

P

35

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL.. 1961

タフピッチ銅の不活性ガスマタルアーク溶接について

水 野 桂 一

The Welding of Tough Pitch Copper
by the Inert-Gas Shielded Metal-Arc Process

by Keiichi Mizuno

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

タフピッチ銅の不活性ガスメタルアーク溶接について

水 野 桂 一 *

The Welding of Tough Pitch Copper by the Inert-Gas Shielded Metal-Arc Process

by Keiichi Mizuno

It is known that the sound welding of tough pitch copper having fairly large cross-section is very difficult to achieve.

The experiments of welding the bus bars of 45mm thick have been done by the use of recently developed inert-gas shielded metal-arc welding technique.

The following results are obtained.

1. The best welding has been accomplished when the joint is designed to be X shape and the root angle is 90°.
2. Preheating of the material is recommended to be done at 500°C rather than at 200°C which is the temperature usually utilized for copper welding.
3. The order of passes has a great influence on the occurrence of the fissures at welds. It is better to weld the material every two or three layers from the both sides.
4. It is possible to inhibit the occurrence of fissures by peening, but it is not possible to prevent it when the filler wire of tough pitch copper is applied.
5. From the stand points of strength, internal structure, electrical conductivity and the appearance of beads at welds, the best welds have been made with the copper filler containing 0.94% silver which also prevents the occurrence of fissures after peening.

1. 緒 言

断面積の大きい Bus bar 等では、押出加工の際、設備的能力の点で、所要の長さが望めないことがあり、しばしば、溶接接合が要求されている。しかし、現状では、大型のタフピッチ銅の溶接は、後述するごとく、かなり数々の困難さが伴ない、特に、溶着部の導電性に対しても考慮が払われなくてはならないため、主にロウ接等にたよっている様である。本研究は、導電性を低下せしめず、しかも、健全な溶接部を得ることを目的として行ったものである。

2. 従来の研究

純銅の溶接に関しては古くから多数の報告がみられている。このうち、タフピッチ銅の場合は、未だ2,3の難点がある。すなわち、タフピッチ銅は組織中に微細な亜酸化銅の粒子が分散しており、約700°C以上になると、これらが粒界に凝集し、強度が低下する。又ガス溶接の如き場合、雰囲気中に水素が存在すると、これらが還元されるため更に溶接部が脆化し勝ちである。過去多数の研究者によって行われた主な溶接方法について概説してみると、

- i) 酸素アセチレン溶接 脱酸銅に対しては容易に行わ

れるが、タフピッチ銅の場合には特に2番部が Cu₂O とガスとの反応のため脆化し易く、中性又は極く僅か酸化性のガスの場合にのみ、可能である。しかし、健全な溶接部は得難い。又、熱が逃げ易く、作業が難かしい。

ii) 炭素電弧溶接 脱酸銅に対しては、アルミニウム青銅、ケイ素青銅又はスズ入り銅等を溶接棒として用いれば可能であるが、強力なアークと高電流を要する。したがってタフピッチ銅には使用出来ない。

iii) メタルアーク溶接 チタニウム又はケイ素を銅に添加し、フラックスを被覆した電極を用いるわけであるが、溶接部に気孔が多く現われ、良結果はあまり期待出来ない様である。

vi) 抵抗溶接又はフラッシュバット溶接 小型で、しかも、薄物にしか利用出来ない。

v) 不活性ガスタンクステンアーク溶接 脱酸銅の溶接に対して、この方法は極めて良好な結果が望まれる。又タフピッチ銅に対しても、厚さ数mm程度のものまでは比較的良好な結果が望まれる。しかし、更に厚板になると Fissure が発生し易い。

vi) 不活性ガスマタルアーク溶接 脱酸銅について、過去多数の報告がみられ、良好な結果が示されている。しかし、タフピッチ銅に対しては溶接部の脆化の問題が依然残されている。その他、窒素ガスを用いた報告等もある。

* 研究部

以上の如く、純銅の溶接は種々の方法で一応可能であるが、いずれも溶接棒としては、ケイ素、スズ入り銅か又は磷脱酸銅を用いなくてはならず、溶着部の導電性をかなり低下させることになる。又果してタフピッチ銅の溶着部は厚物の場合どの程度の健全性が望まれるかが不確かである。

以下タフピッチ銅の厚板について、不活性ガスマルチアーケ溶接方法をこゝろみ、Joint design、フライヤーの材質、溶接部の導電性、ペーニングの影響等についての実験結果をのべる。

3. 実験結果

3.1 予備実験

適した溶接条件、フライヤーの材質を撰ぶため、薄板について、TIG および MIG 溶接を行った。

i) 溶接装置

TIG 溶接には、電元社製、SI-200型、手動式アルゴンアーケ溶接機と、電源としては垂下特性のモーターゼネレ

ーター型直流溶接機を用いた。又 MIG 溶接には、大阪变压器製、SM-42型、シグマ半自動溶接機を用いた。

ii) 供試材

溶接材としては、タフピッチ銅の 2mm, 3mm および 6mm 厚板材を、又溶接棒は Table 1 に示すとき数種

Table 1 Chemical compositions of copper filler metals.

Type of copper	Chemical composition, %					
	Cu	Si	Mn	P	Ag	O ₂
Tough pitch copper	99.97	Tr.	Tr.	0.045
Silicon deoxidized copper	Rem	0.39	0.10
Silver bearing copper	Rem	Tr.	0.23	0.04
Silver bearing copper	Rem	Tr.	0.43	0.04
Silver bearing copper	Rem	Tr.	0.94	0.05
Flux coated silicon deoxidized copper	Rem	1.0	0.51
Phosphorous deoxidized copper	Rem	Tr.	...	0.023

類のものを使用した。

iii) タフピッチ銅薄板の TIG 溶接性

前記の溶接機を用いて、2 mm t および 6 mm t の母材を突合せ溶接し、溶接性をしらべた。Table 2 に、この

Table 2 Mechanical properties of copper welds by Inert Gas Shielded Tungsten Arc Welding.

Filler material	Parent metal	Condition	Plate thickness, mm	Current, amp.	Mechanical properties	
					Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
Tough pitch	Tough pitch copper	As roll	2	180	18.3	9
Tough pitch	Tough pitch copper	Annealed	2	185	23.4	37
Tough pitch	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 330 2nd pass 340	14.3	70
Tough pitch	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 330 2nd pass 350	15.2	8.6
Silicon deoxidized	Tough pitch copper	As roll	2	185	22.3	11.0
Silicon deoxidized	Tough pitch copper	Annealed	2	185	23.0	35.0
Silicon deoxidized	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 335 2nd pass 350	19.9	17
Silicon deoxidized	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 340 2nd pass 340	18.9	15
Silver bearing, Ag. 0.23%	Tough pitch copper	Annealed	2	180	22.5	36
Silver bearing, Ag. 0.23%	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 340 2nd pass 350	17.8	14
Silver bearing, Ag. 0.43%	Tough pitch copper	Annealed	2	180	23.5	37
Silver bearing, Ag. 0.43%	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 350 2nd pass 340	18.7	15
Silver bearing, Ag. 0.94%	Tough pitch copper	Annealed	2	185	23.0	40
Silver bearing, Ag. 0.94%	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 340 2nd pass 340	21.1	22
Phosphorous deoxidized	Tough pitch copper	Annealed	2	185	22.5	29
Phosphorous deoxidized	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 340 2nd pass 340	19.4	10.0
Flux coated silicon deoxidized	Tough pitch copper	Annealed	2	185	18.5	29.0
Flux coated silicon deoxidized	Tough pitch copper	As roll	6	1st pass 350 2nd pass 350	19.0	9.0

2mm t Tough pitch copper.



6mm t Tough pitch copper.

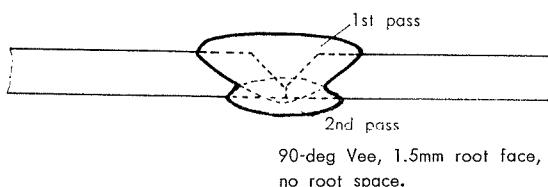


Fig. 1 Welding groove assemblies for 2mm and 6mm thick tough pitch copper plates

ときの溶接条件ならびに溶接部の機械的性質を示した。なお、これらの溶接は Fig. 1 に示すとき Joint design により、引張試験用の試片は Fig. 2 に示すとき寸度のものを用いた。以上の結果では、2mm t 板の溶接に於いてはいずれのフライヤーを用いたものも溶接部外観は美麗であった。しかし、X線透過試験、タフピッチ銅共金を用いたもの、およびフラックスを被覆したケイ素脱酸銅では2番部に気泡の発生が多少認められた。次に、溶接部の引張試験の結果、これら 2mm t 板の場合は、比較的良好な結果がみられ、いずれの溶接棒を用いたものも、強度的には大差は認められなかった。Photo. 1 は、フライヤーメタ

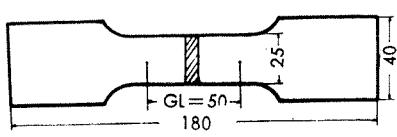
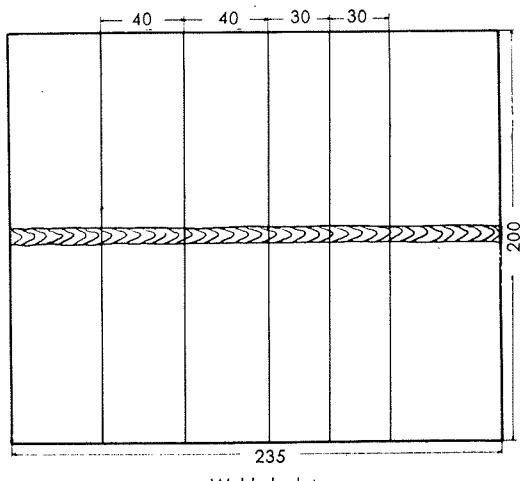
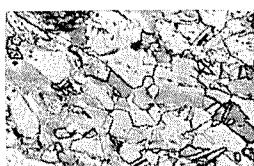


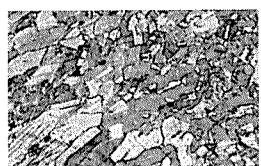
Fig. 2 Welded plate and tensile specimen.



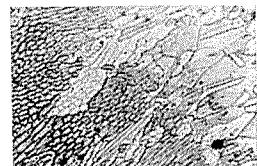
Filler metal: Tough pitch copper.



Filler metal: Phosphorous deoxidized copper.



Filler metal: Silicon deoxidized copper.

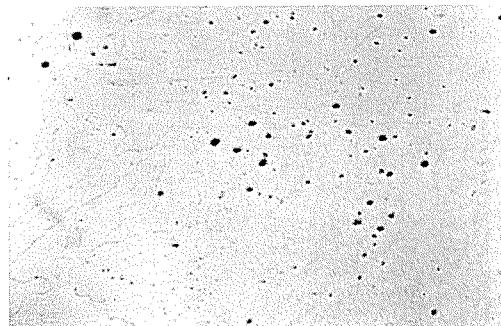


Filler metal: Silver bearing copper, 0.94% Ag.

Photo. 1 Microstructure at fusion line. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

ルとしてタフピッチ銅、ケイ素脱酸銅、銀入り銅、および燐脱酸銅を用いたときの溶接部の顕微鏡組織を示した。

6 mm t 板溶接の場合は 2 mm t のときと溶接性はかなり異ってくる。すなわち、予熱なしではとけ込みが悪いこと、1 層盛りでは不充分なため、Fig. 1 に示したごとく、

Photo. 2 Microstructure of fusion line of tough pitch copper welded, a network and strings of cuprous oxide are appeared. $\times 100$ as polish.

90°の開先を取り、ルートは 1.5mm の値にし、2 層盛りで行った。予熱温度は 300°C~500°C と云った常識よりもかなり高温を必要とした。各溶接棒を用いて溶接した後の強度を検討した結果、タフピッチ銅フライヤーによるものではかなり強度が低く、2 番部付近に気泡の発生が著しい。又 Cu₂O の網目状の組織が多数分散しているのが認められた。Photo. 2 にこれらの組織を示した。又燐脱酸銅フライヤーを用いたものは比較的気泡が多く組織的にはさして美麗ではなかった。ケイ素脱酸銅その他のフライヤーを用いた場合も、6 mm t では 2 mm のときに比較して強度は低下する。しかし、引張強さ 17~21 kg/mm² が得られた。Table 3

Table 3 Electrical conductivities of tough pitch copper welds by Inert Gas Shielded Tungsten Arc Welding.

Type of filler wire	Plate thickness, mm	Electrical conductivity % IACS
Tough pitch copper	6	94.5
Silicon deoxidized copper	6	42.3
Phosphorous deoxidized Copper	6	82.0
Flux coated silicon deoxidized copper	6	25.3
Silver bearing copper, Ag 0.23%	6	96.3
Silver bearing copper, Ag 0.43%	6	92.5
Silver bearing copper, Ag 0.94%	6	89.0

はこれらの溶着部の導電率を測定した結果を示した。以上の結果から、溶接性、特に溶接部の強度と上記導電性とから、本実験の目的である。Bus bar の溶接用に、銀入り銅がフライヤーとして期待出来そうに思われた。

iv) 3 mmt 板の MIG 溶接性

以上でほぼタフピッチ銅の TIG 溶接性の凡そ状況を知ったので、3 mm t 板で MIG 溶接性をしらべてみた。溶接材として 600°C に 1 時間焼鈍せるものを用い、Table 4 に示すごとき溶接条件により行った。この結果、溶着部

Table 4 Summary of procedure details for inert gas-shielded metal arc welding in tough pitch-copper.

Plate thickness	3mm
Joint design	Square butt, no root face
Filler wire	Tough pitch copper, 1.6mmφ
Arc amperage	430
Number passes	1
Gas	Argon 60 l/min
Preheat	500°C

は非常に美麗で、さきに述べた TIG 溶接の場合よりかなり好ましい結果が得られた。Table 5 に引張試験および

Table 5 Mechanical properties of copper welds by inert gas shielded consumable metal arc welding.

Base plate	Filler material	Mechanical properties				
		Tensile strength, kg/mm ²	Yield strength, kg/mm ²	Elongation, %	Bend test, 180 deg	
					Face bend	Root bend
Tough pitch copper	Tough pitch copper	22.2	9	29	OK	OK
Tough pitch copper	Tough pitch copper	23.1	9.5	28	OK	OK

曲げ試験結果を、又 Photo. 3 に引張試験後の試片および曲げ試験片と内部組織を示した。

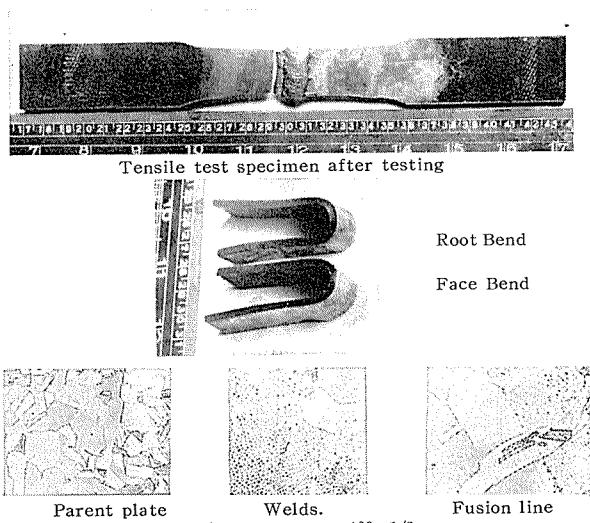


Photo. 3 Tensile test specimen and bend specimens and its microstructures in 3mm tough pitch copper plate made by the inert gas shielded consumable metal arc process using tough pitch copper filler wire.

3・2 厚板の MIG 溶接

i) 6 mm t タフピッチ銅板

芯線としては、タフピッチ銅共金および銀入り銅を用いた。各々の溶接条件は Table 6 に示すとくである。前

Table 6 Summary of procedure details for inert gas-shielded metal arc welds in tough pitch copper plate.

Plate thickness	6mm
Joint design	60 deg vee, 4mm, root face, no root space
Backing	grooved copper
Filler material	Silver bearing copper, tough pitch copper
Filler diameter	1.6mm
Arc amperage	320~370
Arc voltage	29~35
Number passes	1
Feeding speed of filler wire	55~75 i t/min
Preheat	550°C
Gas	Argon 60 l/min

述と同様に、この場合も、予熱温度が約400°C以上でないと、とけ込みが悪いことが知られた。又、芯線の送給速度がかなり早く、相当の強電流を必要とするので、溶接作業者の練度が溶接部の良否にかなり影響する。

Table 7 Mechanical properties in tough pitch copper welds obtained from inert gas shielded consumable metal arc welding.

Base plate	Plate thickness, mm	Filler material	Mechanical properties				
			Tensile strength, kg/mm ²	Yield strength, kg/mm ²	Elongation, %	Bend test 180 deg	
						Face bend	Root bend
Tough pitch copper	6	Tough pitch copper	16.0	5.3	17	100 deg failed	80 deg failed
Tough pitch copper	6	Tough pitch copper	14.7	4.7	17	90 deg failed	80 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.23%	17.8	5.1	14	100 deg failed	90 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.23%	17.5	5.0	16	120 deg failed	100 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.39%	18.2	4.5	14	95 deg failed	80 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.39%	17.6	4.8	15	120 deg failed	100 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.94%	21.1	4.8	22	160 deg failed	140 deg failed
Tough pitch copper	6	Silver bearing copper. Ag 0.94%	23.2	5.5	24	180 deg satisfactory	180 deg satisfactory

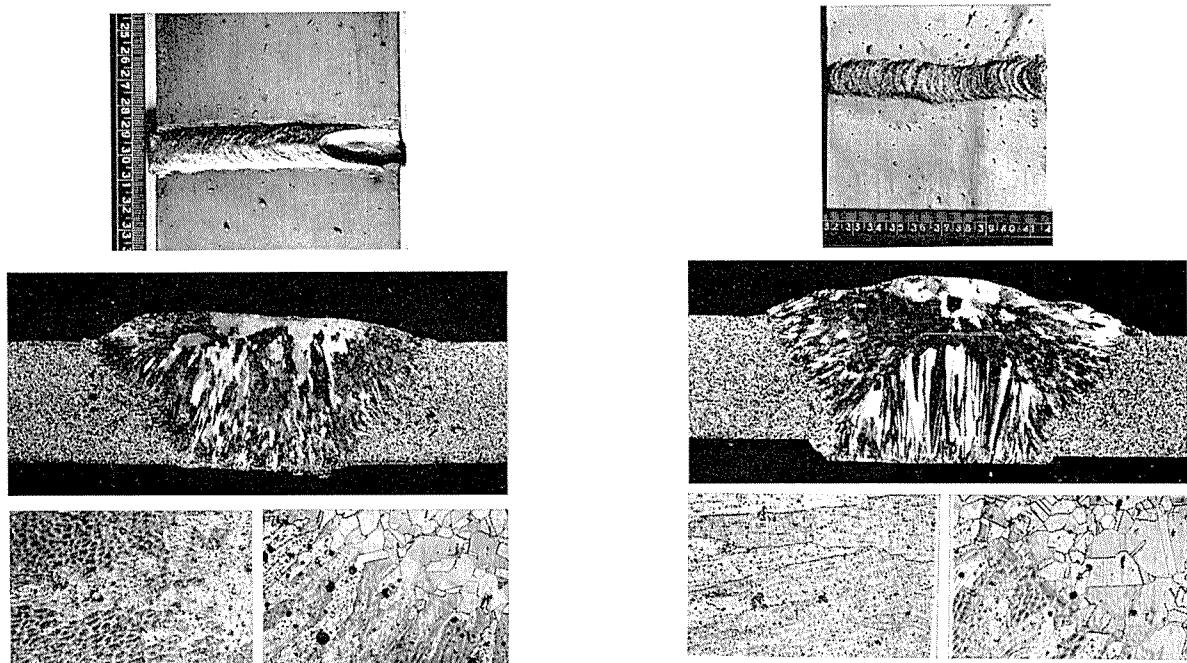


Photo. 4 Tough pitch copper plate appearances of welded with tough pitch copper filler metal.

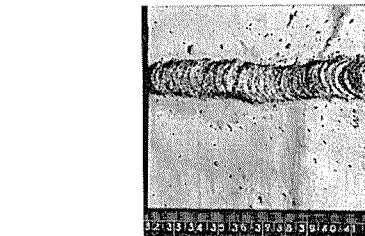
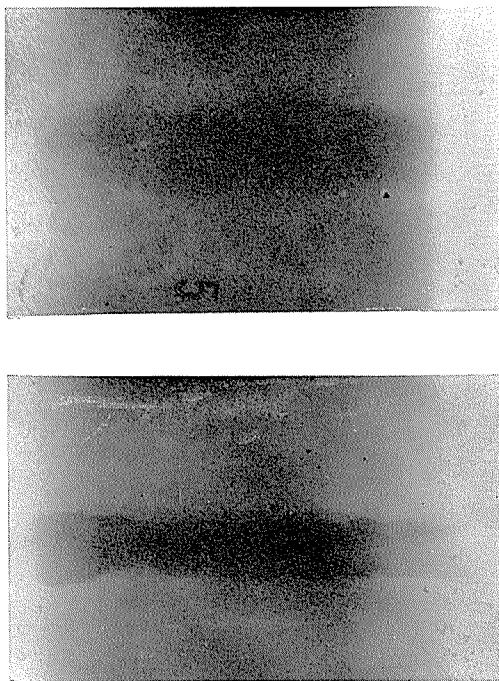


Photo. 5 Appearances of tough pitch copper plate welded with silver bearing copper filler metal containing 0.94 percent silver.

これら溶接材の機械的性質を Table 7に示した。引張試験および曲げ試験の結果から、これらのうち銀 0.94% Ag を含有する銅を芯線に用いたものが最も良好であった。Photo. 4 および 5 にはこれらの溶接部の外観および組織を示した。又 Photo. 6 には、X線透過試験写真を示した。



Top photograph : Welds using tough pitch copper filler.
Lower photograph : Welds using silver bearing copper containing 0.94 % silver.

Photo. 6 Radiographs of tough pitch copper welds.

ii) 45 mm t タフピッチ銅の MIG 溶接

45 mm t, 巾、130 mm のタフピッチ銅 Bus bar を用い、実験を進めた。この様な厚板になると、薄板と異なり、種々の面で作業が難かしくなる。まず、Joint design の変化は溶接性をかなり支配するし、又、開先を両側に採らなくてはならぬため、溶接による Warping に対する考慮が必要である。又、ビードの端部には当テ金が必要であるし、多層盛りになるため、一層ごとにビード表面の酸化物

Table 8 Summary of procedure details for inert gas shielded consumable metal arc welds in tough pitch copper plate.

Plate thickness	45mm
Joint design	90 deg, X-type, no root space, 6mm root face
Filler wire	Tough pitch copper, silicon deoxidized copper, silver bearing copper
Wire size	1.6mmφ
Arc amperage	350~530
Arc voltage	33~38
Number passes	16~18
Feeding speed of filler wire	60~90 ft/min
Gas	Argon 60 l/min
Preheat	500°C

を取り除かなくてはならぬ。本実験では、これらについて予め 2~3 の予備的試験を行い、最終的に次の方法が適していることを認めた。Table 8 にこれらの溶接条件を示した。なお、Fig. 3 に Joint design と溶接順序を示した。これら多層盛りの溶接で現れた顕著な現象は、いずれの芯線を用いたものにも “Fissure” がみられたことである。とりわけタフピッチ銅共金を使用したものには、これが顕著で、Photo. 7 に示すとく、肉眼で見分けがつく

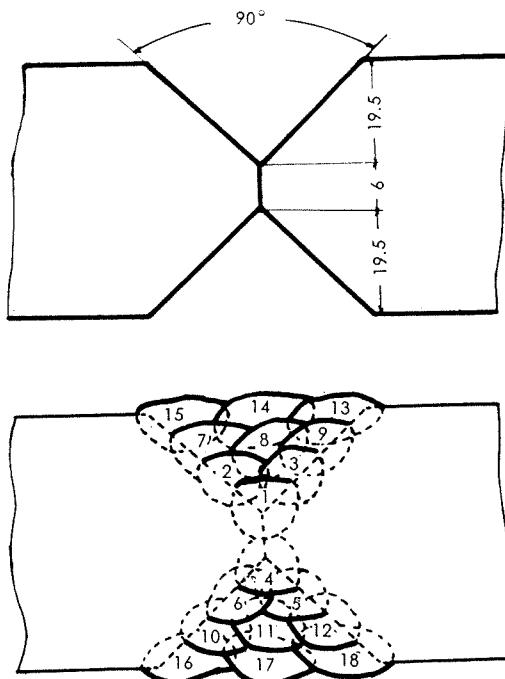


Fig. 3 Joint design and passes order.

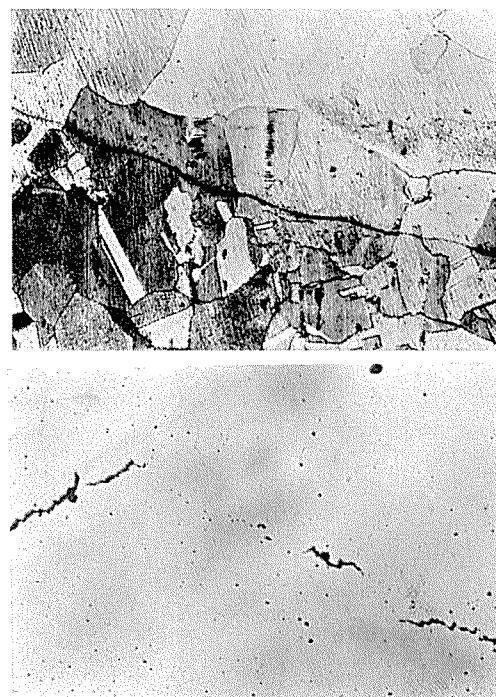


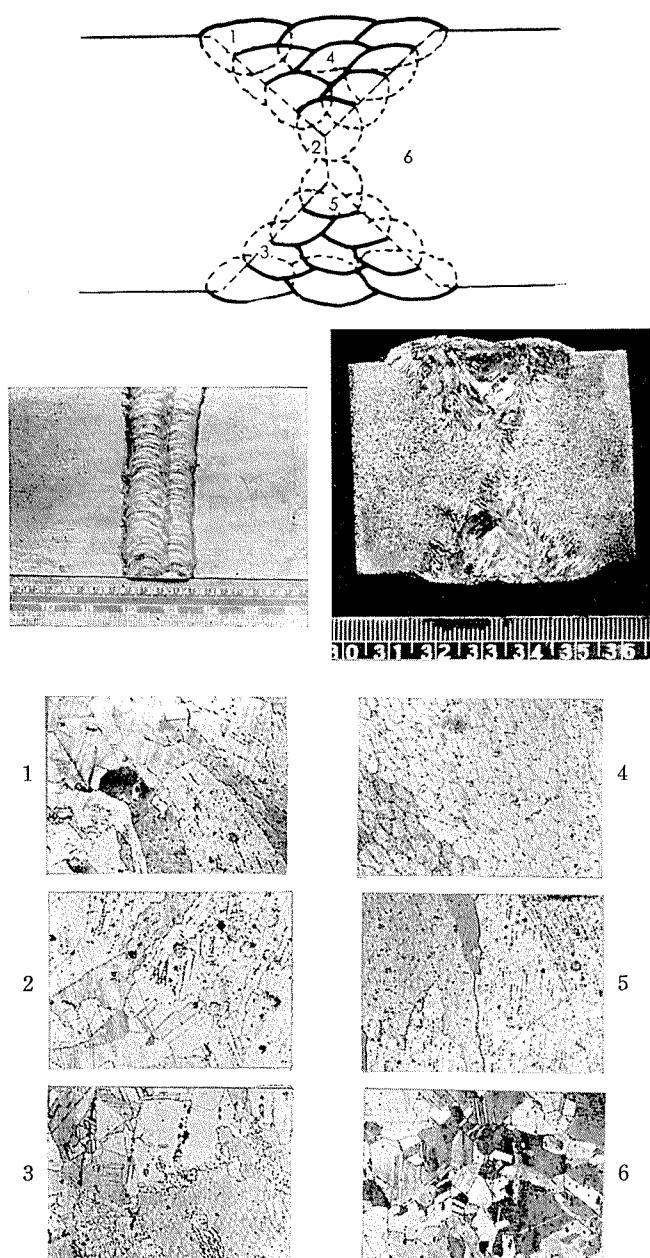
Photo. 7 A fissure in tough pitch copper plate welded using tough pitch copper filler wire. ×100.

程度の大きさであった。従ってこれらの溶接に対して、“Peening”の影響をしらべてみた。従来より知られて

るごとく、タフピッチ銅の溶接に於ける難点は、溶接時 Cu_2O の粒界への凝集、これらの還元脆化と、今一つは

Table 9 Mechanical properties in tough pitch copper welds obtained from gas shielded consumable metal arc welding.

Base plate	Thickness, mm	Filler material	Peening	Mechanical properties	
				Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
Tough pitch copper	45	Tough pitch copper	No	4.5	2.3
Tough pitch copper	45	Tough pitch copper	Peening	6.0	3.0
Tough pitch copper	45	Silicon deoxidized copper	No	10.3	8.0
Tough pitch copper	45	Silicon deoxidized copper	Peening	13.0	11.0
Tough pitch copper	45	Silver bearing copper Ag 0.23	Peening	12.5	7.8
Tough pitch copper	45	Silver bearing copper Ag 0.43	Peening	16.5	10.5
Tough pitch copper	45	Silver bearing copper Ag 0.94	No	10.0	10.0
Tough pitch copper	45	Silver bearing copper Ag 0.94	Peening	19.5	14.0



Top photographs : As welded condition.
Lower photographs : Microstructures of welds. $\times 100 \times \frac{1}{2}$.

Photo. 8 Appearances of tough pitch copper plate welded with silver bearing copper filler metal containing 0.94 percent silver.

Fissureの問題であつて、脱酸銅の溶接等では、Peening でまづ Fissure が防がれるのに反して、仲々困難である。本実験においては、エアーハンマーで各層又は 2~3 層毎に Peening を行ってみたが、タフピッチ銅芯線を用いたものでは良好な結果は望めなかつた。次にケイ素脱酸銅について行った場合、ほゞ、これを防ぐことが出来たが、充分ではなかつた。又銀入り銅の場合は銀の増加に従つて、Fissure は少く現われ、0.94%Ag のものを用いた溶接ではピーニング後、充分防ぐことが出来た。これらの発生の原因としては、1 層盛りの場合には殆んどかかる現象がなく、多層盛りになると起こる点から推して、明らかに、次の層を付加したゝめ、前の層との間にワレを起すに充分な応力を生ぜしめてゆくものと考えられる。そして、タフピッチ銅の溶接部では Photo. 2 にしめすとく、殆どの場合結晶粒界に Cu_2O が集まるため、粒界が、これらの応力に耐えることが出来ないことに起因するものであろう。しかし、中には Photo. 7 に示すとく、結晶粒界だけでなく、結晶を貫いた Fissure がみられている点、溶接部の素地そのものも強くする必要がある。

次に、層の数および層盛りの順序については、片側のみ始め溶接し、しかる後裏面を行った場合 Warping が烈しく、ビードに加わる応力が大きいため、中には大きなワレを生ずるものもみられた。したがつて、表裏両側から交互に行つうことが望ましい。Table 9 は各種芯線を用いた場

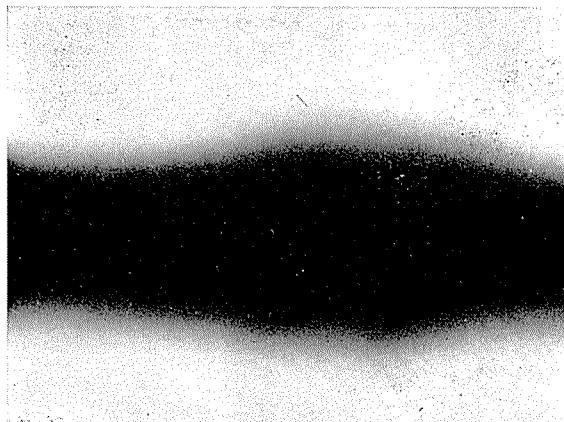


Photo. 9 Radiographic quality of consumable arc welds made with silver bearing copper electrode containing 0.94 percent silver.

合の溶接材の機械的性質を示した。タフピッチ銅芯線では良好な結果が望めなく、0.94%Ag入りの芯線を用いた場合が最も優れていた。なお、Photo. 8は銀入り銅芯線を用いた溶接部の外観、マクロ組織、顕微鏡組織を、Photo. 9にはX線透過写真を示した。最後に溶接部の導電率を測定せる結果、タフピッチ銅共金によるものは、Fissureのあったもの83%の低い値であった。ケイ素脱酸銅によるものは極めて低い38%の値で、0.94%Ag入りのものは90%を示した。

4. 結 語

以上 TIG 溶接および MIG 溶接法により、タフピッチ銅の溶接性について検討し、45mm thick Bus bar の好ましい溶接条件を得ることが出来た。主な結果を要約すると下記の如くである。

1. Joint designとしては、両側より90°の開先を採ったX型で、Root face 6mmのものが最適であった。
2. 予熱は通常文献に示されている200°C前後の値よりも高い約500°Cの加熱が必要であった。
3. 層盛りの順序は、溶接部のFissure発生に大きく影響をする。両側から交互に2~3層毎に行なうことが望ましい。
4. Peeningを施すことによってFissureを防ぐことが出来るが、タフピッチ銅共金の芯線を用いたものでは、防ぎ得なかった。
5. 溶着部の強度、内部組織、導電性の点から、約0.9%Ag含有の銅を芯線としたものが最も好ましい結果を示した。そして、Peening後、Fissureの殆どないものが得られた。

文 献

- 1) Ira T. Hook : Welding Journal 16, 3 (1937), 33.
- 2) A. P. Young : Welding Journal 16, 10 (1937), 30.
- 3) Ira T. Hook : Welding Journal 17, 10 (1938), 48.
- 4) J. J. Sreeland, and J. Babin : Welding Journal 20, 4 (1941), 219.
- 5) Ira T. Hook : Welding Journal 16, 2 (1937), 7.
- 6) *Welding of Copper Revere Copper and Brass* ; 1947. Edition, New York
- 7) C. E., Swift : Welding Journal 14, 1 (1935), 26.
- 8) M. Cook, and Davis, Edwin : Trans. Inst. Welding. 10 (1947), 178.
- 9) R. T., Herbst : Welding Journal 30, 7 (1951), 618.
- 10) H. E. Rockefeller : Welding Journal 30, 8 (1951), 711.
- 11) A., Muller, Greene : Welding Journal 30, 8 (1951), 717.
- 12) Gibson, J. Glenn : Welding Journal 26, 5 (1947), 282.
- 13) John. J. Chyle, Welding Journal Aug (1952), 663.
- 14) 水野：住友金属所内報告，1956，4月。
- 15) 大西、菊田：溶接学会誌，25，(1956) 165.
- 16) 大西、菊田：溶接学会誌，25，(1956) 506.

P

36

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL., 1961

工業用純ジルコニウムの耐食性

鈴木脩二郎

Corrosion Resistance of Commercially Pure Zirconium
in Some Media

by Shujiro Suzuki

住友軽金属工業株式会社研究部

工業用純ジルコニウムの耐食性

鈴木脩二郎*

Corrosion Resistance of Commercially Pure Zirconium in Some Media

by Shujiro Suzuki

Commercially pure zirconium (low-hafnium zirconium) is the excellent corrosion resistance material for the most of corrosive chemical media, especially corrosion resistant to hydrochloric acid, so that the chemical industries, begin to use zirconium recently.

The corrosion tests of the commercially pure zirconium products are carried out in some corrosive media, most of them are corrosive for titanium.

The following results are obtained.

- (1) Zirconium is completely corrosion resistant to hydrochloric acid, nitric acid, hydrogen-peroxide, oxalic acid, caustic soda and sulphur deoxide at all temperatures and concentrations.
- (2) Zirconium has a perfect resistance to corrosion for the sulphuric acid and phosphoric acid (concentration less than 70%) at all temperatures, but is slightly attacked by the latter at an elevated temperature when the concentration is more than 70%.

1. 緒 言

金属ジルコニウムは原子炉用材料としての用途ばかりでなく、一般化学薬品に対しても極めて優れた耐食性を有している。すなわち、耐食材料としての工業用純度の金属ジルコニウムはハフニウムを2~3%含有しているが、その耐食性には殆んど影響をおよぼさず、特にチタニウムが腐食されやすい塩酸、硫酸等の還元性酸並びにアルカリ溶液に^{1)~6)}対して完全な耐食性を有することが報告されており、さらに原子炉用純ジルコニウムより価格が安いと云う利点をもっている。

本報は、チタニウムが浸かされ易い薬品並びにその他の2, 3の腐食媒に対する当社製金属ジルコニウムの耐食試験結果を報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

試料は消耗電極2重アーカ溶解法で製作した鉄塊を、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延、真空焼純等の工程を経て製作した厚さ1mmの工業用純ジルコニウム板より採取したものである。

試料の化学成分、機械的性質および顕微鏡組織は、それ

Table 1 Chemical composition of specimen.

Chemical composition, %											
A1	C	Cr	Fe	H	Hf	Mn	N	O	Si	Ti	Zr
0.022	0.014	0.015	0.118	0.0025	2~3	0.004	0.003	0.046	0.004	Tr	Bal.

* 研究部

ぞれ、Table 1, Table 2 および Photo. 1 に示す。

Table 2 Mechanical properties of specimen.

Direction of specimens	Tensile strength, kg/mm ²	Yield strength, 0.2% offset kg/mm ²	Elongation, %	Vickers hardness (load:10kg)	
				Surface	Cross-section
longitude	36.6	22.5	30	162	146
transversal	36.8	27.5	27		



Photo. 1 Photomicrograph of specimen.

2.2 実験方法

(i) 試験片

試験片の寸法は1×20×30mmに機械仕上後酸洗を行い、その表面をエメリー研磨紙240番で十分研磨した後、洗滌並びに脱脂を行ってデシケータ中に保管して充分乾燥した。その重量は化学天秤を用い測定した。

(ii) 腐食媒

腐食媒は、Table 3 に示す各濃度並びに温度を有するものをおらび、その純度は化学用一級品である。

Table 3 Condition of the corrosion test

Medium	Concentration, %				Temp.
HCl	5	10	20	37	Room Boil
H ₂ SO ₄	5	10	30	70	Room Elevated
HNO ₃	—	—	30	65	Room Boil
H ₃ PO ₄	—	—	30	70	Room Elevated
H ₂ O ₂	—	—	30	50	Room Boil
(COOH) ₂	—	—	Saturated	Room	Boil
NaOH	—	—	40	Saturated	Room Boil
SO ₂ (dry)	—	—	—	Room	Elevated
SO ₂ (wet)	—	—	—	Room	Elevated
SO ₂ (saturated)	—	—	—	Room	Elevated
SO ₂ (water)	—	—	—	—	—

(iii) 常温腐食試験

常温腐食試験の装置は、Fig. 1 に示すように三角フラスコを用い、試料は腐食液500ml中に一ヶづつ吊し、常温で15日間実施した。その間の液温は毎日朝、昼、晩の3回づつ測定した。

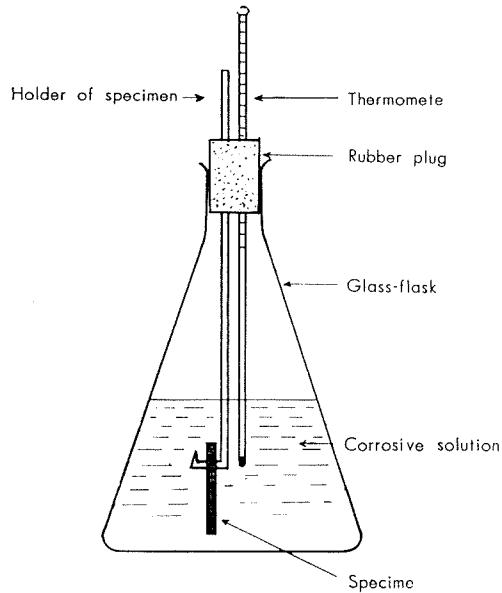


Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion testing.

(iv) 高温腐食試験

高温腐食試験の装置は十分な冷却面積を有する豊型の逆流コンデンサー付1000mlフラスコを使用し、各試料は液量500ml中に1ヶづつ吊した。その装置の概要は Fig. 2 およびPhoto. 2 に示す。

よりPhoto. 2 に示す。試験は Table 3 に示す条件においておよそ7時間実施した。

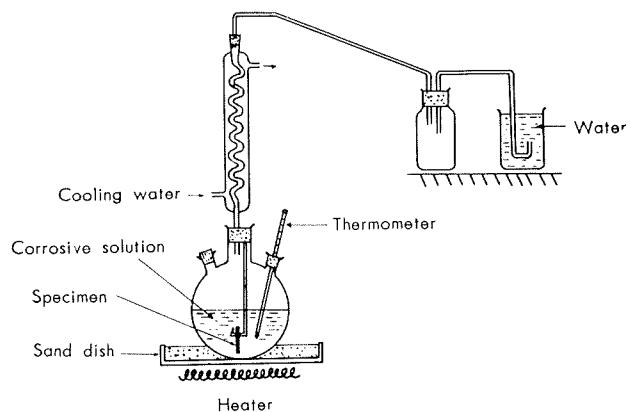


Fig. 2 Schematic diagram of the high temp. corrosion testing

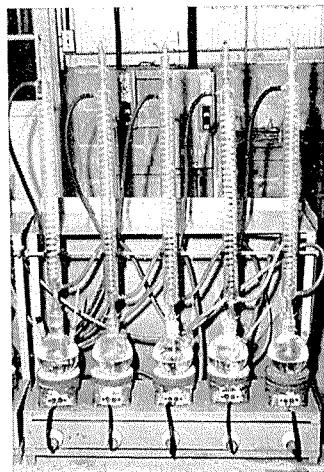
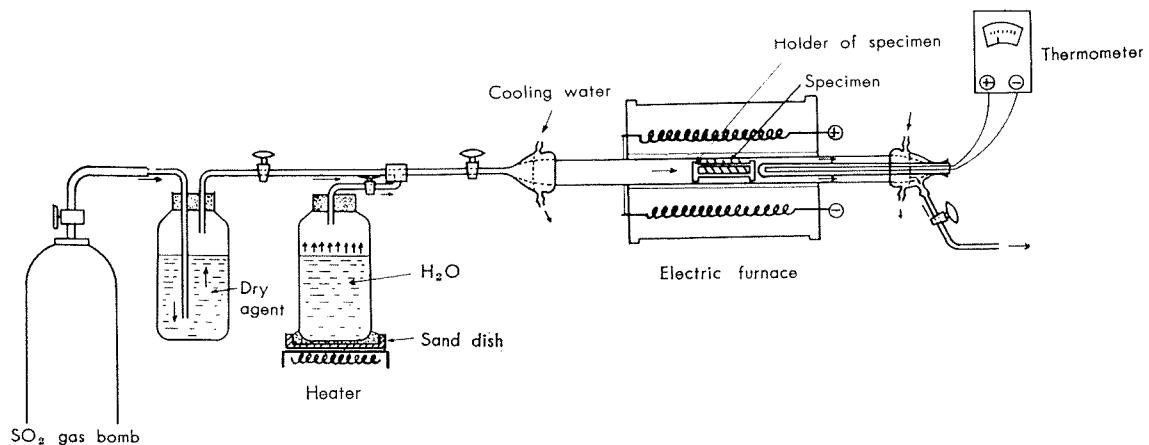
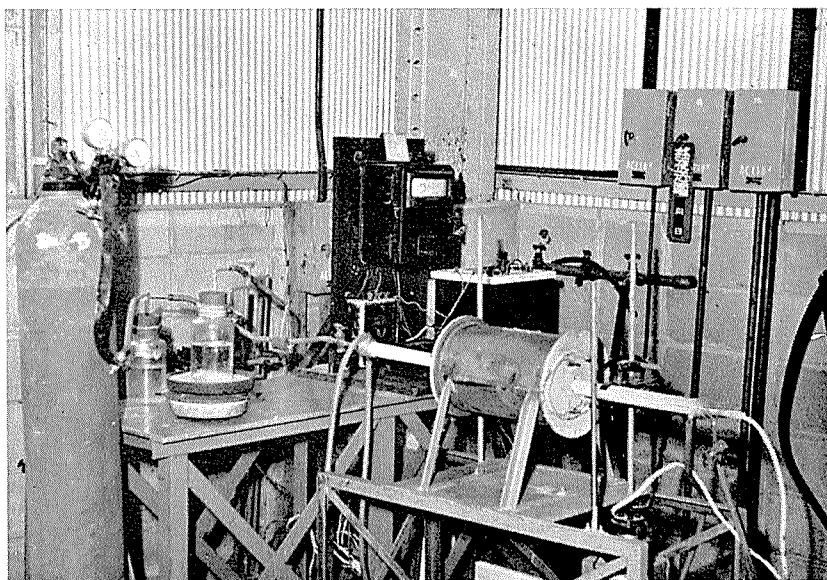


Photo. 2 Apparatus of the high temp. corrosion testing.

(v) ガス腐食試験

亜硫酸ガスに対する腐食試験は、Fig. 3 並びに Photo. 3 に示すとおり石英管を有する電気炉を用いて行い、乾燥亜硫酸ガスに対しては、乾燥剤を通して石英管内へ流速約2000ml/hrで送るようにした。なお、高温の場合は炉温を

Fig. 3 Schematic diagram of the SO₂ corrosion testing.

Photo. 3 Apparatus of the SO_2 corrosion testing.

約100°Cに保って実施した。また湿潤亜硫酸ガスに対しては同様に亜硫酸ガスと水蒸気を同時に送り込むようにした。

亜硫酸ガス飽和水中での腐食試験は、水中に亜硫酸ガスを充分飽和させて後、試料を装入し実験を行った。

(vi) 試験結果の表示

実験結果は腐食試験条件および腐食量を記すと共にその耐食性の優劣を判断し易いように、一般に用いられている判定基準で耐食性を分類した。その基準は Table 4 に示す。

Table 4 Rating system.

◎	Excellent	<0.0127 mm/year
○	Good	0.0127~0.127 mm/year
●	Fair	0.127~1.27 mm/year
●	Poor	>1.27 mm/year

3. 実験結果

3.1 塩 酸

実験結果は、Table 5 並びに Photo. 4 に示す。常温および高温に於いて各試片とも完全に耐食的であり、その表面状況も高濃度のものの中に1,2光沢を失ったものもあるが、その他は試験前と全く同じであった。

Table 5 Corrosion of zirconium in hydrochloric acid.

Mark	Concen-tration, %	temp.°C			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CG	5	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	◎
	5	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	◎
	5	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	◎
	10	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	◎
	10	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	◎
	10	10	17	4	350	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	◎
	20	16	21	12	336	0.0004	0.00009	0.0013	Non	No change	◎
	20	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	◎
	20	10	17	4	360	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	◎
	37	16	21	12	336	0.0005	0.00011	0.0015	Non	Lusterless	◎
CH	37	10	17	4	360	0.0028	0.00056	0.0084	Non	Lusterless	◎
	37	10	17	4	360	0.0059	0.00119	0.0177	Non	Lusterless	◎
CA	5	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	5	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	5	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	10	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	10	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	10	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	10	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	20	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	20	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
	20	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
CB	37	102	103	102	7	0	0	0	Non	Partial blue film	◎
	37	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎
CB	37	102	103	102	7	0	0	0	Non	No change	◎

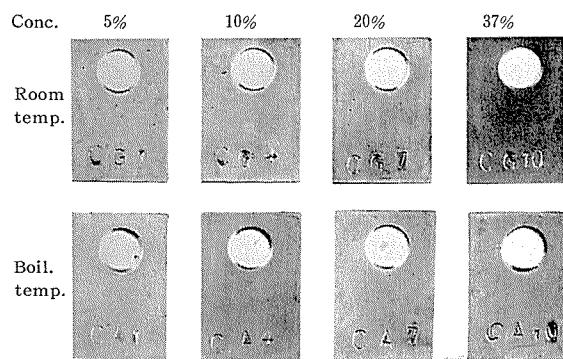
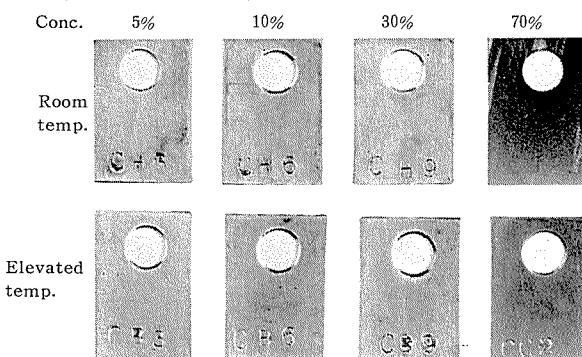


Photo. 4 Surface of specimens immersed in HCl.

3・2 硫 酸

実験結果は Table 6 並びに Photo. 5 に示すように各試片とも常温および高温において完全に耐食的であるが、70%硫酸中で試験したもののみは常温で試料の表面の光沢が無くなる程度に浸かされ、また高温ではかなりの耐食性、

すなわち僅かに浸食される程度であったが、その表面は黃金色に変化していた。

Photo. 5 Surface of specimens immersed in H₂SO₄.

3・3 硝 酸

実験結果は、Table 7 および Photo. 6 に示す。常温、高温とも硝酸に対しては完全に耐食的であった。

Table 6 Corrosion of zirconium in sulphuric acid.

Mark	Concen-tration, %	Temp. °C			Duration of test, hr	Weight loss, mg	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CH	3	5	16	21	12	336	0	0	Non	No change	○
	4	5	10	17	4	360	0.0002	0.00004	Non	No change	○
	5	5	10	17	4	360	0.0002	0.00004	Non	No change	○
	6	10	16	21	12	336	0	0	Non	No change	○
	7	10	10	17	4	360	0.0002	0.00004	Non	No change	○
	8	10	10	17	4	360	0.0002	0.00004	Non	No change	○
	9	30	16	21	12	336	0	0	Non	No change	○
	10	30	10	17	4	360	0	0	Non	No change	○
	CI	1	30	10	17	4	360	0	0	No change	○
	2	70	16	21	12	336	0.0212	0.0051	0.069	Black film	○
CB	3	70	10	17	4	360	0.0266	0.0059	0.0805	Lusterless	○
	4	70	10	17	4	360	0.0304	0.0068	0.092	Lusterless	○
	5	5	102	103	100	7	0	0	Non	No change	○
	6	5	102	103	100	7	0	0	Non	No change	○
CC	7	10	102	102	102	7	0	0	Non	No change	○
	8	10	102	102	102	7	0	0	Non	No change	○
	9	30	106	108	104	7	0	0	Non	No change	○
	10	30	106	108	104	7	0	0	Non	No change	○
CD	1	30	106	108	104	7	0	0	Non	No change	○
	2	70	147	164	130	7	0.0035	0.0406	0.543	Golden film	●
	3	70	147	164	130	7	0.0034	0.0393	0.526	Golden film	●
	4	70	147	164	130	7	0.0033	0.0382	0.512	Golden film	●

Table 7 Corrosion of zirconium in nitric acid.

