m}$ との比をとった複合度でも、第3-2図の様に $- \varepsilon_{0m}$ はポンチ形状の差があまり表れないから、張り出シ成形が多く含まれて居ることになる。

4・3 表示法

例えば $+ \varepsilon_{0m} / (+ \varepsilon_{0m} + | - \varepsilon_{0m} |) \times 100\%$ として表わした複合度だけで複合成形を考えることは、成形初期すなわち $\pm \varepsilon_{0m}$ が非常に小さい値の時に不安定な値になる可能性があったり、位相差を持つ複合成形を考える場合に不便なことがあるので、複合成形を表わす量としては $\pm \varepsilon_{0m}$ のおののを考えなくてはならない。

$\pm \varepsilon_{0m}$ をそれぞれ両軸とした直交座標上では成形された素材の複合状態を、その $\pm \varepsilon_{0m}$ に対応する一点で表わすことができ、原点と結んだ直線と軸とのなす角度の正接はその成形の複合度を表わすことができて便利である。

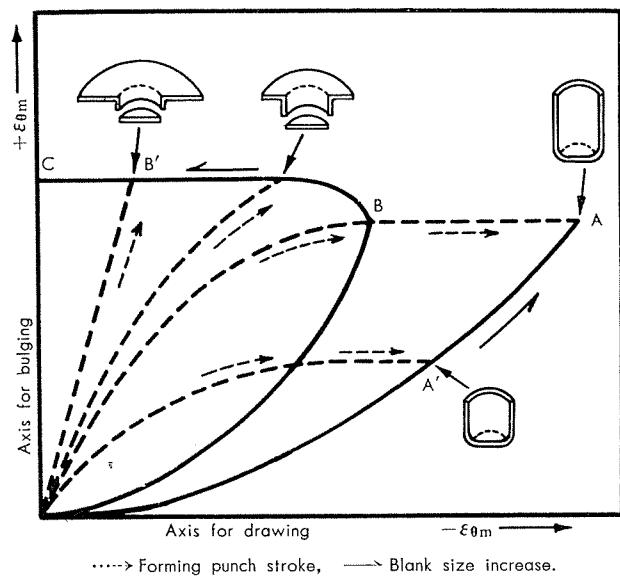


Fig. 4. Model figure of $\pm \varepsilon_{0m}$ coordinate.

第4図は $\pm \varepsilon_{0m}$ 座標で一種類の工具により素板寸法を変えて成形加工を行なったさいの一組の複合成形を表わす参考図である。点線は成形が進む経路を表わしており例えば点線O-A'は深絞り成形の際の複合成形の変化を示す。点線O-Aは特に深絞り限界での成形であり、点線O-B'はいわゆる張り出シ成形でB'では材料が破断による成形限界にあることを示す。したがって実線O-Aは深絞りをうけカップに成形された状態を表わし、実線O-Bはその際の深絞り成形力（ポンチ力）が最高値になる時の状

態を表わし、O-Bの連続としてB-Cは張り出シ成形限界の状態を示している。このように $\pm \varepsilon_{\theta m}$ 座標では点線の様に成形過程での複合成形を考えることもできるし、実線の様に成形限界での複合成形特性を表わすことができる。

第5図は先に数値計算を行なった、 $n=0.5$ の材料を深絞りおよび張り出シ成形した際の複合成形形状態をポンチ形

状 r_p/r_1 をパラメーターにして、 $\pm \varepsilon_{\theta m}$ 座標上にわしたものである。

全体に平底ポンチより球底ポンチの方が張り出シ成形の割合が増しており、またポンチ径-プランク径比 (r_1/r_0) が小さくなると張り出シ成形の割合が多く表示されている。この様に図上で張り出シ成形と深絞り成形を連続してその複合成形形状態の比較が可能である。

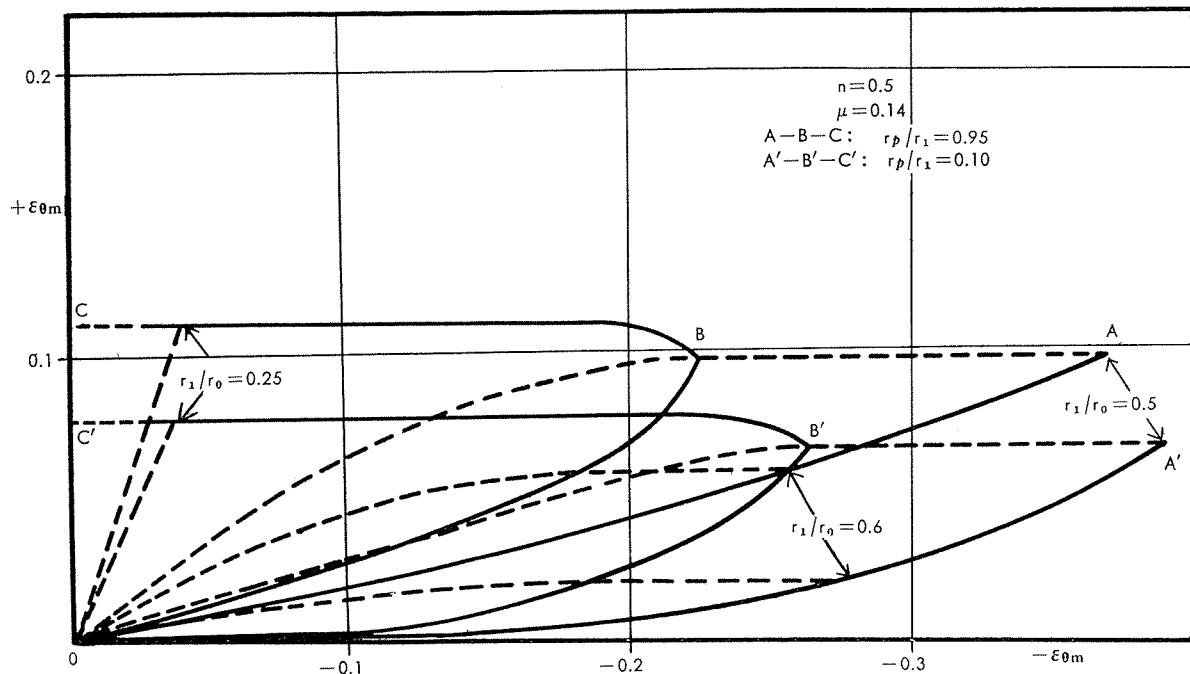


Fig. 5. A group of bulging drawing combined forming expressed on the $\varepsilon_{\theta m}$ coordinate.

5. 結論

簡単な軸対称形状の張り出シ-深絞り複合成形について複合度の量的表示を試みた。

その結果を要約する。

1) 曲げ変形を無視した張り出シ-深絞り複合成形の複合度を伸ビフランジ部と縮ミフランジ部でそれぞれの円周方向対数ヒズミを積分平均した値 $\pm \varepsilon_{\theta m}$ をもって表示することができた。

2) 両平均円周方向ヒズミ値 $\pm \varepsilon_{\theta m}$ を両軸にとった直交座標により深絞り成形から張り出シ成形に至る一連の成形系の複合成形を連続して表現し考察することができる。

この研究の本来の目的である複合成形の複合度と、成形性との実際的な関連についての調査は第2報として報告する予定である。

以上の研究には理化学研究所塑性加工研究室、吉田清太研究員、および、阿部邦雄研究員の懇切な御指導をいただいた。また一部は、稻葉みな子嬢はじめ研究室の方がたの御協力も受けた。併せて感謝する次第である。

文 献

- 1) K Yoshida : Sci. Pap. I. P. C. R. 1514 Vol 53 (1959) 126.
- 2) S. Fukui et al : Rep. Aero. Res. Inst., Univ. of Tokyo No 332 (1958) 43.

P

32

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 2. APR., 1961

関西電力株式会社大阪発電所におけるモデルコンデンサー
による復水器管の腐食試験（第2報）

大津武通 佐藤史郎

住友軽金属工業株式会社

論文

関西電力株式会社大阪発電所におけるモデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験（第2報）

大津 武通* 佐藤 史郎**

Corrosion Testing on Condenser Tubes

by Model Condenser at Osaka Power Station (Rep.2)

by Takemichi Otsu and Shiro Sato

Using model condenser, a corrosion test has been conducted on condenser tubes since March 1958 in cooperation with Kansai Electric Company.

In this report the test results obtained from September 1959 until September 1960 are reported.

Following procedures were taken;

- 1) In September 1959, 20 tubes which included Albrac, Alumi-Brass, 70-30 cupronickel and aluminium bronze were set in model condenser.
- 2) To equalize the corrosive condition of model condenser with that of power plant, brackish water used in model condenser was taken from cooling water pipe of No. 1 unit which pumped up the cooling water from estuary of the Kizu River near Osaka Bay.
- 3) Chlorination to cooling water was performed to obtain the residual chlorine of 1 ppm in six times a day for 1 hour.
- 4) On September 1960, 10 tubes were taken out and tested.
- 5) Duration of this test were 6,161 hours.
- 6) During this period the analysis of water were performed.

Following results were obtained;

- 1) By the analysis of brackish water:
 - a) The concentration of sea water was 60-80%.
 - b) Pollution due to NH_3 , $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$, Cu^{++} , S^{--} and organic substance was prominent, especially in summer and when the mixing ratio of river water was high enough.
 - c) In this period, degree of pollution of water increased compared with that in previous period (reported in the Rep.1)
- 2) By the inspection of tubes:
 - a) Each tubes were covered with slimy scale which mainly consisted of Cu, Fe, S and organic substances.
 - b) Each tubes of Albrac, Alumi-Brass and aluminium bronze were suffered from severe pitting type corrosion.
 - c) 70-30 cupronickel alloy tubes were free from pitting corrosion and suffered from slight general corrosion.
- 3) As the conclusion, among the alloys known as condenser tube alloys, 70-30 cupronickel is the most suitable one when highly polluted brackish water is used for cooling water.

本研究は関西電力㈱と住友軽金属㈱との協力による
“モデルコンデンサーによる復水器管の実地腐食試験第
4報（昭和36年1月）”をもとにまとめたものである。
原報告は関西電力㈱火力試験所、山本、真居、住友
軽金属㈱研究部、大津、佐藤により原案がつくられ、
関西電力㈱火力部、大阪火力事務所、大阪発電所、火
力試験所、技術研究所、および住友軽金属㈱のそれぞ
れの関係者の検討を経て作成されたものである。

1. 緒 言

都市廃水等によって汚染された水を冷却水に使用する復水器管に生ずる異常腐食の問題は、近年汚染度の激化とともにわが国のみならず欧米諸国においても深刻な問題となってきたが、その解決策はほとんど知られていない。¹⁾²⁾³⁾

大阪発電所の木津川尻岸壁に設置したモデルコンデンサーによる復水器管の腐食試験は、33年3月に運転を開始して以来34年9月までにアルミニウム黄銅系の管3種（アルミニウム黄銅管、改良アルミプラス管、米国製アルミニウム黄

*研究部 工学博士, **研究部

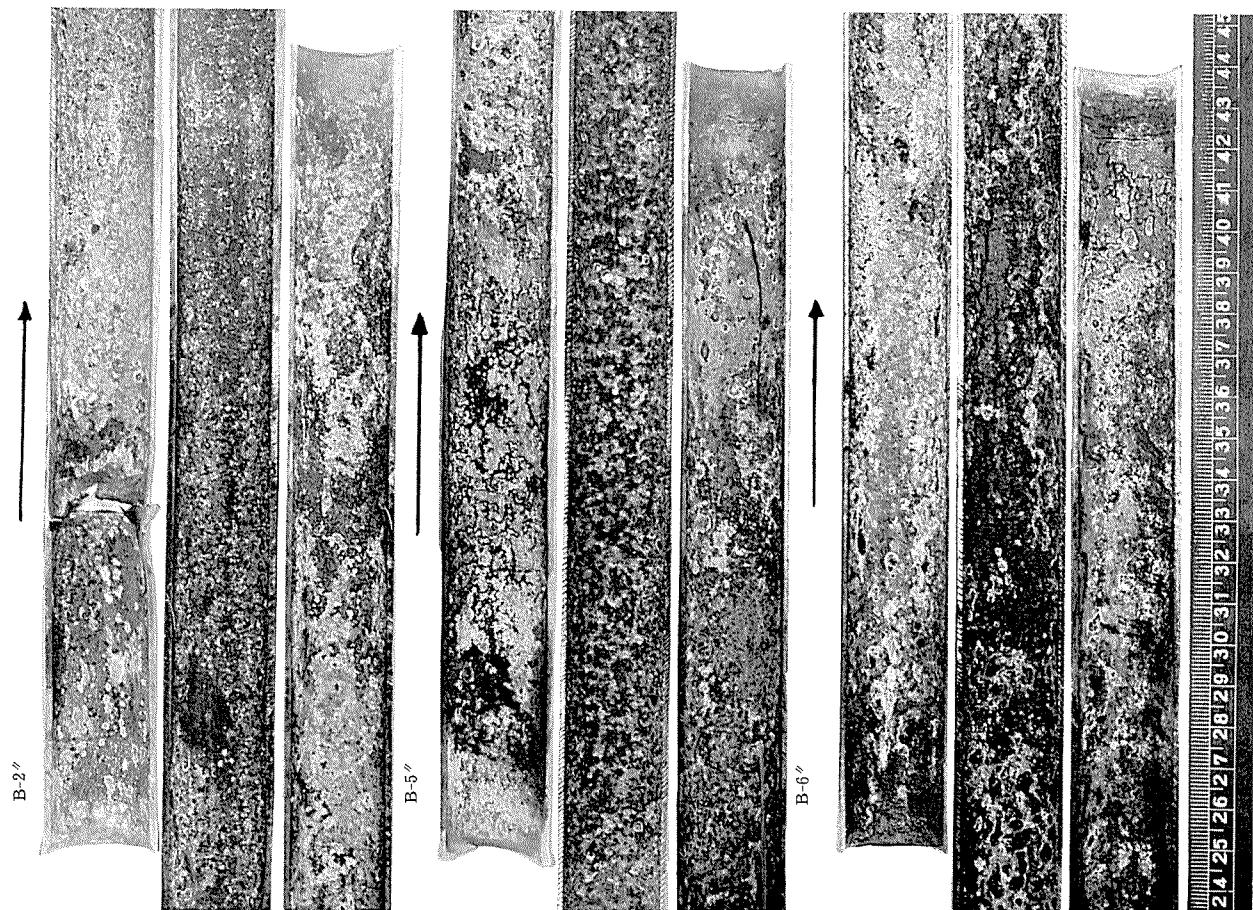


Photo. 1 Albrac tubes covered with slimy scale.

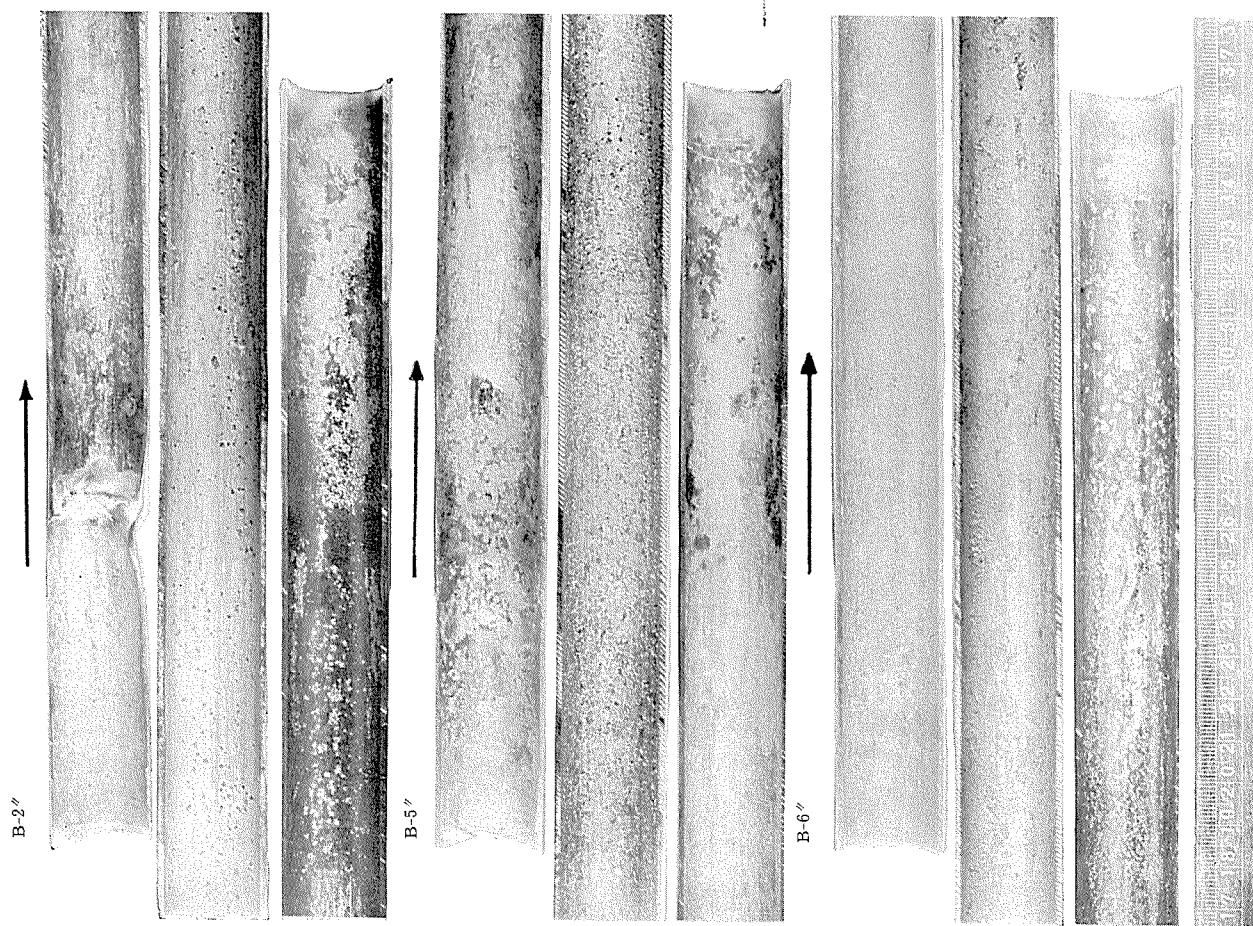


Photo. 2 Albrac tubes after removal of slimy scale, showing the pitting type corrosion.

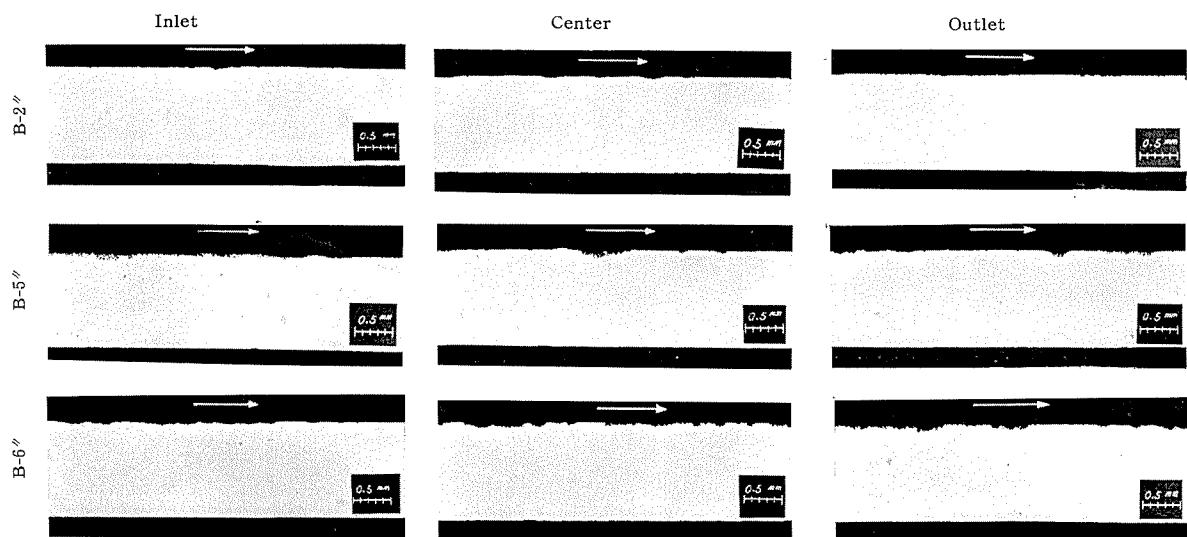


Photo. 3 Longitudinal cross sections of Albrac tubes.

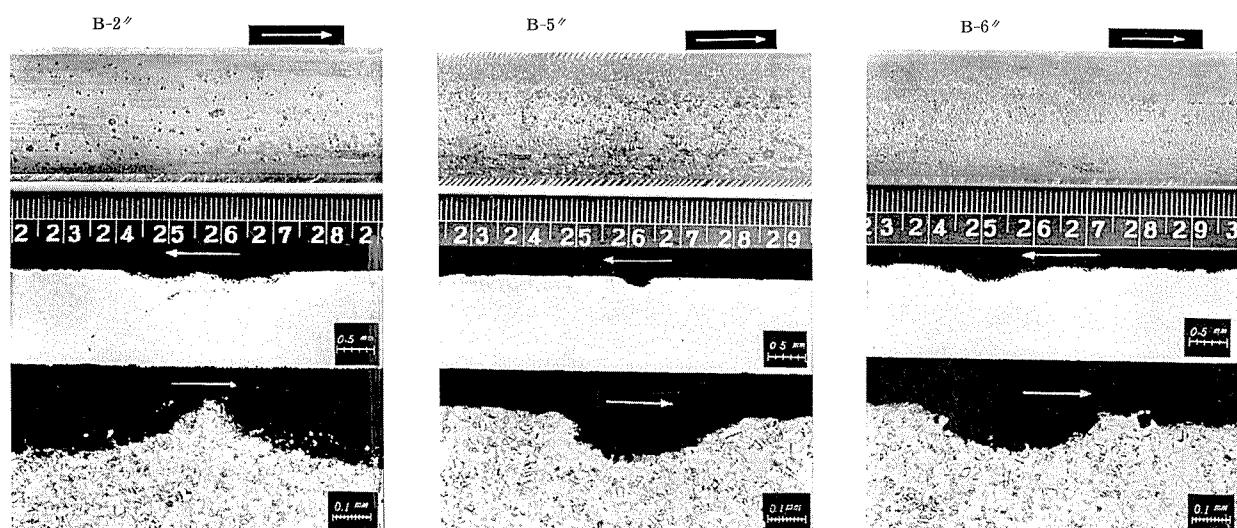


Photo. 4 Corrosion of Albrac tubes and their longitudinal cross sections, showing the pitting type corrosion.

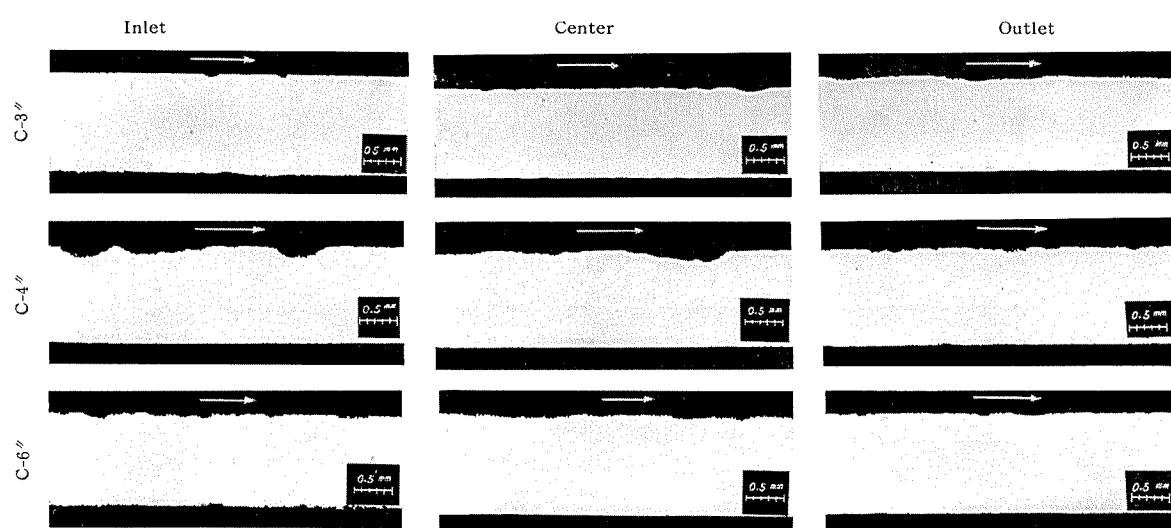


Photo. 5 Longitudinal cross sections of Alumi-Brass

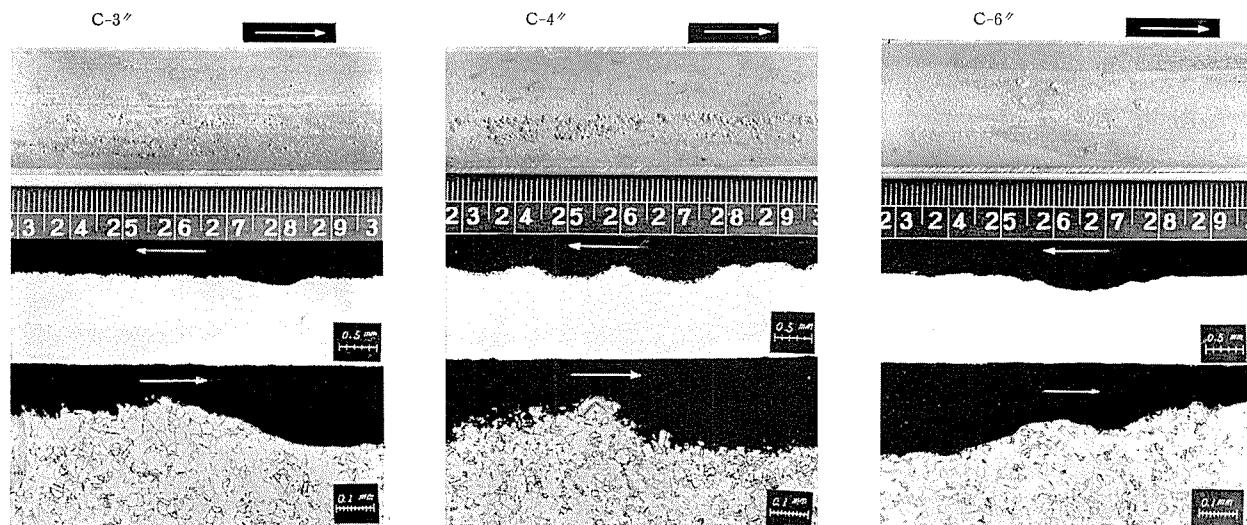


Photo. 6 Corrosion of Alumi-Brass tubes and their longitudinal cross sections, showing the pitting type corrosion.

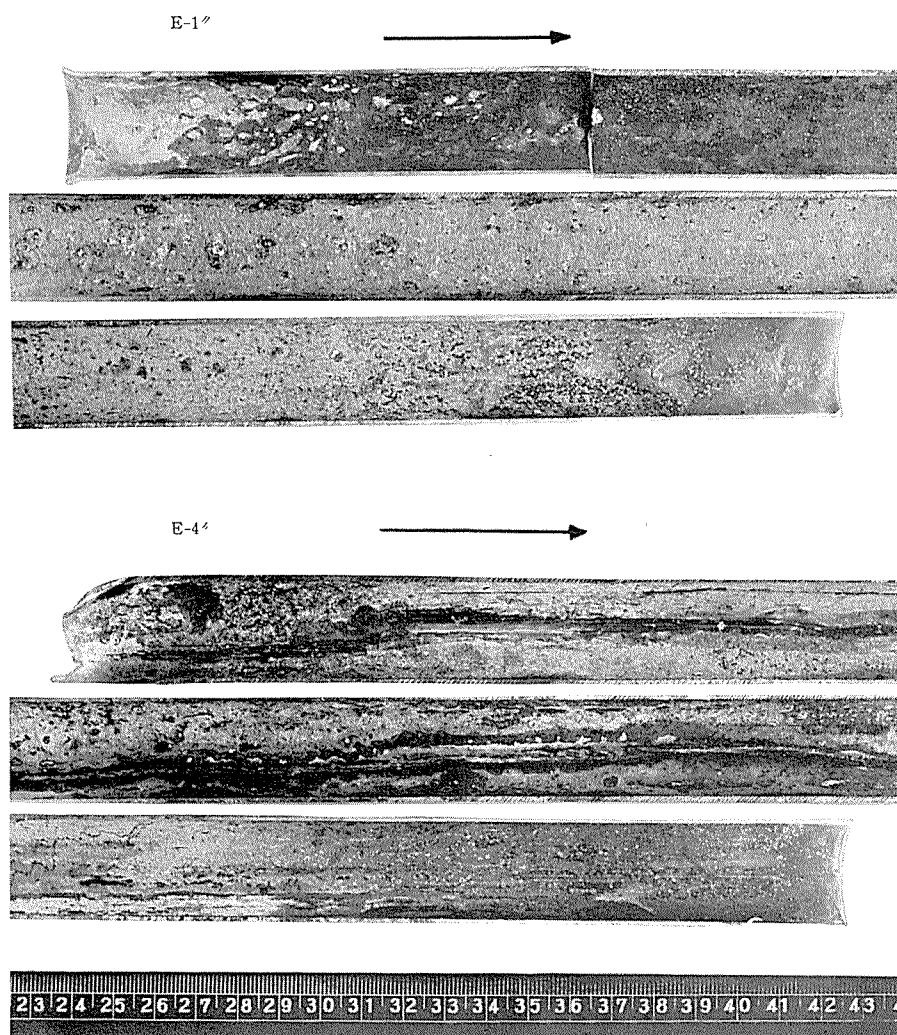


Photo. 7 70-30 Cupronickel tubes covered with slimy acale.

E1" 管 (第2通路)

E4" 管 (第1通路)

管内面は Photo. 7 のように薄茶色のスケールによって全体を覆われており所々に緑色斑点部が存在していた。ス

ケールを除去した跡は Photo. 8 のように全域にわたって平滑でありアルブラック管や改良アルミプラス管にみられた凹み部、点食等は存在せず、僅かに極めて軽いながら肌荒れが見られたのみであった。

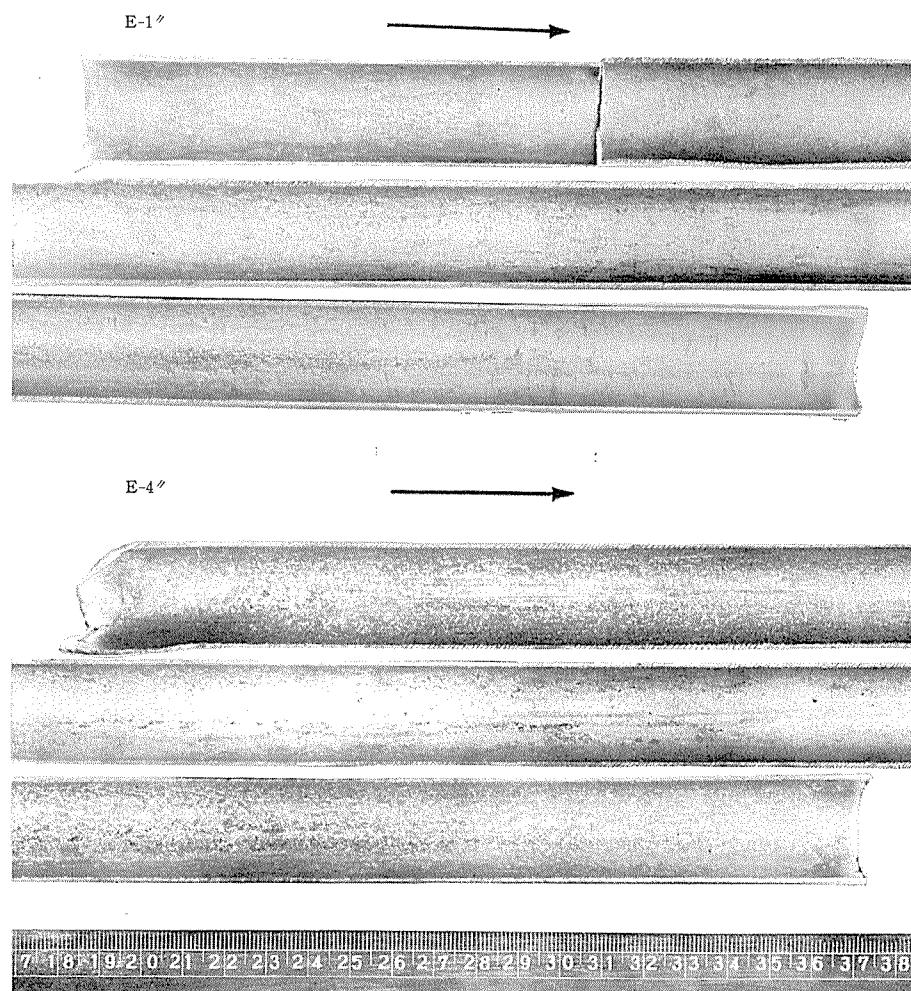


Photo. 8 70-30 Cupronickel tubes after removal of slimy scale, showing the slight general corrosion.

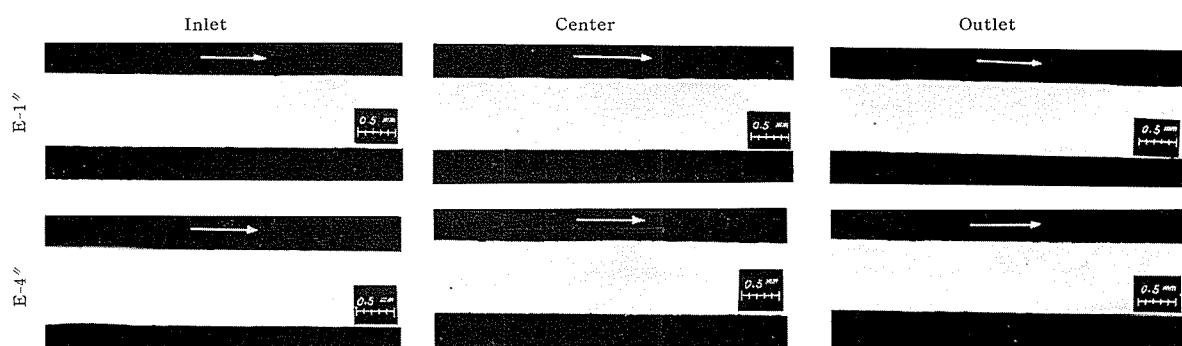


Photo. 9 Longitudinal cross sections of 70-30 cupronickel tubes.

