

アルミニウム合金のカントメーター分析に
およぼす熱処理の影響

沢 田 敏 男

論 文

アルミニウム合金のカントメーター分析に およぼす熱処理の影響 *

沢 田 敏 男**

On the Effects of Heat Treatment on Quantometric Analysis of Aluminium Alloys

by Toshio Sawada

For the routine industrial quantometric analysis, it is necessary to know the effects of heat treatments and working of test pieces on the spectrum intensity. This paper dealt with the effects of soaking, hot forging, annealing, quenching and tempering on the quantometric analysis in binary alloys (as Al-Cu, Al-Mn, Al-Si, Al-Zn and Al-Ag) and practical alloys (as 3003, 2024, 2017, 2117, 6061, 5056 and 7075 alloy) and they were carried out through point-to-plane method with high voltage sparking by using A.R.L.P.C.Q.

The results obtained were as follows:

- (1) As a general rule, intensity of spectroline had tended to produce same decrease by soaking for cast pieces. And then Cu, Mg and Zn in coexisting with Cu and Mg such as Zn in 7075 alloy decreased greatly, but Mn, Fe and Cr had no effect.
- (2) The alloys which were preheated at high temperature for making solid solution had not be effected by forging, quenching and tempering, and elevation of the temperature decayed the spectrum intensity.
- (3) The estimated percentages for all elements had been influenced by the condition of metallic compounds in cast, but not effected with reprecipitated compounds by tempering.
- (4) For analysis of fabricated sample, we must use the heat treating standard samples or remelting sample by using high frequency furnace.

1. 緒 言

カントメーターによるアルミニウム合金の分析法については、既報¹⁾において述べたが、品質管理の目的に日常分析方法として採用し現在に到っている。発光定量分光分析においては、分析しようとする試料と標準試料とは類似していなければならぬことはよく知られていることであつて、^{2),3)} 分析試料の組織、共存元素が標準試料と同等とみなすことができるかどうかと云うことが問題であり注意しないと大きな誤差をまねくことになる。

実際、工場分析では、炉中分析が対象であつてチル鋳物を分析試料とするのであるが製造工程中の半製品、購入材料あるいは製品のような加工、熱処理材料を分析する場合がしばしばある。また標準試料は偏析の少ない均一であることがのぞましいので鍛造、均一化処理が考えられる。これら試料履歴の冶金的性質の差異によるスペクトル線強度

におよぼす影響を知っておくことはきめわて重要なことである。数種の2元合金と一般実用合金について実験を行なったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

実験試料は2元合金として99.99%の高純アルミニウム地金を用いてAl-Cu, Al-Mg, Al-Zn, Al-Mn, Al-SiおよびAl-Agの合金を前報⁴⁾と同じ方法で40mmφ×60mmの水冷鋳物を作り、その上、下部を除いて中央部から数個の試料を切り出し、一部を400°Cで熱間鍛造加工して鋳物材および加工材試料とした。併せて、Al-Mg₂SiならびにAl-Cu-Mg-Znの多元合金も作った。また一般合金の試料は3003, 2014, 2024, 2017, 6061, 5052, 5056および7075の合金を連続鋳造の鋳塊から均一な部分を厚さ20mmの試料に切り出し、6mmまで400°Cの熱間鍛造し、さらに3mmまで冷間圧延して実験に供した。夫々の試料は夫々の材質について適当な温度条件で固溶化処理、焼鈍、焼入レ、焼モドシの熱処理を行なって実験を行なつたが試料の含有量お

*昭和34年11月 日本国金属学会第45回秋期(大阪)大会にて一部発表
**研究部

より熱処理条件はそのつど各項で述べる。

装置は A.R.L の 1.5 米 P.C.Q と発光装置も A.R.L の High precision source unit を用い Table 1 に示したスペクトル線対を使用した。

Table 1 Line pairs.

Element	Wave length, Å	Element	Wave length, Å
Al	2588.0×2	Mn	2949.2×2
Cu	5105.5	Zn	4810.5
Fe	2739.5×2	Cr	4254.3
Si	2881.6	Ag	3382.9×2
Mg	5172.7		

Table 2 Excitation condition.

Case	Inductance, μH	Capacitance, μF	Resistance, Ω	Prespark, sec.
1 Multi source	360	60	50	10
2 Multi source	360	10	3	10
3 Multi source	230	20	15	10
4 Multi source	50	10	5	10
5 High voltage	360	0.007	Residual	10

Analytical gap: 3mm. Counter electrode: Carbon

発光方法には予備的に Table 2 に示したような 5 種類の励起条件で試みたが、いずれも熱処理による影響を無くすることはできず同じ傾向であったのでアルミニウム合金に最も再現性の優れた Case 5 の高圧スパーク法を用いることにした。なお分光分析上に試料の厚さ、大キサ、表面仕上の程度等による誤差因子には充分注意して各材質の実験では同一条件として同時分析を行いスペクトル線強度について比較検討した。

3. 実験結果とその検討

3.1 2 元合金による実験

各元素に対する影響を調べるために、まづ Al-4%Cu および Al-4.8%Cu の 2 元合金を作り、4 コの試料に切断して上、下を鉄物のままとし、中の 2 コを 530°C で 20 時間保溫したのち 1 コを水中に投じて急冷し、他の 1 コを炉中で徐冷した。夫々の試料の 4 点のカントメーター分析の読みの平均を Table 3 に示した。同一鉄物ではあるが偏析の有無が問題になるので処理前にカントメーター分析で調べたが化学分析を示した。不純物の分析値は 0.04% 以下の値であった。この結果から銅は熱処理によってスペクトル線強度の減少することがわかった。さらに、Table 4 に示したように Al-4.5% Cu の鉄物材を 530°C, 400°C で 10 時間保溫したのち急冷、徐冷した場合と 530°C から急冷したのち 400°C および 200°C で 10 時間保溫して徐冷した場合を比較した。Table 3 および 4 から Cu-Al₂ の化合物が熱処理によってなくなつて固溶体になると銅のスペクトル線の強度は減少する。400°C の加熱では一部の化合物が存在するので 530°C の場合よりも読みの高い結果となつた。530°C からの急冷、徐冷の差および急冷後の加熱による差は無視できる程度であつて僅かではあるが 530°C で急冷した固溶体の場合が最も低くなる傾向がみられた。すなわち後から析出した Cu-Al₂ の化合物よりも鉄物時に存

在する化合物の影響の方が大きいことから化合物の状態、大キサおよび分布に左右されるであろう。

Table 3 Effect of heat treatment on readings of Cu in Al-Cu alloys (as cast).

No.	Heat treatment	Sample 1		Sample 2	
		Quantometer reading	Chemical analysis, %	Quantometer reading	Chemical analysis, %
1	None	45.5	4.18	84.1	4.87
2	530°C × 20hr-W.Q.	37.8	4.11	73.3	4.82
2	530°C × 20hr-W.Q.	37.1	4.11	75.0	4.82
3	530°C × 20hr-S.C.	37.9	4.12	70.9	4.82
3	530°C × 20hr-S.C.	38.2	4.12	68.6	4.82
4	None	44.5	4.10	80.5	4.77

Table 4 Relation between readings and heat treatment Al-Cu alloys as cast.

Heat treatment	Quantometer reading	Chemical analysis, %
Slowly cooling from 530°C × 10hr.	48.6 49.3	4.51 4.51
Water quenching from 530°C × 10hr.	46.5 45.4	4.52 4.54
Water quenching from 400°C × 10hr.	56.9	4.56
400°C × 10hr. tempering after W.Q. from 530°C × 10hr.	49.6 48.0	4.53 4.52
200°C × 10hr. tempering after W.Q. from 530°C × 10hr.	49.0	4.55

鍛造試料でも同様な結果が得られ、化合物の存在に左右されれば铸造条件による影響も考えられることであるので Fig.1 には 200×250×25mm の金型铸造物から中心部分の铸造材および鍛造材を作り、同様に熱処理の影響を調べ

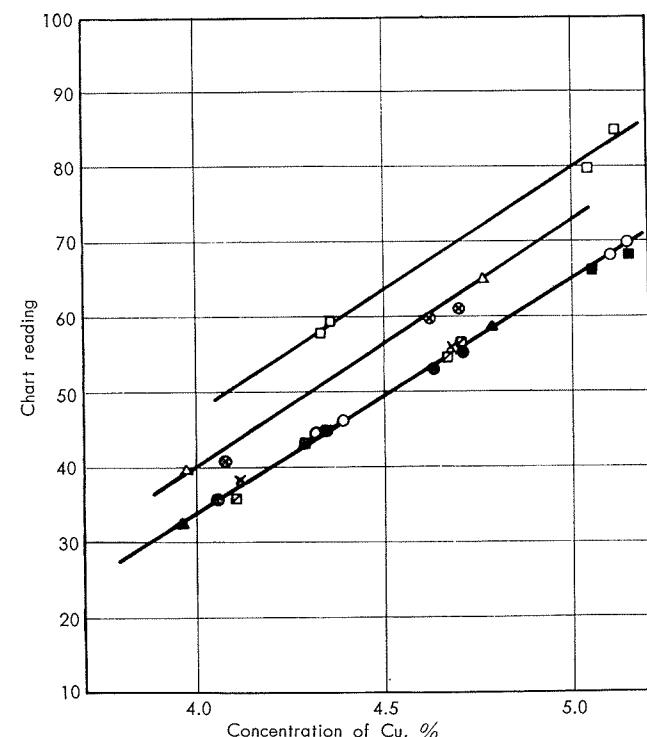


Fig. 1 Effect of heat treatments on readings in Al-Cu alloys.

た結果を示した。この結果から鉄物で差があつても 530°C の熱処理を施して一度固溶体にすれば加工材の焼入レ、焼モドシ材料と同一の群になった。銅に対する熱処理の影響の大きいことが明かになった。

Table 5 にはマグネシウム、亜鉛、銀、マンガンおよびケイ素の夫々の 2 元合金についての結果を示した。この結果にみられるように、Al-Mg 合金には、状態図から化合

Table 5 Effect of heat treatment on readings in binary alloys.

Alloy	Heat treatment	1		2		3		4	
		R. C.A., %							
Al-Mg	None	10.2	5.04	25.5	6.95	80.0	14.19	—	—
	None	9.6	4.99	24.3	6.95	79.4	14.13	—	—
	450°C × 20hr-W.Q.	9.8	5.03	24.7	7.02	75.5	14.04	—	—
	450°C × 20hr-F.C.	9.4	5.01	24.1	6.92	77.2	14.10	—	—
Al-Zn	None	10.7	5.23	33.0	10.12	56.5	15.10	82.2	19.92
	450°C × 20hr-F.C.	10.7	5.25	31.7	10.22	56.6	15.06	83.4	20.10
	450°C × 20hr-W.Q.	10.3	5.13	32.4	10.23	56.8	15.12	81.3	20.02
Al-Ag	None	15.8	9.80	49.1	14.80	79.6	19.60	—	—
	535°C × 20hr-W.Q.	14.4	9.75	48.3	14.83	75.1	19.65	—	—
	535°C × 20hr-F.C.	17.1	9.80	51.3	14.85	78.9	19.55	—	—
Al-Mn	None	15.5	0.19	40.4	0.47	82.7	0.95	—	—
	600°C × 20hr-W.Q.	15.1	0.20	40.1	0.47	80.8	0.95	—	—
	600°C × 20hr-W.Q.	15.2	0.19	40.6	0.47	81.2	0.95	—	—
Al-Si	None	17.4	0.44	46.0	0.95	75.9	1.61	—	—
	None	17.4	0.45	46.7	0.98	77.2	1.58	—	—
	560°C × 20hr-W.Q.	17.3	0.46	45.7	0.96	74.1	1.59	—	—
	560°C × 20hr-F.C.	17.7	0.46	47.0	0.97	74.6	1.58	—	—

R: Quantometer reading

C.A.: Chemical analysis

W.Q.: Water quenched

F.C.: Cooled in a furnace.

物を作る含有量の多い合金を実験した。すなわち 5%, 7% および 14% の鉄物を 450°C で 20 時間保溫して水中に投じた急冷材、炉中での徐冷材および鉄物のまとを比較したが 5% および 7% の試料には差がみられず 14% の試料に銅のときと同様な急冷の場合に減少する傾向がある。その減少量は僅少であった。

Al-Zn 合金では、亜鉛含有量の 5%, 10%, 15% および 20% の 4 コの試料について、同様に 450°C で 20 時間の保溫後に急冷および徐冷の処理を行ったが熱処理の影響の差は認められなかった。

Al-Ag 合金では、冶金的に銅と同じ状態を示すので銀の含有量が 10%, 15% および 20% である 3 コの試料について 535°C で同様に急冷および徐冷の熱処理を行ったが銅にみられるような著しい変化は認められなく、むしろ実験誤差内の差であつて熱処理による影響はないと思われた。

Al-Mn 合金では、マンガン含有量の 0.2%, 0.5% および 1% の 3 コの試料について 600°C から急冷したが差はみられなかった。

Al-Si 合金では、ケイ素の固溶量は僅かであるのでケイ素含有量 0.5%, 1% および 1.5% の試料を 560°C の高温度に 20 時間保溫して急冷および徐冷の熱処理を行ったが差はみとめられなかった。

以上の実験結果から鉄物の組織にもよるけれども本実験

の水冷式鉄物では銅以外の元素には著しい影響はなかつた。Al-Mg₂Si 系の合金は熱処理材料であることからアルミニウムに対する Mg₂Si の化合物も CuAl₂ と同じように固溶度が存在するので Mg₂Si の含有量 0.5%, 1%, 1.5% および 2% の試料について高温の 550°C から急冷したがケイ素およびマグネシウムのスペクトル線の強度には差がみとめられなかった。

7075 合金の主成分である Al-Cu-Mg-Zn の合金について 460°C から急冷した場合の結果を Table 6 に示した。この結果から銅が減少することは考えられるが 2 元合金で差のみられなかったマグネシウムおよび亜鉛にも減少がみられた。また銅、マグネシウムおよび亜鉛の含有量を変え

Table 6 Effect of heat treatment on readings in Al-Cu-Mg-Zn alloy.