Mark	Concen-tration, %	Temp. °C			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CM	6	30	16	21	12	336	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change
	7	30	10	17	4	360	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change
	8	30	10	17	4	350	0.0003	0.00007	0.0009	Non	No change
	9	65	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change
	10	65	10	17	4	360	0.0004	0.00009	0.0013	Non	No change
	CN	1	65	10	17	4	360	0	0	Non	No change
	CD	7	30	107	107	7	0	0	0	Non	No change
	8	30	107	107	7	0	0	0	Non	No change	
	9	30	107	107	7	0	0	0	Non	No change	
	10	65	121	122	120	7	0	0	Non	No change	
CE	1	65	121	122	120	7	0.0002	0.0022	0.081	Non	No change
	2	65	121	122	120	7	0.0003	0.0034	0.0456	Non	No change

3・4 磷 酸

実験結果は、Table 8 および Photo. 7 に示す。常温においては高濃度に対しても完全に耐食的であるが、高温になると、70% 磷酸に対しては、可成りの耐食性をもつが、Photo. 7 に示すとく薄黒く変色した。

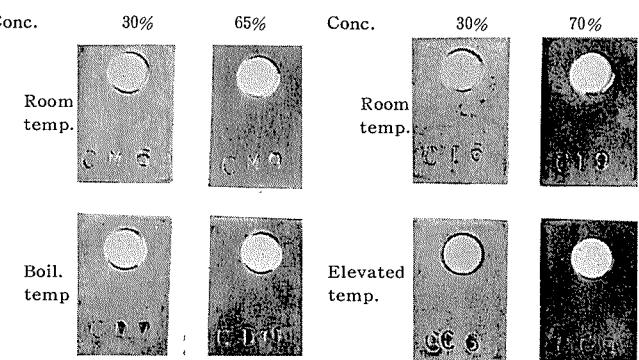


Photo. 6 Surface of specimens immersed in HNO_3 .

Photo. 7 Surface of specimens immersed in H_3PO_4 .

Table 8 Corrosion of zirconium in phosphoric acid.

Mark	Concen- tration, %	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CI	30	16	21	12	336	0.0003	0.00007	0.0009	Non	Partial golden film	○
	30	10	17	4	360	0.0006	0.00013	0.0018	Non	No change	○
	30	10	17	4	360	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○
	70	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	70	10	17	4	360	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○
	70	10	17	4	360	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○
CC	30	101	102	100	7	0.0004	0.0046	0.062	Non	Partial black film	○
	30	101	102	100	7	0.0007	0.0081	0.109	Non	Partial black film	○
	30	101	102	100	7	0.0005	0.0058	0.0775	Non	Partial black film	○
	70	113	113	113	7	0.0024	0.0278	0.372	Non	Dark blue film	●
	70	113	113	113	7	0.0027	0.0312	0.418	Non	Dark blue film	●
	70	113	113	113	7	0.0024	0.0278	0.372	Non	Dark blue film	●

3・5 過酸化水素

実験結果は、Table 9 および Photo. 8 に示す。常温、高温とも過酸化水素に対しては完全に耐食的であった。

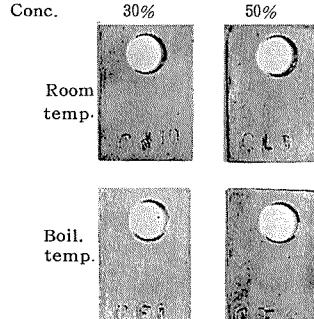


Photo. 8 Surface of specimens immersed in H_2O_2 .

Table 9 Corrosion of zirconium in hydrogen peroxide.

Mark	Concen- tration, %	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CK	30	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	30	10	17	4	360	—	—	—	—	—	—
	30	10	17	4	360	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	○
CL	50	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	50	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	○
	50	10	17	4	360	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	○
CE	30	104	106	98	7	0	0	0	Non	No change	○
	30	104	106	98	7	0	0	0	Non	No change	○
CF	30	104	106	98	7	0	0	0	Non	No change	○
	50	116	122	113	7	0	0	0	Non	Golden and light blue film	○
	50	116	122	113	7	0	0	0	Non	Golden and light blue film	○
	50	116	122	113	7	0	0	0	Non	Golden and light blue film	○

Table 10 Corrosion of zirconium in oxalic acid.

Mark	Concen- tration, %	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CJ	Saturated	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	10	17	4	360	0.0003	0.00006	0.0009	Non	No change	○
	Saturated	10	17	4	360	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○
CD	Saturated	100	100	100	7	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	100	100	100	7	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	100	100	100	7	0	0	0	Non	No change	○

3・6 蔗 酸

実験結果は、Table 10 および Photo. 9 に示す。常温、高温とも薬酸に対しては完全に耐食的であった。

3・7 喜性ソーダ

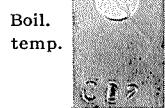
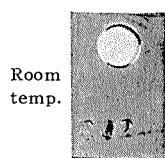
実験結果は、Table 11 および Photo. 10 に示す。常

温、高温とも苛性ソーダに対しては完全に耐食的であったが、高温の場合は試料の表面が部分的に変色していた。

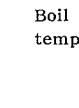
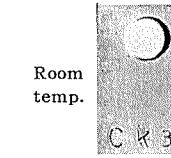
3・8 亜硫酸ガス

実験結果は、Table 12 および Photo. 11 に示す。常温、高温、乾燥ガス並びに湿潤ガス、或は、飽和水溶液に對しても完全に耐食的であった。

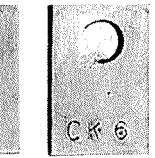
Conc. Saturated.



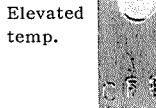
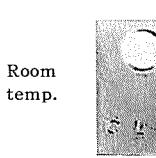
Conc.



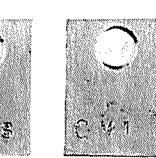
Saturated.



Conc.



Dry.



Saturated water

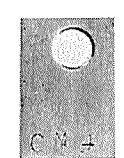


Photo. 9 Surface of specimens immersed in $(\text{COOH})_2$.

Photo. 10 Surface of specimens immersed in NaOH.

Photo. 11 Surface of specimens immersed in SO_2 .

Table 11 Corrosion of zirconium in caustic soda.

Mark	Concen-ta-tion, %	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Duration of test, hr.	Weight loss, mg.	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year			
CK	40	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	40	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	○
	40	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	16	21	12	336	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	○
	Saturated	10	17	4	360	0	0	0	Non	No change	○
CJ	4	Saturated	10	17	4	360	0	0	Non	No change	○
CE	40	125	125	125	7	0	0	0	Non	Partial dark film	○
	40	125	125	125	7	0	0	0	Non	Partial dark film	○
	40	125	125	125	7	0	0	0	Non	Partial dark film	○
	Saturated	146	146	145	7	0	0	0	Non	Partial golden film	○
	Saturated	146	146	145	7	0	0	0	Non	Partial golden film	○
	Saturated	146	146	145	7	0	0	0	Non	Partial golden film	○
	Saturated	146	146	145	7	0	0	0	Non	Partial golden film	○
	Saturated	146	146	145	7	0	0	0	Non	Partial golden film	○

Table 12 Corrosion of zirconium in sulphur dioxide.

Mark	Concen-ta-tion, %	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Duration of test, hr.	Weight loss, mg	Corrosion rates		Present of pits	Condition of specimen at end of test	Rating system	
		Ave.	Max.	Min.			mg/cm ² /hr	mm/year				
CL	Dry	11	19	4	336	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	○	
	Dry	11	19	4	336	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	○	
	Dry	11	19	4	336	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○	
CF	Dry	102	110	95	7	0	0	0	Non	No change	○	
	Dry	102	110	95	7	0	0	0	Non	No change	○	
	Dry	102	110	95	7	0	0	0	Non	No change	○	
CL	10	Wet	11	19	4	336	0.0002	0.00004	0.0006	Non	No change	○
CM	1	Wet	11	19	4	336	0	0	Non	No change	○	
	2	Wet	11	19	4	336	0	0	Non	No change	○	
CF	8	Wet	102	105	100	7	0	0	Non	No change	○	
	9	Wet	102	105	100	7	0	0	Non	No change	○	
	10	Wet	102	105	100	7	0	0	Non	No change	○	
CM	Saturated water	11	19	4	336	0	0	0	Non	No change	○	
	Saturated water	11	19	4	336	0.0001	0.00002	0.0003	Non	No change	○	
	Saturated water	11	19	4	336	0	0	0	Non	No change	○	
CL	Saturated water	102	105	100	7	0	0	0	Non	No change	○	
	Saturated water	102	105	100	7	0	0	0	Non	No change	○	
	Saturated water	102	105	100	7	0	0	0	Non	No change	○	

4. 総 括

以上の実験結果から、塩酸、硫酸、磷酸、過酸化水素、亜酸、苛性ソーダなどの通常チタニウムが腐食され易い腐食媒に対して、金属ジルコニウムは硫酸、磷酸の高温、高濃度の場合以外は完全に耐食的であり、しかも硝酸のような酸化性酸に対しても同様であった。又亜硫酸ガスに対しては、チタニウム同様耐食性が良いことが判った。

したがって、金属ジルコニウムは本実験結果から判る様にチタニウムが浸かされ易い腐食媒に対しても充分に耐食性を有する金属材料である。

化学工業関係では、特に塩酸に対する耐食材料が要望されているが、金属ジルコニウムは極めて適切な材料である。

文 献

- 1) Uhlig : *Corrosion Handbook*, (1958), 347.
- 2) E. A. Gee, L. B. Goden and W. Lusby : Industrial and Eng. Chem. **41** (1949), 1668.
- 3) P. J. Gegner and W. L. Wilson : Corrosion, **15** (1959), 341.
- 4) Tennyson Smith : J. Elec. Chem. Soc, **107** (1960), 82.
- 5) W. E. Kuhn : Chemical Engineering Feb. (1960), 154.
- 6) W. E. Kuhn : Corrosion, **16** (1960), 136.

P

37

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL., 1961

チタニウム合金の研究(第2報)

近藤 豊

Studies on the Titanium Alloys (Rep.2)

by Yutaka Kondo

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

チタニウム合金の研究(第2報)*

近藤 豊 **

Studies on the Titanium Alloys (Rep. 2)

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 (BHN110-120) generally used in our country.

In the previous paper (Rep.1) the mechanisms of heat treatments of titanium alloys were discussed and results of experiments on several binary alloy systems were described.

This paper is Rep. 2 of the above work and contains parts III and IV. In part III the results of the experiments on three ternary alloy systems, Ti-Al-Mn, Ti-Al-Cu and Ti-Mn-Cr, listed as follows, are described.

- (1) Hot and cold workability of three alloy systems is summarised in Table 10, 11 and 12 respectively.
- (2) Mechanical properties and heat treatment characteristics are summarised in Fig. 43, 49 and 50 respectively.
- (3) As shown in above tables and figures desirable mechanical properties and heat treatment characteristics (ratio of yield strength to tensile strength changes by heat treatment widely) were found in Ti-Al-Mn system, but in other alloy systems no remarkable results were obtained.

From the above results (including Rep. 1) following three alloys were selected as useful wrought titanium alloys.

Ti-8%Mn alloy: as high strength alloy for sheet

Ti-5%Al-3%Mn alloy: as high strength alloy for bar and forgings

Ti-2%Al-2%Mn alloy: as medium strength alloy for sheet, bar and forgings

In part IV the basis of selection of these alloys is described.

前報に引き続き、本報では、3種の3元系について実験検討した結果と、前報およびこの結果に基いて実用化合金（製品化を図る合金）を撰定した経緯とについて括めた。

III. 3種の3元系合金の研究

1. 対象とした合金系

1.1 序

対象とした合金系は、 α 安定化元素であるアルミニウムと共に析出反応が非常に遅くて共析相が現われ難いとされている共析型 β 安定化元素であるマンガンとを組合せたチタニウム—アルミニウム—マンガン系、 α 安定化元素であるアルミニウムと共に析出反応が比較的速くて共析相が現われ易いとされている共析型 β 安定化元素である銅とを組合せたチタニウム—銅系および共に析出反応が遅くて共析相が現われ難いとされている共析型 β 安定化元素であるマンガンとクロムとを組合せたチタニウム—マンガーン—クロム系の3種である。

* 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

1.2 状態図

チタニウム—アルミニウム—マンガン3元系合金の平行状態図については先に W. Rostoker 等²²⁾の研究があったが、最近佐藤等²³⁾の詳細な研究によって相当訂正され、且、チタニウム側の固相反応の機構が明らかにされた。Fig. 29

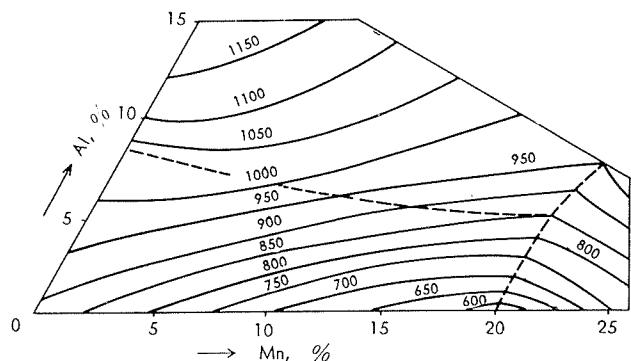


Fig. 29 Equi-thermal curves for β -Ti transformation surface in the Ti corner of the Ti-Al-Mn system.

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2報であり、第1報は本誌の前号 (Vol. 2, No. 2, Apr. 1961) P. 35~56に掲載した。

** 現在住友金属工業株式会社原子力部

に同研究による状態図の一部 $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ 変態面を示しておいた。チタニウム—アルミニウム—銅系合金の平衡状態図は、チタニウム側はチタニウム—マンガン系合金に比較的近いものと推定されるが、まだはっきりした研究はない。チタニウム—マンガン—クロム系の状態図もまだ確定されておらぬようである。

1.3 実験成分および鉄塊

各系の実験成分をTable 9中に示した。すなわち、前報に記した2元合金の検討の結果より、合金元素があまり多

Table 9 Chemical compositions and Brinell hardness of ingot.

Alloy system	Mark (Nominal composition)	Chemical compositions, %			Brinell hardness (3T)
		Alloy elements	Impurities		
		Al	Mn	H Others	
Ti-Al-Mn	Ti	—	—	N 0.009 O 0.07 C 0.01 Fe 0.03 Si 0.01	126
	2Al	1.99	—	0.006	170
	2Al 2Mn	1.97	2.08	0.007	249
	2Al 4Mn	1.90	4.17	0.008	294
	2Al 7Mn	2.05	6.94	0.008	380
	4Al	3.89	—	0.005	220
	4Al 2Mn	3.84	2.08	0.005	283
	4Al 4Mn	3.76	4.11	0.006	328
	4Al 7Mn	4.14	7.08	0.006	424
	5Al	4.96	—	0.005	239
	5Al 2Mn	4.87	2.06	0.004	290
	5Al 3Mn	4.92	2.83	0.006	305
	7Al	6.89	—	0.003	267
	7Al 2Mn	7.05	2.19	0.005	326
	7Al 4Mn	7.12	4.29	0.009	373
	7Al 7Mn	7.07	6.96	0.005	450
Alloy system	Mark	Al	Cu	H	Brinell hardmss (3T)
Ti-Al-Cu	Ti	—	—	N 0.013 O 0.09 C 0.02 Fe 0.03 Si 0.02	140
	1Al	1.06	—	0.010	168
	1Al 2Cu	1.07	2.06	0.009	210
	1Al 4Cu	1.07	3.97	0.006	244
	1Al 6Cu	1.11	5.88	0.005	264
	3Al	3.07	—	0.009	217
	3Al 2Cu	3.23	2.12	0.007	261
	3Al 4Cu	3.12	4.11	0.009	284
	3Al 6Cu	3.13	5.78	0.007	292
	5Al	5.44	—	0.011	253
	5Al 2Cu	5.45	2.09	0.007	293
	5Al 4Cu	5.35	4.17	0.008	326
	5Al 6Cu	5.40	5.90	0.009	336
Alloy system	Mark	Mn	Cr	H	Brinell hardness (3T)
Ti-Mn-Cr	Ti	—	—	N 0.013 O 0.08 C 0.01 Fe 0.06 Si 0.05	150
	2Mn	1.96	—	0.006	208
	2Mn 2Cr	2.22	2.00	0.006	271
	2Mn 4Cr	2.36	4.28	0.006	323
	4Mn	3.94	—	0.007	276
	4Mn 2Cr	4.29	1.89	0.006	323
	4Mn 4Cr	4.32	4.16	0.010	295
	7Mn	6.67	—	0.007	367
	7Mn 2Cr	7.54	2.15	0.009	424
	7Mn 4Cr	7.45	3.82	0.009	328

くなると加工性が劣化するであろうことを予想し、各元素共夫々約7%迄の範囲で組合せた。チタニウム—アルミニウム—銅系合金においてアルミニウム5%基迄としたのは、先行して実験したチタニウム—アルミニウム—マンガン系合金において、アルミニウム7%基のものは加工切断が困難で試料の製作が難しかったからである。

この一連の実験に用いた鉄塊は、何れも小型のアーク式熔解炉で消耗電極式2回熔解法により熔製した直径110mm、長さ約70mm、約3Kgの小鉄塊で、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—アルミニウム—マンガン系合金はボタンのブリネルカタサ119のスパンデを使用したが、チタニウム—アルミニウム—銅系およびチタニウム—マンガン—クロム系合金を作る時はこの級のスパンデが無かったので、稍々純度の低いブリネルカタサ136のものを使用した。各鉄塊の合金元素分析値(以下の各図において合金元素の量はこの値でプロットした)、不純物分析値およびブリネルカタサ測定結果はTable 9の如くであり、このカタサ測定結果を後に示した焼鈍板或いは焼鈍棒のカタサ(Fig. 33~38)と比べると、チタニウム—アルミニウム2元系合金では大差がないが、3元系合金では多くのものが鉄塊の方が硬く、殊に高マンガン、高クロムの鉄塊は非常に硬くて切削が困難であった。この原因および対策については前報のII.2.2でチタニウム—クロム系等について述べたと同様に考えてよいであろう。

2. 加工性の検討

2.1 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鉄塊から次の工程で厚さ約1.5mmの板および直径約18mmの棒を製作した。

→棒→焼鈍

鉄塊→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
熱間鍛造および熱間圧延の加熱温度はTable 10, 11および12中に示した如くで、この温度から加工を開始し、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。尚、焼鈍温度は、暫定的にチタニウム—アルミニウム2元系合金の2%アルミニウム以上のものは800°C、チタニウム—マンガン—クロム系合金は全て700°C、他のものは全て730°Cとし、時間は板10分、棒20分、冷却は500°C迄徐冷後空冷、又は常温迄徐冷とした。熱間鍛造および熱間圧延におけるワレの発生の程度はTable 10, 11および12中に示した如くであり、同表より成分と熱間加工性との関係の概略を知ることが出来る。同表にみる如く、合金元素添加量の多い一部のものは熱間加工で若干ワレを発生したが、何れも一応所期の板および棒の試料を製作することが出来た。

Table 10 Formability of Ti-Al-Mn alloys.

Mark	Hot forging		Hot rolling		Cold rolling Limiting reduction without crack, %	Shearability of sheets				Machin- ability of annealed bars
	Tempe- rature, °C	Forge- ability	Tempe- rature, °C	Rollability		Annealed	10% cold rolled	25% cold rolled	50% cold rolled	
Ti	850	○	750	○	> 50	○	○	○	○	○
2Al	950	○	830	○	> 50	○	○	○	○	○
2Al 2Mn	950	○	830	○	> 50	○	○	○	○	○
2Al 4Mn	950	○	830	○	> 50	○	○	○	○	△
2Al 7Mn	950	○	830	○	> 50	○	○	○	○	×
4Al	1000	○	900	○	> 50	○	○	○	○	○
4Al 2Mn	970	○	880	○	> 50	○	○	○	○	○
4Al 4Mn	970	○	880	○	> 50	○	○	○	△	△
4Al 7Mn	970	○	880	○	> 50	○	○	○	△	×
5Al	1000	○	900	○	> 50	○	○	○	△	○
5Al 2Mn	970	○	880	○	> 50	○	○	○	△	○
5Al 3Mn	970	○	880	○	40	○	○	○	△	△
7Al	1050	○	950	○	10	△	×	×	×	○
7Al 2Mn	1030	○	930	○	10	○	△	×	×	△
7Al 4Mn	1030	○	930	△	< 10	×	×	×	×	△
7Al 7Mn	1000	△	880	△	< 10	×	—	—	—	×

Table 11 Formability of Ti-Al-Cu alloys.

Mark	Hot forging		Hot rolling		Cold rolling Limiting reduction without crack, %	Shearability of sheets				Machin- ability of annealed bars
	Tempe- rature, °C	Forge- ability	Tempe- rature, °C	Rollability		Annealed	10% cold rolled	25% cold rolled	50% cold rolled	
Ti	850	○	710	○	> 50	○	○	○	○	○
1Al	920	○	900	○	> 50	○	○	○	○	○
1Al 2Cu	920	○	900	○	> 50	○	○	○	○	○
1Al 4Cu	860	○	750	○	> 50	○	○	○	○	○
1Al 6Cu	860	○	750	△	> 50	○	○	○	○	○
3Al	960	○	920	○	> 50	○	○	○	○	○
3Al 2Cu	960	○	920	○	> 50	○	○	○	○	○
3Al 4Cu	910	○	900	△	> 50	○	△	○	○	○
3Al 6Cu	900	○	910	△	< 10	△	×	×	×	×
5Al	1000	○	920	○	> 50	○	○	○	○	△
5Al 2Cu	960	○	920	○	< 10	×	×	—	—	—
5Al 4Cu	900	○	920	△	< 10	×	×	—	—	—
5Al 6Cu	910	○	910	△	< 10	×	×	—	—	—

Table 12 Formability of Ti-Mn-Cr alloys.

Mark	Hot forging		Hot rolling		Cold rolling Limiting reduction without crack, %	Shearability of sheets				Machin- ability of annealed bars
	Tempe- rature, °C	Forge- ability	Tempe- rature, °C	Rollability		Annealed	10% cold rolled	25% cold rolled	50% cold rolled	
Ti	850	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
2Mn	850	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
2Mn 2Cr	800	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
2Mn 4Cr	800	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
4Mn	850	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
4Mn 2Cr	800	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
4Mn 4Cr	800	△	700	○	> 50	○	○	○	○	△
7Mn	850	○	700	○	> 50	○	○	○	○	○
7Mn 2Cr	850	△	700	○	> 50	○	○	○	○	△
7Mn 4Cr	800	△	700	△	> 50	○	○	○	○	△

2.2 冷間加工性(被切断性、被削性および冷間圧延性)

以上の如くして製作した焼鈍板およびそれを10, 25および50%冷間圧延した板を、抗張試験片等を採取するため剪断式板切断機(シャー)で切断した際のワレの発生程度、焼鈍棒を表削した際の切削の難易およびワレを生ぜずに冷間圧延し得る限界をTable 10~12中に示し、板の冷間圧延に伴うカタサおよび抗張性の変化を求めた結果をFig. 30~32に示した。これらの各結果から成分と冷間加工性の関係が判り、チタニウムーマンガンークロム系合金は高マ

ンガンおよびクロムのものでも圧延性が比較的良好で板用に適するであろうこと、アルミニウムを多く含むものは一般に圧延性不良で、7%アルミニウム基のものは板としての実用は望めず、5%アルミニウム基の場合はマンガンを含むものはあまり悪くないが銅を含むものは不良で、やはり板用としての実用は望み得ぬであろうこと、又、チタニウムーアルミニウムーマンガン系合金でマンガンを多く含むものは被削性が特に不良で、棒や鍛造品としての実用が望めないであろうこと等を知り得る。

以上のような諸現象と組織との関係についての詳細は不明であるが、例えば5%アルミニウム基にマンガンを添加しても冷間圧延性があまり悪くならぬのに銅を添加すると悪くなるのは、単にチタニウムの純度の相違（前記1.3参考）によるものであろうか、又は銅は共析相を生じ易くすると云われているから、チタニウム—アルミニウム—銅の3元共析相が出現したためであろうか、このような点は今後の検討問題であろう。

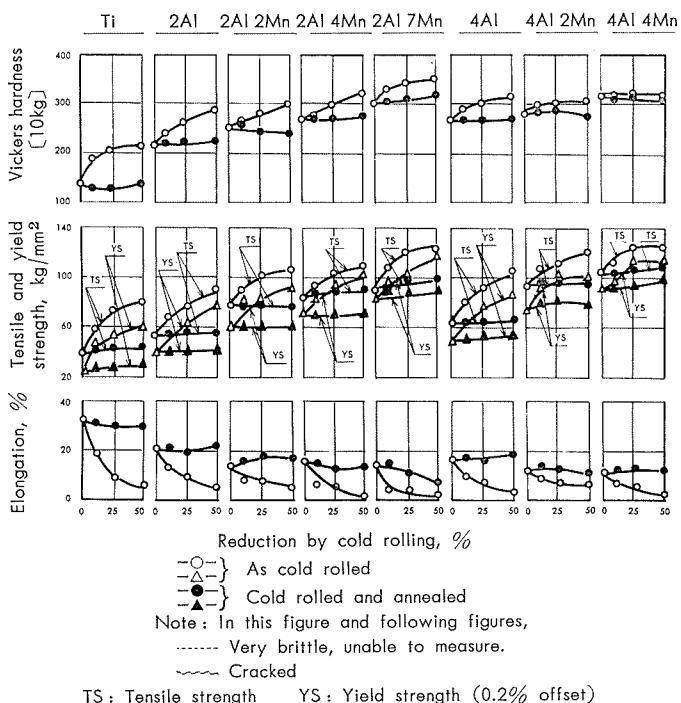


Fig. 30-1 Effect of cold rolling on mechanical properties of Ti-Al-Mn alloy sheets (1),

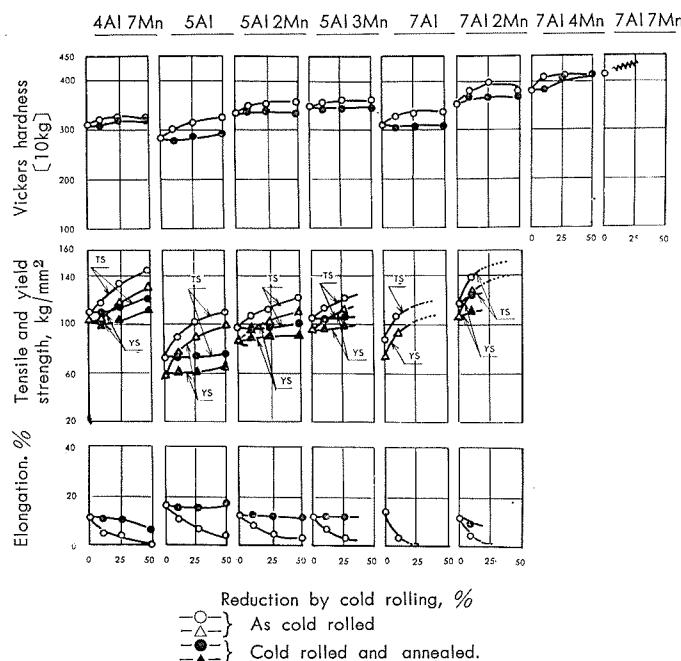


Fig. 30-2 Effect of cold rolling on mechanical properties of Ti-Al-Mn alloy sheets (2),

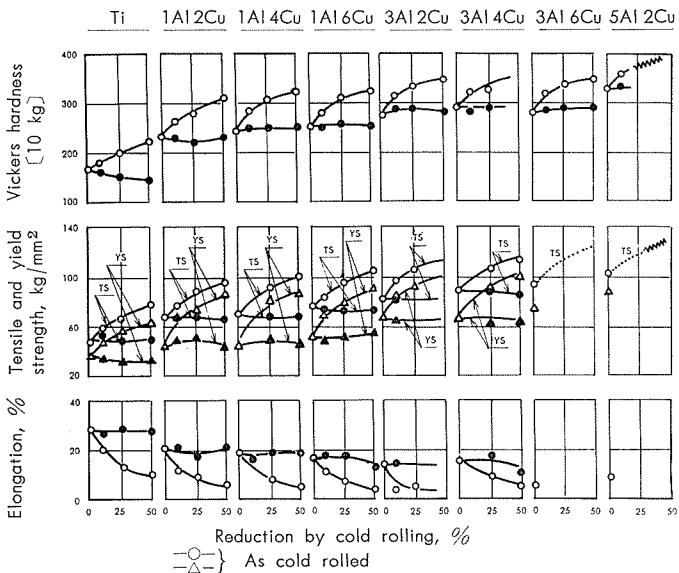


Fig. 31 Effect of cold rolling on the mechanical properties of Ti-Al-Cu alloy sheets.

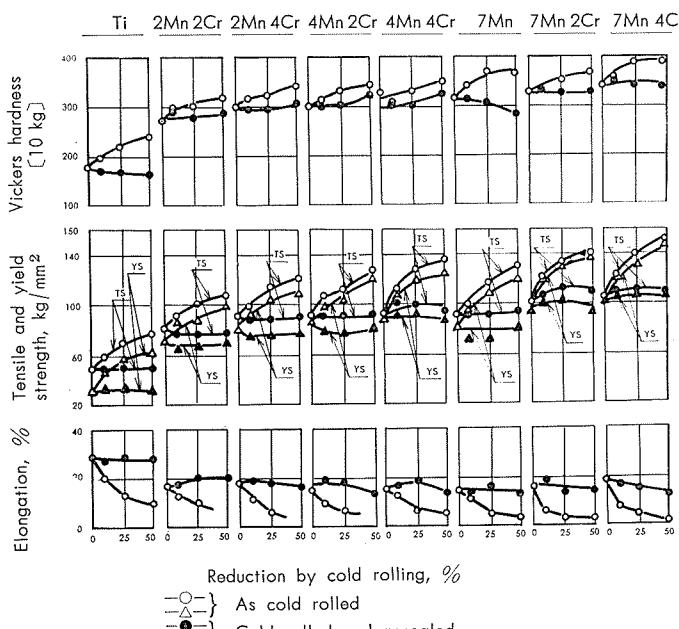


Fig. 32 Effect of cold rolling on the mechanical properties of Ti-Mn-Cr alloy sheets.

3. 機械的性質および組織の検討

3.1 焼鈍材の機械的性質

熱間圧延後前記2.1の要領で焼鈍した各系の板および棒のカタサ、抗張性並びに屈曲性と合金元素含有量との関係をFig. 33~38およびTable 13に示した。以上の結果より、各合金元素の複合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ことが云えるであろう。

- (i) チタニウム—アルミニウム基合金にマンガンを添加することは有効である。すなわち、チタニウム—アルミニウム2元系合金では、前報のチタニウム—アルミニウム系合金の處でも述べたように、又本実験の場合にもみ

られた如く、5%を越えるアルミニウムを添加すると加工性が比較的急激に悪くなるが、マンガンを適当に複合添加すると、加工性をあまり害することなくアルミニウムのみをその合計量迄添加した場合に予想されるカタサおよび強度よりも高い値を得ることが出来る。アルミニウムの多いものの方が β Transus および共析温度が高くなつて高温で安定とされているから、耐熱高力合金としてはアルミニウム量は5%にし、これにマンガンを加えるのが有効であろう。

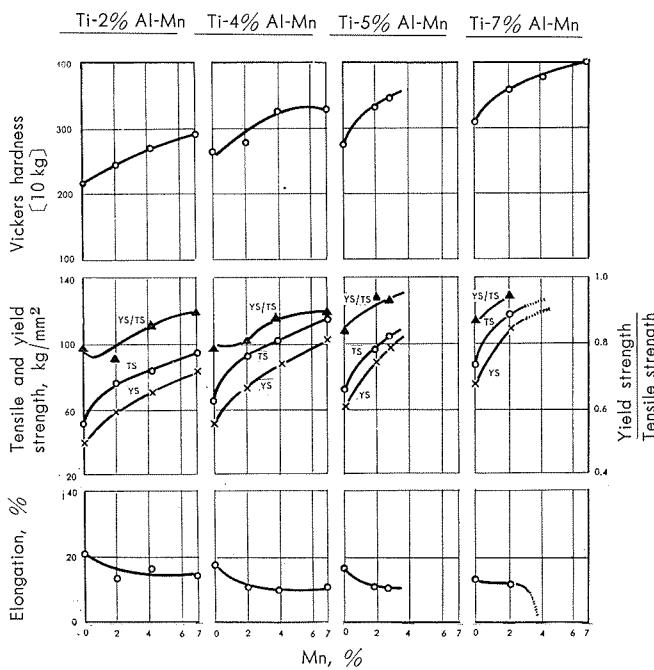


Fig. 33 Mechanical properties of annealed Ti-Al-Mn alloy sheets.

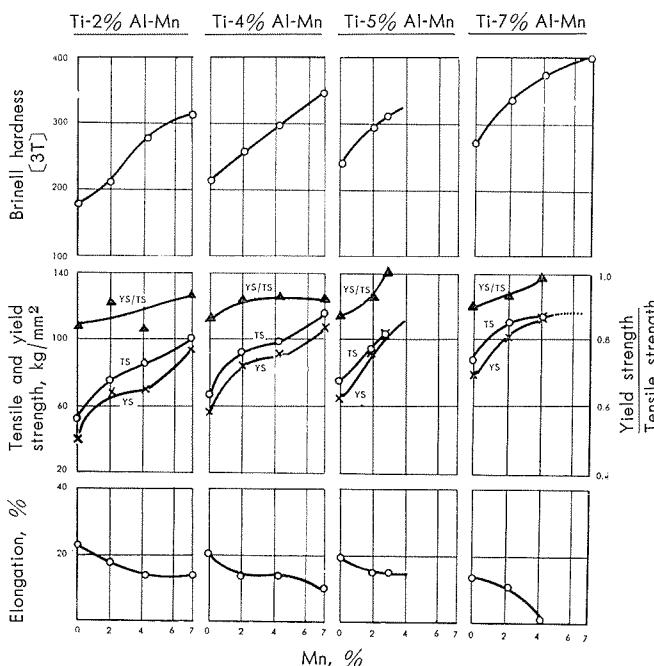


Fig. 34 Mechanical properties of annealed Ti-Al-Mn alloy bars.

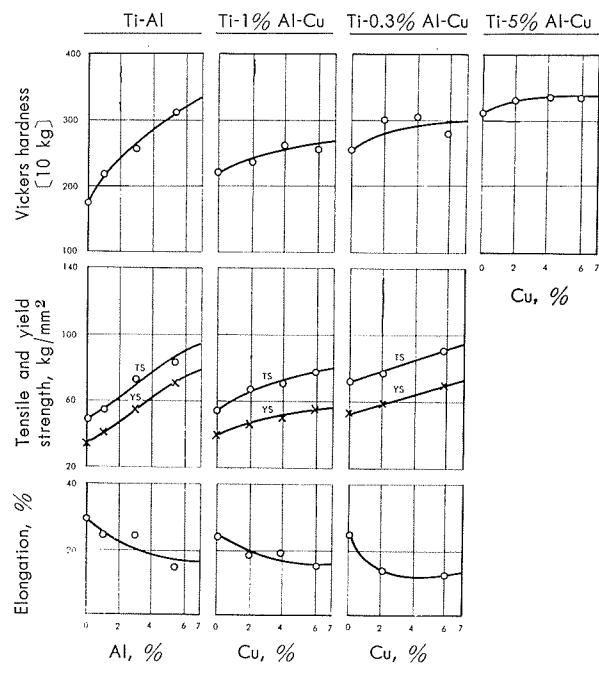


Fig. 35 Mechanical properties of annealed Ti-Al-Cu alloy sheets.

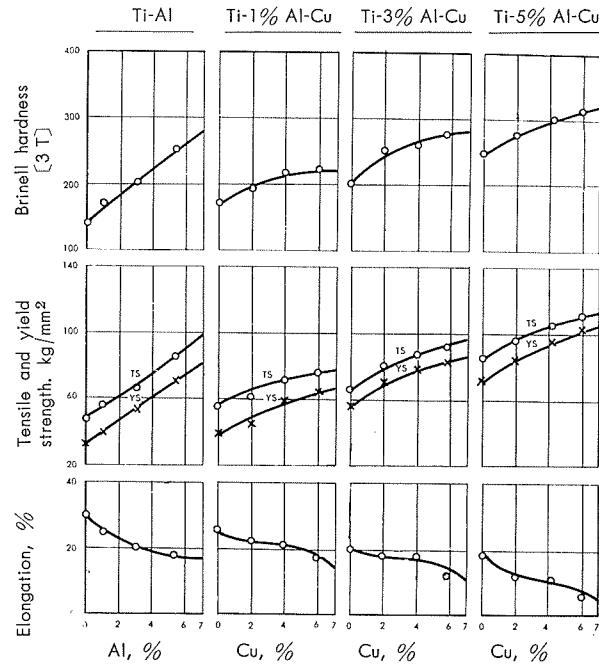


Fig. 36 Mechanical properties of annealed Ti-Al-Cu alloy bars.

尚、チタニウム—マンガン系合金を基にしたアルミニウム添加の影響は Fig. 33 および 34 だけでは判り難いが、前報のチタニウム—マンガン 2 元系合金の結果も参考して検討してみると、アルミニウムを加えることにより加工性は低下するが、強力化の点ではやはり 3 元にした方が有効なようであり、又、アルミニウムの添加により高温における安定性が増すことは云うまでもない。

(ii) チタニウム—アルミニウム基合金に銅を添加することはマンガンの添加のように有効ではない。すなわち、強化能もマンガンを添加の場合より劣り、又、5%アル

ミニウム基合金に銅を添加すると冷間加工性が劣化する結果が示された。

(iii) チタニウムーマンガン基合金にクロムを添加しても、チタニウムーマンガン2元系合金より特に良い性能は得られない。すなわち、前報のチタニウムーマンガン2元系合金の結果を参考しつつ検討すると、複合添加で特に強化することも望めず、又、靭性の点でもマンガンのみ添加の場合の方が却って良いようである。

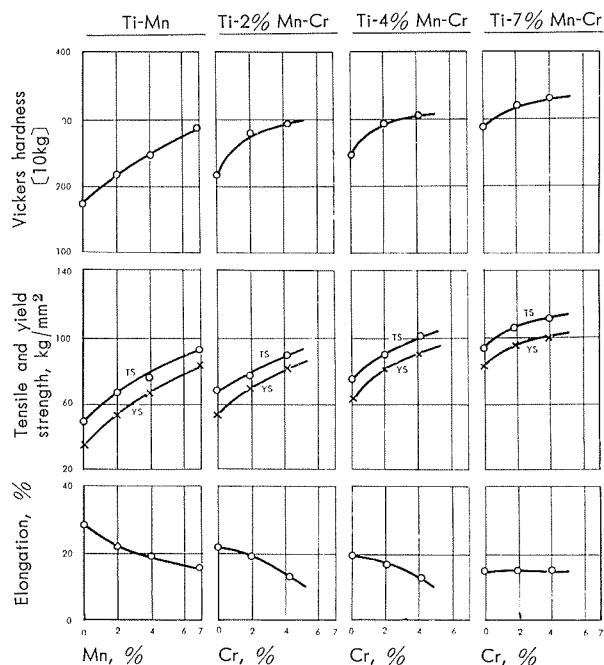


Fig. 37 Mechanical properties of annealed Ti-Mn-Cr alloy sheets.

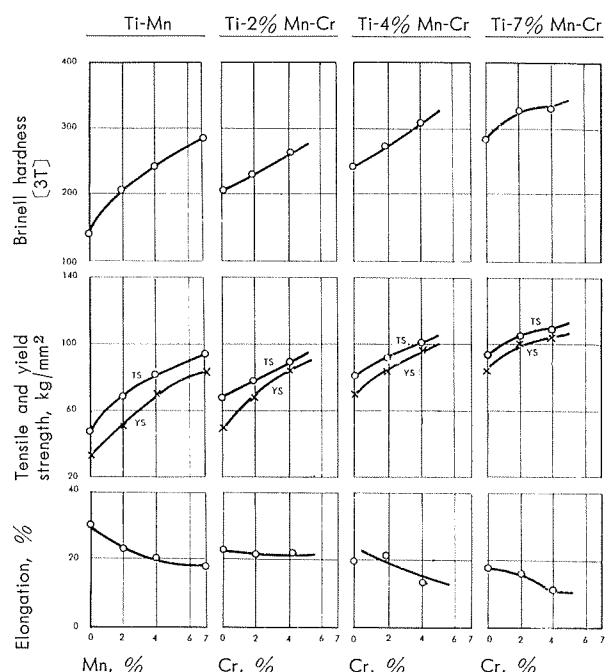


Fig. 38 Mechanical properties of annealed Ti-Mn-Cr alloy bars.

Table 13 180°Bend radius of annealed sheets.

Alloy system	Mark	180°Bend radius
Ti-Al-Mn	Ti	t
	2A1	2t
	2A1 2Mn	2t
	2A1 4Mn	2t
	2A1 7Mn	2t
	4A1	3t
	4A1 2Mn	2t
	4A1 4Mn	3t
	4A1 7Mn	2t
	5A1	4t
Ti-Al-Cu	5A1 2Mn	4t
	5A1 3Mn	3t
	7A1	>4t
	7A1 2Mn	>4t
	7A1 4Mn	>4t
	7A1 7Mn	>4t
	Ti	1.5t
	1A1	2t
	1A1 2Cu	2t
	1A1 4Cu	3t
Ti-Mn-Cr	1A1 6Cu	3t
	3A1	3t
	3A1 2Cu	4t
	3A1 4Cu	4t
	3A1 6Cu	4t
	5A1	3t
	5A1 2Cu	>5t
	5A1 4Cu	>5t
	5A1 6Cu	>5t
	Ti	1.5t
Ti-Mn-Cr	2Mn	2t
	2Mn 2Cr	t
	2Mn 4Cr	2t
	4Mn	2t
	4Mn 2Cr	2t
	4Mn 4Cr	2t
	7Mn	2t
	7Mn 2Cr	2t
	7Mn 4Cr	2t

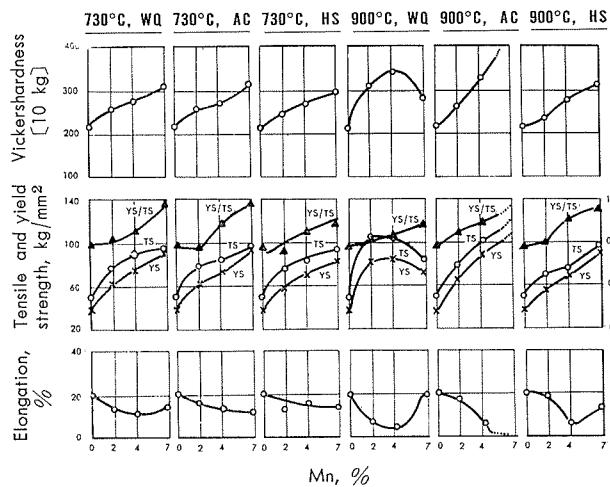
(iv) 降伏点と抗張力の差という点に着目して各結果を検討してみると、チタニウムーマンガニウム系およびチタニウムーマンガン一クロム系合金では特に注目すべき値は示されていないが、チタニウムーマンガニウム系のチタニウムー5%アルミニウムー3%マンガンおよびチタニウムー7%アルミニウムー4%マンガン合金の棒においてはこの差が殆んどない。すなわち、降伏点／抗張力の比が殆んど1であるという結果が示されており、これは強力合金としては注目すべき好ましい性能である。

チタニウムーマンガニウム系合金のアルミニウムおよびマンガン量と焼鈍棒の降伏点／抗張力の比との関係を図に示してみるとFig. 44 上方の如くで、この附近の成分の合金は一般に降伏点／抗張力の比が大きいことがみられ、又、焼鈍板についての結果はその下の図の如くで、板の場合は一般に棒程の接近はみられなかったが、やはりこの附近の成分で降伏点／抗張力の比が大きくなっていることが認められ、この成分のものは特に辺りを生じ難い組織になっているものと推察される。

3.2 热处理に伴う機械的性質および組織の変化

各系の合金の熱処理に伴う機械的性質の変化を予備的に知るため、暫定焼鈍温度とした700°C又は730°C(何れも $\alpha+\beta$ 範囲と考えられる)とこれより約200°C上の900°C(アルミニウムを含むものは概ね β Transesの近く、チタニウム—マンガン—クロム系合金では全 β 領域)から水冷、空冷および500°C迄徐冷後空冷、又は常温迄徐冷した試料についてカタサおよび抗張性を調べ、一部のものについては顕微鏡組織も調査した。

各系についての結果は、夫々チタニウム—アルミニウム—マンガン系合金: Fig. 39~43、チタニウム—アルミニウム—銅系合金: Fig. 45~49、チタニウム—マンガン—クロム系合金: Fig. 50の如くで、これらの各図から成分および熱処理と機械的性質の関係を知ることができる。



Note: (1) In this figure and following figures

WQ: Water quenched

AC: Air cooled

HS: Slow cooled to 500°C and air cooled

SC: Slow cooled

(2) In Fig. 43, 49 and 53

9W: 900°C, WQ

9A: 900°C, AC

9H: 900°C, HS

7W: 730°C or 700°C, WQ

7A: 730°C or 700°C, AC

7H: 730°C or 700°C, HS

Fig. 39 Mechanical properties of heat treated Ti-2% Al-Mn alloy sheets.

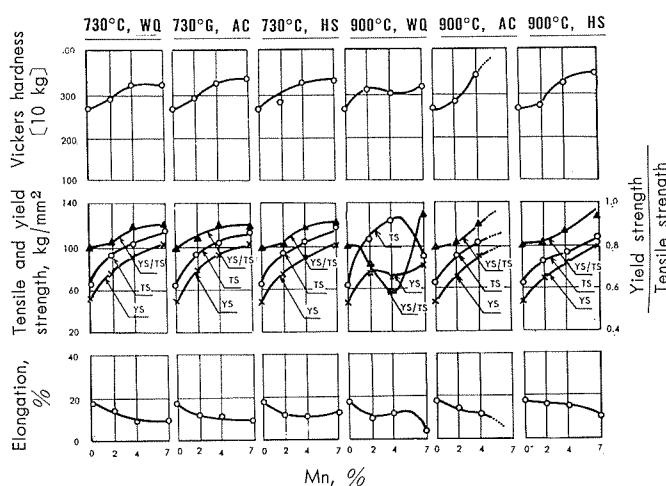


Fig. 40 Mechanical properties of heat treated Ti-4% Al-Mn alloy sheets.

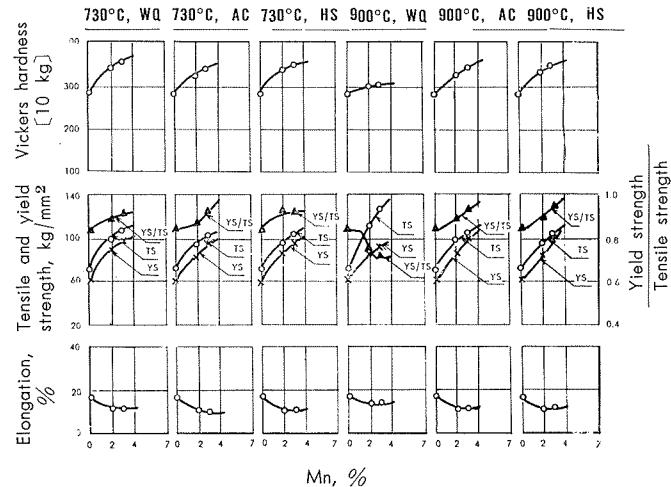


Fig. 41 Mechanical properties of heat treated Ti-5% Al-Mn alloy sheets.

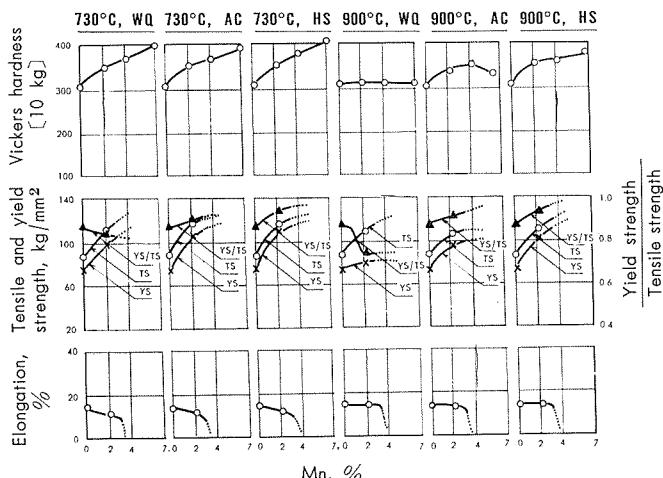


Fig. 42 Mechanical properties of heat treated Ti-7% Al-Mn alloy sheets.

尚、チタニウム—アルミニウム—マンガン系合金の顕微鏡組織の代表的なものをPhoto.2に示したが、この系の他のものは次の如く同図に示した何れかの型に近い組織であった。(但し、7%アルミニウム—7%マンガン合金については調査せず)

(i) A, B 又は C (細かい $\alpha+\beta$, β r 又は $\alpha'+\beta$ r) に近かったもの:

730°Cで熱処理のもの全て、5%アルミニウム—2%マンガン、7%アルミニウム—2%マンガンおよび7%アルミニウム—4%マンガンの900°Cより各冷却の試料

(ii) D (比較的粗い $\alpha'+\beta$ r の地にもとからある α が島状に点在) に近かったもの:

4%アルミニウム—4%マンガン900°C水冷の試料

(iii) G (比較的粗い層状の $\alpha+\beta$)

2%アルミニウム—2%マンガン900°C空冷および4%アルミニウム—4%マンガン900°C空冷および500°C迄徐冷その後空冷の試料

(iv) E (非常に粗大な α' 又は $\alpha'+\beta$ r) に近かったもの:

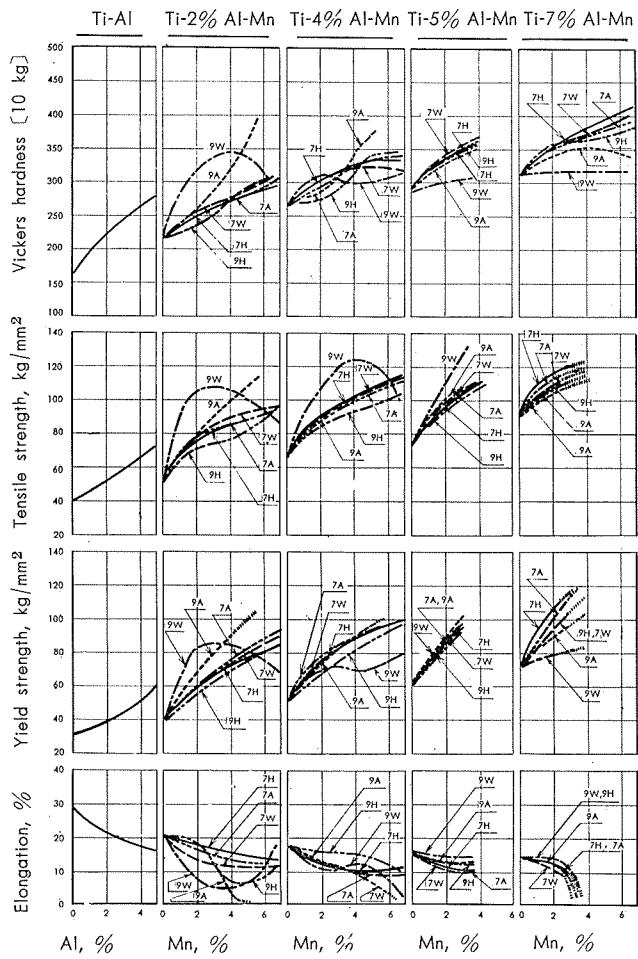


Fig. 43 Summary of Fig. 39~42 (Ti-Al-Mn)

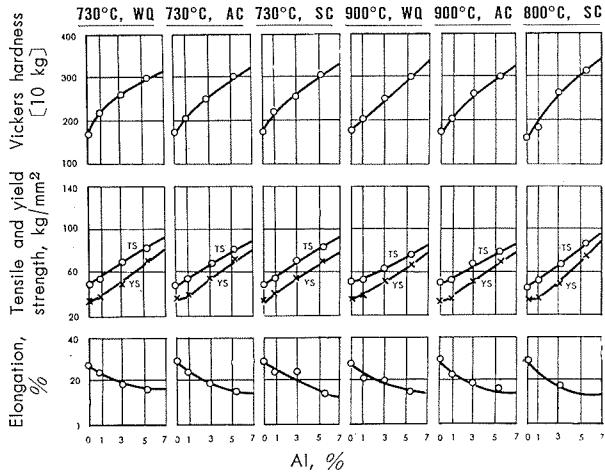


Fig. 45 Mechanical properties of heat treated Ti-Al alloy sheets.