各部の断面状況を Photo. 9 に示す。

中央部の軽いなだらかな肌荒れ部とその内面状況を Photo. 10 に示す。

(4) アルミニウム青銅管

F1'' 管 (第2通路)

F2'' 管 (第2通路)

管内面はアルブラック管と同じように緑色のスケールが混った薄茶色のスケールで覆われていた。

スケールを除去した跡は多数の点状の腐食痕が生じていた。この状況を Photo. 11 に示す。

この腐食痕は中央部に多く、半球状でその大きさは径 1mm 以下のものがほとんどでありアルブラック管やアルミプラス管のように不規則な形状を呈しているものは見られなかった。

局部腐食部以外の所は完全に金属光沢を有していて全く腐食を受けていなかった。この点もアルブラック管、アルミプラス管と異なる。

各部の断面状況を Photo 12 に示す。中央部の点食とその断面状況を Photo 13 に示す。最も深い部分は 0.15 mm 程度である。

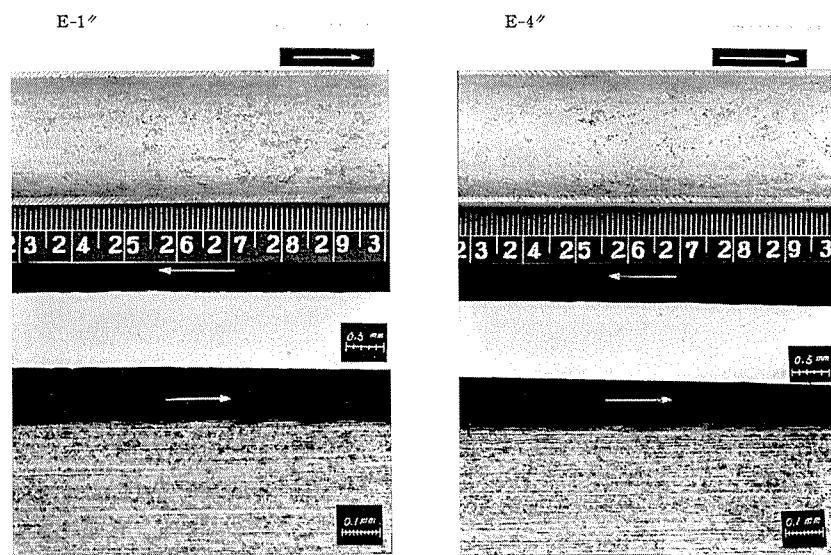


Photo. 10 Corrosion of 70-30 cupronickel tubes and their longitudinal cross sections, showing the slight general corrosion.

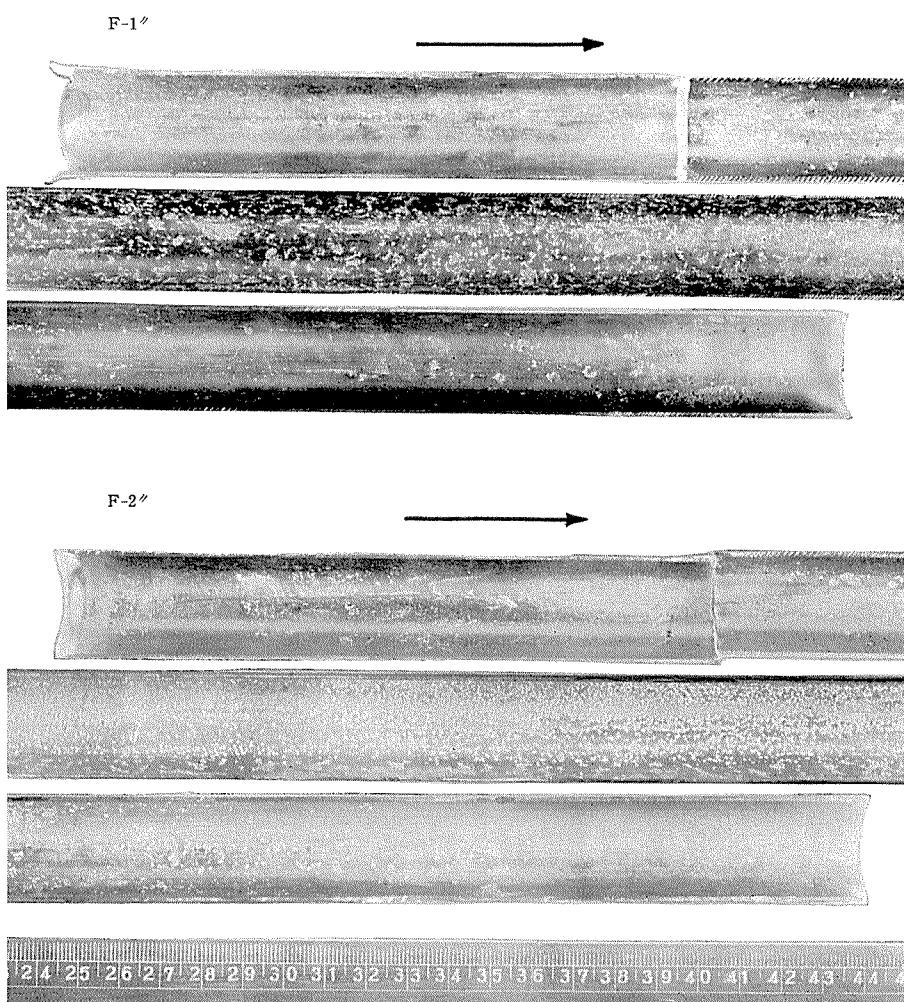


Photo. 11 Aluminium bronze tubes after removal of slimy scale, showing the sharp pitting corrosion.

る。

- 1) この試験ではアルブラック管、改良アルミプラス管、30% キュプロニッケル管およびアルミニウム青銅管について比較腐食試験を行った。
- 2) 本体復水器管の腐食条件に近づけるために取水点を冷却水循環ポンプの下流に変更した。
- 3) 使用した水には次のような特徴がある。
 - (a) 海水と河水の混合した水であり海水の混合度は60~80% の場合が多い。
 - (b) アンモニア、鉄、銅が多く含まれ常に存在している。
 - (c) 硫化物も常時存在しているが海水の混合度の低い時に高い割合になり上流よりの汚染を示している。
 - (d) 溶存酸素量は低く、塩素要求量は夏季に高い。水はかなりの汚染をうけており、海水の濃度の高いことと硫化物の常に存在することと相まって、復水器管に対しては好ましくない質のものである。
- 4) アルブラック管、改良アルミプラス管、およびアルミニウム青銅管等、アルミニウムを含む皮膜により耐食性を持たせている管は汚染した河海水による異常腐食を受けた。その状況は本体復水器管の腐食とよく似ている。
- 5) 30% キュプロニッケル管はほとんど腐食されずこの程度の汚染河海水に対しては充分な耐食性を持っている。
- 6) 10% キュプロニッケル管は第1報の試験ではアルブラック管等より耐食性が劣っていたので、今回の試験から除外した。30% キュプロニッケル管が優れた耐食性を

示したことからみて、汚染河海水に対しては 30% キュプロニッケル管と 10% キュプロニッケル管の耐食性は同系統の材料でありながらも同一視し得るものではない。

7) 英米などにおいてもこのような汚染河海水による銅合金復水器管の腐食に対して、アルミニウム黄銅系の材料が弱いことと 30% キュプロニッケルが比較的優れていることが報告されている。大阪発電所の冷却水を使用した本試験もこれと同じ結果を示した。

8) 汚染河海水による腐食因子については充分に解明されていないが次のようなものが考られる。

- ア) 工場廃水等による薬品の作用。
- イ) 硫化物、アンモニア等の有機物の腐敗生成物の作用。
- ウ) 有機汚泥が沈着しそこに繁殖する嫌気性バクテリアの同化作用によって生ずる硫化水素の作用。⁵⁾
- エ) イオウを含む有機物質の復極作用

本試験においてみられた異常腐食が上記諸因子のいずれによるものであるかは分らないが⁴⁾工場排水等による薬品の作用でないことは明瞭であり、都水排水の腐敗の影響をもととしているものであろう。

文 献

- 1) H. A. Todhunter: Power Eng., 61 (1960), June 95.
- 2) U. R. Evans: **Corrosion and Oxidation of Metals** (1960).
- 3) P. T. Gilbert: Eng. and Boiler House Review, (1959), 12
- 4) 大津武通、佐藤史郎: 住友軽金属技報、1 (1960), 260.
- 5) T. H. Rogers: J. Inst. Met. 75 (1943-49), 19 & 76 (1949), 597.

P

33 ^{P33}
Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 2, APR., 1961

チタニウム合金の研究（第1報）

近藤 豊

住友軽金属工業株式会社

チタニウム合金の研究(第1報)*

近藤 豊 **

Studies on the Titanium Alloys

by Yutaka Kondō

To find useful wrought titanium alloys experimental studies were carried out on the workability, mechanical properties and heat treatment characteristics of several binary and ternary titanium alloy systems by making use of comparatively high purity commercial sponge (BHN 110-120) generally used in our country.

This paper contains parts I and II of the above work; in part I the mechanisms of heat treatments of titanium alloys are discussed and in part II results of experiments on several binary alloy systems, summarized as follows, are described.

- (1) Hot forgeability and rollability is generally good except high aluminum alloy.
- (2) The degree of loss of cold rollability with alloying elements is in the following order;
Al>Cr>Ni>Fe, Cu>Mo, Mn
- (3) In the case of annealed sheet, the degree of strengthenability and loss of ductility with alloying elements is in the following order respectively;
strengthenability: Mn, Cr, Fe>Al>Mo>Cu, Ni
loss of ductility: Al, Cr, Fe>Ni, Cu, Mn>Mo
(Mechanical properties of annealed sheets are summarized in Fig. 27 and 28)
- (4) Promising heat treatment characteristics were found in Ti-Mo system, but in other alloy systems no remarkable results were obtained.
- (5) It was found that maximum permissible content of iron as impurity in commercially pure titanium was 0.5%. (to keep desirable ductility and non-heat-treatable characteristics)

I 総論

1. 本研究の意義

工業用純チタニウムは軟鋼乃至普通鋼程度の相当の強度と韌性を有しているが高力材料として充分なものではなく、又、その高温性能も充分ではないので、チタニウムの工業化が進むと共に、主として米国において種々の合金元素を加えて高力化する研究が推進され、いくつかの合金系についての系統的な研究結果或いは多くの実用化候補合金の諸性能についての研究が発表されており、又、既に規格化され主として航空機材料として実用されている幾つかの高力合金もある。

しかし、以上の報告では次のような点が不明で、工場で合金の展伸材を生産しその実用化を図るために、我国で生産されているスパンデュを用いての再検討が必要である。

(a) 前記の2元或いは3元系に関する系統的な研究の多くは、ヨードチタニウム基か又は低純度のスパンデュチタニウム基で、工業純度の原料を用いた研究が乏しい。

* 本報は、現在当社で実用合金として製造している3種のチタニウム合金(ST-A90 (Ti-2% Al-2% Mn), ST-A130 (Ti-5% Al-3% Mn) および AT-A120 (Ti-8% Mn))を探究する過程で行った数種の2元および3元系合金に関する稍々系統的な研究(一部を1957年11月軽金属研究会、1957年4月、1958年4月および1959年4月日本金属学会大会に発表)の第1報である。

** 現在住友金属工業株式会社原子力部

(b) 以上の研究の多くでは、抗張性の測定が規格にならない小試験片で行われており、普通の試験片による値との比較が難しい。強度は試験片の形状にあまり左右されないが、伸率は非常に変ってくるから韌性の比較が難しい。

(c) 以上の理由によるのであろう、系統的な研究結果に示されている値と規格化されている実用合金の規定値或いは標準値との間に大きな違いがある場合が多い。

(d) 多元系合金の強度についての系統的な研究が乏しい。

(e) 種々の実用合金又は実用候補合金が撰ばれた実験的根拠が必ずしも明らかでない。

(f) 種々の合金系或いは実用候補合金の熱間および冷間における加工性が明らかでない場合が多い。

そこで、著者は我国で普通入手し得るスパンデュチタニウムにスクランプを適当に混ぜて得られる工業純度の原料(ボタンのブリネル硬度110~120)を基にし、試験条件を統一して *** 各合金元素の定量的効果を求めるべく次章以下の研究を行った次第である。

*** 圧延、焼鈍等：各系の試料を同一装置、同一条件で処理
ビッカースカタサ：板の場合表面で、棒の場合長さ方向に直角の断面で測定、荷重は10kgに統一
抗張試験片：ASTM型に統一

2. チタニウム合金の熱処理

種々のチタニウム合金の熱処理に伴う性能の変化を示した報告、チタニウム合金の熱処理理論を考察した報告は数多くある。著者の研究の目的は、前記の如く工業純度の原料を基にして各合金元素の加工性および機械的性質に対する効果を検討することにあり、合金の熱処理理論を論ずることではないが、実験結果の解釈を便ならしむるため、今迄の諸報告を参照しチタニウム合金の熱処理に関する一般的な事象について次の如く模型的に括めてみた。

先づ状態図について考えてみよう。チタニウムは 885°C で α チタニウムから β チタニウムに変態するが、2元系状態図を実用上問題になるチタニウム側の α - β 固相反応に重点を置いて分類すると、次の4つの型に分けて考えることが出来、各型に属する主な合金元素は夫々下記の如くである。

1. 包析型 アルミニウム スズ 硝素 酸素
炭素 ホウ素
2. 共析型 鉄 ニッケル クロム マンガン
銅 銀 鉛 タングステン ケイ素
水素
3. β 同素変態型 モリブデン ニオビウム タンタル
バナジウム
4. 全率固溶体型 ジルコニア

厳密な意味の平衡状態について云えば以上の如くであるが、上記2. の型に属するもの多くは、その共析変態が遅くて共析相が伸々現われないから、実用的には3. の β 同素変態型と同じように考えてよい。

以上のことから判るように1. の型に属するアルミニウム、スズ、窒素、酸素、炭素およびホウ素等はチタニウムの変態点を上げ α 相の領域を拡げる元素で α 安定化元素と呼ばれ、又、他の型に属する鉄、ニッケル、クロム、マンガン、モリブデン、バナジウム等はチタニウムの変態点を下げ β 相の領域を拡げる元素で β 安定化元素と呼ばれている。尚、 α 安定化元素の中窒素、酸素、および炭素は侵入型であり、アルミニウム、スズおよびホウ素は置換型である。 β 安定化元素では水素のみ侵入型で、他は全て置換型である。

窒素、酸素、炭素等は僅かの含有で非常に強くなるが、微量の変動で強度が変ってくるので揃った性能の合金を作ることが難しく、又、これらは材料を脆化する傾向が大きいので、実用的な合金元素としては採用出来ない。適量のアルミニウムはあまり韌性を害することなしに強度を増し、又、合金を作ることも難しくないので有用な合金元素である。錫は単独添加ではあまり強化しないが、チタニウム-アルミニウム系合金に複合添加すると、殆んど韌性を損せずに強度を増し得るとされており、チタニウム-5% アルミニウム-2.5% 锡合金は米国および英国では実用合金になっている。このような α 型の合金は α 領域が高温迄拡がっているので、高温の性能が安定である、高温から

の冷却速度が性能にあまり影響しないので熔接が楽である等の長所を有するが、その反面、熱間加工に大きな力を要して加工し難い、屈曲性があまり良くない。熱処理が効かない等の欠点がある。

鉄、クロム、マンガン等の β 安定化元素を含む合金は、 β 同素変態を利用した種々の熱処理による強力化が可能で

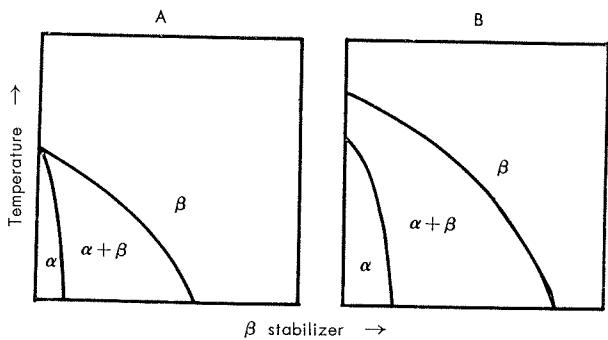
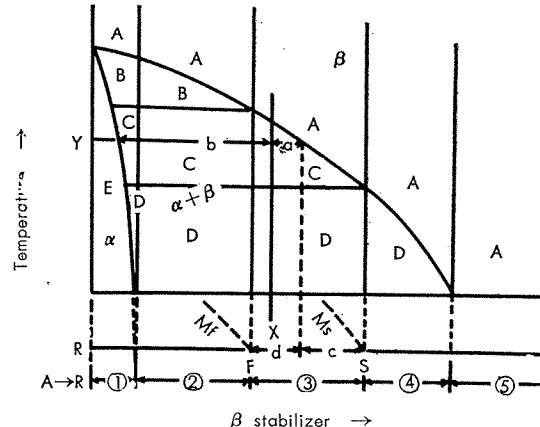


Fig. 1 Models of binary Ti- β stabilizer phase diagram and section through ternary Ti- β stabilizer- α phase diagram.

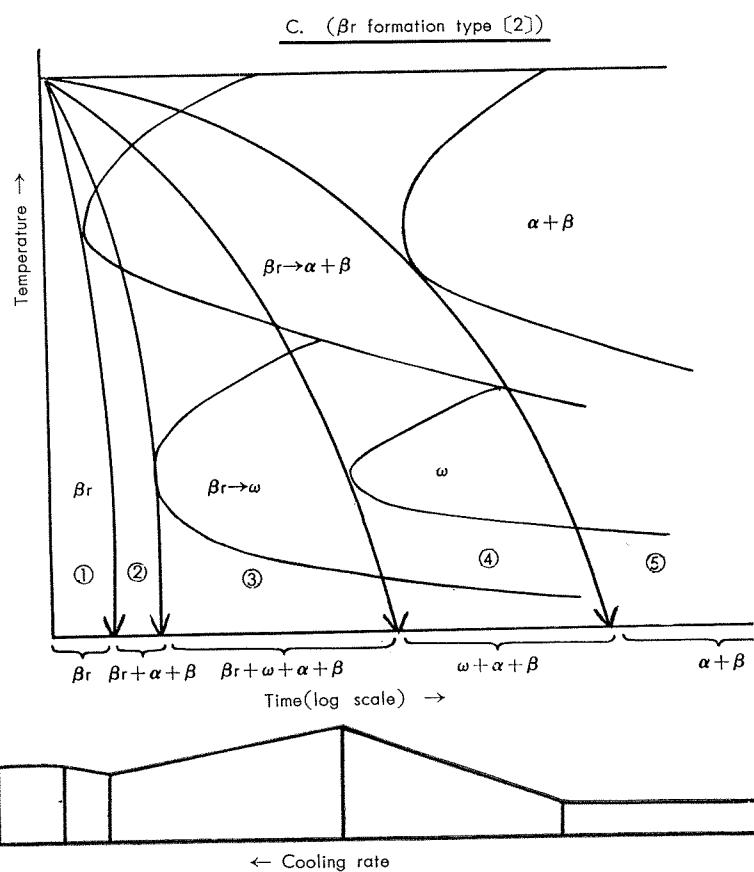
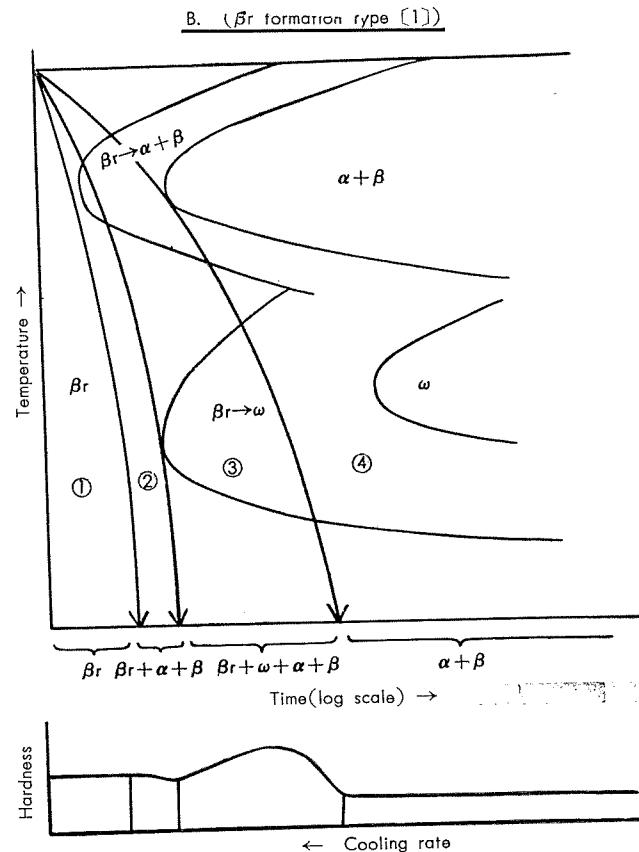
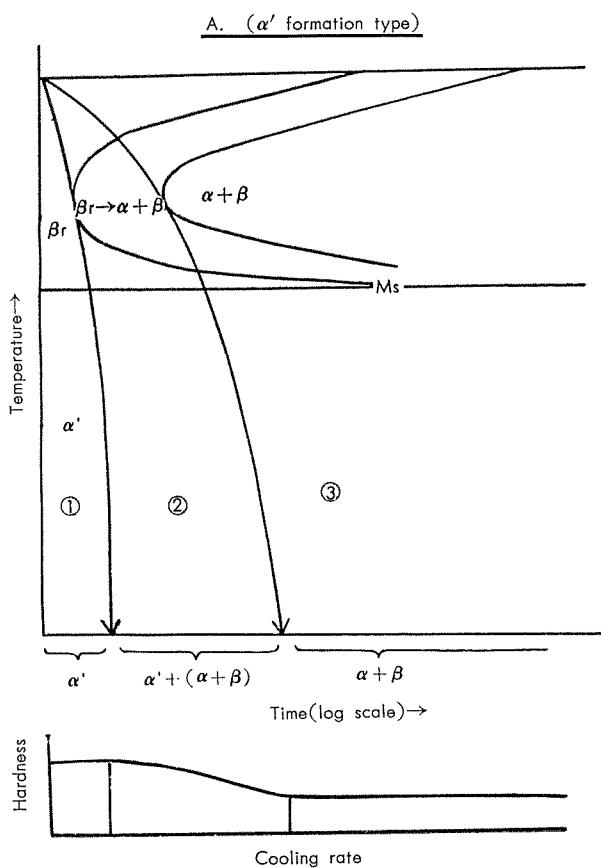


Composition	Heating temperature	Phase	
		Slowly cooled to temperature R	Rapidly cooled to temperature R
①	A	α	α'
	B	α	$\alpha + \alpha'$
	C	α	$\alpha + \alpha' + \beta_r$
	D	α	$\alpha + \beta_r$
	E	α	α
②	A	$\alpha + \beta$	α'
	B	$\alpha + \beta$	$\alpha + \alpha'$
	C	$\alpha + \beta$	$\alpha + \alpha' + \beta_r$
	D	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta_r$
③	A	$\alpha + \beta$	$\alpha' + \beta_r$
	C	$\alpha + \beta$	$\alpha + \alpha' + \beta_r$
	D	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta_r$
④	A	$\alpha + \beta$	β_r
⑤	D	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta_r$
⑥	A	β	β

Fig. 2 Effect of composition, heating temperature and cooling rate on the structure of Ti alloys.

ある、 α 安定型のものに比し熱間加工性が良い等の長所を有する反面、変態温度が下っているので高温における性能の安定性が α 安定型より劣る（前記2. の共析型のものでは高温に非常に長時間置くと共に変態が進行するおそれがある）、一般に高温からの冷却速度が性能に大きな影響を与えるので熔接が難しい等の欠点を有する。

α 安定化型と β 安定化型とには夫々以上のような長短が



あるから、その短所を押え長所を伸ばそうという狙いのものがこの両型の元素を複合添加した合金で、実用合金にはこの形式のものが多い。複合添加の合金においては、 α 安定化元素は変態温度を上げて熱的安定性を増す効果を有し、 β 安定化元素は加工性を良くする、適当な熱処理性を与える等の効果を有する訳である。

以上の如く、熱処理によって性能を変え得るチタニウム合金は、 β 安定化元素を添加したものおよび α 安定化元素と β 安定化元素とを複合添加したものである。両合金のチタニウム側の固相状態図を模型的に示すと夫々 Fig. 1 A および B の如くで、後者は一般に変態温度が高くなっていること等定量的には前者と相違するが、定性的には同一のものと考えてよい。

Fig. 2 は種々の成分の合金を高温から充分徐冷および充分急冷した際の組織を模型的に示したものであり、Table 1 は各合金元素単独添加

Table 1 Ms points at room temperature.

β stabilizing elements	Fe	Ni	Cr	Mn	Cu	Mo	V
Compositions, %	3.5	8	6.5	6.5	6~7	10	15

の場合のマルテンサイト変態阻止濃度すなわち Fig. 2 の S 点を示したものである。チタニウム合金においては、マルテンサイトすなわち α'' は

Fig. 3 Model diagrams about the effect of cooling rate on the β transformation mechanism in three different types of Ti alloys.

一般にあまり強くなく、又、これを焼モドシても $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ の変態が起るだけで殆んど硬化せず、鉄鋼の場合の如くこの相による著しい強力化を図ることは期待出来ない。従つて Fig. 2 の成分①および②のものを温度AおよびBから急冷しても著しい強力化は望めない。又、同図の⑤の成分のものは変態点を通らないから、これも熱処理が効かない。急冷により残留 β すなわち β_r を生ぜしめたものは、そのままであまり硬くないが、約 500°C 以下で再加熱すると ω と呼ばれる非常に硬脆な中間相になる。この状態では材料は非常に硬くなるが、一般に韌性に乏しく実用的でない。Fig. 3 の④の成分のものでこの現象が特に著しい。加熱温度を更に上げるか加熱時間を非常に長くすれば、この ω は分解して安定な α と β になるが、この場合適当な温度および時間を撰ぶと、後報でチタニウム-5%アルミニウム-3%マンガン合金について示す如く極めて微細な α と β とが混在した相を得ることが出来、この状態では高い強度と適當な韌性とが併せ得られ、又、その加熱温度より下であれば熱的にも比較的安定なので、この方法は實用的な熱処理法であろう。尚、焼入の場合全 β 相になる温度迄加熱すると、一般に結晶粒が非常に粗大化し酸化も激しくなるので、 β Transus より稍々下の温度に加熱して焼入することが望ましい。

Fig. 2 に示した組織は充分に徐冷又は急冷した場合についてであり、實際の熱処理においては必ずしも同図通りにはならず、冷却速度により種々の相が混在して硬軟様々の状態が現われる。Fig. 3 は合金の特性と、冷却速度によって種々の相が現われることを模型的に示したものであり、實際の合金でどのようになるかは次節以下で個々の合金について考察した。尚、Fig. 4 は恒温変態又は焼入後の焼モドシの際に各温度に保持する時間と出現する相との関係を模型的に示したものである。

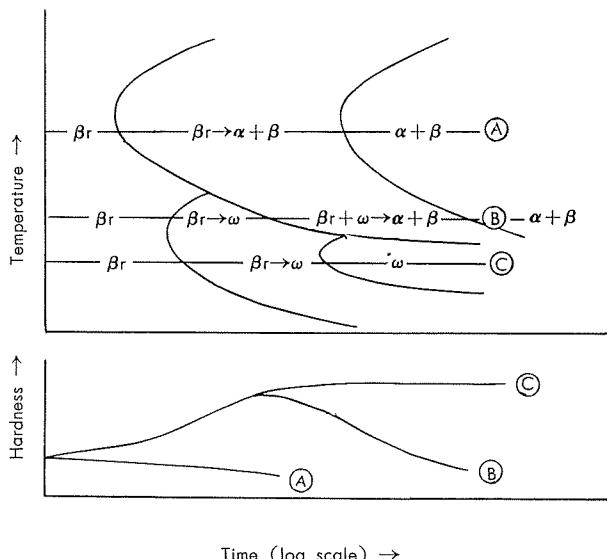


Fig. 4 Model diagrams of isothermal transformation of Ti alloys.

II 数種の2元系合金の研究

1. 予備研究

1.1 序

先づチタニウムーナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウ、カルシウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、銀、カドニウム、スズ、アンチモン、タンゲステン、鉛およびビスマス系2元合金の熔製に関する予備実験を行った結果、チタニウムーナトリウム、マグネシウム、リン、カルシウム、亜鉛、カドニウムおよびタンゲステン系の合金は普通の熔解法では熔製し得ず実用的でないことを知ったので、これらの系統は合金の研究の対象から除き、それ以外の2元系合金について以下のような検討を行った。

1.2 ボタン(ボタン状の約50gの小鉄塊)のカタサ

熔製の予備実験で得たチタニウムーアルミニウム、ケイ素、イオウ、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、ジルコニウム、モリブデン、銀、スズ、アンチモン、鉛およびビスマス系のボタンのカタサと合金元素含有量(分析値)との関係を一括して Fig. 5 に示した。

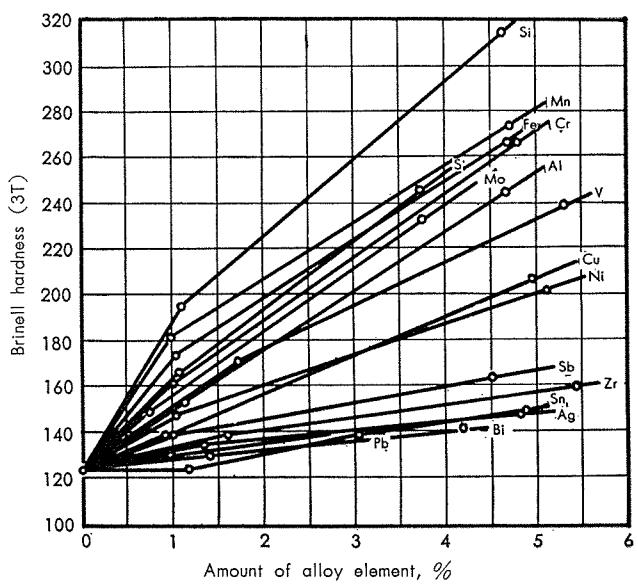


Fig. 5 Hardness of button ingots.

同図に示したカタサは熔製のままの値で、合金元素の種類によっては焼入硬化されているものもあると考えられるので、この図から硬化能を定量的に比較するのは適当でないかもしれないが、大体の傾向として、硬化能大で強力合金の元素として実用化有望なものは、アルミニウム、ケイ素、イオウ、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅およびモリブデンであり、硬化能小で実用化の望みが薄いものは、ジルコニウム、銀、スズ、アンチモン、鉛およびビスマスであろうことは判る。

1.3 热間加工性の検討

Fig. 5 に示したボタンを、850°C に 30 分加熱後 $\frac{1}{4}T$

エアーハンマーで厚さ約3mm迄鍛圧して熱間の加工性を予備的に検討した。その結果、イオウ1%および5%、ケイ素5%を含むものは全く鍛造不能、ケイ素1%およびスズ5%を含むものは鍛造性稍々不良であったが、他のものは概ね良好で、熱間加工による板、棒等の製造が可能であろうと予測された。この予備実験で加工不能であったものは以下の研究の対象から除外した。

1・4 チタニウム—ジルコニアム、銀、スズ、鉛、ビスマス、ケイ素およびバナジウム系2元合金の抗張性

以上の検討で、夫々次の(a)の理由により単独添加では強力合金としての実用化が望み薄と思われた掲題の系統については、参考迄に、ボタンから次の(b)の工程で厚さ1mmの焼鈍板を作り、その抗張性を測定するに留めた。

(a) チタニウム—ジルコニアム、銀、スズ、鉛、およびビスマス系: Fig. 5 で硬化能小と考えられるため。

チタニウム—ケイ素: 硬化能は非常に大きいようであるが、加工性不良で多量の添加は考えられないため。

チタニウム—バナジウム: 硬化能もあり加工性も良いようであるが、純粋な金属バナジウムは我国では非常に高価で且つ多量の入手が難かしいため。(しかし、アルミニウム—バナジウム系の母合金は比較的安価で入手もし易く、チタニウム—アルミニウム—バナジウム系合金は米国で実用化されている)

(b) ボタン(厚さ約8mm)→熱間鍛造(850°C)→厚さ3mmの板→熱間圧延(700°C)→厚さ約1.4mm→焼鈍(800°C×10分徐冷)→冷間圧延(30%) 厚さ1mm→焼鈍(同前)

抗張性測定の結果は Fig. 6 の通り、又、他の研究者の結果との比較および他の系統との比較は後掲 Fig. 27 および28の如くで、ジルコニアム、銀、スズ、鉛およびビスマスは予期の如く強化能小、ケイ素は強化能非常に大(この系統は第3元素を加えて加工性を改善し得れば実用化有望であろう)、バナジウムは強化能があまり大きくないこと等が判る。強化能、加工性および経済性の点からも実用化が有望と予測されたチタニウム—アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅およびモリブデン系については、含有量を夫々数種変えた3~8kgの鋳塊を作り以下のように各元素を加えて加工性を改善し得れば実用化有望である。

2. チタニウム—クロム、チタニウム—マンガン、チタニウム—ニッケル、チタニウム—銅およびチタニウム—モリブデン系

2.1 状態図

各系の平衡状態図を示すことは省略するが、チタニウム—クロム、チタニウム—マンガン、チタニウム—ニッケルおよびチタニウム—銅系は共析型であり、チタニウム—モリブデン系は β 相になるような成分迄を実験の対象にした。この一連の実験に用いた鋳塊は、小型のアーカ式熔解炉で消耗電極

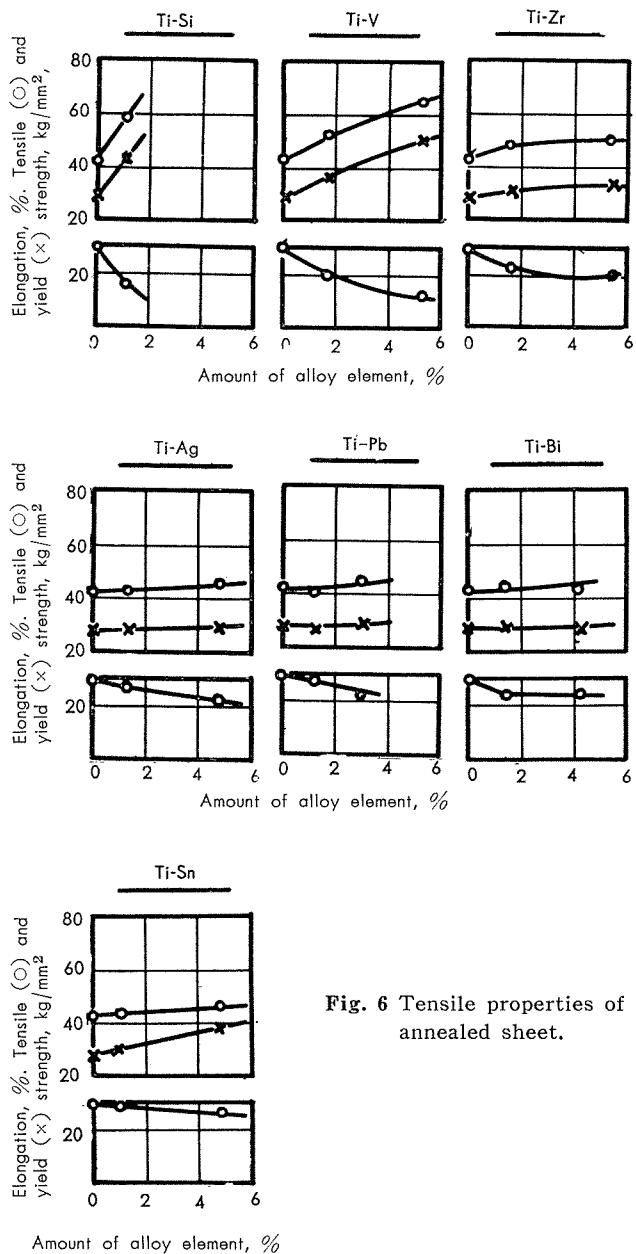


Fig. 6 Tensile properties of annealed sheet.