Alloy	Heat treatment	Cu		Mg		Zn	
		R. C.A., %					
Al-Cu-Zn	None	49.4	1.60	54.6	2.53	50.3	5.78
	None	48.7	1.65	54.2	2.55	49.4	5.70
	460°C × 20hr. W.Q.	38.3	1.62	49.9	2.56	45.5	5.74
	460°C × 20hr. W.Q.	39.5	1.61	50.8	2.54	45.5	5.74

R.: Quantometer reading

C.A.: Chemical analysis

ないで Al-Cu-Zn, Al-Cu-Mg および Al-Mg-Zn 合金について 490°C で再検討したが銅に僅かの減少がみられたのみで亜鉛およびマグネシウムには差がみられなかった。2 元合金から 3 元あるいは多元になると化合物の状態による因子が加わるであろう。

3・2 一般合金について

前項での 2 元合金では銅に著しい差がみられたのみであ

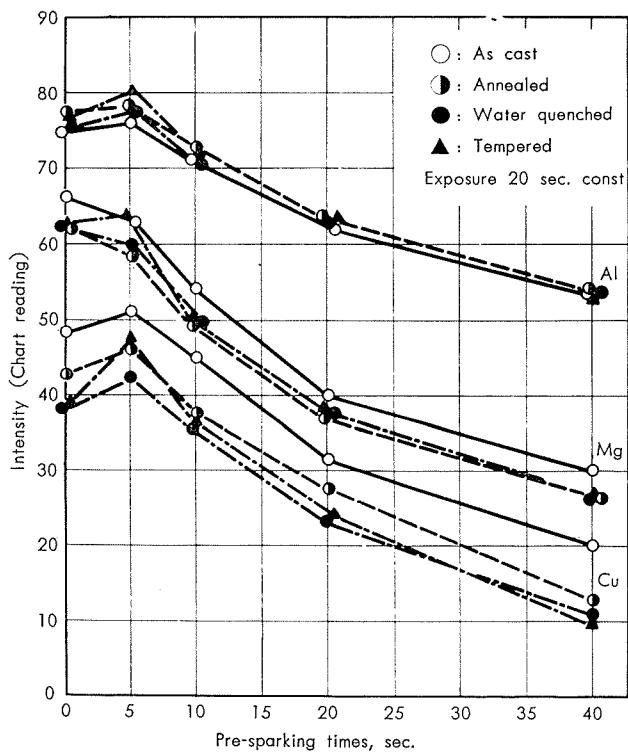


Fig. 2 Effect of heat treatments on relation between intensity and pre-sparkling time in 2024 alloy.

ったが実用合金の場合には他元素が共存して種々の因子が重なり合って2元合金と異なる結果が得られた。

3・2・1 予備放電曲線について

予備放電時間におよぼす影響を調べるために予備放電時間を0, 5, 10, 20および40秒と変えて、露出時間を20秒の一定として放電し記録上の読みと予備放電時間との関係をしらべた。Fig. 2には2024合金の鋳物材、焼鈍材、焼入材および焼モドシ材についてアルミニウム、マグネシウムおよび銅の結果を示したが予備放電時間の5秒ではバラツキがあるけれども10秒になると読みすなわち強度は熱処理によって減少する。しかし予備放電時間に対する傾向はどの試料も同じであるから予備放電時間におよぼす影響はみられなかった。

3・2・2 热処理時間と温度の関係

2024合金の鋳物材を500°Cまでの温度で5時間保溫して急冷した試料について熱処理温度とスペクトル線強度との関係をしらべた。Fig. 3に銅およびマグネシウムの結果を示したが2元合金のときと同様に熱処理温度の高い程スペクトル線強度は減少した。またFig. 4には処理温度を500°Cとして保溫時間を変えてしらべた結果を示したが、1時間以後には変化がみられなかった。

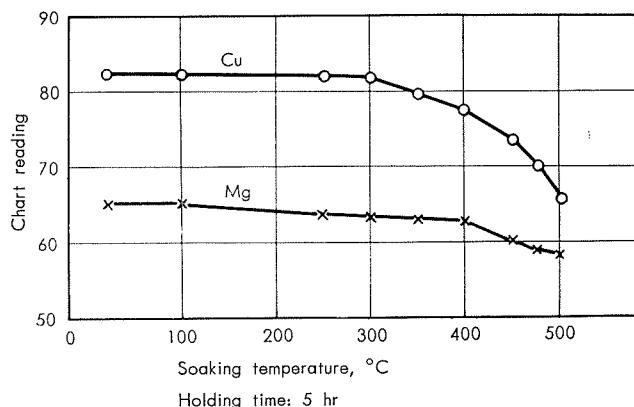


Fig. 3 Relation between intensity and soaking time on Cu and Mg of 2024 alloy.

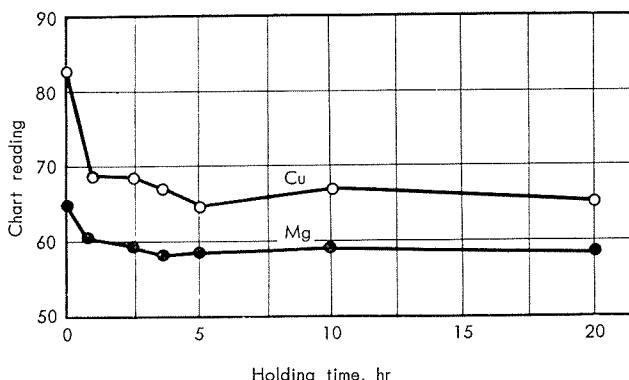


Fig. 4 Relation between intensity and holding time at soaking temperature 500°C on Cu and Mg in 2024 alloy.

3・2・3 固溶化熱処理の影響について

前項の2024合金でも明かであるように1時間程度の保溫で影響がみられるが、3003, 2014, 2017, 2117および6061の合金には520°C, 5052, 5056および7075の合金には480°Cの比較的高い温度で16時間の長い保溫を行って固溶化処理を施し、非処理材と比較した。7~10点の分析値の平均値で検討したが非熱処理材である3003合金は鉄、マンガンおよびその他の不純元素には差がみとめられなかつた。2014, 2017および2117合金の場合には2024合金と同様に銅の減少は著しいが2元合金ではみられなかつたマグネシウムおよびケイ素にも減少の影響がみられた。また5052, 5056合金および6061合金のマグネシウムにも同じ減少の影響が得られ、7075合金では銅、マグネシウムおよび亜鉛に影響があった。これらの結果をTable 7にまとめたがいずれの元素も熱処理により減少する結果となつた。合金成分である含有量の高い銅、マグネシウムおよび亜鉛が影響の著しいことは当然なことであるがマンガン、クロムおよび鉄は無視できる程度の影響であった。

Table 7 The estimated results of change on percentage by soaking.

	Cu, %	Fe, %	Si, %	Mg, %	Mn, %	Zn, %	Cr, %
3S	0	0	0	0	0	—	—
2014	-0.33	0	-0.05	-0.04	-0.01	—	—
2017	-0.32	-0.01	-0.01	-0.03	0	—	—
2117	-0.20	-0.01	-0.01	-0.01	0	—	—
5052	0	0	0	-0.10	—	—	0
5056	0	0	0	-0.12	—	—	0
6061	0	0	-0.03	-0.04	—	—	0
7075	-0.20	0	-0.01	-0.16	0	-0.22	0

3・2・4 加工材について

固溶化処理材と非処理材から作った加工材を3003合金には410°Cで3時間の焼鈍、2014, 2024および2117合金には410°C焼鈍、500°Cから焼入レおよび170°Cの10時間焼モドシ、5056合金には340°Cで焼鈍、7075合金には410°Cで焼鈍、465°Cから焼入レ、120°Cで5時間の焼モドシを行なつて、各材質毎に分析を行ない得られた分析値で比較検討した。実験結果の代表的な成分をFig. 5に示したが、マンガン、鉄およびクロムには加工および熱処理の影響はなかつた。均一化非処理材を熱間加工することにより値は低くなつて、2024合金等のAl-Cu合金系以外は以後の熱処理による影響はなく同じ値を示した。2024合金の銅と2014合金のケイ素は熱間加工と焼鈍では処理温度が近いので値は変らず焼入温度が500°Cで高いので焼入処理によつて分析値はさらに低くなつた。また各材質の元素は全て焼入レ、焼モドシの処理間では影響がなかつた。

十分に固溶化処理した鋳物は熱間加工および以後の熱処理でも変化がないが、これは固溶化処理温度が加工、熱処理温度よりも高いためであった。2024合金の銅と7075合金の亜鉛の固溶化処理鋳物よりも熱間加工、焼鈍処理材の方が低い値を示したのは固溶化が十分でなく、加工および焼鈍

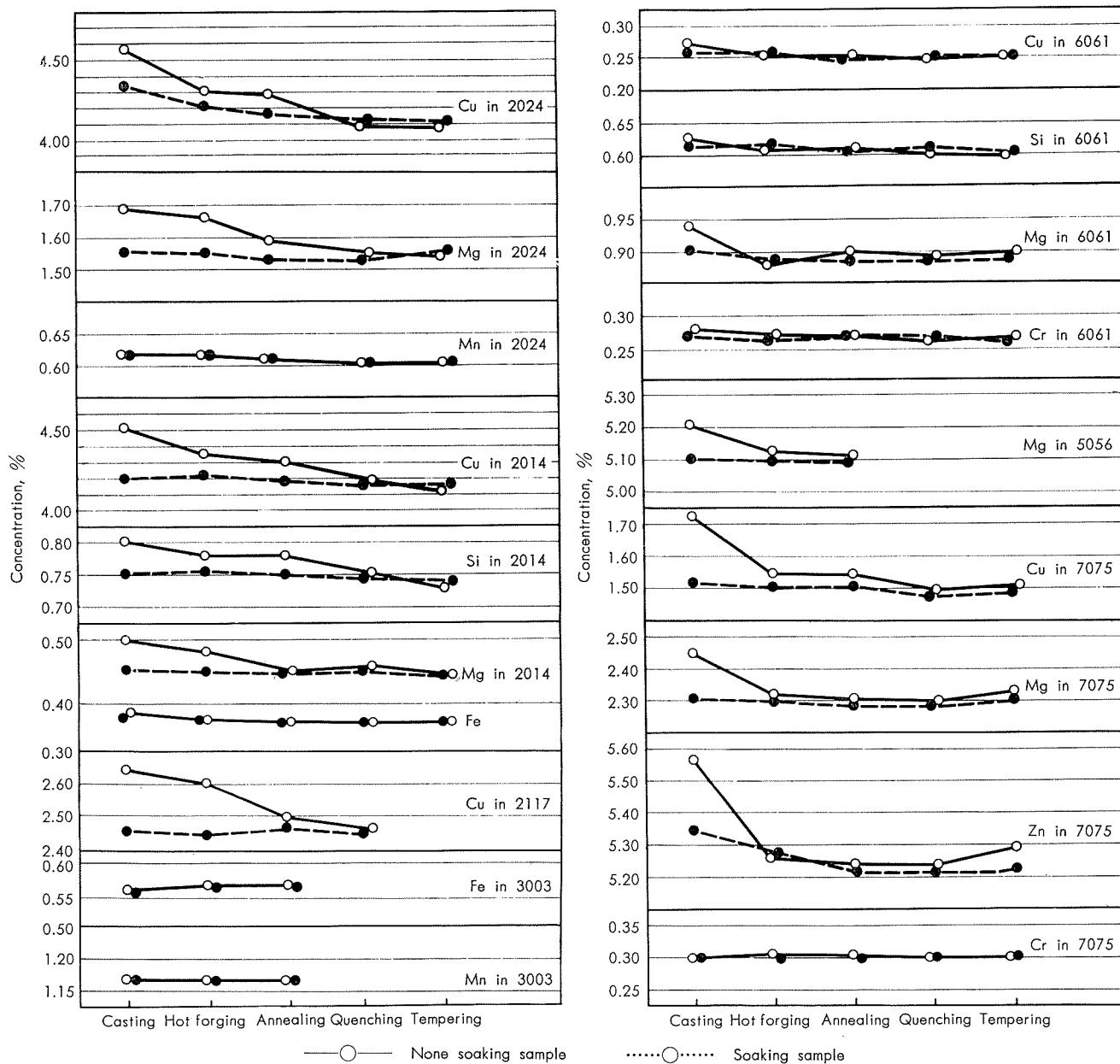


Fig. 5 Effect of heat treatments and working on results of analysis in practical Al alloys.