2%アルミニウム-4%マンガン900°C空冷の試料

(v) F (非常に粗大な β_r)に近かったもの:2%アルミニウム-7%マンガン900°C水冷および空冷の試料、4%アルミニウム-7%マンガンはもとからある α が極く僅か残っているようであった。(vi) H (非常に粗大な層状の $\alpha+\beta$)に近かったもの:

上記以外の試料

各試料の組織は以上の如くで、概ね前に示した状態図

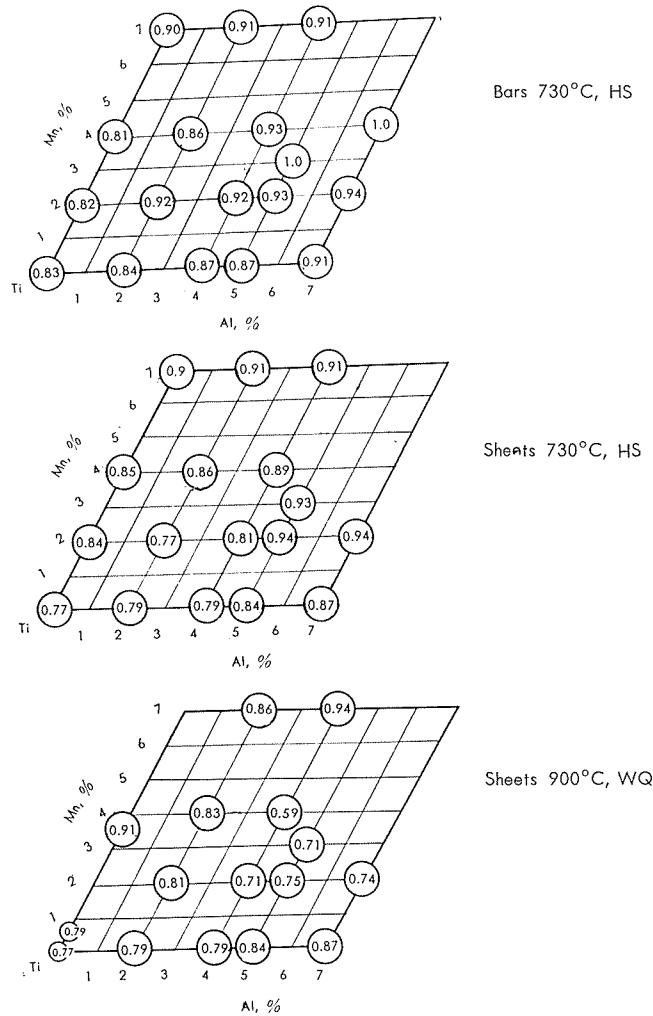


Fig. 44 Ratio of yield strength to tensile strength of heat treated Ti-Al-Mn alloy bars and sheets.

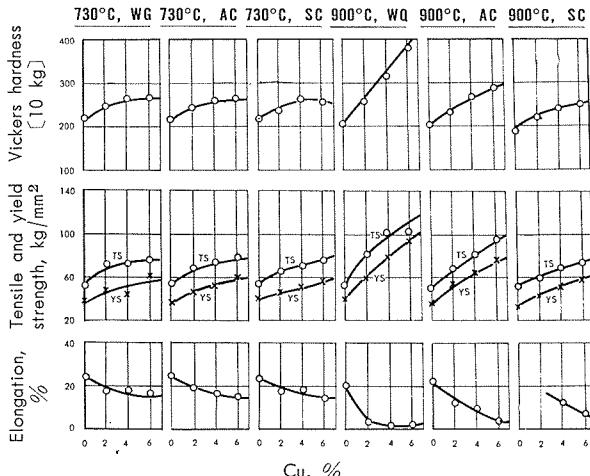


Fig. 46 Mechanical properties of heat treated Ti-1% Al-Cu alloy sheets.

(Fig. 29)から予測した如くであった。

註 (i) 以上の組織の説明中 β_r と記したものの中には一部 ω を含んでいるものもある。

(ii) チタニウム-アルミニウム-銅系およびチタニウム-マンガニ-クロム系合金は、前記および以下に記す如く特に注目すべき性能は得られず実用化は望み薄であったので、顕微鏡組織の調査は実施しなかった。

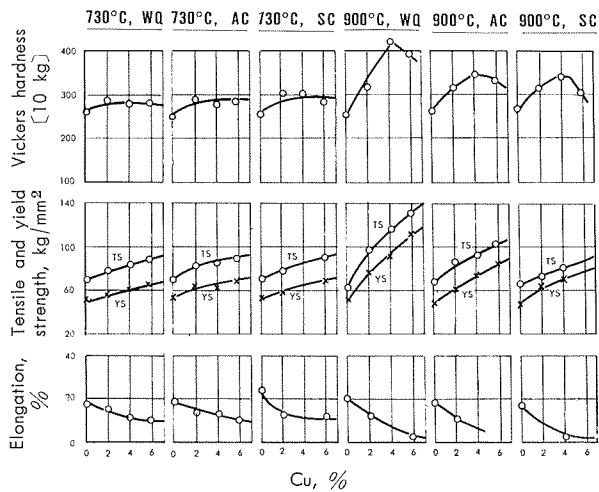


Fig. 47 Mechanical properties of heat treated Ti-3% Al-Cu alloy sheets.

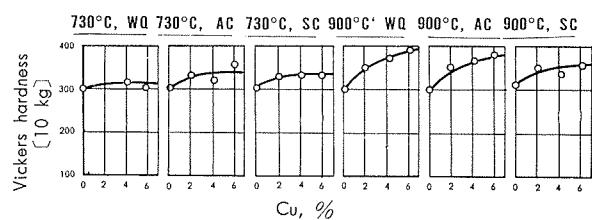


Fig. 48 Mechanical properties of heat treated Ti-5% Al-Cu alloy sheets.

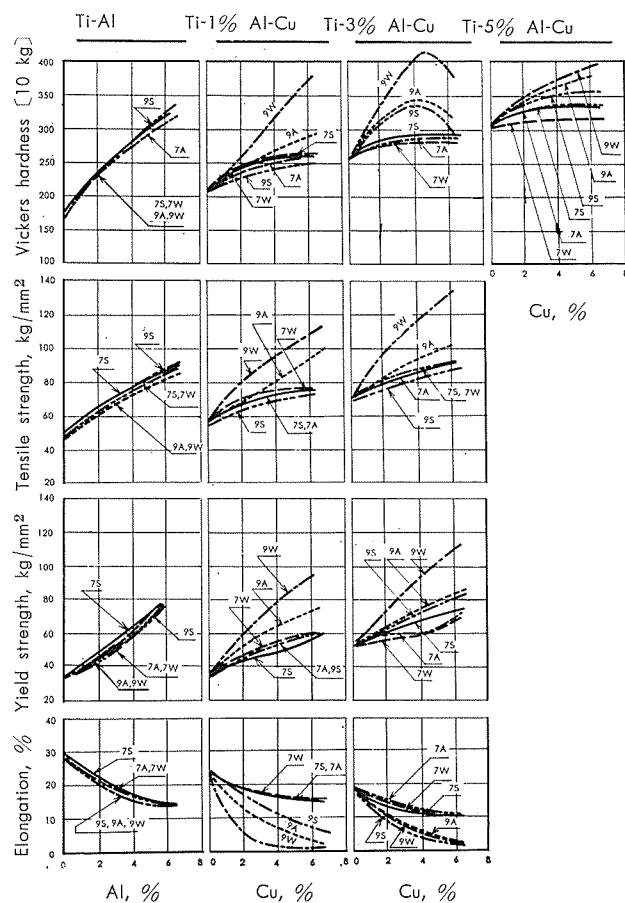


Fig. 49 Summary of Fig. 45~48 (Ti-Al-Cu).

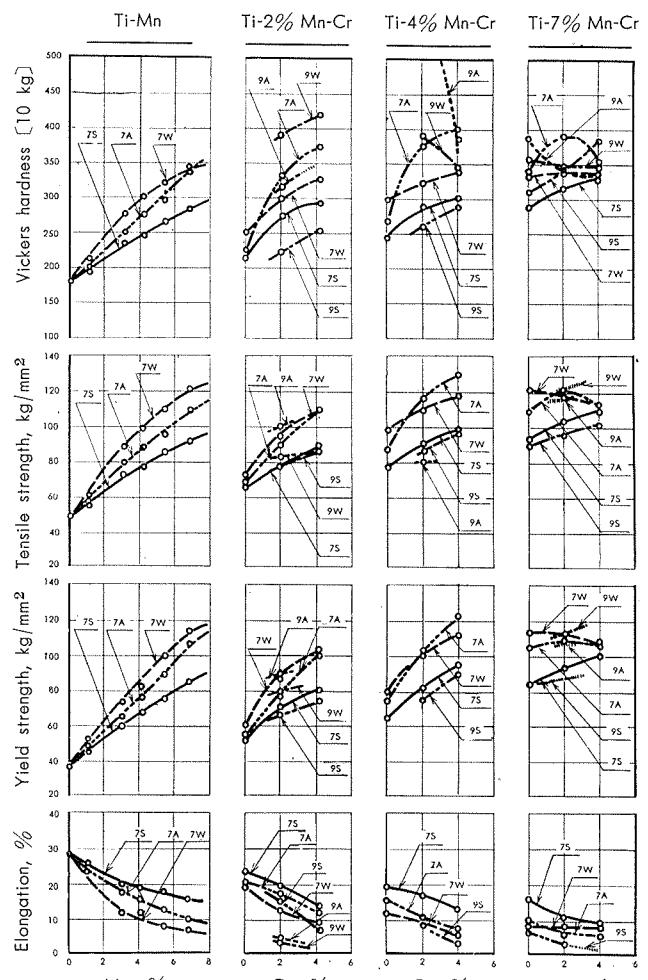


Fig. 50 Mechanical properties of heat treated Ti-Mn-Cr alloy sheets.

先の各図に示した成分および熱処理と機械的性質との関係については、各系毎に Fig. 43, 49 および 50 に総括して示したので、一々説明することは省略するが、着目すべき点を記せば次の如くである。

(1) 焼鈍温度 (700°C 又は 730°C) からの冷却速度の影響

チタニウム—アルミニウム—銅系およびチタニウム—アルミニウム—マンガン系合金のアルミニウム 4 %以上基のものでは冷却速度による性能の大差はみられないが、チタニウム—アルミニウム—マンガン系合金の 2 %アルミニウム基のものおよびチタニウム—マンガン—クロム系合金では水冷又は空冷により硬脆化し、その程度は一般に空冷のものの方が大である。この原因については前報のチタニウム—マンガン系合金の所で記したのと同様に考えてよいであろう。

要するに、各系の合金共 700°C 又は 730°C の熱処理では性能が劣化する場合こそあれ改善は望めない。

(2) 900°C からの熱処理について

(i) チタニウム—アルミニウム 2 元系合金では、 900°C からの急冷は一部のものでは $\alpha + \beta$ 2 相からの冷却になるが、この場合でも冷却速度による性能の変化はみられない。

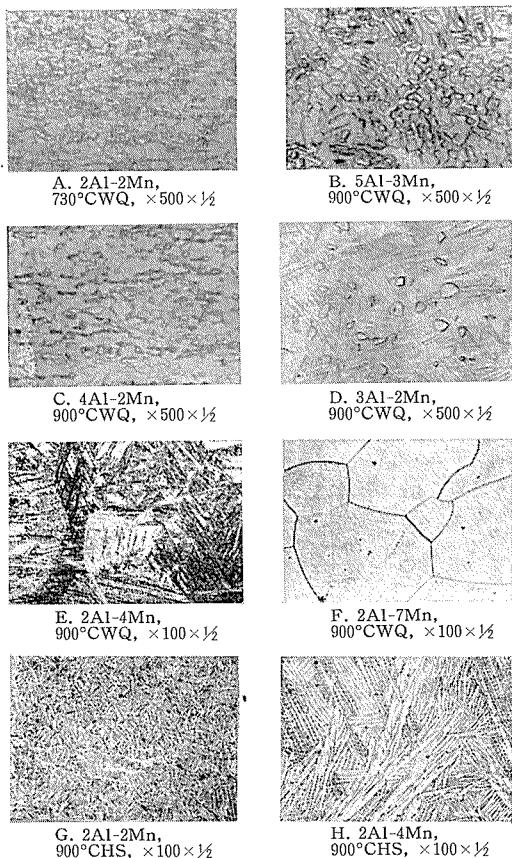


Photo 2. Microstructure of heat treated Ti-Al-Mn alloy sheets.

(ii) 3元系になると900°Cからの冷却では何れも冷却速度により性能が変化する。

(iii) チタニウム—アルミニウム—銅系およびチタニウム—マンガン—クロム系合金では、900°Cから急冷すると硬脆化するのみで特に変った性能はみられない。徐冷の場合には結晶粒の粗大化によると思われる脆化がみられるのみである。

(iv) チタニウム—アルミニウム—マンガン系合金の4.5および7%アルミニウム基の一部のものは、900°Cからの水冷によって「焼鈍材に比し抗張力は上るが降伏点は却って下り、抗張力と降伏点の差が大きくなる。伸率は変らぬか或いは却って向上する。カタサは一般に低くなる」という特異な変化がみられる。この特異性の機構および応用については後報予定のチタニウム—5%アルミニウム—3%マンガン系合金の研究の項で考察するが、降伏点と抗張力が離れ、然も韌性が低下せぬというのは成形加工上好ましい特性と考えられ注目すべきである。900°Cから水冷した試料のアルミニウムおよびマンガン量と降伏点／抗張力の比との関係を図示してみるとFig. 44下方の如くなり、アルミニウム4~7%，マンガン2~4%の範囲で以上の特性がみられる。

この範囲の中、特に5%アルミニウム—3%マンガン合金は、前記の如く又この図の左方にみる如く、焼鈍材では降伏点と抗張力が非常に接近していたものであり、この合金において、熱処理により降伏点と抗張力

が離れたり接近したりする特性が特に顕著である点は注目すべきである。又、この合金は、前にも考察した如く有効な α 安定化元素と有効な β 安定化元素とを複合添加したもので焼鈍材の抗張力は100kg/mm²に近く、韌性も相当あるから実用合金の候補として注目すべきであろう。

4. 総括

前報の2元系に関する検討に引き続き、3種の3元系すなわちチタニウム—アルミニウム—マンガン、チタニウム—アルミニウム—銅およびチタニウム—マンガン—クロム系合金について、2元系の場合と同様の検討を行なった。すなわち、この3系統につき、各合金元素の含有量を夫々数%迄系統的に変えた試料（鋳塊：約3kg）を作り、合金元素の種類および量と熱間および冷間の加工性、カタサ、強度、韌性および熱処理特性との関係を求めて比較検討した。その結果、チタニウム—アルミニウム—銅およびチタニウム—マンガン—クロム系では特に注目すべき結果は得られなかつたが、チタニウム—アルミニウム—マンガン系の一部（特にチタニウム—5%アルミニウム—3%マンガン合金）では、高い強度および適当な韌性と共に、熱処理により降伏点と抗張力が非常に離れたり殆んど同じになつたりするという有用な熱処理特性が見出された。

IV. 実用合金の撰定

製品化する高力合金の撰定にあたっては、米国で規格化されている合金の値を参考し焼鈍材の抗張性が次の如くであることを前提条件にした。

すなわち、抗張力120,000psi（約84kg/mm²）以上

伸率10%以上（ASTM型試験片の値で）

この条件に適合した上、なるべく加工性が良く韌性に富み、出来れば有用な熱処理性も期待し得ることを目標にして、前報も含めた以上の研究範囲から板用および棒、鍛造品用の合金を撰んでみると夫々次の如くである。

板用：以上の各結果にみる如く、実験した範囲では強度の増加に有効で韌性の減少が最も少ないのはチタニウム—マンガン系であり、然もこの系統は熱間および冷間の圧延加工性に富んでいる。そこで板用合金はこの系統から撰ぶことにし、上記の抗張性の条件に適合するものとして結局米国で実用されているチタニウム—8%マンガン合金を撰定した。尚、この合金の熱処理に伴う性能の変化については必ずしも明らかでないのでその後詳しく述べて検討した。（後報の予定）

棒および鍛造品用：この場合は、熱間鍛造性が良いことは条件にしたが圧延性は2次的に考え、高い強度と熱処理性を優先条件としてチタニウム—5%アルミニウム—3%マンガン合金を撰んだ。前節に示した如くこの合金は100kg/mm²に近い抗張力を有し、且、熱処理によって抗張力と降伏点を接近させたり離したり出来る特性を有している。

高力合金としては以上の2種を撰定したが、化学工業裝

置等の材料としては、これ程強くなくてもよいがしかしもっと加工し易い合金、すなわち、高力合金と純チタニウムとの間の、抗張力 70kg/mm^2 前後、伸率20%前後の板にも捧、鍛造品にもなるような合金がしばしば要求される。この要求に適合する合金は前記研究結果の中に幾つかあり仲々優劣をつけ難いが、発生したスクラップをチタニウム—8%マンガン合金およびチタニウム—5%アルミニウム—3%マンガン合金と相互に利用し得る経済的利点を考慮に入れ、結局中程度の強度の合金としてはチタニウム—2%アルミニウム—2%マンガン合金を撰定した。尚、著者がこの合金を撰定して後英國ICIより入手したパンフレットを調べた所、撰択された根拠は明らかでないが期せずして同成分の合金が314Cなる名称で実用候補とされており、用途は不明であるがその後製品化されているようである。

文 献

- 22) R. F. Domagala and W. Rostoker: Trans. ASM, 47(1957)
565.
- 23) 佐藤知雄、黄燕清、近藤豊: 日本金属学会昭和34年(1959)春季大会講演

超タジュラルミン並びにアルミニウム合金7075の
金属間化合物が疲労強度に及ぼす影響について

深井誠吉 竹内勝治

On the Effects of Intermetallic Compounds in Extruded
Extra-Super-Duralumin and 7075 Aluminium Alloys
on Their Fatigue Strengths

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

住友軽金属工業株式会社

論 文

超々ジュラルミン並びにアルミニウム合金7075の
金属間化合物が疲労強度に及ぼす影響について*

深 井 誠 吉** 竹 内 勝 治***

On the Effects of Intermetallic Compounds in Extruded
Extra-Super-Duralumin and 7075 Aluminium Alloys
on Their Fatigue Strengths

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

Wrought aluminium-zinc-magnesium-copper alloys always contain manganese and chromium which are added to prevent season-cracking and it is known that those or each added elements are apt to induce the formation of large-intermetallic-compounds under a certain manufacturing condition. These troubles are usually encountered in large extruded shapes. When these large-intermetallic-compounds are detected in a material by the use of ultrasonic pulse-echo techniques or to be found on the machined surface of structural materials, the question arises how much influence they have on the strengths, especially fatigue properties in aircraft construction materials. In this report, the authors studied the effect of intermetallic compounds on the fatigue strengths of extruded Extra-Super-Duralumin (ESDT) and 7075-T6 aluminium alloys and these studies on the ESDT were carried out from 1940 to 1945.

Fig. 1 shows a S-N curve of extruded ESDT aluminium alloy. The chemical compositions and hardness values of each specimen are not so different but the plots on the S-N curve scattered. It is a rare case that the stronger specimens seem to have more intermetallic compounds than weaker specimen as shown in Photo. 1.

Photo. 2 and Fig. 2 show the fatigue data of extruded ESDT aluminium alloy. There is no difference in chemical composition of each fatigue test specimen, but the stronger specimens contain less-intermetallic-compounds in contrast with the results shown in Fig. 1 and Photo. 1. Fig. 4 also shows the results of the rotating-beam fatigue tests of extruded ESDT aluminium alloys. The tensile properties of each specimen are the same, but the specimen which contained less-intermetallic-compounds had longer fatigue life than that of the specimen which contained more, and the plots of the S-N curve for the latter were somewhat scattered. Fig. 6 shows the plain-bending fatigue tests of extruded thin shape and Fig. 7 shows the rotating-beam fatigue tests of extruded rods of ESDT aluminium alloys. These results show that the more-intermetallic-compound specimens have lower fatigue strength than the less-intermetallic-compound specimens and the difference of fatigue strength at 10^7 cycles is about 20 percent. Fig. 8 shows the effect of the manganese content on the rotating-beam fatigue strength of ESDT aluminium alloys, and their chemical compositions, mechanical properties and micro-structures are shown in Tables 13 and 14 and Photo. 8, respectively. These results show that the amount of intermetallic compounds increases, and elongation, impact value and fatigue strength decrease with the increasing amount of manganese.

Fig. 14 shows the plain-bending fatigue tests of extruded 7075-T6 aluminium alloy. The specimens have large-intermetallic-compounds on their central surface. These defects were detected by the ultrasonic pulse-echo techniques and brought out on the surface by the machining process. Typical samples are shown in Photo. 9 and 10. The fatigue strengths at lower cycles reveal no difference between the non-defective and defective specimens but the latter shows about 10 percent lower value at 10^7 cycles than that of the former.

As a result of these studies, the authors consider that the intermetallic compounds should be in the form of small particles and uniformly distributed in the material.

* 昭和36年6月7日 軽金属研究会第20回春期大会（名古屋）にて発表 ** 研究部 工学博士 *** 研究部

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu 合金は Season cracking を防ぐために小量の Mn および Cr を添加するが、製作条件によって、例えば押出形材などはそのためにかなり大きな金属間化合物 ($MnAl_6$ 、または $CrAl_7^{(1)}$) をつくることがある。

金属間化合物が疲労強度に及ぼす影響は Cavity の効果として評価し得る。すなわち、金属間化合物そのものが問題となるのではなく、例えば、表面にあるものも Cavity を形成しているものとみなし、また、内部にあるものも金属間化合物、すなわち、Cavity として考えるわけである。のために均一な応力分布がさまたげられ、かつ、応力集中をおこすわけであるから、これらはその大きさと形状によって切欠とみなして取り扱うことができよう。しかし、実際問題として超音波探傷試験によって比較的大きな金属間化合物があることを発見したり、また、成形加工した形材の表面にそれが現われたりした場合、それらがどの程度まで疲労強度に影響をおよぼすか明らかにする必要がある。本報は Al-Zn-Mg-Cu 合金の代表的な材質、すなわち、超々ジュラルミン (ESDT) 並びにアルミニウム合金 7075 について金属間化合物が疲労強度に及ぼす影響を数例について検討した。

2. 実験および結果

2.1 例 その1

Table 1 に示す ESDT, 25mm ϕ 押出棒を小野式疲労試験機 (1,700 rpm) で疲労試験（試験片は平行部の直径 10mm ϕ 、その仕上はエメリー研磨紙 4/0 仕上とした。以下の各実験もとくに断わらない限り同様である）を行った際に、Fig. 1 に示すように試験片 No. 105, 107 並びに 102 は特別に強かったのでその原因を調べた。試験片 No. 103, 106, 108 並びに 111 は S-N 曲線の描き方によって強い方になるかも知れないので比較の対象から除外し、他の試験片を前述のものと比較することにした。

各試験片の化学成分並びにカタサは Table 2 に示すように各試験片間に余り差が見受けられない。顕微鏡組織は Photo. 1 に示し、強い試験片は弱いものよりも金属間化合物が僅かながら多いように見受けられた。また、その疲

Table 1 Mechanical properties of ESDT aluminium alloy.

Size and manufacture	Heat treatment	Mechanical properties		
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
25mm ϕ , extruded	470°C × 2h water quenched and 125°C × 24h tempered	62.0	66.9	6

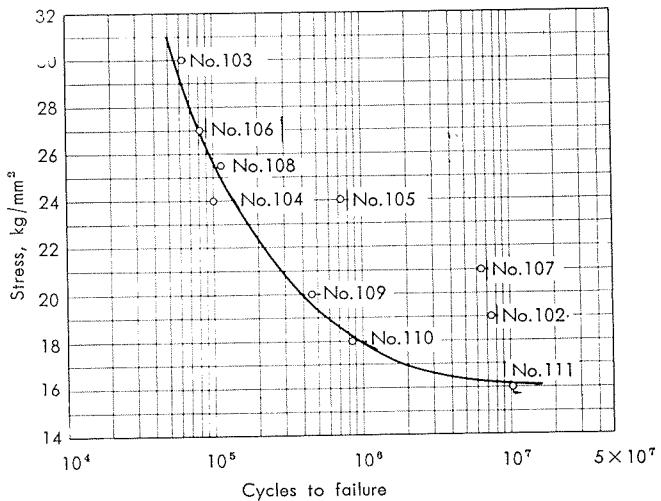


Fig. 1 S-N curve of extruded ESDT aluminium alloy.

労破面は後者よりも若干粗いようであった。

本実験結果は金属間化合物の多い方がやゝ強いことになるが、このような例は後述する各実験では得られなかった。

2.2 例 その2

つぎに、Table 3 に示す ESDT, 20mm ϕ 押出棒について同様に疲労試験を行ったところ、Fig. 2 に示すように S-N 曲線上の点が不揃いであった。その原因を調べるために、繰り返し数 10^7 附近で破壊した各試験片について化学成分並びに顕微鏡組織を検討すると Table 4 並びに Photo. 2 にそれぞれ示すようであった。すなわち、化学成分は各試験片間に差がないが、比較的弱い試験片 No. 143 並びに 150 は強い試験片 No. 141 並びに 148 よりも金属間化合物が多く、研磨面全体も黒ずんで見えることが判った。

Table 2 Chemical composition and hardness of each specimen.

Specimen	Mark	Chemical composition, %								Rockwell hardness, "B" scale
		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al	
Weaker	No. 104	7.70	1.39	2.02	0.59	0.19	0.36	0.18	Bal.	89.4
	No. 109	7.72	1.37	1.99	0.58	0.19	0.34	0.18	Bal.	88.5
	No. 110	7.66	1.36	1.88	0.59	0.19	0.34	0.18	Bal.	88.3
	Mean	7.69	1.37	1.96	0.59	0.19	0.35	0.18	Bal.	88.8
Stronger	No. 105	7.62	1.39	1.85	0.59	0.19	0.32	0.18	Bal.	89.5
	No. 107	7.80	1.31	1.95	0.58	0.20	0.36	0.18	Bal.	88.3
	No. 102	7.70	1.38	1.85	0.58	0.20	0.34	0.18	Bal.	89.5
	Mean	7.71	1.36	1.88	0.58	0.20	0.34	0.18	Bal.	89.1

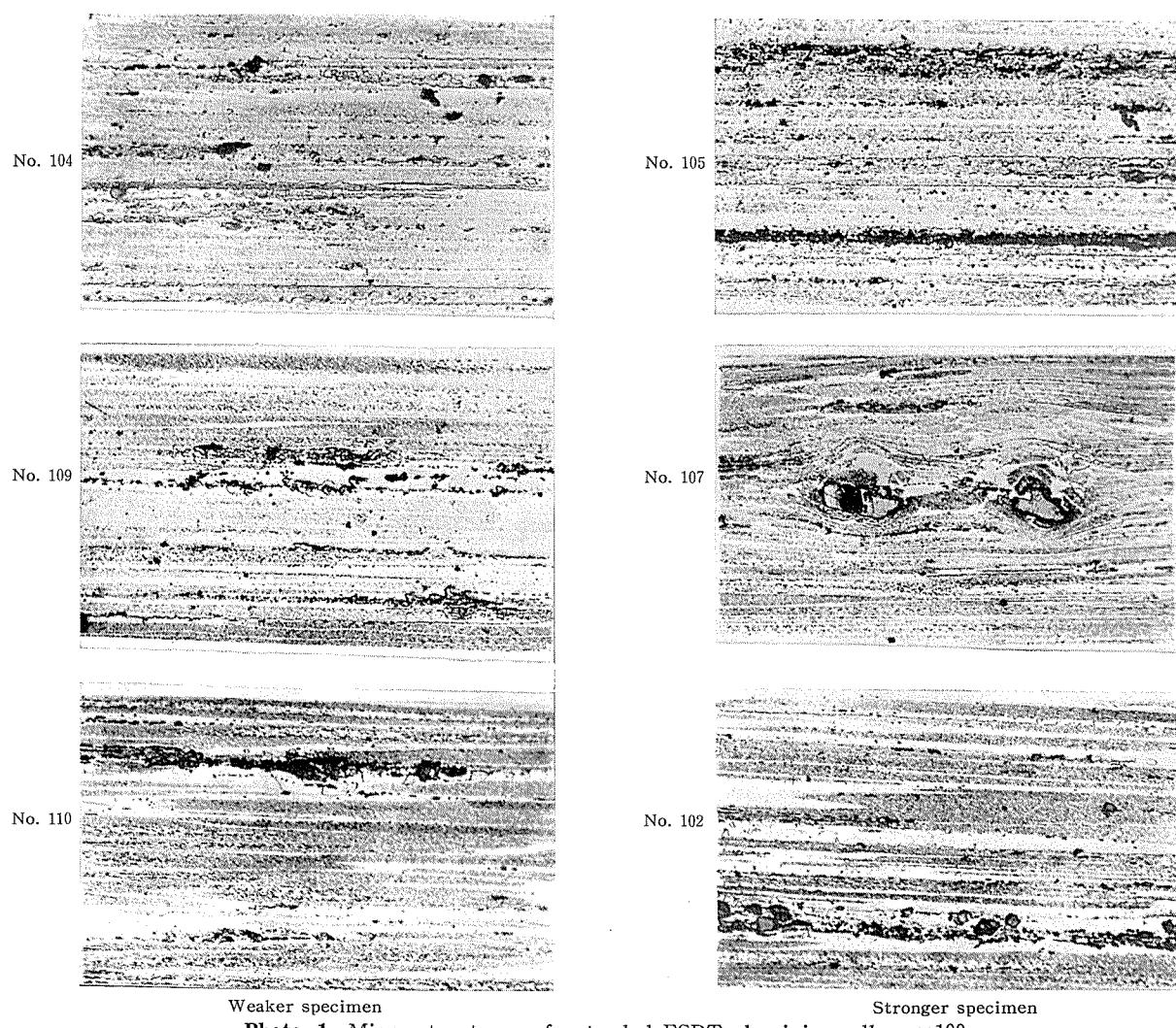


Photo. 1 Micro-structures of extruded ESDT aluminium alloy. $\times 100$

Table 3 Mechanical properties of ESDT aluminium alloy.

Size and manufacture	Heat treatment	Mechanical properties			
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Rockwell hardness, "B" scale
20mmφ extruded,	470°C×2h water quenched and 90°C×24h tempered	50.0	62.5	11	85

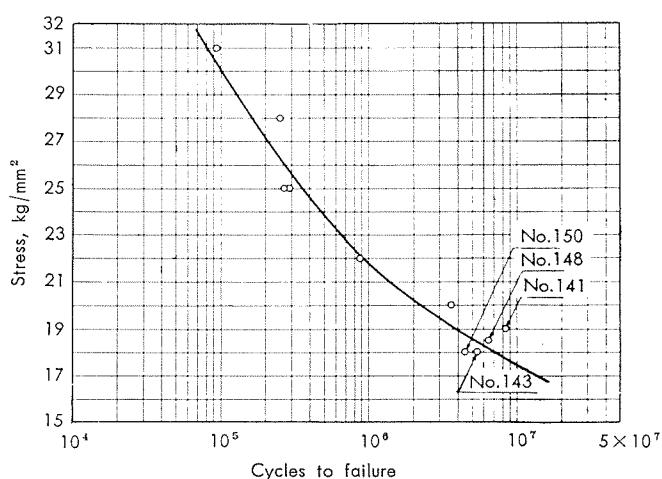


Fig. 2 S-N curves of extruded ESDT aluminium alloy.

Table 4 Chemical compositions of fatigue tested specimens.

Specimen	Chemical composition, %							
	No.	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Al
141	7.56	1.34	1.86	0.60	0.21	0.36	Bal.	
148	7.78	1.36	1.93	0.61	0.21	0.38	Bal.	
143	7.76	1.34	1.90	0.60	0.22	0.38	Bal.	
150	7.80	1.37	1.98	0.60	0.22	0.36	Bal.	

2.3 例 その3

ESDT 押出形材を陽極酸化処理したところ、Photo. 3 に示すように金属間化合物の多いもの(マークB)を発見したので比較的少ないもの(マークA)とその疲労強度を比較した。

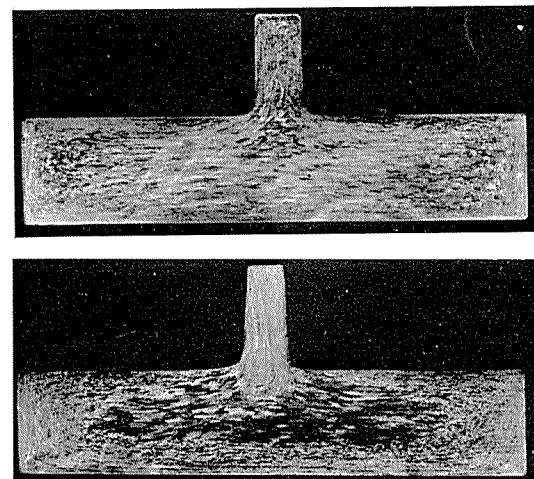
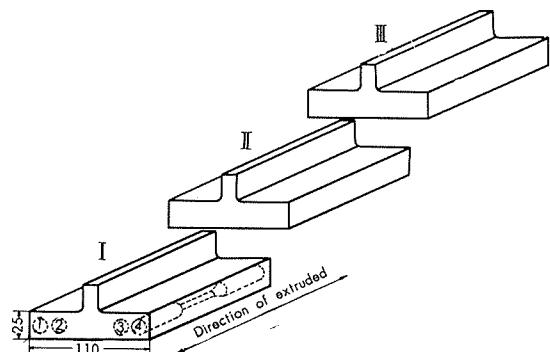
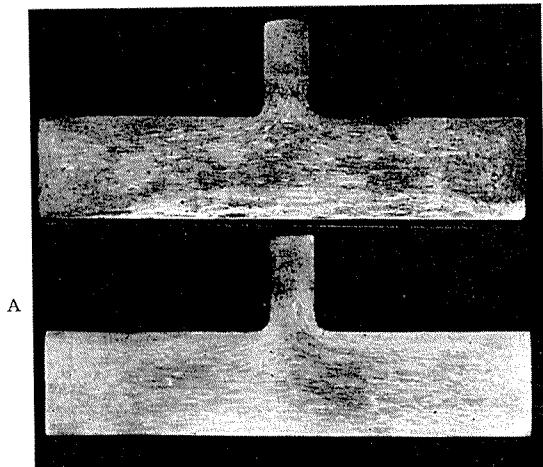
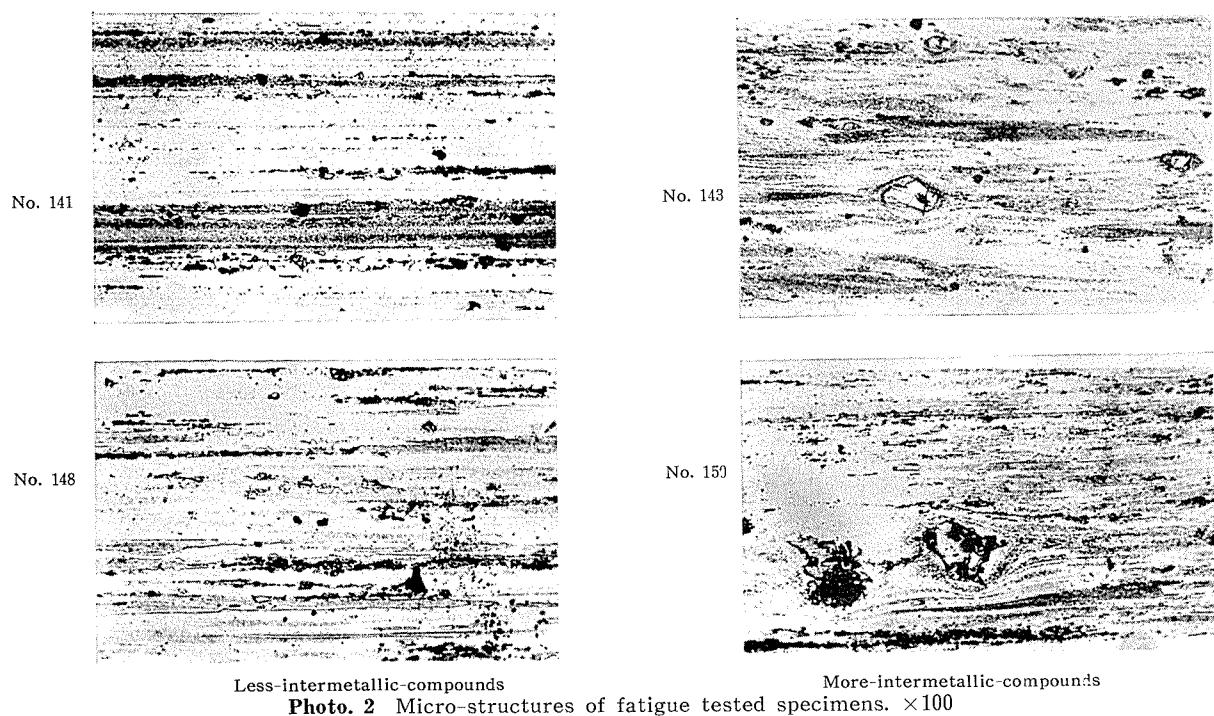


Photo. 3 Photograph of the section after the anodizing of extruded ESDT aluminium alloys.
(The dots show the intermetallic compounds)

Photo. 4 Macro-structures of perpendicular section of extruded ESDT aluminium alloy.

両試材は Fig. 3 に示すように 3 等分し、その各々から押出方向に疲労試験片を採取した。なお、マクロ組織は Photo. 4 に示す。

疲労試験は小野式疲労試験機を用いて行い、応力は 20, 18 および 16 kg/mm^2 の 3 応力段階をえらんで試験した。S-N 曲線は Fig. 4 に示す。つぎに、疲労試験終了後の各試験片について掘みの部分より引張試験片を採取し、引張性質を測定した結果を Table 5 に示し、また、その化学成分の 1 例は Table 6 に示す。

疲労寿命は試材 A の方が B よりも長いが、引張性質は両試材間に差が殆んどない。また、金属間化合物の多いものは少ないものよりも S-N 曲線上の点が散らばり易いと云えよう。

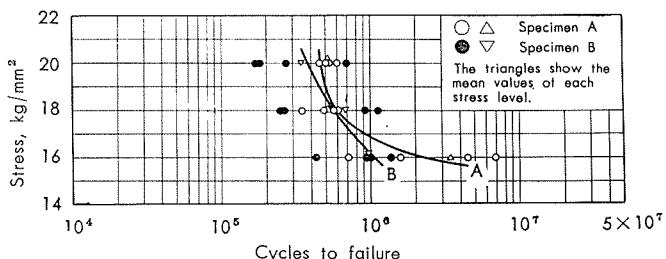


Fig. 4 S-N curves of extruded ESDT aluminium alloys.

Table 5 Mechanical properties of specimens.⁽¹⁾

Intermetallic compounds	Mark	Mechanical properties (2)		
		Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %
Less	A-I	50.2	60.2	10
	A-II	47.3	57.8	12
	A-III	49.7	60.5	11
	Mean	49.3	60.3	11
More	B-I	48.8	59.9	10
	B-II	49.0	58.5	10
	B-III	47.1	62.4	10
	Mean	48.3	60.3	10

(1) The values determined each fatigue specimen after fatigue tested and represent the mean value of four specimens. These specimens extracted on the shank of fatigue specimens.

(2) Specimen dia.: 6mmφ, gauge length: 20mm.

Table 6 Chemical compositions of fatigue test specimens.

Mark	Chemical composition, %							
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al
A-I-4	8.20	1.54	2.20	0.54	0.20	0.37	0.32	Bal.
A-II-1	8.30	1.54	2.22	0.56	0.20	0.35	0.30	Bal.
B-II-4	8.02	1.78	2.15	0.60	0.19	0.31	0.32	Bal.
B-III-1	8.12	1.70	2.18	0.56	0.17	0.31	0.31	Bal.

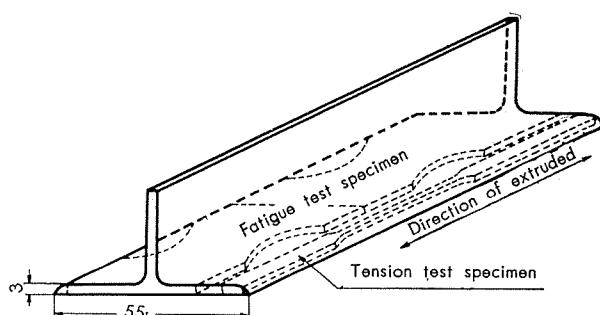


Fig. 5 Location and orientation of test specimens.

2・4 例 その4

つぎに、前項の供試材よりも薄肉な ESDT 押出形材について試験した。金属間化合物の少いものを C、多いものを D とし、供試材の寸法並びに各試験片の採取位置を Fig. 5 に示す。

各試験片の化学成分並びに機械的性質は Table 7 および 8 にそれぞれ示す。顕微鏡組織の 1 例は Photo. 5 に示す。

Table 7 Chemical compositions of specimens.

Intermetallic compounds	Mark	Chemical composition, %							
		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al
Less	C-1	8.00	1.45	2.13	0.48	0.19	0.29	0.37	Bal.
	C-2	8.04	1.39	2.10	0.48	0.19	0.30	0.31	Bal.
	C-3	7.98	1.39	2.04	0.48	0.20	0.28	0.27	Bal.
More	Mean	8.01	1.41	2.09	0.48	0.19	0.29	0.32	Bal.
	D-1	8.42	1.42	2.83	0.74	0.20	0.31	0.27	Bal.
	D-2	7.70	1.41	2.51	0.72	0.19	0.33	0.31	Bal.
	D-3	8.06	1.50	2.56	0.72	0.19	0.33	0.31	Bal.
	Mean	8.06	1.44	2.63	0.73	0.19	0.32	0.30	Bal.

Table 8 Mechanical properties of specimens.⁽¹⁾

Mark	Mechanical properties (2)		
	Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %
C-1	55.0	60.0	10
C-2	55.4	60.2	10
C-3	55.9	60.8	10
Mean	55.4	60.3	10
D-1	52.0	55.1	3
D-2	52.8	55.3	3
D-3	53.0	56.4	7
Mean	52.6	55.4	4

(1) Heat treatment: $450^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ water quenched and $125^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ tempered.

(2) Specimen size, Thickness: 2mm and gauge length: 45mm.

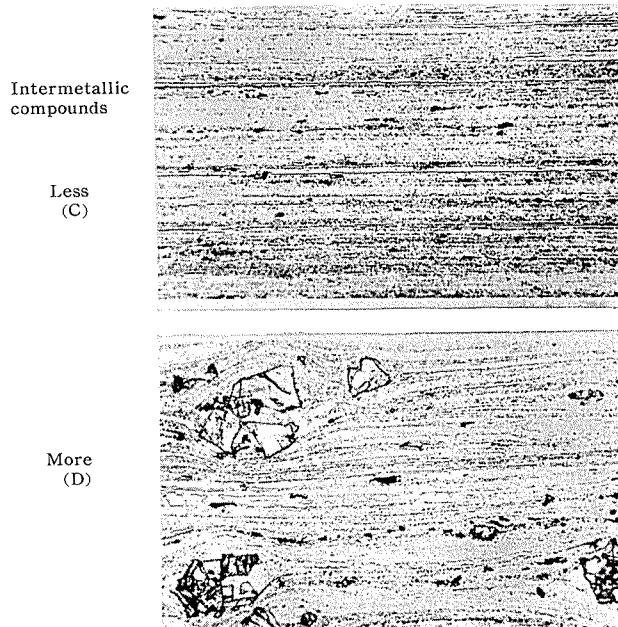


Photo. 5 Micro-structures of extruded ESDT aluminium alloys. $\times 100$

疲労試験はシエンク型振動疲労試験機(容量 4kg-m, 3,500 cpm)を用いて行い、実験は繰り返し数 10^7 の疲労強度を測定した。試験片は厚さ 2mm に削り、その形状並びに仕上は従来と同様とした。S-N 曲線は Fig. 6 に示し、疲労強度並びにその低下率は Table 9 に示す。

試材 D は C よりも Cu 量がおよそ 0.5%, Mn 量が 0.2%ほど多く、静的強度並びに伸びが低い。疲労強度も同様に低く、しかも、繰り返し数が多くなるほどその差が明瞭になる。

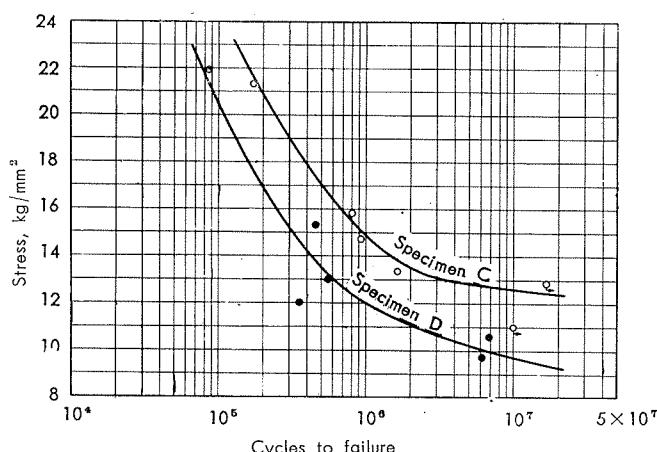


Fig. 6 S-N curves of extruded ESDT aluminium alloys.

Table 9 Fatigue strengths of specimens.

Specimen	Fatigue strength, kg/mm ²		
	10^5	10^6	10^7
C	(24.6)	14.8	12.6
D	20.5	12.0	9.7
Reduction, (1) %	(16.7)	18.9	22.9

(1) Reduction of fatigue strength = $C - D / C \times 100$

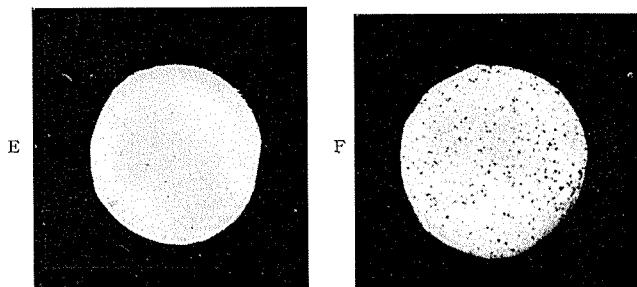


Photo. 6 Macro-structures of perpendicular section (20mmφ) to the extruded direction of ESDT aluminium alloys.

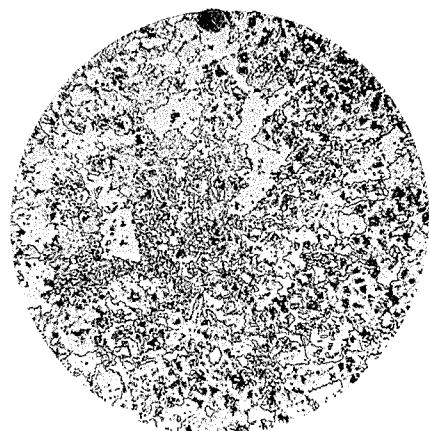
2・5 例 その5

ESDT, 20mmφ 押出棒で金属間化合物の比較的少ないもの(マーク E)および多いもの(マーク F)をえらび、比較試験を行った。

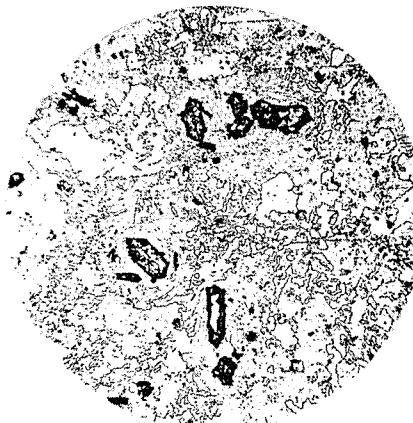
供試材の化学成分は Table 10 に示し、断面のマクロ並びに顕微鏡組織はそれぞれ Photo. 6 および 7 に示す。引張性質並びにカタサは Table 11 に示したが、その試験片の採取要領は例その 3 と同様である。

Table 10 Chemical compositions of specimens.

Intermetallic compounds	Mark	Chemical composition, %						
		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si
Less	E	8.20	1.56	1.92	0.46	0.31	0.27	0.18
More	F	8.24	1.56	1.80	0.66	0.35	0.31	0.19



Intermetallic compounds
Less,
(E)



More
(F)

Photo. 7 Micro-structures of extruded ESDT aluminium alloys. $\times 100$

Table 11 Mechanical properties of specimens. (1)

Size and manufacture	Heat treatment	Mark	Mechanical properties		
			Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Rockwell hardness, "B" scale
20mmφ extruded	460°C×1h water quenched and 125°C×24h tempered	E	63.2	13	87
		F	62.4	8	88

(1) The values determined each fatigue specimen after fatigue tested and represent the mean values of whole specimens. The test conditions are the same as shown in Table 5.

疲労試験は小野式疲労試験機を用いて行い、実験は繰返回数 10^7 の疲労強度を測定した。S-N 曲線は Fig. 7 に示し、疲労強度並びにその低下率は Table 12 に示す。

以上の結果によると試材 E は F よりも Cu 量が多く、Mn 量が少ない。引張強さ並びにカタサは両者間に殆んど差がないが、伸びは F の方が低い。疲労強度の傾向は例の 4 と同様であった。

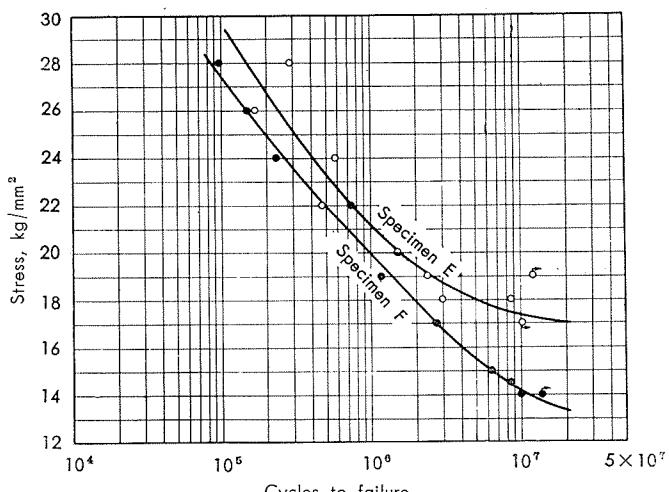


Fig. 7 S-N curves of extruded ESDT aluminium alloys.

Table 12 Fatigue strengths of specimens.

Specimen	Cycles	Fatigue strength, kg/mm²		
		10^6	10^6	10^7
E	(29.8)		21.2	17.3
F	27.4		20.0	14.1
Reduction (1) %	(8.1)		5.7	18.5

(1) Reduction of fatigue strength = $E - F / E \times 100$

2・6 例 その 6

以上の結果にもとづいて、ESD の成分中、Mn の含有量を 0.3, 0.5 および 1.0 % と変えた 3 種類の 25mmφ 押出棒を製作し、その機械的性質並びに疲労強度を比較した。

供試材の化学成分並びに機械的性質は Table 13 および 14 にそれぞれ示し、顕微鏡組織の 1 例は Photo. 8 に示す。

Table 13 Chemical compositions of specimens.