ルテンサイト変態阻止濃度(M_s 点)は、前にも示した如くクロム6.5%、マンガン6.5%、ニッケル約8%、銅6~7%、モリブデン約10%とされており、又、共析型の中、チタニウム—クロム系およびチタニウム—マンガン系は共析変態速度が非常に遅くて共析温度近くに相当長時間置かねば進行せぬのに対し、チタニウム—ニッケルおよびチタニウム—銅系合金は比較的速く共析相を生ずるとされている。⁽⁹⁾

2.2 実験成分および鋳塊

各系の実験成分を Table 2 中に示した。すなわち、クロムおよびマンガンは夫々10および9%迄で共に亜共析範囲のみ、ニッケルおよび銅は夫々7および10%迄で超共析範囲も、モリブデンは30%迄で焼鈍温度(700°C)で完全に β 相になるような成分迄を実験の対象にした。この一連の実験に用いた鋳塊は、小型のアーカ式熔解炉で消耗電極

式2回溶解法により熔製した直径約110mm、長さ70m、約3kg(チタニウム—マンガンおよびモリブデン系)、又は直径約110mm、長さ約190mm、約8kg(チタニウム—クロム、ニッケルおよび銅系)の小鋳塊であり、偏析調査結果等を示すことは省略したが、何れも均一健全なものであった。尚、この場合チタニウム—マンガン系合金以外は、ボタンのプリネルカタサ110~120のスパンデを使用したが(チタニウム—クロム系:114、チタニウム—ニッケル系:119、チタニウム—銅系:114、チタニウム—モリブデン系:114)、チタニウム—マンガン系合金を作る時は、この級のスパンデが無かったのでやむを得ず稍々純度の低いプリネルカタサ136のスパンデを使用した。各鋳塊の不純物分析値、合金元素分析値およびカタサ測定結果はTable 2の如くであり、このカタサの値を後に示す焼鈍板のカタサ(Fig. 8~12)と比べると、各系の場合共鋳塊の方が相当硬く、合金元素を多く含むもの特に高クロム、高マンガンの鋳塊は非常に硬くて切削が困難であった。鋳塊は銅製水套の中で冷却されているから相当急冷された状態になっており、 α' , β_r , ω の如き不平衡相を含んで硬化しているものと考えられる。尚、Table 2中にみる如くチタニウム—モリブデン系の鋳塊は10%モリブデンの所で

最も硬化しているが、これはこの成分のものが特に多くの不平衡相を含んでいるためであろうと考えられる。

2・3 板および棒の製作、熱間鍛造および熱間圧延性

各系について、上記の鋳塊から次の工程で厚さ約1.5mmの焼鈍板を作製した。

鋳塊→表削→熱間鍛造→表削→厚さ約20mmの圧延用ビレット→熱間圧延→厚さ約1.5mmの板→焼鈍

熱間鍛造はどれも850°Cから、熱間圧延は700又は750°Cから開始し、加工温度範囲はこれより約200°C下迄としてそれ以上温度が下ったら再加熱するようにした。焼鈍温度はクロム7%および10%のものを670°Cとした他はどれも700°Cとし、時間は板10~15分、棒20分、冷却は全て徐冷とした。各系の熱間加工温度およびワレの発生程度はTable 3中に示した如くで、この結果より、ニッケルおよび銅の多いものは熱間加工性が稍々悪いが、他は概ね熱間加工性良好と云えるであろう。

2・4 冷間圧延性および焼鈍温度

熱間圧延後焼鈍した厚さ約1.5mmの板を冷間圧延し、ワレを生ずる限界を求めた結果をTable 3中に示した。尚、チタニウム—マンガン系合金については、冷間圧延に

Table 3. Workability of hot forging, hot rolling and cold rolling.

Alloy system	Mark	Hot forging		Hot rolling		Cold rolling
		Temperature, °C	Workability	Temperature, °C	Workability	
Ti-Cr	Ti~1Cr	850	○	750	○	>70
	3Cr~7Cr	850	○	750	○	50
	10Cr	850	○	750	○	40
Ti-Mn	Ti~9Mn	850	○	700	○	>70
Ti-Ni	Ti~3Ni	850	○	700	○	>70
	5Ni	850	○	700	○	50
	7Ni	850	○	700	△	60
Ti-Cu	Ti~3Cu	850	○	750	○	>70
	5Cu	850	△	750	○	>70
	7Cu	850	△	750	○	60
	10Cu	850	△	750	○	50
Ti-Mo	Ti~30Mo	850	○	700	○	>70
Ti-Fe	Ti~3Fe	850	○	700	○	>70
	5Fe	850	○	700	△	>70
	7Fe, 10.5Fe	850	△	700	△	50
Ti-Al	Ti	850	○	750	○	>70
	0.3Al	850	○	750	○	>70
	0.5Al	850	○	750	○	>70
	1Al	900	○	800	○	>70
	2Al	950	○	830	○	>70
	3Al	950	○	850	○	>70
	5Al	1000	○	900	○	70
	7Al	1050	○	950	○	10
	9Al	1100	△	970	○	<10
	11Al	1100	×	—	—	—

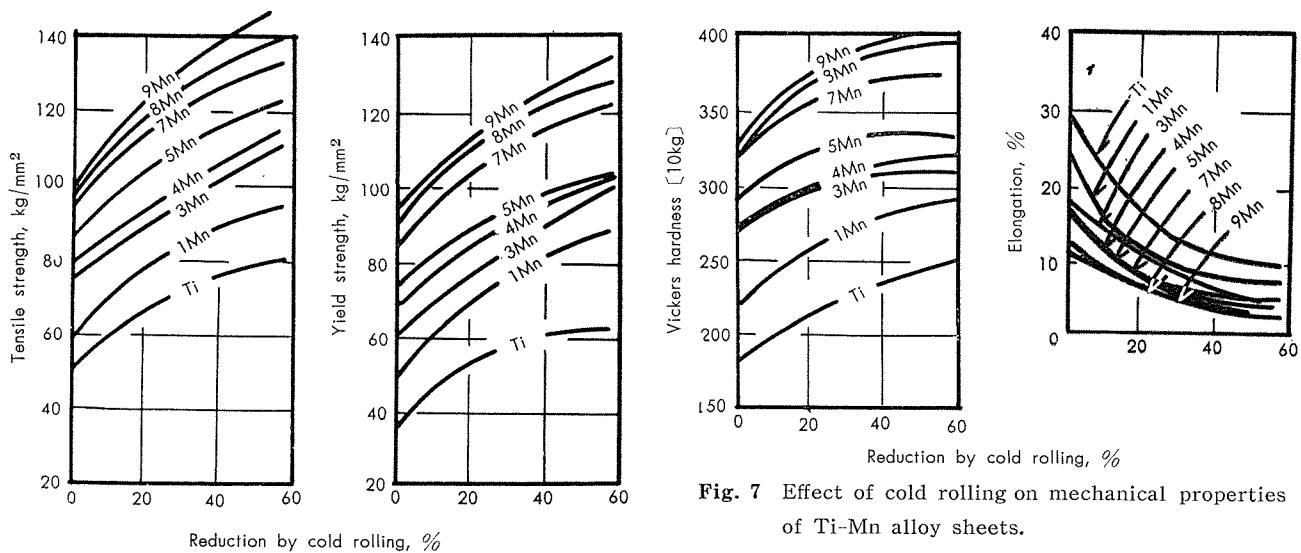


Fig. 7 Effect of cold rolling on mechanical properties of Ti-Mn alloy sheets.

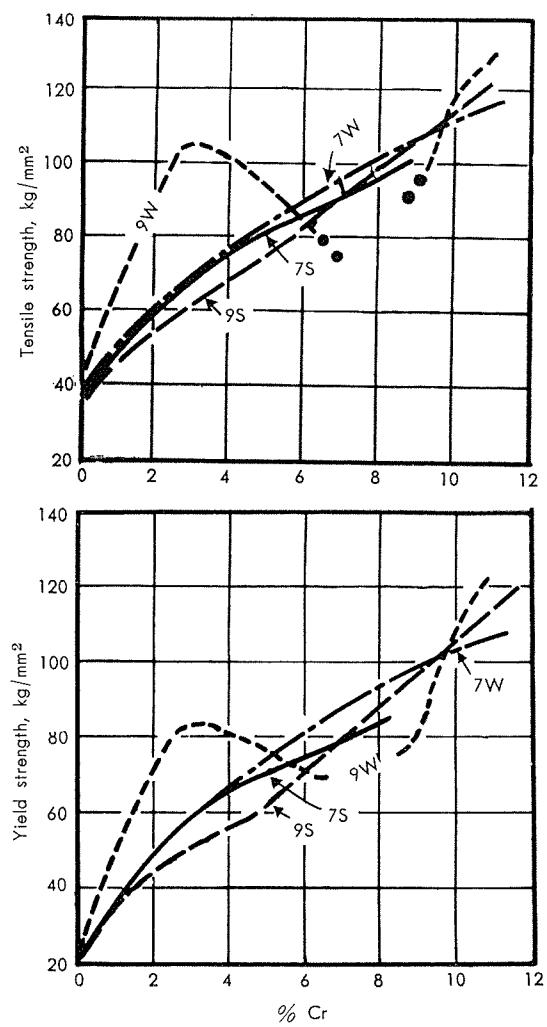
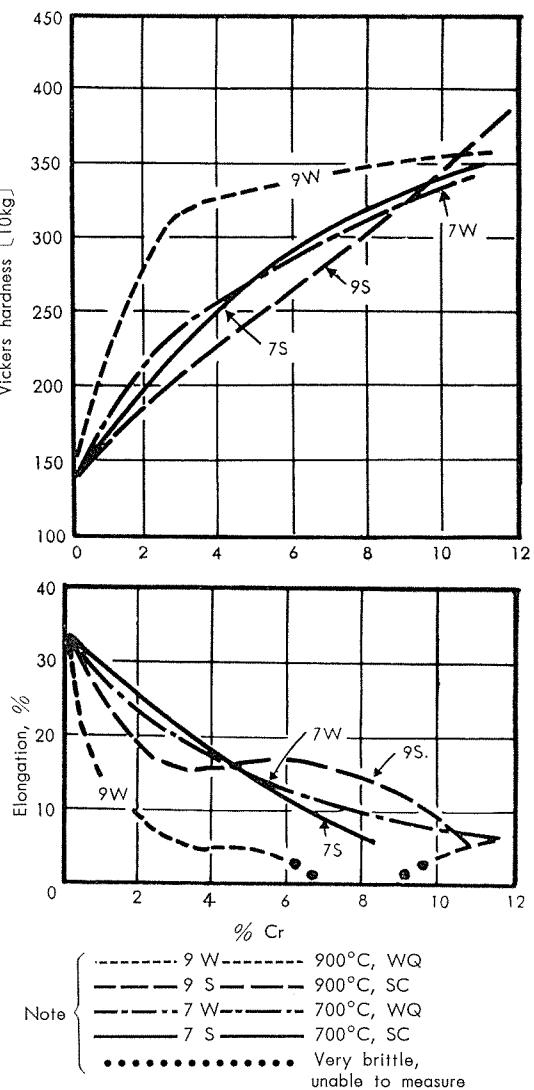


Fig. 8 Mechanical properties of heat treated Ti-Cr alloy sheets.

伴う機械的性質の変化も求めてその総括を Fig. 7 に示した。

以上の結果より、冷間圧延性はチタニウム—マンガン系およびチタニウム—モリブデン系合金が最も良く、次いでチタニウム—銅系、チタニウム—ニッケル系、チタニウム—クロム系合金の順であると云えよう。尚、30%冷間圧延した各試料につきカタサと焼鈍温度との関係を調べて再結



晶軟化する温度を求めた結果、いずれの成分のものも前記の温度と時間で完全に軟化することを知った。

2・5 焼鈍材のカタサと抗張性

熱間圧延後前記の要領で焼鈍した各系の板（いずれも厚さ約 1.5mm）のカタサおよび抗張性と合金元素含有量との関係を Fig. 8～12 の中に夫々示し、他の研究者の結果と

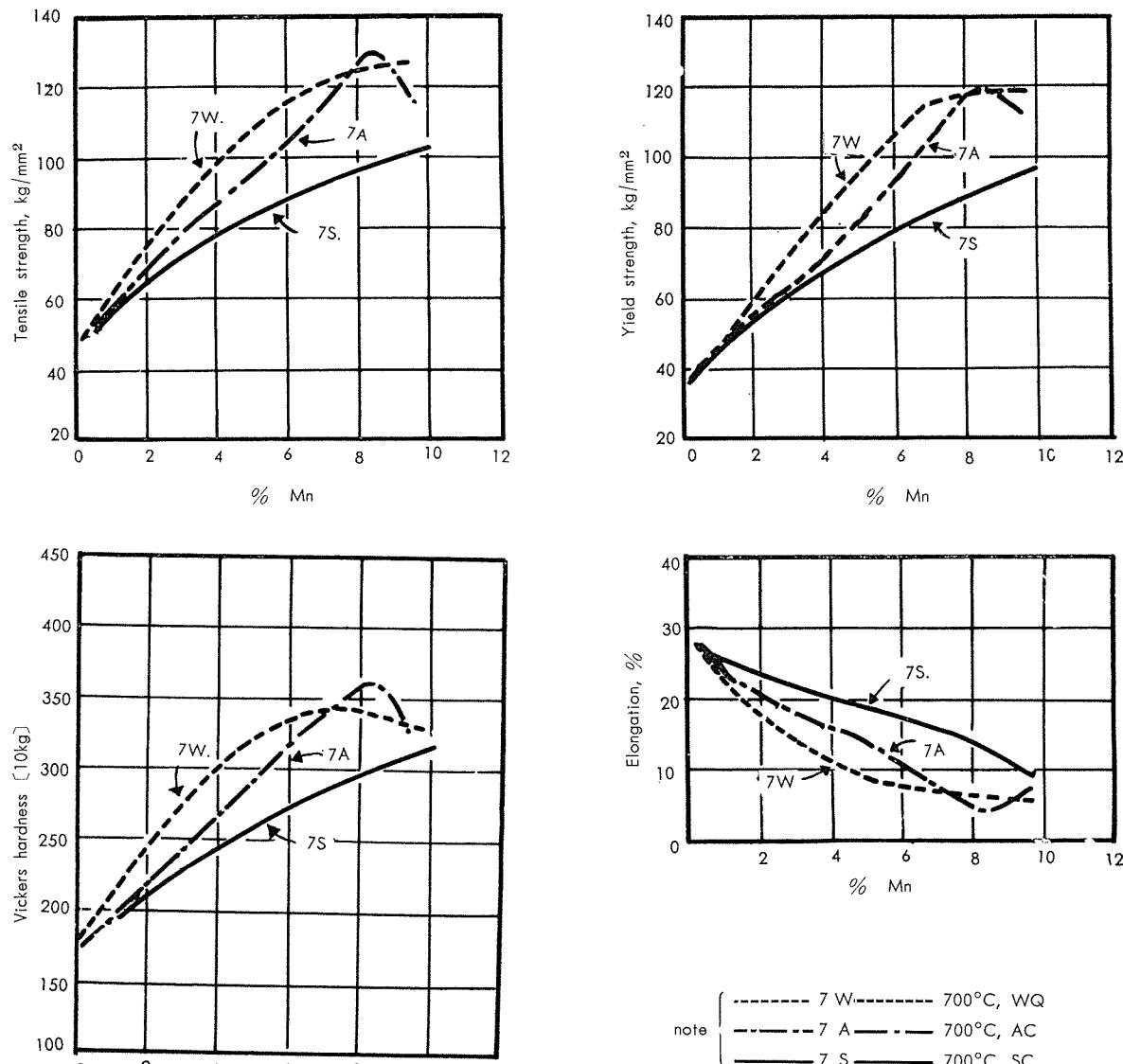


Fig. 9 Mechanical properties of heat treated Ti-Mn alloy sheets.

の比較（但しチタニウムニッケル系合金については他に報告なし）および各系相互の比較を Fig. 27 および 28 に示した。尚、チタニウムマンガン系については 180° 屈曲値も求め、その結果を Table 4 に示した。

Table 4. 180° Bend radius of annealed Ti-Mn alloy sheets.

Mark	180° Bend radius
Ti	1.5t
1Mn	2.0
3Mn	2.0
4Mn	2.0
5Mn	2.0
7Mn	2.0
8Mn	2.0
9Mn	3.0

以上の結果より各合金元素の添加に伴う焼鈍材の機械的

性質の変化を知ることが出来、各元素の効果について次のような事が云えるであろう。

(a) ニッケル、銅およびモリブデンは強化能が比較的小さい。韌性の低下はマンガンと同程度である。但し、チタニウムモリブデン系合金はモリブデン約 10% 近はモリブデンの増加と共に韌性を減ずるが、それ以上はモリブデンが増加しても韌性は変らず、30% 添加しても良好な冷間圧延性を有していることは注目すべきである。これはチタニウムモリブデン系合金は β 同素変態型で中間化合物を形成する事なく、又、原子半径の差も比較的小で β 相もあり硬くならぬためであろう。

(b) クロムおよびマンガンは強化能が大きい。韌性の低下はマンガンの方が小さい。すなわち、チタニウムマンガン系合金は強く且韌性良好である。

(c) 前記の熱間加工性および冷間圧延性等も併せ考え、以上の実験範囲では強力合金としてはチタニウムマンガ

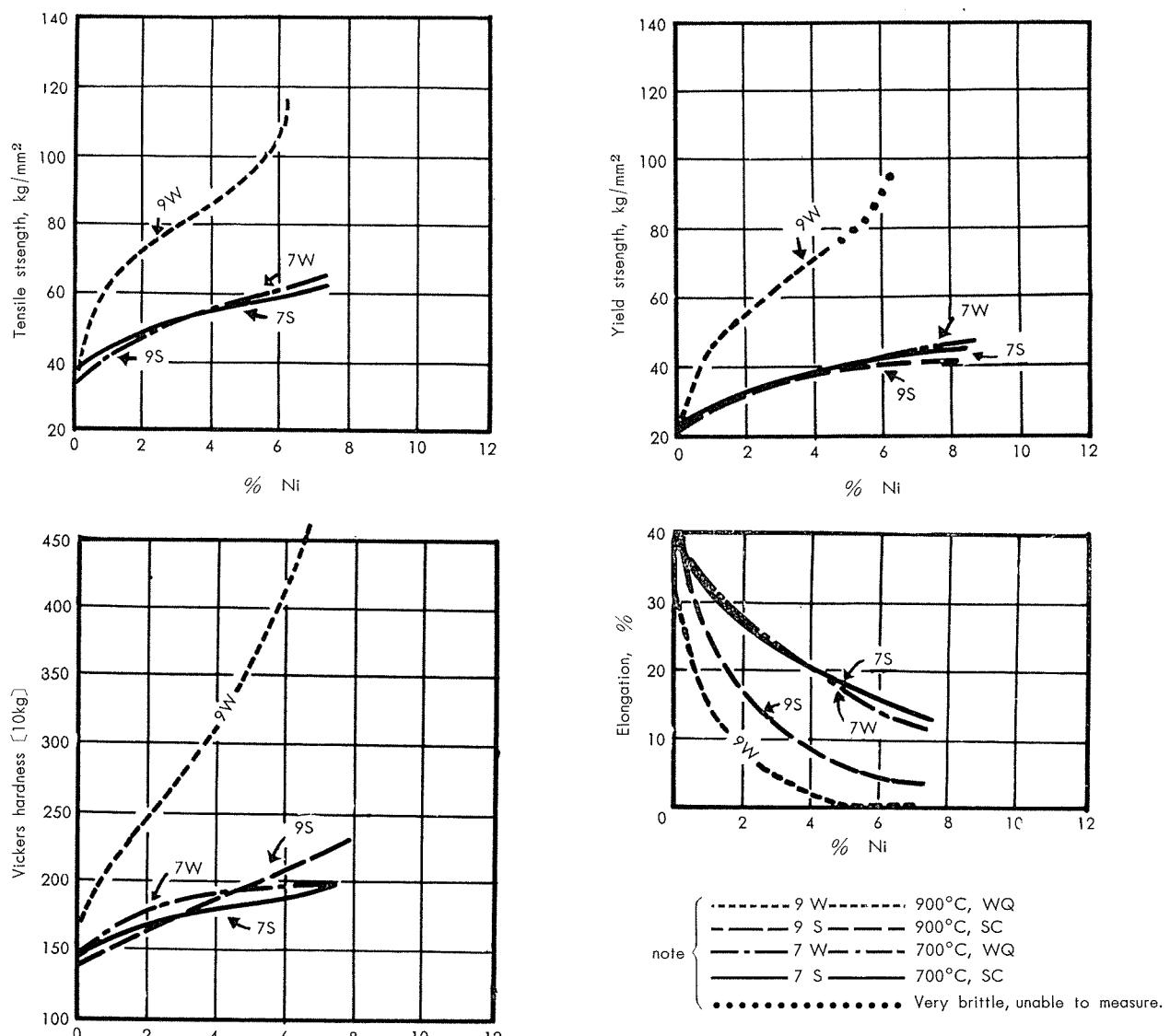


Fig. 10 Mechanical properties of heat treated Ti-Ni alloy sheets.

ン系合金が最も有望である。

2・6 热処理に伴う機械的性質の変化

以上の各系の熱処理に伴う機械的性質の変化を予備的に知るため、標準焼鈍温度である 700°C ($\alpha + \beta$ 範囲) と全 β 領域である 900°C から水冷および徐冷した試料について、カタサおよび抗張性を調査した。但し、チタニウム—マンガン系合金については、全 β 域からの急冷は R.I.Jaffee⁽¹⁾ 等の詳しい結果があるので省略し、700°C (焼鈍温度) からの冷却速度の影響に重点を置いて空冷の処理も行い、又、顕微鏡組織も調査した。尚、加熱時間は何れも 15 分とした。各系についての結果は Fig. 8~12 および Photo. 1 の如くであり、これらの結果から次のようなことが判る。

(1) 烧鈍温度 (700°C) からの冷却速度の影響

(i) チタニウム—ニッケル合金およびチタニウム—銅系合金

殆んど影響しない。チタニウム—ニッケル系、チタニウム—銅系合金共 700°C は共析温度より下なので、急冷し

ても特に不平衡相を生じないためであろう。チタニウム—銅系合金では、平衡状態図にみる如く 700°C と常温とで α の固溶限に変化があるが、このための影響も殆んど現われていない。R.I.Jaffee 等はチタニウム—0.8% および 1.7% 銅合金を 790°C から水冷し 400°C で時効させてそのカタサ変化を調べているが、ピッカースカタサで 15 位の硬化しか示されておらず、 α の溶解度変化を利用してこの系の合金を強力化することは望めないようである。

(ii) チタニウム—クロム系合金およびチタニウム—モリブデン系合金

多少影響あり、急冷材の方が稍々硬脆であるが (成分により α , β , 又は ω 等の不安定相を多少生ずるからであろう) 大差はない。

(iii) チタニウム—マンガン系合金

マンガン量の増加につれて影響が大きくなり、マンガンの多いものは急冷により相当硬脆化する。チタニウム—マンガン系合金では共析温度が 700°C より相当地下で、比較

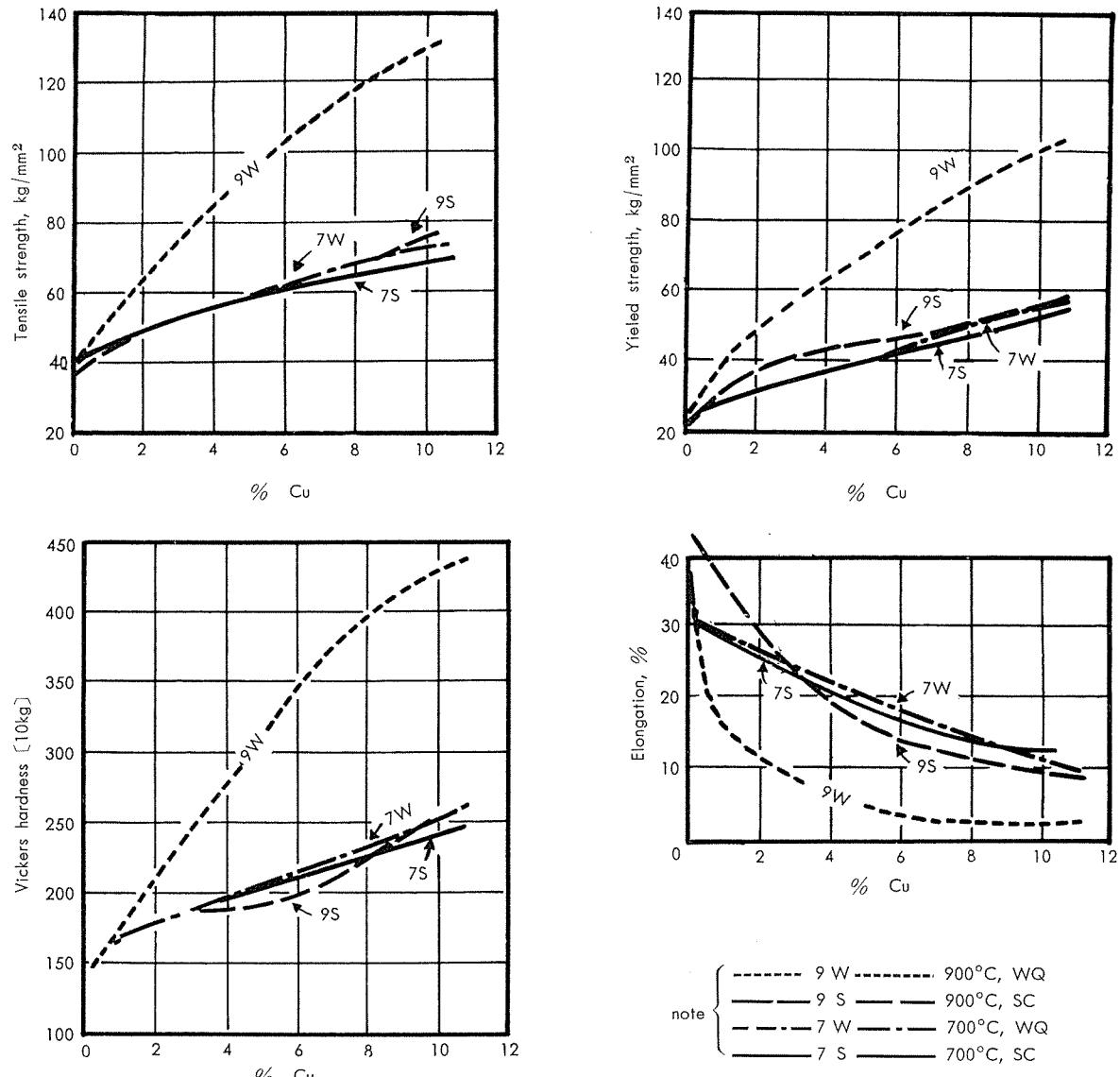


Fig. 11 Mechanical Properties of heat treated Ti-Cu alloy sheets.

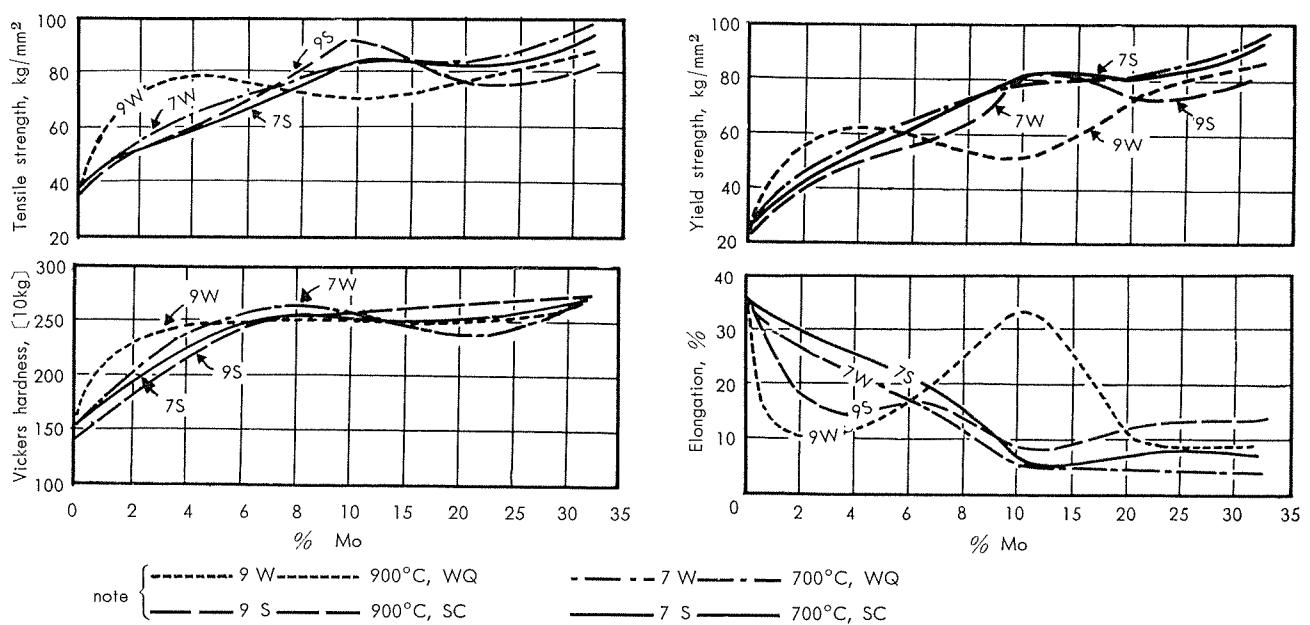


Fig. 12 Mechanical Properties of heat treated Ti-Mo alloy sheets.

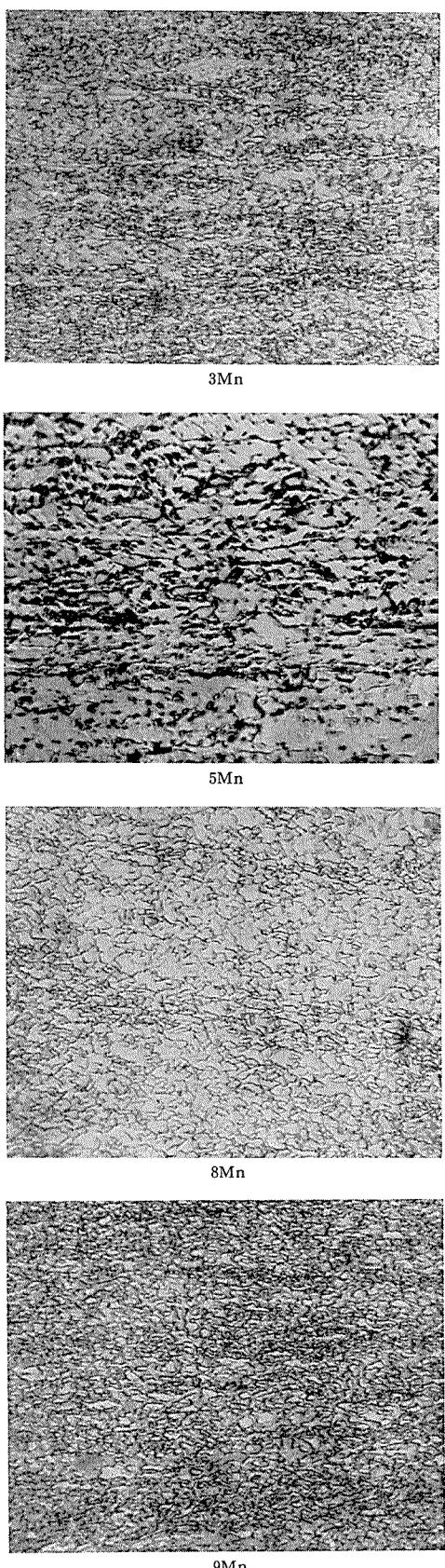


Photo. 1 Microstructures of $700^{\circ}\text{C} \times 10\text{min. WQ}$ Ti-Mn alloy sheets. $\times 500$

的多量の不平衡相を生ずるからであろう。(Photo. 1 より
マンガン量の増加につれ β_r の多くなっていることが判る)

故に、後報の 8% マンガン合金の項で述べる如く、この系の合金は焼鈍後 550°C 迄は徐冷する必要があろう。

(2) 全 β 域 (900°C) からの冷却速度の影響

(i) チタニウム—モリブデン系合金

チタニウム—モリブデン系合金のモリブデン 10% 近くのものは注目すべきである。すなわち、モリブデン約 10% の合金では、 900°C からの水冷によって抗張力約 $70\text{kg}/\text{mm}^2$ 、伸率 34% と抗張力は純チタニウムより相当高く、然も伸率は純チタニウムに劣らぬ優れた性能が示されている。又、この合金は降伏点と抗張力の差が他の合金より大で約 $20\text{kg}/\text{mm}^2$ あり、成形加工性も良さそうに思われる。R.I.Jaffee 等もチタニウム—モリブデン 7.9, 11.7 および 15.6% 合金についてこのような特性を示しており (Jaffee 等はモリブデン 7.9% 合金で抗張力と降伏点が約 $35\text{kg}/\text{mm}^2$ 離れることを示し、又、11.7% モリブデン合金で伸率と耐衝撃性が最高になることを示している)。この範囲では引張加工により α' になり易い β_r を生ずるからであると説明している。⁽⁴⁾ *このような焼入のままの不平衡相を含んだ状態は熱的にも不安定と考えられるから、このまま使用することは適当でないが、Jaffee 等はこの状態のものを 400°C で焼戻すと $\beta_r \rightarrow \omega$ の反応が起つて非常に硬化することを示しており、後報でチタニウム—5% アルミニウム—3% マンガン合金について示すような適当な焼入 (β Transus 近くの $\alpha+\beta$ 領域からの焼入) と焼モドシ ($\beta_r \rightarrow \omega \rightarrow \alpha+\beta$ 変態の終了直後を狙った焼モドシ) を組合せれば、一層優れた特性が得られるであろう。900°C からの水冷材において、モリブデンの少ないものおよびモリブデン 20% 以上のものはモリブデン 10% 前後のものに比し伸率が低いが、前者は水冷によって α' を生じているため、後者は一部 ω 化しているかもしれない普通の残留 β になっているためと考えられる。尚、熔製のままの鉄塊のカタサは約 10% モリブデンで最高であったことを前記したが、これは冷却過程が前掲熱処理模型図 Fig. 3C の④の範囲の右寄りになって比較的多くの ω を生じたためであり、又、Fig.12 の 900°C よりの徐冷材の抗張性において、程度は軽いが類似の傾向がみられるのは、この場合は炉の都合で徐冷とはいえ冷却速度が $500^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ と割に速かったので、鉄塊の場合と同様なことになったためと考えられる。

(ii) チタニウム—クロム系、チタニウム—ニッケル系およびチタニウム—銅系合金

いずれも 900°C からの水冷によって著しく硬脆化し、実用的な性能は得られなかった。尚、硬脆化の順位はチタニウムニッケル系、チタニウム—銅系、チタニウム—クロム系合金の順であり、硬脆化程度大なる系程 ω を生じ易く、冷却過程でより多くの ω を生じたのであろうと思われる。

* α' 化し易いすなわち Strain-induced transformation を起し易い β_r のことについては後報のチタニウム-5% アルミニウム-3% マンガン合金の熱処理の項で稍々詳しく記したい。

3. チタニウム—鉄系

3.1 状態図

チタニウム—鉄系平衡状態図のチタニウム側は共析型である。この系のマルテンサイト変態阻止濃度 (M_s 点) は、前にも示した如く鉄約 3.5% とされており、又、この系の共析変態は非常に遅くて実用的な熱処理では殆んど進行しないとされている。^{(9)(18)他}

3.2 実験成分および鉄塊

実験成分は Table 2 中に示した如くであり、亜共析範囲のみを対象にした。

この実験に用いた鉄塊は、前記各系の場合と同じく消耗電極式 2 回熔解法により熔製した直径約 110mm × 長さ約 190mm、約 8kg のいずれも偏析の少ない均一健全な小鉄塊であり、ボタンのブリネルカタサ 115 のスパンデを使用した。鉄塊の不純物分析値および合金元素分析値は Table 2 中に示した如くであり、以下の各図において合金元素の量はこの分析値でプロットした。鉄塊のカタサ測定結果も同表中に示したが、この結果を後に示した焼鈍板のカタサ (Fig. 14 中) と比べると、一般に鉄塊の方が硬く、殊に鉄 7% 前後でその差が大きい。鉄塊は銅製水套の中で冷却されるから相当急冷された状態になっており、不平衡相を含んで硬化しているものと考えられる。鉄 7% 前後で焼鈍板との差が大きいのは、後記熱処理実験の結果 (Fig. 14) から推察される如く、鉄塊の冷却中に比較的多くの ω 相が生じたためであろう。

3.3 板の製作、熱間鍛造および熱間圧延性

以上の鉄塊から、前記チタニウム—クロム系と同じ工程で厚さ約 1.5mm の焼鈍板を製作した。熱間鍛造および圧延の要領はチタニウム—クロム系に準じ、焼鈍温度は鉄 5% 以下は全て 700°C、それ以上は 650°C とし、時間は 10 ~ 15 分、冷却は全て徐冷とした。鍛造および圧延の際のワレの発生状況は Table 3 中に示した如くであり、鉄が 5% より少いものは熱間加工性良好であったが、5% 以上は稍々不良であった。

3.4 冷間圧延性

上記の如くして製作した厚さ約 1.5mm の焼鈍板を 10, 30, 50 および 70% 冷間圧延し、ワレの発生状況および冷間圧延のままと焼鈍後のカタサと抗張性を調べた結果を Table 3 中、および Fig.13 に夫々示した。これらの結果から次のことが判る。

- (a) 鉄の量の変化に伴う加工硬化特性の変化。
- (b) ワレを生ぜずに 70% 冷間圧延出来るのは鉄 5% 近である。
- (c) 鉄 5% 近のものは、焼鈍後の性能が焼鈍前の冷間圧延率によって変らない。
- (d) しかし、これより鉄が多いものは圧延後の焼鈍で靱性が充分回復せず、圧延前より性能が低下する。これは焼鈍温度が低くて充分軟化していないためとも考えられる

が、強度は概ね回復しているから、おそらく過加工により微細な欠陥が生じたためであろう。

以上の結果を前に示したチタニウム—クロム、マンガン、ニッケル、銅およびモリブデン系の結果と比べると、チタニウム—鉄系の冷間圧延性はチタニウム—マンガン系より劣り、チタニウム—銅系程度であることが判る。

3.5 烧鈍材の機械的性質および熱処理に伴うその変化

熱間圧延後焼鈍した厚さ約 1.5mm の板について、カタサ、抗張性、屈曲性およびエリクセン値を求めた結果を Fig.14 中、Table 5 および Fig.15 に、この結果と他の研究

Table 5 180° Bend radius of annealed Ti-Fe alloy sheets.