の処理によって固溶化が進んだものと思われる。以上の結果から加工による影響は無視でき、主に熱処理による金属間化合物の状態がスペクトル線強度におよぼす因子となるように考えられた。

3・3 鋳造の差による検討

Fig. 1 に 2 元合金の銅について鋳造条件の差によってスペクトル線強度が異なることを示したが冷却速度によって化合物の分布、組織上に差があってどの合金にもみられる。2 元合金では差がなく 2014 合金で差がみとめられたケイ素を対象として、4043, 360 および 356 合金の含有量の多い Al-Si 系について、65mm ϕ × 200mm の金型鋳物と水冷式鋳物との検量線を比較すると両者間に差があって各鋳物間で別の検量線が得られた。両者鋳物の一部分を炭素硫黄定量

用の高周波加熱炉を用いて短時間に再溶解し、純アルミニウムの型に鋳込んで 15mm ϕ × 30mm の試料を作り元の鋳物と比較して検量線を調べた。その結果を Fig. 6 に示した。この結果から再溶解して一定条件の下で鋳込んだ試料では 1 本の検量線上に乗った。Photo. 1 に含有量 5.5% および 8.5% の夫々の試料の顕微鏡写真を示したが金型鋳物と水冷式鋳物または再溶解の鋳物では組織が違っている。再溶解後は組織が細かく初晶と共晶とが均一に分布している。しかし水冷式の鋳物は組織が粗大で共晶の部分が大きい、それに反して強度の低い金型鋳物では少ない、スペクトル線強度に影響するものは Si の多い共晶の分布すなわち集合度と云うものに支配されるように思われる。これは Cu-Al₂ の化合物が析出した細かいものには余り影響がなく、鋳物

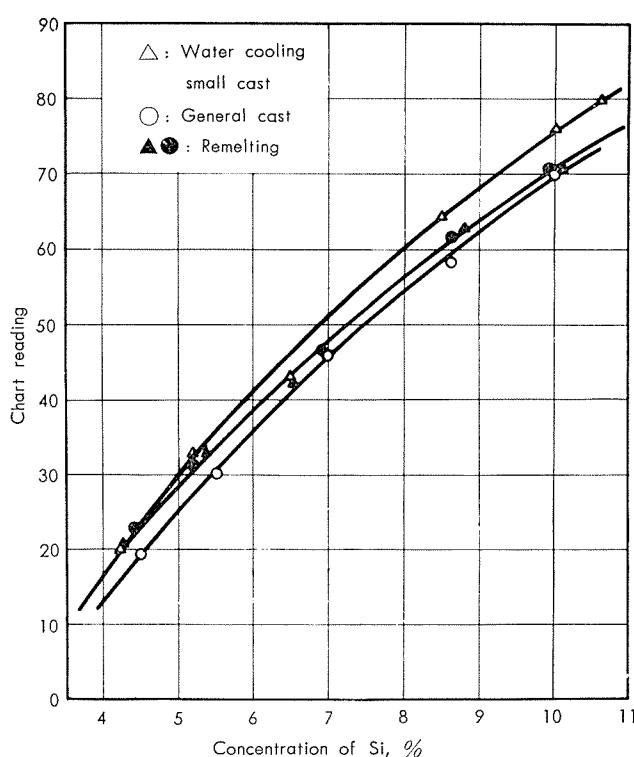


Fig. 6 Effect of casting condition on the working curves of Si in Al-Si alloys.

中の粒界に存在する化合物に影響が大きいことからも考えられると思う。

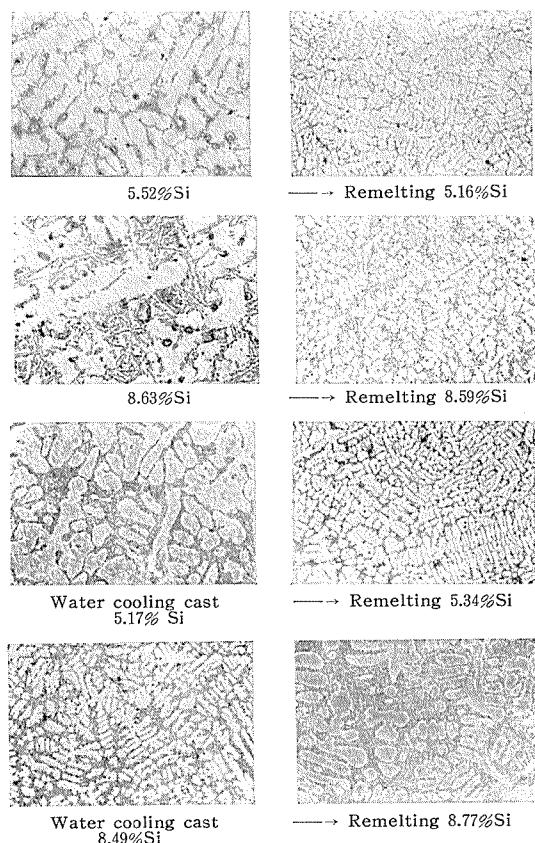


Photo 1 Microstructures of Al-5.5%Si, and Al-8.5%Si alloys. $\times 100 \times \frac{1}{2}$

4. 加工材の分析例

熱処理の影響によるスペクトル線強度の減少が明かであるので実際に加工材の分析方法を如何にするかが問題となる。焼鉈と焼入レ、焼モドシ間に差を生ずる元素もあって加工材用の1つの標準試料を備考するだけでは満足でない。まづ試料の処理履歴を知つてそれに適した標準試料を選択せねばならない。または小型高周波加熱炉で再溶解して鉄物状態に転換して分析する必要がある。先に述べた炭素イオウ定量用の高周波加熱炉を用いて短時間に再溶解して再溶解による減量は揮散し易い5056合金のマグネシウムで0.1%以下におさえられ実用上分析が可能であった。

Table 8には2024, 2017, 5056および7075合金の展伸材を焼入レの熱処理を行つた標準試料で分析した結果を示したが何れも満足な結果が得られた。

Table 8 Results of analysis for the fabricated samples.

No.	Cu in 2024 and 2017			Mg in 2024 and 2017			
	C.A., %	Q.A., %	Difference, %	C.A., %	Q.A., %	Difference, %	
1	4.11	4.17	+0.06	0.52	0.52	0	
2	4.15	4.19	+0.04	0.54	0.52	-0.02	
3	4.05	4.00	-0.05	0.47	0.46	-0.01	
4	4.10	4.13	+0.03	0.47	0.48	+0.01	
5	4.19	4.30	+0.11	0.32	0.35	+0.03	
6	4.49	4.52	+0.03	1.50	1.47	-0.03	
7	4.51	4.61	+0.10	1.47	1.50	+0.03	
8	4.52	4.54	+0.02	1.55	1.55	0	
9	4.55	4.58	+0.03	1.50	1.55	+0.05	
10	4.49	4.40	-0.09	1.50	1.48	-0.02	
Average of difference: +0.028				Average of difference: -0.040			
Standard variation: ± 0.061				Standard variation: ± 0.026			
Mg in 5056				Zn in 7075			
No.	C.A., %	Q.A., %	Difference, %	No.	C.A., %	Q.A., %	
1	5.02	5.09	+0.07	1	5.55	5.65	+0.10
2	4.84	4.91	+0.07	2	5.72	5.79	+0.07
3	4.96	4.91	-0.05	3	5.75	5.70	-0.05
4	4.92	4.88	-0.04	4	5.77	5.84	+0.07
5	4.37	4.26	-0.11	5	5.75	5.79	+0.04
6	4.38	4.39	+0.01	6	5.52	5.54	-0.02
7	4.45	4.38	-0.07	7	5.55	5.63	+0.08
Average of difference: -0.017				Average of difference: -0.030			
Standard variation: ± 0.069				Standard variation: ± 0.061			

C.A.: Chemical analysis.

Table 9には2017合金の試料の小さい加工材を高周波炉で再溶解して分析した結果を示した。Feに高い値を示したが再溶解のとき汚れたものと考えられ、工場分析として十分に実用できる結果が得られた。

Table 9 Results of analysis of small sample of extrusion sample (by remelting).

	Cu, %	Fe, %	Si, %	Mg, %	Mn, %
Chemical analysis of extrusion sample	4.15	0.26	0.29	0.45	0.49
Quantometric analysis after remelting	4.16	0.29	0.30	0.43	0.51
	4.13	0.28	0.29	0.45	0.50

5. 結 言

アルミニウム合金のカントメーター分析におよぼす熱処理の影響を2元合金、実用合金について検討した。得られた結果を要約するとつぎのようである。

- (1) 热処理によって一般にスペクトル線強度は減少する傾向にあった。そのうち銅、マグネシウムおよび7075合金のように銅およびマグネシウムの共存する亜鉛に著しい。しかしマンガン、クロムおよび鉄には影響がない。
- (2) 十分に固溶化処理を行った材質では加工および熱処理の影響はみられない。金属間化合物を溶解するに十分な温度に支配される。
- (3) スペクトル線強度は鋳物に存在する金属間化合物の分布状態に影響があって析出してできた金属間化合物は無視できる程度であった。
- (4) 加工材の分析には標準試料に加工材を用いるか、再溶解して鋳物状態として分析する必要がある。

文 献

- 1) 沢田：住友軽金属技報、1 (1960), 55.
- 2) 大藤：日本金属学会誌、20 (1956), 683.
- 3) 大藤：日本金属学会誌、20 (1956), 687.
- 4) 沢田：住友軽金属技報、2 (1961), 2.

P

47

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 1 JAN., 1962

アルミニウムおよびその合金と異種金属の接触腐食
におよぼす表面処理の影響

寺 井 士 郎 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウムおよびその合金と異種金属の接触腐食 におよぼす表面処理の影響*

寺井士郎** 馬場義雄***

Effect of Surface Treatments on the Corrosion of Aluminium and Its Alloys in Contact with other Metals in Artificial Sea Water

by Shiro Terai and Yoshiro Baba

It is well known that aluminium stands high in most galvanic series and hence provision must be made to avoid galvanic corrosion, using aluminium in contact with other metals.

We have been studied the effect of surface treatments, for example, chemical conversion, electrochemical treatment and painting, on the corrosion of aluminium and its alloys in contact with other metals in artificial sea water, tap water and industrial atmosphere.

The results obtained in artificial sea water ($6\% \text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$) were as follows:

- (1) Carbon steel, copper and silver in contact with aluminium and its alloys caused samely rapid and severe corrosion of the aluminium. The corrosion of aluminium in contact with stainless steel and titanium was considerable but not as pronounced as in the former case. Zinc or tin plated steel did not cause greatly increased corrosion in contact with aluminium.
- (2) Regarding to the relation between the purity of aluminium and the contact corrosion, the pitting corrosion at the junction of aluminium and other metals was severe and concentrated for super purity aluminium (99.99% Al), on the contrary the corrosion was distributed over a large area with less concentrated attack and gave remarkably more weight loss for commercial purity aluminium (99.2% Al).
- (3) The depth of pits in 5052 alloy with or without surface treatment was less than 99.2% Al or 3003 alloy, and it was about 0.2 mm even in contact with carbon steel and copper.
Weight loss by the corrosion of 2117 alloy in contact with other metals was not observed.
- (4) With regard to the effect of surface treatments, the corrosion of aluminium and its alloys protected by Böhmite, Ammonia, M. B. V. and Alodine treatment in contact with other metals was about half in comparison with nontreatment and chemical polishing. When the aluminium was anodized in sulfuric or oxalic acid solution, the contact corrosion was less than in the case of chemical conversion, but some pits of about 0.2 mm depth was observed at the junction of other metals.
Painting of zinc chromate primer or vinylose on the surface of aluminium showed the best effect of protection to the corrosion of aluminium in contact with other metals.

1. 緒 言

最近軽金属の用途が厨房器具の域を脱して、次第に恒久的な構築物あるいは船舶、車輌、化学工業設備等、かなりの強度と耐久性を要求される分野に拡張されるにつれて、いきおい異種金属と接触させて使われる機会が多くなって来た。アルミニウムおよびアルミニウム合金と異種金属の接触腐食に関する実験あるいは実際の使用例について^{1~9)}

又その防食方法の研究結果については従来よりかなり報告されているがいずれも断片的であり、接触腐食におよぼす腐食環境、各種表面処理効果についての総合的な比較データは皆無である。

そこで我々は、アルミニウムおよびその合金に化学的処理 (Chemical conversion)、電気化学的処理 (Electrochemical treatment) および塗装 (Painting) を施した場合、異種金属との接触腐食防止に如何なる効果を有するかを、食塩水、水道水および大気中で調査することにした。今回は食塩水中における腐食試験結果がまとまったので報

*軽金属研究会第21回秋期大会 (36-11-9) に発表

研究部 工学博士 *研究部

告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

アルミニウムおよびその合金としては、99.99%，99.9%，99.5%，99.2%Al，3003，2117 および 5052 合金を使用した。異種金属としては、普通鋼（裸のまま、亜鉛メッキおよびスズメッキしたもの）、ステンレス鋼、銅、チタニウムおよび銀を使用し、比較試料（電食を起さないもの）としてポリスチレンを用いた。これら試料の分析結果を Table 1 に示した。

Table 1 Chemical composition and potential of test specimens.

Aluminium and its alloy

Materials	Chemical compositions, %							
	Fe	Si	Cu	Ti	Mg	Mn	Zn	Cr
99.99%Al	0.009	0.002	0.003	Tr	0.001	0.001	0.009	Tr
99.9% Al	0.073	0.013	0.002	0.001	0.001	0.002	0.011	Tr
99.5%Al	0.28	0.13	Tr	0.005	Tr	0.005	0.012	Tr
99.2%Al	0.51	0.16	0.024	0.003	0.002	0.014	0.026	Tr
3003	0.45	0.15	0.03	0.01	Tr	1.16	0.03	Tr
2117	0.32	0.14	2.65	0.01	0.29	0.01	0.01	Tr
5052	0.28	0.10	0.01	0.01	2.29	0.01	0.01	0.27

Carbon steel and stainless steel

Materials	Cu	Mn	C	Si	Cr	Ni	P
Carbon steel	0.23	0.43	0.47	Tr	Tr	Tr	Tr
Stainless steel	Tr	1.60	0.02	0.07	18.35	10.79	Tr

Other metals

Materials	Fe	Si	P	Pb	N ₂	Cu	Ti	Ag
Copper	0.026	0.003	0.012	0.006	>99.5			
Titanium	0.06	0.01			0.011		>99.7	
Silver								>99.9

2.2 試料の製作および表面処理

各種金属を 1mm 厚に圧延後（2117合金のみ圧延後溶体

化処理）、Fig. 1 に示した寸法の試験片を作成し、Panel 側にアルミニウムとその合金、Band 側に異種金属を使用し両者の接触にはクリップ（JIS 耐食アルミニウム合金 7 種の線）を使用した。

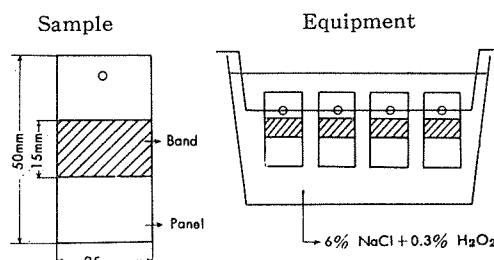


Fig. 1 Sample and equipment of testing.