Mark	Added Mn content, %	Chemical composition, %						
		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si
A	0.3	5.90	2.02	1.70	0.34	0.08	0.22	0.22
B	0.5	5.92	2.08	1.66	0.52	0.07	0.24	0.23
C	1.0	5.98	2.18	1.77	0.96	0.08	0.24	0.24
		Bal.						

Table 14 Mechanical properties of specimens.⁽¹⁾

Mark	Tensile properties					Hardness		Charpy impact value, kg-m/cm²
	Elastic limit, kg/mm²	Yield strength, (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Modulus of Elasticity, kg/mm²	Brinell, 10/500/30	Rockwell, "B" scale	
A	28.0	57.6	64.3	10	7140	151	90	2.4
B	30.7	58.6	65.0	8.5	7200	153	90	1.6
C	27.3	60.7	64.6	4	7310	159	90	0.9

(1) Extruded 25mmφ and heat treated at 450°C×1h water quenched and 125°C×24h tempered.

疲労試験方法は例の 5 と同様であり、S-N 曲線は Fig. 8 に示す。疲労強度は Table 15 に示す。

以上の結果によると、Mn 量が多くなると耐力、弾性率は増加するが伸びと衝撃値は減少し、引張強さ並びにカタサは余り変らないことが判る。疲労強度は Mn 量が多くなると高応力側において向上するが低応力側においては低下した。

金属間化合物は Mn 量が多くなると Photo. 8 に見られるように増加するわけである。金属間化合物をなくすることはできないから、その影響をさけるためにはその 1 つを極めて小さくすることが望ましいのではなかろうか。

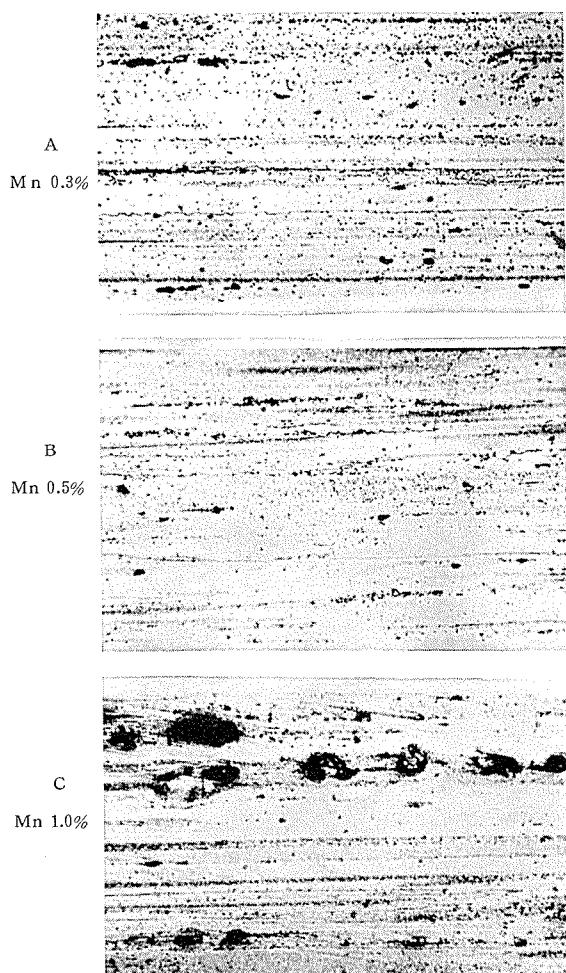


Photo. 8 Micro-structures of extruded ESDT aluminium alloys. $\times 100$

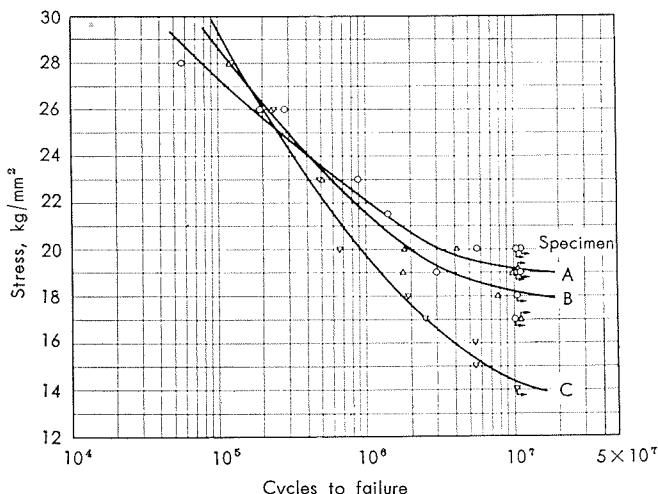


Fig. 8 S-N curves of extruded ESDT aluminium alloys.

Table 15 Fatigue strengths of specimens.

Specimen	Fatigue strength, kg/mm ²		
	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
A	27.3	22.0	19.2
B	28.8	21.7	18.2
C	29.4	19.7	14.4

2.7 例 その7

Fig. 9 に示す 7075-T6 大型形材について超音波探傷検査を実施したところ、内部に欠陥があるものを見出したので欠陥の大キサと疲労強度の関係を検討した。

供試材の化学成分並びに健全部の機械的性質の1例は Table 16 および 17 にそれぞれ示す。

超音波探傷器は東京計器製 UR-I 型を用い、Fig. 10 に示す 7075 試験片の標準欠陥が距離 243mm (斜角) から測定して反射パルスの高サ片側 30mm になるように総合感度を調整 (周波数 2.25MC, パルス巾 5 目盛、妨害抑制 0 または 3, パルス同調 8.5 または 8.6, 感度 0.5 または 2.3, ケーブル長さ 1.5m) し、試験は欠陥から 230mm の位置で行った。

超音波探傷検査で発見した欠陥はシェーバー加工 (1 回の切削深さ 0.1~0.2mm) して検出し、かつ、その形状を小坂技研製 MD-III 型触針式粗さ計を用いて押出方向に直角なる方向について測定した。

疲労試験はシエンク型振動疲労試験機 (容量 4kg-m) を用いて行い、実験は繰り返し数 10²~10⁷ の範囲に亘って行ったので繰り返し速度も 1.8, 108 および 3,500 cpm とした。疲労試験片は厚さ 3mm とし、Fig. 11 に示す。健全材試験片の仕上はエメリーリング紙 4/0 仕上とした。欠陥材試験片は欠陥がその中央に位置するように採取し、欠陥のある面はバフ研磨仕上とし、その裏面の仕上は健全材と同様と

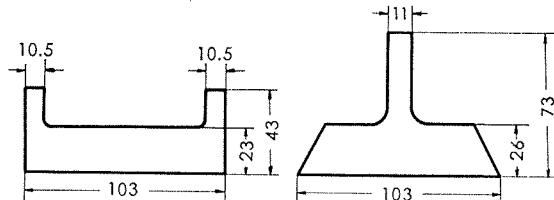


Fig. 9 Sizes and dimensions of extruded 7075-T6 aluminium alloys.

Table 16 Typical chemical compositions of specimens.

Specimen	Chemical composition, %								
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Ti	Al
7075-T6	5.56	2.68	1.61	0.01	0.32	0.21	0.12	0.02	Bal.

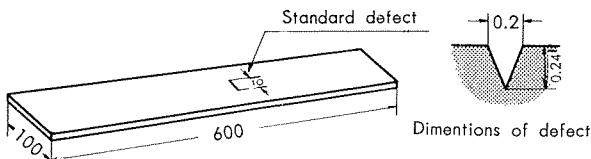


Fig. 10 Standard sample of ultrasonic inspection.

The inspection carried out at 230mm apart to the defect of specimen, and controlled to be shown 30mm height of puls-echo at 243mm from the defect of standard sample above mentioned.

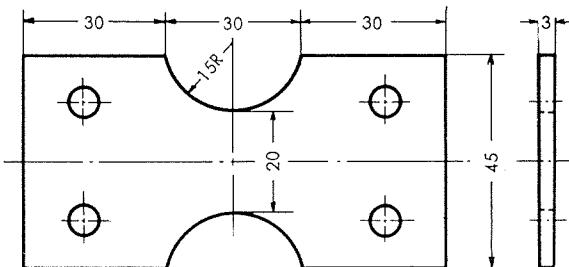


Fig. 11 Form and dimensions of fatigue test specimen.した。

超音波探傷試験結果、シェーバー加工によって見出した欠陥の触針による測定結果、欠陥 (疲労試験片) の外観写真並びにその顕微鏡写真などは代表例をそれぞれ Fig. 12 ~13, Photo. 9~10 に示す。S-N 曲線は Fig. 14 に示す。各繰り返し数における疲労強度並びにその減少率は Table 18 に示す。なお、Table 18 より判るように繰り返し数 10³ 以下の曲げ応力は引張強さよりも大きい。シエンク型振動疲労試験機で曲げ疲労試験を行うと高応力では試験片に曲げ応力の外に軸方向の圧縮応力が作用して実際の応力は見掛けの応力よりも小さいのであろう。したがって、この考え方を入れると Table 18 の各値は Table 19 のようになり、その修正 S-N 曲線は Fig. 14 に併せて示す。

Table 17 Typical mechanical properties of specimens.

Specimen	Mechanical properties						
	Elastic limit, kg/mm ²	Yield Strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	True breaking strength, kg/mm ²	Elongation, %	Reduction of area, %	Brinell hardness, 10/500/30
7075-T6	46.4	52.5	60.3	68.3	12	13	153

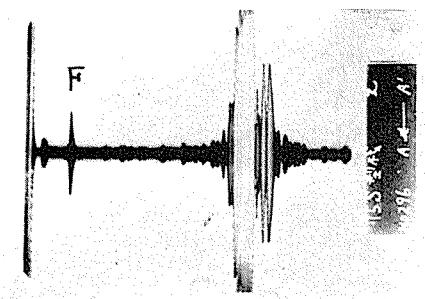


Fig. 12 Typical example of the ultrasonic inspection results. (The height of puls-echo is 10mm on the defect of specimen 2961-A)

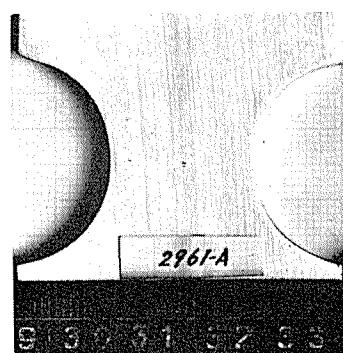


Photo. 9 Photograph of the defective fatigue test specimen. (The dots on the central-surface are intermetallic compounds and its micro-photograph are shown in Fig. 10 (B).)

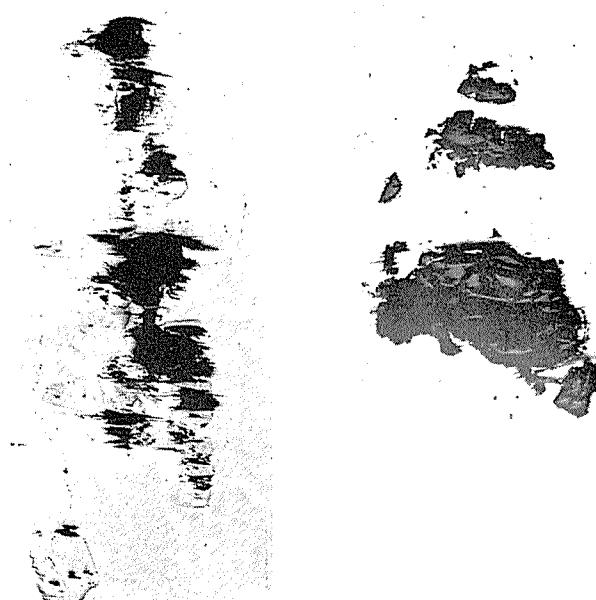


Photo. 10 Typical photographs of intermetallic compounds of extruded 7075-T6 aluminium alloy. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

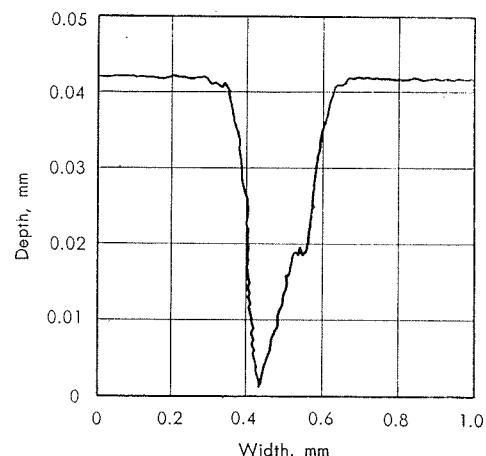


Fig. 13 Typical form and dimensions of the defect. (The calibration was done to the perpendicular max. width to extruded direction of the specimen 2961-A by the roughness tester.)

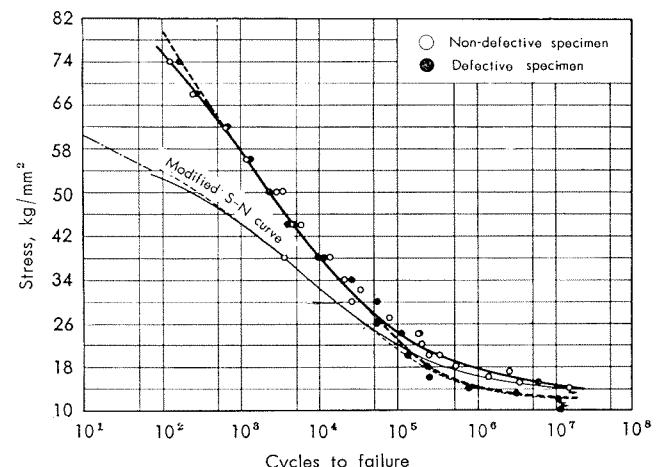


Fig. 14 S-N curves of extruded 7075-T6 aluminium alloy.

Table 18 Fatigue strength of 7075-T6 specimens.

Specimen	Cycles						Fatigue strength, kg/mm²					
	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
Non-defective specimen	76.1	58.0	38.2	24.7	17.8	14.8	76.1	58.0	38.2	24.7	17.8	14.8
Defective (1) specimen	80.0	58.0	38.2	23.8	15.3	13.1	80.0	58.0	38.2	23.8	15.3	13.1
Reduction (2) %	-5.2	0	0	3.7	14.1	11.5	-5.2	0	0	3.7	14.1	11.5

(1) The defect is a intermetallic compound.

(2) Reduction = N.D.S. - D.S./N.D.S. $\times 100$

Table 19 Modified fatigue strength of 7075-T6 specimens.

Specimen	Cycles						Fatigue strength, kg/mm²					
	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
Non-defective specimen	52.0	44.0	32.0	22.0	16.2	14.0	52.0	44.0	32.0	22.0	16.2	14.0
Defective specimen	53.8	44.0	32.0	21.3	14.3	12.4	53.8	44.0	32.0	21.3	14.3	12.4
Reduction(1), %	-3.5	0	0	3.2	11.7	11.4	-3.5	0	0	3.2	11.7	11.4

Reduction = N.D.S. - D.S./N.D.S. $\times 100$

超音波探傷試験で見出した欠陥はいずれも反射パルス高さ 15mm 以下（平均 7.4mm）のものばかりであって、シエーパー加工後顕微鏡検査した結果は金属間化合物であり、その巾は 1mm 以下のものが殆んどであった。この程度のものは Fig. 14 より判るように疲労強度に余り影響しないようである。すなわち、繰戻し数 $10^2 \sim 10^4$ の範囲における疲労強度は健全材と欠陥材の間に差が見受けられず、繰戻し数が多くなると後者は前者よりも若干低くなるが、その差は繰戻し数 10^7 附近において 10% 程度であった。

本実験のように試験片の中央に金属間化合物がある場合よりもその端部にある方が疲労強度に及ぼす影響は大きいであろう。ただし、これも T. W. Waismann ⁴⁾ らが述べているようにその位置の程度が問題となる。著者らは例の 7 と同一条件で、金属間化合物を形状係数 2.6 の試験片（板厚 3mm、切欠の深さ 12.5mm、切欠半径 0.5mm、巾 20mm）の切欠より 2~3mm 離れた位置において場合と、試験片の中央において疲労強度を測定した結果、両者間に差が見受けられず、しかも、健全材切欠試験片と同一の値を得たことも 1 例として附記する。

なお、金属間化合物から疲労破壊のワレが出発するかと云うことに関しては、実験の範囲ではその例が少なかつた。

10. 結 語

ESDT 並びに 7075 合金押出材について金属間化合物が静的強度並びに疲労強度に及ぼす影響を検討した。得られた結果を要約するとつきのようである。

(1) ESDT は Mn 量が多くなると金属間化合物が増加し、その影響は引張強さよりも伸びに現われ、後者が低い値をもつ場合が多い。

(2) 疲労強度は金属間化合物が多くなると低くなり、しかも、その傾向は繰戻し数が多くなると著しくなる。

(3) 金属間化合物の多少による疲労強度 (10^7 回) の差は本実験の範囲内では ESDT で 20%，7075 合金で 10% 程度であった。

なお、ESDT に関する実験は昭和 15 年頃より機会あるたびごとに行なったものであり、その 1 例は概略のみ発表したこともある。⁵⁾ 今回、7075 合金の実験結果と併せてその詳細を述べた次第である。

文 献

- 1) L. E. Steele, D. L. W. Collins : J. Inst. Metals, 88(1960), 260.
- 2) 五十嵐、深井：住友金属研究報告、4 (昭 15), 3, 192.
- 3) 深井：日本金属学会誌、7. (昭 18), 7 458.
- 4) T. L. Waismann, L. Soffa, P. W. Kloeris, C. S. Yen : Nondestructive Test, 16 (1958), 12, 477.
- 5) 北原、深井：日本金属学会誌、7 (昭 18), 4, 119.

アルミニウム中の微量元素の分析方法について（第2報）

リチウム、ホウ素およびガリウムの定量方法

橋本鹿雄 一柳昭成 加藤栄

Methods for Analysis of Traces of Elements
in Aluminium (Rep.2)

Determinations of Lithium, Boron and Galtium in Aluminium

by Shikao Hashimoto, Akinari Ichiryu and Sakae Kato

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2報）

リチウム、ホウ素およびガリウムの定量方法

橋本鹿雄* 一柳昭成* 加藤栄*

Methods for Analysis of Traces of Elements in Aluminium (Rep. 2)

Determinations of Lithium, Boron and Gallium in Aluminium

by Shikao Hashimoto, Akinari Ichiryu and Sakae Kato

The method of analysis for traces of elements in aluminium has been investigated and in this report the determinations of lithium, boron and gallium was established.

1. Lithium; The sample is dissolved in hydrochloric acid and lithium is flamephotometrically determined at $670.8 \text{ m}\mu$, without separation of aluminium. The calibration curve is made by using lithium-free sample of the same or similar chemical composition as unknown sample. But, without lithium-free sample, the curve is obtained by adding lithium to unknown sample, and the content of lithium is decided by extrapolating the curve to the background intensity. There is no other small additional elements which affect the intensity of the flame. The curve is linear to $20\gamma \text{ Li}$ in 50 ml of solution, and the error of this method is within 1γ . It is found by calculation that the flow rate of solution at maximum flame temperature is not the same as that at maximum intensity.

2. Boron; The sample is dissolved with a mixture of hydrochloric, nitric, and sulfuric acids. After adjusting the acidity of the solution by adding distilled water, most of aluminium is removed by adsorption on cation exchanger, Dowex 50. The effluent is evaporated to fumes of sulfuric acid, and after cooling, heated with 1,1'-Dianthrimide at 90°C for 90 min. Then, the absorbance is measured photometrically at $630 \text{ m}\mu$. Calibration curve up to 4γ of boron in 10 ml is linear, and interfering elements are not found, except the precipitates of sulfates. Co-existence of aluminium less than 10 mg is not objectionable.

3. Gallium; After the dissolution of the sample in hydrochloric acid (3+2), aluminium is eliminated with anion exchanger, Dowex 1. Trace of gallium in the eluted solution by water is extracted with oxine and chloroform, and then fluorimetrically determined at $520 \text{ m}\mu$. Upper limit of this method is 20γ and relative standard deviation is nearly 10%. Gallium in aluminium samples was detected from 50 ppm to 80 ppm, but in pure aluminium was less than 1 ppm.

1. 緒言

¹⁾ 前報にひきつづきアルミニウム中の微量リチウム、ホウ素およびガリウムの定量方法について報告する。

リチウムおよびホウ素は原子燃料の被覆材の規格に含まれている元素であり、それぞれ 80 ppm および 10 ppm 以下となっている。現在用いられているアルミニウム地金中の各々の元素含有量は、これらの数値よりかなり下回るものであるが、一応上記規格の判定に便利な迅速定量方法について検討した。

ガリウムは熱中性子吸収断面積からいえば、2.9 パーン

でアルミニウムの10倍、鉄と同程度で重要性には乏しいが、アルミニウムと同じく第3族の元素であり、不純物として混入されているおそれがある。従って微量不純物定量の対象とした。

2. リチウムの定量方法

2・1 序

微量リチウムの定量方法として吸光光度法が皆無というわけではないが、炎光光度法が一般的で、かつ迅速である。³⁾ アルミニウム中の、ナトリウム、マグネシウムが、炎光分析され、リチウムとしてはマグネシウム、ケイ酸塩の試料について報告されている。その方法としては、主成分を沈殿除去する方法、^{8~10)} イオン交換樹脂で分離する方法、⁷⁾ 分離することなく炎光輝度を測定する方法がある。⁵⁾

* 研究部

主成分を除去することができれば、試料の化学組成にかかわらず定量ができる便利であるが、分離操作中のリチウムの混入や損失を考えると必ずしも適當とはい難い。一方分離することなく測定する方法は炎光分析の干渉効果等からいえば好ましい方法ではないが、多量の試料を処理しなければならない現場分析としては最も望ましい方法である。後者の方法で検討し、ここに報告する。

2・2 実験経過

2・2・1 主な装置と試薬

炎光度計：日立製 EPU-2A の分光光度計に炎光付属装置 H-2 を組み合わせた。燃焼ガスは水素一酸素系を使用。

標準リチウム溶液：塩化リチウム試薬を蒸留水に溶解して用いた。リチウム含有量は基準リチウム溶液と炎光輝度を比較することにより求め、 $70.2\gamma/\text{ml}$ と $7.02\gamma/\text{ml}$ の溶液を使用した。

基準リチウム溶液：特級試薬の炭酸リチムを 120°C で数時間乾燥し、 1.065g を塩酸(1+1) 5ml で溶解し、蒸留水で 200ml にして $1\text{mgLi}/\text{ml}$ とし、これを10倍に希釈して使用した。

なお、標準溶液はポリエチレン製瓶に保存した。

そのほか：塩酸は特級試薬を精製することなく使用し、試料溶解用ビーカーは石英製を用いた。

2・2・2 炎光曲線

リチウムの炎光は波長 $670.8\text{m}\mu$ の輝線が最も感度が高く、 $670\text{m}\mu$ 付近の炎光輝度をみると Fig. 1 になる。

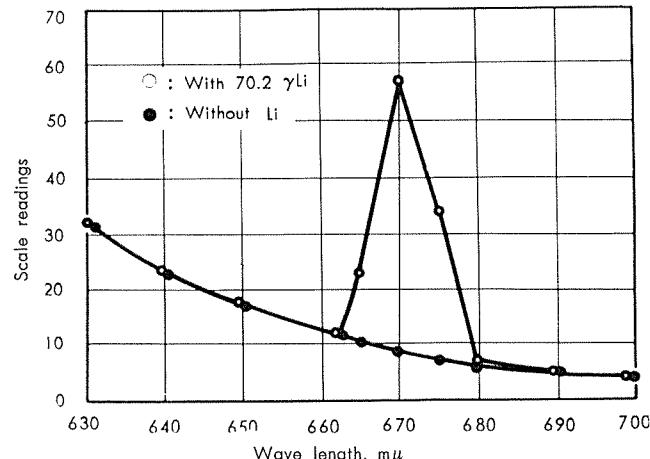


Fig. 1 Relation between flame intensities and wave lengths.

この測定条件は、アルミニウム1gを塩酸(1+1)20mlに溶解し、リチウム 70.2γ を加え 50ml に希釈した溶液を用いる。水素、酸素のガス圧は $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ とし、スリット幅は 0.20mm で一定とした。受光器は光電倍増管を使用し、印加電圧は 858V とした。

バックグラウンドは短波長側で高く、 660 と $680\text{m}\mu$ の輝度を測定して平均値を求め、これを $670.8\text{m}\mu$ のバックグ

ランドとすることとした。

2・2・3 ガス圧の選定

水素圧を一定にして酸素圧を変化させて炎光輝度を測定し、これを 酸素圧/水素圧 の比との関係をみると Fig. 2 となる。各水素圧についての炎光輝度最高点を考えると、水素圧の増加に従ってこの最大点は酸素圧/水素圧 = 3 に収斂している。この関係は塩酸またはアルミニウムの有無に影響されなかった。

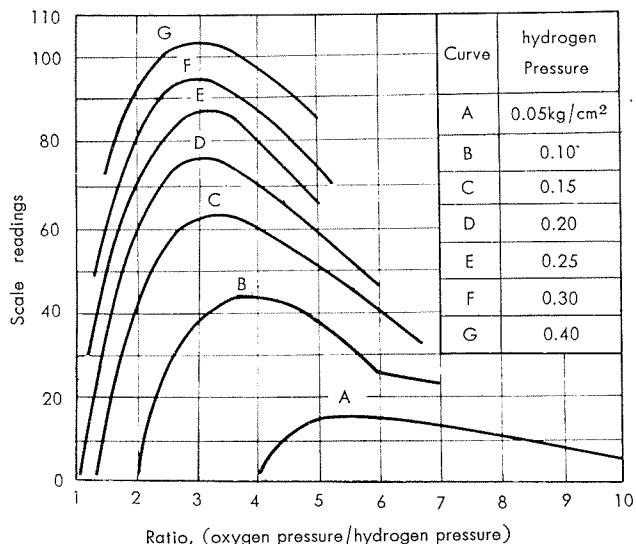


Fig. 2 Relation between gas pressures and flame intensities of lithium at $670.8\text{ m}\mu$.

炎の安定性をみるためにメーターの読みを40と80に合わせて10回測定し、Table 1 の結果を得た。

水素圧 $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 、酸素圧 $0.9\text{kg}/\text{cm}^2$ が感度が高く、炎の安定性も良好であることがわかった。

Table 1 Effect of gas pressures on the reproducibility of flame intensities.*

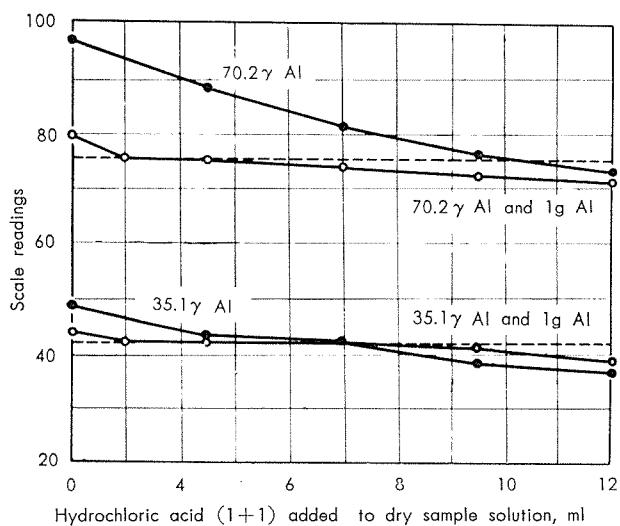
Gas pressures	$\text{O}_2 : 0.9\text{kg}/\text{cm}^2$	$\text{O}_2 : 0.6\text{kg}/\text{cm}^2$	$\text{O}_2 : 0.4\text{kg}/\text{cm}^2$	$\text{H}_2 : 0.3\text{kg}/\text{cm}^2$	$\text{H}_2 : 0.2\text{kg}/\text{cm}^2$	$\text{H}_2 : 0.1\text{kg}/\text{cm}^2$
	Average **	Standard deviation	Relative standard deviation		Average **	Standard deviation
Settings of scaler	80	40	80	40	80	40
Average **	80.3	40.0	80.4	40.0	79.3	40.0
Standard deviation	0.021	0.016	0.029	0.030	0.045	0.049
Relative standard deviation	0.026%	0.040%	0.036%	0.075%	0.057%	0.122%

* Sample solution used is $70.2\gamma \text{ Li}$ and HCl (1+1) 20 ml in 50ml

** Average was taken for 10 readings

2・2・4 塩酸の影響

アルカリ元素の炎光に対して種々の酸の影響が検討され、リチウムについては塩酸は影響しないが、硫酸は輝度を減少させるといわれている。⁹⁾しかし液性によってその影響の度合が異なるので、リチウム単独の場合とアルミニウム共存の場合について検討した。後者の方法はアルミニウム1gを塩酸(1+1)20mlに溶解してから蒸発乾固させ、蒸留水のみで溶解希釈したものを塩酸0mlとして Fig. 3 に示した。



Hydrochloric acid (1+1) added to dry sample solution, ml

Broken lines indicate the flame intensities of the solutions in which the samples of aluminium and lithium are dissolved with 20 ml of HCl (1+1) and diluted with distilled water, without evaporation of hydrochloric acid.

Fig. 3 Effect of hydrochloric-acid on flame intensities.

リチウム単独の場合は塩酸濃度が増すにつれて炎光輝度の低下が顕著で、アルミニウム共存の場合は比較的緩慢である。乾固したものより少量の塩酸を添加した方が塩酸量の変化による輝度の影響は少なく、従って乾固して塩酸を追い出す必要はない。

2・2・5 検量線について

炎光分析は干渉作用がある、この分析法の最も困難な点とされており、理論的に解明されていない。

リチウムの自己干渉については 500 ppmまでの濃度で 670.8m μ の輝線は自己吸収のために彎曲し、610.4m μ の輝線は自己吸収が無視できて直線となったという報告がある。自己吸収のほかにイオン化効果があり、K, Cs のようにイオン化ポテンシャルの低い元素に顕著であり、低濃度の時影響があらわれ、濃度が高くなると自己吸収の効果と相殺されるといわれている。^{12), 13), 14), 15)}

イオン化される原子数の割合は、Saha の式で示され、水素一酸素炎のとき（温度 2450°K）、リチウムは 0.9% イオン化すると計算されている。

共存元素の項で示すようにニッケルの影響はないので純アルミニウム 1g にニッケル 0.5mg を加えて溶解反応を速め、リチウムを添加して検量線を作成した。Fig. 4 に示すように、リチウム単独の場合、アルミニウム共存の場合とも直線となり、自己吸収、イオン化効果は無視することができた。

炎光輝度の測定は一般にメーターのふれを 2 点で調節している。すなわち一定基準液の炎光輝度と装置の暗電流でメーター上の読みを調節する。しかし、著者らの用いた装置では暗電流が測定中に変化し、一回の試料を測定するごとに装置の調節を行わなければならなかった。2, 3 実験したところ暗電流の移動、すなわち零点の移動が 1 定点（本装置では 0.5 目盛）以内であれば、測定された輝度はメー

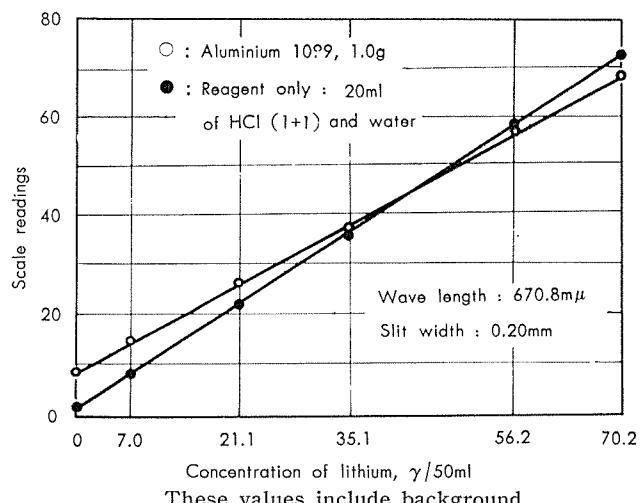


Fig. 4 Calibration curves for lithium.

ター上の読みから零点の移動部分を差引けば一定になることがわかった。従って装置のスリット、感度等は固定して常に零点だけの調節を行って測定することにし、一定基準液による調節は行わず、測定ごとに標準液で検量線を作成することにした。また炎光の輝線は波長に対して鋭敏であるので、波長を固定して全試液の測定を行い、つぎにバックグラウンドの波長に変えて測定することにした。

2・2・6 共存元素の影響

共存元素の干渉作用についての報告には 670.8m μ のリチウム輝線に対し、Ba, Ca, Cr は molecular band を示すので妨害するとか、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の干渉作用その他数多くみることができるが、検量線

Table 2 a) Effect of other elements on the flame intensity of 35.1γ lithium.

Elements	Added, mg	Li found, γ	Elements	Added, mg	Li found, γ
Na	0.1	35.1	Fe	0.1	35.9
Na	0.5	35.8	Fe	0.5	35.1
Na	1.0	36.5	Fe	3.0	37.2
Na	2.0	37.2	Fe	5.0	35.2
Na	3.0	36.5	Fe	10.0	35.9
K	0.1	37.8	Cu	0.1	35.7
K	0.5	35.8	Cu	0.5	35.2
K	3.0	38.6	Cu	1.0	35.1
Ca	0.1	34.4	Cu	2.0	35.7
Ca	0.5	35.1	Cu	3.0	35.7
Ca	3.0	37.8	Ni	5.0	34.4
Co	0.1	36.5	Ni	10.0	35.5
Co	0.5	35.1	Ni	15.0	35.8
Co	3.0	35.3	Mg	10.0	35.1
Zn	0.1	35.7	Mg	20.0	34.5
Zn	0.5	35.1	Mg	30.0	35.5
Zn	1.0	35.2	Cr	0.5	35.5
Zn	2.0	34.4	Cr	1.0	34.9
Zn	3.0	35.2	Cr	5.0	34.3

Table 2 b) Effect of aluminium on the flame intensity of lithium.

Al, γ	Li added, γ	Li found, γ	Al, γ	Li added, γ	Li found, γ
0.5	70.2	83.5	1.0	70.2	70.2
0.6	70.2	82.1	1.1	70.2	69.2
0.7	70.2	79.0	1.2	70.2	65.0
0.8	70.2	77.2	1.5	70.2	57.3
0.9	70.2	76.0			

の場合と同じく実際測定する条件で検討してみなければならない。炎光分析には過量添加法がある、たとえば Rb に対する K の影響は、K の添加量が多いほど影響が少なくなり、また Li に対する Mg¹⁶⁾, アルカリ土類金属に対するアルカリも同様である。この現象を広義に解釈すればリチウム単独よりも、アルミニウム共存の方が、種々の影響は少ないと考えられ、塩酸濃度の影響がこの考え方によると一致する。共存元素の影響は Table 2a に示し、アルミニウム量の影響については Table 2b に示した。

少量の他元素が共存しても定量値は数%の誤差を与えるにすぎず、アルミニウム量は 0.1g の差が 10%近くの誤差を与えることがあるから注意すべきだ。

2・3 定量方法

試料 1g を石英ビーカーに入れ、ポリエチレンの時計ザラでおおい、塩酸 (1+1) 20ml で溶解する。溶解後室温まで冷却し、50ml メスフラスコに移して蒸留水で希釈定容とする。ふりませたのち波長 670.8, 660 および 680m μ ³⁾ の炎光輝度を測定する。660 と 680 m μ の輝度の平均値を 670.8 m μ のバックグラウンドとして 670.8 m μ の輝度より差引き、これをリチウムの炎光輝度とする。同時に作成した検量線より、リチウムの含有量を求める。

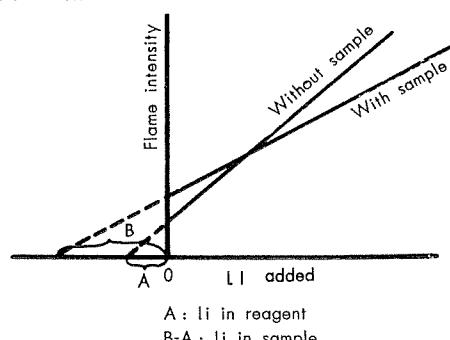
注1) 試料は素手でふれないように注意し、秤量した試料は石英ビーカー内でアルコールと蒸留水で交互に数回洗浄する。

注2) 純アルミニウムの場合は硝酸ニッケル溶液をニッケルとして 500 γ 加えて溶解を速める。

注3) スリット巾 0.2mm とし、水素圧の 0.3kg/cm² 酸素圧 0.9 kg/cm² とする。そのほか装置、検量線の項参照のこと。

注4) 検量線は試料と同一、または類似した化学組成でリチウムを含まない試料にリチウム 0.35 および 70 γ を添加し、本法と同様に処理して作成する。

リチウムを含まない試料が得られないときは、試料に上記の割合でリチウムを添加し、本法に従い炎光輝度を求め、輝度 0 の点まで延長する。空試験も同様にリチウムを添加し、輝度 0 の点まで延長する。この関係を図に示した。



Schematic drawing of the determination of lithium when there is no lithium-free sample.

2・4 定量例

純アルミニウムについてリチウムを添加して求めた炎光輝度を Table 3 に示す。リチウム添加量と輝度の関係式を最小二乗法により求めると

$$\text{リチウム単独: } y = 0.997 \times x - 0.0, \sigma = 0.6 \gamma \text{Li}$$

純アルミニウムにリチウム添加:

$$y = 0.848 \times x - 0.4, \sigma = 0.8 \gamma \text{Li}$$

Table 3 Determination values of lithium in 1099 aluminium.

Li added, γ	Scale readings							
	For 1099 aluminium 1.0g				For reagent only			
	at 670.8 m μ	at 660m μ	at 680m μ	Flame intensi- ty of Li	at 670.8 m μ	at 660m μ	at 680m μ	Flame intensi- ty of Li
0	8.0	11.2	6.0	-0.6	1.0	1.0	0.8	0.1
7.02	14.7	11.2	6.0	6.1	8.2	1.1	1.0	7.2
21.06	26.0	11.2	6.2	17.3	21.8	1.0	1.0	20.8
35.10	37.2	11.2	6.4	28.4	35.6	1.0	1.2	34.5
56.16	56.8	11.2	6.8	47.8	57.7	1.0	1.6	56.4
70.20	68.2	11.3	7.0	59.0	71.4	1.0	1.8	70.0

* The corrected values with background

ただし、y は炎光輝度のメーター上の読み、x はリチウムの濃度で $\gamma/50\text{ml}$ 単位、 σ は関係式に対する標準偏差。 $x=0$ のときの y の値から試薬（塩酸と蒸留水）中のリチウムは認められず、また純アルミニウム中のリチウムも検出されなかった。定量精度は $\pm 0.8\gamma$ である。なお $x=0$ の y の値が負になったのは、波長 680m μ の輝度に 670.8m μ の輝線の影響が僅かにみられ、従ってバックグラウンドは、真の値より僅かながら高い値を計算で求めているためだと考えられる。しかし標準偏差の値からみて問題とするに足らない。

アルミニウム 1100, アルミニウム合金 5052 についての定量結果も同様検出されず、定量精度は ± 0.7 および $\pm 0.6 \gamma \text{Li}$ であった。

以上のように通常のアルミニウム製品および合金にはリチウムが認められないので、微量のリチウムを合金した試料をつくり、2 回にわたって定量した。Table 4 に示すように、試料 A は全く同じ結果となり、試料 B は 0.5ppm の範囲で変動があった。これは上述の標準偏差以内の値で結果は良好であった。

Table 4 Determination of lithium in Al-Li alloys.

Number of measurement	Lithium found, ppm	
	Sample A	Sample B
1	4.0	8.0 7.8 7.6
2	4.0	7.8 7.6 7.5

2・5 炎光輝度と温度の関係についての考察

2・2・3 で述べたガス圧と炎光輝度の関係を試料溶液の吸引される速さ、すなわち流速との関係で示すと Fig. 5 となる。流速は 10 秒間に吸引されて減る蒸留水の量で示した。

Fig. 5 において流速が増すに従い、比例的に炎光輝度が増大し、ある最高点に達したのちは急激に減少を示す。リチウムの検量線が本報でとり扱った条件では、自己吸収等の効果が無視できて直線的であることから、比例的に増大する部分は炎光中に入る原子数の増大が関与しているものと思われる。最高点に達してからの急激な輝度の減少は、炎光中に入る水によって冷却されるものと考えられている。

励起された原子が放つ光量は Boltzmann の式から誘導され、今一定の波長のみ考えれば次式になる。

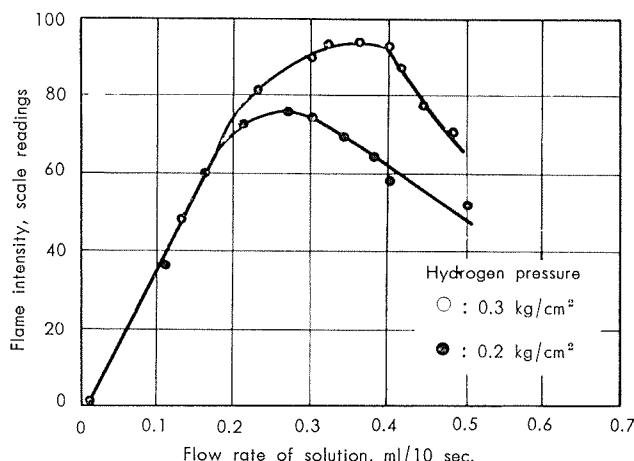


Fig. 5 Relation between flow rates and flame intensities.

$$I = C \cdot N \cdot e^{-E/kT} \quad (1)$$

ただし、 I ：光量、 N ：単位体積あたりの標準状態の原子数、 E ：励起エネルギー、 k ：Boltzmann 定数、 T ：絶対温度、 C ：定数である。

今、炎光の場合について、原子数の代りに流速 F でおきかえ、温度は流速とガス圧の函数であるから $T(F, P_{H_2})$ とし、 I を炎光輝度のメーター上の読みとすると

$$I = C \cdot F \cdot e^{-E/kT(F, P_{H_2})} \quad (2)$$

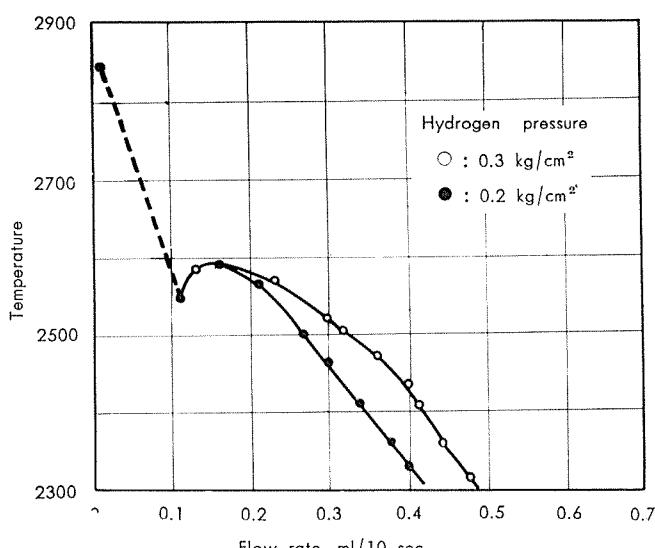
となり、輝度と流速と炎の温度の関係が求まる。

炎の温度を実測することは困難で、ナトリウム D 線の反転を利用して石田は水素一酸素系の炎光温度を測定し、最高 2441°K を得ている。¹⁷⁾

実測した炎光輝度と流速から次式によって温度差が求まる。

$$(\log I_1 - \log I_2) + (\log F_2 - \log F_1) = -\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

水素圧 $0.2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、酸素圧 $0.6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の時の温度を 2500°K と仮定して計算すると Fig. 6 となる。



The temperature is postulated as 2500°K at hydrogen pressure: $0.2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ and oxygen pressures $0.6 \text{ kg}/\text{cm}^2$.

Fig. 6 Flame temperatures calculated from intensities and flow rates.

$F=0.01$ の点は流速の測定精度が悪く除外するとして、炎光輝度の最高点は温度の最高点と流速を異にしていることが判明した。また炎光輝度は水の冷却効果により、急激に低下すると考えられているが、その点において炎の温度は急激な変化が認められない。輝度の最高点は温度が低下しつつある点に相当していることから、炎中に入る原子数が大きく関与しているものと考えなければならない。

水素圧 $0.2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ について温度最高点の近傍を流速の2次函数として近似式を求め、(2)式に代入すると

$$I_{P_{H_2}=0.2} = C \cdot F \cdot e^{-E/k(-0.65F^2 + 2.33F + 2.37)} \times 10^3 \quad (4)$$

輝度と流速の関係式が求められた。

2・6 結 言

炎光光度法によるリチウムの定量法を検討し、試料を塩酸で溶解し、分離、濃縮の操作をすることなく炎光輝度を測定する分析方法で好結果を得た。精度は $\pm 1\gamma$ 以下でアルミニウム製品および合金中のリチウムは 1γ 以下で検出できなかった。

炎光輝度と温度の関係を流速と関連づけて考察し、温度の最高点が必ずしも炎光輝度の最高点とは限らず、炎光中にに入る原子数の影響が大いに関与していることを示した。

3. ホウ素の定量方法

3・1 序

微量ホウ素の定量法として、クルクミンによる吸光光度法が一般に用いられているが、メタノールによる蒸留分離を行わなければならず、また発色条件が厳格で熟練を必要とする方法である。濃硫酸中で発色、定量する方法にはカーミン、キナリザリンをはじめ種々のアントラキノン系の試薬があり、なかでもジアントリミド試薬は高感度で Beer の法則を満足するといわれ、アルミニウム、チタニウム、植物中のホウ素に応用されている。発色条件の再検討、並びに分析操作上の問題点を検討して報告する。なお本報は日本分析化学会に投稿中であり、重複する事項は簡単に記すことにとどめる。

3・2 発色条件の検討

3・2・1 主な装置と試薬

分光光度計：EPU-2A（日立製）10mm セル使用。

恒温乾燥器：市販の恒温乾燥器（温度調節 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ）

標準ホウ素溶液：試薬特級のホウ酸を用いて $1\gamma \text{ B}/\text{ml}$ の水溶液とした。

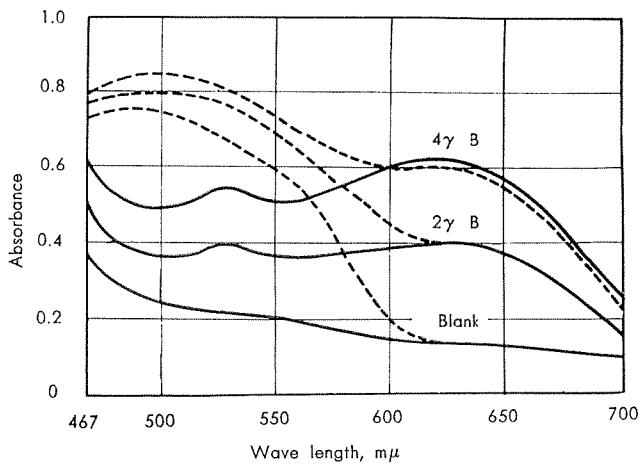
ジアントリミド（1, 1'-Dianthrimide）溶液：ジアントリミド 20mg を濃硫酸 100ml に溶解した。

試料溶解用混酸：硫酸 250ml、塩酸 300ml、硝酸 300ml、純水 750ml で調製した。

そのほか：各々の試薬は特級品を精製することなく使用し、またいずれの試液もポリエチレン瓶中に保存した。ビーカー等のガラス器具は主として並ガラス製（ホウ素含有量の微量のもの）を使用した。

3・2・2 吸収曲線

ビーカーにホウ素 0, 1 および 3γ をとり、濃硫酸 3ml を加えて加熱し、硫酸白煙を発生させる。デシケータ中でしばらく放置して冷却したのち、ジアントリミド溶液 5ml を加え、 90°C の恒温乾燥器中で 180 分間加温する。再びデシケータ中で室温まで冷却し、乾燥した 10ml メスフラスコに入れ、濃硫酸で定容として吸光度を測定する。吸収曲線は Fig. 7 に示したように $520\text{m}\mu$ と $630\text{m}\mu$ 付近で極大となり、前者は加熱しすぎるか、または水分を吸収したときに関係し、ジアントリミドの分解生成物に由来するものと考えられる。ホウ素の錯塩は $620\text{m}\mu$ とも $630\text{m}\mu$ ともいわれているが、Fig. 7 にみるようにさして問題とはならない。 $630\text{m}\mu$ を測定波長として用いることにした。



Solid line: heating period is 90 min. at 90°C . Bro ken line: 180 min. at 90°C .

Fig. 7 Absorption curves of colored complex of 1,1'-dianthrimide with boron.

3・2・3 加温条件

発色するための加温時間は 90°C で 3 時間、または 70°C で 5 時間とされているが、乾燥器で加温するからには器内の温度分布を考えられなければならない。そこでホウ素 4γ の同一試液 16コについて同時に乾燥器内に並べて発色し、吸光度の変化をみた。乾燥器に付属している換気孔の開閉によってもそれらの変化状態が変わってくる。吸光度変化の少ない状態に調節して 90°C で 90 分と 180 分の加温した場合の結果を Fig. 8 に示した。標準偏差率で示すと前者は 2.7%、後者は 4.0% となり、90 分間の加温の方が精度がすぐれている。なお乾燥器内の温度は $87 \sim 92^{\circ}\text{C}$ であった。

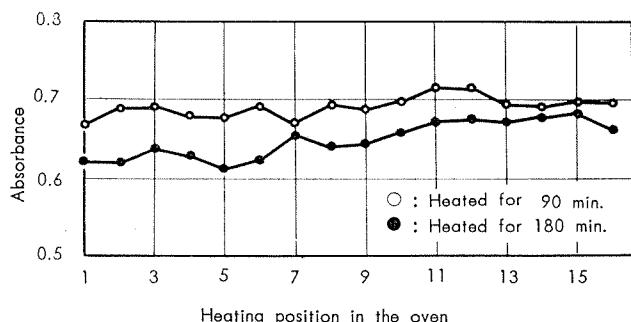


Fig. 8 Deviation of the absorbances with heating position in the oven.

加温時間と吸光度の関係をみると Fig. 9 となり、ホウ素 4γ 以上の場合 90 分間では不足であった。しかし 4γ 以下であれば 90 分間でじゅうぶんであり、上述の偏差率と迅速さを考慮して 90 分間を採用することにした。

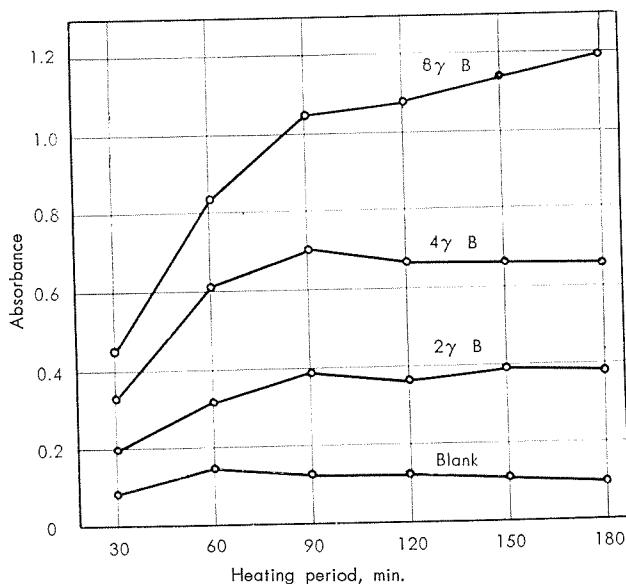


Fig. 9 Effect of heating periods at 90°C .