Mark	180° Bend radius
Ti	t
0.2Fe	t
0.3Fe	t
0.4Fe	t
0.6Fe	t
0.7Fe	2t
1 Fe	2t
3 Fe	2t
5 Fe	3t
7 Fe	3t
10.5Fe	3t

者の結果との比較並びに他の合金系との比較を Fig. 27 および 28 中に、 $\alpha + \beta$ 範囲である焼鈍温度から急冷した試料および全 β 範囲である 900°C から急冷および徐冷した試料のカタサと抗張性を求めた結果を Fig.14 中に、焼鈍温度および 900°C から急冷した試料の焼モドシに伴うカタサおよび抗張性の変化を求めた結果を Fig.16 に夫々示した。

以上の結果から鉄の含有量と焼鈍材および各熱処理材の性能との関係を知ることが出来るが、この結果を強力化合金元素としての鉄の効果という観点と、工業用純チタニウムの不純物としての鉄の許容量という観点と、2つの観点から以下の如く検討してみた。

3.6 強化合金元素としての鉄の効果

2.5 でそれ迄の実験範囲では強化能が最も大きいのはクロムおよびマンガンであり、この両者を比べると、チタニウム—マンガン系の方が靱性の低下が少なく加工性に富んでいるから、マンガンが最も有効な強力化元素であることを示した。Fig.28 で鉄の効果をマンガンの効果と比べてみると、強化能の点では大差がないが、伸率を低下させぬ点では後者の方が優れており、又、前記 3.3 および 3.4 の如く加工性の点でも後者の方が優れているから、結局鉄の効果はマンガンより優れているとは云えず、強力化元素として最も有効なのはやはりマンガンであると考えるべきであろう。

次に、チタニウム—鉄系の熱処理に伴う性能の変化を検討してみると、Fig.14 による如く、焼鈍温度 ($\alpha + \beta$ 範

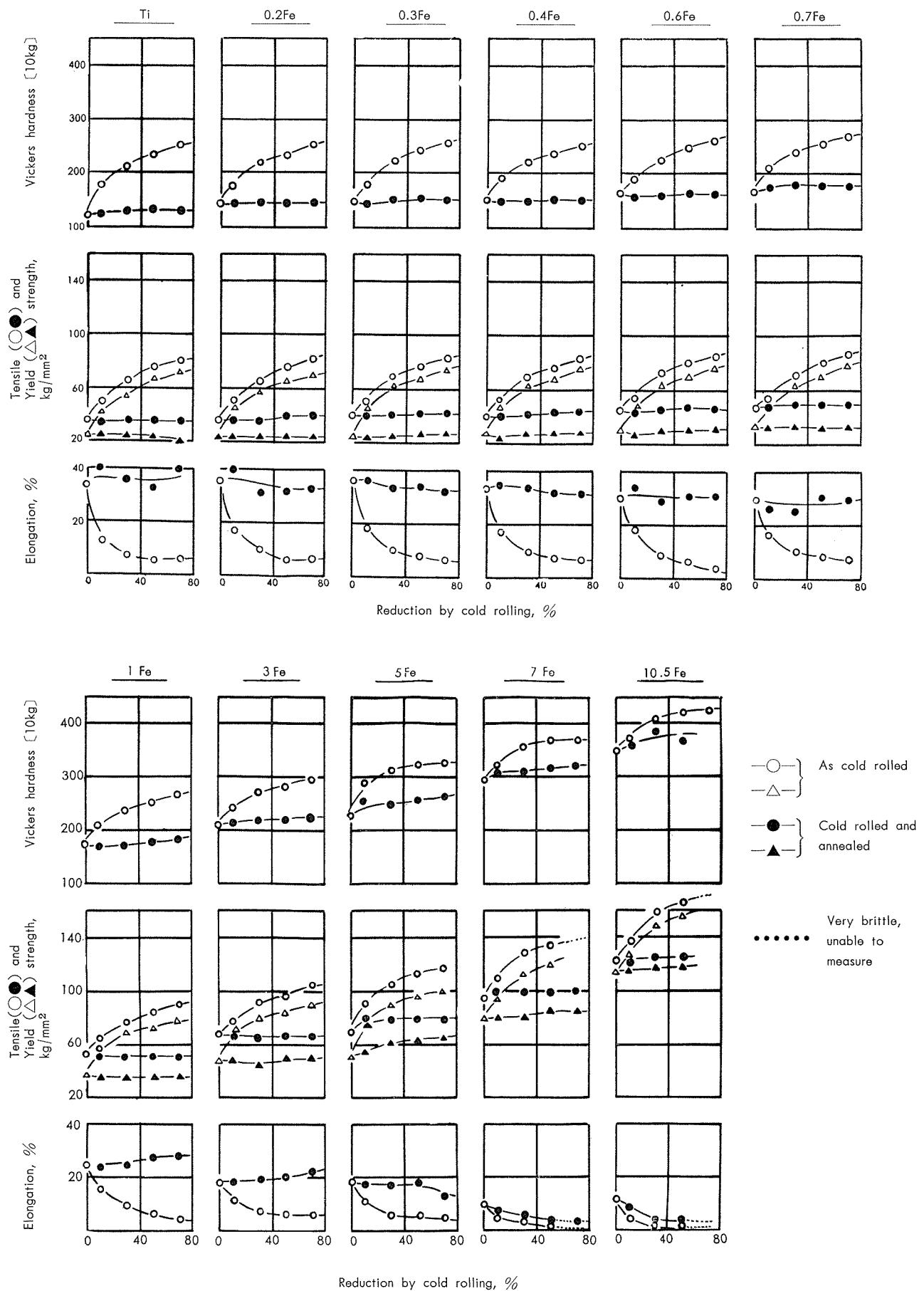


Fig. 13 Effect of cold rolling on mechanical properties of Ti-Fe alloy sheets.

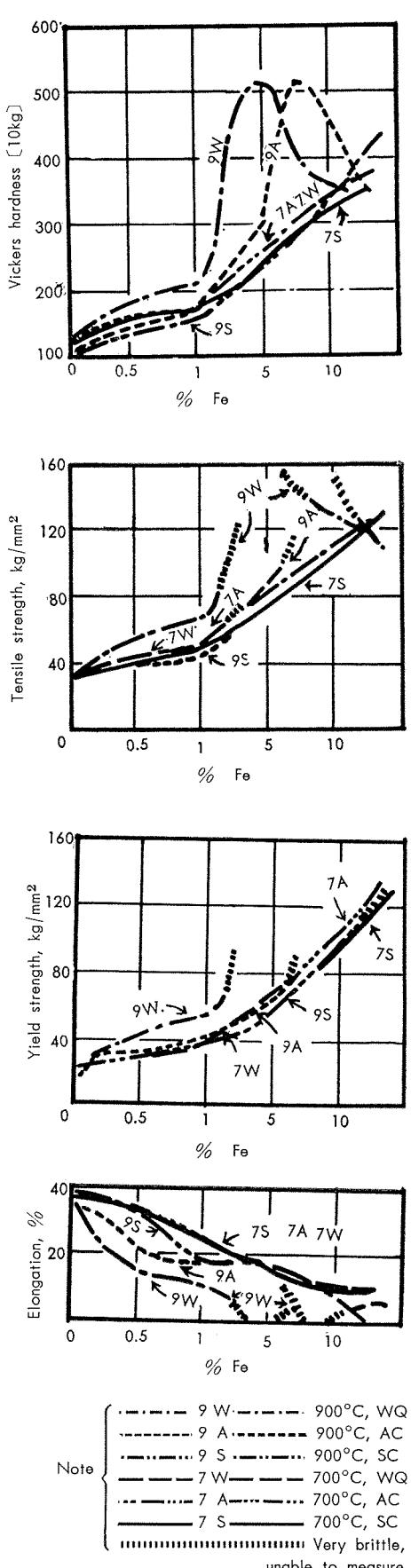


Fig. 14 Mechanical properties of heat treated Ti-Fe alloy sheets.

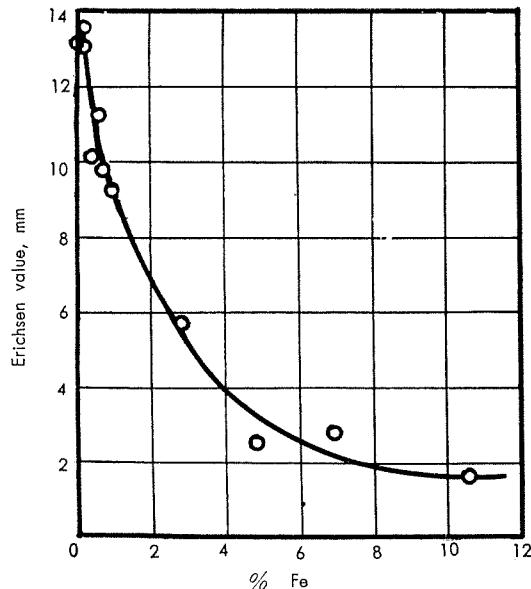


Fig. 15 Erichsen values of annealed Ti-Fe alloy sheets.

図) からの急冷では徐冷材と大差なく殆んど硬化していないが、全 β 範囲である 900°C からの水冷および空冷材では鉄の多いもので特に大きな硬化が示されており、又、Fig.16 にみる如く顕著な焼モドシ硬化も示されている。しかし、各図にみる如く実験範囲では硬化には脆化が伴っており、熱処理によって焼鈍材より優れた性能を得ることは望み薄のようである。

尚、Fig.14 にみる如く、 900°C からの水冷材では鉄約 5 % の所に、空冷材では鉄約 7 % の所にカタサのピークが示されており、R.I.Jaffee 等も定性的には同じような傾向を示している。このようにカタサのピークが生じ且冷却速度によってずれているのは、水冷の場合には鉄約 5 % の所で「 α' (マルテンサイト) + ω (冷却中に生じた ω)」の量が最も多く、これ以上鉄が多くなると α' は少くなり且 β_r (残留 β) が多くなって冷却中に生ずる ω が少なくなるため、空冷の場合には冷却速度が水冷よりおそいから鉄約 7 % の所で冷却中に生じた ω が最も多く (鉄約 7 % では α' は生じない)、これより鉄が多くなると β_r が残て冷却中に生ずる ω が少なくなるためであろうと考えられる。

3・7 工業用純チタニウムの不純物としての鉄の許容量

製錬の過程において還元ボンベの外周部に出来たスパンデは鉄が多く、鉄の少ない部分のみを採ったスパンデは高価であるが鉄の多いものは比較的安価である。そこで鉄の多い部分も混ぜて原料費を下げる考えねばならぬが、この場合工業用純チタニウムとしての特性を保持するためには鉄の量をどこで抑えるべきであろうか。

工業用純チタニウムが具備すべき特性としては、

- あまり硬くないこと
- 優れた韌性を有すること
- 焼鈍温度から冷却する場合冷却速度により性能が

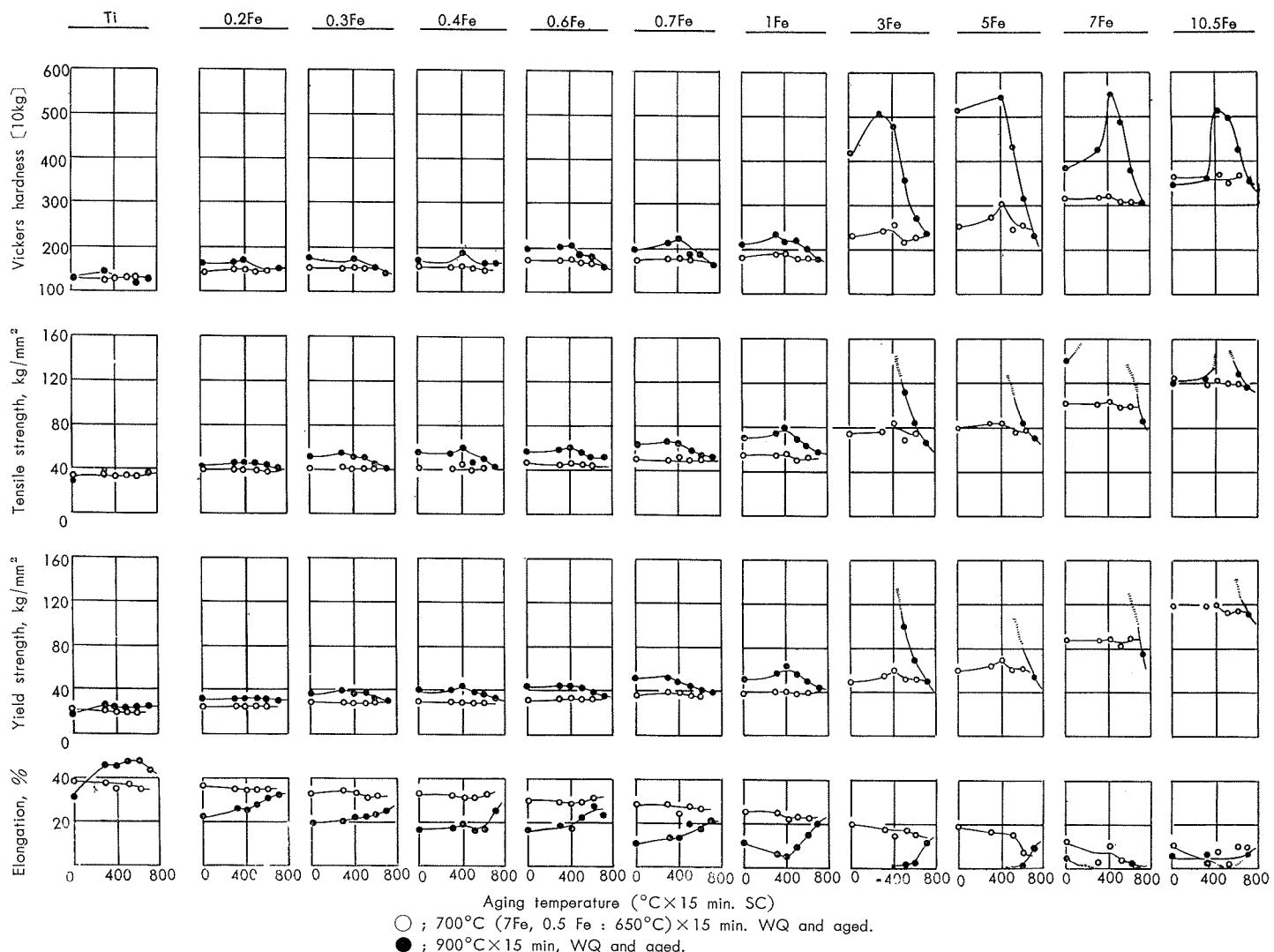


Fig. 16 Effect of aging on mechanical properties of Ti-Fe alloy sheets.

変わること

(d) 全 β 領域から急冷しても（熔接、熱間鍛造等の際には全 β 領域に加熱されることがある。）あまり硬脆化しないこと

(e) 全 β 領域から急冷したものでも焼モドシ脆化を示さないこと
等が挙げられる。

強度と韌性をどこで抑えるべきかは仲々難しい問題であるが、内外の規格を参考し一応次の規準を定めた。

(A) 焼鈍材は先に当社で定めた工業用純チタニウム

ST-60 の規格を満足すること。すなわち、抗張力 : 56 kg/mm² 以下、* 伸率 : ASTM 試験片（板）で 20% 以上、JIS 5 号試験片（板）で 25% 以上。

(B) 如何なる熱処理を施したものでも、MIL-T-7993A Class 1 に規定の韌性を保持すること。すなわち、ASTM 試験片（板）で伸率 15% 以上。

上記の各条件に基いて Fig.14 および 16 の結果を検討してみると、条件 (c)(e) および (A) に対しては鉄 1% 未満のものは大体合格するようであるが、条件 (d) および (B) に対しては鉄 0.6% 近が合格の限界であり、その後ば

Table 6 Chemical compositions of Ti sponges.

Mark	Grade	Analysis of impurities, %					
		N	C	Fe	Si	Mg	C1
V	Commercial grade	0.006	—	0.02	0.02	0.02	0.04
A	Low grade	Ti 98% up	0.017	0.026	0.86	0.01	0.003
		Ti 98% under	0.015	0.023	0.82	0.02	0.01
C	20 mesh under	0.010	0.027	0.15	0.01	0.02	0.07

* 公式には抗張力は下限のみ規定し (42kg/mm² 以上) 上限は規定していないが、これを内規にしている。

らつきの点を検討した結果、結局工業用純チタニウムとして許容し得る鉄の量は 0.5% 以下と決定した。

普通市販されている還元ポンベ外周部の不良スポンヂは Table 6 に示したような 3 種である。純度の良いスポンヂに各不良スポンヂを混ぜて作った試料(小鉄塊から作った厚さ約 1 mm の板)の抗張

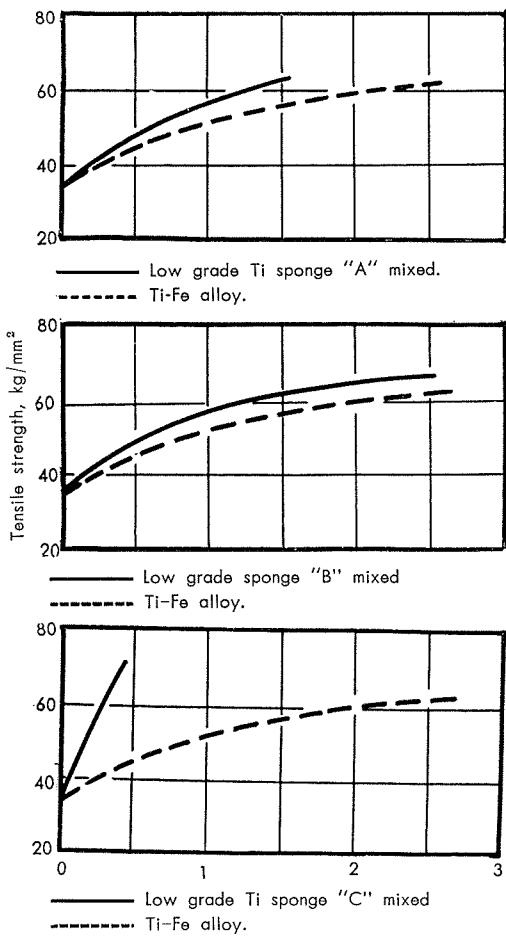


Fig. 17 Relation between tensile strength of annealed sheets and amount of Fe.

性測定結果およびその結果を Fig.14 のチタニウム一鉄系の値と比較した結果は夫々 Fig.17 よび 18 の如くであり、この場合は、鉄以外の不純物の影響も加わって、鉄 0.5% 以下でも前記規準に辛うじて合格或いは不合格のものもあるから、云う迄もないことであるが、不良スポンヂの混合使用にあたっては、単に鉄の量だけではなく他の不純物による韌性の低下も考慮に入れて混合量を決定しなければならない。

4. チタニウム—アルミニウム系

4・1 状態図

在来チタニウム—アルミニウム系合金の状態図としては M.Hansen 等の研究結果が適用され、 α 固溶体の範囲が非常に広いとされていたが、最近佐藤等の研究により α Transus、 β Transus 形も多少訂正されると共に α 固溶体は常温で約 8% 近くまでそれ以上では TiAl₂ 相が出現することが認められた。Fig.19 の左側が在来の M.Hansen 等によるチタニウム側の状態図、右側が佐藤等によるものである。佐藤等の状態図でみると如く、 α の固溶限は温度に

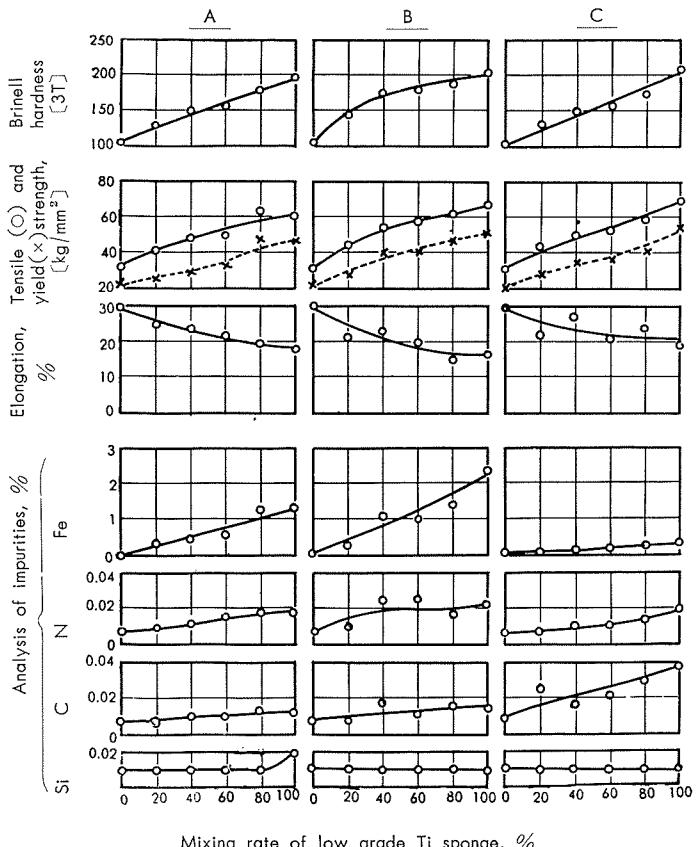


Fig. 18 Relation between Brinell hardness of button, tensile properties of annealed sheets, analysis of impurities and mixing rate of low grade Ti sponge.

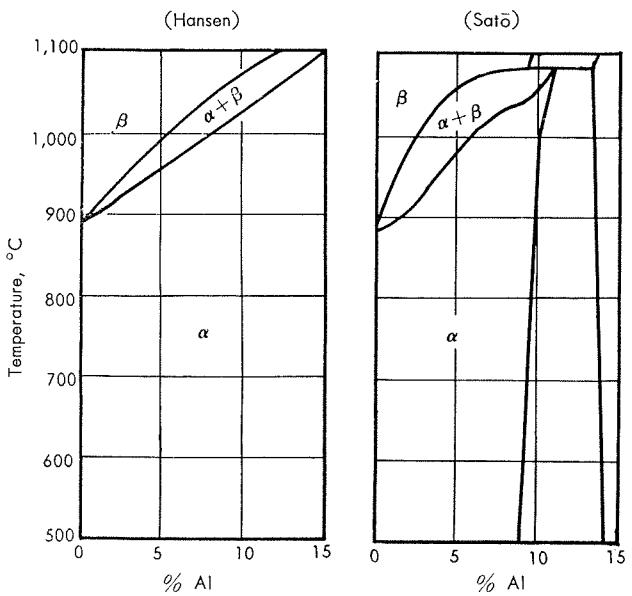


Fig. 19 Partial phase diagrams of Ti-Al system.

よって変化しているから、アルミニウム約 8% 以上の合金では高温からの冷却速度による性能の変化や急冷材の析出硬化等を期待し得るが、本実験では、後記の如く主にアルミニウム約 5% 近くのものを対象としたから、熱処理による性能の変化は期待し得ないであろう。

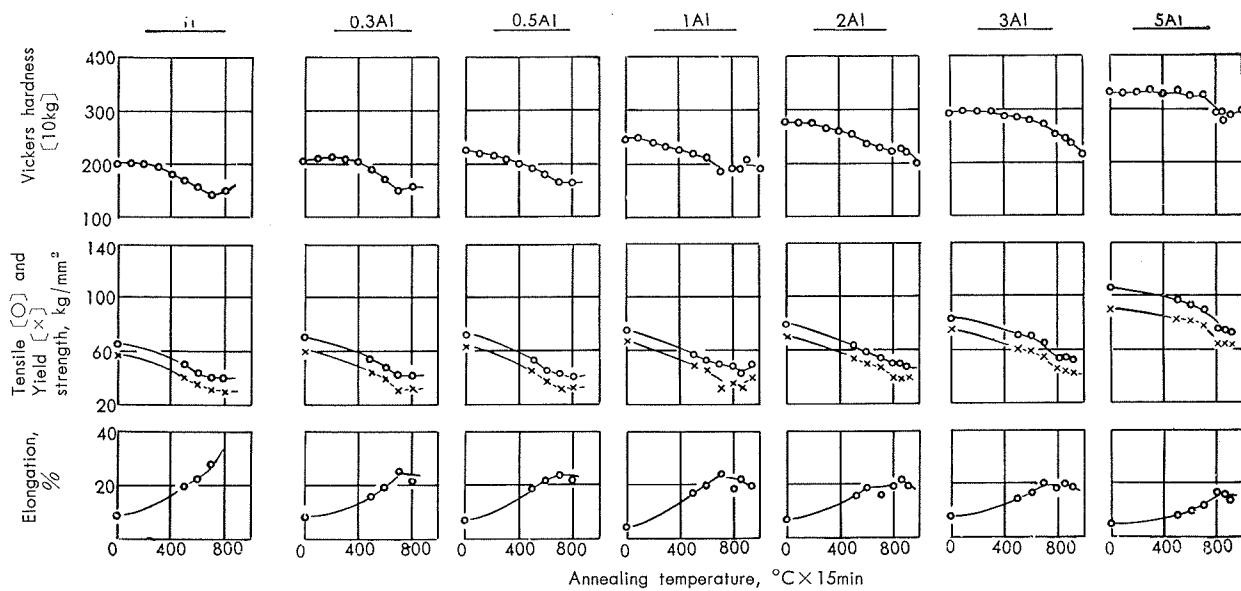


Fig. 23 Effect of annealing temperature on mechanical properties of Ti-Al alloy sheets.
(30% cold rolled and annealed)

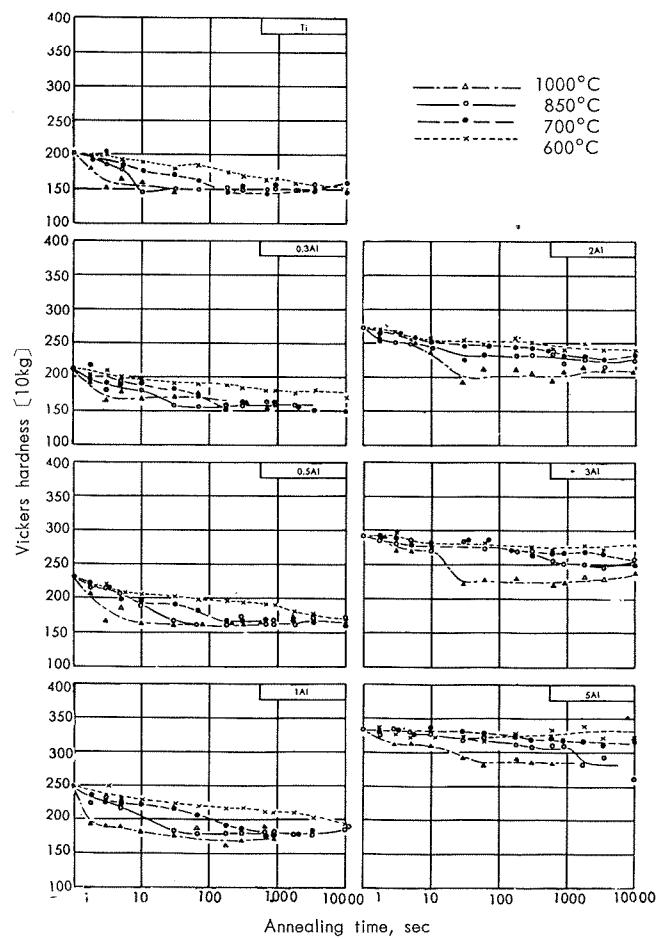


Fig. 24 Effect of annealing time on mechanical properties of Ti-Al alloy sheets (30% cold rolled and annealed)

あまり変わらないが、1%アルミニウム以上ではアルミニウムの増加につれて高温強度が向上し、400°Cにおいて5%アルミニウム合金は純チタニウムの2倍半以上の強度を有する。

(2) アルミニウムの多いものは、熱間加工温度範囲である800°Cにおいても純チタニウムよりはるかに強く、熱間加工の困難性と対応する。

(3) 純チタニウムおよびアルミニウムの少ないものでは、300°C 迂伸率が増し次いで500°C付近で相当減少しその後急激に増加する現象がみられるが、アルミニウムの増加に伴い、約500°C 迂伸率の増減が殆んど生ぜぬ傾向に移ってゆくことが認められる。この原因についてははつきりしないが、純チタニウムにおける伸率の異常性の機構を知る上に参考になる現象として注目しておくべきであろう。

5. 総 括

ブリネルカタサ110~120の工業純度のチタニウムを基にし、試験条件を統一して数種の2元系合金の合金元素含有量と加工性、機械的性質および熱処理との関係について実験し、各系の特性を比較検討した。

検討項目と得られた結果の概要は次の如くである。

(1) 20数種の合金系についての予備検討

先づ、23種の2元系合金の熔製予備実験を行いその結果普通のアーカ熔解法で熔製可能と考えられた16種の2元系合金のボタンのカタサと熱間加工性とを比較検討し、この中から加工性が良く強力化の効果も比較的大きい7系統、すなわち、チタニウム—アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅およびモリブデン系を撰んだ。

(2) チタニウム—アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅およびモリブデン系2元合金の検討

この7系統につき、含有量を10%前後迄(但し、モリブデンは30%迄)数種変えた試料(鉄塊:3~8kg)を作り、合金元素含有量と熱間および冷間の加工性、カタサ、強度、靭性および熱処理特性等との関係を求めて比較検討

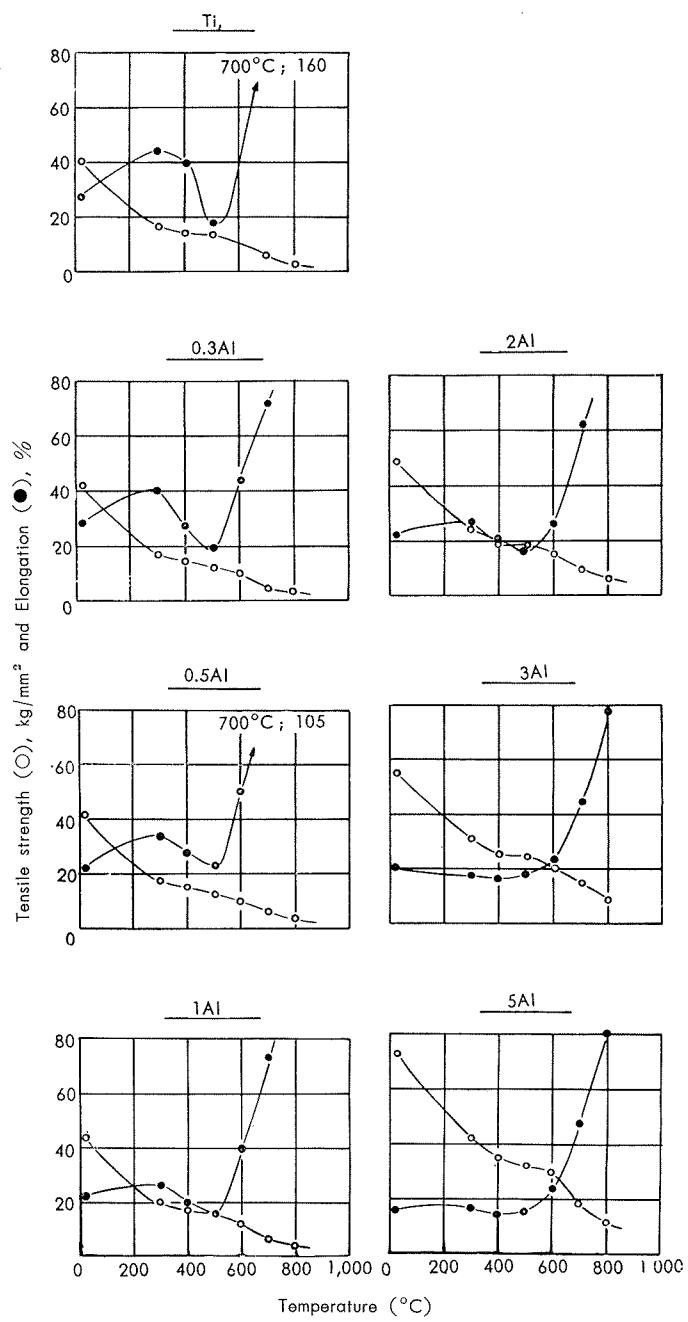


Fig. 25 Tensile properties of annealed Ti-Al alloy sheets at elevated temperatures.