アルミニウム側の表面処理は、無処理（前処理のまま）、Böhmite、アンモニア、M.B.V.、アロジン、化学研磨、硫酸アルマイト、蔥酸アルマイト、ジンクロメートプライマー塗布、ビニローゼ塗布等10種類で方法の詳細は Table 2 に示した。尚 2117-T4 合金の化学研磨は表面が黒く変色するために出来なかった。前処理は、3%苛性ソーダ溶液(60°C)に3分間浸漬した後、10%硝酸にて中和し、水洗した。

普通鋼への亜鉛およびスズメッキは電気メッキにて行い、その条件を Table 3 に示した。

2.3 実験方法

アルミニウムと異種金属を接触させたまま、Fig. 1 に示した要領で 6% NaOH+0.3% H₂O₂ 腐食液中に 4, 10, 15 日間浸漬した。過酸化水素は 5 日毎に添加した。

試験後、アルミニウムの外観腐食状況、最大ピット深さおよび接触腐食による重量減を測定した。接触腐食重量減は次式から算出し、一般腐食重量減としてはポリスチレンを接触した場合のアルミニウムの総腐食重量減を選んだ。

Table 2 Surface treatment of aluminium and its alloys.

Surface treatment			Method	Thickness and color of surface film
1	Non treatment		As pretreatment	
Chemical conversion	2	Böhmite	15 min boiling in deionized water	
	3	Ammonia	15 min boiling in 0.1 N NH ₄ OH solution	
	4	M.B.V.	5 min at 90~100°C in Na ₂ CO ₃ (10)+Na ₂ Cr ₄ O ₇ (3) solution	
	5	Alodine	5 min in H ₃ PO ₄ (64g)+NaF(5g)+CrO ₃ (10g)/l·H ₂ O solution followed 10~15min in 0.05% chromic acid solution	
	6	Chemical polishing	30 sec~60 sec at 85~90°C in H ₃ PO ₄ (75cc)+HNO ₃ (5cc)+H ₂ SO ₄ (20cc) solution	
Anodizing	7	Anodizing in sulfuric acid	30 min, 23°C, 15% H ₂ SO ₄ , 1A/dm ² , 18V followed 30min sealing in boiled tap water	10μ
	8	Anodizing in oxalic acid	40 min, 25°C, 5% (COOH) ₂ , 3A/dm ² , 50V followed 30min sealing in boiled tap water	10μ, gold silver (faintly)
Painting	9	Zinc chromate primer		yellow
	10	Vinylose		white

Table 3 Zinc and tin plating on carbon steel.

Plating	Method	Thickness of plated layer
Zinc plating	4 min, 5A/dm ² , 30°C, ZnO(50g)+NaCN(100g)+NaOH(50g)/l·H ₂ O followed chromate treatment	5~8μ
Tin plating	5 min, 1.5A/dm ² , 60°C Na ₂ SnO ₃ (100g)+NaOH(15g)/l·H ₂ O	3~5μ

(接触腐食重量減) = (総腐食重量減) - (一般腐食重量減)
 尚、重量の測定は、軟質ブラシにて腐食生成物を除去し、水洗後風乾し、デシケータ内に10時間以上放置した後、化學天秤で 10^{-4} gr の単位まで秤量した。但し各試料共に塗料を塗ったものに対しては重量の測定を行わなかった。

3. 実験結果

3.1 純アルミニウムと異種金属の接触腐食

Fig. 2 は純度 99.99%、99.9%、99.5% および 99.2% Al と異種金属の4日間の腐食試験結果である。これによると異種金属が普通鋼、銅および銀の場合、アルミニウムの腐食は同程度に著しく、次にステンレス鋼、チタニウムと接触した場合である、腐食程度とアルミニウム純度の関係について、高純度のもの程ピットの最大深さは深く、逆に純度が低下する程ピットは浅いが単位接觸面積当たりの腐食重量減は増大する。特に 99.2% Al のピットは他の 3 者に比較して浅く、又 99.99% Al には上記いずれの異種金属と接觸させたものも貫通したピットが認められた。亜鉛メッキ鋼と接觸した場合はポリスチレンと同様、全然接觸腐食はみられなかった。

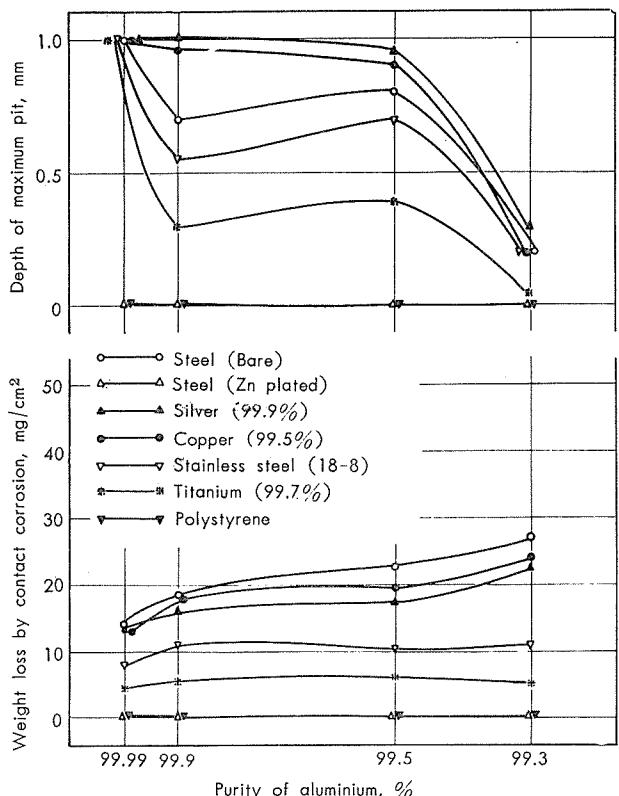


Fig. 2 Effect of the purity on the corrosion of aluminium in contact with other metals. Test specimens were dipped in 6% NaCl + 0.3% H₂O₂ solution for 4 days.

Fig. 3 は10日間の試験結果である。全般に腐食程度が増大しているが傾向は4日間のものと変わらない、ただ亜鉛メッキ鋼と接觸したアルミニウムにも接觸腐食が生じており、チタニウムと接觸させたと同程度の腐食を示していた。

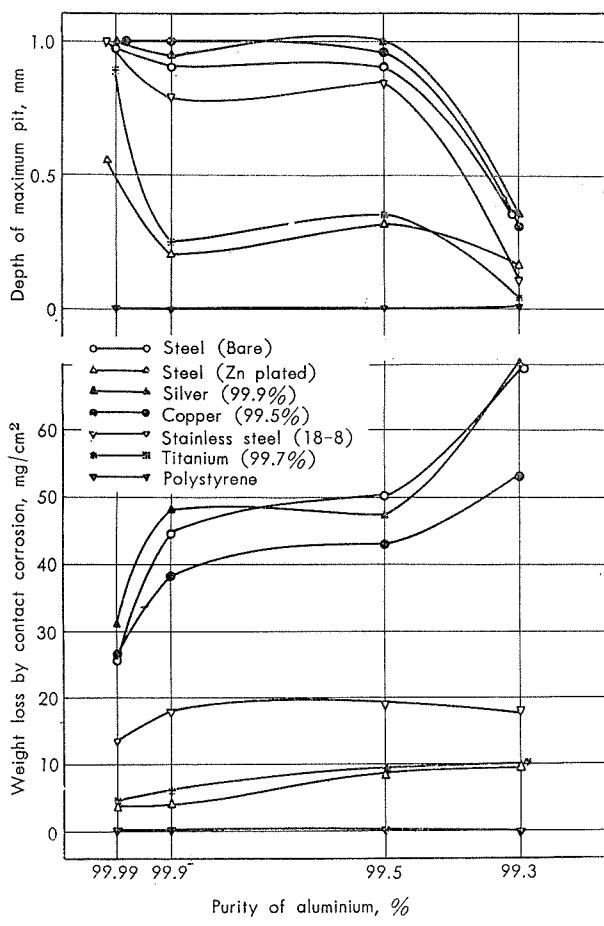


Fig. 3 Same as Fig. 2, but 10 days.

Photo. 1 は試験後、試片を吊上げたままの外観写真である。ポリスチレンとちがって異種金属の場合は、接觸境界にかなり白い附着物が認められた。

Photo. 2 は 99.99% および 99.2% Al の10日間浸漬後の表面腐食状況である。99.99% Al は腐食が接觸境界に集中しているが 99.2% Al ではピットが全面に拡がっている。これらピットの大キサと分布状況を試料断面から調査した結果を Photo. 3 に示した。異種金属に普通鋼を使用した場合であるが、高純度アルミニウム程接觸境界にピットが深く集中しているのがわかる。尚、接觸面と反対側の面にも若干腐食が認められた。

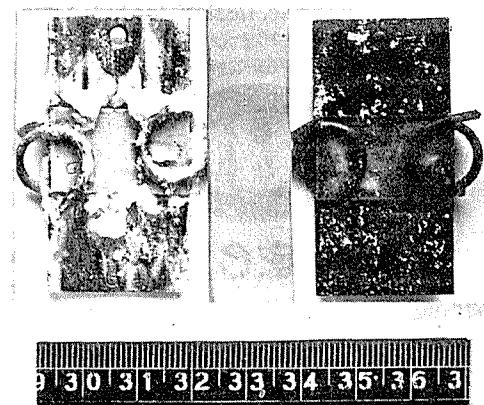


Photo. 1 General appearance of 99.9% Al in contact with silver (left) and polystyrene (right) for 10 days.

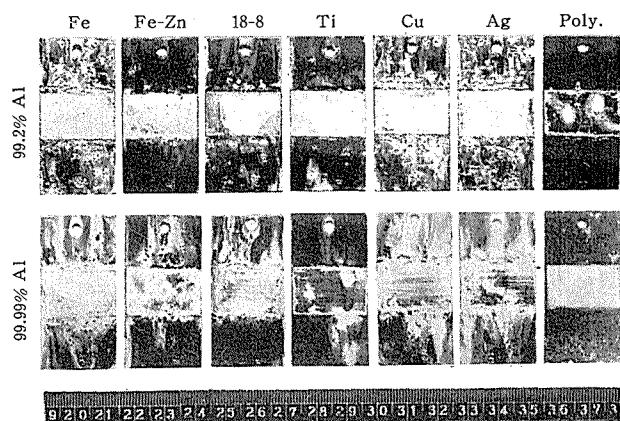


Photo. 2 Corrosion of aluminium in contact with other metals for 10 days.

3・2 表面処理の影響

Fig. 4 (a,b) に10種類の表面処理を施した99.2%アルミニウムに異種金属を接触させしめた場合の腐食重量減および最大ピット深さを総括した。これによると鋼に亜鉛およびスズメッキした場合、アルミニウムは表面処理の有無にかかわらず接触腐食を起さなかった。普通鋼および銅と接触せしめた場合、無処理および化学研磨したものはかなりの接触腐食を起し、15日間浸漬で約 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の腐食減量を示した。ステンレス鋼と接触した場合は $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度であった。又最大ピットの深さは、いずれも $0.3\sim0.6\text{mm}$ であった。前処理後、Böhmite 处理、アンモニア処理、

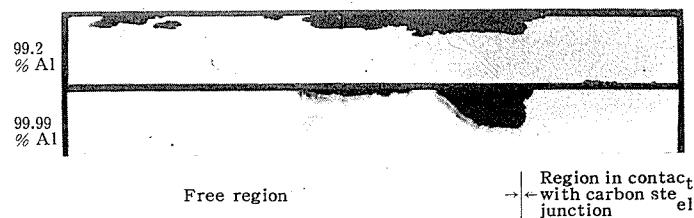


Photo. 3 Cross section of aluminium in contact with carbon steel for 10 days. $\times 20 \times \frac{1}{2}$

M.B.V. およびアロジン処理を施したものは、いずれも無処理のものに比して腐食程度が半分位であり、硫酸アルマイト材は更に腐食が少く、亜鉛アルマイト材には殆んど腐食減量が測定されなかった。しかし塗料を塗ったもの以外は、アルマイト材といえども接触境界にピットが発生しており、いずれも15日間浸漬で $0.2\sim0.4\text{mm}$ の最大深さを示した。

Fig. 5 (a,b) はパネルに 3003 合金を使用した場合の結果である。腐食傾向は 99.2% Al と殆んど変わらない。ただ異種金属側に亜鉛メッキ鋼を使用した場合も無処理およびBöhmite 处理材にのみ2,3のピットが発生した。又アンモニア処理材は硫酸アルマイト材に匹敵した良い結果を示した。