3・2・4 硫酸白煙発生時の条件

ジアントリミドで発色させると、水分があると赤色を呈し、吸光度を低下させるので硫酸白煙処理の検討を行なった。標準ホウ素溶液に硫酸を加えて加熱し、一定時間ごとにとり出して発色させたが、硫酸白煙発生の直前まで加熱させたものは、うす緑色を呈して吸光度が低く、白煙発生後のは緑色となった。また白煙発生後 20 分間加熱をつづけても吸光度の変化は僅かに低下するにすぎなかった。これは若松の結果と一致している。

水を加えて試料溶液量を増し、硫酸白煙発生までの加熱時間をかえたが、吸光度の変化は僅少であった。

ホウ素が揮散すると考えて一般に水酸化カルシウムを添加しているので検討したが、添加の有無にかかわらず吸光度は一定であり、また塩酸、硝酸濃度の高い試液についても行なったが問題はなかった。さらに水酸化カルシウムの代りに種々の塩について検討したが、吸光度に変化はなかった。

3・2・5 ジアントリミド溶液の添加量

ジアントリミドとホウ素との反応比は Job の連続変化法により求めて 1:1 となったが、吸収曲線に示したようにジアントリミド試薬が分解して波長 $520\text{m}\mu$ に吸収を示し、またこの吸収が $630\text{m}\mu$ のホウ素錯塩の形成と平行して進行しているので、ジアントリミド溶液の添加量を増しても、吸光度は一定とならなかった。従ってホウ素との反応当量以上に、かつ正確に加える必要がある。ホウ素 4γ に対し反応当量はジアントリミド溶液 0.8 ml であるが、5 ml を加えることにした。

3・2・6 安定性と再現性

本法は濃硫酸中で発色させ定量するから、水分を吸収して安定性を悪くするおそれがある。メスフラスコに入れてからデシケータ中に放置したところ、50時間後でも吸光度の変化はなかった。なおメスフラスコに入れて栓をするごとなく室内に28時間放置したものは僅かながら吸光度の低下がみられた。

日をかえて発色した吸光度の再現性は、空試験液に対するホウ素 4γ の吸光度で 0.4923 ± 0.0120 、標準偏差率 2.4% で良好であった。しかし、ジアントリミド溶液は濃硫酸溶液であるから、新たに調製した場合には異なるであろう。また、恒温乾燥器を使用するとはいえ、温度変化の影響が考えられるので同時に操作した空試験液を対照にしないと偏差率は大きくなる。

3・2・7 共存元素の影響

各種イオンについて検討しTable 5に示した。各々の試薬中にホウ素が混入しているおそれがあるので、同一共存量に対しホウ素 0γ についても行ない、これを空試験液とした。問題となる妨害は認められなかった。

Table 5 Effect of other ions on the determination of boron.

Ions	Added, γ	Added form	r. e. *	Ions	Added, γ	Added form	r. e. *
Fe (III)	500	FeCl ₃	○	Bi (III)	500	BiCl ₃	○
Cu (II)	500	CuSO ₄	○	U (VI)	100	UO ₂ Cl ₂	○
Ni (II)	500	NiCl ₂	○	Be (II)	500	BeSO ₄	○
Co (II)	500	CoCl ₂	○	Sn (II)	500	SnCl ₂	○
Cd (II)	500	CdCl ₂	△	Cr (VI)	500	K ₂ C ₂ O ₄	○
Al (III)	1000	AlCl ₃	○	Cr (III)	500	Cr(NO ₃) ₃	○
Mn (II)	100	MnSO ₄	○	V (V)	100	NaVO ₃	□
Mg (II)	500	MgCl ₂	○	Ti (IV)	100	Ti(SO ₄) ₂	○
Zn (II)	500	ZnCl ₂	△	Mo (VI)	100	Na ₂ MoO ₄	△
Si (IV)	185	Na ₂ SiO ₃	○	W (VI)	500	Na ₂ WO ₄	△

* Relative error for standard solution

○ : Within $\pm 5\%$

△ : Within $\pm 10\%$

□ : Within $\pm 20\%$

濃硫酸中の発色であるから硫酸に対する溶解度以上に他の元素が共存すると、吸光度の測定が不可能になり、アルミニウムの場合は 10mg が限度であった。この場合においても硫酸白煙処理を行なうと、アルミニウム塩の沈殿をみることがあるから注意が必要である。

3・2・8 検量線

検量線はFig. 10に示すように約 5γ までは直線となり、発色定量上限は一応 4γ と考えた。この検量線作成にあたってホウツ化カリウムから調製したホウ素溶液についても行なったが、ホウ酸から調製した検量線と全く一致した。またアルミニウムが共存しても何ら影響を受けなかつた。

3・3 試料溶解時の条件

試料の酸溶解時におけるホウ素損失の有無をたしかめるために石英製蒸留装置を用いて溶解し、フラスコと受器中のホウ素を定量した。蒸留装置はFig. 11の(c)を使用し、受器は氷水中で冷却し、水酸化ナトリウムでアルカリ性を保ったもの、または純水のみの場合について行ない、

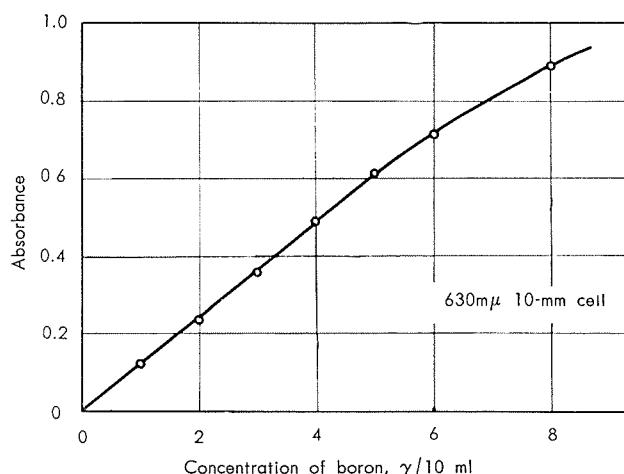
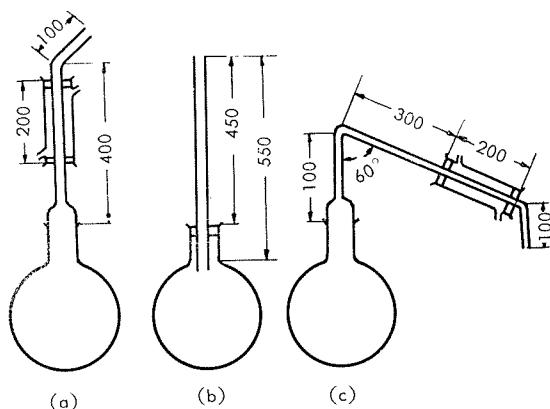


Fig. 10 Calibration curve for boron.

結果をTable 6に示した。受器中のホウ素は検出が不可能なほど微量であり、試料中のホウ素の 1% 以下と考えられた。従って溶解中に損失するホウ素は無視することができる。



(a) : Flask with water cooler.

(b) : Flask with air cooler.

(c) : Distillation apparatus.

The capacity of silica flask is 250 ml and the inside diameter of silica tube is 6 mm.

Fig. 11 Apparatus for sample dissolution.

Table 6 Test of vaporization of boron when the sample is dissolved in distillation apparatus.

Sample, g	Boron in flask, γ	Boron in accepter, γ *	Total boron, γ
B 0γ	0.04	(a) 0	0.04
Sample 1 0.05	0.99	(a) 0.06	1.06
Sample 1 0.10	2.06	(a) 0	2.06
Sample 1 0.10	2.10	(b) 0.01	2.11
Sample 2 0.10	3.75	(a) 0	3.75
Sample 2 0.10	3.86	(a) 0	3.86
Sample 2 0.10	3.70	(b) 0.01	3.71
Sample 2 0.1g + B1.0γ	4.83	(a) 0.02	4.85
B 4.0γ	4.00	(a) 0.03	4.03

* Catching solution of (a) is water and that of (b) is sodium hydroxide aqueous solution

アルミニウム中のホウ素を定量したBrewster, Matelli²²⁾は試料溶解時に飽和水酸化カルシウムを加えているので、これについて検討したが、添加の有無にかかわらず定量値に変化はなかった。²³⁾

同一試料についてビーカーおよび Fig. 11 (a), (b) の冷却管を付した器具で溶解して定量したところ Table 7 の結果を得た。ビーカーを用いたものはやゝ変動が大きく、空冷管つきフラスコが最もすぐれていた。後者の再現性は加温条件の項で示した偏差率よりすぐれしており、発色条件が極めてよかったと考えられる。²⁵⁾

なお空冷管つきフラスコは吉森らがウラン中のホウ素定量に用いた器具を参考にした。

Table 7 Determination of boron in aluminium sample with some kinds of dissolution apparatus.

Dissolution apparatus	Boron found, %		
	Beaker	Flask with water cooler	Flask with air cooler
No. 1	0.0280	0.0310	0.0310
2	0.0270	0.0294	0.0310
3	0.0280	0.0282	0.0302
4	0.0310	0.0288	0.0310
5	0.0286	0.0298	—
m *	0.02852	0.02944	0.0308
σ **	0.00150	0.00106	0.00040
$\sigma/m \times 100$ ***	5.3%	36%	1.3%

* Average. ** Standard deviation.

*** Relative Standard deviation.

ケイ素の含有量が高い試料などでは不溶解物が認められ、ホウ素が含まれるおそれがある。²³⁾ Matelli は4~6%のケイ素、0.02~0.04%のホウ素を含むアルミニウム試料について検討し、酸不溶性物中のホウ素は微量で定量誤差以内であると報告している。著者らは20%ケイ素の試料につき、酸不溶性残渣を炭酸ナトリウムで溶融後定量したが、Matelli の結果と同じく 2ppm 程度にすぎなかった。なお酸溶解液中のホウ素は 0.05% であって残渣中のホウ素は無視できることを確認した。

3・5 定量方法

ジアントリミド法は上述のようにほとんどすべての元素が妨害しないので、主成分の共存下で定量が可能である。しかし、アルミニウムの場合は 10mg 以上存在すると硫酸塩の沈殿が生ずるので微量の定量には分離が必要である。陽イオン交換樹脂によるホウ素から他元素の分離について³⁰⁾ は、すでに Martin, Hayes らをはじめいくつかの報告があり、他の分離操作にくらべて簡単である。

イオン交換樹脂柱は石英製のカラム（内径 45mm 長さ 60mm）を用い、樹脂の流出を防ぐために石英玉のストップバーを出口においていた。樹脂は強酸性の Dowex 50 (50~100 メッシュ) 30ml を使用した。樹脂粒が細かくストップバーのみでは少量の樹脂が流出するので、流出液はロ紙で通過した。

陽イオン交換樹脂にアルミニウムを吸着させるには酸性度があまり高くてはいけない。発色操作を考えると、できるだけ少量の混酸で溶解し、水で希釈して酸濃度を調節するのが好ましい。検討の結果、混酸 5ml が最適であり、一方イオン交換樹脂は 1.2N 塩酸酸性溶液でアルミニウム 0.1g の吸着があることがわかった。混酸 5ml を 50ml に

希釈すると約 1.1N の酸性溶液となるので試料を溶解して 50ml に希釈すれば問題はない。その他 2, 3 の検討を行なって次のように定量法をきめた。

定量方法：試料 0.1g を空冷管つきフラスコに入れ、混酸 5ml を加えて加熱溶解する。純水で約 50ml に希釈して^{注1)} 陽イオン交換樹脂柱に通す。純水 40ml で容器および樹脂を洗浄する。流出液は並ガラス製ビーカーに入れ、濃硫酸 3ml を加えて加熱濃縮する。硫酸白煙が発生し出してから 2~3 分間加熱をつづけたのちデシケータ中で冷却する。ジアントリミド溶液 5ml を加え、90°C で 90 分加温し、ふたたびデシケータ中で冷却する。10ml メスフラスコに移し、濃硫酸で定容にして 630mμ で吸光度を測定する。同時に、かつ同様に操作して得た検量線から含有率を求める。

注1) ホウ素含有率が 0.005% 以上のときは一定容に希釈後、ホウ素含有量 4γ 以下になるよう分取し、濃硫酸 3ml を加えて加熱濃縮してのち発色すればよい。

注2) 流速は約 20ml/min. で行なっても何ら支障がない。樹脂の再生はカラムより一旦とり出し、水酸化ナトリウム溶液 (10%) で 2 回洗浄すればアルミニウムは簡単に溶出できる。その後、水と塩酸で洗浄したのちカラムへ移し、硫酸 (3+100) を約 100ml 流して樹脂、ろ紙などを洗浄して次の試液に用いればよい。

3・5 定量例

アルミニウム 1100 およびアルミニウム合金 5052 の試料について分析した結果、いずれも 5ppm 以下であった。

ホウ素含有量のやや多い試料をイオン交換分離した場合と、しない場合とについて定量し、Table 8 に示した。両法による定量結果はほぼ一致している。

Table 8 Comparison of ion exchange separation method and non-separation method

Samples	Non-separation method		Separation method	
	Sample taken, mg	Results, % B	Sample taken, mg	Results, % B
A	10	0.0016 0.0018	100	0.0013 0.0012
B	5	0.042 0.044	10	0.046 0.046
C	5	0.035 0.038	10	0.032 0.033
D	5	0.026 0.026	10	0.028 0.028

3・6 結 言

陽イオン交換樹脂でホウ素をアルミニウムから分離し、ジアントリミドによる吸光度法で定量した。

発色条件を再検討して、90°C で 90 分間の加温をすればホウ素 4γ までの検量線は直線となり、さらに分析操作の諸条件を検討し、簡便な定量法とすることことができた。

定量精度は標準偏差率で 3% 以下である。

アルミニウム製品および合金中のホウ素は 5ppm 以下で²²⁾あり 10ppm 以下とする規格に入っていることを認めた。

4. ガリウムの定量法

4・1 序

Sandell^{31, 32)} によってガリウムのオキシン螢光光度法が確立され、石橋、重松、西川はオキシキナルジン、さらに 5,7-ジハロオキシン^{33, 34)} の検討を行ない、オキシキナルジンが最も

高感度であることを認めている。

アルミニウム中のガリウムの定量は西川、向井が行っており、いずれもエーテル抽出で分離している。イソプロピルエーテルは空試験が高いといわれ、エチルエーテルは揮発し易いらみがある。そこでガリウムのクロロ錯塩に注目し、陰イオン交換樹脂で分離する方法について検討した。蛍光測定には日常広く使用しているオキシン試薬を用いることにした。

4・2 実験経過

4・2・1 主な装置と試薬

蛍光測定装置：分光光度計 EPU-2A（日立製）に蛍光付属装置 L-3 を接続し、励起光源は水銀灯 SHL-100uv を用い、フィルター U で励起光の主波長を $365\text{m}\mu$ とした。

標準ガリウム溶液：金属ガリウム 50.0mg を塩酸 (1+1) で長時間加熱して溶解し、純水で 500ml に希釈して、 $10\gamma\text{Ga}/\text{ml}$ およびさらに 10 倍に希釈して $1\gamma\text{Ga}/\text{ml}$ として使用。なおタンニン法でガリウム含有量を確認した。

オキシン溶液：1g のオキシンを 6ml の酢酸で溶解し、純水で 100 ml に希釈して 1% 溶液とし、これを希釈して 0.1% 溶液として使用した。

標準硫酸キニン溶液：局方硫酸キニンを約 80°C で 30 分間乾燥させたのち、0.1 N の硫酸溶液で 100 ppm 濃度の溶液をつくりて保存した。この標準液を適当に希釈して使用したが、常に 0.1 N 硫酸酸性溶液とした。

0.2M 重フタル酸カリ緩衝溶液：10.2g を水 250ml に溶解した。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液：20% 水溶液

陰イオン交換樹脂：Dowex 1 (100~200 メッシュ) 12ml を径 20ml のガラス柱に入れて使用。

4・2・2 蛍光光度測定について

³²⁾ Sandell のオキシン法に従って 2, 3 追試を行なった。次にその方法を示す。

標準ガリウム溶液をとり、0.2M 重フタル酸カリウム溶液 10ml、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (20%) 2ml および

オキシン溶液 (0.1%) 3.0ml を加え pH 3.0 とする。クロロホルム 10ml で 2 回抽出し、25ml メスフラスコに移し、クロロホルムで定容としたのち、1ppm の硫酸キニン溶液を対照として波長 $520\text{m}\mu$ の蛍光強度を測定する。

硫酸キニンとガリウム-オキシン塩の蛍光曲線を Fig.12 に示した。両者の曲線は 1 致せず、蛍光強度の極大は硫酸キニン： $440\text{m}\mu$ 、ガリウム-オキシン塩： $525\text{m}\mu$ 付近にある。硫酸キニン溶液を対照に測定するから、ガリウムの定量感度は対照液の濃度および波長に關係してくる。検討の結果、ガリウム 20γ 程度までの検量線は直線となるが含有量が多くなると自己吸収のために上に凸なる曲線となつた。従ってガリウム 20γ までの検量線を作成するための適当な条件として、波長 $520\text{m}\mu$ 、スリット巾 0.70mm で、1ppm の硫酸キニン溶液の蛍光強度をメーター上の 100 目盛に合わせることにした。

pH は 3 より低いと蛍光強度が減少するが、高いと種々の元素が妨害してくるので、3.0 とした。オキシン試薬は過剰に加えると僅かながら蛍光強度をさげるのに、0.1% 3.0ml とする。再現性はガリウム 0, 5, 10, 15 および 20γ について標準偏差を求めたが、いずれも 1% 程度の標準偏差率で定量ができ、安定性は室内の明るい場所に 24 時間放置したが、問題はなかった。液温については 1 時間、5, 30 および 50°C の湯浴中においても蛍光強度に変化はなかった。

市販のクロロホルムには分解を妨ぐためにアルコールが加えてある。³⁷⁾ 従ってアルコールの影響について蒸留精製したクロロホルムを使って検討した。2%までは全く影響がなく、また精製することなく用いた場合の蛍光強度と同じであった。しかし 5%, 10% とアルコール分が増すに従い、吸光度には変化がみられないが、蛍光強度は低下した。

他元素の影響については Table 9 に示す。Cu (II), W (VI), Mo (VI), V (V), Ti (IV), Zr (IV) および Sn (IV)³¹⁾ が妨害した。なお Sandell の指摘している Sc については試薬の都合で検討しなかった。

Table 9 Effect of other ions on the fluorescent determination of gallium.**

Elements	Taken, γ	Ga found, γ	*	Elements	taken γ	Ga found γ	*
Fe (III)	1000	19.0	○	Ni (II)	500	20.5	○
Fe (III)	500	19.5	○	Co (II)	500	20.7	○
Fe (III)	100	20.0	○	As (III)	500	20.0	○
Cu (II)	630	9.3	×	Sb (III)	600	19.8	○
Cu (II)	189	13.5	×	Bi (III)	570	20.8	○
Cu (II)	126	15.1	×	Sn (IV)	500	16.5	×
Cu (II)	63	17.5	×	Ti (IV)	500	13.5	×
Al (III)	500	20.7	○	Zr (IV)	500	13.1	×
Mg (II)	1000	20.0	○	Mo (VI)	500	0.3	×
Zn (II)	500	20.8	○	W (VI)	500	8.5	×
Mn (II)	500	20.7	○	U (VI)	500	19.8	○
Cr (III)	450	19.7	○	V (V)	500	16.5	×
Cr (VI)	490	19.6	○	In (III)	500	20.4	○
Pb (II)	500	20.3	○	Ce (IV)	500	20.2	○
Cd (II)	500	20.8	○				

○ : Within $\pm 3\%$

○ : Within $\pm 5\%$

△ : Within $\pm 10\%$

× : Without $\pm 10\%$

* The difference of gallium added and found.

** Each sample is added with 20γ gallium.

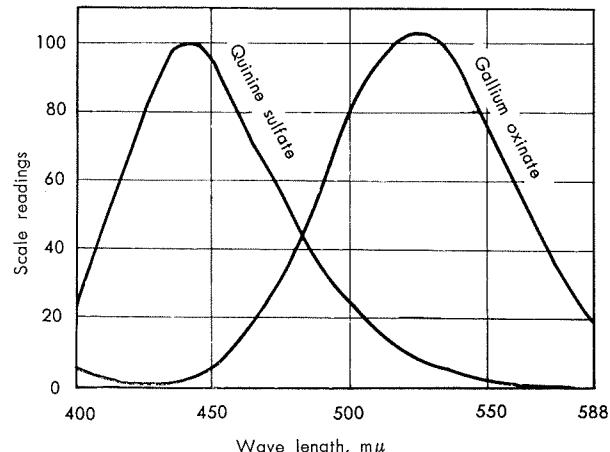


Fig. 12 Comparison of fluorescent curve of gallium oxinate with that of quinine sulfate as a reference solution.

4・2・3 分離操作について

陰イオン交換樹脂による塩酸溶液中の各種元素の挙動については Kraus³⁸⁾らがアイソトープを使用して詳しく検討している。アルミニウムは塩酸溶液で吸着せず、ガリウムは塩酸(3+2)溶液で吸着され、両者の分離が可能である。吸着したガリウムは純水で溶出することができ、従って溶出した液の酸性度はあまり高くなく、オキシン錯塩抽出時のpH 3.0に容易に調節することができる。この点については、抽出分離における数回の抽出操作または有機物の除去操作等に比して迅速であり、かつ簡便な方法と考えられる。

ガリウム20γを塩酸(3+2)10ml溶液としてイオン交換樹脂柱に流速約2ml/min.で流し、塩酸(3+2)10mlでビーカーおよび樹脂を洗浄する。つぎに純水でガリウムを溶出し、蛍光光度法でガリウムの溶出状態をみた。Fig. 13に示すように、純水20mlでほぼ完全に溶出することができる。しかし、溶出部分のガリウムはやや低い値を示し、流出部分にガリウムが少量認められる。洗浄液量および溶出液量をかえてガリウムの溶出量をみたが変化はなかった。

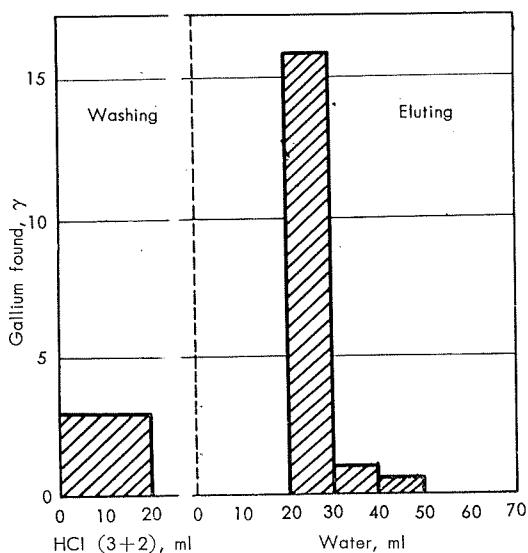


Fig. 13 Elution diagram of 20γ Ga with anion exchanger, Dowex 1.

上記の条件で検量線を作成し、分離した場合と、分離しない場合の蛍光強度をFig. 14に示す。分離した場合はガリウムの損失があるが、再現性をみると標準偏差率で5%であり、微量の定量方法としては差し支えがないと断定した。

4・2・2で述べた妨害元素について、イオン交換樹脂を通してその影響をみた。結果はTable 10に示すようにSnの妨害のみ認められる。この点については深く検討しなかったが、イオン交換樹脂を通すとCdの妨害も認められ、これらの元素が陰イオン交換樹脂に吸着され、純水で溶出されにくものであることから、ガリウムの溶出状態に変化を与えるものと考えられる。純アルミニウム1gにガリウム5γ、さらに4価のスズ500γ、およびカドミウム500

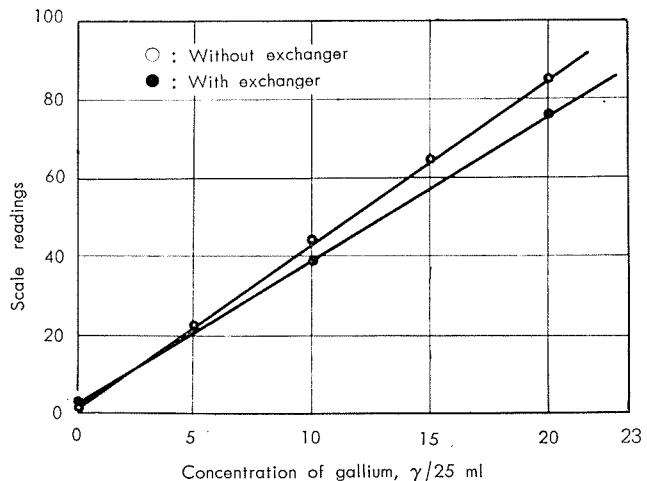


Fig. 14 Calibration curves for gallium.

Table 10 Effect of other ions on the fluorescent determination of gallium with ion exchanger.

Elements	Taken, γ	Ga found, γ	*	Elements	Taren, γ	Ga found, γ	*
V (V)	500	21.5	△	Zr (VI)	500	21.0	○
W (VI)	500	18.8	△	Sn (IV)	500	25.3	×
Mo (VII)	500	20.5	○	Cd (II)	500	16.6	×
Ti (IV)	500	21.1	△	Cu (II)	630	21.3	△

* The difference of gallium added (20γ) and found. Symbols used are the same as in Table 9

γを加えた3種の合成試料についてイオン交換分離し、定量したところ、それぞれ5.3, 5.6および5.0γのガリウムを認めた。よってアルミニウム試料について妨害する元素は考えなくてもよかった。

4・3 定量方法

注1) 試料を塩酸(3+2)10mlで溶解し、過酸化水素水(30%)

1mlを加え加熱して鉄などを酸化する。しばらく加熱をつづけて過剰の過酸化水素を分解し、冷却する。陰イオン交換樹脂柱に流速約2ml/min.で通す。塩酸(3+2)10mlでビーカーを洗い、樹脂柱に通す。さらに20mlで樹脂を洗浄したのち、5mlずつ流して流出液中のアルミニウムの存在をアンモニアでしらべる。アルミニウムの流出が認められなくなつてから、さらに10mlで樹脂を洗浄する。つぎに純水30mlを流してガリウムを溶出し、これに0.2M重フタル酸カリウム溶液10mlと塩酸ヒドロキシルアミン溶液(20%)2mlおよびオキシン溶液(0.1%)3.0mlを加えてpH3.0に調節する。クロロホルム10mlでオキシン錯塩を2回抽出し、25mlメスフラスコに入れてクロロホルムで定容とする。微量の混入する水はロ紙を通して取り除く。1ppmの硫酸キニン溶液で100合わせを行い蛍光強度を測定する。測定波長は520mμを使用するものとする。

注2) ガリウムが20γ以下となるように秤量する。純アルミニウムは1g、そのほかのアルミニウム製品および合金は0.2gが適當である。なお純アルミニウム試料の溶解には、ニッケル100γを加えて溶解反応を促進することができる。

注3) 径20mmのガラス柱にDowex 1(100メッシュ)の容積

12ml を入れて使用。

4・4 定量例

アルミニウム製品および合金中のガリウムを定量して Table 11 に示した。純アルミニウム中のガリウムは微量で試料 1g 以上用いる必要がある。定量精度は 10% 程度であることを示している。

Table 11 Determination of gallium in aluminium samples.

Sample	Ga added, γ	Ga found, γ				Average	Content, ppm
Aluminium 1099 1g	—	0.5	0.5	0.4	0.3	0.7	0.48±0.15 (32%)*
Aluminium 1099 1g	5	5.3					
Aluminium 1099 1g	10	10.0	10.7	10.0			
Aluminium 1100 0.2g	—	15.3	15.8	17.0	13.0	17.9	15.8±1.8 (12%)*
Aluminium 1100 0.2g	5	20.5	20.5	20.5			
Aluminium 3003 0.2g	—	15.1	16.7	15.1	16.5	16.8	16.0±0.8 (5.4%)*
Aluminium 3003 0.2g	5	21.7	21.3				
Aluminium alloy 5052 0.2g	—	10.1	12.5	12.5	11.0	12.7	12.8±1.2 64
Aluminium alloy 5052 0.2g	5	15.0	18.5				(9.6%)*
Aluminium alloy 5056 0.2g	—	10.7	9.8	9.2	11.9	10.2	10.4±1.0 52
Aluminium alloy 5056 0.2g	5	15.1	16.5				(10.0%)*

* Relative standard deviation

4・5 結 言

ガリウムを塩酸溶液として陰イオン交換樹脂に吸着させ、アルミニウムから分離したのち水で溶出させる。これをオキシンによる蛍光光度法で定量した。

検量線はガリウム 20γ/25ml までは直線となるので、定量上限を 20γ と考える。精度は標準偏差率で 10% であった。

純アルミニウム中のガリウムは微量であるが、そのほかのアルミニウム製品および合金は数 10ppm のガリウムが含まれていることがわかった。

5. 総 括

第 1 報にひきつづき、アルミニウム中の微量リチウム、ホウ素およびガリウムの分析方法を検討し、それぞれ簡便な定量法を確立した。

文 献

- 橋本鹿雄、加藤 栄、一柳昭成：住友軽金属技報, 2 (1961), 161.
- The Aluminium Data Book, Reynolds Metal Company* (1958).
- 池田重良：日化誌, 76 (1955), 354.
- 池田重良：同上, 76 (1955), 1122.
- E. E. Strange : Anal. Chem., 25 (1953), 650.
- E. J. Broderick and P. G. Zack : ibid., 23 (1951), 1455.
- R. C. Sweet, W. Rieman III and J. Beukenkamp: ibid., 24 (1952), 952.
- E. L. Horstman: ibid., 28 (1956), 1417.
- R. B. Ellestad and E. L. Horstman : ibid., 27 (1955), 1229.
- H. L. Howling and P.E. Landolt : ibid., 31 (1959), 1818.
- W. H. Foster and D. N. Hume : ibid., 31 (1959), 2028.
- 後藤秀弘 : 化学と工業, 9 (1956), 350.
- J. A. Dean : Analyst, 85 (1960), 621.
- W. H. Foster and D. N. Hume : Anal. Chem., 31 (1959), 2033.
- W. R. Inmann, R. A. Rogers and J. H. Fournier: ibid., 23 (1951), 482.
- T. E. Shellenberger, R.E. Pyke, D. B. Parrish and W G. Schrenk : ibid., 32 (1960), 210.
- 石田良平 : 日化誌, 77 (1956), 238.
- J. H. Yoe and R. L. Grob : Anal. Chem., 62 (1954), 1465.
- R. L. Grob and J. H. Yoe : Anal. Chim. Acta, 14 (1956), 253.
- E. C. Cogbill and J. H. Yoe : Anal. Chem., 29 (1957), 1251.
- G. H. Ellis, E. G. Zook and O. Baudisch : ibid., 21 (1949), 1345.
- D. A. Brewster : ibid., 23 (1951), 1809.
- G. Matelli : Aluminio, 26 (1957), 255.
- 若松茂雄 : 分析化学, 7 (1958), 309.
- 吉森孝良、武内次夫 : 同上, 9 (1960), 354.
- H. Roth and W. Beck : Z. Anal. Chem., 141 (1954), 404.
- H. Roth and W. Beck : ibid., 141 (1954), 414.
- H. Baron : ibid., 143 (1954), 339.
- M. Codell and G. Norwitz : Anal. Chem., 25 (1953), 1446.
- J. R. Martin and J. R. Hayes : ibid., 24 (1952), 182.
- E. B. Sandell : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), 844.
- E. B. Sandell : Anal. Chem., 19 (1947), 63.
- 石橋雅義、重松恒信、西川泰治 : 日化誌, 78 (1957), 1139.
- 石橋雅義、重松恒信、西川泰治 : 同上, 78 (1957), 1143.
- 西川泰治 : 同上, 79 (1958), 631.
- 向井孝一 : 分析化学, 9 (1960), 631.
- 本島健次 : 同上, 8 (1959), 66.
- K. A. Kraus and F. Nelson : 化学の領域, 11 (1957), 25.

P

40

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL., 1961

アルミニウムの再結晶集合組織と異方性について（第2報）

アルミニウム板の焼鈍条件と異方性および集合組織の関係について

網 谷 俊 男

On the Texture and Anisotropy of Annealed
Aluminium Sheets (Rep.2)

On the Texture and the Change in the Anisotropy Aluminium Sheets
by the Various Annealing Conditions

by Toshio Amitani

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2報）

アルミニウム板の焼鈍条件と異方性および集合組織の関係について

網 谷 傑 男*

On the Texture and Anisotropy of Annealed Aluminium Sheets (Rep. 2)

On the Texture and the Change in the Anisotropy of Aluminium
Sheets by the Various Annealing Conditions

by Toshio Amitani

When rolled aluminium sheets of different purities were annealed at various temperature and time, the following results were obtained from the investigations of the relations among the recrystallized grain size, the change in the texture and the anisotropy. (1) Immediately after the specimens have recrystallized, the texture of the small recrystallized grains of annealed high-purity aluminium contains most of the component of the (123) [1 $\bar{2}$ 1] rolling texture, so that earing appears at 45° to the rolling direction by deep drawing. When the recrystallized grains grow as the annealing proceeds, the second orientation (100) [001] develops and earings change from 45° to 90° with respect to the rolling direction. (2) In the case of commercial-purity aluminium, the impurity atoms restrict the growth of the recrystallized grains, so that the grains do not grow as the result of successive annealing, and, there is no change in the anisotropy. The most effective impurity element was iron (the content of iron should be more than 0.3 percent), but silicon included as impurity had no effect on the growth of grains and the change in anisotropy. It may be inferred from the above results that when a small quantity of metallic elements is added to restrict the growth of recrystallized grains, the texture and the anisotropy do not change.

1. 緒 言

圧延されたアルミニウム板は通常 (123), [1 $\bar{2}$ 1] 又は、これに近い主方位を有する集合組織を示すものであるが、これは焼鈍されて再結晶が始まると次第に変化し、これと同時に板の異方性も変っていく事が一般に知られている。¹⁾ Aust と Morral は 99.4% 程度のアルミニウム圧延板を焼鈍すると所謂 “Cube texture” が増大する事を示し、同時にこれによって異方性も変化する事を深絞加工の際発生する “耳” (earing) によって示している。すなわち、焼鈍後の “Cube texture” の増大に従って圧延方向に対し 0°, 90°, 180° および 270° の “耳” の高さが増大している事を報告している。この様に一般に焼鈍されたアルミニウム板はその集合組織の主方位として (100), [001] を有し、この結果深絞加工によって圧延方向に対して 0°, 90°, 180°, および 270° の方向に “耳” を発生するものであるが、中には加工工程の違いや、不純物元素の含有量の違いから圧延板の集合組織の主方位 (123), [1 $\bar{2}$ 1] を焼鈍後もなお比較的多量

に残留する場合もある。そしてこの場合は圧延方向に対して 45°, 135°, 225° および 315° の “耳” を発生する様になるが、この点については前報**で報告した。しかし前報の結果は同一条件で焼鈍を行なった場合の結果で焼鈍条件を変えた場合についての検討は加えていない。焼鈍条件と集合組織、異方性との関係に関する研究として Coheur,²⁾ Lejeane は 99.5% 程度の純度を有するアルミニウム圧延を板 235°~300°C の温度で焼鈍すると (236), [375] + (100), [001] + (100), [110] の集合組織を有する事を示し、500°C で焼鈍すると上記優越方位の中で (100), [001] の所謂 “Cube texture”³⁾ が残る事を示している。又 Moritine は銅について焼鈍温度を上げると “Cube texture” が増す事を示しており、焼鈍条件が再結晶集合組織と関係ある事を述べている。著者は純度、製造工程の異なるアルミニウム圧延板の焼鈍条件を変えて異方性および集合組織の変化を観察し、この間に興味ある結果を得たのでここに報告する。猶ごく最近 Kopenal, Parthasaithi & Beck が Al-Mn 合金において再結晶粒の成長にともなう集合組織の変化について調査を行い著者の研究と良く似た結果を発表している。⁴⁾

* 研究部 ** 網谷、住友軽金属技報 Vol. 2 (1961) 12.

2. 試料および実験方法

99.9% 程度の純度を有する約400kg のアルミニウム鉄塊を連続铸造法で製造し 535°C で 24hr 予備加熱を行なった後 500°C に於て 200mm から 10mm 法熱間圧延を行ない、中間焼鈍する事なく冷間圧延して 0.8mm に仕上げた。一方 99.9~99.99% の純度の範囲を有する各種のアルミニウム 2kg 鉄塊を傾注法で作った。これらは鉄塊の予備加熱を加えたもの、又は加えないものを含み何れも 400°C で 20mm から 6mm で圧延し中間焼鈍する事なく冷間圧延して 0.8mm の板に仕上げた。得られた試料の分析値を Table 1 に示した。

Table 1 Chemical analysis of specimens.

Specimen	Chemical composition, %						
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr
No. 1	0.005	0.006	0.007	0.005	Tr	0.005	Tr
2	0.001	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
3	0.001	0.005	0.015	Tr	Tr	0.001	Tr
4	0.019	0.48	0.17	Tr	0.013	0.018	Tr
5	0.008	0.29	0.08	0.001	0.003	0.011	Tr
6	0.009	0.51	0.07	0.001	0.005	0.008	Tr
7	0.009	0.67	0.07	0.001	0.006	0.011	Tr
8	0.010	0.88	0.09	0.001	0.008	0.011	Tr
9	0.007	0.08	0.22	0.001	0.002	0.008	Tr
10	0.007	0.08	0.37	0.001	0.002	0.008	Tr
11	0.007	0.08	0.57	0.001	0.002	0.008	Tr
12	0.007	0.08	0.71	0.001	0.002	0.008	Tr

CCP: Continuous casting process

PM: Permanent mould

完成した圧延板を 250~400°C の各温度で時間を見て焼鈍し、その焼鈍板の異方性および再結晶集合組織の調査を行なった。異方性に関する調査は、前報**に於ける方法と同様に円錐型ダイス (Conical dies) による深絞試験 (Cupping test) を行い発生する“耳”の圧延方向に対する発生方向をもって現わした。集合組織についても前報と同様に X 線によって極点図 (Pole figure) を作りこれによつて決定した。

3. 実験結果と考察

最初に高純アルミニウム板 (99.9%) の焼鈍条件による異方性の変化、又再結晶粒成長状態との関係について調査し、この結果を Fig. 1 に示した。前報**の結果によると、今回の実験に使用したこの鉄塊は比較的高純度であり、含有されている不純物元素が少ないのでたとえ圧延前に予備加熱が行われていてもその焼鈍板は 90° の方向の“耳”を深絞加工によって発生するはずである。所が Fig. 1 が示す様に 280° で 30min の如く比較的低温で焼鈍した場合は 45° の“耳”が発生しており前報**の結果に反する。一般的の焼鈍温度 (300°C 以上) で焼鈍された場合は前報の結果に従つて 90° の“耳”を発生し、又焼鈍温度の上昇につれて“耳”的高さも増大している。さらに焼鈍板の再結晶粒度は 280°C において焼鈍した場合は、特に小さく温度の上昇につれて成長して大きくなっている事が示されている。以上の事実は一般に 90° の方向に“耳”を発生する様な高

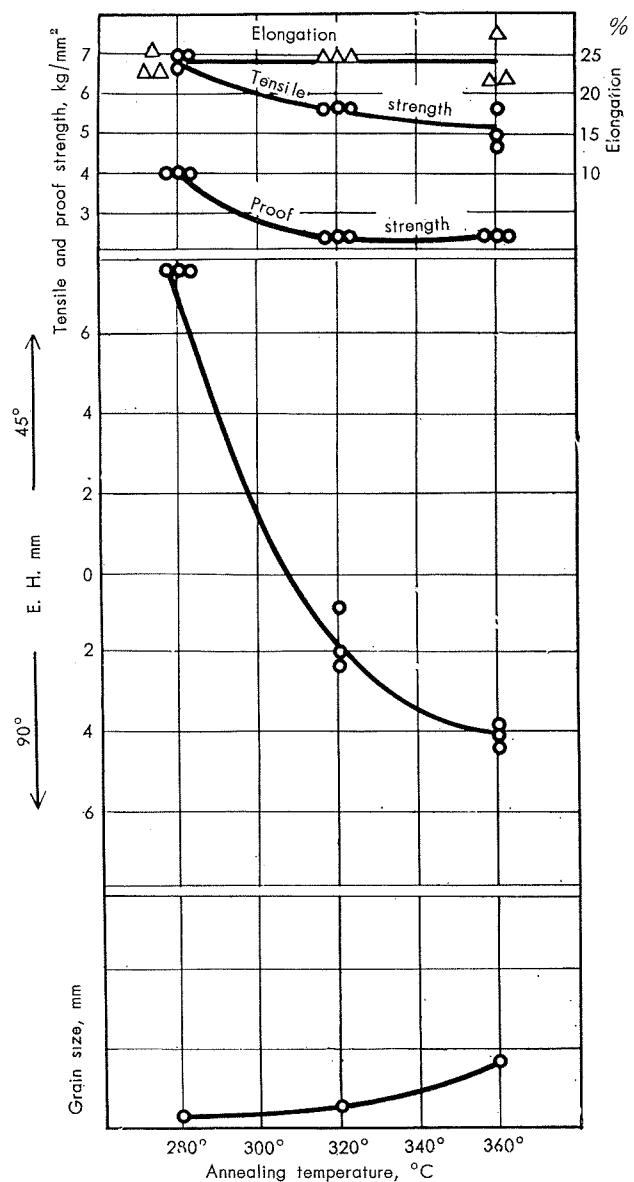


Fig. 1 Change of anisotropy of high-purity aluminium (99.9%) annealed at various temperature in 30 min.

純度アルミニウム焼鈍板でも、低温に於て焼鈍し再結晶粒の成長を行なわせる事なく細かい結晶粒の状態で焼鈍すれば 45° の“耳”が深絞によって発生する事が解った。圧延板の状態ではアルミニウム板は一般に (123), [121] の方位を主方位とする集合組織を有し、この為に深絞加工によって 45° の“耳”が発生する事は Aust と Morral, 煙などによって示され、一般に良く知られた事である。Fig. 1 は比較的低温で焼鈍した場合において 45° の“耳”が発生する結果を得ているが、若しこの温度、時間においては焼鈍が充分に行われておらず圧延組織が残っていて圧延板についての異方性を調査しているものとすれば、上記の事から 45° の“耳”的高さは普通の現象で興味が無い。そこでこの温度において焼鈍されたアルミニウム板が再結晶を完了しているか否かについて調査を行なった。Photo. 1 および Photo. 2 に試料の顕微鏡写真と X 線による回折写真を示した。顕

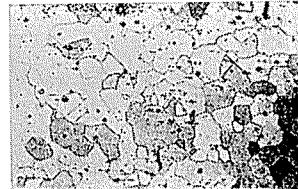
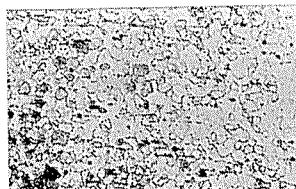


Photo. 1 Structures indicate completion of recrystallization. Left; Annealed at 280°C in 30 min., this sheet has 45° ears. Right; Annealed at 320°C in 30 min., this sheet has 90° ears. $\times 100$

素は鉄であり、ケイ素は無関係である事が解った。その添加微鏡写真で明らかに再結晶組織が観察出来る上、回折像も不連続な点の集合になっている事から、280°C, 30min と云う焼鈍条件で再結晶は完了しているものとも云える。但し 320°C, 30min の条件で焼鈍したものに比較して再結晶粒が細かい事が、Photo. 1 から観察出来る。これらの事実から高純度アルミニウム板に於ても温度を低くして、しかも短時間焼鈍する事によって再結晶粒の細かい焼鈍板を完成すると、圧延板と同じ様な 45° の“耳”を発生させる事が可能である事が解った。しかし焼鈍温度を上げ再結晶粒を成長させて比較的大きな結晶粒とするとこの高純度アルミニウム焼鈍板は 90° の方向に“耳”を発生する。又一方温度を一定に保ち焼鈍時間を変える事によって結晶粒の大キサの異なる高純度アルミニウム焼鈍板を作りて異方性を調査したが、再結晶粒が成長するにつれて“耳”的な発生方向が 45° から 90° に変る事が認められた。Fig. 2 にこの結果を示してある。

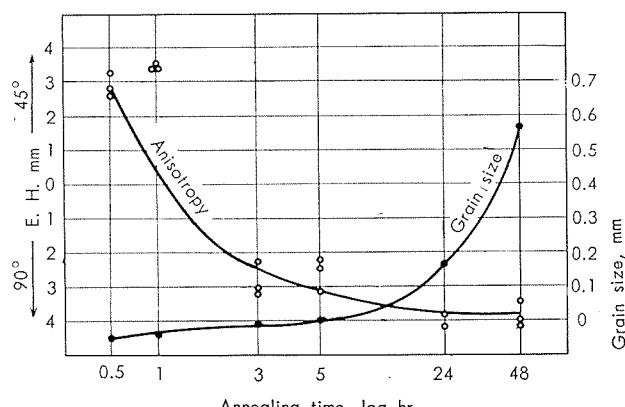


Fig. 2 Change of anisotropy of high-purity aluminium (99.9%) annealed at 280°C in various time.

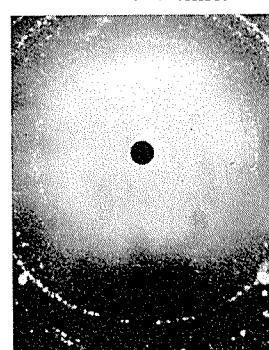
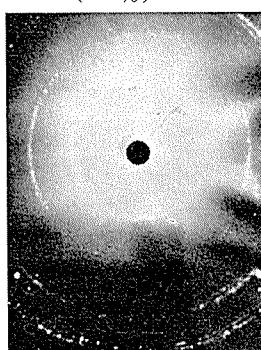


Photo. 2 Patterns indicate completion of recrystallization. The large unstrained grains forming spotty lines. Left; Annealed at 280°C in 30 min., this sheet has 45° ears. Right; Annealed at 320°C in 30 min., this sheet has 90° ears.

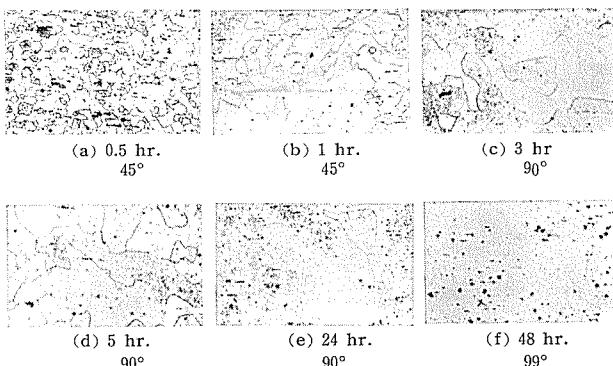


Photo. 3 Change of recrystallized grains and anisotropy of high-purity aluminium, annealed at 280°C in various time. The sheets indicated (a) and (b) have 45° ear. The sheets indicated (c), (d), (e) and (f) have 90° ear.

果を示してある。又 Photo. 3 に 280°C で各時間焼鈍した場合に於ける再結晶粒の成長状態と異方性の関係が示してある。Photo. 3 および Fig. 2 から結晶粒の成長によって異方性が変る事が明らかになった。これらの結果は結晶粒の成長期間に集合組織が変り、すなわち (100), [001] の第 2 の方位が現われる事によって異方性も変るのであろう。(これは後で極点図によって確認された。Fig. 10 および 11 参照) 純度の低いアルミニウム板(99.3%)は含有せられる不純物元素が再結晶の成長を阻止するために 280°C ~ 500°C の温度で長時間焼鈍されても、再結晶粒の細かい焼鈍板が得られる事が一般に知られている。この様なアルミニウム板について焼鈍条件と異方性の関係を Fig. 3 に示した。図が

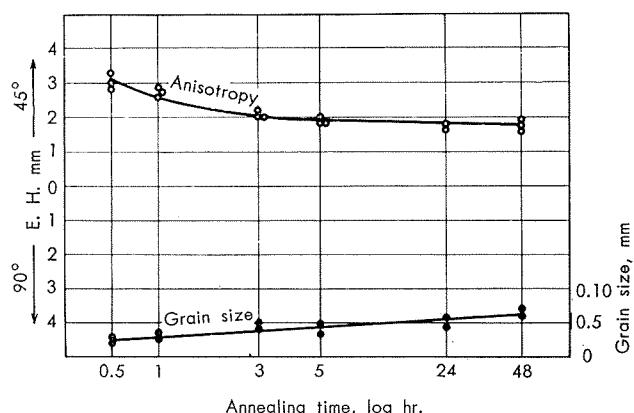


Fig. 3 Change of anisotropy of commercial purity aluminium (99.3%) annealed at 350°C in various time. This sheet was made from preheated ingot.

示す様に再結晶粒の成長は焼鈍時間が長くなっても殆んど行われず、又異方性の変化も認められない。次に温度の異なる 3 種のアルミニウム圧延板の温度、時間を変えて焼鈍し、異方性との関係を調査した。Fig. 4, 5 および 6 に得られた結果を示す。99.99% 純度のものは再結晶が終了すると殆んど同時に異方性が変化しているが、これは極めて高純度であるために再結晶粒が細かい状態で存在する期間が短かく、そのため再結晶板に於て 45° の“耳”が発生する時期を捉える事が出来なかったものと考えられる。高純度ではあるが 99.9% 程度のものは再結晶完了後も異方性は、

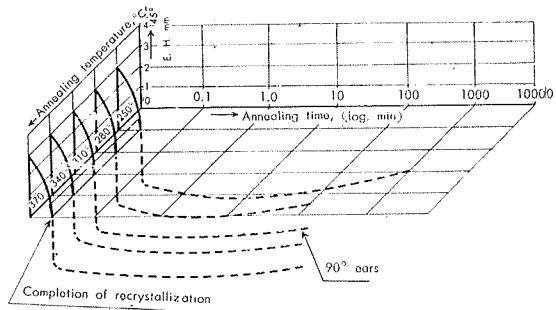


Fig. 4 Change of anisotropy of high-purity aluminium (99.99%) annealed at various temperature and time.

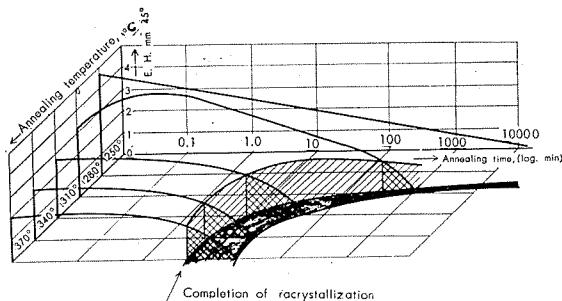


Fig. 5 Change of anisotropy of high-purity aluminium (99.9%) annealed at various temperature and time.

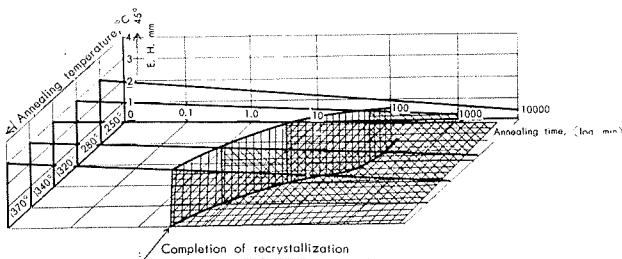


Fig. 6 Change of anisotropy of commercial-purity aluminium (99.3%) annealed at various temperature and time.