した。その結果は次の通り。

(i) 熱間加工性

高アルミニウムのものは不良であるが他は概ね良好である。

(ii) 冷間圧延性の良い順序 (先に書いた元素の方が冷間圧延性を害さない) *

マンガン、モリブデン>銅、鉄>ニッケル>クロム>アルミニウム

(iii) 焼鈍材の性能

他の研究者の結果との比較および各系相互の比較をFig. 27 および 28 に総括した。この図から強化能および靱性について次のことがみられる。

* >の記号の同じ側にあるものは同程度

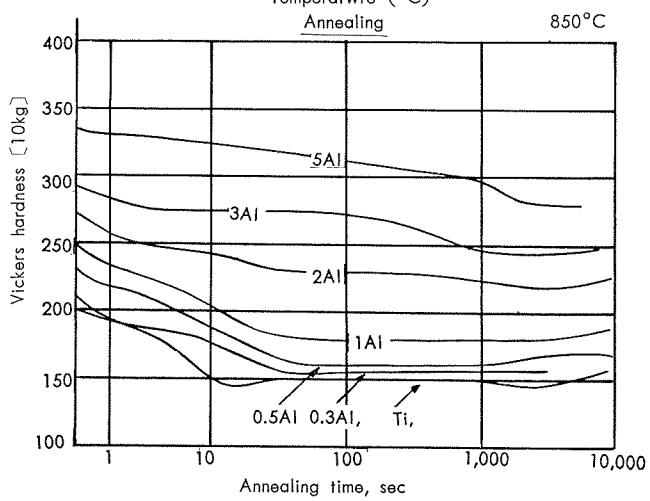
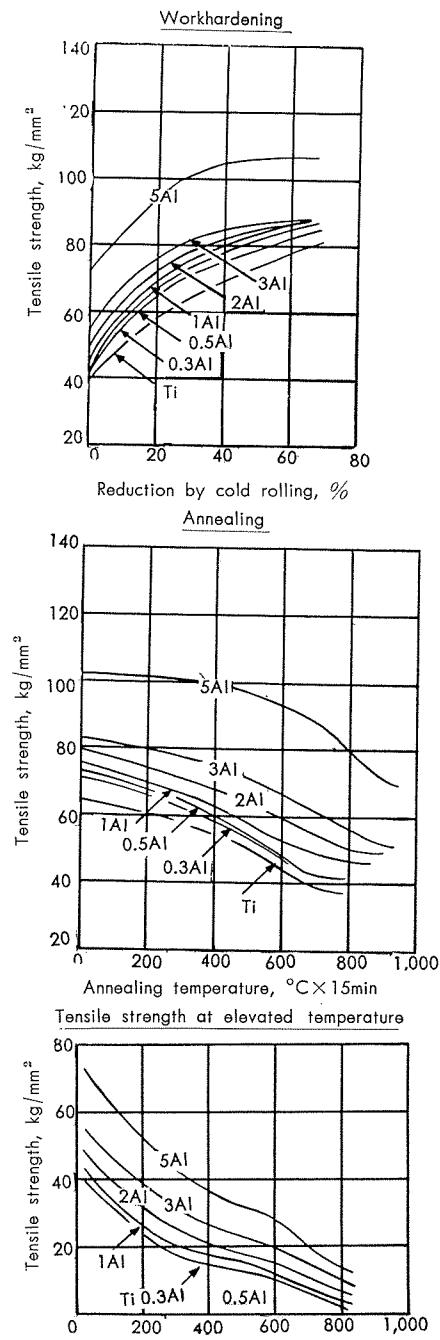


Fig. 26 Summary of Fig. 22~25.

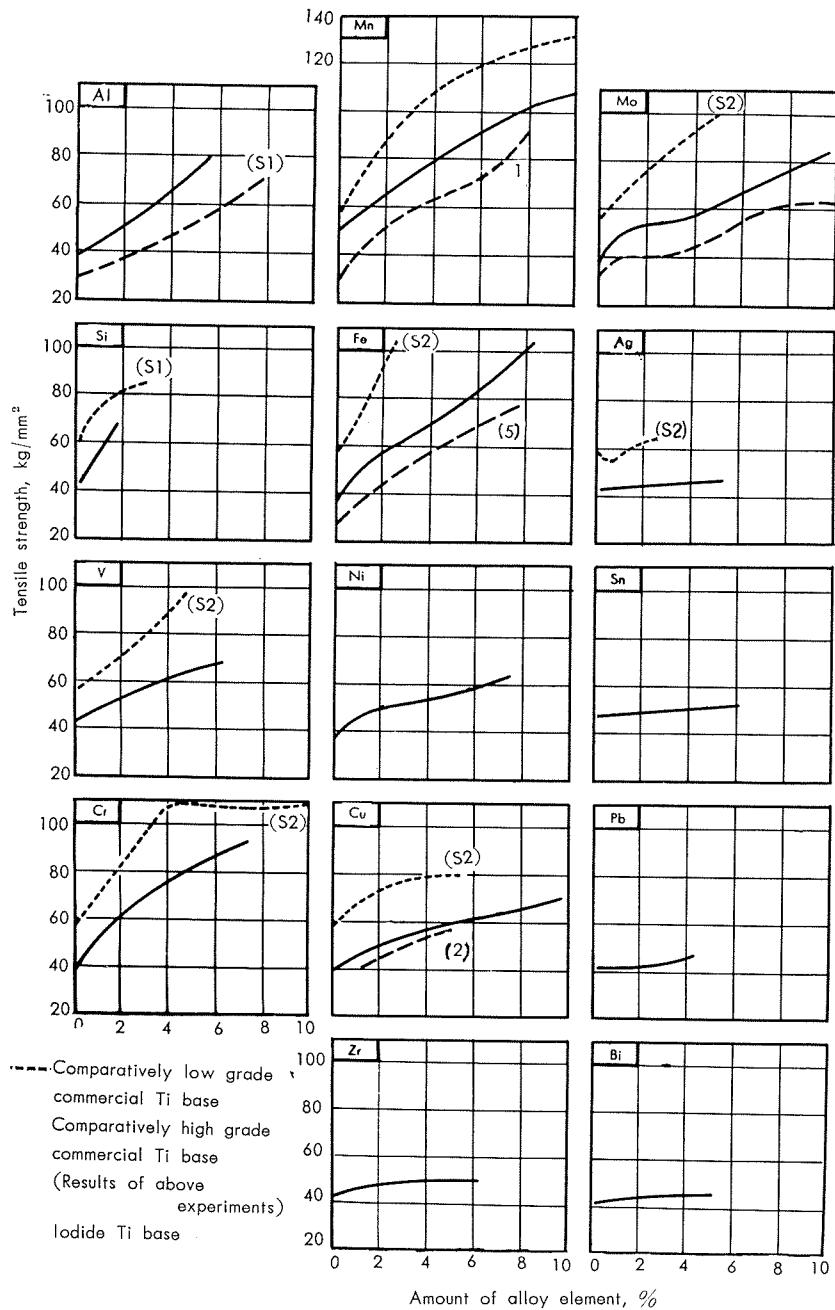


Fig. 27 Effect of alloy elements on tensile strength of annealed titanium alloy.

強化能の大きい順序^{*}：マンガン、クロム、鉄>アルミニウム>モリブデン>銅、ニッケル

靭性低下の少ない順序（先に書いた方が靭性低下が少ない）：

モリブデン>マンガン、銅、ニッケル>鉄、クロム、アルミニウム

(iv) 热処理性

チタニウム—モリブデン系においては興味ある特性が示され、その機構を考察した。他の系統においては特に注目すべき結果は得られなかった。

(v) 鉄の多い不良スパンデーを利用して工業用純チタニウムの価格低下を図る場合鉄の許容限界が問題になる。そこで、チタニウム—鉄系については、鉄の極く少ない範囲について稍々詳しく検討し、その結果、純チタニウムの特性を保持するためには鉄を0.5%以下にすべきであることを確めた。

* >の記号の同じ側にあるものは同程度

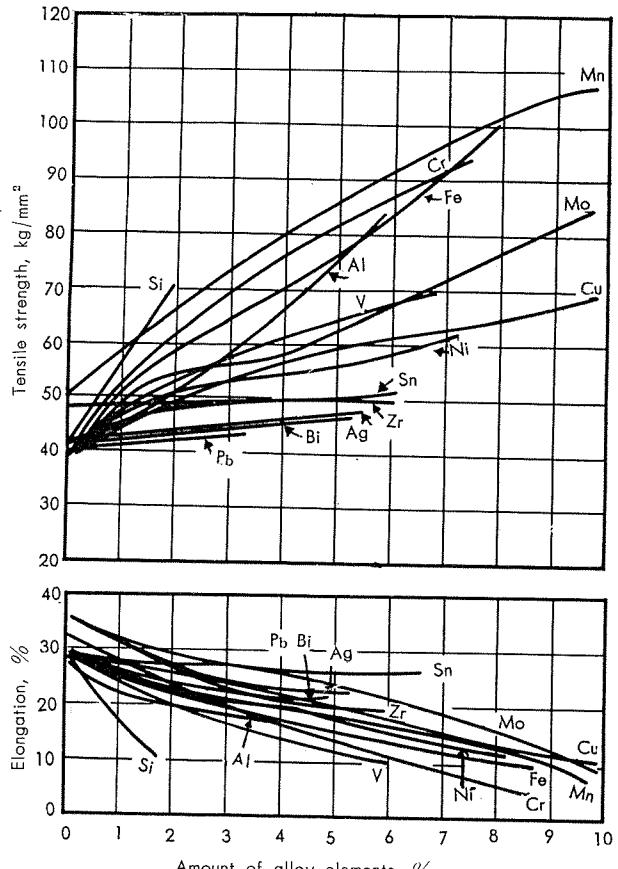


Fig. 28 Summary of results of above experiments.

(vi) アルミニウムは唯一の α 安定型強力化元素なので、チタニウム—アルミニウム系については、上記(i)～(iii)の他再結晶特性、高温性能等も確めた。

文 献

1. F.C. Holden, H.R. Ogden and R.I. Jaffee: J.Metals, Feb. (1954) 169.
2. F.C. Holden, A.A. Watts, H.R. Ogden and R.I. Jaffee: J.Metals, Jan (1955) 117.
3. R.I. Jaffee, F.C. Holden and H.R. Ogden: J.Metals, Nov. (1954) 1.
4. F.C. Holden, H.R. Ogden and R.I. Jaffee: J.Metals, Oct. (1956) 1388.
5. F.C. Holden, H.R. Ogden and R.I. Jaffee: J.Metals, May (1956) 521.
6. H.W. Worner: J.Inst. Metals, Jan. (1952) 213.
7. R.G. Sherman and H.D. Kessler: Titanium Metals Corporation of America, Titanium Engineering Bulletin No.2.
8. A.Saulnier: Revue De Metallurgie, Nov. (1956) 1.
9. P.D. Frost: Metal Progress, Mar. (1959) 95.
10. R.I. Jaffee, G.A. Lenning and C.M. Craighead: J.Metals, Aug. (1956) 907.
11. L.Everhart: Materials in Design Engineering, Oct. (1957) 149.
12. W.Knorr: Z.Metallkde., Aug. (1956) 548.
13. 米国規格 MIL-T-9047 B.
14. 米国規格 MIL-T-009046 B.
15. 米国規格 AMS-4925.
16. 米国規格 AMS-4903.
17. H.Bohm und H.Westphal: Z.Metallkde., Aug. (1956) 558.
18. P.D. Frost: Metal Treating, Mar-Apr (1957).
19. W.L. Finlay, R.I. Jaffee, R.W. Parcel and R.C. Durstein: J. Metals, Jan. (1954) 25.
20. E.S. Bump, H.D. Kessler and M.Hansen: J.Metals, 4(1952), 609.
21. 佐藤知雄、黄瀬清、近藤豊: 日本国金属学会昭和23年(1958)秋期大会講演
- S1. H.R.Ogden, D.J.Maykuth, W.L.Finlay, and R.I.Jaffee: J.Metals, Feb. (1953) 267.
- S2. C.M.Craighead, O.W.Simmons and L.W. Enstwood: J.Metals, Mar. (1950).

P

34

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 2, APR., 1961

アルミニウム中の微量成分の分析法について（第1報）

マンガン、チタン、ニッケル、バナジンおよびスズの定量方法

橋本鹿雄 加藤栄 一柳昭成

住友軽金属工業株式会社研究部

論文

アルミニウム中の微量成分の分析方法について（第1報）

マンガン、チタン、ニッケル、バナジンおよびスズの定量方法

橋本鹿雄* 加藤栄* 一柳昭成*

Methods for Analysis of Traces of Elements in Aluminium (Rep. 1)

Determinations of Manganese, Titanium, Nickel, Vanadium,
and Tin in Aluminium

by Shikao Hashimoto, Sakae Kato, and Akinari Ichiryu

Recently the metallurgical researches on the traces of elements in aluminium are being conducted because of their critical behaviour as a materials for atomic pile and for electronics. Nothing is more important in the researches than the rapid, and precise analysis of traces of elements in aluminium.

Methods have been developed for the determinations of traces of manganese, titanium, nickel, vanadium, and tin in aluminium.

1. Manganese; The sample is dissolved in a mixture of sulfuric, hydrochloric, and nitric acids, and the solution is evaporated until white fumes of sulfuric acid appears. In the resulting 5N sulfuric acid solution added with phosphoric acid, manganese is oxidized to permanganate by the addition of potassium periodate on boiling. The solution is allowed to cool to 10°C. 0.7 ml of 0.10% diphenylamine ethyl alcohol solution is added, the solution is diluted to 100 ml with water and mixed well. The absorbance at 580 m μ due to oxidized diphenylamine is able to read as a function of the concentrations of manganese. Beer's law is obeyed up to 150 μ g of manganese per 100 ml. The extinction coefficient is 0.5666 at this wave length, and the sensitivity of the method is about fourteen times that by permanganate.

2. Titanium; The sample is dissolved in a mixture of sulfuric, hydrochloric, and nitric acids, and the solution is evaporated to fumes of sulfuric acid. Clean-cut separation of trace of titanium is obtained by the extractions with cupferron and chloroform from approximately 3N sulfuric acid solution when EDTA is added. The extracts are evaporated to destroy all organic matters after the addition of mixture of sulfuric, hydrochloric, and nitric acids. If clear solution is obtained, it is allowed to cool to room temperature and is transferred to a 25 ml volumetric flask. The complex developed on adding of thioglycolic acid and sulfosalicylic acid solution, and on adjusting pH to 1.7-5.2 with sodium acetate solution, is found to be stable for 24 hours at least. Beer's law holds to the concentrations up to 100 μ g of titanium per 25 ml. The extinction coefficient at 390 m μ is 0.2500, and the sensitivity of the method is about seventeen times that by hydrogen peroxide.

3. Nickel; After the dissolution of sample in a mixture of hydrochloric and nitric acids, trace of nickel is separated from ammoniacal citrate solution at pH 8.0-9.5 by the extractions with dimethylglyoxime and chloroform. The extracts is then treated with dilute hydrochloric acid solution, and the aqueous layer is transferred to a 25 ml volumetric flask. Bromine and persulfate mixture are added, and the solution is diluted up to a mark with a mixture of citric acid, dimethylglyoxime, and ammonium hydroxide. The color is developed and is read at 440 m μ . Beer's law holds to the concentrations up to 100 μ g of nickel per 25 ml.

4. Vanadium; After dissolving the sample in a mixture of sulfuric, hydrochloric, and nitric acids, vanadium is oxidized to vanadate in a medium of 6 to 8N sulfuric acid by the addition of permanganate at room temperature. The excess of permanganate is de-

* 研究部

stroyed by adding sodium nitrite solution, and then urea solution is added. Following to the addition of sulfuric and phosphoric acids, solution is allowed to cool to 5-15°C. 0.45 ml of 0.10% diphenylamine ethyl alcohol solution is added and the solution is diluted to 100 ml with water. The absorbance due to oxidized diphenylamine at 580 m μ can be obtained as a function of the concentrations of vanadium. Beer's law is obeyed up to 300 μ g of vanadium per 100 ml. The extinction coefficient is 0.2040.

5. Tin; The sample is dissolved in nitric acid after the decomposition with sodium hydroxide solution. Manganese nitrate and permanganate solutions are added, and the solution is boiled. Trace of tin is completely carried down by manganese dioxide produced, and the precipitates are dissolved in hot dilute hydrochloric acid with the aid of hydrogen peroxide. The solution is adjusted to pH 2-3 and the slight excess of dilute hydrochloric acid is provided. 5 ml of 0.25% gelatin and 30 ml of 0.1% oxidized hematoxylin solutions are added to the solution which was transferred to a 100 ml volumetric flask, and the solution is diluted to a mark with water. The complex is developed by keeping in a water bath at 30°C for 20 min. After cooling the solution to room temperature, the absorbance is read at 570 m μ . Beer's law holds to the concentrations up to 200 μ g of tin per 100 ml.

1. 緒 言

アルミニウムは熱中性子吸収断面積が小さく耐食性もあるので、最近原子炉用材料、特に燃料の被覆材料として用いられ、また冶金学的、電気材料などの見地から種々の微量元素の添加効果について研究されている。

原子燃料の被覆材料としての販売が考えられている1245 合金と 8001 合金については、つぎの範囲が定められている。¹⁾ 1245 合金: Fe/Si > 2, Al > 99.45, Cu < 0.04, Mn, Cr, Zn, Ti < 0.03, Mg, Ni, Bi, Pb, Sn < 0.01, Li < 0.008, Cd < 0.003, B, Co < 0.001, 8001 合金: Fe 0.45~0.7, Ni 0.9~1.3, Si < 0.17, Cu < 0.15, Li, Cd, B, Co は前者に同じ、その他の不純物 < 0.05, Fe, Si, Ni, Cu 以外の不純物の総計 < 0.15。

したがって今日、アルミニウムの分析に関しては、これらの特殊微量元素をはじめ、微量の添加元素および不純物の定量が要望されることになった。

アルミニウム中の微量元素の定量方法に関しては、数多くの論文が発表されているが操作的にかなりの問題が認められるものもある。

筆者等は、かねてから上記の目的に対して微量元素の定量方法に関し種々検討を重ねてきた。^{2), 3)} その成果の一部として、マンガン、チタン、ニッケル、バナジン、およびスズの定量方法について報告する。

2. マンガンの定量方法

2.1 序

マンガンの定量方法として代表的な過マンガン酸による

**時を同じくして、軽金属協会「原子炉用アルミニウム分析方法」小委員会がもたれ、それぞれ関係諸会社の密接な連絡のもとに各社の研究所より提案された有益な分析方法が種々審議されて、その成果として諸元素の分析方法がまとめられている。当社もその一員として分析方法の提案および検討を行なってきた。

*** 昭和35年6月 日本化学会・日本分析化学会・日本農芸化学会共催分析化学討論会において講演。

吸光光度法は、微量マンガンの定量には感度が低いために長吸収セルを用いるなど若干の問題がある。^{2), 3)}

微量マンガンの定量には、放射化分析法があるが一般的でなく、また各種のジフェニル化合物、ロイコマラカイトグリーン試薬などを用いる方法も感度は高いがマンガンの定量試薬として特殊でないために種々の問題がある。

そのうち、容量分析の Redox 指示薬として比較的によく用いられているジフェニルアミンは、その酸化反応機構より適切な条件を選べばマンガンの定量に利用できると思われる。

そこで、アルミニウム中の微量マンガンの定量方法として、ジフェニルアミンを用いる吸光光度法の検討を試みた。

2.2 実験経過

2.2.1 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2 型 10-mm セル

標準マンガン溶液: 純度 99.5% 以上の金属マンガン 0.100g を正しくはかりとり、硫酸 (1+4) 50ml を加えて加熱溶解し、冷却後水を加えて正しく 1000ml とした。この溶液を分取してうすめ、5 μ g Mn/ml の標準溶液を調製した。

過ヨウ素酸カリウム：固体

ジフェニルアミン溶液：ジフェニルアミン 0.10 g をエチルアルコール 100 ml に溶解し、カッ色ビンに保存した。

2.2.2 操作のあらましと吸光度曲線

予備実験結果にもとづいて立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

「標準マンガン溶液を分取し、硫酸 (1+1) 20 ml とリン酸 (1+1) 5 ml を加えたのち、水で 80 ml にうすめる。加熱して煮沸し始めたときに、過ヨウ素酸カリウム 0.2 g を加えて約 20 分間煮沸する。放冷後 100 ml メスフラスコに移して、10°C に冷却し、ジフェニルアミン溶液 0.7 ml を加え水で標線までうすめてよくふりませて発色させる。」

なお、酸化剤として用いる過ヨウ素酸カリウムの一部が分解しないで溶存した場合の影響を検討した結果、50 mgまで許容できることがわかった。

2・2・8 検量線

標準マンガン溶液の各種液量を添加して調製した純溶液と合成試料を用い、「2・3 分析方法」にしたがって操作して作成した検量線を Fig. 4 に示した。

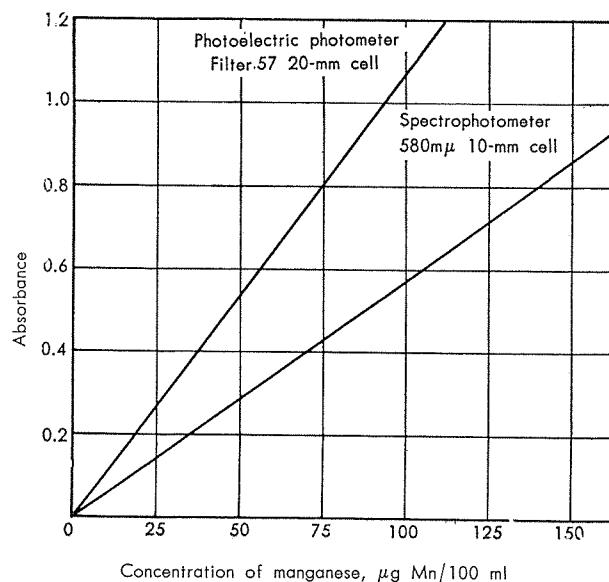


Fig. 4 Calibration curves for manganese.

主波長 580 m μ 、10-mm セルを用いて、150 µg Mn/100 ml まで Beer の法則にしたがった。

ジフェニルアミン法による吸光係数、 E_{580}^{Mn} は 0.5666 であって、過マンガン酸法の $E_{545}^{Mn}=0.0400$ に比較して約 14 倍の感度がある。

2・3 分析方法

試料 1 g をビーカー（容量 200 ml）にはかりとり、硫酸 (1+1) 25 ml と塩酸 (1+1) 10 ml および硝酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱溶解する。

引き続き加熱して硫酸白煙を発生させて、硝酸および塩酸を追い出したのち室温に冷却する。

水約 50 ml を加えて塩類を加熱溶解したのち、別のビーカー（容量 200 ml）にこしきわけ沈殿は水でじゅうぶんに洗浄する。

リン酸 (1+1) 5 ml を加えたのち、水を加えて液量を約 80 ml にうすめ、熱板上に移して静かに加熱する。

溶液が煮沸し始めたときに、過ヨウ素酸カリウム 0.2 g を加えて約 20 分間煮沸を続けて過マンガン酸に酸化する。

放冷後 100 ml メスフラスコに移し、液温を 10°C⁽²⁾ に保ち、ジフェニルアミン溶液 0.7 ml⁽³⁾⁽⁴⁾ を加え水で標線までうすめてよくふりまぜて発色させる。

約 5 分後この溶液の一部を吸収セルにとり、波長 580 m μ ⁽⁵⁾ 附近の吸光度を測定し、全操作にわたって空試験値を求めて差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてマンガン含有率を決定する。

〔注〕 (1) マンガン量が 150 µg 以下になるようにはかりとる。

(2) 10±1°C の液温で操作する。

(3) ジフェニルアミン溶液は、「2・2・1」節に準じて調製する。

(4) ジフェニルアミン溶液の添加量は、0.7±0.1 ml とする。

(5) マンガン量が 50 µg 以下と推定されるときには、20-mm セルを用いて測定するのがよい。

(6) 発色したジフェニルベンチジン紫は、10±1°C の液温で 60 分間安定であるが、液温の変化による影響を除くために迅速に測定するのがよい。

(7) 検量線は標準マンガン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがつて作成する。

(8) 測定範囲は、主波長 580 m μ 10-mm セルを用いるとき $\leq 150 \mu\text{g Mn}/100 \text{ ml}$ 、また 20-mm セルを用いるとき $\leq 100 \mu\text{g Mn}/100 \text{ ml}$ である。

2・4 応用実験

合成試料およびアルミニウム中の微量のマンガンを定量した結果の一例を Table 3 に示した。

Table 3 Determination of trace of manganese in aluminium by diphenylamine photometric method.

Sample	Manganese added, ppm	Average manganese found, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determination
	5	5.2	28.4	5
	15	15.0	10.5	5
	30	30.8	7.4	5
	50	49.6	4.8	5
	100	99.6	3.1	5
	150	152.0	2.3	5
Aluminium, 1099		14.4	7.9	5
Aluminium, 1080		24.0	5.1	5
Aluminium, 1050		58.8	4.3	5
Aluminium Grade 1*		22.6	5.0	5
Aluminium Grade 3*		131.6	2.2	5

* Standards sample manufactured by Keikinzoku Seilenkai;
Aluminium grade 1, certificate value 0.002% Mn.
Aluminium grade 3, certificate value 0.013% Mn.

2・5 結 言

ジフェニルアミンの酸化反応機構から、これを利用する微量マンガンの定量条件を検討した。

くわしく検討した結果、適切な条件においてジフェニルアミンと過マンガン酸が反応して生ずる酸化生成物ジフェニルベンチジン紫の波長 580 m μ 附近の吸光度とマンガン量の関係が、 $\leq 150 \mu\text{g Mn}/100 \text{ ml}$ で Beer の法則にしたがうことを確認した。

確立した分析方法にしたがつてアルミニウム中の微量マンガンの定量を試み良好な結果を得た。

操作時の液温範囲がせまいのに難があるが、ジフェニルアミン法の定量感度は過マンガン酸法のそれの約 14 倍である。

3. チタンの定量方法

3・1 序

微量のチタンの定量方法には種々のフエノール化合物を用いる吸光光度法があるが、操作が繁雑であるためにあま

り実用化されていない。

また、代表的な過酸化水素法は、操作は簡単であるが感度が低いために微量のチタンの定量には適切でない。

アルミニウム製品およびアルミニウム合金中のチタンの定量方法には、アリザリンスルホン酸ナトリウムを用いる吸光光度法が JIS⁸⁾ に決定されている。この他、高純度アルミニウム中のチタンを定量した E.Steuer et al.⁹⁾ のスルホサルチル酸を用いる吸光光度法があるが、共存元素の影響もあって操作的に難点が認められる。

筆者等は、これらの方法のうち、感度も比較的によくまた一般的であるスルホサルチル酸法を選び諸条件をくわしく検討して操作を改善し、これにクッペロンとクロロホルムによるチタンの抽出分離法を併用して、アルミニウム中の微量のチタンの定量を試みた。

3・2 実験経過

3・2・1 主な装置と試薬

日立分光光電光度計 EPU-2 型 10-mm セル

島津ガラス電極 pH メーター GU-1 型

標準チタン溶液：純度 99.8% 以上の金属チタン 0.100 g を正しくはかりとり、硫酸 (1+4) 50 ml と塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解後硝酸 (1+1) 1 ml を加え引き続き加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後水を加えて加温溶解し、室温に冷却後正しく 1000 ml とした。この溶液 50 ml を分取し、硫酸 (1+1) 20 ml を加えたのち正しく 1000 ml にうすめて、5 μg Ti/ml の標準溶液を調製した。

クッペロン溶液 (5%)：使用のつど調製した。

クロロホルム

EDTA 溶液 (4%)

チオグリコール酸 (10%, W/V)

スルホサルチル酸溶液 (50%)

酢酸ナトリウム溶液 (50%)

3・2・2 吸光光度法の諸条件

(1) 操作のあらましと吸光度曲線

予備実験結果および文献を参考にして立案したつきの操

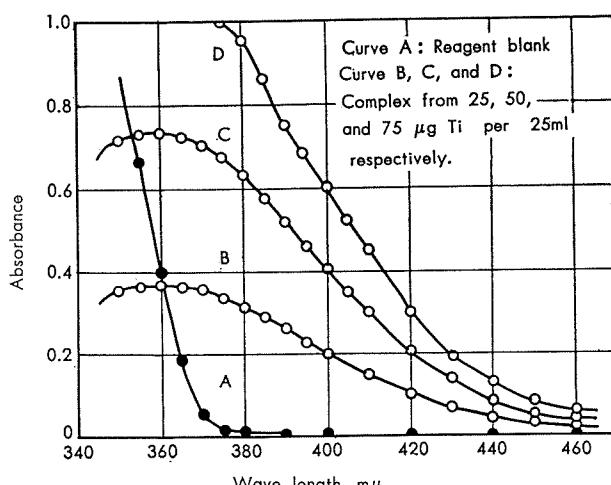


Fig. 5 Absorption curves of colored complex of sulfosalicylic acid with titanium.

作にしたがって諸条件を検討した。

「標準チタン溶液 10 ml を 25 ml メスフラスコに分取し、硫酸 (1+1) 1 ml とチオグリコール酸 0.5 ml およびスルホサルチル酸溶液 2.5 ml を加えたのち、酢酸ナトリウム溶液を用いて標線までうすめよくふりませて発色させる。」

標準チタン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、上記の操作にしたがって発色させたのち、波長 340～450 mμ における吸光度を測定して作成した吸光度曲線を Fig. 5 に示した。

錯塩の最高の吸光は 360 mμ 附近に認められるが、380 mμ 附近より短波長域にわたって試薬にもとづく吸光がかなり大きいので、以後の測定にはこの影響を無視できる 390 mμ を主波長に用いた。

(2) 発色時の pH

発色時の pH の影響を検討した結果を Fig. 6 に示した。

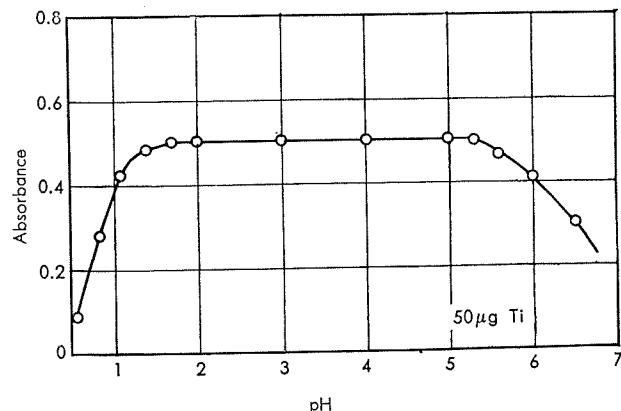


Fig. 6 Effect of pH on complex formation.

錯塩は pH=1.7～5.2において最高そして一定した吸光度を与えるので、この pH 範囲で操作できることがわかった。溶液の pH がこの範囲にないときには、吸光度は低く発色が不完全であった。

(3) 発色時のチタンイオンの原子価

スルホサルチル酸は多くの金属と種々の金属指示薬を形成する。¹⁰⁾ 特に周期律表IV属 B に属するチタン、ジルコニウムなどのうち、ジルコニウムとは ZrI, Zr₂I なる 2 様の錯塩を形成することが知られている。これらの点から、発色時のチタンイオンの原子価がスルホサルチル酸との反応に如何なる影響を与えるかを検討した。

すなはち、(i) 標準チタン溶液を分取したままの状態 (原子価 +4)、(ii) 標準チタン溶液に金属ニッケルを加えて還元した状態 (原子価 +3)、(iii) 標準チタン溶液に過酸化水素水を加えて過チタン酸にした状態の 3 様の溶液を用いて検討した結果は、Table 4 に示したようである。

(ii) の処理をした溶液でも (i) の場合と一致した結果が得られたが、他元素とスルホサルチル酸との反応を考えると、測定操作途上における空気酸化などによって Ti⁺³ は Ti⁺⁴ に酸化されたものと思う。

Table 4 Effect of valence of titanium on the reaction with sulfosalicylic acid.

Valence of titanium	Titanium	
	Present, μg	Found, μg
Titanium sulfate solution: Ti^{+4}	25	25.0
	50	49.5
	75	75.5
Titanium sulfate solution was treated with nickel metal for 30 min under the conditions of carbon dioxide atmosphere: Ti^{+3}	25	24.0
	50	48.5
	75	73.5
Titanium sulfate solution was treated with 5ml of 3% hydrogen peroxide. Then, excess of it was decomposed by boiling: $(\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2)^{-2}$	25	17.5
	50	35.0
	75	48.5

したがって、黄色錯塩の形成は原子価 +4 のチタンイオンとスルホサルチル酸との反応によるものと考える。

(4) スルホサルチル酸溶液の添加量

スルホサルチル酸溶液の添加量について検討した結果を Fig. 7 に示した。

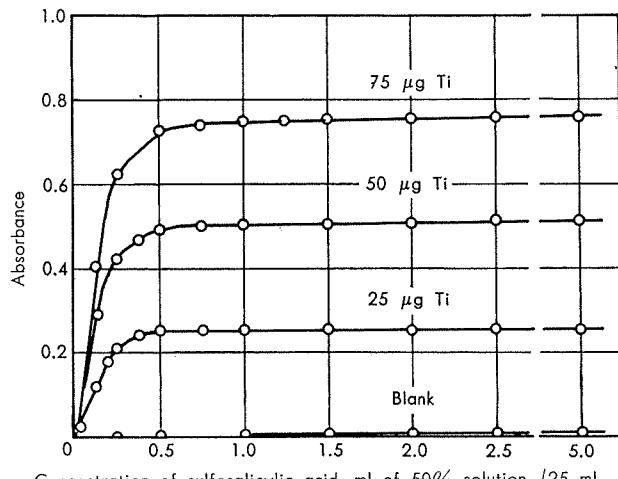


Fig. 7 Relation between titanium and sulfosalicylic acid concentrations.

チタンとの化学量論的反応量を求ることはできなかつたが、チタン 1 に対して 10^4 以上の重量比でスルホサルチル酸を加えるとき、発色した錯塩は最高そして一定した吸光度を与えた。

以上の結果から、スルホサルチル酸溶液の添加量を 2.5 ml とし、この条件におけるチタンの操作範囲を $100 \mu\text{g}$ 以下とした。

(5) 液温の影響と安定性

発色より測定までの液温を各種に変化して、錯塩の発色におよぼす液温の影響と安定性を検討した。

実験結果の一例を Table 5 に示した。5~ 50°C のいずれの液温で操作するときも、錯塩は一定な吸光度を与え発色 5 分後より少くとも 24 時間安定であった。

以上の結果から操作時の液温を室温とした。

(6) チオグリコール酸の添加効果

スルホサルチル酸は、また鉄の定量試薬として広く用い

Table 5 Effect of temperature for the development and stability of complex.

Temperature, $^\circ\text{C}$	Titanium present, μg	Stand time, min			
		5	60	180	60×24
5	25	0.250	0.250	0.248	0.251
		0.248	0.252	0.252	0.252
		0.248	0.248	0.250	0.248
		0.251	0.252	0.250	0.250
	75	0.748	0.750	0.752	0.753
		0.750	0.750	0.753	0.753
		0.752	0.752	0.750	0.751
		0.750	0.748	0.752	0.752

られている。そして、チタン・スルホサルチル酸錯塩が発色する pH 範囲において、鉄もまた安定なブドウ赤色錯塩を形成し吸光して妨害する。しかし、この有色錯塩は 3 倍の鉄イオンとの反応であり、2 倍の鉄イオンとの錯塩は無色であるので、適切な還元剤の添加によってその影響を防ぐことができる。

種々検討を試みた結果チオグリコール酸を選び、その添加量による影響を検討した。実験の結果、溶液 25 ml 中 10% 溶液 2.5 ml まで許容できることがわかった。

以上の結果から、チオグリコール酸溶液の添加量を 0.5 ml とした。

(7) 諸元素の影響

諸元素の影響を検討した結果、溶液 25 ml 中の許容量は Table 6 に示した如くであった。たゞし、操作時の

Table 6 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of trace of titanium by the use of sulfosalicylic acid.

Element	Added as	Amounts that did not interfere,	
		mg/25ml (S)*	mg/100ml (E)*
Aluminum	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	70	1000
Bismuth	BiCl_3	3**	1
Boron	H_3BO_3	1	1
Cadmium	CdSO_4	3	5
Calcium	CaCl_2	3	5
Chromium	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0.5	10
Cobalt	CoSO_4	Interfer	5
Copper	CuSO_4		50
Iron	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1	10
Lead	PbCl_2	1	1
Lithium	LiCl	3	3
Magnesium	MgSO_4	25	25
Manganese	MnSO_4	15	15
Nickel	NiSO_4	2.5	10
Tin	SnSO_4	1	1
Vanadium	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	0.2	1
Zinc	ZnSO_4	25	25

* (S): Under the conditions of the spectrophotometric determination.

(E): Under the conditions of extraction by the use of cupferron and chloroform in presence of EDTA, which is obtained clean-cut separation of trace of titanium.