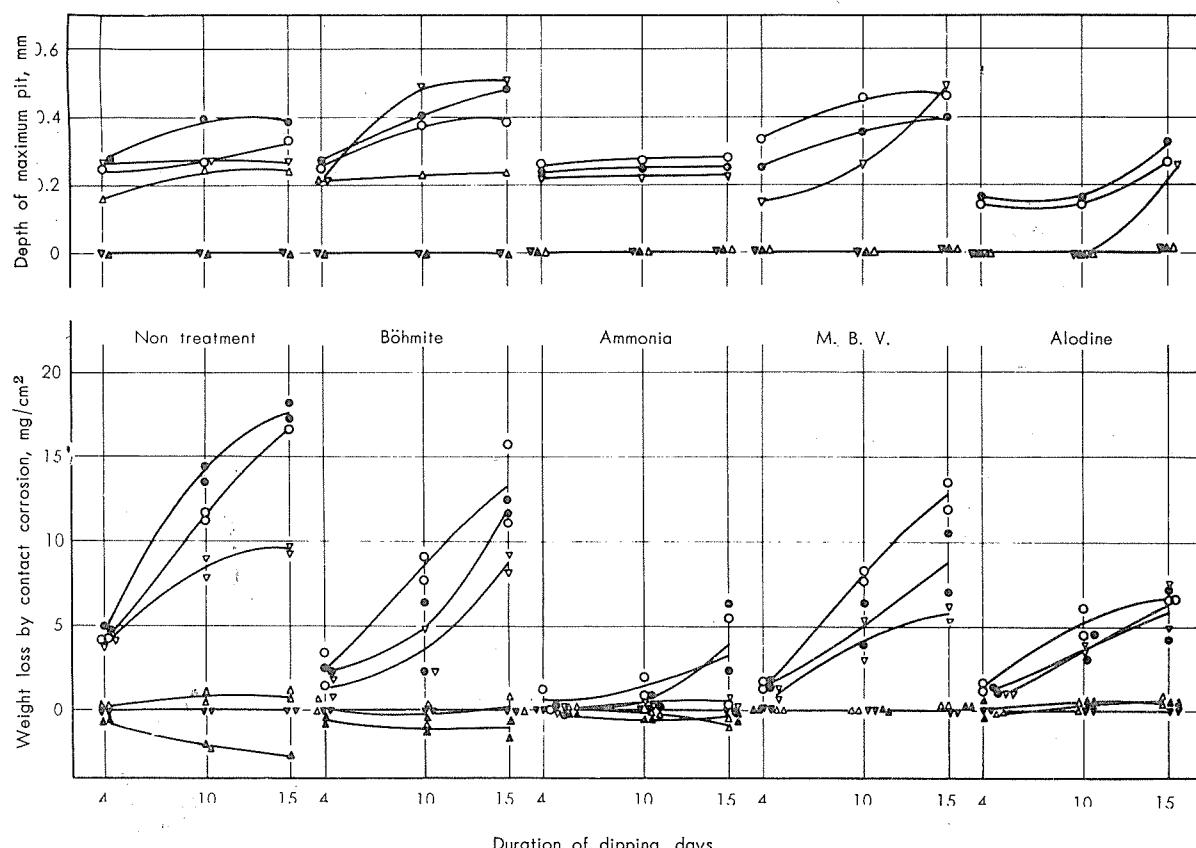


Fig. 4-a Effect of surface treatment on the corrosion of 99.2% aluminium in contact with other metals.

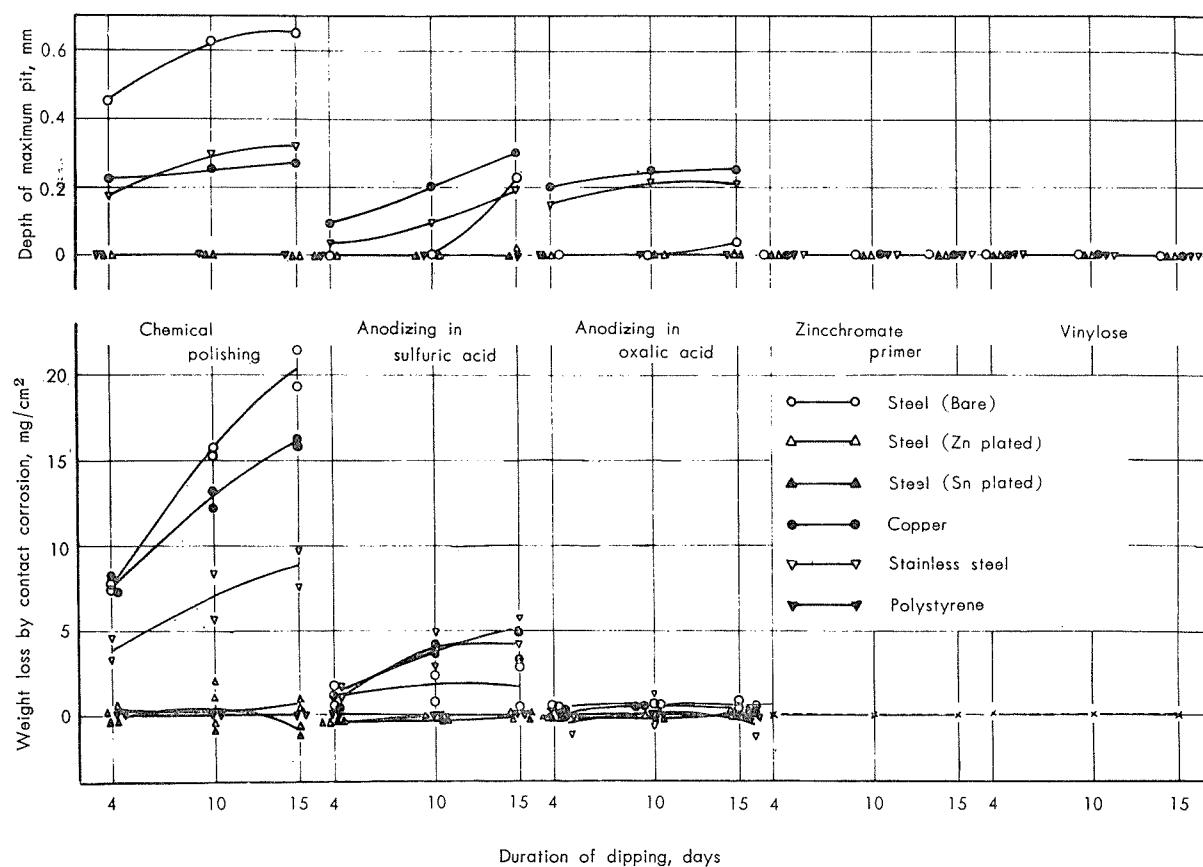


Fig. 4-b Effect of surface treatment on the corrosion of 99.2% aluminum in contact with other metals.

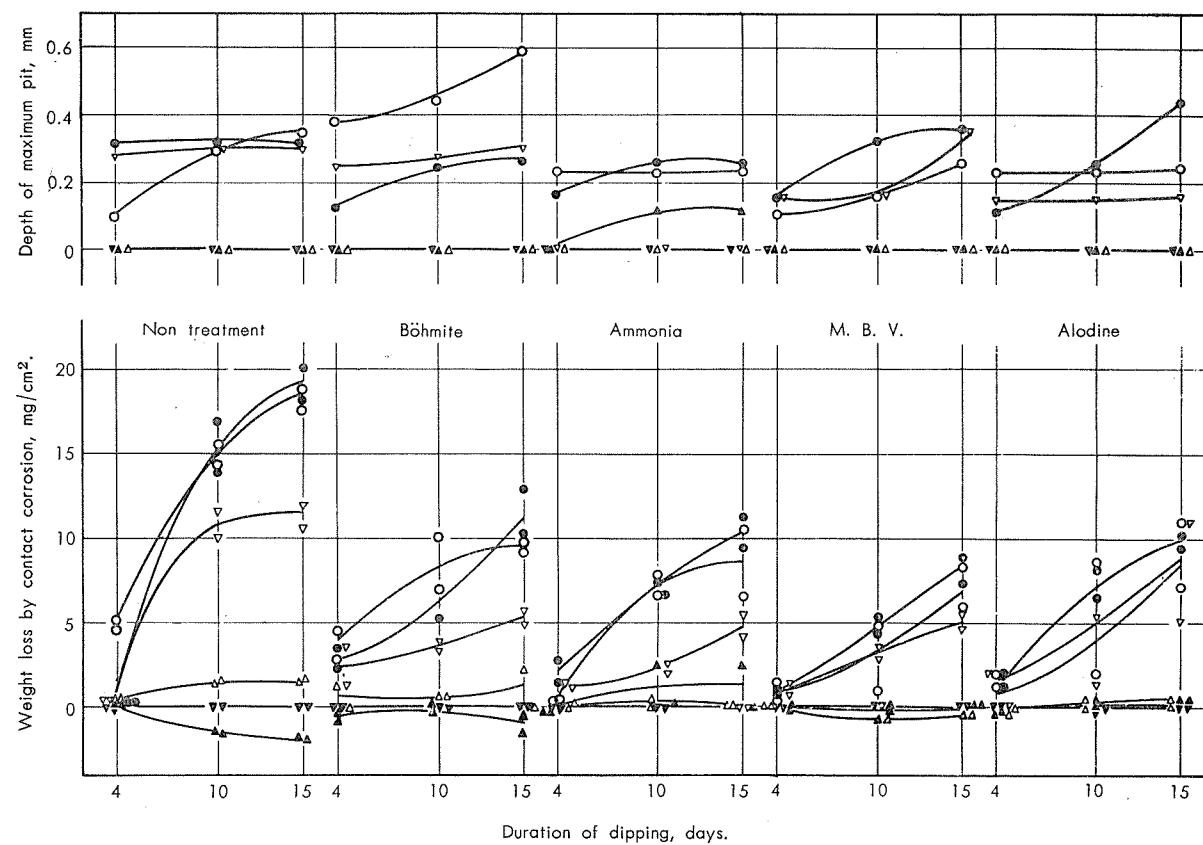


Fig. 5-a Effect of surface treatment on the corrosion of 3003 alloy in contact with other metals.

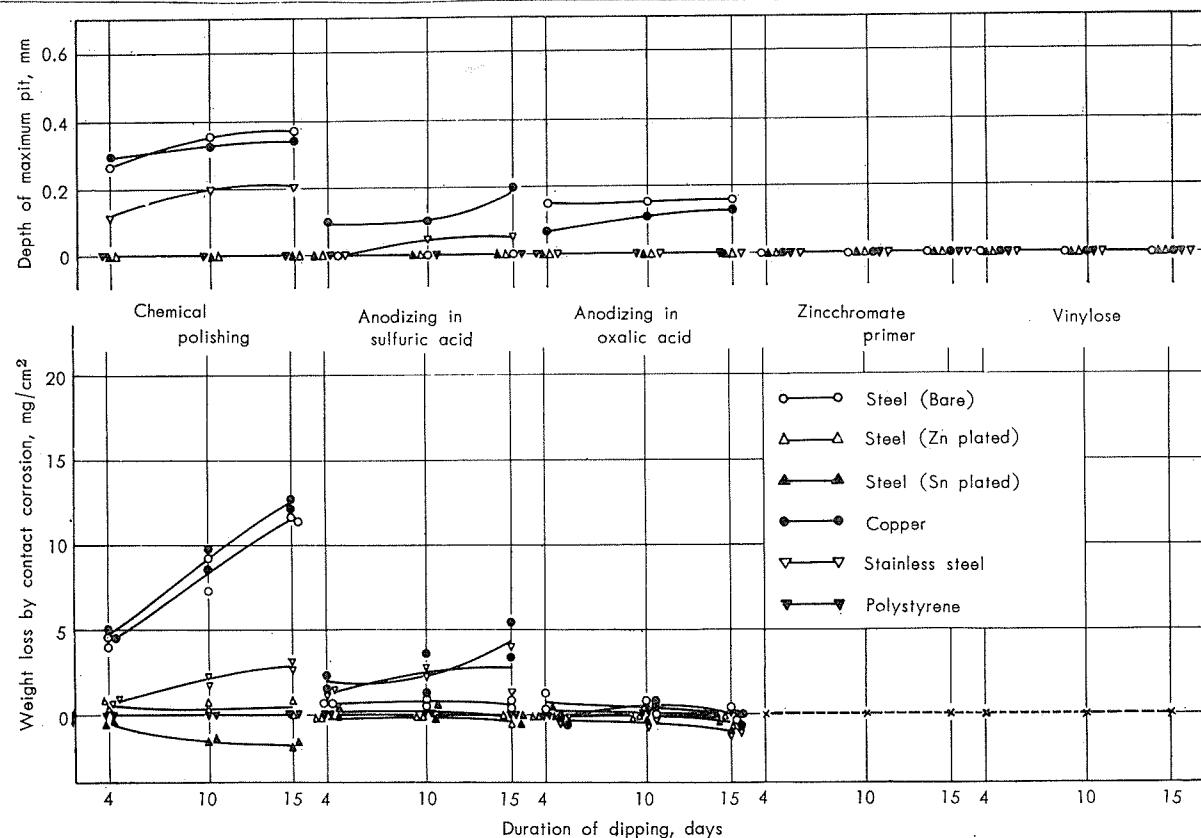


Fig. 5-b Effect of surface treatment on the corrosion of 3003 alloy in contact with other metals.