すぐ変る事なく暫らく時期を経てから変っている事が示されている。この期間に再結晶粒の成長が行われ、同時に集合組織もこれについて変化するものと考えられる。(Fig. 1, 2, 10 および 11 参照)

又 Fig. 6 が示す様に 99.3% の普通純度アルミニウムは、再結晶後も異方性の変化は認められない。これは含有される不純物元素が再結晶の成長を阻止し、従って集合組織の変化も行われない為であろう。(Fig. 3 参照)

さてアルミニウム中に含まれる不純物元素が再結晶粒の成長を妨げる事が解りこの結果異方性が変化しない事が解ったが、この効果の原因となる不純物元素を決める実験を行った。アルミニウム中の不純物元素の大部分は Table 1 からも解る様に鉄とケイ素であるので、99.99 % の高純度アルミニウムに鉄、ケイ素を別々に添加し再結晶後の結晶粒の成長と異方性の関係を調査した。Fig. 7 および 8 にこの結果を示す。図が示す様に鉄の含有量が増加するに従つて再結晶粒は細かくなり、又異方性も変化している。すなわち鉄含有量が少なく高純度である場合に 90° に発生している“耳”が鉄の添加量が増して再結晶粒が細かくなると 45°

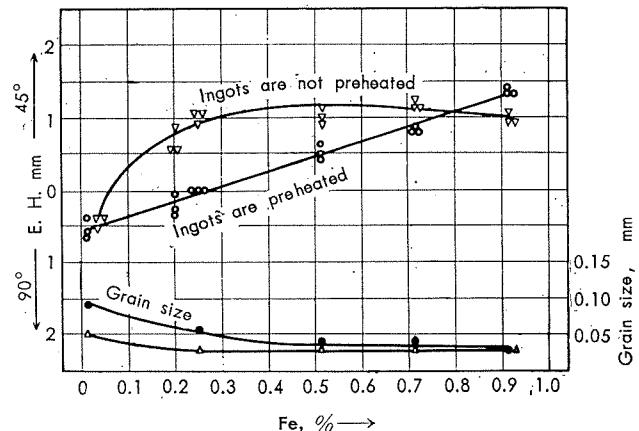


Fig. 7 Change of anisotropy and recrystallized grain size in annealed aluminium sheet by contents of additional iron. Annealed at 350°C, 1 hr.

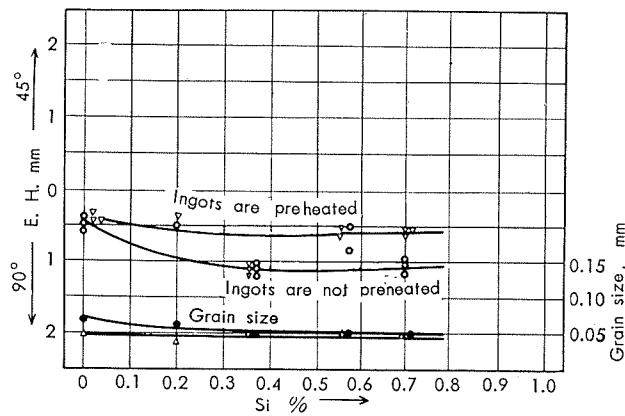


Fig. 8 Change of anisotropy and recrystallized grain size of annealed aluminium sheet by contents of additional silicon annealed at 350°C in 1hr.

の方向に発生する様に変った。これに比較してケイ素の添加量を増しても再結晶粒は細かくなる事なく、又異方性は高純度アルミニウムの場合と変わらない。又 Fig. 9 が示す様に、Al-0.67% Fe 合金は、焼鈍時間が長くなても再結晶は殆んど成長せず異方性も変わらない。一方 Al-0.57% Si 合金は、焼鈍時間と共に再結晶粒は成長し異方性もこれに従

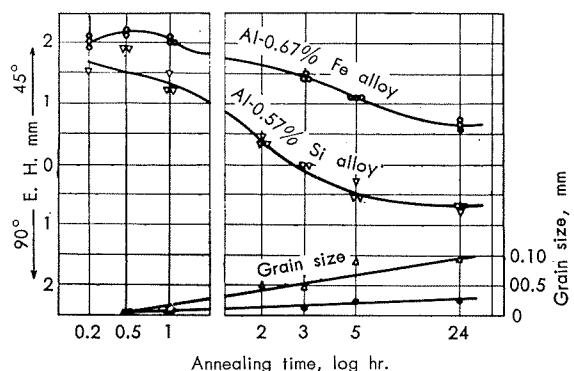
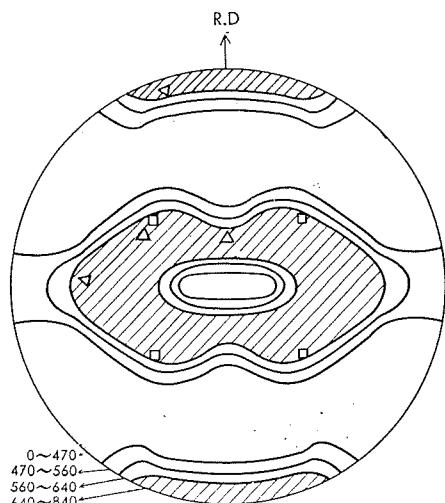


Fig. 9 Change of anisotropy and recrystallized grain size of Al-0.67% Fe and Al-0.57% Si alloy, annealed at 280°C in various time.

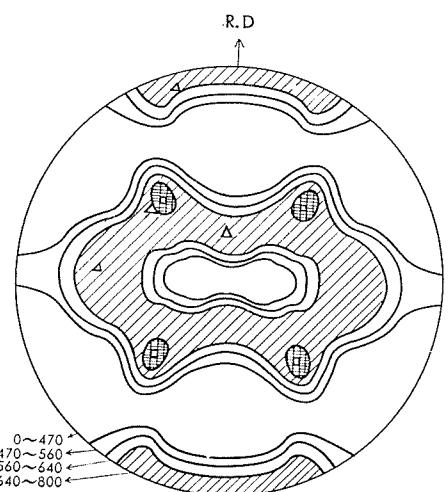
って変化し高純度アルミニウムの場合と同一の傾向を示す事が解る。これらの結果から再結晶の成長を阻止し、しかも焼鈍板に 45° の“耳”を発生せしめる様な効果のある元

量は鉄約0.3%以上で足りる。Fig. 7に鋳塊予備加熱を行ったものは比較的鉄の含有量の少ないにもかかわらず 45° の“耳”が発生している事が観察出来る。これらに關しては前報**に於て述べたが、今回の実験の結果から予備加熱の効果は鉄を0.2%~0.5%の範囲含有するアルミニウム板に於て言える事である事が解った。すなわち鉄含有量の極めて少なもの、又普通純度アルミニウム以上に鉄を含有するものには、鋳塊の予備加熱は全く効果がない。又予備加熱の効果は不純物元素の鋳塊に於ける析出に起因する事と前報**で報告したが、今回の実験からこの析出物は鉄を主体とする金属間化合物と推定され、予備加熱によって第2相としての鉄が増加し、予備加熱は行っていないがより多量の鉄を含有するアルミニウムに匹敵するものになると考えられる。その結果鉄の含有量が少ないにもかかわらずその焼鈍板は 45° の“耳”を発生するのであろう。Fig. 7に鉄0.2%含有するアルミニウム板の予備加熱によって異方性が異なる状態が観られるが同時に再結晶粒が異なる点についても示されている。これは予備加熱によって析出した第2相の鉄が焼鈍の際の結晶粒の成長を阻止して圧延板の集合組織の主方位(123), [1̄21]を残留させこの為 45° の“耳”を発生させると考えれば妥当である。鉄のアルミニウムに対する固溶度はEdgarによればアルミニウムの凝固温度近傍では0.052%しかないが、铸造の際の急冷によってより多量の鉄が過飽和の状態で固溶されると考えられ、^{7) 8)}予備加熱を行わないもの、すなわち製造工程中析出温度以上に加熱されていない焼鈍板は第2相としての鉄が比較的少なく、この結果再結晶粒の成長が進行し集合組織に第2の方位(100), [001]が発達し 90° の方向に“耳”が発生するのであろう。次に焼鈍条件が異なる為再結晶の成長度が異なり従って異方性も異なる2種の焼鈍板の極点図を作った。Fig. 10および11に得られた結果を示す。(これら



This sheet has small grains and indicates 45° ear.
 △ indicates (123)[1̄21] positions.
 □ indicates (100)[001] positions.

Fig. 10 (111) Pole figure of annealed aluminium sheet (99.9%) annealed at 280°C in 30 min.



This sheet has large grains and indicates 90° ear.

△ indicates (123)[1̄21] positions.
 □ indicates (100)[001] positions.

Fig. 11 (111) Pole figure of annealed aluminium sheet (99.9%) annealed 320°C in 30min.

はFig. 1, Photo. 1および2に示す様に何れも再結晶は完了し、しかも 45° と 90° の異った方向に“耳”を発生する焼鈍板である。図が示すように 280°C で焼鈍した結晶粒の細かい高純度アルミニウム板は、圧延集合組織に観られる主方位(123), [1̄21]が強く残っており、 320°C で焼鈍したものはこの外に第2の方位、(100), [001]が観察出来る。すなわち、これによって再結晶粒の成長によって集合組織が変化する事が解る。¹⁾ ⁵⁾ AustとMorrel、畠が述べている様に深絞加工後の“耳”的発生方向の違いは、これが原因と考えられる。

4. 総括

純度の異なるアルミニウム圧延板を温度および時間を変えて焼鈍し、再結晶粒の成長度、集合組織の変化、および異方性との関係を調査して次の結果を得た。

- (1) 高純度アルミニウム焼鈍板において再結晶完了直後の結晶粒の細かい状態では、その集合組織は圧延集合組織に観られる主方位(123), [1̄21]を多量に残留している為深絞加工の際圧延方向に対して 45° の“耳”を発生する。焼鈍が進んで結晶粒が成長すると、この間に第2の方位(100), [001]が発達し“耳”は 90° に変る。
- (2) 普通純度アルミニウムは含有不純物元素が再結晶粒の成長を妨げる為焼鈍を続けても結晶粒は成長せず、従って異方性は変わらない。この効果ある不純物元素は鉄であり、その含有量は0.3%以上で、ケイ素は無関係であった。この事から鉄に限らず再結晶成長を阻止する効果のある微量元素を添加する事によっても集合組織および異方性の変化を阻止出来るものと推察される。
- (3) 0.15%~0.35%の鉄を含有するアルミニウムが鋳塊予備加熱によって異方性が変化し、それ以外の鉄を含有するものは変化がない。予備加熱によって第2相としての鉄が析出し、これが再結晶粒の成長を妨げ、この結果異方性および集合組織に影響があるものと考えられる。

文 献

- 1) K. T. Aust and F.R. Morral : J. Metals, **3** (1953), 431.
- 2) P. Coheur and J. M. Lejeane : Rer. Metall., **46** (1949), 431.
- 3) A. Merlini : Trans. AIME, **206** (1956), 967.
- 4) T. J. Koppenal, M. N. Parthasarathi and P. A. Beck : Trans. AIME, **218** (1960), 98.
- 5) 畑, 竹内 : 日金誌, **18** (1954), 371.
- 6) J. K. Edger : Trans. AIME, **180** (1949), 225.
- 7) G. Falkenhangen : Z. Metallk., **43** (1952), 69.
- 8) A. Roth : Z. Metallk., **31** (1939), 299.

P

41

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL., 1961

張り出シ—深絞り複合成形性について（第2報）

吉井康一

On Bulding-Drawing Combined Formability (Rep.2)

by Koichi Yoshii

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2報）

吉 井 康 一 *

On Bulging-Drawing Combined Formability (Rep. 2)

By Koichi Yoshii

Based on experimental work, attempt has been made to study concerning a few problem for "Bulging-Drawing Combind Forming", for the purposes of ascertainment for the essences of the several formability tests and clearing the mutual connection of them. Two mean values of tangential logarithmic strain $\pm \varepsilon_{\text{om}}$ distributed in shrink and strech flanging parts, which were described in the previous report, have been used in this study.

The results were as follows.

- (1) For a group of press forming by the same tools, the larger blank diameter is, bulging rate is on the increase at the bulging range, but at deep drawing range the change of deep drawing rate does not follow simply the change of blank diameter in size.
 - (2) It was noticed that the influence of the punch profile expressed by the rate of punch corner radius to punch stem radius r_p/r_1 upon the rate of forming combination appeared much at the early stage of forming process. In general, as r_p/r_1 gets near 1.0, bulging rate is on the increase at the both ranges.
 - (3) There are very differences at the characteristics of forming combinations between some materials each other.
- The difference was found to be related with number of power expressed strain hardning ratio n , as Fig. 7.
- (4) The change of sheet holder pressure in forming combination is similarly in appearance that of the blank diameter size at bulging range, and that of the punch profile at deep drawing range.
 - (5) Showing Fig. 9, the seven formability tests for steel sheet were recognized as for the suitable ranges of forming.

They are Erichsen Cupping Test, Fukui Conical Cup Test (R), Fukui Conical Cup Test (F), Swift Cup-Forming Test (R), Fukui Deep Drawing Test (R), Swift Cup-Forming Test (F) and Fukui Deep Drawing Test (F). (R) and (F) mean using of round punch or flat punch.

Deep drawing rate is on the increase in order of the description.

1. 緒 言

金属薄板のプレス成形性を実際作業の計画に適用して充分であるほど正確に、また普遍的に、簡便に求め得るような成形性試験法の確立を目的として、日本を含めた各国の研究者達は意欲ある研究を続けている。

その結果、最近の傾向の一つとして、一種の成形性試験で広範囲なプレス作業と共に通して使用しうるプレス成形性を知ることは不可能であり、各種試験法の対象となる成形をそれぞれ正確に限定し区分することによって、現在の各成形性試験法を確立させるのが最も合理的であると言う考え方方が強調されてきた。

吉田氏は素板の変形とその変形限を支配する因子の組合せによって、プレス成形は基本的には深絞り、張り出

シ、伸ビフランジングならびに曲げの4種の成形域に区分され、実際的にはこれら基礎成形の2つ以上が組合わさったと考えることのできる複合成形が重要な成形であり、プレス成形性も区分された成形ごとに對応した4つの基礎成形性と種々な複合成形性に分類する必要があると主張している。さらに無次元化された素板形状および寸法を表示する量を両軸とした座標を使った成形域区分図を提唱し、その図上ではプレス成形を4つの基礎成形と複合成形として、合理的に成形域区分を表現している。各成形性試験の適用成形域は成形域区分図上で一応示めすことができるが、表示に用いられている量が素板形状および寸法を示めす量であるため、素板の変形に対して忠実であり、かつ厳密な成形の区分には不適当な場合がある。

前報において簡単な軸対称形状の深絞りから張り出シに至る成形に関して、素板の変形に比較的忠実な成形域区分

* 研究部

の定量的表示に役立つ量として、平均円周方向対数ヒズミ¹⁾ $\pm \varepsilon_{\theta m}$ が有効なことを示めした。また、表示法として、これらを両座標軸にとった $\pm \varepsilon_{\theta m}$ 座標の使用を検討した。こゝでは前報に續いて、上に述べた吉田氏の成形域区分に対する基本的な解釈にしたがって、対象を円筒形状の深絞り、または張り出シ成形にかぎり、前報で示めした定量的な成形域区分法を用いて、現在の各種試験法の本質と相互の関連を明瞭にすることを目的として、実験的に材料、素板寸法、ポンチ形状等が、張り出シ深絞りの複合成形度に与える影響を調査した。

さらに軟鋼板に対する7種の成形性試験について、各試験が適用できる成形範囲を求め、各成形性試験相互の関連を定量的に認識する試みも行なった。

2. 供試材料と実験諸条件および $\pm \varepsilon_{\theta m}$ の測定

実験に使用した材料は板厚1.0mmのアルミニウム軟質材、アルミニウム半硬質材と7:3黄銅焼純材の3種で第1表にそれら材料の機械的諸性質を示めした。表中のnは材

Table 1 Mechanical properties of materials.

Material	Proof stress $\sigma_{0.2}$, kg/mm ²	Ultimate strength σ_B , kg/mm ²	Percentage elongation, %	Hardness, Hv	n	Heat treatment
7:3 Bronze	12.5	35.3	62.5	69.9	0.50	500°C × 1hr
Aluminum-O	3.9	9.3	42.0	24.3	0.27	350°C × 1/2hr
Aluminum- $\frac{1}{2}H$	12.7	12.9	12.6	38.8	0.13	290°C × 1/2hr

料の塑性曲線（引張試験で得られる真応力 σ - 対数ヒズミ ε 曲線）を $\sigma = C\varepsilon^n$ で近似させた場合のnを示めす。nは普通加工硬化係数と呼ばれている。これらの材料を円筒形状の深絞りまたは張り出シ成形したが、成形加工はすべて10tonのエリクセン薄板試験機を使用した。したがって工具は試験機に付属の標準工具か、あるいはその寸法に従って製作した工具を用いている。使用工具の寸法は第2表

Table 2 Punch and die for experiment.

	Diameter ($2r_1, 2r_2$), mm	Profile radius (r_d, r_p), mm	r_p/r_1
Die	35.40	3.0	
Punch	33.00	1.5 5.0 8.0 12.0 16.5	0.1 0.3 0.5 0.7 1.0

に示めす。なお、ポンチ頭部の曲面または、平面の仕上程度が $\pm \varepsilon_{\theta m}$ の値に対して大きな影響を持つことが認められたので、ポンチを製作するに当っては特に注意して、全てのポンチが0.5Sの仕上面を持つようにした。潤滑剤は市販されている水溶性の乳化油を用い、すべての場合素板の両面に塗布している。成形に際してのしわ押エ力は、各成形においてしわの発生しない最小圧力を原則として経験的に第3表に示めす値を採用した。

平均円周方向対数ヒズミ $\pm \varepsilon_{\theta m}$ の測定には、素円板の直径上に等間隔のケガキを入れておきケガキの加工後の直

Table 3 Sheet holder pressure.

Material	Sheet holder pressure
7:3 Bronze	1,000 kg
Aluminium-O	200 kg
Aluminium- $\frac{1}{2}H$	300 kg

径方向の素板の変位を測微計で測定し、それより各部の円周方向対数ヒズミを算出した。その結果得られた円周方向ヒズミ分布図を図上で積分平均し $\pm \varepsilon_{\theta m}$ を求めた。もちろん素円板にケガくケガキ線は可能なかぎり薄く引いており、成形に際してケガキの影響はほとんどないと考えられる。例えば破断に至るポンチ頭部接触個所のネッキングまたは破断面はほとんどケガキ線の存在に左右されないで発生していることが認められている。

なお張り出シ限界では素材のポンチ頭部接触部に破断直前のネッキングが明らかに発生した状態でヒズミを測定して $\pm \varepsilon_{\theta m}$ を求めている。

3. 実験結果と検討

平均円周方向対数ヒズミ $\pm \varepsilon_{\theta m}$ は成形を構成する3種の主なる変形要素、すなわち伸ビフランジ変形、縮ミフランジ変形および曲げ変形のうち曲げ変形を除く両フランジ変形の代表値であるから、成形に含まれた $\pm \varepsilon_{\theta m}$ を考察することは、成形を両フランジ変形の複合変形として取扱かっているに他ならない。前報で述べた様に、伸ビフランジ変形は張り出シ成形の主たる変形要素であり、縮ミフランジ変形は深絞り成形の主たる変形要素であるから、一般的な成形を深絞り一張り出シ複合成形の条例において考察する場合、一応伸ビフランジ変形を張り出シ成形成分の変形、縮ミフランジ変形を深絞り成形成分の変形と考えて良いであろう。そこで $\pm \varepsilon_{\theta m}$ は本質的には伸ビフランジ変

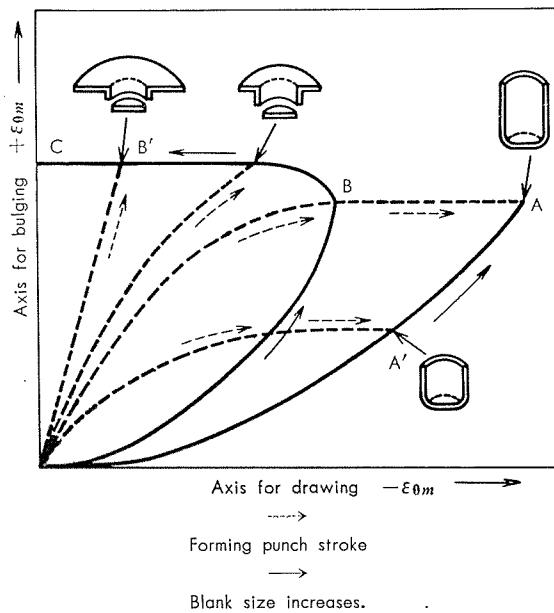


Fig. 1 Model figure of $\pm \varepsilon_{\theta m}$ coordinate.

形、縮ミフランジ変形の複合変形を表示するが、二義的に $+\varepsilon_{\theta m}$ は成形に含まれる張り出シ成形成分を量的に表示し、 $-\varepsilon_{\theta m}$ は深絞り成形成分を量的に表示していると考えられる。ここで行なった実験の結果を検討する場合、以上の様に複合変形を複合成形として認識することができる。

第2図以下に実験の結果を示した。第2図等の $\pm\varepsilon_{\theta m}$ を両軸にした $\pm\varepsilon_{\theta m}$ 座標による表示法の説明は前報で詳細に述べたのでここでは省略するが、第1図に参考図を示しておく。

第2、3、4図の線図の形状差はそのまま3材料の複合変形特性の差異、すなわち複合成形特性の差異として考えられる。第2図の7:3黄銅材は引張試験により求められた加工硬化係数nが0.50で、必然的に前報の計算結果(第5図)と定性的に良く一致し、定量的にもある程度一致した結果を示している。他の2材料と比較して、球底ポンチによる場合(O-AR-Br-CR)と平底ポンチ($r_p/r_1=0.3$)による場合(O-AF-BF-CF)との複合変形特性差が少いのが特徴である。これに反し第4図のアルミニウム半硬質材は、球底ポンチ、平底ポンチによる成形の複合変形特性

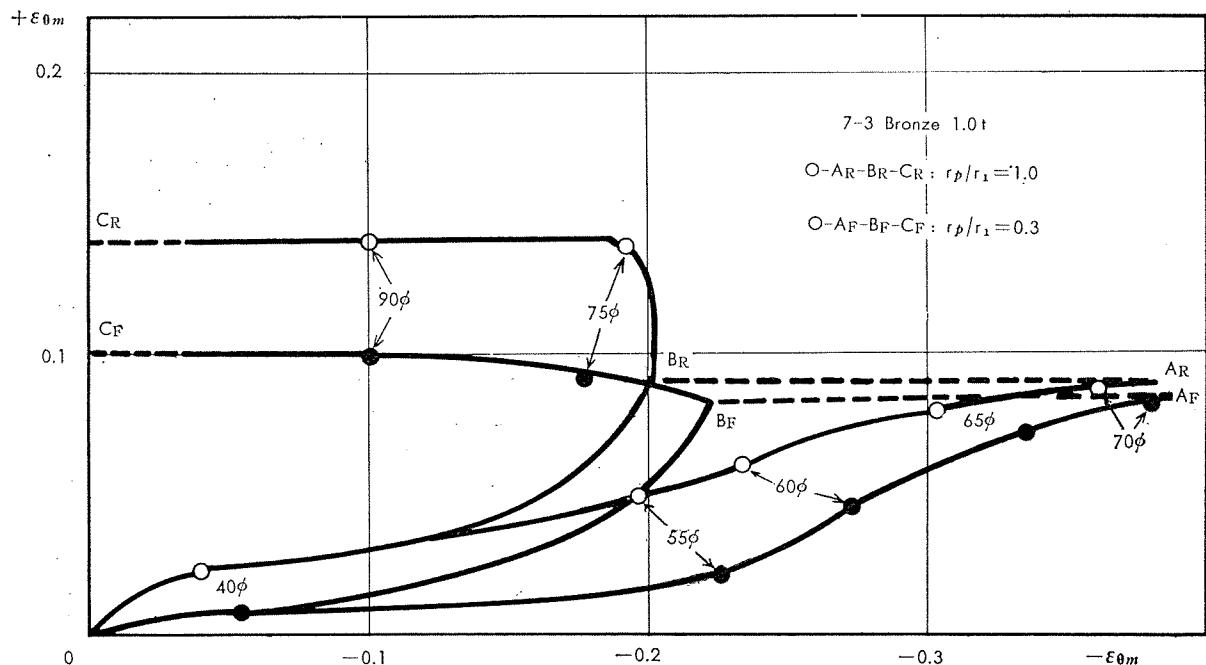


Fig. 2 Experimental result for 7-3 Bronze.

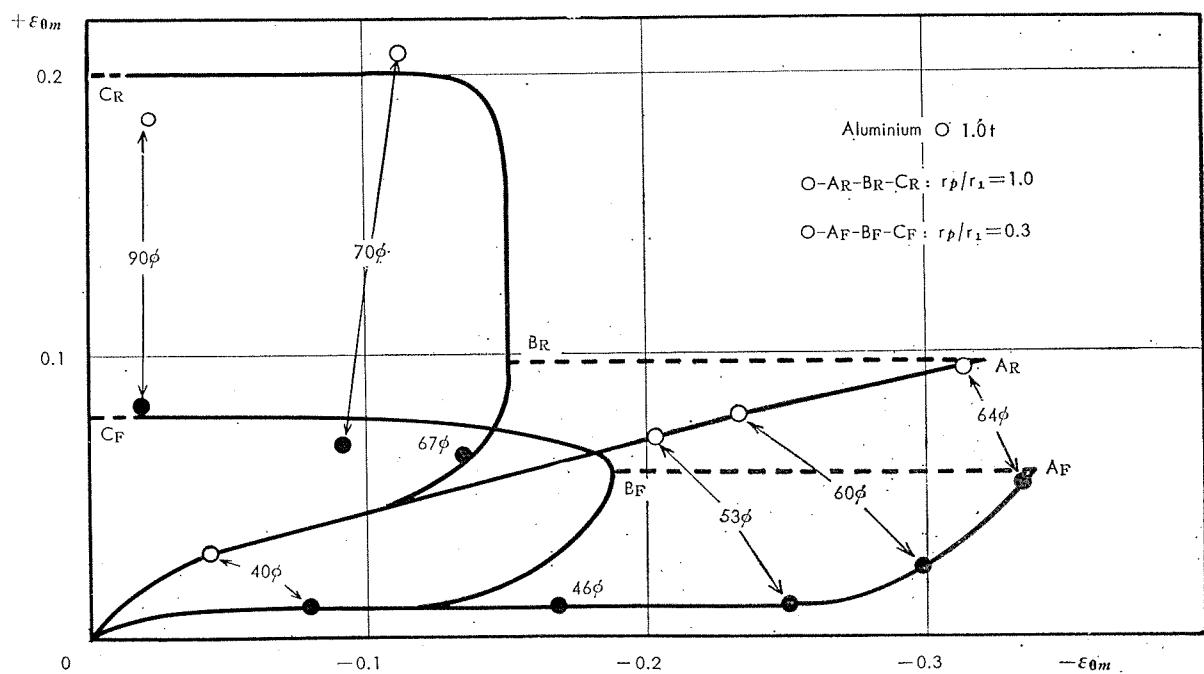


Fig. 3 Experimental result for aluminum-O.

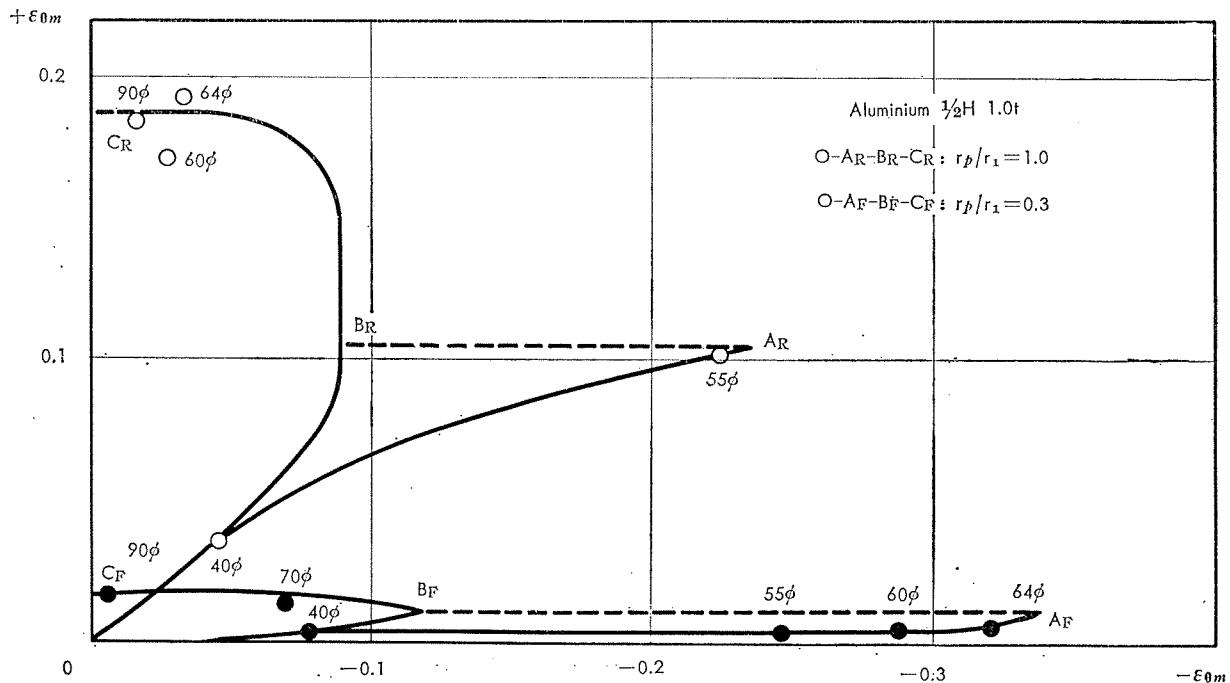


Fig. 4 Experimental result for aluminum 1/2H

が著しく異なっており、特に平底ポンチによる場合は伸ビフランジで変形がほとんど加わっていないことが認められる。第3図のアルミニウム軟質材は以上2種材の中間的な特性を有している。

以下、これらの実験結果により素材寸法や工具形状などの成形条件を項目別に整理して、それらが複合変形に与える影響について検討する。

3・1 素材寸法

深絞り範囲ではカップ状に成形された成形完了状態で素板寸法が大になれば必ず縮ミフランジ変形量が増大し、素板外周部の極大歪値は高くなるから $-ε_{0m}$ の絶対値は大きくなる。又最大絞り成形力が高くなるから $+ε_{0m}$ も増大する。したがって $±ε_{0m}$ の含まれる割合を示した複合変形度 $(+ε_{0m}/(+ε_{0m}+|-ε_{0m}|))$ は $±ε_{0m}$ のそれぞれが増加する割合によって増減し、素板寸法の変化に対して単純に変化しない。第2、3、4図の深絞り完了状態を表す実線O-Aの形状差が示す様に、素板寸法の増減にともなう複合変形度の変化の仕方は、特に材料の種別により大きな差異が認められる。

一方、張り出しが限界状態では、ポンチ頭部で破断寸前の状態にある伸ビフランジ部の歪状態は素板寸法にほとんど関係なく一定であることが認められ、したがって素板寸法の変化に対して $+ε_{0m}$ は変わらない。縮ミフランジ部では素板寸法が大になればなるほど素板外周部の半径方向の移動が少ないので $-ε_{0m}$ の絶対値は減少する。素板寸法が充分大きくなれば $-ε_{0m}$ は比較的小さい一つの値に収斂するものと考えられる。したがって張り出しが成形範囲では、複合変形度は素板寸法の増減に単純に従う、すなわち素板寸法が大になれば例外なく張り出しが成形成分を含む割

合いが増加することが認められている。

3・2 ポンチ形状

第5図はアルミニウム軟質材を各種ポンチにより深絞り成形または張り出しが成形を行なった時の加工過程の複合変形の差異を示したものである。剛体工具によるプレス成形の場合、ポンチ形状の幾何学的な差異は加工初期に成形力を受持つ素材部分の面積の差として表われるから、ポンチ頭部が平底より球底に近いほど、すなわちポンチ角半径 r_p 、ポンチ半径比 r_p/r_1 が大きいほど加工初期の $+ε_{0m}$ は大きくなる。したがって一般にポンチ形状の差異は加工初期の複合変形度の差に特に大きく表れている。第5図によると、ポンチ形状の影響は量的に $-ε_{0m}$ にさほど表れず、 $+ε_{0m}$ に強く表れている。深絞りにおいても張り出しがおいても伸ビフランジ変形成分の量的調節にはポンチ形状の変化が大きな効果を持っていることが認められた。

3・3 材 料

ここで実験を行なった3材料の複合変形特性の定性的な傾向についてはすでに簡単に述べたが、ここでは絞り限界点での複合変形度について各材料の比較を行なって見る。絞り限界点の複合変形度は深絞り範囲に連続して考察できるA点(例えば第2図)と、張り出しが成形範囲に連続して考察できるB点の2点のいずれでも比較することができるが、B点は深絞りと張り出しが両範囲を連続して考えることができるから便利なことが多い。第7図はB点での伸ビフランジ変形複合度 $(+ε_{0m}/(+ε_{0m}+|-ε_{0m}|))$ を球底ポンチと平底ポンチとによる場合に分けて表し、材料を加工硬化係数nをもって表し、それらの関係を示したものである。深絞り限界点においては、nの大きい材料ほ

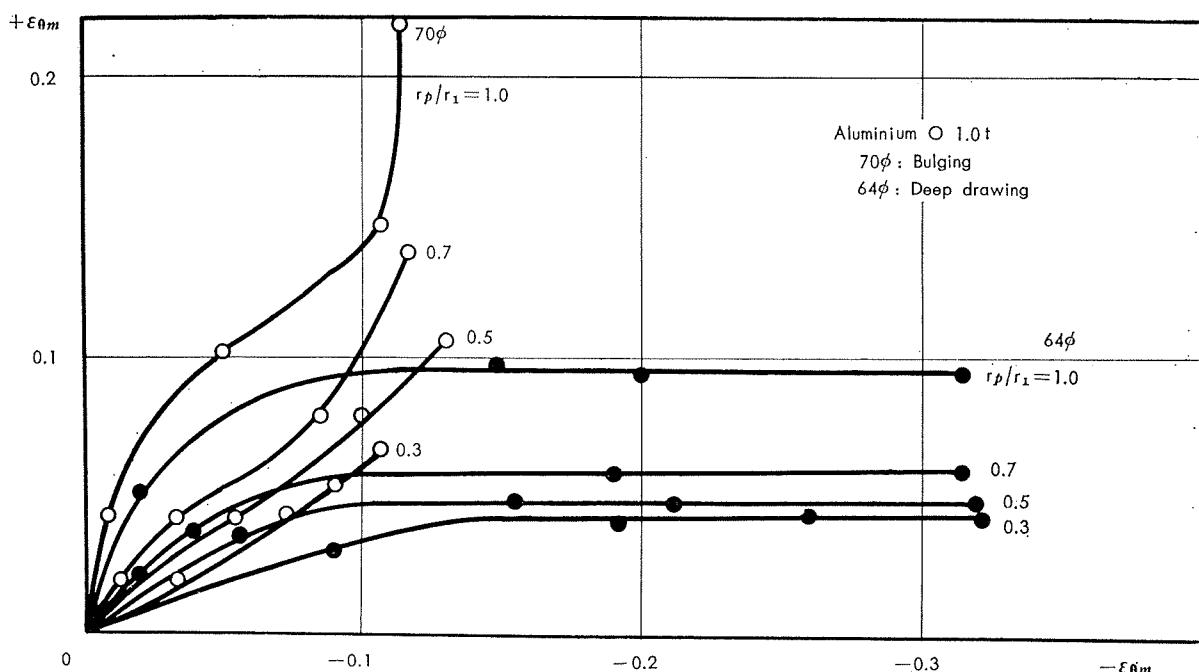


Fig. 5 Comparison of $\pm\epsilon_{0m}$ with parameters punch profile r_p/r_1 when drawing (64φ) and bulging (70φ).

ど、平底ポンチによれば伸ビフランジ変形成分率が増し、球底ポンチによれば伸ビフランジ変形成分率が減少している。したがって平底ポンチによる絞り限界での複合変形度と、球底ポンチによるそれとの差は n の小さい材料ほど大きく、 n の大きな材料ほど少くなっている。この傾向は n が大きい材料ほどポンチ荷重の最大値が加工行程の末期に存在することと、先の項で述べたポンチ形状差の効果の組合せにより解釈することができる。一般に、深絞り限界においては n の大きい材料ほどポンチ形状の複合変形に対する影響は少いと考えられた。

3・4 シワ押エ力

第6図はシワ押エ力が複合変形に与える影響を調べた実

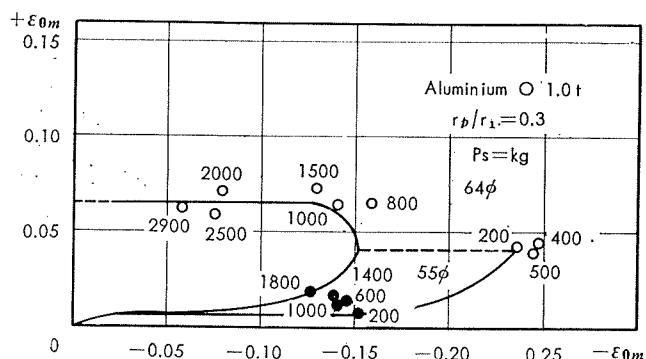


Fig. 6 Relation of sheet holder pressure (Ps. kg.) to $\pm\epsilon_{0m}$. The lines express in the case of $P_s = 200$ kg.

験結果である。シワ押エ力が増加すると縮ミフランジ部を成形するのに必要な成形力が増加するから素板寸法を増した場合と同様な効果が考えられる。第7図では深絞り範囲

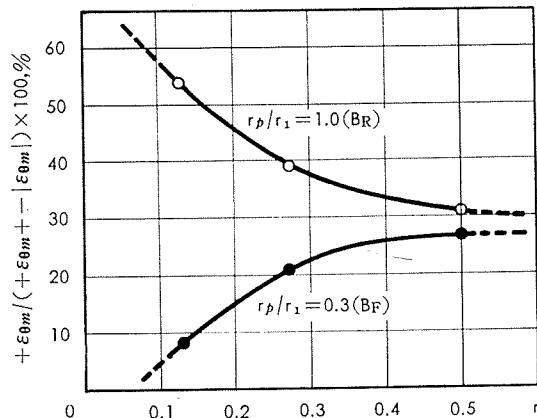


Fig. 7 Relation of work hardening constant n to the rate of stretch flanging of the forming at drawing limit.

でシワ押エ力が増加すると、 $-ε_{0m}$ が減少し $+ε_{0m}$ が増すから伸ビフランジ変形成分の含まれる割合は増加する。張り出シ範囲では $+ε_{0m}$ が変化せず $-ε_{0m}$ だけが減少している。結果としてシワ押エ力の影響は深絞り範囲では、複合変形度の変化する範囲に限りはあるが、ポンチ形状の変化と同様な効果として表われ、張り出シ範囲では素材寸法を変化させたのと同様な効果が認められている。

以上4項目の成形条件について複合変形に対する影響を調査したが、これら以外の条件で複合変形に大きな影響を与えるものとしてはダイスの形状と潤滑条件がまず考えられる。平面ダイスの肩半径については、それが小さくなればなるほど曲げ成形力が増すから伸ビフランジ変形量は増大することが考えられる。又潤滑条件についてはその簡単な変化についての影響の推測は可能であろう。

3・5 各種複合変形度における深絞り限界

実験で用いた3種の材料の限界絞り比は第8図に示す様に、使用するポンチ形状に対してそれぞれの特性を有している。ポンチ角半径一板厚比 r_p/t が5以下の範囲は材料

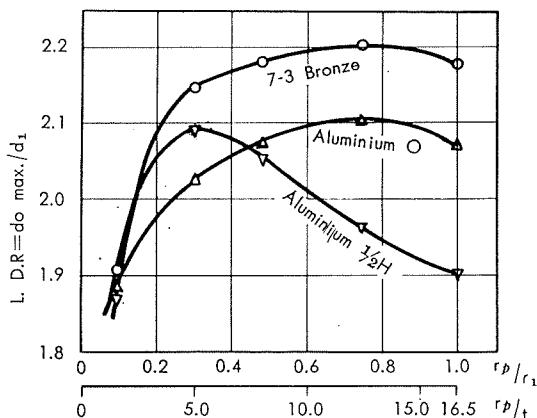


Fig. 8 Relation of punch profile r_p/r_1 to drawing limit (L.D.R.).

の曲げ変形限界の影響が多分に含まれるので、ここでは $r_p/t \geq 5$ の範囲を検討の対象とする。定性的に 7:3 黄銅材とアルミニウム軟質材とは図上でやや右上がりの良く似た特性を有し、アルミニウム半硬質材はそれらと反対の左上がりの特性を示している。この結果、球底ポンチによる成形性試験で限界絞り比をもって深絞り成形性を比較する場合、7:3 黄銅材、アルミニウム軟質材、アルミニウム半硬質材の順位で深絞り性が優れることになる。一方平底ポンチ ($r_p/r_1=0.3$) による深絞り成形の結果では、7:3 黄銅材、アルミニウム半硬質材アルミニウム軟質材の順位で深絞り性が優れることとなり相方の結果に矛盾が生ずる。この矛盾は2種の著しく異った複合変形度の成形に対する成形性の比較から起ったものであると解釈することができる。第7図を参考にして考察すると 7:3 黄銅材とアルミニウム軟質材は球底ポンチおよび平底ポンチによる成形の際の複合変形度の差が比較的少く、これらの成形がなされる複合変形度範囲、すなわち第7図でアルミニウム軟質材の複合変形度 $B_{(R)}$ 以下、 $B_{(F)}$ 以上の範囲内の成形に関する成形性の比較は1種類のポンチによる試験成形の比較で充分である。アルミニウム半硬質材は球底ポンチおよび平底ポンチによる成形の際の複合変形度差が大きく、アルミニウム半硬質材を含めた3種の材料の成形性を比較するのにアルミニウム半硬質材の複合変形度 $B_{(R)}$ 以下、 $B_{(F)}$ 以上の範囲内の成形については1種類のポンチによる成形性試験結果から成形性の比較を行なうことは充分とは言えない。この成形範囲に対する成形性の判断には必ず2種以上の成形性試験が行われねばならないことが示されたのである。このように、1種類のポンチによる成形性試験の成形性判断は、試験成形がなされる限られた複合変形度の範囲内だけで正確になされており、その限界を定める尺度としてここに使用している平均円周方向歪 $\pm \varepsilon_{om}$ が役立つ

ことが認められた。

4. 複合変形度からみた各種成形性試験の関連

前節で検討した結果、2種の異なった工具による成形で直接的に求められた成形性の信頼可能な範囲を、 $\pm \varepsilon_{om}$ で示められる複合変形度の尺度により、ある程度限定できる事実が認められた。そして、ここでは7種の代表的な成形性試験について、それら試験法の本質と相互の関連を明瞭にする目的で、 $\pm \varepsilon_{om}$ を用いた複合変形度の尺度上で整理を行ない検討を加えてみた。

福井氏らの実験的研究により、一般軟鋼材に対しての代表的な7種の成形性試験の相関関係は第4表に示めすごと

Table 4 Coefficients of rank correlation among the test values.

	Erichsen value	C. C. V (R)	C. C. V (F)	Conical L.D.R.(R)	Conical L.D.R.(F)	Swift L.D.R(R)
Swift L.D.R (F)	0.39	0.59	0.62	0.81	0.95	0.69
Swift L.D.R (R)	0.62	0.81	0.84	0.96	0.89	
Conical L.D.R (F)	0.71	0.79	0.83	0.93		
Conical L.D.R (R)	0.74	0.81	0.81			
C. C. V (F)	0.78	0.83				
C. C. V (R)	0.80					

く量的に知られている。7種の成形性試験とは、エリクセン試験、平底と球底の2種のポンチを使用したコニカルカップテスト（いわゆる、コニカルカップ値 C.C.V を求めるもの）、2種のポンチによるコニカルカップ深絞り試験（限界絞り比 L.D.R を求めるもの）および、2種のポンチによる Swift Cupping Test（同じく L.D.R を求めるもの）である。それぞれ、エリクセン値、C.C.V (F)、C.C.V (R)、Conical L.D.R (F)、Conical L.D.R (R)、Swift L.D.R (F)、Swift L.D.R (R)、を求める試験である。添字の (F)、(R)、は平底ポンチによるものと、球底ポンチによるものの区別を示す。

そこで厚さ 1.0mm のアルミキルド軟鋼板をそれら成形性試験の各装置により成形を行ない、各試験値の求められる状態の素板の $\pm \varepsilon_{om}$ を求めた。第9図は各点がポンチ荷重最大点の状態での測定値を表わすから、描かれた曲線は、例え第一圖の O-B-C 線に相当している。第9図に示めされた各試験の位置づけを、第4表を参考にして検討する。

エリクセン試験の成形は $\pm \varepsilon_{om}$ が非常に小さく、ほとんど完全な張り出し成形性試験と考えられる。エリクセン値と他の試験値との順位相関係数は、第9図上で示される複合変形度差と比較的単純な関係にあることが認められる。すなわち最も順位相関係数の低い Swift Cupping Test (F) はエリクセン試験の複合変形度と最もはなれた複合変形度を持った試験であり、複合変形度が近くなる試

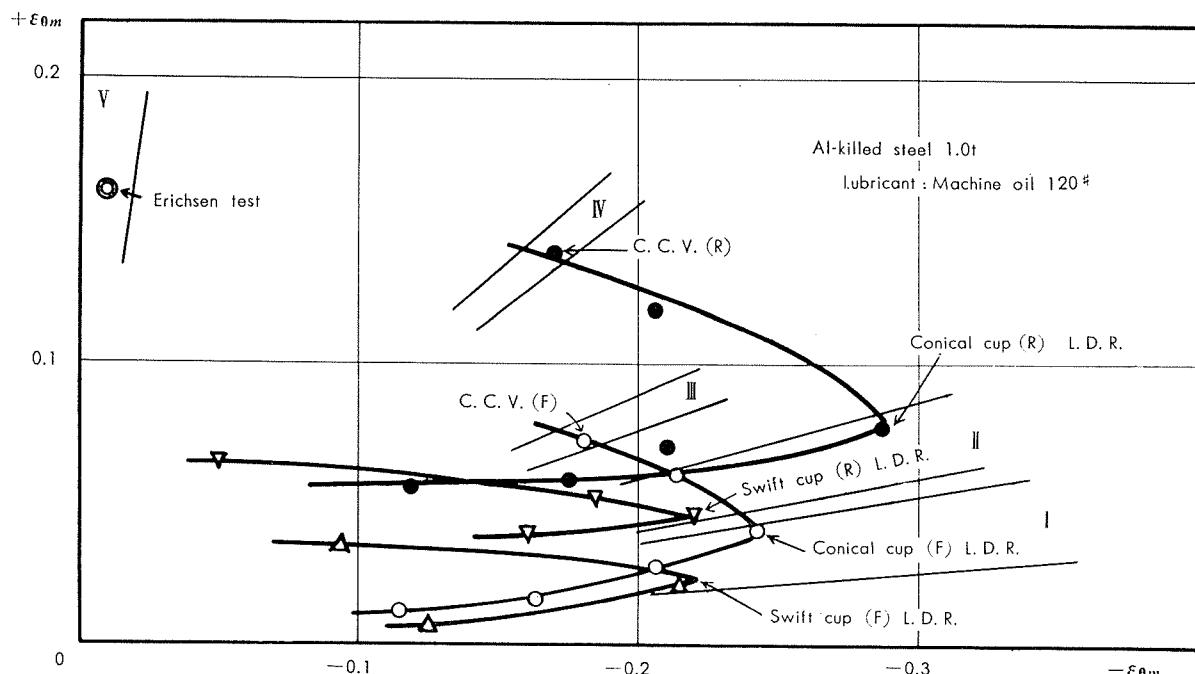


Fig. 9 Comparison of the forming range for the seven formability tests on $\pm \varepsilon_{0m}$ coordinate.

験ほど相関係数は高くなる傾向にある。コニカルカップテスト (R) の成形は両フランジ変形が同程度に含まれていることが認められ エリクセン試験を張り出シ成形性試験、平底ポンチによる深絞り試験 (Swift Cupping Test (F)、コニカルカップ深絞り試験 (F)) を深絞り成形性試験とすると、その中間に位置した典型的な複合成形性試験と言うことができる。コニカルカップテスト (F) はそれより深絞り成形成分が多くなった成形状態の試験であることがわかる。C. C. V. (R) と C. C. V. (F) は共に他の試験値との相関係数が比較的近い。これは両試験の成形が他の試験の成形と図で示めされるような複合変形度差を持っていることから解釈することができる。球底ポンチまたは平底ポンチを使用して限界絞り比等で成形性を判断する形式の試験は、他の3種の試験に比較して、張り出シ成分が少なく、深絞りの成分が多い成形を行なっている。球底ポンチを使用する試験としては、この場合コニカルカップ深絞り試験 (R) と Swift Cupping Test (R) が両試験値の相関係数は 0.96 でこれらのうちでは最も高い値を示めしている。そして第9図上では複合変形度が双方の成形で非常に近いことを示めしている。両試験の成形を含む複合変形度範囲 II 内の成形に対する成形性は、両方の試験のうちいずれか一つの試験値で他の試験値を代表できることが認められたと考えられる。平底ポンチを使用する試験としては、コニカルカップ深絞り試験 (F) と Swift Cupping Test (F) だが、球底ポンチの試験と同様に相関係数が高いから範囲 I 内の成形性は、いずれか 1 つの試験により正確に知ることが可能であると考えられる。I、II の範囲が相関係数 0.95 以上の試験値が得られる成形範囲だとすると、他の3種の試験についても同程度の信頼度の得られる

成形範囲は III IV および V 程度だと推測される。各試験値はそれぞれの範囲内の成形については、成形性の判断に有効な情報となるであろう。しかし他の範囲、それも $\pm \varepsilon_{0m}$ で示めされた複合変形度差の大きな範囲にある成形の成形性の判断には、有効でない場合も多いであろう。

以上検討したように各成形性試験値の相関関係は複合変形度の差の大小として認識することができた。この位置づけはあくまで軟鋼板材を対象としたものであり、前節の実験の結果から知られる様に他の材料については以上と著しく異なる場合も考えられる。しかし定性的な傾向としてはほとんどの材料について同様となることが多いであろう。

5. 結 言

簡単な軸対称形状の深絞りから張り出シに至る 1 連の成形を、素板に加えられる変形に忠実に連続的に成形域区分を行なうのに役立つ尺度として、前報で報告した平均円周方向ヒズミ $\pm \varepsilon_{0m}$ を用い、7:3 黄銅軟質材、アルミニウム軟質材、同半硬質材を使用した実験によって、いわゆる張り出シ深絞り複合成形に関する 2, 3 の考察を行なった。また軟鋼板に対する 7 種の成形性試験について、各試験の本質と相互の関連を明確にする目的の実験および考察を行ない次の結果を得た。

(1) 同一工具を用いた 1 連の成形において、素板寸法の増大は、張り出シ限界状態では、伸ビフランジ変形度がほとんど一定であるが、縮ミフランジ変形度は減少するから成形に含まれる張り出シ成形成分の割合は増加すると考えてよく、深絞り完了状態では両フランジ変形度がともに増加するから、双方の増加の割合で両フランジ複合変形度が

変化し、張り出シ深絞りの複合度の変化は素板寸法の変化に対して単純な関係が認められないと考えられた。

(2) ポンチ角半径一ポンチ半径 r_p/r_1 により示めされるポンチ形状の両フランジ複合変形度に対する影響は、加工初期に大きいことが認められた。一般に r_p/r_1 が、1.0に近くなればなるほど、張り出シ域でも深絞り域でも張り出シ成形成分が増し、深絞り成形成分はほとんど変わらないから、成形に含まれる張り出シ成形成分の割合が増加することが認められた。

(3) 材料が異なれば同一工具を用いた成形でも張り出シ一深絞りの複合成形度において著しい差異が存在する可能性が認められた。すなわち、加工硬化係数 n が大きい材料ほど球底ポンチによれば成形に含まれる張り出シ成形成分の割合が減少し、平底ポンチによれば、張り出シ成形成分の割合が増加する。したがって n が小さい材料ほどポンチの形状変化の複合成形度に対する影響が大きい。

(4) シワ抑エ力の増加は複合成形度に関して、張り出シ成形成分の割合が増すように働き、張り出シ域では素板寸法の増大とまったく同様な効果となり、深絞り域では限られた範囲内でポンチ形状 r_p/r_1 を増したのと同様な効果が認められた。

(5) 軟鋼板に対する7種の成形性試験の適用成形範囲が複合変形度によって限定され、第9図に示めしたこと求められた。

7種の成形性試験とは、エリクセン試験、コニカルカッピテスト（球底）、同（平底）、球底ポンチによる Swift Cupping Test およびコニカルカップ深絞り試験、平底ポンチによる Swift Cupping Test およびコニカルカップ深絞り試験、であり、列記した順に張り出シ成分の割合の多い成形に対する試験であることを確めた。

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。また同塑性加工研究室で行なった研究成果の一部も含まれている。実験、計算には同研究室員一同の協力を受けた。併せて感謝する次第である。

文 献

- 1) 吉井：住友軽金属技報，2 (1961), 2.
- 2) S. Fukui, K. Yoshida and K. Abe : Sci. Pap. I. P. C. R., 54 (1960), 199.