**: If the precipitates is filtered off before absorbance measurement, these elements in amounts up to 3mg may be permissible.

pH は 3.5 ± 0.5 とした。

諸元素のうち、 Al^{+3} はスルホサルチル酸と錯塩を形成

し、その安定度積が比較的大きいことから ($\text{AlI logK}_{10} = 19.13$, $\text{Al}_2\text{I logK} = 24.08$) 試薬を消費して妨害するが、70 mg までは許容できた。 V^{+4} は還元されて吸光するが、0.2 mg まで許容できた。 Co^{+2} はブドウ赤色錯塩を形成して妨害するので許容できない。 Bi^{+3} はカッ色沈殿を生成し、また Cu^{+2} は Cu^{+1} に還元されてこれがスルホサルチル酸と反応して容量の大きい黄色沈殿を生成して妨害するが、こしわけて測定することによって各々 3 mg まで許容できた。

しかし、 Co^{+2} 、 Cu^{+2} および少量の Bi^{+3} などは、「3・2・3」章の分離操作によって完全に分離されるので何等障害とならなかった。

(8) 検量線

標準チタン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、「3・3 分析方法」にしたがって作成した検量線を Fig. 8

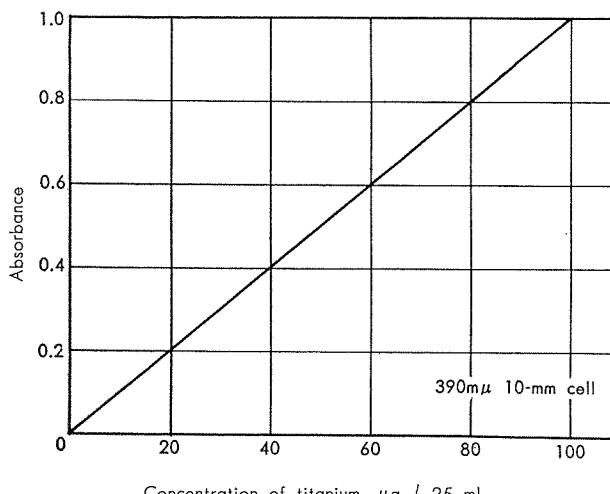


Fig. 8 Calibration curve for titanium.

に示した。

主波長 $390 \mu\text{m}$ 10-mm セルを用いて $100 \mu\text{g Ti}/25 \text{ml}$ まで Beer の法則にしたがった。

錯塩の吸光係数、 E_{390}^{Ti} は 0.2500 であって、定量感度はアリザリンスルホン酸ナトリウム法の約 1.5 倍また過酸化水素法の約 17 倍に相当する。

3・2・3 チタンの分離条件

アルミニウム中のチタンの分離方法としては、クッペロンとクロロホルムによる抽出分離法とキャリヤーを併用した水酸化ナトリウムによる沈殿分離法が有効なものと考えられる。

種々検討を試みた結果、いずれの方法を用いても微量チタンを定量的に分離できて良好な結果を得た。

序言でのべたように本報では、操作の適切そして容易なことから、クッペロンとクロロホルムによる抽出分離法について述べる。

(1) 操作のあらましと抽出時の酸濃度

予備実験の結果立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

「試料をはかりとり、硫酸と硝酸および塩酸を加えて加熱溶解し、引続き加熱して硫酸白煙を発生させたのち放冷する。水約 30 ml を加えて塩類を加熱溶解後分液ロートに移し入れ、EDTA 溶液 10 ml を加えたのち水で 100 ml にうめる。液温を 15°C 以下に保ち、クッペロン溶液 2 ml とクロロホルム 5 ml を加えて抽出する。分離したクロロホルムをビーカーに移す。再びクッペロン溶液 1 ml とクロロホルム 5 ml を加えて抽出を繰り返す。クロロホルムを移したビーカーに硫酸 (1+1) 1 ml と塩酸 5 ml および硝酸 10 ml を加え、加熱してクロロホルムを揮散させたのち、引続き加熱して約 1 分間硫酸白煙を発生させる。冷却後水約 5 ml を加えて加熱溶解し、約 5 ml の水を用いて 25 ml メスフラスコに移す。以下「3・2・2 章(1)節」のチオグリコール酸の添加より操作して発色させ、吸光度を測定してチタンを定量する。」

標準チタン溶液を添加して調製した溶液とアルミニウム 1 g に標準チタン溶液を添加して調製した合成試料を用いて、抽出時の硫酸濃度の影響を検討した。

実験結果の一例を Fig. 9 に示した。

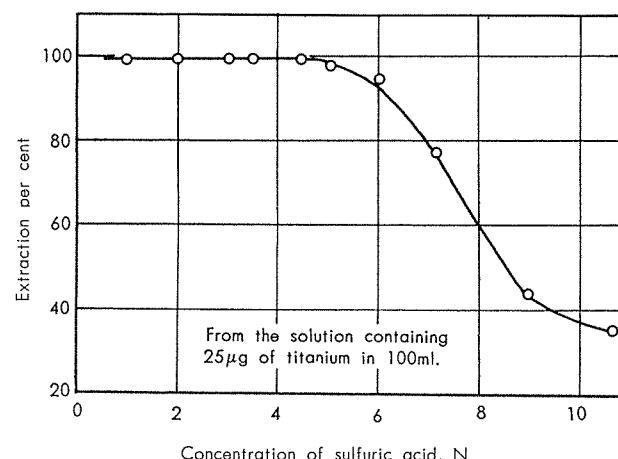


Fig. 9 Extraction of trace of titanium from sulfuric acid solutions with cupferron and chloroform.

(1+7~17) の硫酸溶液から、微量のチタンを完全に抽出して定量できることがわかった。この条件において、アルミニウムは 1 g/100 ml の濃度まで全く影響を認めなかった。しかし、硫酸濃度が (1+4) の溶液では、抽出が不完全となった。

以上の結果から 試料 1 g についての硫酸 (1+1) 添加量を 26 ml とした。

(2) 抽出率

チタンはクッペロンと黄色の $\text{Ti}(\text{Cup})_4$ なる沈殿を生成するが、クッペロン試薬はやや安定性に欠けるので、反応量より過剰に加えて操作する必要が認められた。

そこでクッペロン溶液の添加量を 1~2 ml とし、クロロホルムの使用量を変化して微量チタンの抽出状況を確めた。実験結果の一例を Table 7 に示した。

15°C 以下の液温で、クロロホルム 5 ml を用いる 1 回

Table 7 Extractions per cent of various amounts of titanium.

Concentration of titanium, $\mu\text{g}/100\text{ml}$	Chloroform provided for extraction, ml		Titanium extracted, %		
	1st	2nd	1st	2nd	Total
5	5		96		96
5	5	5	94	10	104
5	10		98		98
25	5		96.0		96.0
25	5	5	95.5	6.5	102.0
25	10		98.5		98.5
50	5		94.0		94.0
50	5	5	94.0	4.8	98.8
50	10		98.5		98.5
	10	5	98.0	2.5	100.5
100	10		94.5		94.5
100	10	5	96.0	5.5	101.5

の抽出により、5~50 μg のチタンを 94% 以上の抽出率で分離できた。

また、この場合の水溶液量についても検討を試みた結果、80~150 ml の範囲から上記の抽出率で分離できることがわかった。

以上の結果から、第1回の抽出にはクッペロン溶液 2 ml とクロロホルム 10 ml を用い、第2回にはクッペロン溶液 1 ml とクロロホルム 5 ml を用いて約1分間はげしくふりまぜることにした。この抽出操作によって、微量チタンをほぼ 100% の抽出率で分離できた。

(3) EDTA の添加効果と諸元素の影響

通常のアルミニウムおよびアルミニウム合金中に含まれる諸元素の多くは、本操作条件において抽出されない。¹¹⁾ したがって本節では、それら諸元素が共存した場合にチタンの抽出におよぼす影響と、チタンと同様に抽出されて妨害する銅の分離法について検討した。

実験の結果、EDTA を添加して錯化するとき、 Cu^{+2} および Fe^{+3} などは抽出されないことがわかった。そこで、

EDTA 溶液 (4%) の添加量を 10 ml として諸元素の影響を検討した。結果を Table 6 に併記した。

アルミニウムおよびアルミニウム合金中に含まれる範囲の諸元素による影響は認めなかった。そして、 Cu^{+2} は 50 mg まで、 Bi^{+3} は 1 mg まで、また Fe^{+3} は 10 mg まで抽出されるのを完全に防止できた。

なお、EDTA 溶液は、溶液 100 ml 中 20 ml の添加量まで全く影響を認めなかった。

(4) 抽出溶媒の処理と試験液の pH の調節

チタンを抽出したクロロホルム溶媒の処理を検討した結果、硫酸 (1+1) 1 ml と塩酸 5 ml を加えたのち硝酸 10 ml を加えて静かに加熱してクロロホルムを揮散させ、引続き加熱して約1分間硫酸白煙を発生させることによって有機物を完全に分解して透明溶液とすることができた。

また、錯塩の発色に適切な pH は、酢酸ナトリウム溶液 (50%) を添加することによって容易に調整できた。「3・3 分析法」において酢酸ナトリウム溶液の添加量が約 10 ml のとき溶液の pH は 3~4 の範囲に管理された。

3・3 分析方法

試料 1 g をビーカー (容量 200 ml) にはかりとり、硫酸 (1+1) 26 ml と塩酸 (1+1) 10 ml および硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解し、引続き加熱して硫酸白煙を発生させたのち放冷する。

水約 30 ml を加えて塩類を加熱溶解後沈殿をこしわけ沈殿は温水でじゅうぶんに洗浄する。

溶液を分液ロート (容量 150 ml) に移し入れ、EDTA 溶液 (4%) ⁽²⁾ 10 ml を加えたのち水で約 100 ml にうすめる。

液温を 15°C 以下に保ち、クッペロン溶液 (5%) ⁽³⁾ 2 ml を加えてふりまぜたのち、クロロホルム 10 ml を加えて約1分間よくふりまぜて抽出する。

分離したクロロホルムをビーカー (容量 100 ml) に移す。

再び、水溶液にクッペロン溶液 (5%) ⁽³⁾ 1 ml とクロロホルム 5 ml を加えて抽出を繰り返す。分離したクロロホルムは前のクロロホルムに合する。

クロロホルムを移したビーカーに硫酸 (1+1) 1 ml と塩酸 5 ml を加えたのち硝酸 10 ml を加え、静かに加熱してクロロホルムを揮散させ引続き加熱して約1分間硫酸白煙を発生させる。

放冷後水約 5 ml を加えて加温溶解し、約 5 ml の水を用いて 25 ml メスフラスコに移し入れる。

液温を室温に保ち、チオグリコール酸 (10%) 0.5 ml とスルホサルチル酸溶液 (50%) 2.5 ml を加えたのち、酢酸ナトリウム溶液を用いて標線までうすめよくふりまぜて発色させる。

約 5 分後にこの溶液の一部を吸収セルにとり、波長 390 $\text{m}\mu$ 附近の吸光度を測定し、全操作にわたって空試験値を求めて差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてチタン含有率を決定する。

〔注〕 (1) チタン量が 100 μg 以下になるように試料をはかりとする。

(2) このときの硫酸濃度は、2.5~4.5N とする。

(3) この溶液は使用のつど調製する。

(4) このとき溶液が着色しているときには、塩酸 5 ml と硝酸 10 ml を加えて前と同様に加熱して有機物を完全に分解し無色とする。

(5) このときの溶液の pH は、1.7~5.2 とする。

(6) 検量線は標準チタン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがつて作成する。

(7) 測定範囲は、主波長 390 $\text{m}\mu$ 10-mm セルを用いるとき $\leq 100 \mu\text{g Ti}/25 \text{ ml}$ である。

3・4 応用実験

合成試料およびアルミニウム中の微量のチタンを定量した結果の一例を Table 8 に示した。

3・5 結 言

スルホサルチル酸を用いる微量のチタンの定量条件をくわしく検討した。さらにクッペロンとクロロホルムによる

Table 8 Extraction and spectrophotometric determination of trace of titanium in aluminium.

Sample	Titanium added, ppm	Average titanium found, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determination
	5	5.7	8.2	5
	10	10.3	7.1	5
	30	30.2	5.8	5
	50	49.8	2.6	5
	70	70.8	2.2	5
	100	101.0	1.8	5
Aluminium, 1099		5.2	7.8	5
Aluminium, 1080		16.8	6.2	5
Aluminium, 1100		25.1	3.7	5
Aluminium, 1100		56.0	3.0	5
Aluminium alloy, 5052		64.1	2.3	5

微量チタンの分離法を検討して抽出条件を明らかにし、この抽出分離操作を併用してスルホサルチル酸を用いる微量チタンの吸光光度法を確立した。

確立した分析方法にしたがって、アルミニウム中の微量のチタンを定量して良好な結果を得た。

4. ニッケルの定量方法

4.1 序

¹²⁾ 筆者等は、さきにジメチルグリオキシムによるニッケルの吸光光度法のうち、感度の最もよい酸化発色法について報告した。そのうち、ニッケルジメチルグリオキシム錯塩をクロロホルムで抽出分離後希塩酸溶液に逆抽出して濃縮したのち酸化発色させて定量する方法は、アルミニウム中の微量ニッケルの定量にも適用することができる。

追試した結果、試料の溶解操作を除いて、酸化発色法に¹²⁾関する諸条件は、別報と一致した。若干の改良を加えて分析方法を確立し、アルミニウム中の微量のニッケルを定量して良好な結果を得た。

したがって、酸化発色法については諸条件の重複をさけて、分析方法のみをのべることにした。

4.2 分析方法

4.2.1 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2 型 10-mm セル

島津ガラス電極 pH メーター GU-1 型

標準ニッケル溶液：コバルト含有量微量の純度 99.9% 以上の金属ニッケル 0.5 g をはかりとり、硝酸 (1+1) 20 ml に加熱溶解後室温に冷却し、正しく 1000 ml とする。この溶液のニッケル含有量は、一定量を分取してジメチルグリオキシム重量法にしたがって決定する。つぎに、この溶液の適当量を分取してうすめ、5 µg Ni/ml の標準溶液を調製する。

緩衝溶液：酢酸ナトリウム 100 g を 400 ml の水に溶解し、酢酸と水酸化ナトリウム溶液 (20%) を用いて pH=8.8~9.2 に調整後 500 ml にうすめる。

ジメチルグリオキシム溶液 (1%) : ジメチルグリオキシム 1 g をエチルアルコール 100 ml に溶解する。

クロロホルム

酸化試薬：過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 50 ml と飽和臭素水 50 ml を混和して調製する。この溶液は冷所に保存し、3 週間ごとに新らしく調製する。

発色試薬：クエン酸溶液 (30%) 20 ml とアンモニヤ水 50 ml およびジメチルグリオキシム溶液 (1%) 6 ml を混和し水で 150 ml にうすめる。

4.2.2 操作

試料 1 g をビーカー (容量 200 ml) にはかりとり、塩酸 (1+1) 20 ml と硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解し、引続き加熱してシラップ状に濃縮する。水約 30 ml を加えて塩類を加熱溶解後沈殿をこしわけ沈殿は温水でじゅうぶんに洗浄する。

この溶液にクエン酸溶液 (30%) 15 ml と塩化アンモニウム溶液 (20%) 10 ml を加え、20°C 以下に冷却して、アンモニヤ水と塩酸 (1+2) を用いて pH=8.0~9.5 に調整する。

分液ロート (容量 150 ml) に移し入れ、緩衝溶液 15 ml とジメチルグリオキシム溶液 2 ml を加えてふりまぜたのち、クロロホルム 10 ml を加えて約 1 分間よくふりまぜて抽出する。

分離したクロロホルム層を別の分液ロートに移す。再び、水溶液にクロロホルム 10 ml を加えて前と同様に抽出を繰り返す。

クロロホルムを移した分液ロートに塩酸 (1+20) 8 ml を加えて約 1 分間よくふりまぜて抽出し、分離したクロロホルムをとり除き、塩酸溶液を 25 ml メスフラスコに移

Table 9. Amounts of many elements not interfering with extraction and spectrophotometric determination of trace of nickel by the use of dimethylglyoxime.

Element	Added as	Amounts that did not interfere,	
		mg/100ml (E)*	mg/25ml (S)*
Aluminium	AlCl ₃	1000	10
Bismuth	BiCl ₃	1	1
Boron	H ₃ BO ₃	1	1
Cadmium	CdSO ₄	5	1
Calcium	CaCl ₂	5	1
Chromium	Cr ₂ (SO ₄) ₃	10	0.25 **
Cobalt	CoSO ₄	5	0.05 **
Copper	CuSO ₄	50 ***	0.25 **
Iron	FeCl ₃	10	0.25 **
Lead	Pb(NO ₃) ₂	1	1
Lithium	LiCl	5	1
Magnesium	MgSO ₄	50	10
Manganese	MnCl ₂	10	0.25 **
Tin	SnCl ₂	2	2
Titanium	Ti(SO ₄) ₂	10	2
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	3	1
Zinc	ZnSO ₄	10	10

* (E) : Under the conditions of the extraction.

(S) : Under the conditions of the spectrophotometric determination.

** : Maximum amounts permissible.

*** : Copper contaminated nickel dimethylglyoxime complex, but the amounts were within the permissible amount under the conditions of the spectrophotometric determination.

す。

液温を室温に保ち、酸化試薬 2 ml を加えてふりまぜたのち、発色試薬 10 ml⁽²⁾ を加えて水で標線までうすめよくふりまぜて発色させる。

5 分後にこの溶液の一部を吸収セルにとり、波長 440 m μ ⁽⁴⁾ 附近の吸光度を測定し、全操作にわたって空試験値を求めて差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてニッケル含有率を決定する。

〔注〕(1)ニッケル量が 100 μg 以下になるように試料をはかりとする。

(2) 抽出および発色時の諸元素の許容量は Table 9 に示した。

(3) クロロホルムの分離が不完全なときには、小形ロ紙を用いてこしあわける。

(4) 発色 5 分後より 1 時間以内に測定する。

(5) ニッケル含有量微量のアルミニウム 1 g づつを数ヶのビーカー（容量 200 ml）にはかりとり、その各々に標準ニッケル溶液の各種液量を加え、以下本文操作にしたがって操作して作成した検量線を Fig. 10 に示した。

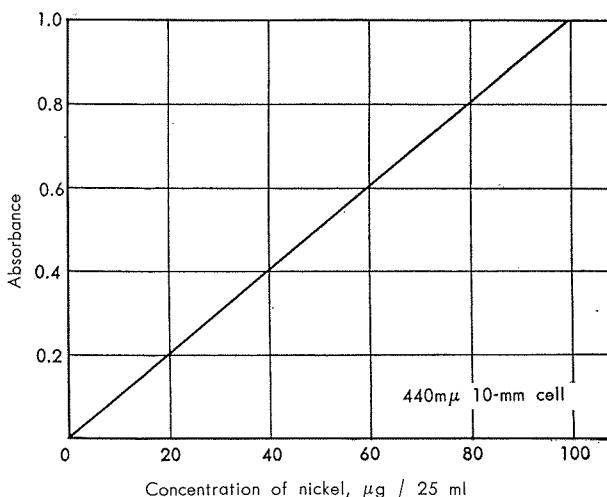


Fig. 10 Calibration curve for nickel.

4・3 応用実験

合成試料およびアルミニウム中の微量のニッケルを定量した結果の一例を Table 10 に示した。

Table 10 Extraction and spectrophotometric determination of trace of nickel in aluminium.

Sample	Nickel added, ppm	Average nickel found, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determination
	5	5.4	12.5	5
	10	9.6	8.3	5
	30	29.8	4.8	5
	50	49.6	2.7	5
	70	71.0	2.4	5
	100	99.6	2.0	5
Aluminium, 1099		0.7	24.0	5
Aluminium, 1050		4.8	14.3	5
Aluminium, 1100		13.3	5.1	5
Aluminium, 1100		16.0	7.7	5
Aluminium alloy, 5052		17.3	5.3	5

4・4 結 言

さきに報告したジメチルグルオキシムによるニッケルの吸光光度法のうち、ニッケルジメチルグリオキシム錯塩をクロロホルムで抽出分離後希塩酸溶液に逆抽出したのち酸化発色させて定量する方法に、若干の改良を加えてアルミニウム中の微量ニッケルの分析方法を確立して良好な結果を得た。

5. バナジンの定量方法

5・1 序

バナジンの吸光光度法には、リンタングステン酸塩法、ジフェニルアミン法、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム法、ベンゾイルフェニルヒドロオキシラミン法、その他多くの方法がある。^{4) 14) 15) 16) 17) 18)}

これらの方法の多くは、鉄鋼中のバナジンの定量に関したものであるが、そのうちジフェニルアミン法とジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム法は感度もよく操作も容易なことから比較的によく用いられている。

アルミニウム中の少量のバナジンの定量に関しては、パリアミンブルーを用いる方法とクッペロンとクロロホルムで抽出分離後ジフェニルベンチジン紫を指示薬として第一鉄溶液で滴定する方法があるが、微量のバナジンの定量方法としてはやゝ難がある。

筆者等は、アルミニウム中の微量バナジンの定量方法として、一般的でありまた感度もよいことからジフェニルアミンを用いる吸光光度法の検討を試みた。

5・2 実験経過

5・2・1 主な装置と試薬

日立分光光電光度計 EPU-2型 10-mm セル

日立光電光度計 EPO-B型 20-mm セル

標準バナジン溶液：500°C で 30 分間焼成した五酸化バナジン V_2O_5 を正しく 0.1785 g はかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を加えて加熱溶解したのちその 5 ml を過剰に加え、室温に冷却後正しく 1000 ml とした。この溶液 1 ml は、バナジン 100 μg を含む。この溶液の一定量を分取してうすめ、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を調製した。

過マンガン酸カリウム溶液 (3%)

亜硝酸ナトリウム溶液 (3%)

尿素溶液 (20%)

ジフェニルアミン溶液：「2章 2・2・1 節」で調製した溶液と同じ溶液を調製して用いた。

5・2・2 操作のあらましと吸光度曲線

予備実験結果にもとづいて立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

「標準バナジン溶液を分取し、硫酸 (1+1) 15 ml を加えたのち水で約 40 ml にうすめる。過マンガン酸カリウム溶液を加えて微紅色としたのち過剰に 2 滴加える。つぎに亜硝酸ナトリウム溶液を滴加して過マンガン酸を分解

し、たゞちに尿素溶液 5 ml と硫酸 (1+1) 15 ml およびリン酸 5 ml を加える。液温を室温に保ち、ジフェニルアミン溶液 0.45 ml を加えてよくませ約 3 分間静置したのち 20°C 以下に冷却する。標線までうすめてよくませる。」

標準バナジン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、上記の操作にしたがって発色させ、波長 450~720 m μ における吸光度を測定して作成した吸光度曲線を Fig. 11 に示した。

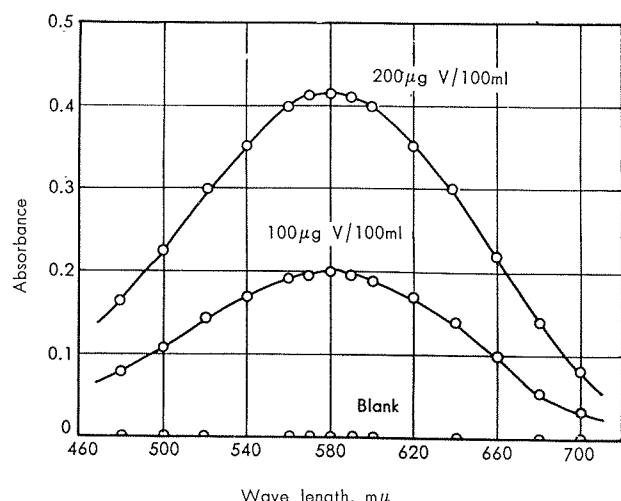


Fig. 11 Absorption curves of oxidized diphenylamine developed by the reaction with various amounts of vanadate.

ジフェニルベンチジン紫の最高の吸光は、「2章 2.2.2節」で得た結果と一致して 580 m μ 附近にあり、この波長を測定主波長に用いるとき 300 μ g V/100 ml まで Beer の法則を満足した。

以後の実験は、580 m μ を測定主波長に用いた。

5.2.3 酸化および発色時の酸濃度

過マンガン酸カリウム溶液によるバナジンの酸化時の硫

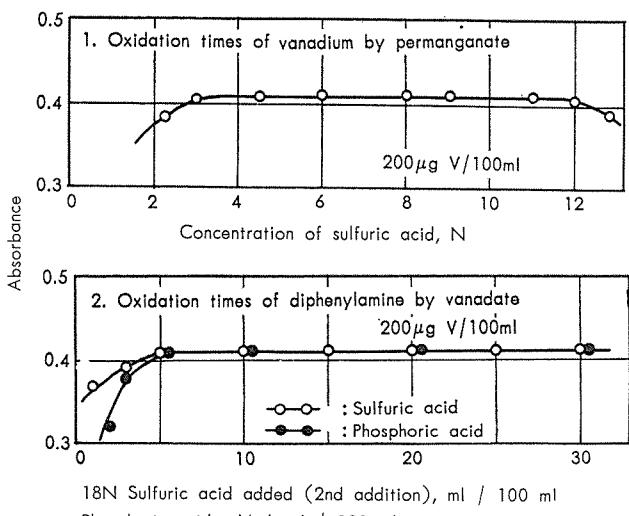


Fig. 12 Effects of concentrations of sulfuric-, and phosphoric acids.

酸濃度とジフェニルアミン溶液添加時の硫酸およびリン酸濃度の影響を検討した。

実験結果を Fig. 12 に示した。

バナジンは 3~11 N 硫酸溶液で過マンガン酸カリウムと定量的に反応して完全に酸化され、つづいて硫酸 (1+1) 0~30 ml およびリン酸 5~20 ml を添加したのちジフェニルアミン溶液を加えるとき酸化発色したジフェニルベンチジン紫は最高そして一定した吸光度を与えた。

リン酸を添加しないときには吸光度は低くバラツキが大きかった。

また、酸化発色したジフェニルベンチジン紫の安定性は、溶液の硫酸およびリン酸濃度が高い程良好であった。

なお、この操作条件において、硝酸は 5 ml まで、また塩酸は過マンガン酸カリウム溶液を消費するが 2 ml まで許容できた。

以上の結果から、試料 1 g について硫酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、液量を約 60 ml にうすめて過マンガン酸カリウム溶液で酸化後硫酸 (1+1) 15 ml とリン酸 10 ml を加え、つづいてジフェニルアミン溶液を加えて酸化発色させることにした。

5.2.4 過マンガン酸カリウム溶液によるバナジンの酸化操作

過マンガン酸カリウム溶液によるバナジンの酸化操作に併せて、過剰量の過マンガニ酸の亜硝酸ナトリウムによる分解操作と尿素溶液の添加効果を検討した。

実験の結果、5~50°C の液温で過マンガニ酸カリウム溶液を溶液が微紅色となってから過剰に約 2 滴加え、その紅色が少くとも 1 分間以上持続されるとき、バナジンを完全に酸化できることがわかった。

バナジン酸化後の過剰量の過マンガニ酸は亜硝酸ナトリウム溶液を用いて容易に分解できる。しかし、その過剰量はバナジンを還元して妨害したので、この影響を除くために尿素溶液を添加した。実験結果は、Fig. 13 に示したよ

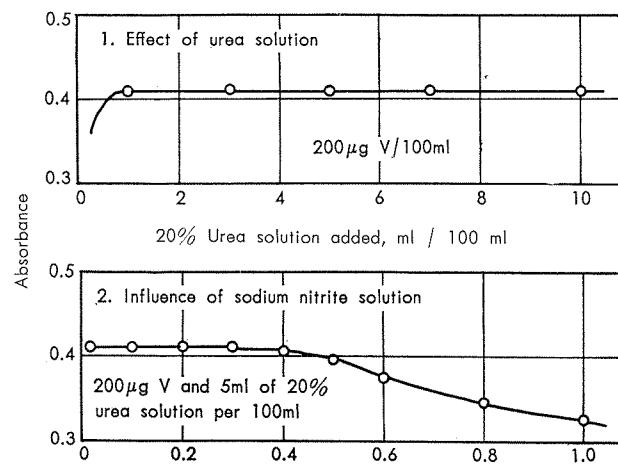


Fig. 13 Effect of urea on the reduction of excess of permanganate with sodium nitrite solution.

うである。

尿素溶液を 5 ml 添加するとき、亜硝酸ナトリウム溶液は 0.3 ml の過剰量まで許容できた。なお、尿素溶液は 10 ml まで影響を認めなかった。

以上の結果から、室温で過マンガン酸カリウム溶液を加えて微紅色とし過剰に約 2 滴を加え、約 1 分後に亜硝酸ナトリウム溶液を滴加して過マンガン酸を還元し、たゞちに尿素溶液 5 ml を加えることにした。

5・2・5 ジフェニルアミン溶液の調製とその添加量

「2章」でのべたようにバナジンの定量用に用いるジフェニルアミン溶液は、飽和水溶液として用いられている。⁴⁾¹⁴⁾ 鮑和水溶液を調製して検討した結果、「2章2・2・4節」でのべた諸因子によって定量値のバラツキが大きくて良好な結果を得られなかった。

そこで、ジフェニルアミンの溶媒としてのアルコールの影響を検討した結果、溶液 100 ml 中 10 ml まで影響を認めなかつたので、「2章」で用いた溶液と同様のジフェニルアミンエチルアルコール溶液を調製した。

標準バナジン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用いて、ジフェニルアミン溶液の添加量の影響を検討した。実験結果を Fig. 14 に示した。

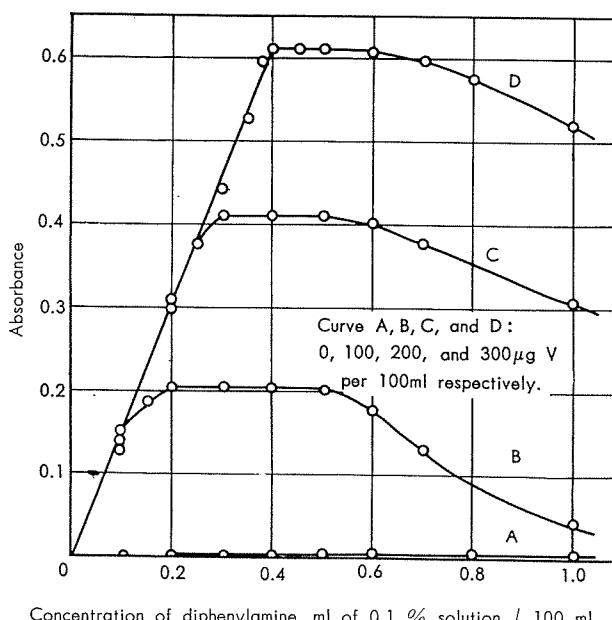


Fig. 14 Relation between vanadium as vanadate and diphenylamine concentrations.

ジフェニルアミン溶液の添加量が 0.40~0.50 ml のとき、酸化発色したジフェニルベンチジン紫は最高そして一定した吸光度を与え、バナジン 300 μg まで Beer の法則にしたがつた。ジフェニルアミン溶液の添加量が 0.5 ml 以上とのときには、吸光度は低く安定性も悪くなつた。

以上の結果から、ジフェニルアミン溶液の添加量を 0.45 ml とした。

その後、20% エチルアルコールに溶解したジフェニルアミン溶液を用いて、バナジンを精度よく定量したノート

が発表された。²¹⁾

5・2・6 液温の影響と安定性

ジフェニルアミン溶液添加時の液温の影響と安定性を検討した結果を Fig. 15 に示した。

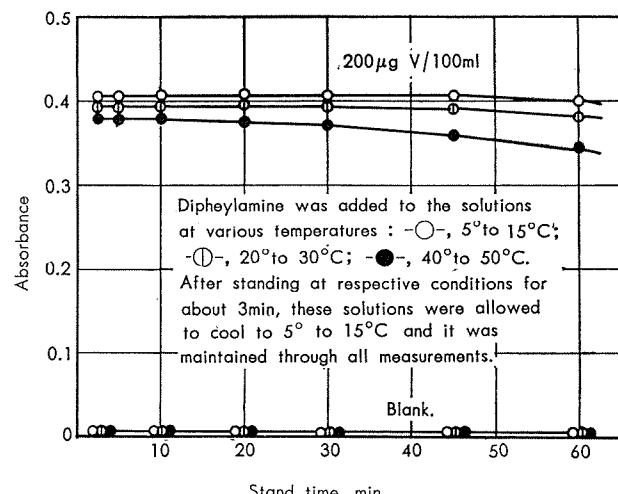


Fig. 15 Effect of temperature for color developments, and for the stability of the color.

酸化発色後の液温が 20°C 以上のときには、著しく褪色して操作できないことがわかつたので、添加時の液温を種々に変化した。すなはち、10~50°C の液温でジフェニルアミン溶液を添加し、約 3 分後に 5~15°C に冷却して操作した結果、添加時の液温が高くなる程吸光度は低く安定性も悪くなつたが、5~15°C の液温で操作するときには最高そして一定した吸光度を与えるとともに 45 分間安定であった。

以上の結果から、5~15°C の液温で操作して、発色 5 分後より 45 分以内に測定することにした。

5・2・7 諸元素の許容量

「2章 2・2・7節」でのべた実験結果から、本節ではマンガン、クローム、および鉄の影響について検討した。

実験の結果溶液 100 ml 中 Mn^{+2} は 10 mg まで、 Cr^{+6} は 100 μg まで、また Fe^{+3} は 3 mg まで許容できた。 Fe^{+3} が 3 mg 以上のときにはジフェニルアミンを酸化して、5 mg Fe^{+3} ≈ 2.5 μg V に相当する吸光度を与えるので補正しなければならない。

その他の諸元素は、Table 2 に示した許容量を適用できた。

5・2・8 検量線

標準バナジン溶液の各種液量を分取して調製した溶液と、アルミニウム 1 g に標準バナジン溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用い、「5・3 分析方法」にしたがつて操作して作成した検量線を Fig. 16 に示した。

主波長 580 μm 10-mm セルを用いて 300 μg V/100 ml まで Beer の法則にしたがつた。

吸光係数、 E_{580}^V は、0.2040 であった。

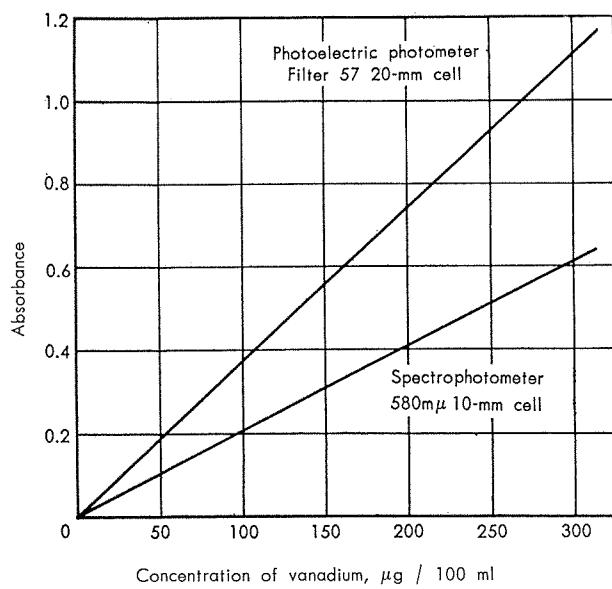


Fig. 16 Calibration curves for vanadium.