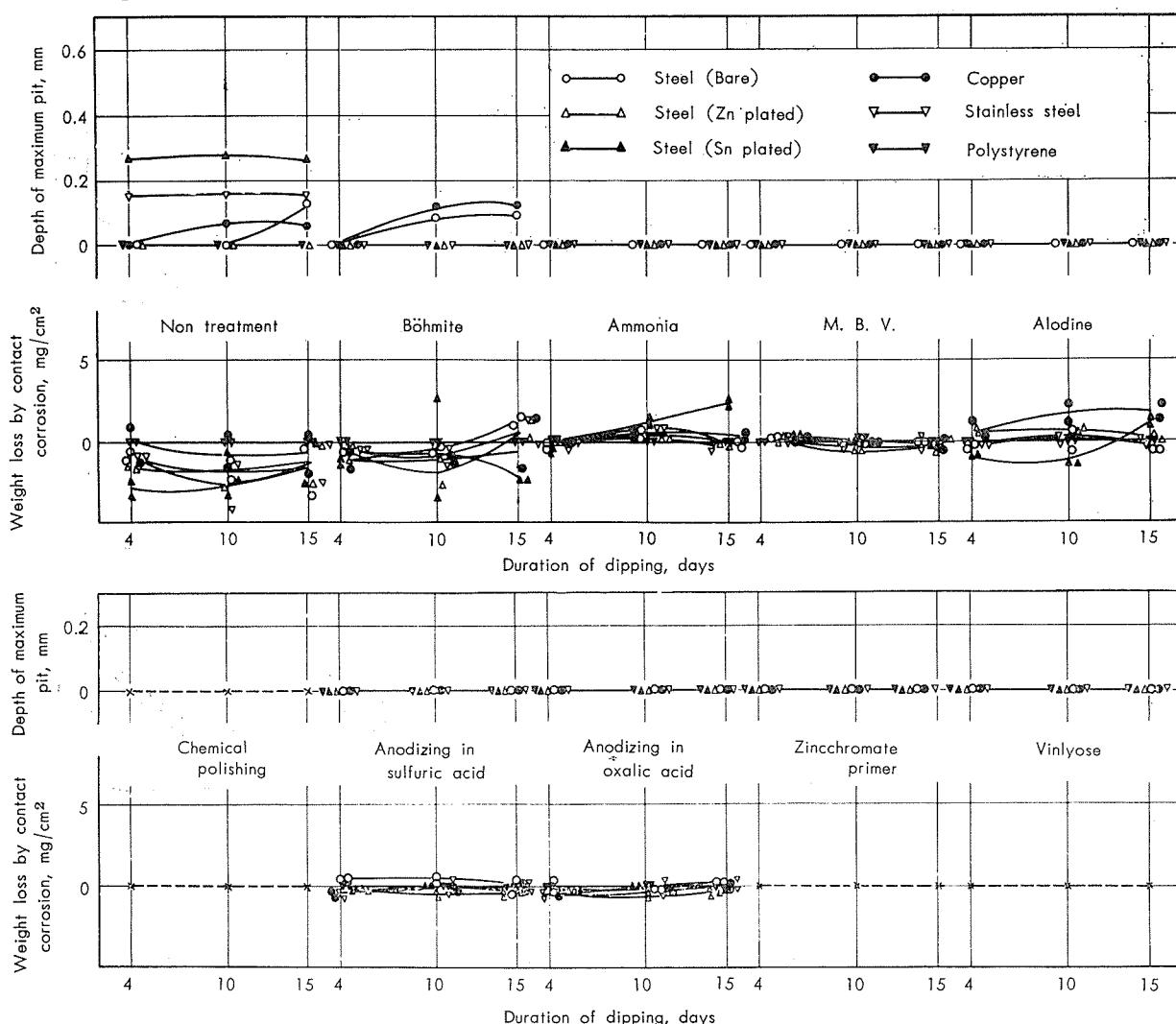


Fig. 6 Effect of surface treatment on the corrosion of 2117-T4 alloy in contact with other metals.

Fig. 6 はパネルに2117-T4合金を使用した場合の結果である。表面処理の有無にかかわらず、いずれの異種金属と接触せしめたものも全然腐食重量減は測定されなかった。逆にピットの2, 3発生した無処理、Böhmite処理材には強固な腐食生成物の附着による若干の重量増加が認められた。

Fig. 7 はパネルに5052合金を使用した場合の結果であ

る。無処理のものは、99.2% Al および3003合金と同様かなりの腐食減量を示したが、Böhmite、アンモニアおよびM.B.V. 処理材は防食効果がよく、腐食減量は 5mg/cm^2 以下であった。5052合金は表面処理の有無にかかわらずピットが浅く、ほぼ 0.25mm 以下であった。しかしジンクリメートプライマー塗装材は塗装が十分でなかった為か15日浸漬のものに若干ピットが発生した。

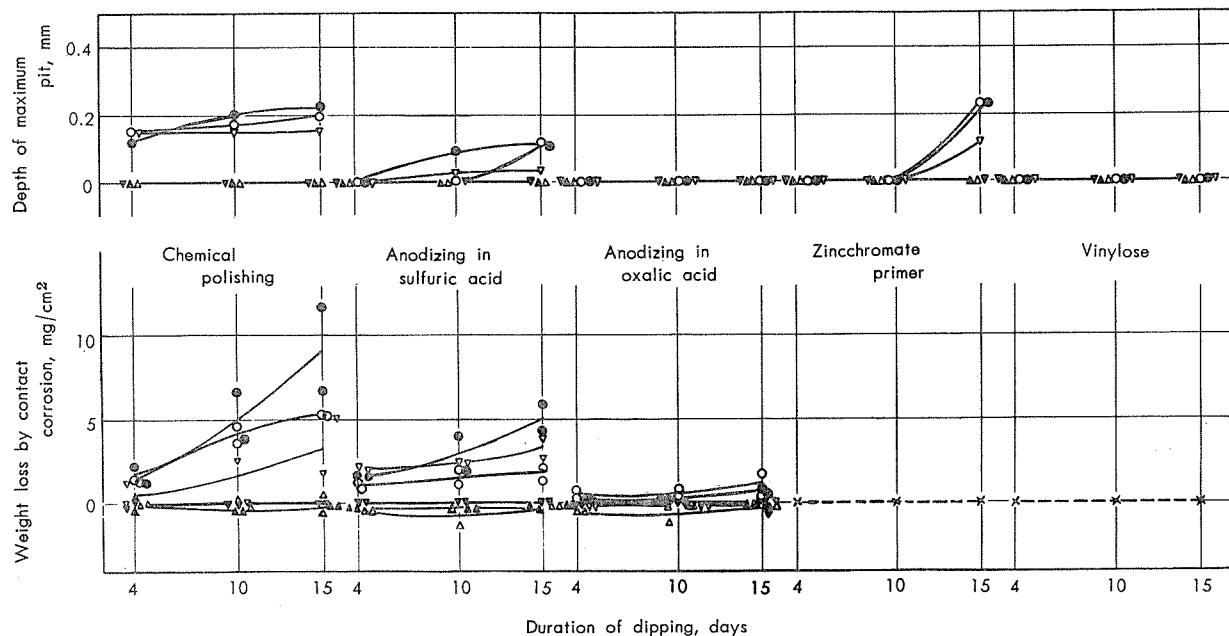
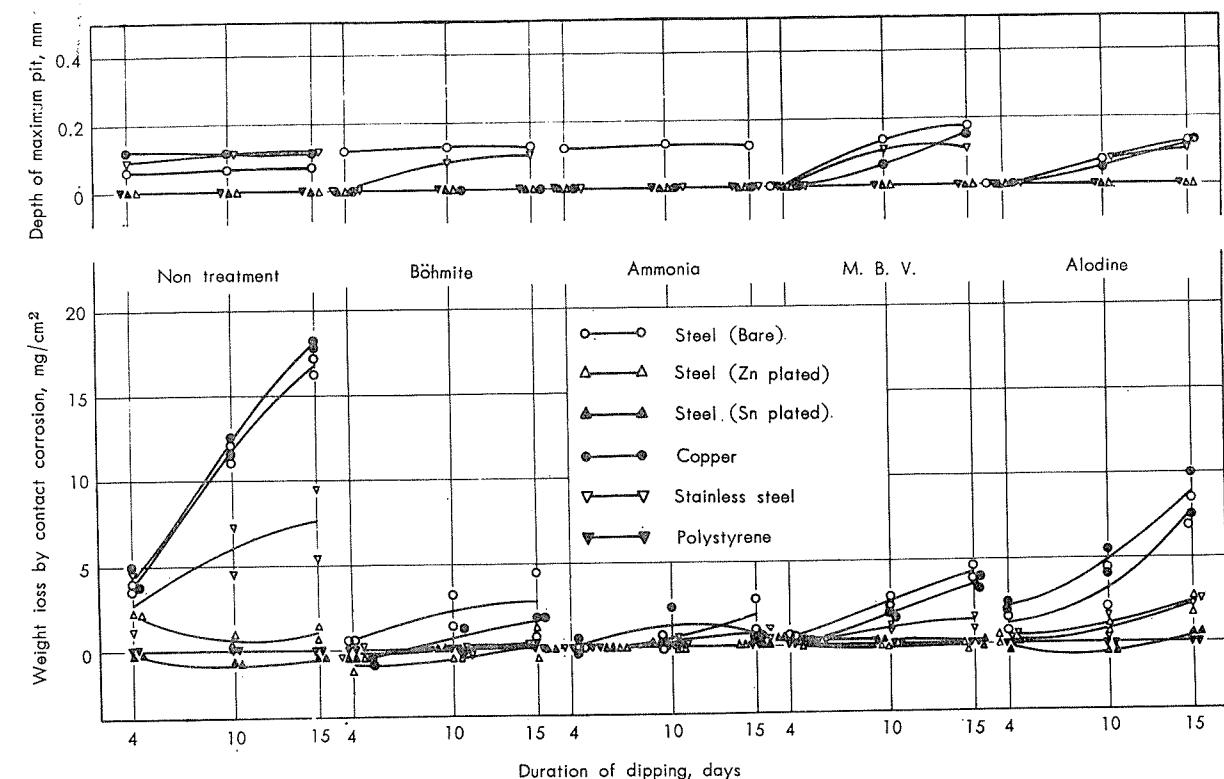


Fig. 7 Effect of surface treatment on the corrosion of 5052 alloy in contact with other metals.

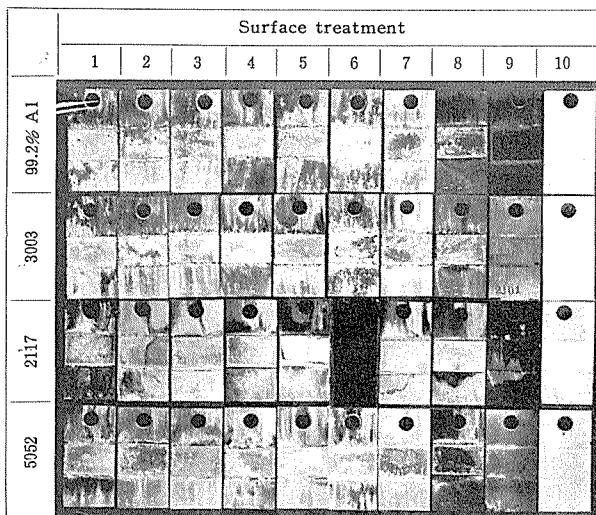


Photo. 4 Relation between surface treatment and the corrosion of aluminum alloys in contact with copper for 15 days.

Photo. 4 は外観の腐食状況と表面処理の関係をみるために、代表として異種金属に銅を使用した場合の写真である。無処理、化学研磨処理材ではピットが全面に拡がっているのにくらべ、化学的処理およびアルマイド処理を施したもの

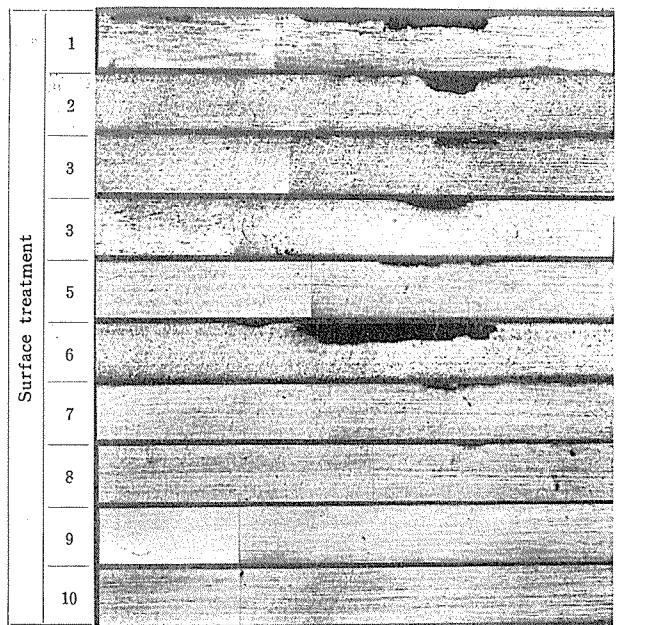


Photo. 5 Cross section of the surface treated 99.2% Al in contact with carbon steel for 15 days. $\times 20 \times \frac{1}{2}$

Table 4 Electrode potential of various metals and alloys.¹⁰⁾

Metals or alloy	Zinc	99.9% Al	5052	99.2% Al	3003	2117	Carbon steel	Tin	Copper	Titanium	Stainless steel	Silver
Potential, volts 0.1N calomel scale	-1.10	-0.85	-0.85	-0.83	-0.83	-0.68	-0.58	-0.49	-0.20	-0.10	-0.09	-0.08

のではピットの発生が接触境界に限定されていた。

Photo. 5 はピットの発生進行状況を断面より観察したもので代表として 99.2% Al に普通鋼を接触した場合を示した。特別に変ったこともなく、いずれも最大ピット深サ測定および表面腐食状況から推定される結果を示している。

4. 考 察

上記の実験結果について、従来からよく知られている各金属の食塩水中の電極電位 (Table 4)¹⁰⁾ と比較検討してみると、今回の食塩水中での結果は、おおよそ電極電位の差から推察される腐食程度を示しており、2117合金 (-0.68 V) が他のアルミニウムおよびその合金 (-0.83~-0.85 V) に比較して接触腐食減量が少なかったのは妥当である。ただ異種金属側にステンレス鋼およびチタニウムを使用した場合の腐食が同程度の電極電位を有する銅および銀を使用した場合に比較してかなり少なかったが、これはステンレス鋼およびチタニウムが分極を起すことに帰因すると考える。これに関連してステンレス鋼およびチタニウムは通常の大気中あるいは淡水中ではアルミニウムと接触してもアルミニウムを全然腐食しないといった文献が^{3,6,7)}発表されている。又食塩水中では著しい接触腐食を起した銅も乾燥した大気中では殆んどアルミニウムを腐食しなかった例⁹⁾がある。これに対して海岸の燈台に使用したアルミニウムの反射板は黄銅のボルトで短期間に腐食され使用に耐えな