R-12

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL.. 1961

Fuji号に使用したアルミニウム合金部品の耐候性について

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

On the Weathering Resistance of Aluminium Alloy Parts
Used in "Fuji"

by shiro Terai and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社

技術資料

Fuji 号に使用したアルミニウム合金部品の耐候性について

寺 井 士 郎* 馬 場 義 雄**

1. 緒 言

アルミニウムおよびその合金をバス車体に使用した例はかなり古くからあり、文献によれば1908年にパリのバス会社で外覆材として使用したのが最初といわれており、また、1921年にも20~10mmの純アルミニウムがバス車体の内張として用いられている。

また1929年にはすでにオストラボにおいて鋼製で全重量7500kgのバスに1500kgのアルミニウムを、さらに1935年には2500kgのアルミニウムを使用し、それぞれ、全重量の16.7%, 27.8%をアルミニウム合金に換えたことが報告されている。その後、車体にアルミニウムを使用した例はかなり多く、いずれも上部構造のみか車体構造に押出形材等を高度に使用した例が報告されている。1939年にはアルミニウムを高度に使用した場合の構造設計上の問題を T. Cleff が報告している。1940~1950年間におけるバスへのアルミニウムの使用量はかなり多く、外国の例ではドイツの Aluminium とかフランスの Revue de L'Aluminium に数多くの写真と共に紹介されているが、いずれも設計構造を主体として論じたものであって、耐候性についての調査結果は少ない。本邦でも最近アルミニウムを車輌に用いる傾向が強く、各方面で研究されているが、その耐候性の点については欧米のごとき乾燥した国で使用された場合の結果をそのまま適用してよいかどうか検討をしておく必要がある。

たまたま、昭和35年10月、富士重工業株式会社殿の御好意により昭和24年8月、富士重工株式会社群馬製作所伊勢崎工場で製作され、以来約10年間東京都バスとして使用されていたFuji号のアルミニウム合金材料の1部の御提供を賜り、確性試験を行なった。今日の常識では、バス車体に使用されるアルミニウム合金材としては、耐食アルミニウム合金が考えられるが、終戦後間もないことであり、Fuji号車体のそれは航空機用軽合金の下げ品としてNDCあるいはESDC板が主であった。しかし、このような材料でも使用部分によっては殆んど腐食をうけず、かすかにESDCのMarkの読みうるものもあった。

最近我が国においても、自動車車体の軽量化の一方法としてアルミニウム合金使用の気運が盛んとなり、種々の試作あるいは工業化実用試験が行なわれているのでそれら製作にたずさわる人々にとって、参考になれば幸甚である。

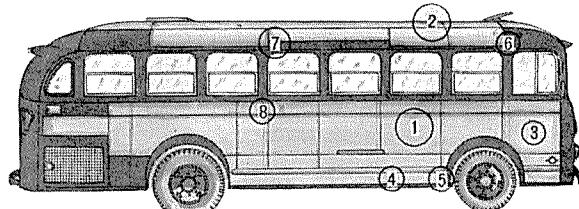
以下試験の結果について報告する。

*研究部 工学博士 **研究部

2. 試料採取位置および供試材

第1図に試料採取位置を示した。試料採取の位置は、アルミニウム合金使用材料の耐候性あるいは耐食性を検討し得るに足る最少限度にとどめた。図中1, 3, 4, 5および8は側板であるが、1および3は鉄鋼材との接触のない部分であり、4, 5および8は鉄鋼材料と接触している。2, 6および7は天井部で、このうち6および7はいずれも鉄鋼材料と接触している部分である。なお、天井部内張りとして9を採取した。（備考参照）

写真1は試料採取前の車体の外観であり、表面塗装ははがしてあるので、鉄鋼部分は茶褐色を呈していた。



第1図 Fuji 号に於ける試験材の採取位置(黒塗部分は鉄鋼材)

備考 (部分品番号⑨の天井内張板は上図②の直下を切り取ったものである)

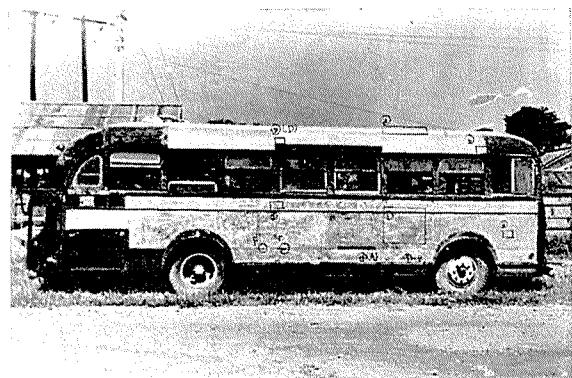


写真 1 Fuji 号外観

3. 調査結果

3.1 天井外板

3.1.1 天井肩部外板 #2 円樁部 [試料番号⑥]

a. 外観

第2図に、試験材の概略寸法と外観の写真撮影位置(点線枠の中)を示す。すなわち、写真2に、塗料(錆止めおよび化粧ペンキ)を化学的に剥離せしめた外板の大気露出面の外観を示し、3にアルミニウム板の裏面を示した。又写真4には、リベットで、鉄板と水密塗料含浸

テープを挟んで合せられていたアルミニウム板の表面を示す。更に写真5に、鉄骨に水密塗料含浸テープを挟んで合せられていたアルミニウム板の表面およびその中間に挿入されていた水密塗料含浸テープの外観を示した。

b. 化学成分

外板およびリベットの化学分析値を第1表に示した。

第1表 化学成分分析結果

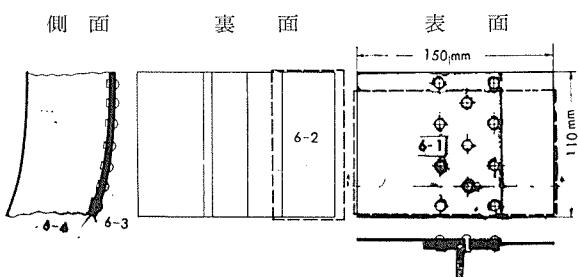
試料と規格	化 学 成 分 %							
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Al
外 板	本試材D相当	3.96	0.27	0.29	0.43	0.41	0.03	Tr R
	D 規 格	3.2 ~4.2	<0.6	<0.5	0.3 ~0.7	0.3 ~0.7	—	R
リベット	本試材 A17S相当	2.35	0.05	0.21	0.006	0.27	—	Tr R
	A17S 規 格	2.2 ~3.0	<1.0	<0.8	<0.20	0.2 ~0.50	<0.25	<0.10 R

この第1表に示した組成によれば外板は“D”リベット材は“A17S”である。

c. 顕微鏡組織

外板の外観写真3及び4に示した位置に於ける断面を、倍率 $\times 20 \times \frac{1}{2}$ で撮影したものを、写真6に示した。又腐食部をエッヂ後、倍率 $\times 100 \times \frac{1}{2}$ で観察した結果を写真7に示した。

写真8にリベットの縦断面を倍率 $\times 20 \times \frac{1}{2}$ で撮影したものと示す。又脇部の顕微鏡組織を写真9に示した。



- (備考) 6-1 鎌止め下塗り十化粧ペンキ塗り仕上げ
6-2 鎌止め下塗りのみ
6-3 鉄板とアルミ板の接合面（鎌止め下塗り仕上げ）
6-4 鉄骨に面していたアルミ板及びその中間に挿入物（水密塗料含浸テープ）

第2図 Fuji号の試験用部分品（番号⑥）の概略寸法と外観撮影位置（点線枠内）

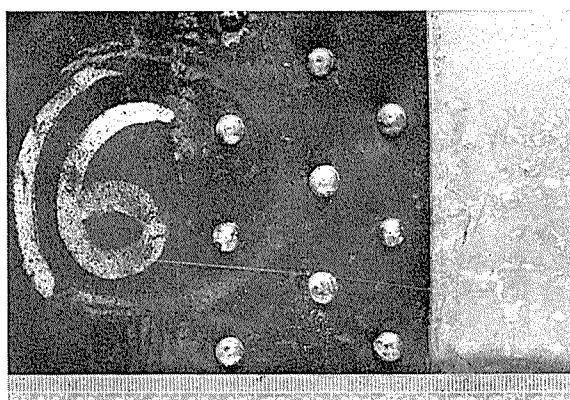
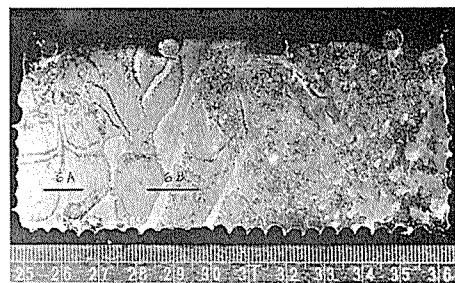
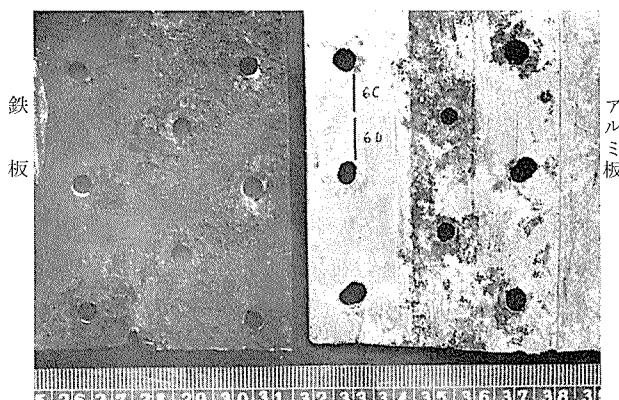


写真 2 部分品番号⑥の外観その1（塗料は剥離した）



（注）——は顕微鏡組織検査位置
写真 3 部分品番号⑥の外観その2



（注）——部は顕微鏡組織検査位置
写真 4 部分品番号⑥の外観その3（鉄板とアルミ板の接合部）白帯にみえる所は水密塗料含浸テープが当てられていた

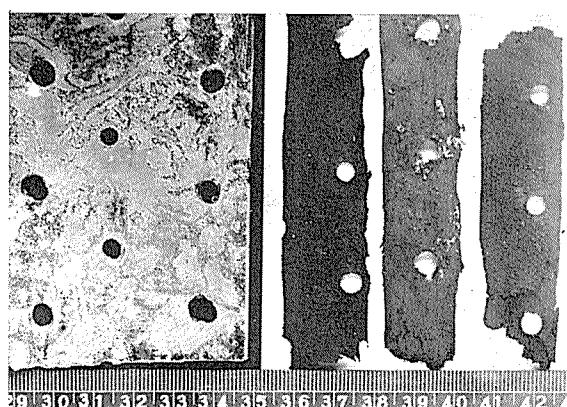


写真 5 部分品番号⑥の外観その4（鉄骨に面していたアルミ板及びその中間に挿入されていた水密塗料含浸テープ）

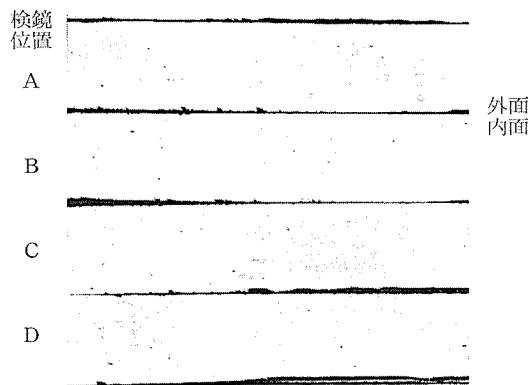


写真 6 外板の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$
(エッヂ前)

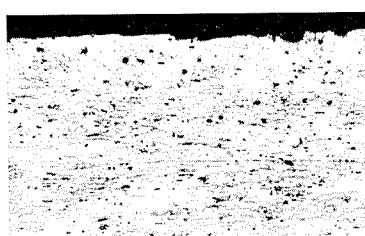


写真 7 検鏡位置Bの腐蝕孔と顕微鏡組織,
×100×1/2(エッチ後)

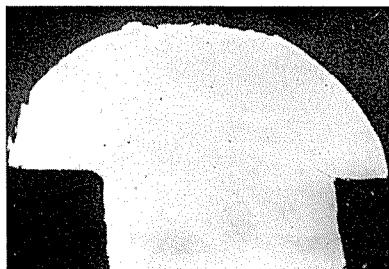


写真 8 リベットの縦断面拡大写真, ×20×1/2
(エッチ前)

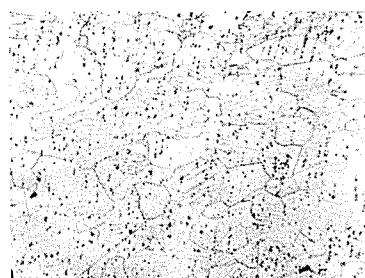


写真 9 リベットの縦断面顕微鏡組織, ×100×1/2
(胴部平行断面, エッチ後)

外張外板は焼入材であり、皮はつけられていないが、点食は最深部で $\frac{5}{100}$ mm程度である。リベットも焼入材であるが殆んど腐食していない。

3.1.2 外板の中央部〔試料番号②〕

a. 外観

第3図に、試験材の概略寸法と外観の写真撮影位置（点線枠の中）を示した。すなわち、写真10に、外板の錆止め下塗りおよび化粧ペンキ等を剥離した大気露出面を示し、写真11にその裏面を示した。外板の接合面には若干腐食等が白くみられるが、大気曝露面および接合面以外の部分は殆んど腐食していない。

b. 化学成分

当材の化学分析値を第2表に示した。

第2表 化学成分分析結果

試料と規格	化 学 成 分 %							
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Al
天井外板 SDCに相当	芯試材 SD相当	4.12	0.42	0.40	0.60	1.48	0.42	Tr R
	旧航格 SD	3.8 ~4.8	<0.6	<0.5	0.4 ~1.0	1.2 ~1.8	—	— R
	皮試材 3S+Mg相当	0.55	0.29	0.29	1.16	0.62	0.06	Tr R
	3 S 規格	<0.20	<0.7	<0.6	1.0 ~1.5	—<0.10	—	R

これによると天井外板は SDC である。

c. 機械的性質

外板の機械的性質を測定した結果を第3表に示す。

第3表 機械的性質

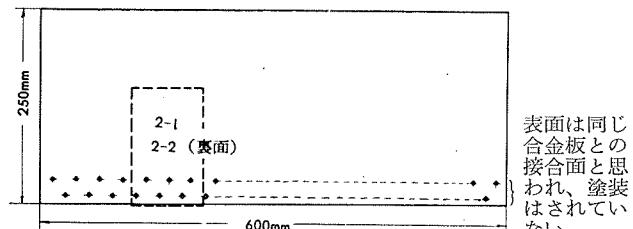
試 料	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %
外 板	34.1 33.7	45.8 45.1	17 18

これより本試材は T4 処理相当材と考える。

d. 顕微鏡組織

外板の外観写真11に示した位置における断面を写真12に示した。又断面をエッチし組織を顕わしたものと写真13に示す。リベット孔の接触腐食状態をみるためにその断面を撮影したものを写真14にそれの1部をエッチし組織を顕わしたものと写真15に示した。

それによれば当外板は焼入材であり約 5% の皮が付けられている。その為か特例を除いては、殆んど腐食孔は無く肉眼で観察出来る腐食部に於いては、その深さは $\frac{5}{100}$ mm が最深部である。リベットの外径面と外板との接触部では腐食は皆無である。



2-1 錆止め下塗り+化粧ペンキ塗り仕上げ面
2-2 錆止め下塗りのみの面
第3図 Fuji 号の試験用部分品(番号②)の概略寸法
と撮影位置(点線枠内)

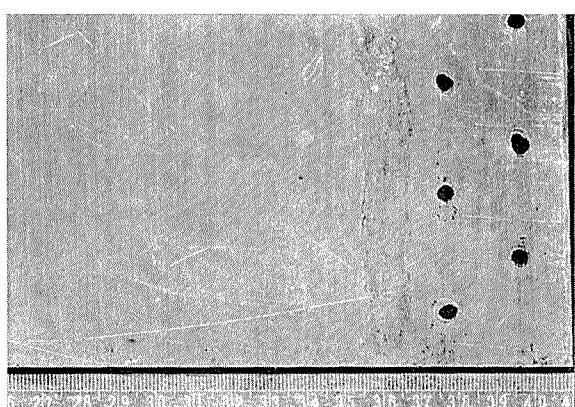
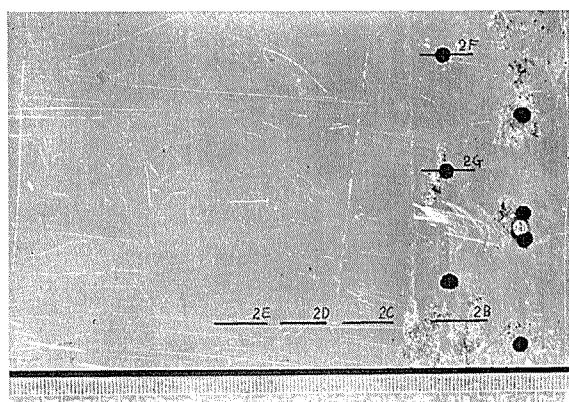


写真 10 部分品番号②の外観その1(錆止め下塗り
及び化粧ペンキ層を剥離した)



(注) ——は断面拡大写真撮影位置

写真 11 部分品番号②の外観その2(その1の反対面で“錆止め下塗り”のみの面、それを剥離した)

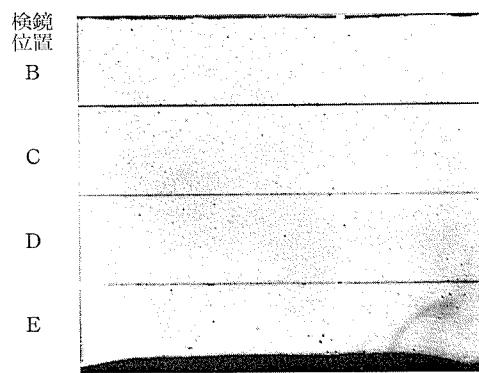
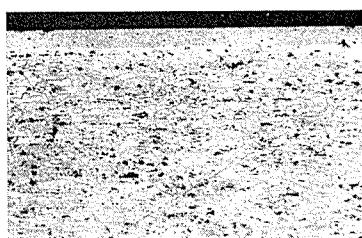
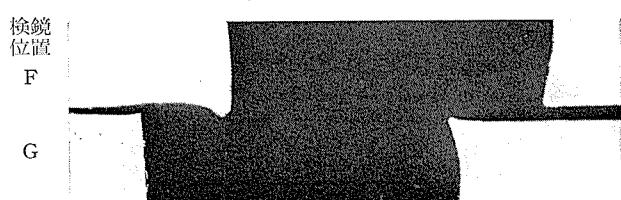
写真 12 外板の断面鏡写真, ×20×1/2
(エッチ前) 拡大写真 13 肉眼でみた健全部の断面顕微鏡組織,
×100×1/2 (エッチ後)

写真 14 リベット孔の断面拡大写真, ×20×1/2

写真 15 Photo.14 に示したリベット孔の接触部と
断面顕微鏡組織, ×100×1/2 (エッチ後)

3.1.3 円柱〔試料番号⑦〕

a. 外観

第4図に試料の概略寸法と写真撮影位置を示した。表面は錆止め下塗りおよび上塗塗装を行なっている。尚鉄鋼材とアルミニウム合金板との接合面には、アルミニウム板を重ね更に水密塗料を含浸したテープがほどこしてあった。写真16, 17 および18に外観の腐食状況を示したが、いずれも鉄鋼材に接する面は可成り腐食が進行しており層状にもろくはげている部分が認められた。アルミニウム合金鉄はその割には腐食されておらず略々完全に近い形で残っている。

写真19および20は、接合部に重ねてあったアルミニウム板と水密塗料含浸テープであるが重ねアルミニウム板が特にすぐれた防食効果を上げているかどうかは、この状態では明瞭ではない。

b. 化学成分

アルミニウム合金板外張りは、ESDCであり、防食用に用いたと思われる重ね板はDであり、鉄材はA17S相当の合金である。第4表に化学成分分析の結果を示した。

第4表 化学成分分析結果

試料と規格	化 学 成 分、%							
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	
外張板	本試材	芯材	1.82	0.30	0.26	0.42	1.10	7.88 0.19
	ESDC 相 當	皮材	0.02	0.33	0.25	0.07	0.05	1.18 0.23
	ESDC 規 格	芯材	1.5 ~2.5	<0.6	<0.6	0.3 ~1.5	1.2 ~1.8	7~9 —
		皮材	<0.10	—	—	<0.10	<0.10 0.8 ~1.3	—
重ね板	本試材 D 相当		3.89	0.46	0.29	0.49	0.55	0.17 Tr
	D 規 格		3.2 ~4.2	<0.6	<0.5	0.3 ~0.7	0.3 ~0.7	— —
鉄	本試材		1.72	0.42	0.23	0.072	0.22	— Tr
	A 17 S 相当		2.2 ~3.0	<1.0	<0.8	<0.20	0.20 ~0.50	>0.25 >0.10

c. 機械的性質

第5表にビッカースカタサの測定結果を示したが外張板のカタサ値88.8はESDCの焼入材乃至は焼入焼モドシ材の規格値にはるかに及ばず後述する顕微鏡組織からもわかる如く圧延の儘か軟化処理を施した比較的軟かいものとなっている。

第5表 機械的性質

試 料	ビッカースカタサ *
外 張 板	88.8

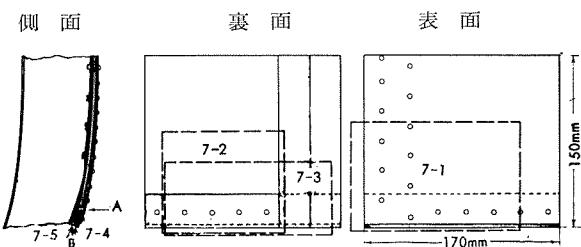
*皮板を削除後測定した。

d. 顕微鏡組織

写真21～30に各試材断面の顕微鏡組織を示したがこの中、写真21および22は外張板の比較的腐食していない場所の腐食状況をみたものであり、わずかに皮板に局部的腐食が認められる以外は殆んどやられていない。写真23および24は鉄で絞めてあった部分、すなわち下部に鉄板が存在した場所の断面顕微鏡組織で表面の腐食程度はこ

の鉄板の影響によって極めて大なるも鉄軸部と接触した部分は全く侵されていない。

写真25は外張板と鉄板の直接接觸した所謂電食と考えられる腐食程度の激しい部分の拡大写真である。その中皮板が芯材と離れて浮き上った様子を写真26に示した。写真27は重ね板（長尺座金）の鉄孔近傍より採取した試片の断面腐食状況であり、写真28はその中の1枚を腐食後組織を検出したものである。これによって明かな如く外張板に較べた場合はるかに腐食程度は少ない。写真29および30は、これら材料の接合に使用した A17S 系合金製の鉄であるが直接異種金属と接觸した頭部の下側および軸の部分に、腐食した様な形跡は全く認められない。



- (備考) 7-1 鎌止め下塗り十化粧ペイント仕上げ
7-2 鎌止め下塗りのみ
7-3 アルミ合金と鉄板との直接々合面（塗料なし）水密塗料含浸テープ
7-4 アルミ板とアルミ合金板との接合面とその中間挿入物。鎌止め下塗り仕上げ。
7-5 鉄骨と接合していたアルミ板の表面と、その中間挿入物。水密塗料含浸テープ。

第4図 Fuji 号の試験用部分品（番号⑦）の概略寸法と外観撮影位置（点線枠内）

3.2 天井内張

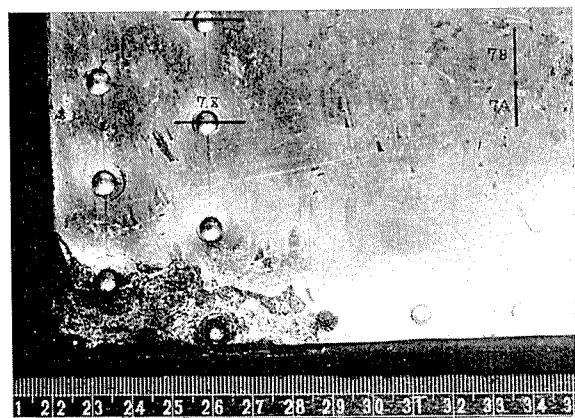
3.2.1 中央部〔試料番号⑨〕

a. 外観観

試験材の外観写真を写真31～33に示した。塗料を剥離した板に所々腐食しているのがみられた。

b. 化学的成分

天井内張の化学成分を第6表に示した。これによると本試材は“D”に相当する。



（注）一部は顕微鏡組織検査位置
写真 16 部分品番号⑦の外観その 1 (塗料は剥離せしめた)

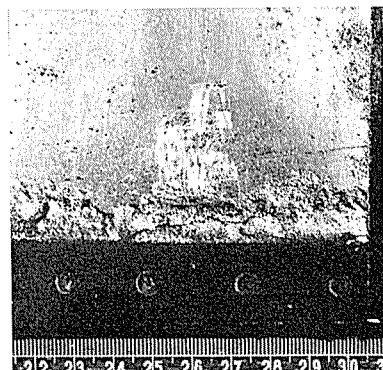


写真 17 部分品番号⑦の外観その 2 (塗料は剥離せしめた)

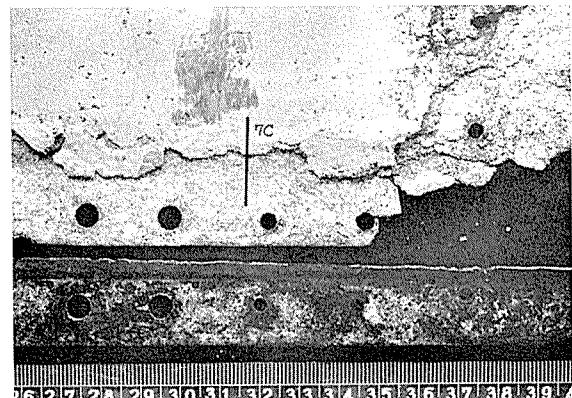


写真 18 部分品番号⑦の外観その 3 (アルミ板と鉄板の直接々合面)

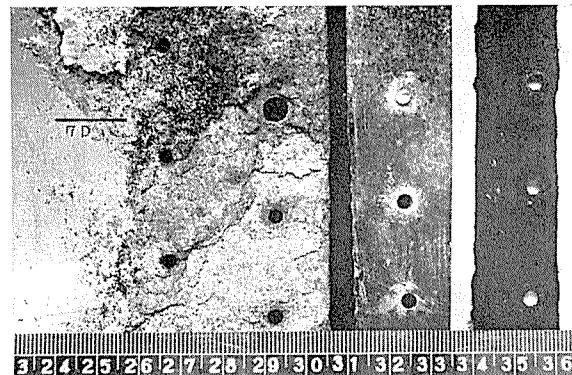


写真 19 部分品番号⑦の外観その 4 (アルミ板とアルミ合金板の接合面とその中間挿入物の水密塗料含浸テープ)

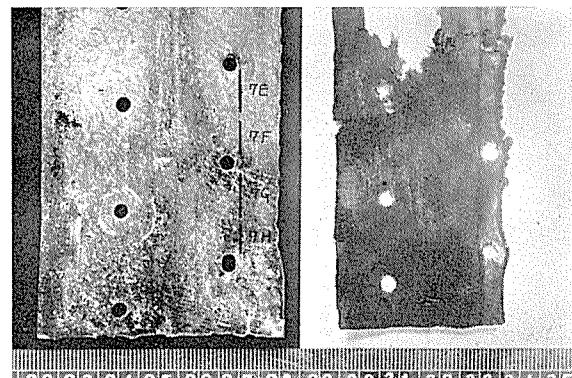
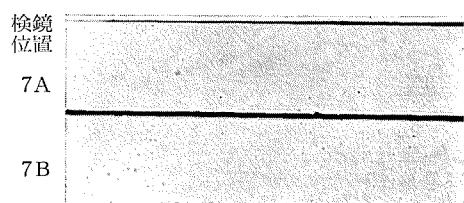
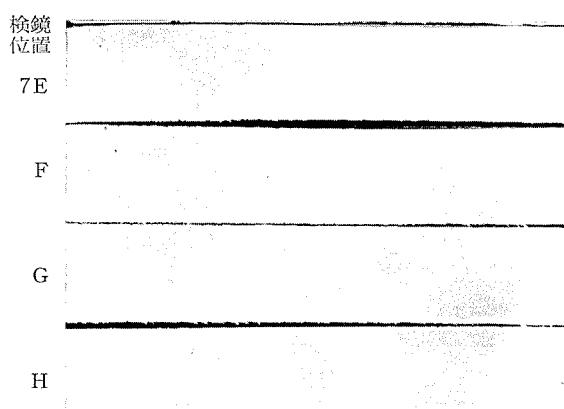
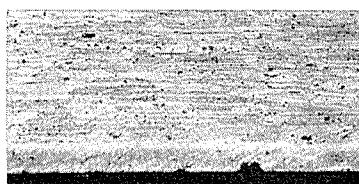
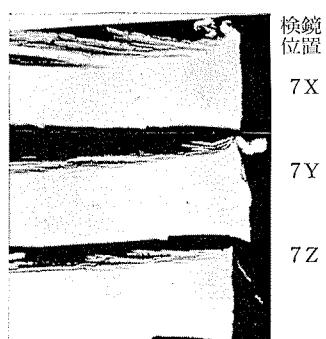
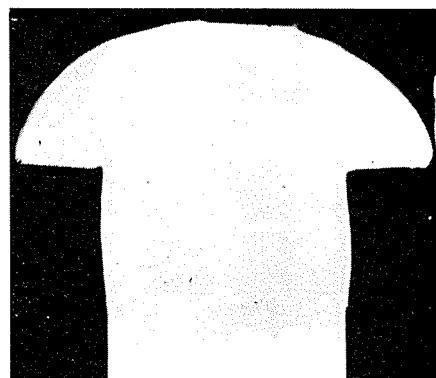
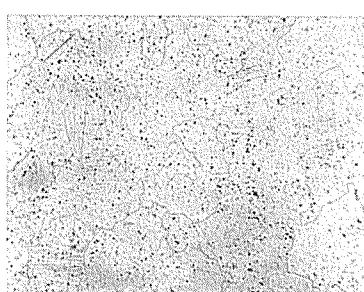
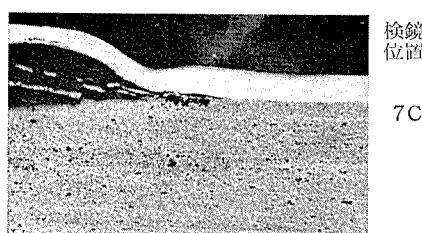


写真 20 部分品番号⑦の外観その 5 (鉄骨と接合していたアルミ板とその中間に挿入されている水密塗料含浸テープ)

写真 21 外張板断面の拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 27 重ね板(長尺座金)の鉛孔近傍より採取した試片の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 22 外張板腐蝕部断面の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 23 鉄板と接触した外張板の拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 28 重ね板(長尺座金)の鉛孔近傍部の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 29 リベット断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 24 鉛軸部と接触した部分の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 25 鉄板と直接々触した外張板の拡大写真, (7C) $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 30 リベットの顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 26 鉄板と接触した部分の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

使用個所	合 金 名	化 学 成 分、%						
		Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr
天井内張	本試材 "D"相当	3.45	0.42	0.34	0.46	0.45	0.14	Tr R
	旧航格 "D"	3.2 ~4.2	>0.6	>0.5	0.3 ~0.7	0.3 ~0.7	—	— R

第6表 化学成分分析結果

c. 機械的性質

機械的性質を第7表に示した。T4相当材と思われるが、腐食のためか若干強度が低下している。

第7表 機械的性質

試 料	板厚、mm	破 力、 kg/mm ²	引張強さ、 kg/mm ²	伸び、%
天井内張“D”合金	0.96	27.1	39.6	17
	0.96	26.9	36.6	9
	0.94	27.9	40.8	17

d. 顕微鏡組織

写真34に天井内張板の断面拡大写真を示した。そしてその腐食の著しい部分の顕微鏡組織を写真35に、殆んど腐食していない部分の組織を写真36に示した。

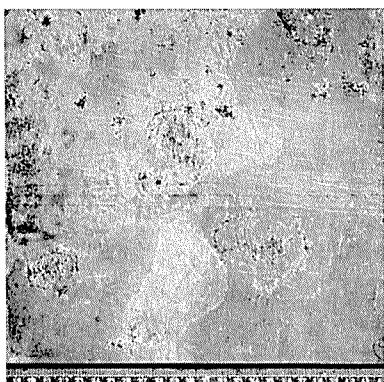


写真 31 天井内張板(番号①)の外観その1 (化粧塗装を剥離せしめた)

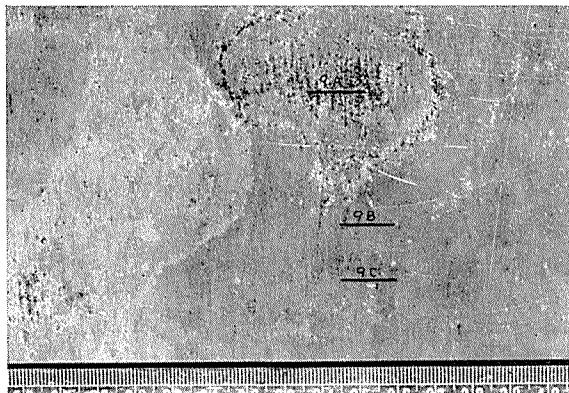


写真 32 同上の外観その2 (化粧塗装を剥離せしめた)

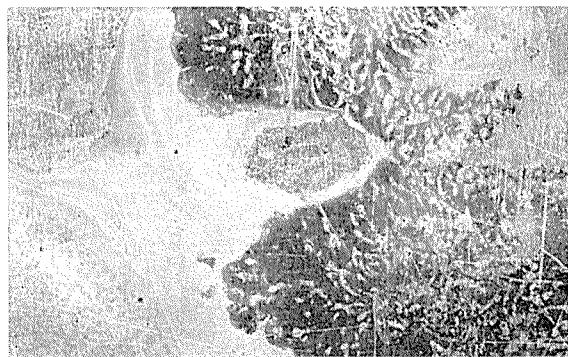
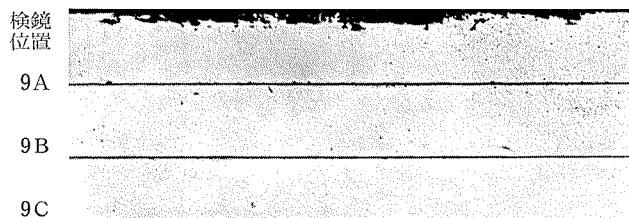
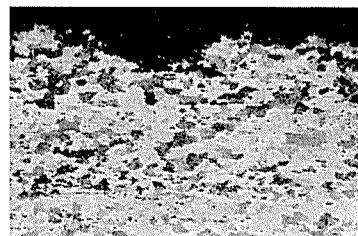
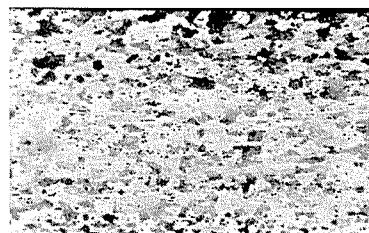


写真 33 同上の外観その3 (錆止め塗料を剥離せしめた)

写真 34 天井内張板の断面拡大写真 $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 35 天井内張腐食部 (9 A) の顕微鏡組織
 $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 36 天井内張健全部 (9 C) の顕微鏡組織
 $\times 100 \times \frac{1}{2}$

3.3 側板外板

3.3.1 前部 [試料番号③]

a. 外観

本試材の概略寸法と外観撮影位置を第5図に示した。外観的には殆んど腐食していない。これは使用場所からして水分の保留の少ない事もさること乍ら表面塗装技術が比較的念入りになされていることも一因であろう。塗装方法は外側（バスに組立てた場合目に触れる場所）は錆止め下塗り後、上塗り塗料で仕上げてあるが、直接外気に触れない場所は錆止め下塗りだけであった。これら塗料を剥離除去後の各部分の外観写真を写真37～39に示したが一般腐食は勿論、接触部分の電食現象も全く認められなかった。

b. 化学成分

化学成分は第8表に示す如く、側板は0.71%の鉄の介入に対してマンガンを0.76%含有していることより“ND”合金であり、これに対し縦通材は鉄、ケイ素の含有量が少なく、かつ銅も側板の場合より約1%少ないとより“D2”合金であると考えられる。参考までに“ND”及び“D”合金の旧航格成分範囲を示しておく。

第8表 化学成分分析結果

使用箇所	合 金 名	化 学 成 分、%						
		Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	
側 板	本試材“ND”相当	4.67	0.71	0.53	0.76	0.67	0.76	Tr
	旧航格 N D	4.0 ~4.8	<0.8 ~0.8	0.3 ~1.0	0.6 ~1.0	0.6 ~1.2	<1.0	—
縦通材	本試材“D”相当	3.75	0.32	0.32	0.40	0.47	0.19	Tr
	旧航格 D	3.2 ~4.2	<0.6	<0.5	0.3 ~0.7	0.3 ~0.7	—	—

c. 機械的性質

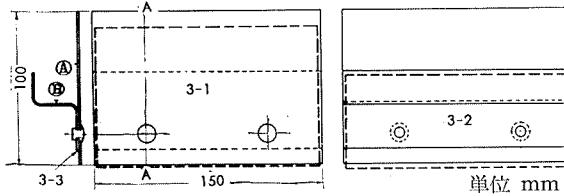
機械的性質は側板にのみついて行いその結果を第9表に示したがこの値からみてT4処理相当材と考える。

第9表 機械的性質

試料と規格	耐力、kg/mm ²	引張強さ、kg/mm ²	伸び、%
側板 1.50%	32.4	48.7	1.5
ND合金規格 (焼入時効)	>32	>44	>10

注 現行JISではこの種合金板材の規格はない。

側断面(A-A') 表 面 裏 面



(備考) 3-1 鎌止め下塗り+化粧ペンキ塗り仕上げ面
3-2 鎌止め下塗りのみ
3-3 同上(外装板と骨材との接合面)

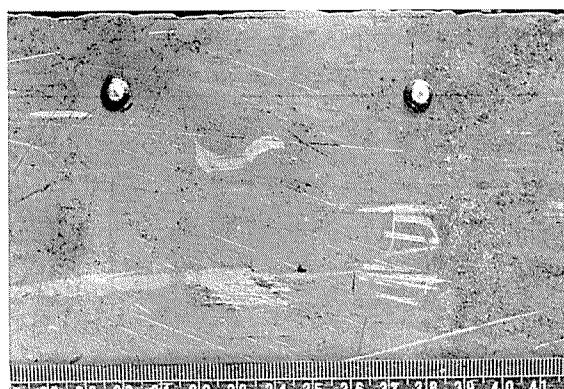
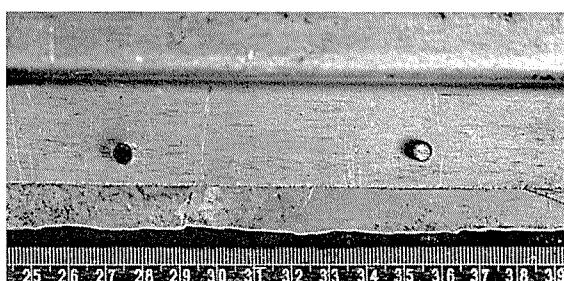
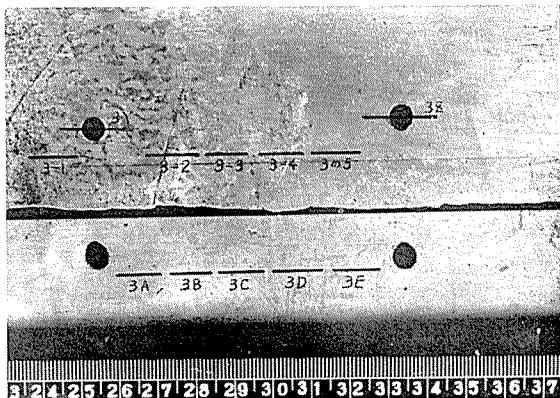
第5図 Fuji号の試験用部分品(番号③)の概略寸法
と外観撮影位置(点線枠内)写真 37 部分品番号③の外観その1(下塗り、化粧
ペンキ層共剥離した)

写真 38 部分品番号③の外観その2(下塗り層を剥離した)

写真 39 部分品番号③の外観その3(リベットによる
接合部)

d. 顕微鏡組織

写真40~45に断面の顕微鏡組織を示した。写真40は縦通材の鋸孔間から5枚の試験片を採取し圧延方向に平行な断面を研磨した儘の腐食程度を示す写真であり、写真41はこれら5枚の中から代表的に選んだ顕微鏡組織である。写真42~45は同様にして側板について調べた結果であるが結晶粒度は前者よりかなり大である。写真44および45はリベット孔の断面で写真の左側が直接リベットと接触していた部分であるが電食等は起していないようである。

3.3.2 中央部【試料番号①】

a. 外 観

本試材の概略寸法と外観撮影位置を第6図に示した。試料3の場合と同様外側には鎌止め下塗りの上に上塗料を塗って仕上げてあり内側は鎌止め塗料だけであった。これら塗料剝離除去後の表面写真は写真46および47に示したが殆んど腐食しておらず就中、直接外気に曝される外側でさえ腐食した様子は認められない。

b. 化学成分

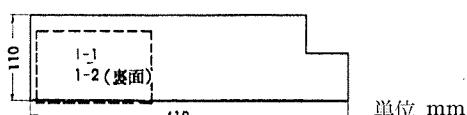
化学分析の結果は第10表に示す様に“ND”合金である。参考迄に旧航格を示した。

第10表 化学成分分析結果

合 金 名	化 学 成 分、%						
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr
本試材ND相当	4.28	0.84	0.58	0.74	0.82	0.50	Tr
旧航格 N D	4.0~4.8	<0.8	0.3~1.0	0.6~1.0	0.6~1.2	<1.0	—

c. 機械的性質

機械的性質は第11表に示す様にT4処理相当材である。



1-1 鎌止め下塗り+化粧ペンキ塗り仕上げ面

1-2 鎌止め下塗りのみの面

第6図 Fuji号の試験用部分品(番号①)の概略寸法
と外観撮影位置(点線枠内)

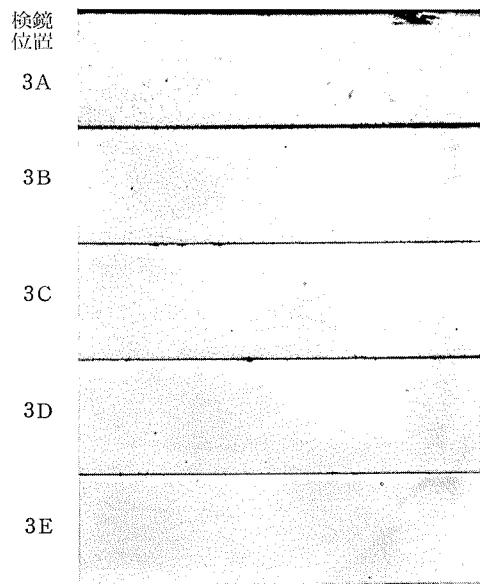


写真 40 縦通材の鉛孔間から採取した試片の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$

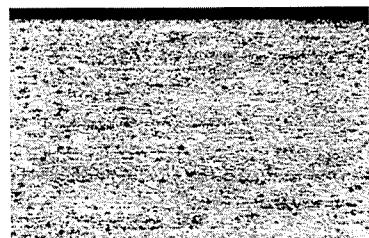


写真 41 縦通材の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

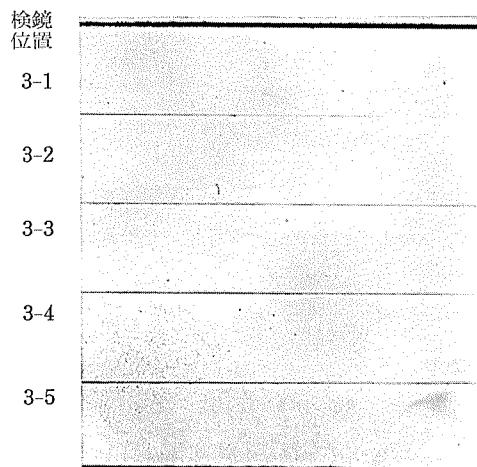


写真 42 側板断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$

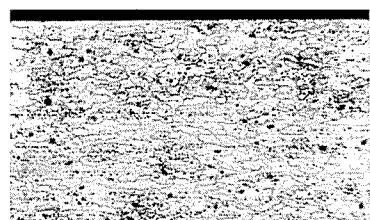


写真 43 側板の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

写真 44 リベット孔
断面 (3 Y)
 $\times 20 \times \frac{1}{2}$

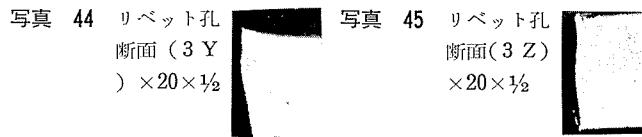


写真 45 リベット孔
断面 (3 Z)
 $\times 20 \times \frac{1}{2}$

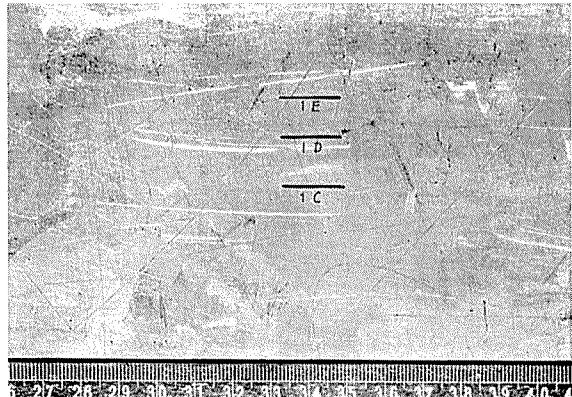


写真 46 部分品番号①の外観その1 (錆止め下塗及び化粧ペンキ塗層を剥離した)

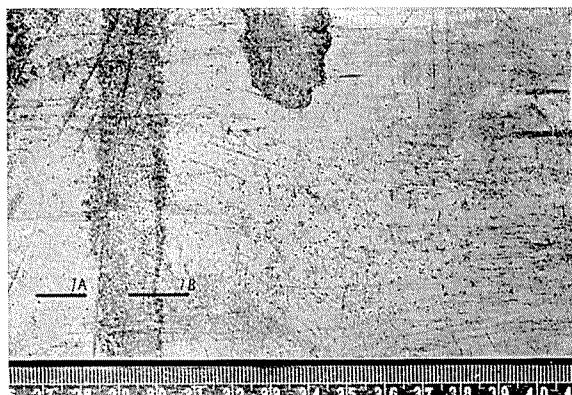


写真 47 同上のその2 ("錆止め下塗り"のみの面それを剥離した)

第11表 機械的性質

試料と規格	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %
本試材 1.54%	34.6	46.6	15
ND 合金規格 焼入時効	>32	>44	>10

注 現行 JIS ではこの種合金板材の規格はない。

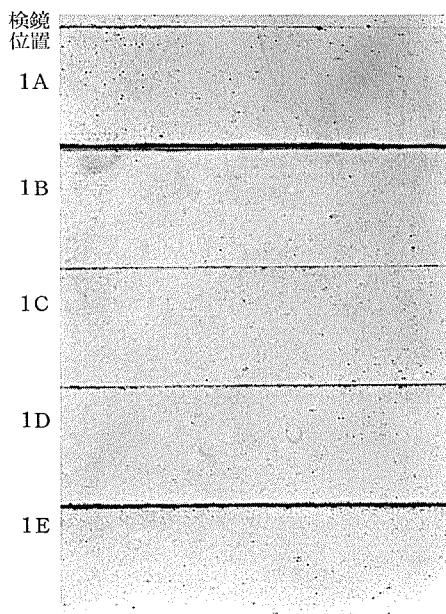
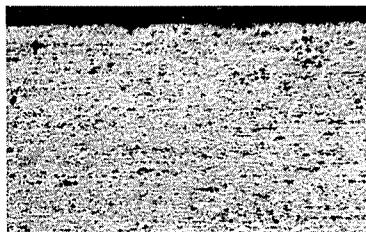
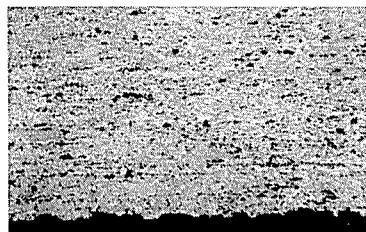
d. 顕微鏡組織

写真48には断面の腐食程度を任意に5ヶ所より採取した試片について調べた結果を示し、写真49にはそれをエッチして組織をみたものであるが化合物は比較的大きく偏在している。

3.3.3 中 [試料番号⑧]

a. 外観

第7図に試験用部分品の概略寸法と外観撮影位置を示した。本試料は図に示す如くアルミニウム合金と鉄板をアルミニウムの鉛及び銅製の鉛を使用して接合したものであるが当初同一場所に異種金属鉛を使用したとは考えられずこの場合後程補修用として当座の間に合わせにこ

写真 48 外板中央部の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 49-a 外板中央部の断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 49-b 外板中央部の断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

の銅製鉄を使用したのではあるまい。写真50～52には塗料を剥離除去後の各表面写真を示した。写真50の中央部4本の黒色鉄は銅製鉄でありその両端はアルミニウム合金製鉄である。写真51はアルミニウム合金板同志が接触していた面の腐食状況を示したものであるがリベット孔近傍に若干の腐食を認めるもののこれ以外は殆んど腐食していない。写真52はアルミニウム合金板と鉄板の接触面の腐食状況を示したが錆び止め塗料等の塗附にも拘らず接触面の腐食は前記アルミニウム合金同志の接触面より大である。

b. 化学成分

第12表に本試材の化学成分を示した。

第12表 化学成分分析結果

試料および規格	化 学 成 分、%						
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr
側板外板 ESDC相当	1.97	0.32	0.25	0.58	1.22	8.27	0.21
	0.08	0.39	0.26	Tr	0.04	1.27	0.23
	1.5 ~2.5	<0.6	<0.6	0.3 ~1.5	1.2 ~1.8	7~9	—
全上長尺座金 SDC相当	4.22	0.25	0.26	0.61	1.30	0.12	Tr
	0.07	0.32	0.33	1.13	0.35	0.04	Tr
	3.8 ~4.8	<0.6	<0.5	0.4 ~1.0	1.2 ~1.8	—	—
アルミニウム 製鉄	0.01	0.58	0.15	0.030	Tr	—	Tr
	<0.20	<1.0		<0.10	—	<0.10	—
銅製鉄	本試材	99.69		P 0.003			