5・3 分析方法

試料 1 g をビーカー（容量 200 ml）にはかりとり、硫酸 (1+1) 20 ml と塩酸 (1+1) 10 ml および硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解する。

引き続き加熱して硫酸白煙を発生させて、硝酸および塩酸を追い出したのち室温に冷却する。

水約 30 ml を加えて塩類を加熱溶解したのち、別のビーカー（容量 200 ml）にこしわけ沈殿は温水でじゅうぶんに洗浄する。

溶液を 100 ml メスフラスコに移し、水を加えて約 60 ml にうすめる。

液温を室温に保ち、過マンガン酸カリウム溶液 (3%) を加えて微紅色としたのち過剰にその 2 滴を加える。約 1 分後に亜硝酸ナトリウム溶液 (3%) を滴加して過剰の過マンガン酸を還元し、たゞちに尿素溶液 (20%) 5 ml を加えてよくまぜる。

つぎに、硫酸 (1+1) 15 ml とリン酸 10 ml を加えてよくまぜたのち、5~15°C の液温に保ち、ジフェニルアミン溶液 0.45 ml⁽²⁾⁽³⁾ を加えて水で標線までうすめてよくふりまぜて発色させる。

約 5 分後にこの溶液の一部を吸収セルにとり、波長 580 mμ⁽⁴⁾ 附近の吸光度を測定し、全操作にわたって空試験値を求めて差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてバナジン含有率を決定する。

[注] (1) バナジン量が 300 μg 以下になるようにはかりとる。

(2) ジフェニルアミン溶液は、「2章 2・2・1節」に準じて調製する。

(3) ジフェニルアミン溶液の添加量は、0.45±0.05 ml とする。

(4) バナジン量が 100 μg 以下と推定されるときには、20-mm セルを用いて測定するのがよい。

(5) 発色したジフェニルベンチジン紫は、5~15°C の液温で 45 分間安定である。

(6) 検量線は標準バナジン溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがつて作成する。

(7) 測定範囲は、主波長 580 mμ 10-mm セルまたは 20-mm セルを用いて $\leq 300 \mu\text{g V}/100 \text{ ml}$ である。

5・4 応用実験

合成試料中の微量のバナジンを定量した結果の一例を Table 11 に示した。

Table 11 Determination of trace of vanadium in aluminium by diphenylamine photometric method.

Sample	Vanadium added, ppm	Average vanadium found, ppm	Coefficient of variation, %	Number of determination
	5	6.0	26.7	5
	10	9.1	11.4	5
	25	24.5	6.6	5
	50	49.2	3.6	5
	100	100.3	3.3	5
	150	150.7	2.1	5
Aluminium, 1099	Less than 2*			
Aluminium, 1100	Less than 2*			
Aluminium alloy, 5052	Less than 2*			

* Detectable minimum concentration of vanadium by developed diphenylamine photometric method.

実験に用いたアルミニウムおよびアルミニウム合金試料からはバナジンは検出されなかった。

5・5 結言

ジフェニルアミンを用いる微量バナジンの吸光光度法の諸条件をくわしく検討して分析方法を確立し、アルミニウム中の微量のバナジンの定量に応用した。

本法は、微量バナジンの定量方法としては感度の点で難があるが、操作が簡単であるので迅速性がある。

6. スズの定量方法

6・1 序

微量のスズの定量方法については 2 倍の状態のスズによる吸光光度法が多い。⁴⁾ 例えは、モリブデン法、ジチオール法、カコテリン法、ヘマトキシリソ法など操作的に多くの問題がある。これらの方法のうち、ヘマトキシリソ法は再現性はよいが感度が低いので、微量のスズの定量には適切でない。

本章では、筆者等の一人がさきの講習会において発表した方法で、ヘマトキシリソを過酸化水素で酸化した “Oxidized Hematoxylin”²²⁾ は 4 倍のスズと反応し再現性そして感度も比較的によく微量のスズの定量に用いることができる。原著を参考にして分析方法を述べる。

6・2 分析方法

試料 1 g をビーカー（容量 300 ml）にはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (20%) 15 ml を加えて静かに加熱分解する。つぎに、硝酸 (1+1) 35 ml を加えてよくふりまぜて加熱煮沸して酸化窒素を追い出し透明溶液とする。

溶液を約 200 ml にうすめたのち、静かに加熱煮沸しながら、硝酸マンガン溶液 (5%) 7 ml と過マンガン酸カリウム溶液 (1%) 7 ml とを加えて数分間煮沸を続けて

沈殿を熟成させる。

約30分間静置後こしわけ、温水で数回洗浄する。沈殿は少量の温水を用いてできるだけもとのビーカーに移し入れ、口紙上に付着した沈殿は温塩酸(1+3) 20 mlと少量の過酸化水素水(3%)とを用いてもとのビーカーに溶かし入れ温塩酸(1+3)で洗浄する。

ビーカー中の沈殿を溶解後、静かに加熱して5~10 mlに濃縮したのち冷却し、水で約20 mlにうすめる。つぎに、水酸化ナトリウム溶液(10%)を滴加してマンガンの沈殿を生成させたのち、過酸化水素水(3%)数滴と塩酸(1+9)を注意して少量づつ加えて透明溶液としさらにその過剰5 mlを正しく加える。

溶液を100 mlメスフラスコに移し入れ、ゼラチン溶液(0.25%)5 mlおよびヘマチニン溶液⁽²⁾30 mlを加え水で標線までうすめてよくふりませたのち、湯浴上で約30°C⁽³⁾に約20分間保持して発色させる。

室温に冷却後この溶液の1部を吸収セルにとり、波長570 mμ附近の吸光度を測定し、全操作にわたって空試験⁽⁴⁾値を求めて差引いたのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてスズ含有率を決定する。

〔注〕⁽¹⁾ スズ量が200 μg以下になるようにはかりとる

⁽²⁾ ヘマチニン溶液はヘマトキシリン0.25 gをエチルアルコール(95%以上)50 mlに溶解して250 mlメスフラスコに移し入れ、水150 mlと過酸化水素水(3%)2 mlを加えてしばらくよくふりませ、煮沸水中で約15分間加熱して徐冷後水で標線までうすめる。

⁽³⁾ 20~40°Cの液温で発色させることができる。20°Cでは発色に約30分を要する。

⁽⁴⁾ 検量線の作り方

標準スズ溶液{金属スズ(試薬特級)0.5000 gを塩酸(1+1)約200 mlに加熱溶解し、塩酸(1+1)を用いて正しく500 mlとする。この溶液20 mlを正しく分取し塩酸(1+1)30 mlを加えて正しく1000 mlとする。この溶液1 mlはスズ20 μgを含む}の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって作成する。

6・3 分析方法の解説

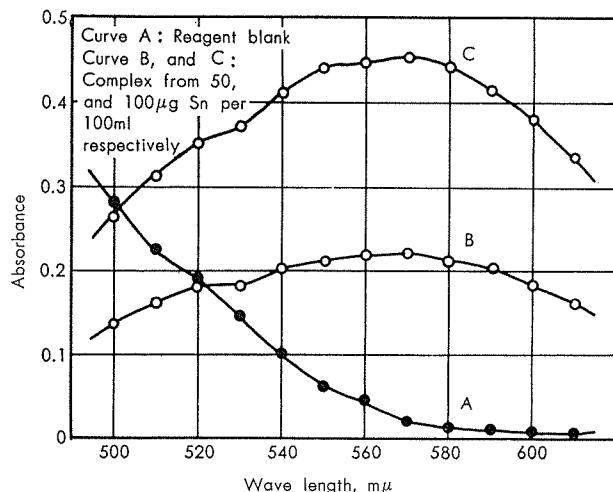


Fig. 17 Absorption curves of colored products of oxidized hematoxylin with tin.

「6・2 分析方法」の要点の主なものについて、解説的につぎに述べる。

(1) 標準スズ溶液の一定量を分取して調製した溶液を用いて作成した吸光度曲線をFig. 17に示した。錯塩の最高の吸光は570 mμ附近にあり、この波長における試薬の吸光は小さい。

(2) スズの共沈操作において硝酸濃度が高くなると収率が低くなった。この結果から、硝酸(1+1)の添加量を35 mlとした。添加量が40 ml以上になると定量的な結果が得られなかった。

(3) 発色のとき、中和点からの塩酸(1+9)添加量が4.5~5.5 mlの範囲で一定した吸光度を得た。添加量が7.5 mlになると発色が著しく不完全になった。この結果から、中和点からの塩酸(1+9)添加量を5 mlとした。なお、塩酸(1+9)添加前の中和操作を二酸化マンガンの沈殿の消失する点でみるとことにしておきたいが、pHメーターを用いてpH=2~3に調節してもよい。

(4) ヘマチニン溶液の添加量が10~15 mlでは発色に長時間(24時間)を要した。添加量を30 mlとして操作するときには、約30分で完全に発色させることができた。

(5) 発色時の液温が10°C以下のときには発色にかなりの時間を要し、15°Cで約40分、30°Cで約20分、50°Cでは10分以内に完全に発色した。しかし、錯塩の安定性は40°C以下で発色したとき最も良好であったので、発色操作を30°Cで約20分間とした。

(6) 諸元素のうち、Mo, W, Ti, Zr, V, Sbなどは呈色して吸光し、Snの1/10~1/20に相当する吸光度を与える。Fe, Pは各々0.3 mgまで、またVは0.5 mgまで許容できる。Alは0.1 gまで影響しない。しかし、これらの元素は共沈操作で分離される。

(7) 標準スズ溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、「6・2 分析方法」にしたがって操作して作成した検量線をFig. 18に示した。主波長570 mμ 10-mmセルを用いて200 μg Sn/100 mlまでBeerの法則にしたが

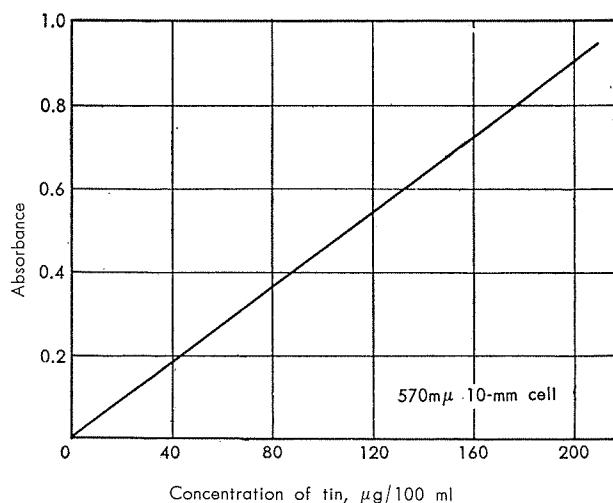


Fig. 18 Calibration curve for tin.

った。

(8) ヘマチン試薬の調製で過酸化水素水(3%)は1.5~3mlで一定値を得たので2mlとした。また、煮沸水による加熱は浴の温度を95°Cとして調べた結果、10~20分で一定したので15分とした。加熱酸化によって試薬は淡赤色になるが、初めの呈色とあまり変化しないときには塩酸(1+3)2~3滴を加えて加熱するか、または過酸化水素水の劣化を調べる必要がある。この方法で調製した試薬は、時間の経過と共に空試験値がわづかづつ増加するが、1週間は劣化しない。酸化がじゅうぶんでないものは変動が大きく、また過酸化水素の多過ぎるときも2~3日で劣化する。

6・4 結 言

原著を参考にして、ヘマチンによるスズの定量方法をのべ操作の要点を解説的に附記した。

7. 総 括

アルミニウム中の微量成分の分析方法に関する研究成果の1部として、マンガン、チタン、ニッケル、バナジンおよびスズの定量方法について記した。

なお、こゝに報告した分析方法は、アルミニウム合金にも適用できて良好な結果が得られた。

文 献

- 1) The Aluminium Data Book, Reynolds Metal Company (1958).
- 2) P. Albert et al.: Congrès International De L' Aluminium, Classe III Méthodes Et Procédés D' Analyse, Juin (1954).
- 3) 橋本鹿雄, 一柳昭成: 住友軽金属技報, 1 (1960), 183.
- 4) E.B. Sandell : Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc., New York. (1959).
- 5) S.H. Yuen: Analyst, 83 (1958), 350.
- 6) 石橋雅義; 日本分析化学会編: 分析化学講座9—A 容量分析、共立出版 (1957).
- 7) 橋本鹿雄, 加藤栄: 住友金属, 11 (1959), 147.
- 8) JIS H 1311-1958 アルミニウム製品およびアルミニウム合金分析方法.
- 9) E. Steuer und H. Dunkel: Aluminium 31 (1955), 205.
- 10) I.M. Kolthoff and P.J. Elving: Treatise on Analytical Chemistry, Part I Vol. I; A.Ringbom: Complexation Reaction, Chapter 14 Page 552, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York (1959).
- 11) N.H. Furman, W.B. Mason, and J.S. Pekola: Anal. Chem., 21 (1949), 1325.
- 12) 橋本鹿雄, 加藤栄: 住友軽金属技報, 1 (1960), 94.
- 13) H.H. Willard, E.L.Martin, and R. Feltham: Anal. Chem., 25 (1953), 1863.
- 14) 池上卓穂, 神森大彦: 分析化学, 1 (1952), 73.
- 15) 平野四蔵, 深沢力: 分析化学, 4 (1955), 616; 5 (1956), 336.
- 16) D.E. Ryan: Analyst, 85 (1960), 569.
- 17) 後藤秀弘, 池田重良: 日本化学雑誌, 79 (1958), 152.
- 18) 武内次夫, 鈴木正巳: 分析化学, 9 (1960), 901; 9 (1960), 965.
- 19) L. Erdey and F. Szabadvary: Z. Anal. Chem., 159 (1958), 429; Chem. Absts., 51 (1958), 14467a.
- 20) G. de Angelis and V. Carunchio: Ann. Chim., Roma, 43 [11] (1953), 730; Anal. Absts., 3 (1954).
- 21) 相場克巳, 谷武雄: 分析化学, 9 (1960), 363.
- 22) 橋本鹿雄: 第12回分析化学講習会テキスト Nov (1960); 最新の分析化学 第12集 横書店 (1961).
- 23) 田中礼次: 分析化学に投稿中.

技術資料

アルブラック管およびキュプロニッケル管の抽伸加工 および焼鈍による機械的性質と組織の変化

(TECHNICAL DATA SHEET 2-2. 1~12 について)

大津武通* 大川睦**

1. 緒 言

熱交換器用管材としては耐食性並びに伝熱性能の優れたものが必要であり、古来多くの銅合金が使用されて来た。しかし現在においては多くの観点から数種類の管材のみが欧米各国規格に採用されている。これらの代表的なものはアルミニウム黄銅およびキュプロニッケルであり、日本工業規格 (JIS. H3632) にもアルブラック管 (BsTF2) および白銅管 (CNTF1~3) として規定されている。すなわち 78% 黄銅に 2% Al, 0.25% Si, 0.05% As および 0.01% Sb を合金成分として加えた当社特許の特殊アルミニウム黄銅アルブラック管は、海水に対する極めて優れた耐食耐漬食性をもって、船舶や火力発電所の蒸気復水器管の代表的材料として本邦におけるこの種用途の過半に使用されている。をはじめ、石油精製装置や多くの化学工業装置の熱交換器管としても経済性大なる材料として広く使用されている。また、銅と 10%, 20% または 30% のニッケルおよび 2% 以下の鉄を合金成分とするキュプロニッケル管は、海水や酸に対する耐食性特に耐漬食性およびアルカリに対する耐食性が極めて良く、その上高温強度特にクリープ強度が良好で火力発電所の高圧給水加熱器管等の高温用熱交換器管として使用されており、また復水器管としても信頼性の優れたものとして使用されている。

本報では、上記 4 種類の熱交換器用銅合金管の加工および焼鈍による機械的性質と組織の変化の代表例を紹介する。

各種材料の加工度一性質曲線や焼鈍温度一性質曲線等は、材料の製造や加工を行う場合の重要な基礎資料となるばかりでなく、その材料の持つ諸性質の相互関係を知る点でも極めて便利なものと云える。この資料が何らかに役立つことが出来れば幸いである。

2. 供 資 料

本資料作成のために使用した試料は下表の通りである。

3. 内 容

3.1 抽伸加工による機械的性質の変化

加工度による機械的諸性質の変化曲線を Data Sheet 2-2. 1, 3, 5 および 7 の第 1 図に示した。

註：キュプロニッケル管の図には内応力の資料も示してあるが、内応力の大小は加工度よりも抽伸時の寸法変化や摩擦状況等抽伸方法の影響の方が主因子となるので、この図の内応力の資料は必ずしも他の場合に共通するものではない。

3.2 焼鈍による機械的性質と結晶粒度の変化

上記試料を種々の温度で 1 時間ずつ焼鈍試験して求めた、焼鈍温度による諸性質の変化曲線を示した。同一管における各種性質相互の関係を判り易くするために、各加工度材毎に、機械的諸性質および結晶粒度の変化曲線を同一図面上に表したもの Data Sheet 2-2. 1, 3, 5 および 7 の第 2 図～第 4 図に示し、また、焼鈍前の加工度の影響を判り易くするために、性質の項目毎に、全加工度材に対する曲線と一緒に図示したものを Data Sheet 2-2. 2, 4, 6 および 8 の第 5 図～第 7 図に示した。

3.3 焼鈍材の結晶粒度と機械的性質との関係

上記焼鈍試験による再結晶温度以上での全焼鈍材について求めた結果を Data Sheet 2-2. 2, 4, 6 および 8 の第 8 図に示した。

3.4 抽伸加工および焼鈍による組織の変化

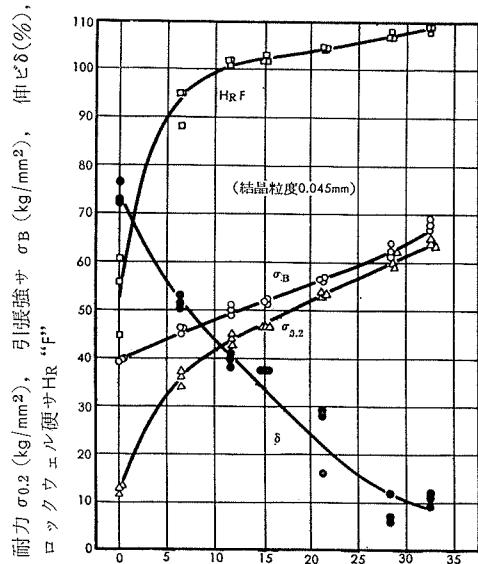
顕微鏡写真を用いて Data Sheet 2-2. 9～12 に示した。

品名	アルブラック管		10%キュプロニッケル管		20%キュプロニッケル管		30%キュプロニッケル管	
	Cu 78.17	As 0.05	Cu R	Mn 0.51	Cu R	Mn 0.53	Cu R	Mn 0.47
化学成分、%	Zn R	Pb Tr	Ni 10.27	Pb Tr	Ni 20.31	Pb Tr	Ni 30.28	Pb Tr
	Al 2.11	Fe 0.02	Fe 1.25	Co 0.08	Fe 0.61	Co 0.15	Fe 0.59	Co 0.25
加工度および寸法	加工度、%	寸法(外径×肉厚)、mm	加工度、%	寸法(外径×肉厚)、mm	加工度、%	寸法(外径×肉厚)、mm	加工度、%	寸法(外径×肉厚)、mm
	0	26.6×1.25*	0	33.0×3.0**	0	33.0×3.0**	0	30.0×3.0***
	6.4	25.4×1.25	10	30.8×2.9	10	30.8×2.9	10	28.0×2.9
	11.8	24.4×1.20	15	30.0×2.8	15	30.0×2.8	15	27.0×2.8
	15.3	25.2×1.10	20	29.4×2.7	20	29.4×2.7	20	26.4×2.7
	21.3	24.4×1.05	30	28.0×2.5	30	28.0×2.5	30	25.0×2.5
	28.3	24.0×1.00	50	25.8×1.9	50	25.8×1.9	50	21.2×2.1
	32.3	22.4×1.00	70	20.8×1.4	70	20.8×1.4	70	18.0×1.5

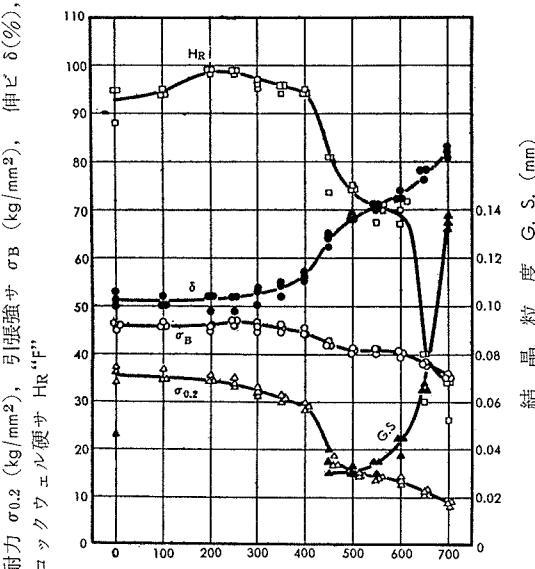
註 1) * 結晶粒度 0.045mm ** 結晶粒度 0.025mm *** 結晶粒度 0.013mm

2) 加工度 0 以外の管は何れも加工度 0 の管を夫々の寸法まで抽伸したもの。 3) 加工度は抽伸による断面減少率。

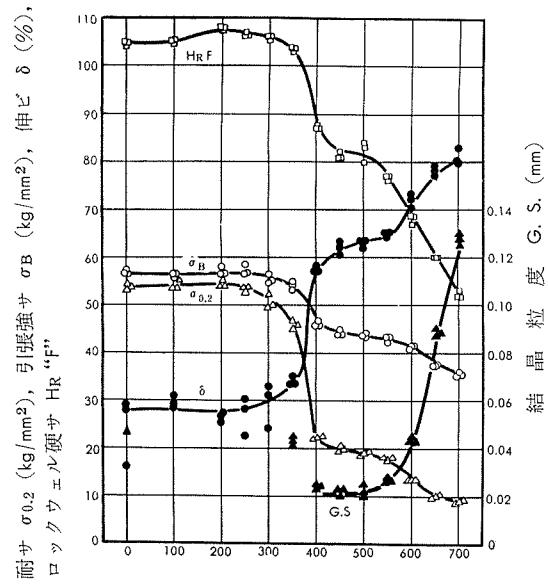
アルブラック管の抽伸加工および焼純に依る 機械的性質と結晶粒度の変化 (1)



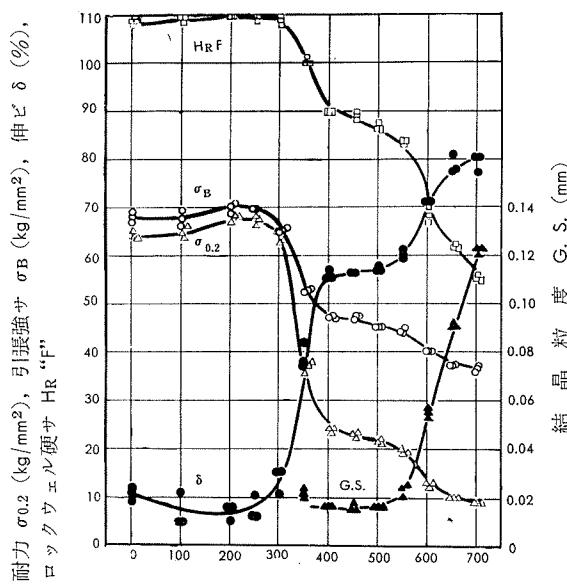
第1図 アルブラック管焼純材の抽伸加工に依る機械的性質の変化
Fig. 1 The effect of cold-drawing on the mechanical properties of Albrac tube, previously annealed to 0.045mm grain size.



第2図 アルブラック管6.4%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化
Fig. 2 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of Albrac tube, previously cold-drawn 6.4 percent.



第3図 アルブラック管21.3%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化
Fig. 3 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of Albrac tube, previously cold-drawn 21.3 percent.

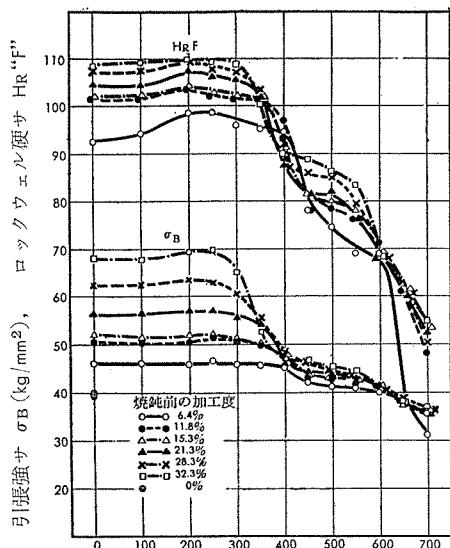


第4図 アルブラック管32.3%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化
Fig. 4 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of Albrac tube, previously cold-drawn 32.3 percent.

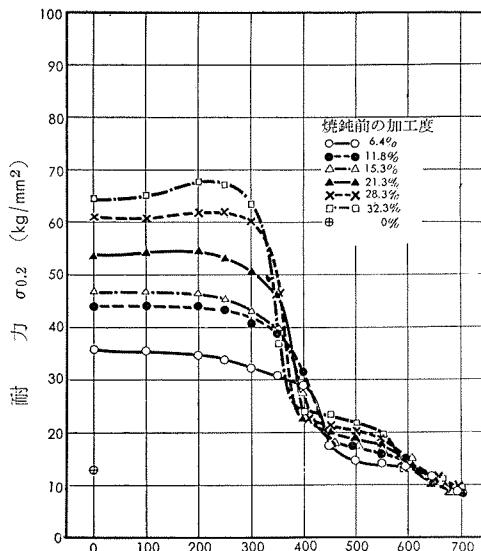


アルブラック管の抽伸加工および焼純に依る

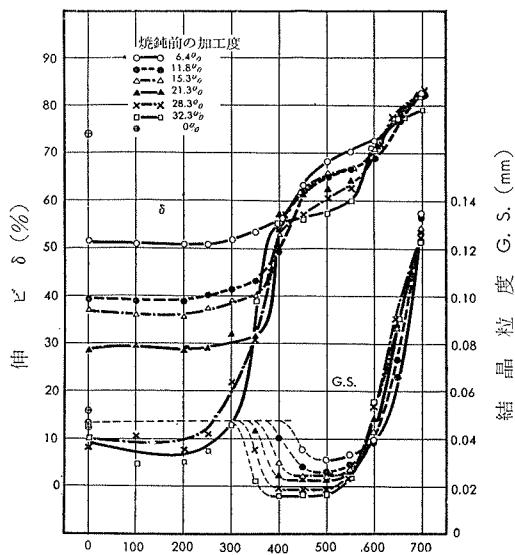
機械的性質と結晶粒度の変化 (2)



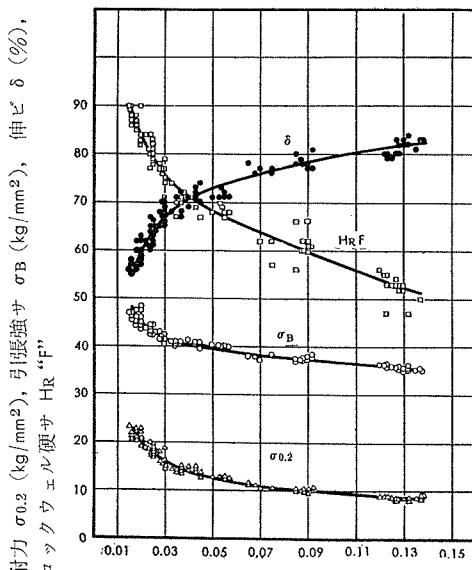
第5図 烧純温度 ($^{\circ}\text{C}$, 1時間) アルブラック管各種加工度抽伸材の焼純に依る引張強さおよび硬さの変化
Fig. 5 The effect of annealing on the tensile strength and Rockwell F hardness of Albrac tube, previously cold-drawn various degrees.



第6図 烧純温度 ($^{\circ}\text{C}$, 1時間) アルブラック管各種加工度抽伸材の焼純に依る耐力の変化
Fig. 6 The effect of annealing on the 0.2%yield strength of Albrac tube, previously cold-drawn various degrees.



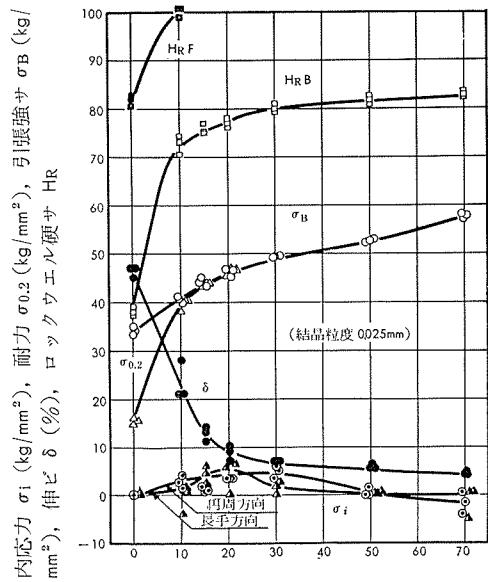
第7図 烧純温度 ($^{\circ}\text{C}$, 1時間) アルブラック管各種加工度抽伸材の焼純に依る伸びと結晶粒度の変化
Fig. 7 The effect of annealing on the elongation and grain size of Albrac tube, previously cold-drawn various degrees.



第8図 結晶粒度 (mm) アルブラック管焼純材の結晶粒度と機械的性質の関係
Fig. 8 The relation between grain size and mechanical properties of annealed Albrac tube.

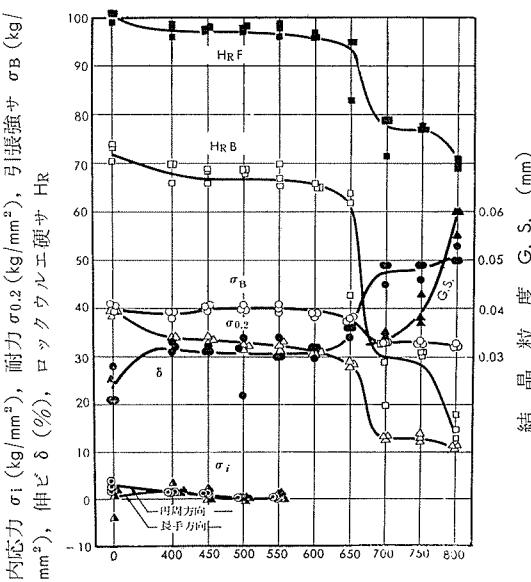


10%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る 機械的性質と結晶粒度の変化（1）



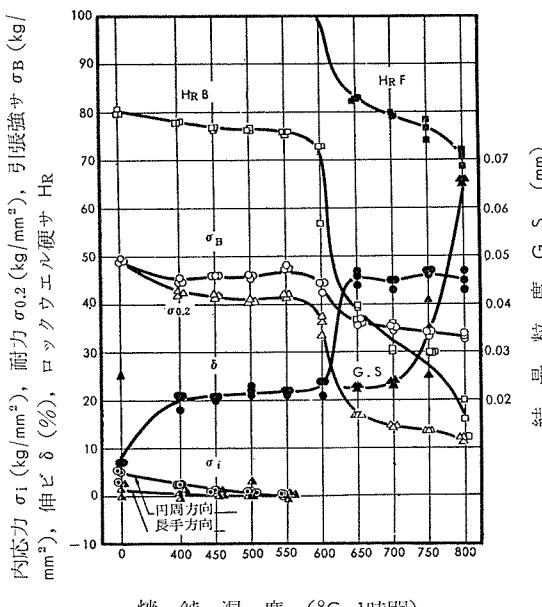
第1図 10%キュプロニッケル管焼純材の抽伸加工に依る機械的性質の変化

Fig. 1 The effect of cold-drawing on the mechanical properties of 90-10 cupronickel tube, previously annealed to 0.025mm grain size.



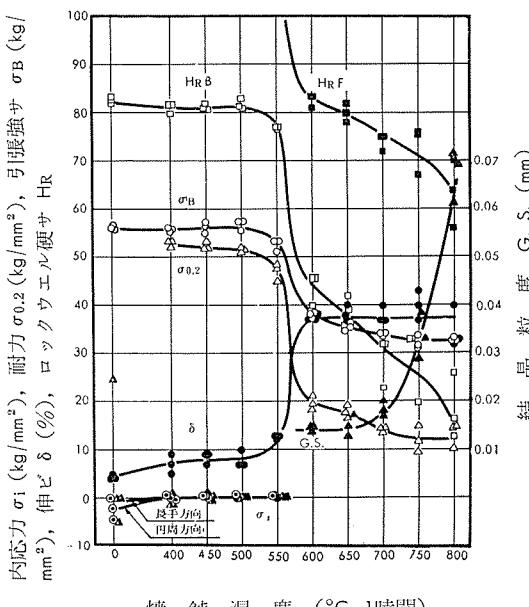
第2図 10%キュプロニッケル管10%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 2 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 90-10 cupronickel tube, previously cold-drawn 10 percent.



第3図 10%キュプロニッケル管30%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

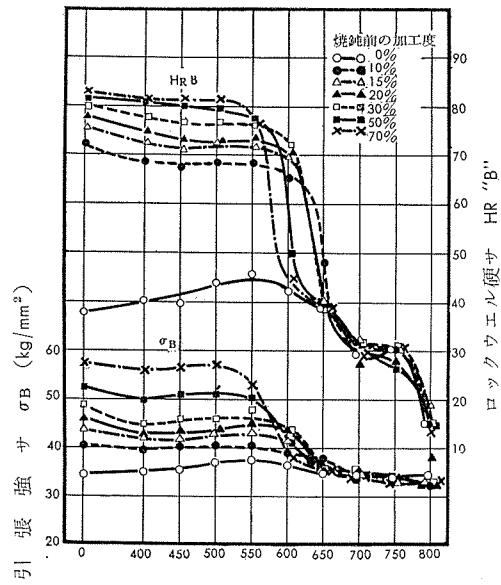
Fig. 3 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 90-10 cupronickel tube, previously cold-drawn 30 percent.



第4図 10%キュプロニッケル管70%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

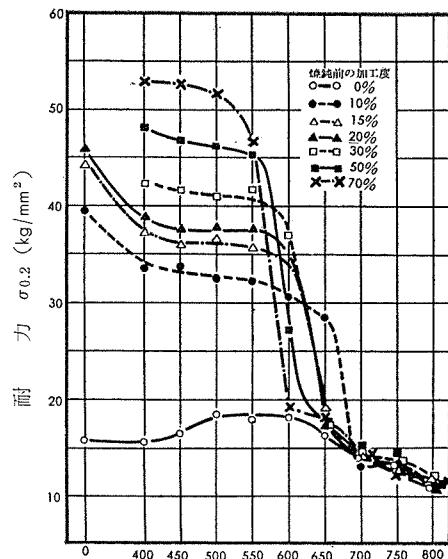
Fig. 4 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 90-10 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.

10%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る
機械的性質と結晶粒度の変化(2)



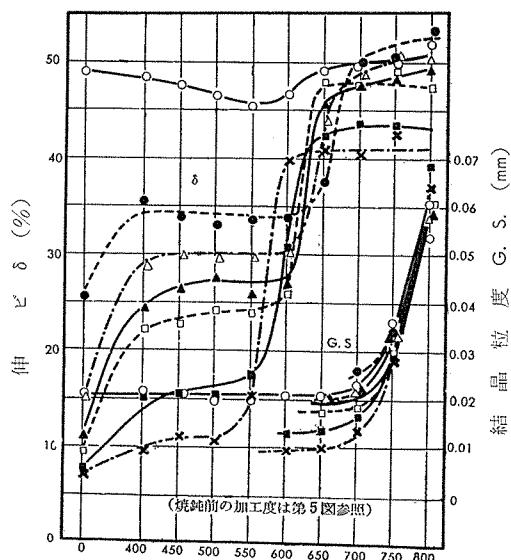
第5図 10%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による引張強さと硬さの変化

Fig. 5 The effect of annealing on the tensile strength and Rockwell B hardness of 90-10 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.