くなつたという報告⁸⁾ およびステンレス鋼も水道流水中ではアルミニウムを腐食せしめるといった実験結果¹¹⁾ があり、結局アルミニウムと異種金属の実際の使用に際しての接触腐食は、電極電位だけでは云々出来ず、腐食環境に支配されることが大であり、何らかの防食処理が必要ではないかと考える。アルミニウムと異種金属の接触による腐食現象が相異する原因については次の様に考える。すなわち、アルミニウムを異種金属と接触せしめずに単独で使用した場合、ピット発生にはアルミニウムの主要不純物である鉄の含有量が著しい影響を与え、特に鉄が 0.3~0.7% でピットの発生がはげしいことが知られている¹²⁾。これは鉄がアルミニウムと、アルミニウムよりも電極電位が貴な Fe Al₃ なる化合物を形成し、これがアルミニウムの純度の悪い程 (例えば 99.2% Al) 多く析出し、ここに局部電池が形成され、ピットの発生をもたらしたものと考える。

今回の実験で、アルミニウムに普通鋼、銅等の電極電位の貴な異種金属を接触せしめた場合、高純度アルミニウム程ピットが深く接触境界に集中し、純度が悪い程ピットが浅く全体に拡がっていたが、これは高純度程 Fe Al₃ 等の析出物が少く全体として電位が卑なために異種金属との電位差が急激となり腐食が集中したのに反し、純度が悪い場合は全体に電位差が少くなると共に、異種金属の電極電位により近い Fe Al₃ の析出物がかえって腐食の集中を緩和したのではないかと考えている。

尚、同じ 99.2% Al でも亜鉛メッキ鋼と接触した場合、腐食したものと腐食しないものがあったが、これは鋼表面への亜鉛メッキ方法に若干差位があったためではないかと考える。

5. 結 言

純度の異なるアルミニウムおよび各種の表面処理を施したアルミニウム合金と異種金属の接触腐食試験（食塩水中）を行なった結果

- (1) 異種金属に普通鋼、銅および銀を用いた場合、アルミニウムおよびその合金の腐食は同程度に著しく、次にステンレス鋼およびチタニウムと接触した場合である。亜鉛あるいはスズをメッキした鋼と接触したものは 2, 3 の例を除いて殆んど腐食は認められなかった。
- (2) アルミニウムの純度が高い程、腐食は異種金属との接触境界に集中しピットは深くなつた。逆に純度が悪くなる程ピットは浅くなるが発生数が多く、接触腐食重量減は多くなつた。
- (3) 5052 合金は表面処理の有無にかかわらず、99.2% Al やび 3003 合金に比してピットが浅く、ほぼ 0.25mm 以下であった。又 2117 合金はいずれの異種金属と接触させても殆んど腐食重量減が測定されなかつた。
- (4) アルミニウムの表面処理の効果については、無処理、化学研磨処理材のピットが全面に拡がつて腐食しているのに対し、Böhmite、アンモニア、M.B.V. やびアロジン処理を施したもののは、ピットが接触境界に限定され、腐食程度も無処理材に比して半分位である。硫酸および磷酸アルマイトを施したもののは更にすぐれた防食効果を有していたがいずれも接触境界に深さ 0.2mm 程度のピットが発生した。これに反してシンクロメートプライマーおよびビニローゼ等の塗料を塗つたものでは殆んど接触腐食は観察されなかつた。

文 献

- 1) 小林、坂上：軽金属、No. 4 (1952), 118.
- 2) 加藤、中村：軽金属、No. 6 (1953), 71.
- 3) Hugh P. Godard : Corrosion, 11 (1955), 542.
- 4) 国本、池田：軽金属、No. 14 (1955), 59.
- 5) F. Pearlstein : Metal Finishing, April (1956), 52.
- 6) H. Zeiger : Aluminium, 35 (1959), 394.
- 7) E.A. Bommer : Aluminium 36 (1960), 653.
- 8) R. E. Brooks : Corrosion, 16 (1960), 41.
- 9) 寺井、馬場：住友軽金属技報、2 (1961), 251.
- 10) E.H. Dix, R.H. Brown, W.W. Binger : Metals Handbook (1961), 916.
- 11) 寺井、馬場：未発表
- 12) P.M. Aziz, Hugh P. Godard : Corrosion, 10 (1954), 269.

アルミニウムおよびその合金の鋳造組織を支配する
因子に関する研究

寺 井 士 郎

住友軽金属工業株式会社研究部

アルミニウムおよびその合金の鋳造組織を支配する 因子に関する研究

寺 井 士 郎*

Study on Many Factors Affecting Grain Refinement of Cast Aluminium and Its Alloys.

by Shiro Terai

Among the many factors relating to cast structure of aluminium and its alloys, those of chemical composition, melting conditions and casting conditions were studied by the laboratory method using small cylindrical ingot of 200 gr., on this report.

About chemical composition, the effects of iron and silicon as the impurities of aluminium on its cast structure were tested by the small addition of iron and silicon to 99.99% pure aluminium and then the effects of B, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Mg, Ni, Si, Sn, Ti, W, Zn and Zr were studied by adding these elements as much as the contents of industrial products.

About melting conditions, the effect of maximum melting temperature, holding time on its temperature, melting atmosphere and degassing treatment of molten metal on aluminium (99.99~99.3) and Al-1.2 % Mn, Al-4 % Cu and Al-0.15 % Ti alloy selected as the alloy specimen according to the effects of the chemical composition on the aluminium cast structure, were studied.

About casting conditions, the effects of the melting temperature, casting speed, cooling rate and method of solidification on the above mentioned specimens were studied.

The results of investigation were as follows:

I. Chemical compositions

(1) Among the effect of the iron and silicon on the cast structure of 99.99% pure aluminium, that of iron was more effective than silicon and the simultaneous addition of iron and silicon was more effective on the cast structure than single addition of each element, and especially when the weight ratio of Fe/Si in aluminium was 1~2, the cast structure of aluminium was refined markedly.

(2) The additional elements to aluminium were able to separate into following three groups by the efficiency of the grain refinement.

Group A. No influence to cast structure of aluminium: These elements were chromium and manganese.

Group B. Moderate influence to cast structure of aluminium: These elements were cadmium, copper, nickel, tin, zinc, magnesium and silicon.

Group C. Most effective influence to cast structure of aluminium: These elements were boron, beryllium, titanium, tungsten and zirconium.

(3) When the typical grain refining element of aluminium (boron, beryllium, titanium and zirconium) was added to commercially pure aluminium, the efficiency of grain refinement was more excellent than adding to high purity aluminium.

(4) Simultaneous addition of titanium and boron to aluminium was more effective on its cast structure than single addition of each element. The result was agree with that of Cibula's investigation.

(5) The mechanism of grain refining of cast aluminium structure by the additional elements was discussed by the super cooling phenomena during solidification.

II. Melting conditions

(1) Although the maximum melting temperature did not affect cast structure of 99.99 % pure aluminium, that of less pure aluminium and some aluminium alloy was coarsened according to the maximum melting temperature increased. But these phenomena were disappeared after holding the molten metal at 700°C.

(2) Holding the molten metal at maximum melting temperature did not affect cast structure of 99.99 % pure aluminium but that of less pure aluminium and some aluminium binary alloys were coarsened if the holding temperature was over 800°C.

*研究部 工学博士

- (3) Melting atmosphere especially the oxidation of molten metal in air did not affect the cast structure of 99.99% pure aluminium. Melting Al-Ti alloy in the nitrogen gas, the grain coarsening of cast structure occurred in the specimens containing less than 0.1 % titanium but did not occur in the specimens containing more than 0.1 % titanium.
- (4) Degassing treatment of molten metal scarcely affected the cast structure of the aluminium of 99.99-99.3 pct purity and also some aluminium binary alloys.

III. Casting conditions

- (1) Although the casting temperature did not affect cast structure of 99.99 % pure aluminium, that of less pure aluminium and some aluminium binary alloy showed very fine equiaxed grain, casting at the temperature 50°C higher than liquidus temperature.
- (2) The higher the cooling rate of the molten metal was, the finer the cast structure of 99.3 % pure aluminium was and even if the same cooling rate, the rate controlled by the casting temperature was more affectable on the cast structure than that of controlled by mold temperature.
- (3) The higher the casting speed of molten metal was, the coarser the cast structure of aluminium was.
- (4) The cast structure of the 99.3 % pure aluminium was equiaxed when solidified by progressive solidification. But columnar when solidified by directional solidification. The Al-0.15 % Ti alloy was equiaxed grain only even if solidified by directional solidification.

Author discussed above described phenomena mainly super cooling of molten metal during solidification and the slope of liquidus line of some binary aluminium alloys having excellent efficiency of grain refinement of cast structure. In many factors that affected the aluminium cast structure, those of chemical composition and casting condition were more effective than melting condition.

1. 緒 言

1.1 本研究の目的

本論文におけるアルミニウムおよびその合金の铸造組織とはこれらの铸塊の主として断面の肉眼組織のことである。(註1)

アルミニウムおよびその合金の铸塊は他の金属材料の铸塊と同様に、まづ熱間加工が施される。アルミニウムおよびその合金の铸塊の熱間加工性は铸造組織の微細なものが良好であり、铸造組織の微細な铸塊が望まれるが铸造組織の微細な铸塊の製造法に関する研究は後述のごとく明確な解決は与えられていない。

又塑性加工後焼鈍された製品の結晶粒の大キサも微細なものを望まれることが多く塑性加工後の製品の結晶粒を微細化する因子に関する研究は多いが铸造組織との関連性について研究されたものは少い。数少ない铸造組織と塑性加工後の組織との関連性の研究で Hobbs³⁾ はアルミニウムおよびその合金の铸造組織の大キサは、その铸塊を塑性加工して得た製品の組織が事後の熱処理により再結晶組織になった場合には、铸造組織の結晶粒の大キサを考慮に入れる必要はないと言っているが、池野氏⁴⁾ は純度99.6%および99.0%のアルミニウムについて铸造組織の粗大な铸塊を圧延加工して得た板の焼鈍後の再結晶粒の大キサは、铸造組織の微細なものを圧延した板のそれよりも粗大であることを認め

(註1) 圧延用の铸塊の場合には铸塊表面の肉眼組織と圧延後の表面の肉眼組織との関連性が問題になることがある。この様な場合には铸塊表面の肉眼組織も検討した。

铸造組織と塑性加工製品との間には関連性があるとのべて
いる。

さらに、アルミニウム圧延板を陽極酸化皮膜処理した後に現われる表面模様について Kasz⁵⁾ および Varrelly⁶⁾ は連続铸造法によって製造した铸塊はしばしば粗大な铸造組織となりこの様な铸塊を圧延した板の表面には筋状の模様を発生するが铸造組織を微細化することによりこの様な欠点は減少すると述べており、 Richaud⁷⁾ はチル铸造法によって铸造したアルミニウム铸塊を圧延して得た板にはしばしば網目状の模様の発生を認めるが、この模様は铸造組織を微細化することによって防止出来得ることを認めさらに連続铸造法によって製造した铸塊を圧延して得た板はチル铸塊を圧延して得た板より陽極酸化皮膜処理後の表面模様の発生は少いと報告している。

上述のごとく、従来アルミニウム铸塊の铸造組織と加工後の製品の組織あるいは表面模様の関係については明確に解決されていないので両者の関連性を明確にし工業的に品質が安定した加工製品を得る目的で本研究を行なった。

しかしながら上述のごとき関係を明確にするためには微細な铸塊を得るための製造条件を一定にする必要があると考える。ところがアルミニウム铸塊の微細化法については従来多數の研究があるがこれらの研究はいづれも铸造組織の微細化とアルミニウム中の成分との関係について行なわれたものが多く、しかもそれらの結果は必ずしも一致していない。又铸塊の铸造組織を支配する主な因子と思われる溶解条件ならびに铸造条件と铸造組織の微細化の関係についても研究されたものは比較的少くしかもこれらは特定の

試料について鋳造組織の微細化を論じたものであって系統的に詳細に研究されたものは著者の知る範囲においては認められないので、本研究を行うにあたってまづ最も工業的に有利な微細な組織を有する鋳塊の製造条件を探究することにした。

1・2 本研究に関連する従来の研究

鋳造組織の微細化に関する従来の研究の概要を述べれば

Table I Result of previous work on the grain refining of aluminium and its alloys by small addition of other element.
 a) Addition to aluminium.

Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
			Ability of grain refining *	Amount of additional element, %	
99.99	B	Eborall ⁷⁾	+	0.05	0.07 ~ 0.32
	B	Cibula ⁸⁾	+	0.04	0.01 ~ 0.09
	Cr	Eborall	○		0.045 ~ 1.27
	Cr	Cibula	○		0 ~ 1.3
	Mn	Cibula	—		0 ~ 1.0
	Mo	Eborall	+	0.3	0.21 ~ 1.41
	Nb	Eborall	+	0.16	0.04 ~ 0.18
	Ni	Cibula	+	4.0	0 ~ 4.0
	Ti	Eborall	+	0.12	0.034 ~ 0.44
	Ti	Cibula	+	0.01	0.002 ~ 0.1
	V	Eborall	+	0.85	0.18 ~ 1.5
	W	Eborall	+	0.56	0.16 ~ 0.56
	Zr	Eborall	+	0.28	0.05 ~ 0.46
99.9	Cr	Crossley ⁹⁾	+	0.78	0.20 ~ 1.55
	Fe	Crossley	+	0.995	0.01 ~ 5.01
	Mo	Crossley	+	0.84	0.08 ~ 0.79
	Nb	Wells ¹⁰⁾	+	0.02	0 ~ 0.02
	Ti	Crossley	+	0.38	0.03 ~ 1.75
	W	Crossley	+	0.57	0.17 ~ 1.23
	Zr	Crossley	+	0.41	0.02 ~ 1.02
99.6	Ti	Rohrig ¹¹⁾	+	0.35	0 ~ 0.35
99.5	Ti	Dumas ¹²⁾	+	0.02	0 ~ 0.02

* + : Effective

Non effective

- : Negative effect (grain coarsening)

b) Addition to aluminium alloys.