これによると側板外板は“ESD”のクラッド材であり又長尺座金の方は“SD”のクラッド材である。

これらの接合に使用された鉄はアルミニウム製が2S, 銅製が99.69%純度となっている。従って各金属および合金の電極電位に大きな差を認める結果となっているがその割りにリベットの接触面が比較的腐食していないのは本試材の使用された場所が直接悪影響を及ぼさないところであったためではないかと推察する。

c. 機械的性質

第13表にカタサ測定結果を示したがビッカースカタサで766は意外に低く後述する顕微鏡組織の結果と考え合せて圧延の儘若しくは軟化の状態で使用しているのではないかと考える。

第13表 機械的性質

試 料	ビッカースカタサ*
側板外板	76.6

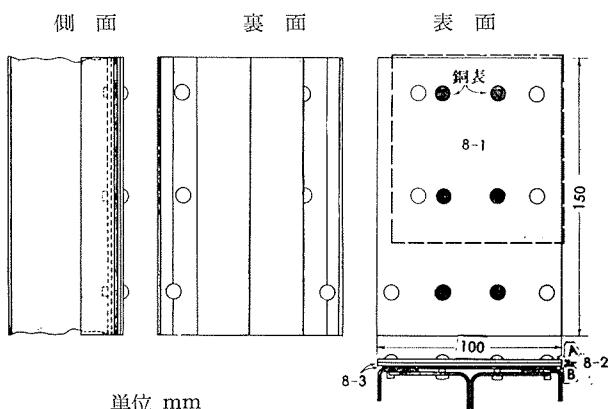
*表面皮板を除いて測定

d. 顕微鏡組織

写真53～55には側板及び長尺座金の断面顕微鏡組織を、写真56～59には側板の鉄孔断面の顕微鏡組織を、写真60, 61には銅製鉄の縦断面の顕微鏡組織を、写真62, 63はアルミニウム製鉄の縦断面の顕微鏡組織を夫々示した。写真53で明かな如く側板の芯材と皮板が離れている。長尺座金にはこのような事は認められないがある程度皮板が腐食しているのが認められる。写真54および55は100× $\frac{1}{2}$ 倍顕微鏡組織であるが、これよりも少し触れた様に側板は圧延の儘若しくは軟化材、長尺座金の方はT4処理材ではないかと推察する。

写真56～59は鉄孔断面の組織であるが鉄の軸と接触した面は殆んど腐食していない。写真60, 61は銅製鉄の縦断面の顕微鏡組織であるが側板と接触した頭部に腐食の徵候は認められない。

写真62, 63はアルミニウム製鉄の縦断面組織であるが同様接触面に腐食した様な形跡を認めない。



第7図 Fuji 号の試験用部分品(番号⑧)の概略寸法と外観撮影位置(点線枠内)

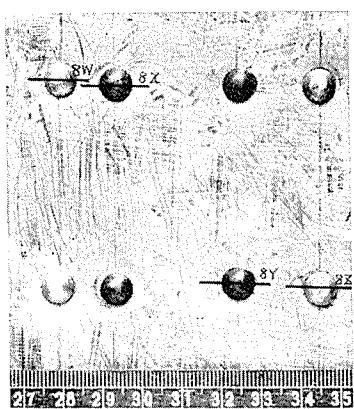


写真 50 部分品番号⑧の外観その1(塗料は剥離せしめた)



写真 51 部分品番号⑧の外観その2(アルミ板とアルミ板の接合面)

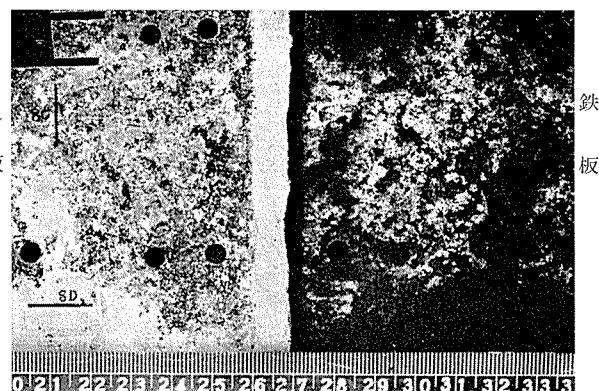


写真 52 部分品番号⑧の外観その3(アルミ板と鉄板の直接々合面)

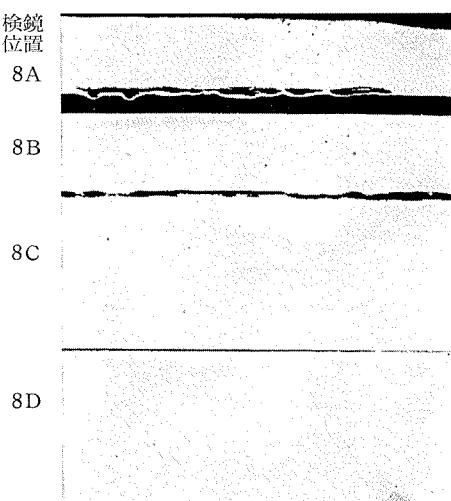


写真 53 側板及び長尺座金の断面拡大写真,
 $\times 20 \times 1/2$

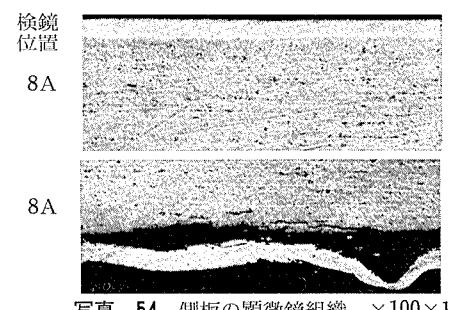


写真 54 側板の顕微鏡組織, $\times 100 \times 1/2$

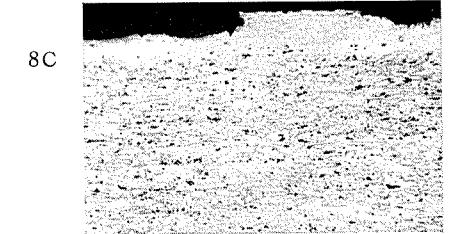
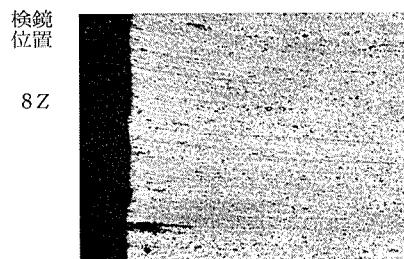
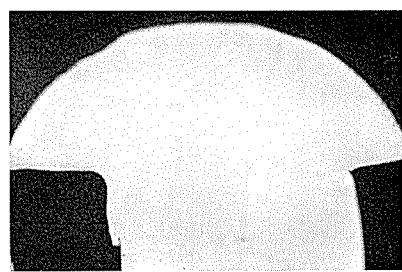
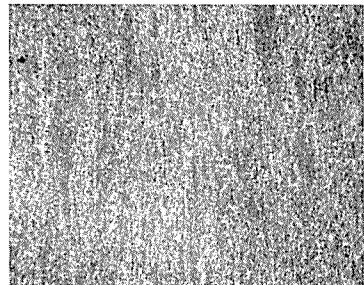
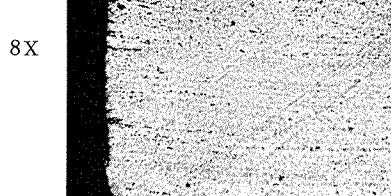
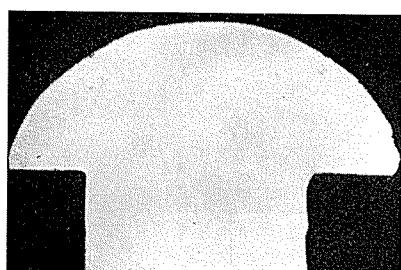


写真 55 長尺座金の顕微鏡組織, $\times 100 \times 1/2$



写真 56 側板鉄孔断面拡大写真, $\times 20 \times 1/2$

写真 57 側板鉄孔断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 62 アルミニウム製鉄の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 58 側板鉄孔断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 63 アルミニウム製鉄の顕微鏡組織 $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 59 側板鉄孔断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 60 銅製リベット断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 61 銅製リベット顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

3.4 側板外板下部

3.4.1 前端部 [試料番号⑤]

a. 外観

第8図に試験材の概略寸法と外観の写真撮影位置（点線枠の中）を示した。すなわち写真64に塗料（錆止め下塗り+化粧ペンキ）を化学的に剥離せしめた外板の大気暴露面の外観を示し、写真65に同様外板の大気暴露面の外観、写真66にその裏面の外観を示した。

b. 化学的成分

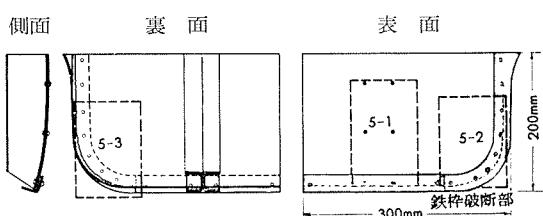
外板およびリベットの化学的成分を第14表に表した。外板は ESDC に相当し、リベットは A17S 相当の合金である。

第14表 化学成分分析結果

試 料	化 学 成 分, %								合 金 名
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Al	
外 板 (芯)	2.11	0.24	0.21	0.43	1.31	8.22	0.20	R	ESD
外 板 (皮)	0.02	0.30	0.25	0.05	0.06	1.17	0.20	R	72S+Cr
リ ベ ッ ト	2.50	0.04	0.21	0.03	0.33	—	Tr	R	A17S

c. 顕微鏡組織

写真67に写真65に示した各部分の断面拡大写真を示した。写真68に腐食の著しい部分の断面顕微鏡組織を示した。写真69にリベット断面の拡大写真、写真70にその顕微鏡組織を示した。腐食部は皮板による防食効果がきいており腐食の著しいところでも皮板より内部へは侵入していないようである。



(備考) 5-1 鎌止め下塗り + 化粧ペンキ塗り仕上げ面
5-2 同 上
5-3 鎌止め下塗りのみ
外装板と鉄骨の接合リベットは鉄製

第8図 Fuji 号の試験用部分品（番号⑤）の概略寸法と外観撮影位置（点線枠内）

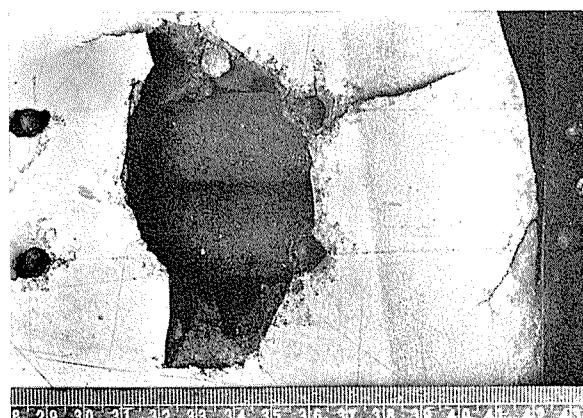


写真 64 側板外板下部（番号⑤）の大気暴露面の外観（5-1, 塗料剥離後）

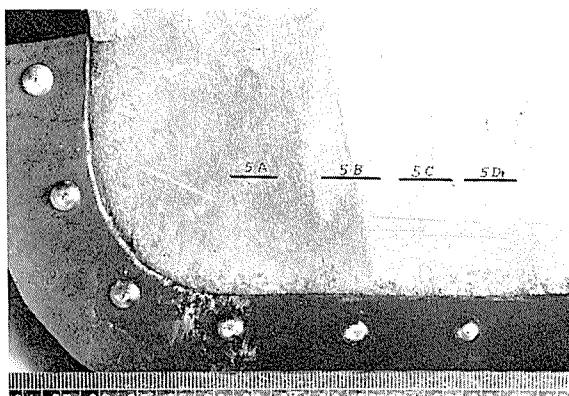


写真 65 側板外板下部（番号⑤）の大気暴露面の外観（5-2, 塗料剥離後）



写真 66 側板外板下部（番号⑤）の非大気暴露面の外観（5-3, 塗料剥離後）

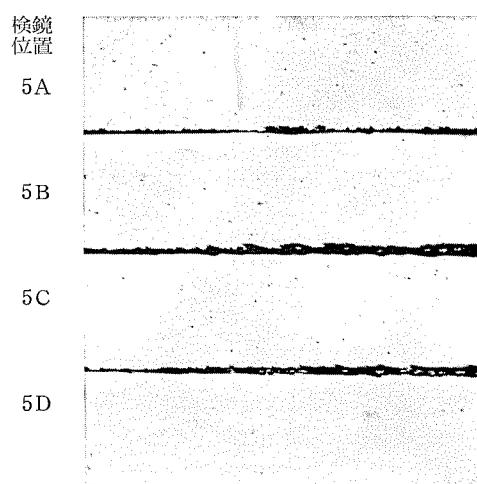


写真 67 外板断面の拡大写真（写真65参照）,
 $\times 20 \times \frac{1}{2}$



写真 68 外板腐蝕部の断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

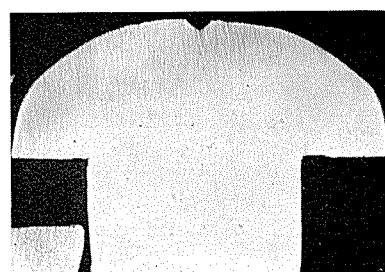


写真 69 リベット断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{3}$

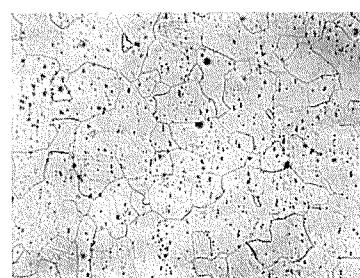


写真 70 リベットの顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

3.4.2. 中央部〔試料番号④〕

a. 外観

第9図に試験材の概略寸法と外観の写真撮影位置(点線枠の中)を示した。すなわち、写真71および72に、塗料を化学的に剥離せしめた外板の大気暴露面の外観を示し、写真73に鉄柱との接触部の外観を示した。層状腐食が著しい。写真74~76は外板の非大気暴露面の外観で、写真75は鉄製骨材とのリベット接合面、写真76は長尺アルミ製座金およびそれとの接合面の外観写真である。

b. 化学的成分

外板および長尺座金の化学的成分を第15表に示した。外板はESDCであり、長尺座金は99.4%Alに相当する。

第15表 化学成分分析結果

試料	化 学 成 分 %								合金名
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Al	
外板(芯)	2.11	0.24	0.21	0.43	1.31	8.22	0.20	R	ESDC
外板(皮)	0.03	0.28	0.26	0.05	0.66	1.18	0.20	R	72S+Cr
長尺座金	0.07	0.12	0.16	0.02	Tr	0.15	Tr	R	99.4%Al

c. 機械的性質

外板の機械的性質を第16表に示した。

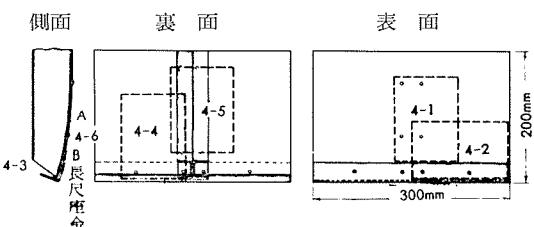
第16表 機械的性質

試料	板厚、mm	耐力、kg/mm ²	引張強さ、kg/mm ²	伸び、%
外板	1.55	37.8	53.1	15
外板	1.55	38.2	53.0	15

これによると外板は ESDC-T6 处理相当材である。

d. 顕微鏡組織

写真77に、写真74の外板断面各部の拡大写真を示し、写真78および79に腐食程度の軽い部分および腐食の著しい部分の代表的なクラッド部の顕微鏡組織を示した。写真80に、長尺座金との接触部の外板断面拡大写真を示し写真81および82にその顕微鏡組織を示した。腐食はいずれも結晶粒界に沿って進行し応力腐食の様子を示している。写真83に長尺座金の断面拡大写真を示し写真84にはその1部分の顕微鏡組織を示した。かなりの層状腐食を呈している。



- (備考) 4-1 鎌止め下塗り+化粧ペンキ仕上げ
- 4-2 同上
- 4-3 鎌止めのみ(鉄柱との接合部)
- 4-4 鎌止めのみ
- 4-5 同(鉄製骨材とのリベット接合面)
- 4-6 鎌止めのみ(外装板と長尺アルミ製座金との接合面)

第9図 Fuji 号の試験用部分品(番号④)の概略寸法と外観撮影位置(点線枠内)

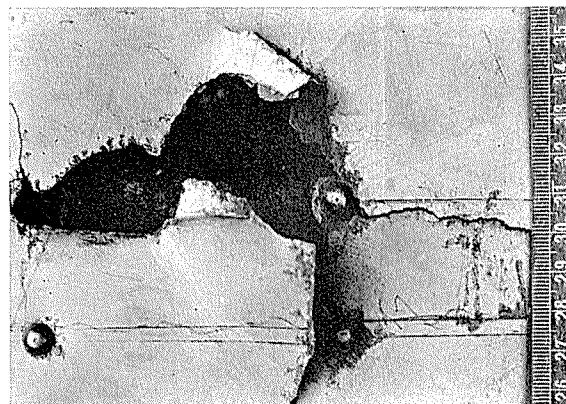


写真 71 側板外板下部(番号④)の大気暴露面の外観(4-1, 塗料剥離後)

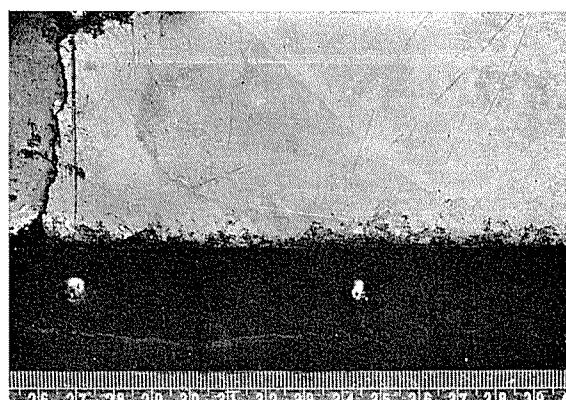


写真 72 側板外板下部(番号④)の大気暴露面の外観(4-2, 塗料剥離後)



写真 73 鉄柱との接触部の外板外観

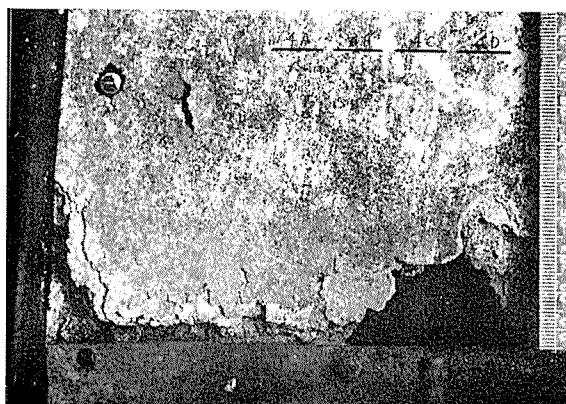


写真 74 側板外板下部(番号④)の非大気暴露面の外観(4-4, 塗料剥離後)

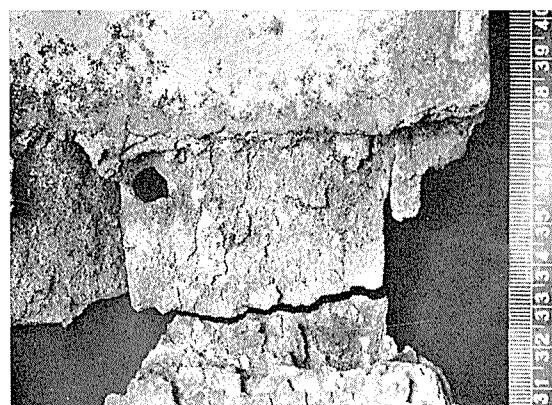


写真 75 鉄製骨材とのリベット接合部の外観

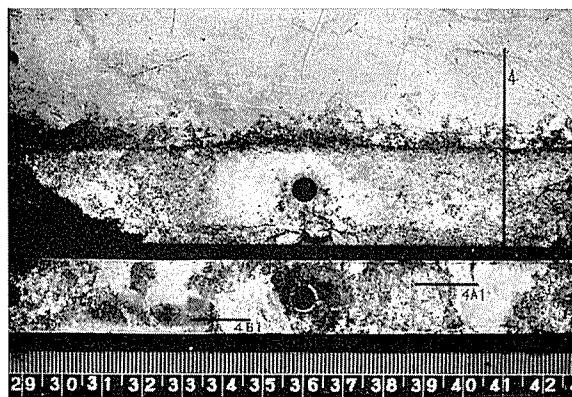
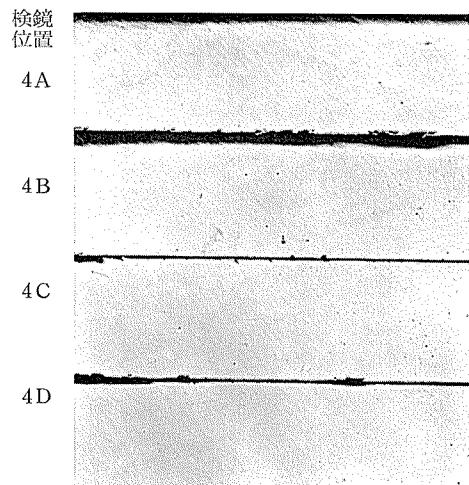
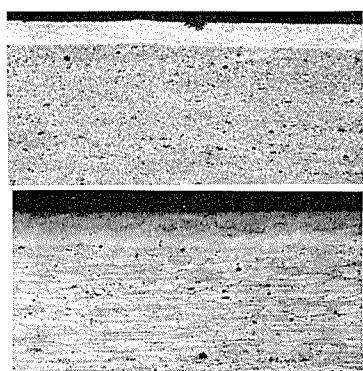
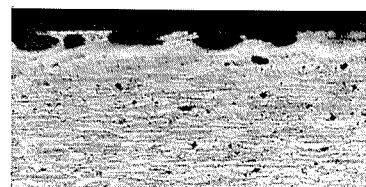
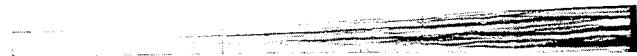
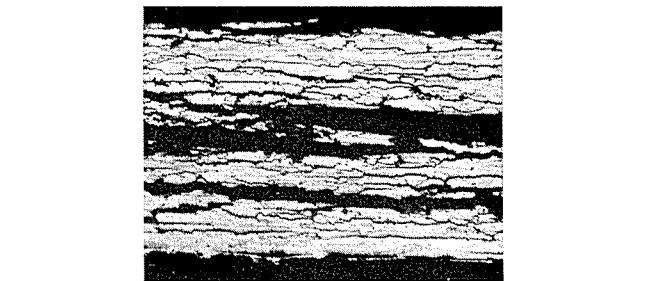
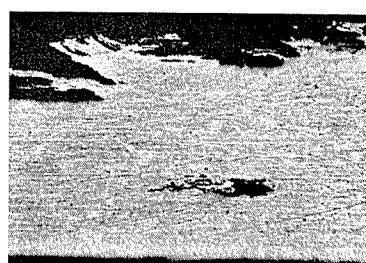


写真 76 長尺アルミ製座金およびその接合部の外観

写真 77 外板断面の拡大写真（写真74 参照）,
 $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 78 外板断面の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 79 外板断面の顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 80 長尺座金と接触部の外板断面拡大写真,
 $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 81 長尺座金と接触した外板の
顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 82 長尺座金と接触した外板の顕
微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$ 写真 83 長尺座金の断面拡大写真, $\times 20 \times \frac{1}{2}$ 写真 84 長尺座金の断面顕微鏡組織, $\times 100 \times \frac{1}{2}$

4. 結果の総括

以上の試験調査結果を以下に総括する。

4.1 外 観

外観上より腐食の程度は使用箇所により可成りの相異を

見せている。最も腐食の傾向の少い部分は側面上部でこの部分は、使用材料は ND であり、皮板のない裸のものであるが、腐食の程度は極めて少い。勿論表面塗装の技術的良好な点もこの部分の耐食性を向上したには違いないが、側面上部は雨水等が保留される傾向も少ないし、また、土砂等のはね上げによる塗装自体の損耗の少ないこともその1原因ではなかろうか。この部分には補修用として銅リベットを使用した部分もあり、電解質の存在下では著しい電食を来たすのが通常であるが殆んどその様な傾向は認められなかった。

天井部には ESDC が使用してあったが、鉄鋼材と接触していない部分は、皮板は略々完全に残っており、皮板の表面の僅く1部に軽いピッキングが認められる程度であるが、鉄鋼材と接触している部分は可成りの腐食を来たしていた。この部分は、鉄鋼材と軽合金材の間には、別に2017相当のD材が重ねてありその下に水密塗料含浸テープがほどこしてあったが、ESDC の腐食を防止する効果は殆んど認められていない。又この部分に使用してあった 2117(A17S) 合金鋳は、ESDC 板が相当の腐食を受けている割には比較的健全な状態で残っている。この原因について鋳材自体アルマイト処理がしてあったこと、また単極電位は、A17S が -0.68V で鉄鋼のそれ (-0.58V) と比較的

が、長年中の間に起り易く、その間隙に車輪によりまき上げられた水分が毛細管現象により吸上げられ、他の部分より比較的湿気をもち易い傾向にあること、したがって、電食の点より常に最悪の状態にあることが考えられる。

使用材料が ESDC であったため、この様な腐食環境下では程度の大きい層状腐食が来たされたもので、耐食アルミニウム合金を使用した場合にはこの様な程度の著しい腐食を来たさないものと思われる。

4.2 化学成分

各部分の化学成分分析の結果を総括して第17表に示した。これによって明らかなるごとく、板材は NDC, SDC および ESDC 材であり、今日の 2017(JIS 高力アルミニウム合金 2種)、2024 (JIS 高力アルミニウム合金 4種), 7075 (JIS 高力アルミニウム合金 6種) に比較し ND, および SD 系合金における不純物としての亜鉛量が多い。

皮材は NDC 系合金は A1-1.2% Mn-0.5% Mg 系合金であり ESDC は A1-1.2% Zn-0.25% Cr 系合金であった。

合金鋳材はいずれも今日の A17S(2117)(JIS 強力アルミニウム合金 3種) に相当するものである。第18表に鋳材の化学分析結果を示した。

アルミニウム鋳および鉄鋼材とアルミニウム材の接触部にサンドウイッチして用いたアルミニウム材は、ND 系合

第17表 アルミニウム合金材料の化学成分 (いずれも合せ板材であるが、芯材のみの分析結果を示した)。

試料および規格	化 学 成 分 %							使 用 部 分
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	
ND或いはNDC系試料	3.75~4.67	0.32~0.84	0.29~0.58	0.47~0.82	0.40~0.76	0.16~0.50	Tr	
旧航格 N D 4 2 2 1 D	4.0~4.8	<0.8	0.3~1.0	0.6~1.2	0.6~1.0	<1.0	—	側 板 天 井 内 張
	3.2~4.2	<0.6	<0.5	0.3~0.7	0.3~0.7	—	—	
	3.5~4.5	<1.0	<0.8	0.20~0.8	0.40~1.0	<0.10	<0.10	
S D C 系 試 料	4.12~4.22	0.25~0.42	2.60~0.40	1.30~1.48	0.60~0.61	0.12~0.42	Tr	
旧航格 4222 SD	3.8~4.8	<0.6	<0.5	1.2~1.8	0.4~1.0	—	—	天 井 外 張
	3.8~4.9	<0.56	<0.50	1.2~1.8	0.30~0.9	<0.10	<0.25	
E S D C 系 試 料	1.82~2.11	0.24~0.32	0.21~0.26	1.10~1.31	0.42~0.58	7.88~8.27	0.19~0.21	
旧航格高力 3種	1.5~2.5	<0.6	<0.6	1.2~1.8	0.3~1.5	7~9	—	
J I S 規格高力 6種	1.2~2.0	<0.50	<0.7	2.1~2.9	<0.3	5.1~6.1	<0.20	側 板 外 張 天 井 外 張 円 框

近くかつ ESDC あるいは NDC のそれが -0.96V ~ -0.83V で、電位的に有利であったことが考えられる。

腐食の程度の最も著しいのは、側面下部車輪覆の近傍である。この部分の耐食性が他の使用場所より著しく悪いのは、第1に走行中に車輪によって土砂等をまきあげこれが塗装面を著しく損耗すること、第2にこの部分は走行中の振動が可成り著しいことが想像されこのため、鋳のゆるみ

第18表 アルミニウム合金鋳材の化学成分

試料および規格	化 学 成 分 %						
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr
試 料	1.72 ~2.50	0.05 ~0.42	0.21 ~0.23	0.22 ~0.33	0.003 ~0.07	—	tr
軟質アルミニウム合金鋳材	2.0~3.0	<0.6	<0.6	0.20 ~0.6	<0.20	—	—
J I S 規 格	2.0~3.0	<1.0	<0.8	0.20 ~0.50	<0.20	<0.10	<0.25

金および 2S(1100) (JIS アルミニウム 3種) であった。

尚、鋳の1部にも 2S が使用されている。

参考迄に Fuji 号に使用された代表的な鉄鋼部分品の化学分析結果を第19表に示した。

4.3. 機械的性質

機械的性質は、NDC 系の材料で、耐力 $27\sim35\text{kg/mm}^2$, 引張強さ $36\sim47\text{kg/mm}^2$, 伸び $11\sim17\%$ を、SDC 系の材料で、耐力 34kg/mm^2 , 引張強さ $45\sim46\text{kg/mm}^2$, 伸び 17% を、および ESDC 系の材料で、耐力 38kg/mm^2 , 引張強さ 53kg/mm^2 , 伸び 15% を示しており、いずれも機械

5. 結 言

以上試験結果を報告したが、製作後10年を経た今日、戦争中の製品であった、ND, NDC あるいは ESDC のごとき、アルミニウム合金としては耐食性のすぐれたものとは云えぬ材料でも、使用個所によっては、充分使用に耐えうることがわかった。

最後に、これらの調査に際し、貴重な資料を御呈供下さった富士重工株式会社殿の御好意に謝意を表する。

第19表 Fuji 号における代表的な鉄鋼製部分品の化学成分分析結果

部分名称	部分番号	化 学 成 分 %										種別および記号
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Cu	Mo	
L型絞材	5	0.22	0.62	0.88	0.018	0.023	0.061	0.54	Tr	0.30	0.016	SAE1021
J型骨材	7	0.10	Tr	0.49	0.012	0.020	0.065	0.11	Tr	0.20	0.031	1008
外装板	6	0.07	Tr	0.27	0.015	0.018	0.057	0.09	Tr	0.43	0.042	1006
外装板	7	0.15	Tr	0.29	0.011	0.016	0.010	0.17	Tr	0.32	0.010	1009

(注) 普通鋼板 Cu<0.05

的性質は現行のそれぞれ相当の JIS 規格に比較し、ESDC の耐力が若干低い以外はすぐれた成績を示している。尚天井および側板の 1 部に使用してあった ESDC は軟質材を使用してあった。

4.4 顕微鏡的に見た腐食の進行状態

腐食程度の少い側板上部の中央部は ND で皮板はないにもかゝわらず腐食は極めて軽微であった。

天井部は ESDC を使用してあるがこの部分も腐食は僅かであり、皮板の部分に軽いピッティングを発生している程度であった。

腐食の著しい側面下部は、ESDC の皮板はすぐではなく芯材は著しい粒界腐食を来たし、また層状にさけている様な形となっている。

これ等の事実は、使用場所が適正であれば、ESDC あるいは ND の様な耐食性の劣る材料でも充分長期の使用に耐え得ることを示している。

文 献

- (1) Éditeur : Revue de L'aluminium, 31 (1954), 216.
- (2) Éditeur : Revue de L'aluminium, 18 (1936), 413.
- (3) T. Cleff : Aluminium, 21 (1939), 93.
- (4) M. Keraval : Revue de L'aluminium, 29 (1952), 61.
- (5) Editor : Light metal, 57 (1954), 321.
- (6) W. Bleicher : Aluminium, 30, (1954), 409.
- (7) P. Krekel : Aluminium, 31 (1955), 423.
- (8) H. Croseck : Aluminium, 32 (1956), 12.
- (9) P. Krekel : Aluminium, 33 (1957), 585.
- (10) H. Croseck : Aluminium, 34 (1958), 583.
- (11) P. Krekel : Aluminium, 35 (1959), 710.

R - 13

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 2, No. 3, JUL., 1961

アルミニウム合金の低温に於ける機械的性質 (データーシート)

Mechanical Properties of Aluminium Alloys at Low Temperature
(Technical Data Sheet)

by Katsuzi Takeuchi and Eiji Tanaka

住友軽金属工業株式会社研究部

TECHNICAL DATA SHEET

(2-3.1)

アルミニウム合金の低温における機械的性質 (1)

1. 供 試 材

供試材の化学成分は、第1表に示す。板材はいずれも熱間圧延のまゝであり、棒材は押出のまゝ、抽伸度40% (50 52のみ50%) および抽伸後焼鈍処理 (360°C×1h) の3条件とした。

第1表 試材の化学成分

材質	化 学 成 分, %								
	Mg	Cr	Cu	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Al
板 (20mm 厚さ)	5052	2.43	0.24	0.02	0.01	0.26	0.09	0.01	痕跡 残
	5056	5.20	0.08	0.09	0.11	0.17	0.10	0.01	痕跡 残
	5083	4.40	0.20	0.03	0.69	0.20	0.11	0.01	痕跡 残
棒	純アルミニウム	痕跡	痕跡	0.01	0.02	0.28	0.10	0.10	痕跡 残
	5052	2.42	0.26	0.03	痕跡	0.17	0.09	0.01	0.01 残
	5056	5.01	0.10	0.03	0.10	0.19	0.09	0.01	0.02 残
	5083	4.35	0.21	0.02	0.63	0.18	0.11	痕跡 痕跡	痕跡 残

2. 試験温度

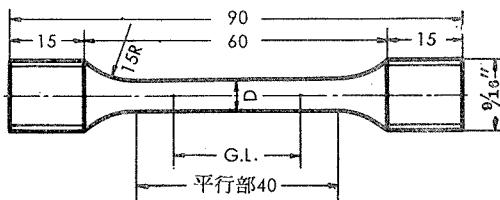
試験温度は、室温、-78°C (固体CO₂) および-196°C (液体窒素) の3温度をえらんだ。

3. 引張試験

試験片は、第1図に示す。耐力の測定は、Baldwin型応カーヒズミ自記々録装置を用いておこなった。

4. シャルピー衝撃試験

試験は、30kg-m シャルピー衝撃試験機 (ハンマー持上



	平行部の径 Dmm	標点距離 G.L.(=4√A)mm
5056 棒	6	20
5083 棒	7	25
その他		

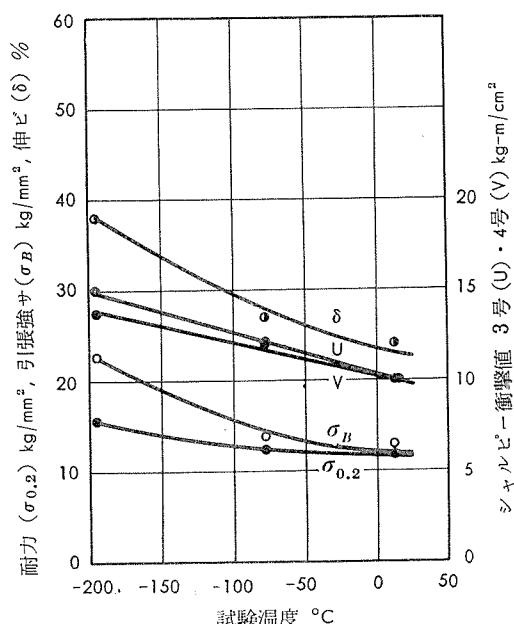
第1図 引張試験片の寸法

角度は90°) を用いておこない、試験片は JIS 衝撃試験片3号および4号とした。

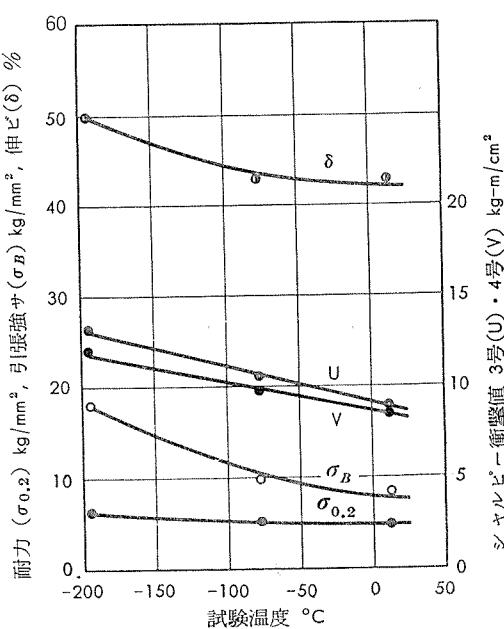
試験の性質上、各試験片の温度を測定することは、非常に困難なので、あらかじめその試験温度に冷却したものを取り出して直ちに試験した。試験片を冷却槽からとり出し、試験が終了するまでの時間は30s以内であり、その間における温度上昇は10~15°Cであったが、試験結果は、-78°Cまたは-196°Cにおける試験として取り扱った。

5. 後 記

最近アルミニウム合金、特にAl-Mg系合金が低温工業用材料として注目されて來たので実験を進めているが、いろいろな問題もあり、全部を発表するわけにゆかないで、ここには予備試験としておこなった引張試験と衝撃試験の結果を報告する。



第2図 純アルミニウム棒抽伸材の温度による機械的性質の変化



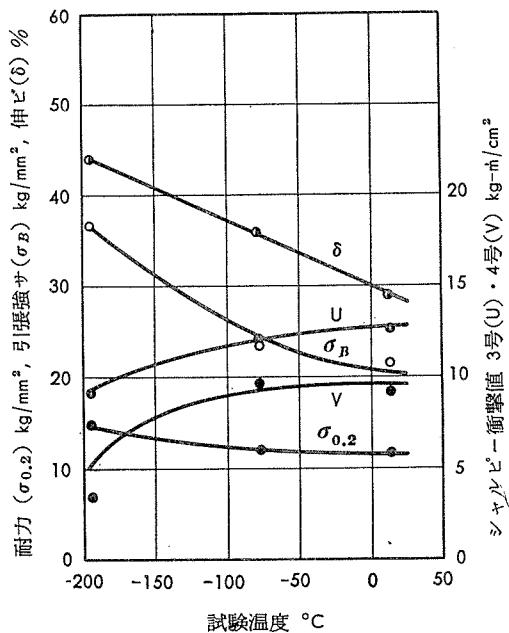
第3図 純アルミニウム棒焼鈍材の温度による機械的性質の変化



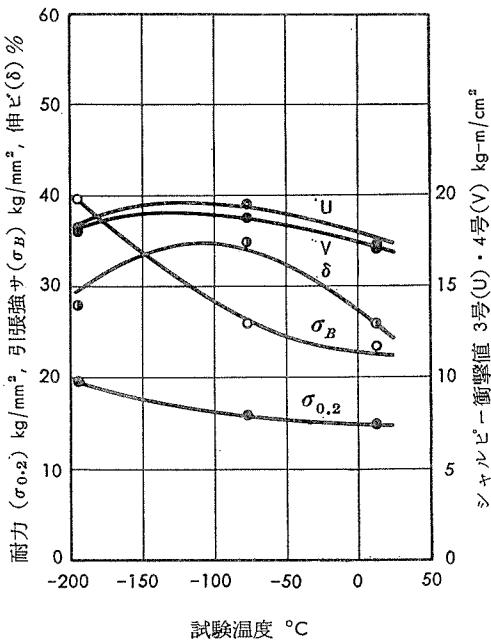
TECHNICAL DATA SHEET

(2-3.2)

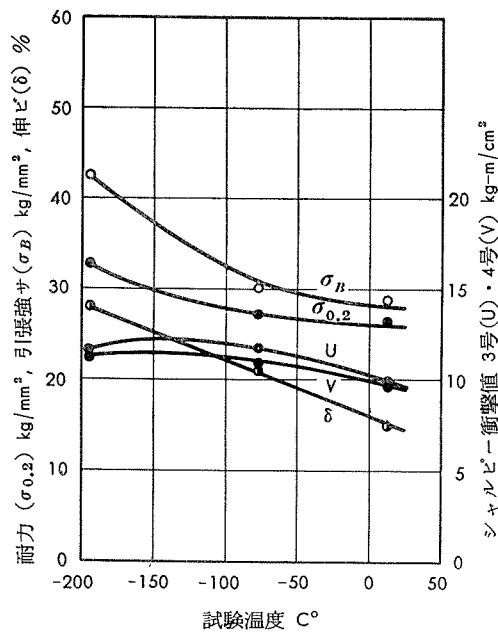
アルミニウム合金の低温における機械的性質 (2)



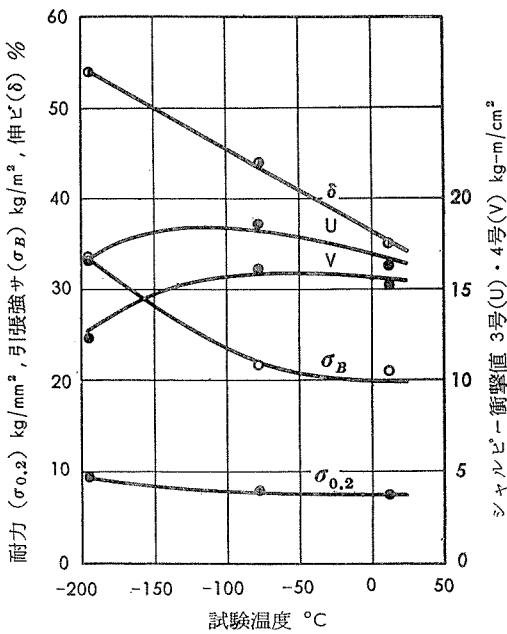
第4図 5052 热間圧延板の温度による機械的性質の変化



第5図 5052 棒押出材の温度による機械的性質の変化



第6図 5052 棒引伸材の温度による機械的性質の変化

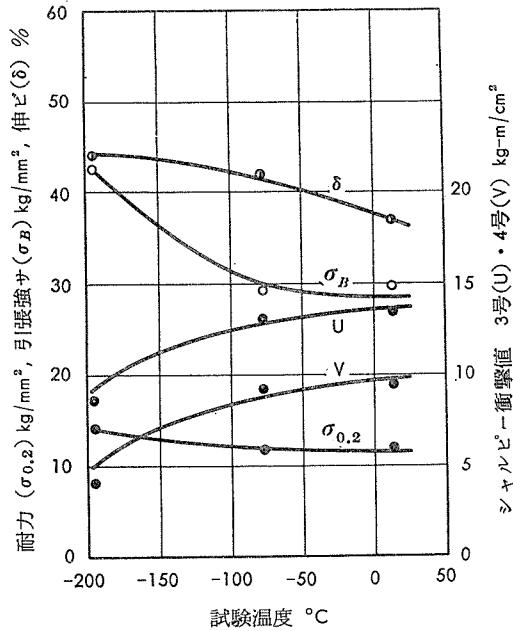


第7図 5052 棒焼鈍材の温度による機械的性質の変化

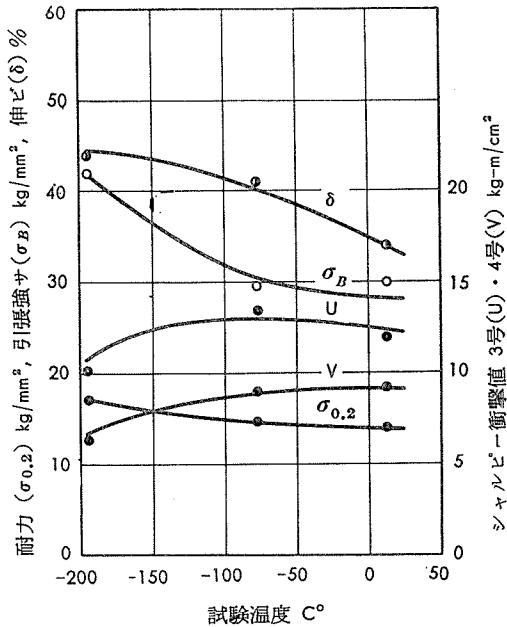
TECHNICAL DATA SHEET

(2-3.3)

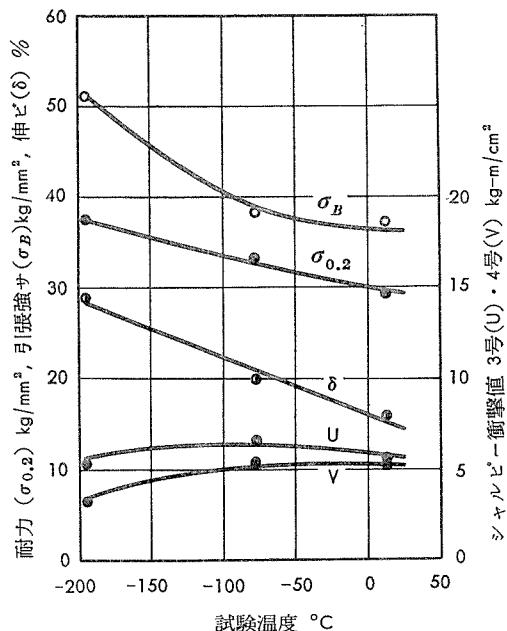
アルミニウム合金の低温における機械的性質 (3)



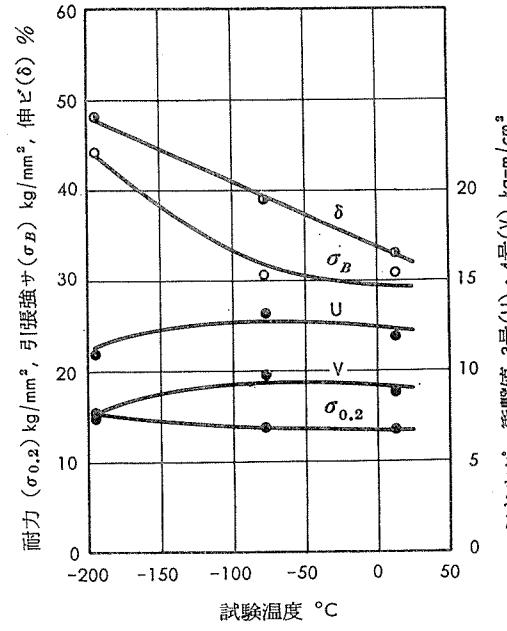
第8図 5056 热間圧延板の温度による機械的性質の変化



第9図 5056 棒押出材の温度による機械的性質の変化



第10図 5056 棒引伸材の温度による機械的性質の変化



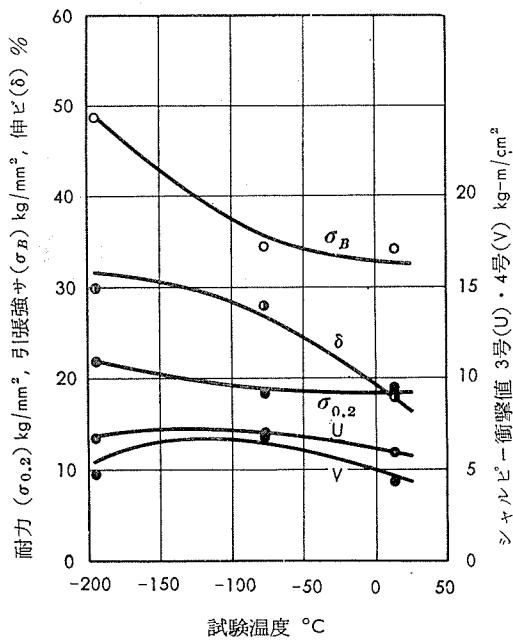
第11図 5056 棒焼純材の温度による機械的性質の変化



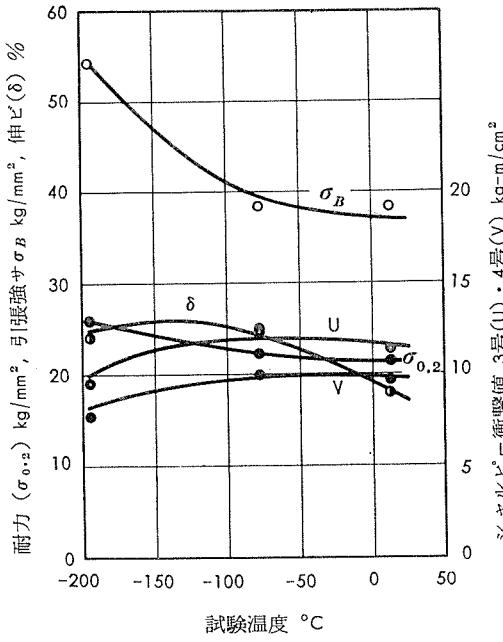
TECHNICAL DATA SHEET

(2-3.4)

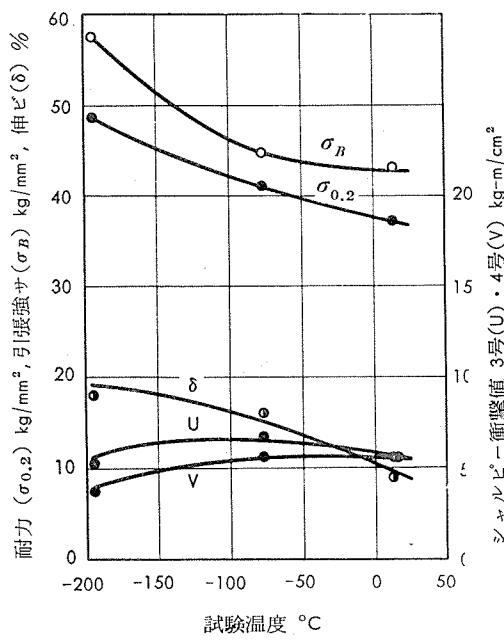
アルミニウム合金の低温における機械的性質 (4)



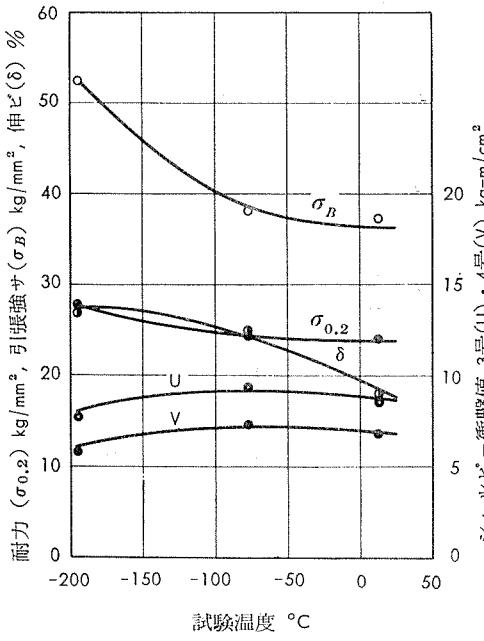
第 12 図 5083 热間圧延板の温度による機械的性質の変化



第 13 図 5083 棒押出材の温度による機械的性質の変化



第 14 図 5083 棒引伸材の温度による機械的性質の変化



第 15 図 5083 棒、焼鍛材の温度による機械的性質の変化