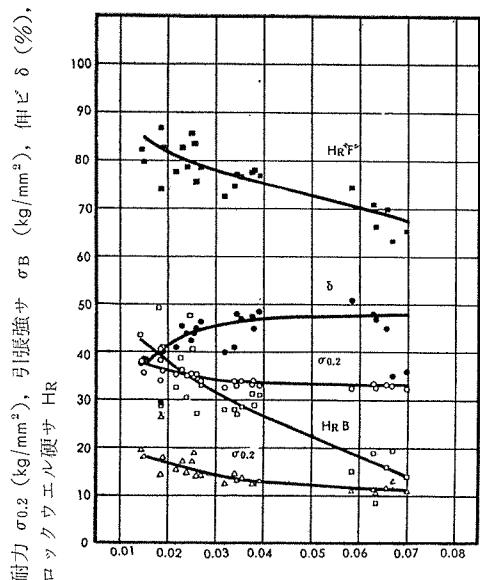
第6図 10%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による耐力の変化

Fig. 6 The effect of annealing on the 0.2%yield strength of 90-10 cupro-nickel tube, previously cold-drawn various degrees.



第7図 10%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による伸びと結晶粒度の変化

Fig. 7 The effect of annealing on the elongation and grain size of 90-10 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.

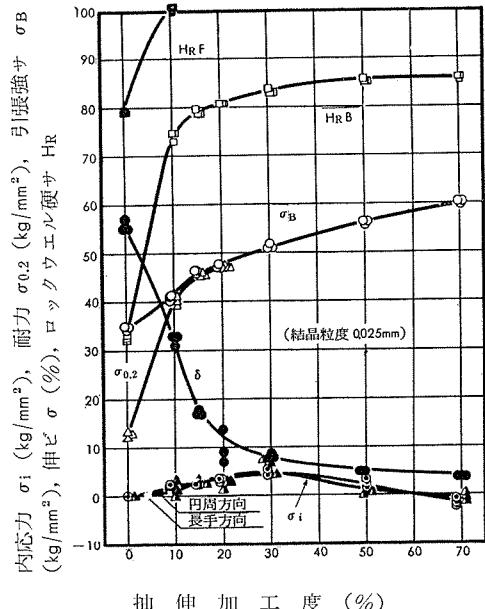


第8図 10%キュプロニッケル管焼純材の結晶粒度と機械的性質の関係

Fig. 8 The relation between grain size and mechanical properties of annealed 90-10 cupronickel tube.

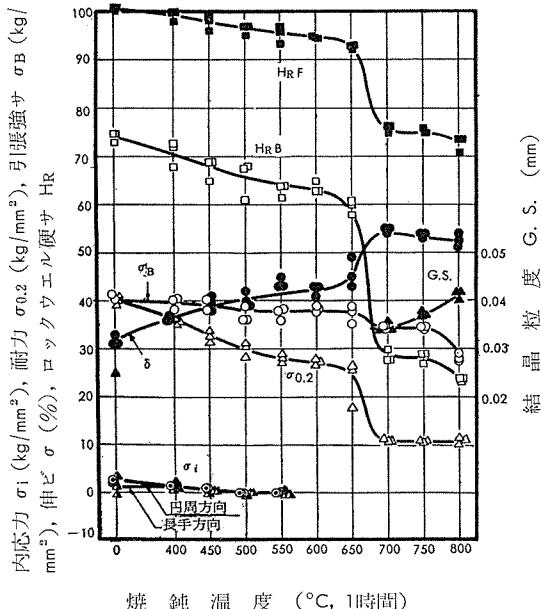


20%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化(1)



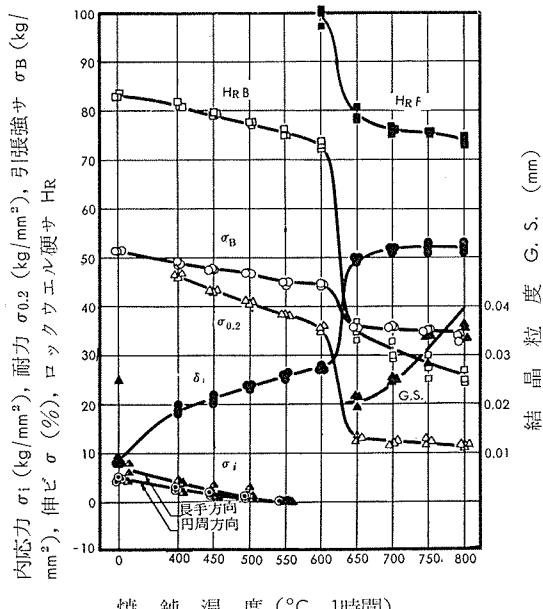
第1図 20%キュプロニッケル管焼純材の抽伸加工に依る機械的性質の変化

Fig. 1 The effect of cold-drawing on the mechanical properties of 80-20 cupronickel tube, previously annealed to 0.025 mm grain size



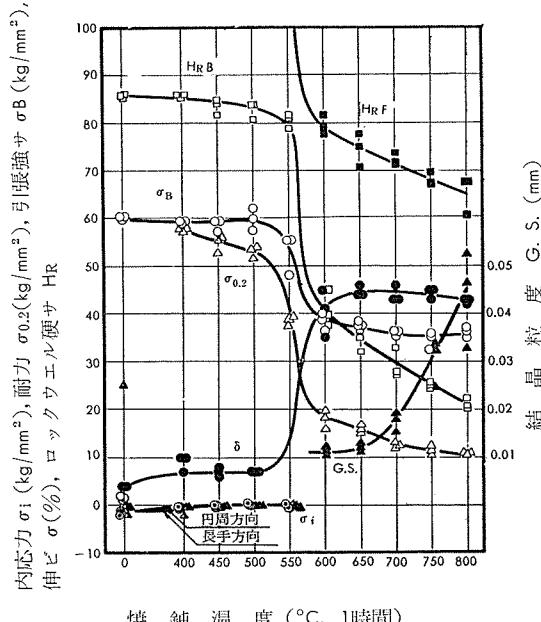
第2図 20%キュプロニッケル管10%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 2 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn 10 percent.



第3図 20%キュプロニッケル管30%抽伸加工の焼材純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 3 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn 30 percent.

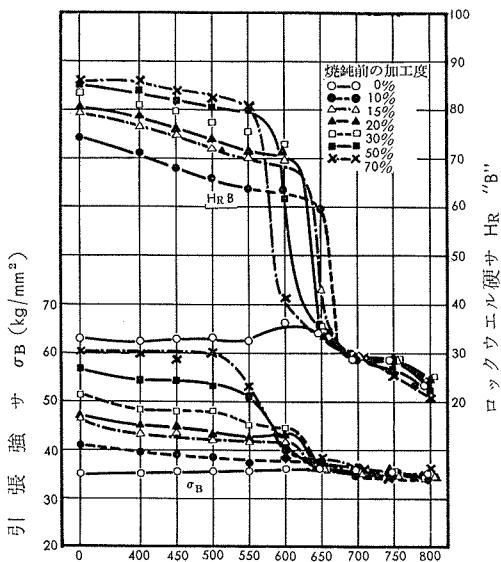


第4図 20%キュプロニッケル管70%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 4 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn 70 percent.

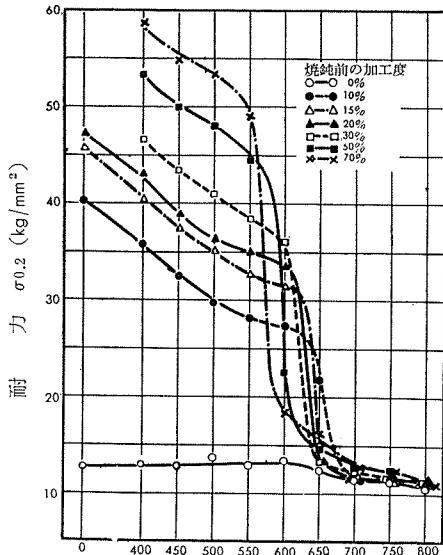


20%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化(2)



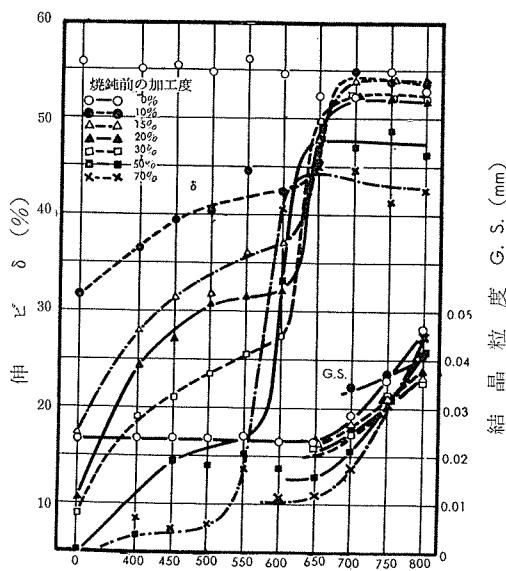
第5図 焼純温度($^{\circ}\text{C}$, 1時間)
20%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による引張強さと硬さの変化

Fig. 5 The effect of annealing on the tensile strength and Rockwell B hardness of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.



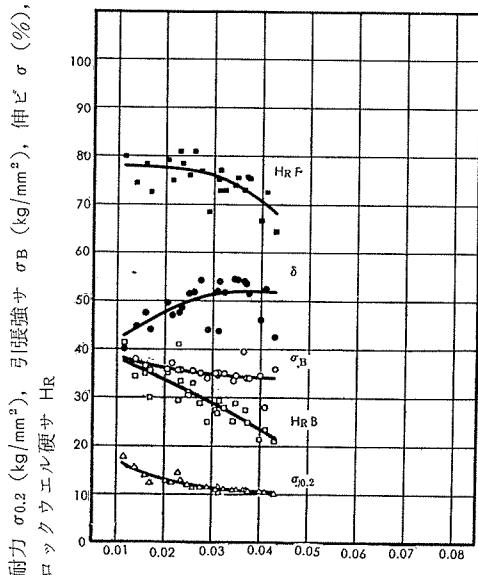
第6図 焼純温度($^{\circ}\text{C}$, 1時間)
20%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による耐力の変化

Fig. 6 The effect of annealing on the 0.2%yield strength of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.



第7図 焼純温度($^{\circ}\text{C}$, 1時間)
20%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による伸びと結晶粒度の変化

Fig. 7 The effect of annealing on the elongation and grain size of 80-20 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.

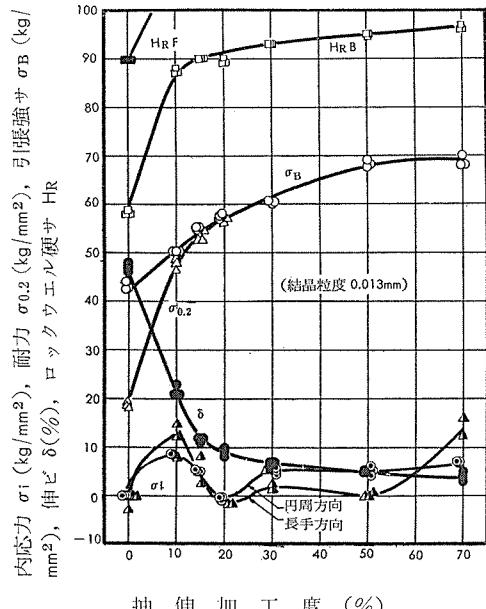


第8図 結晶粒度(mm)
20%キュプロニッケル管焼純材の結晶粒度と機械的性質の関係

Fig. 8 The relation between grain size and mechanical properties of annealed 80-20 cupronickel tube.

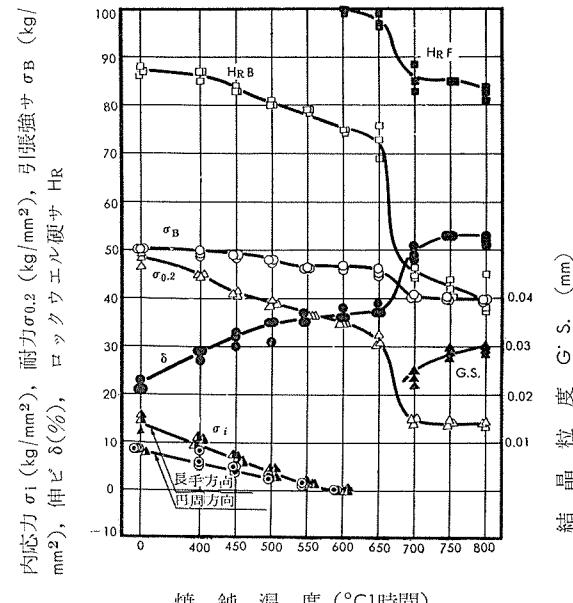


30%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る 機械的性質と結晶粒度の変化（1）



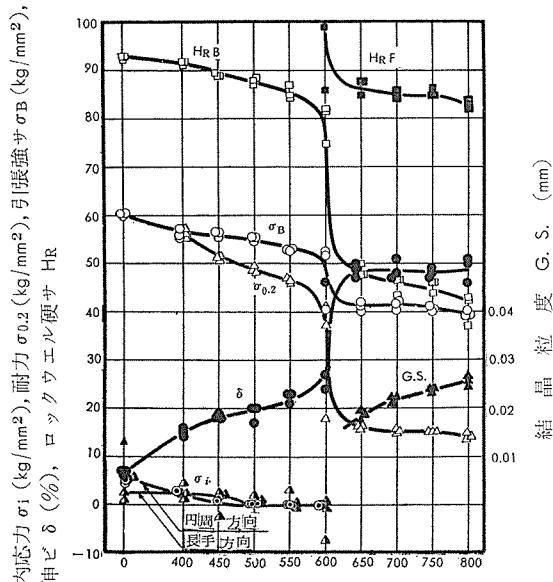
第1図 30%キュプロニッケル管焼純材の抽伸加工に依る機械的性質の変化

Fig. 1 The effect of cold-drawing on the mechanical properties of 70-30 cupronickel tube, previously annealed to 0.013 mm grain size.



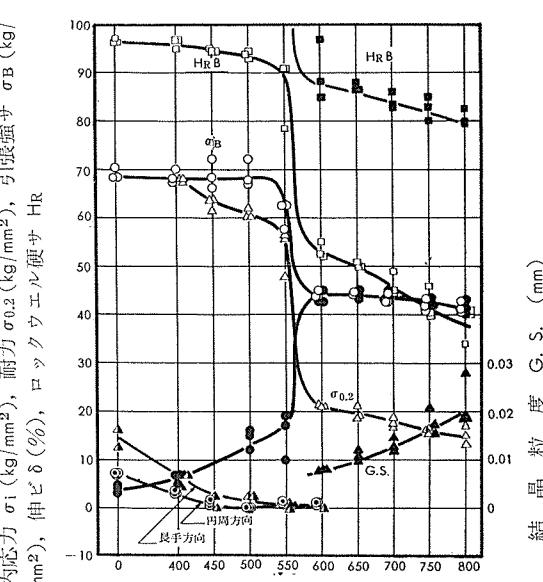
第2図 30%キュプロニッケル管10%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 2 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 70-30 cupronickel tube previously cold-drawn 10 percent.



第3図 30%キュプロニッケル管30%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

Fig. 3 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 70-30 cupronickel tube, previously cold drawn 30 percent.

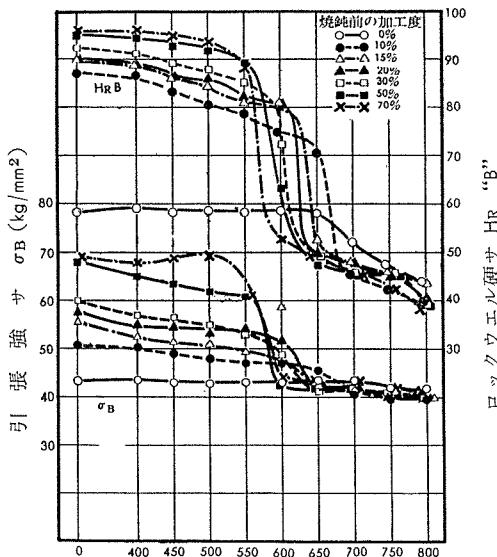


第4図 30%キュプロニッケル管70%抽伸加工材の焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化

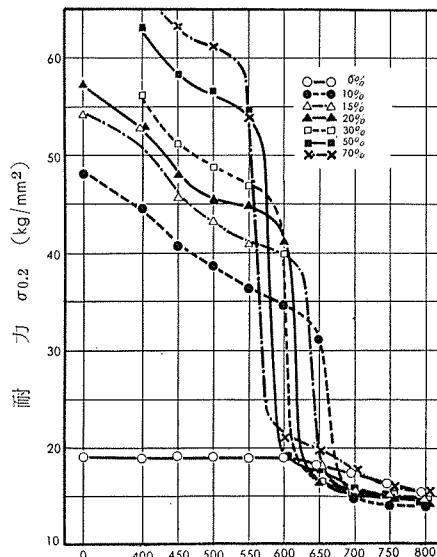
Fig. 4 The effect of annealing on the mechanical properties and grain size of 70-30 cupronickel tube, previously cold-drawn 70 percent.



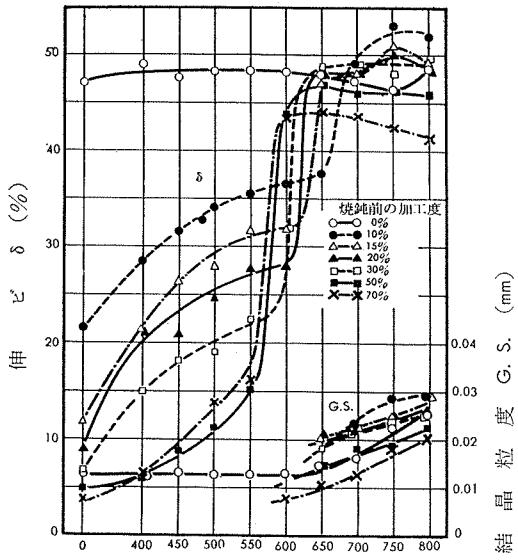
30%キュプロニッケル管の抽伸加工および焼純に依る機械的性質と結晶粒度の変化（2）



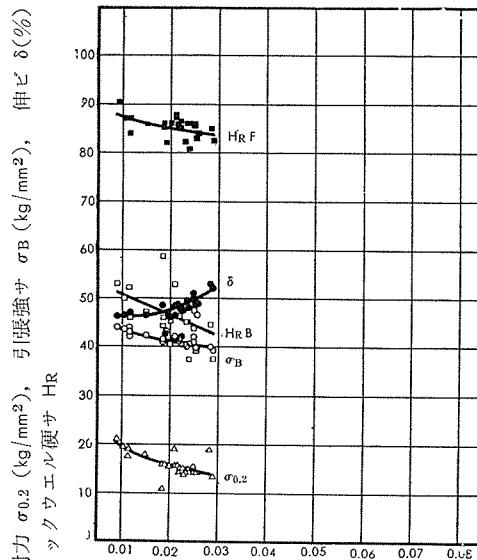
第5図 烧純温度（°C, 1時間）
20%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による引張強さと硬さの変化
Fig. 5 The effect of annealing on the tensile strength and Rockwell B hardness of 70-30 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.



第6図 烧純温度（°C, 1時間）
30%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による耐力の変化
Fig. 6 The effect of annealing on the 0.2% yield strength of 70-30 cupronickel tube, previously cold-drawn various degrees.



第7図 烧純温度（°C, 1時間）
30%キュプロニッケル管各種加工度抽伸材の焼純による伸びと結晶粒度の変化
Fig. 7 The effect of annealing on the elongation and grain size of 70-30 cupronickel tube, previously cold drawn various degrees.



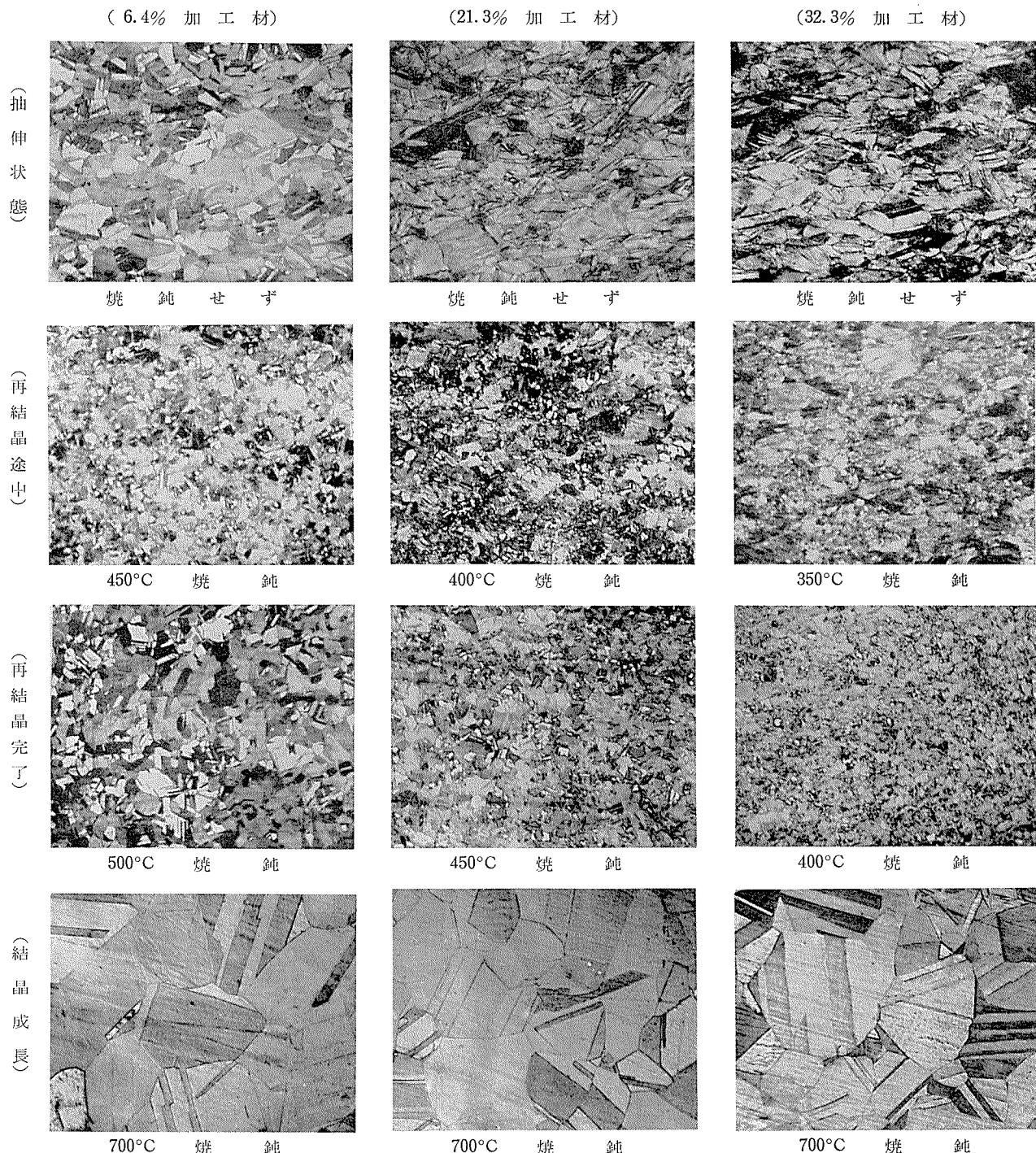
第8図 結晶粒度（mm）
30%キュプロニッケル管焼純材の結晶粒度と機械的性質の関係
Fig. 8 The relation between grain size and mechanical properties of annealed 70-30 cupronickel tube.



TECHNICAL DATA SHEET

2-2.9

アルブラック管の抽伸加工および 焼鈍に依る組織の変化



抽伸加工度の異なるアルブラック管の焼鈍に依る組織の変化、管長手方
向断面×100

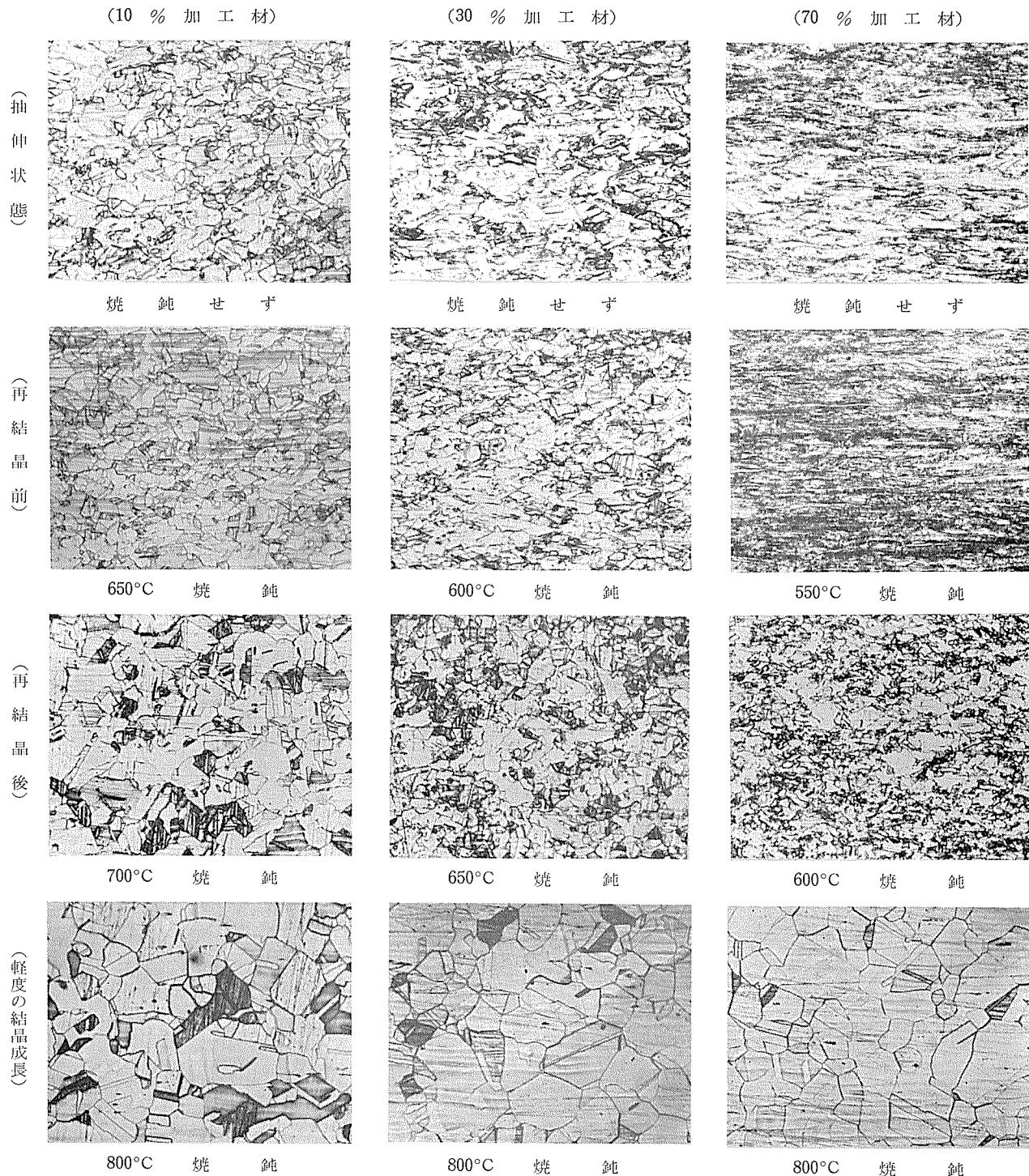
The effect of annealing on the micro-structure of Albrac tube,
previously cold-drawn 6.4, 21.3 or 32.3 percent.



住友軽金属工業株式会社

(昭和36年4月)

10%キュプロニッケル管の抽伸加工および
焼鈍に依る組織の変化



抽伸加工度の異なる10%キュプロニッケル管の焼鈍に依る組織の変化、
管長手方向断面×100

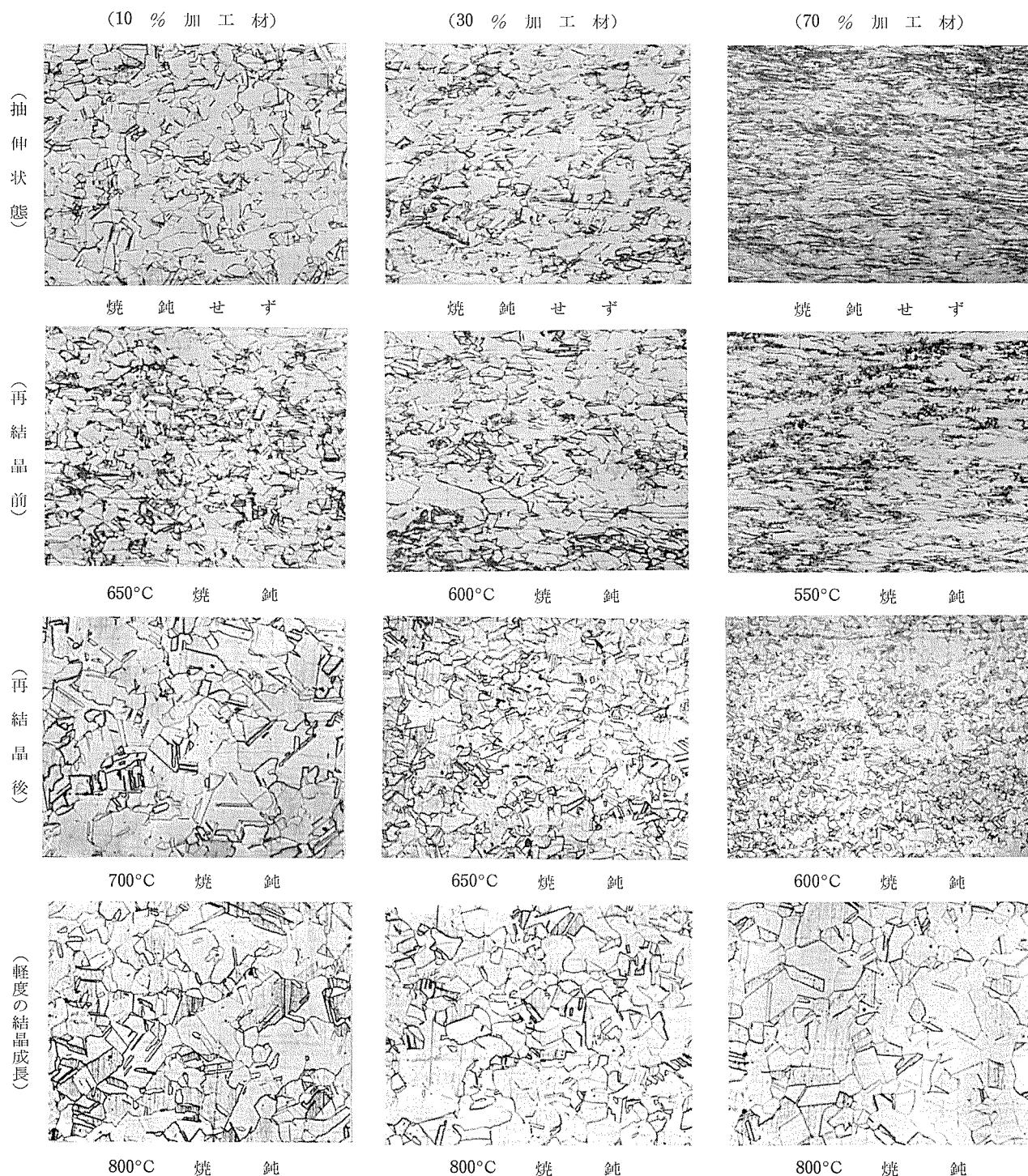
The effect of annealing on the micro-structure of 90-10 cupronickel
tube, previously cold-drawn 10, 30 or 70 percent.



住友軽金属工業株式会社

(昭和36年4月)

20%キュプロニッケル管の抽伸加工および 焼純に依る組織の変化



抽伸加工度の異なる20%キュプロニッケル管の焼純に依る組織の変化、
管長手方向断面×100

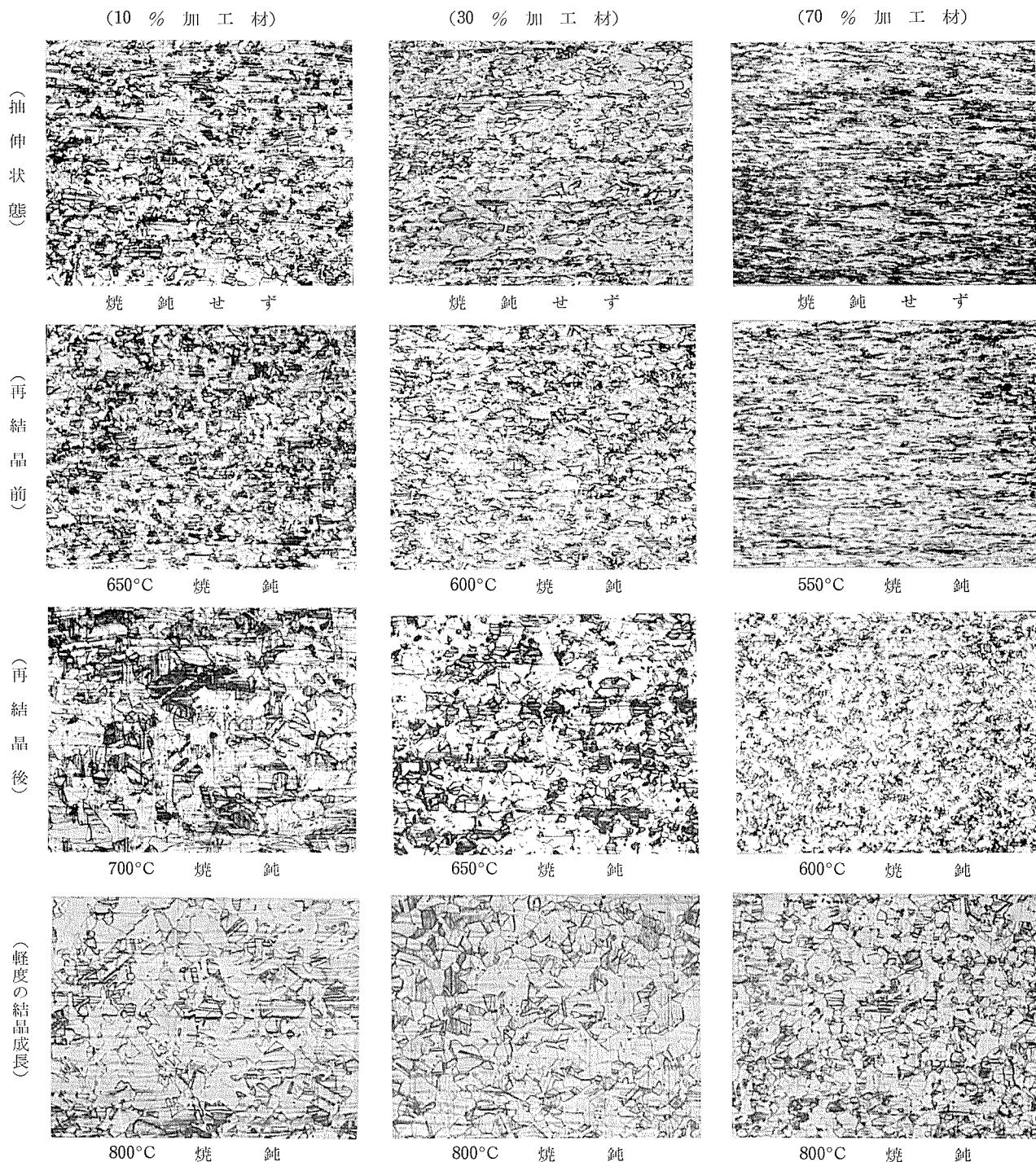
The effect of annealing on the micro-structure of 80-20 cupronickel
tube, previously cold-drawn 10, 30 or 70 percent.



住友軽金属工業株式会社

(昭和36年4月)

30%キュプロニッケル管の抽伸加工および
焼鈍に依る組織の変化



抽伸加工度の異なる30%キュプロニッケル管の焼鈍に依る組織の変化、
管長手方向断面×100

The effect of annealing on the micro-structure of 70-30 cupronickel
tube, previously cold-drawn 10, 30 or 70 percent.



住友軽金属工業株式会社

(昭和36年4月)