1. Al-Cu binary alloy.

Cu contents, %	Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
				Ability of grain refining	Amount of additional element, %	
2	99.99	B	Eborall ⁷⁾	+	0.065	0.045 ~ 0.17
4	99.8	Ti	Cibula ⁸⁾	+	0.01	0 ~ 0.01
			Bowen	+	0.02	0.02 ~ 0.23
			Bowen ¹³⁾	-		0.01 ~ 1.02
			Bowen	-		0.50 ~ 0.71
			Bowen	○		0.03 ~ 0.83
			Bowen	-		0.07 ~ 1.05
			Bowen	+	0.11	0.005 ~ 0.30
			Bowen	○		0.47 ~ 1.28
			Bowen	+	0.02	0.005 ~ 0.35
			Bowen	+	0.3	0.10 ~ 1.00
6	99.99	B	Eborall ⁷⁾	+	0.04	0.04 ~ 0.07
8	99.99	B	Eborall ⁷⁾	+	0.045	0 ~ 0.055
10	99.99	B	Eborall ⁷⁾	+	0.035	0 ~ 0.065

* ± : Effective

Q : Non effective

= : Negative effect (grain coarsening)

2. Al-Mg binary alloys.

Mg contents, %	Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
				Ability of grain refining *	Amount of additional element, %	
0.5	99.99	Ti	Eborall 7)	+	0.18	0.07 ~ 0.18
1.0	99.99	Ti	Eborall 7)	+	0.27	0.05 ~ 0.27
5.0	99.99	B	Eborall 7)	+	0.025	0 ~ 0.025
	99.99	Ti	Eborall 7)	+	0.17	0.09 ~ 0.18

* + : Effective

3. Al-Zn binary alloys.

Zn contents, %	Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
				Ability of grain refining *	Amount of additional element, %	
7.7	99.99	B	Eborall ¹⁷⁾	+	0.50	0 ~ 0.50
12.0	99.99	B	Eborall ¹⁷⁾	+	0.30	0.30 ~ 0.50
25.0	99.99	B	Eborall ¹⁷⁾	+	0.30	0.30 ~ 0.50

* + : Effective

4. Al-Si binary alloys.

Si contents %	Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
				Ability of grain refining *	Amount of additional element, %	
5	99.6	B	Depiere ¹⁴⁾	+	0.04	0.01 ~ 0.08
		Be	Depiere	+	0.10	0.02 ~ 0.33
		Cr	Depiere	+	0.14	0.01 ~ 0.25
		Mo	Depiere	+	0.03	0.01 ~ 0.05
		Ta	Depiere	+	0.03	0.01 ~ 0.05
		Ti	Depiere	+	0.16	0.02 ~ 0.25
		W	Depiere	+	0.02	0.01 ~ 0.02
		Zr	Depiere	+	0.22	0.05 ~ 0.28
		Nb	Panseri ¹⁵⁾	+	0.35	0 ~ 0.35

* + : Effective

5. Other alloys.

Sort of alloys	Chemical composition, %					Purity of aluminium, %	Sort of additional element	Researcher	Ability of grain refining and amount of additional element obtaining fine grain		Additional range of added element, %
	Cu	Mg	Ni	Si	Zn				Ability of grain refining *	Amount of additional element, %	
γ -Silmin	0.3	7	99.6	B	Depiere ¹⁴⁾	+	0.03	0.01 ~ 0.08			
				Be	Depiere	+	0.14	0.02 ~ 0.33			
				Cr	Depiere	+	0.26	0.03 ~ 0.33			
				Mo	Depiere	+	0.06	0.01 ~ 0.06			
				Ta	Depiere	+	0.07	0.01 ~ 0.07			
				Ti	Depiere	+	0.25	0.01 ~ 0.25			
				W	Depiere	+	0.02	0.01 ~ 0.02			
				Zr	Depiere	+	0.24	0.01 ~ 0.24			
Y alloy	4	1.5	2			Ti	Böhm ¹⁶⁾		+	0.25	0 ~ 0.25
Al-Cu-Zn alloy	2				12	99.5	Ti	Böhm ¹⁶⁾	+	0.25	0 ~ 0.25

* + : Effective

以上の如く、アルミニウムおよびその合金の铸造組織微細化に必要とする元素の添加量の相異あるいはクロームのごとくその添加の効果が研究者によって反対の結果を示しているものもあり、アルミニウムおよびその合金の铸塊の铸造組織と化学成分との関係は研究者によって必ずしも一

致していない。

1・2・2 溶解条件および铸造条件とアルミニウムおよびその合金の铸造組織の関係

溶解条件および铸造条件とアルミニウムおよびその合金の铸造組織の関係を Table II に示した。

Table II Result of the previous works dealing with the effect of melting and casting condition on the cast structure of the aluminium and its alloys.

a) Aluminium

Purity of aluminium, %	Researcher	Maximum melting temperature		Casting temperature, °C	Effects on cast structure	
		Temperature range of experiment, °C	Melting temperature which changed cast structure, °C		A	B
99.99	Kondic and Schutt ¹⁷⁾	670 ~ 950		670	○	○
99.8	Yamaguchi and Ōta ¹⁸⁾	700 ~ 800	800	700	—	○
99.8	Mima and Shibata ¹⁹⁾	700 ~ 855	765 ~ 855	700	+	Unexperimented
99.552	Kondic and Schutt ¹⁷⁾	670 ~ 950	950	670	—	—
99.0	Pessel	700 ~ 1900	1900	700	—	Unexperimented

b) Al-5% Cu alloy

Purity of aluminium, %	Researcher	Maximum melting temperature		Casting temperature, °C	Effects on cast structure	
		Temperature range of experiment, °C	Melting temperature which changed cast structure, °C		A	B
99.8	Yamaguchi and Ōta ¹⁸⁾	700 ~ 800	800	700	—	○
99.8	Mima and Shibata ¹⁸⁾	700 ~ 855	765 ~ 855	700	+	+

A : Casting without holding in cast temperature.

B : Casting after holding 30 min in cast temperature.

+ : Refining cast structure.

○ : No influence in cast structure.

- : Coarsening cast structure.

アルミニウムおよびその合金の铸造組織は上表によって明らかに如く、最高溶解温度の上昇により粗大化する傾向が認められるが、美馬および柴田両氏の研究のごとくある温度範囲で微細化を認めているものもある。

また溶解の際に考慮に入れなければならないと考えられる溶解時の雰囲気あるいは脱ガス処理がアルミニウムの铸造組織に与える影響については、著者の知るかぎりでは⁸⁾ Cibula が Al-0.23% Ti 合金を窒素ガス雰囲気で溶解した場合に铸造組織が粗大化することを認めている程度で従来の研究は殆んど行われていない。

又、铸造速度と铸造組織の関係については Siebel,²¹⁾ Altenpohl および Cohen らが純度 99.85% および 99.6% のアルミニウムの連続铸造法による铸塊の組織と粗細と铸造速度の影響について研究し铸造速度の速いもの程粗大化の傾向を示すと述べておりまた凝固方法と铸造組織の関係について中尾氏は純度 99.99%～99.3% アルミニウムについて溶湯静止状態より一方向に凝固させた試料の組織はアルミニウムの純度が低く凝固速度の早いものは細粒になると報告している。

以上、溶解条件および铸造条件がアルミニウムおよびその合金の铸造組織に与える影響についても系統的な実験は少くまたそれらの結果は必ずしも一致していない。

1.3 研究方針

1.2において述べた如く、アルミニウムおよびその合金の铸造組織を支配する因子については、未だ系統的に詳細に行われたものは著者の知る限りでは認められない。従って本論文においては、アルミニウムおよびその合金の铸造組織を支配する主要な因子と考えられる化学成分、溶解条件および铸造条件の影響について、系統的に研究を行った結果について述べる。

まず化学成分については、アルミニウム地金の不純物として他の不純物より比較的多量に含有されている鉄およびケイ素(註1)がアルミニウムの铸造組織に与える影響を検討するために、鉄およびケイ素を単独に又は同時に純度

99.99%のアルミニウムに添加した試料の铸造組織を調べ、更に合金成分として、ホウ素、ベリリウム、カドミウム、クローム、銅、マンガン、マグネシウム、ニッケル、ケイ素、スズ、チタニウム、タンクステン、亜鉛およびジルコニウムを、それぞれ主として工業用材料として含有される程度に添加して、アルミニウムの铸造組織におよぼす効果を調べた。

つぎに溶解条件および铸造条件がアルミニウムおよびその合金の铸造組織に及ぼす調査するために純度の異ったアルミニウムには純度 99.99%、99.9% および 99.3% のものを、合金には上述の化学成分の影響について検討した結果にもとづいて Al-1.2% Mn 合金、Al-4% Cu 合金および Al-0.15% 合金を製作しそれらの铸造組織におよぼす溶解条件として最高溶解温度およびその温度における保持時間溶解雰囲気および溶湯の脱ガス処理の影響について検討した。

最後に上述のごとき試料を用いてそれらの铸造組織におよぼす铸造温度、铸造速度および溶湯の冷却速度の影響を調査し、さらに漸進的凝固法(Progressive solidification)あるいは一方向性凝固法(Directional solidification)が铸造組織におよぼす効果について検討を加え、アルミニウムおよびその合金の铸造組織を支配する因子と思われる化学成分、溶解条件および铸造条件の相互関係を明らかにした。以下各項に実験の詳細を報告する。

2. アルミニウムおよびその合金の铸造組織と化学成分との関係

2.1 実験材料

実験材料に使用した地金および中間合金を Table 1 および Table 2 に示した。Table に示したアルミニウム地金は全て厚さ 8 mm 程度に鍛造したものを 5% NaOH の 60°C 水溶液中にて充分洗滌して表面を清浄にした後使用した。

Table 1 Chemical composition of the aluminium virgin metal used in experiment (2.2.2).

Purity of aluminium virgin metal, %	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al*
99.99	0.001	0.001	0.001	Nil	Nil	Nil	0.0002	99.996	
99.9	0.004	0.031	0.022	Nil	Tr	Nil	0.004	99.959	
99.5	0.007	0.251	0.148	0.007	0.007	0.030	0.009	0.006	99.534
99.3	0.005	0.476	0.143	0.010	0.010	0.020	0.010	0.009	99.319

* 100%—(total % of Cu, Fe, Si, Mn, Mg, Cr, Zn, and Ti contents.)

(註 1) J I S-H-2102: アルミニウム地金(1959)によればアルミニウム地金の純度規格は下表の通りである。
(アルミニウム地金)

種別	成 分, %			
	Al	Si	Fe	Cu
特級	>99.85	<0.12	<0.12	<0.01
1種	>99.7	<0.20	<0.20	<0.01
2種	>99.5	<0.30	<0.30	<0.02
3種	>99.0	<0.60	<0.60	<0.02
4種	>98.0	<1.50	<1.50	<0.03

種別	成 分, %						
	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Mn
1種 展伸	98	<0.5	<0.1	<0.6	<0.6	<0.2	<0.1
2種 材用	97	<1.0	<0.3	<0.8	<1.0	<0.5	<0.2
3種	93	<4.0	<1.2	<0.6	<0.6	<1.0	<0.8

工業的には展伸材に第3種地金(純度99.0%以上)程度以上を主として使用し、それ以下の純度のものは地合せに使用される。

中間合金はすべて純度 99.99% アルミニウムを基材とし Table 2 中の製造法の項に示した方法によって溶製した。ただしカドミウム、マグネシウム、スズおよび亜鉛は中間

Fig.1 に示した各点で表される量の鉄およびケイ素を含有する試料を純度 99.99% のアルミニウムを基材に用いて各々 1 kg 溶製し、合金成分のアルミニウムの铸造組織にお

Table 2 Chemical composition of mother alloy used in experiment (2.2.2).

Alloy	Chemical composition		Preparation of specimens
	Element	Content, %	
Al-B	B	0.57	Melting aluminium of 99.99% purity at 1000°C in graphite crucible by the high frequency furnace and then added KBF ₄
Al-Be	Be	4.95	Bought from American Beryllium Co.
Al-Cr	Cr	4.75	Added electrolytic chromium to aluminium of 99.99% purity melted at 900°C by high frequency furnace in graphite crucible.
Al-Cu	Cu	50.40	Added the electrolytic copper to aluminium of 99.99% purity at 800°C melting, by the same method as above mentioned.
Al-Fe	Fe	4.01	Added the electrolytic iron to aluminium of 99.99% purity at 1000°C melting by the same method as above mentioned.
Al-Mn	Mn	6.21	Added the electrolytic manganese to aluminium of 99.99% purity at 900°C melting, by the same method as above mentioned.
Al-Ni	Ni	6.80	Added the electrolytic nickel to aluminium of 99.99% purity at 100°C melting, by the same method as above mentioned.
Al-Si	Si	13.55	Added metallic silicon to aluminium of 99.99% purity at 800°C melting, by the same method as above mentioned.
Al-Ti	Ti	2.13	Added sponge titanium to aluminium of 99.99% purity at 1100°C melting, by the same method as above mentioned.
Al-W	W	1.80	Added metallic tungsten to aluminium of 99.99% purity at 1100°C melting by the same method as above mentioned.
Al-Zr	Zr	1.80	Added sponge zirconium to aluminium of 99.99% purity at 1100°C melting by the same method as above mentioned.

Table 3 Chemical composition of the cadmium, magnesium, tin and zinc used in experiment (2.2.2)

Metal	Chemical composition, %											
	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Ti	Pb	Cd	Mg	Sn	Zn
Cadmium	Nil	Tr	0.0012	nil	Nil	Nil	Nil	0.01	99.98	Nil	Nil	Nil
Magnesium	Tr	0.002	0.0032	Tr	Nil	0.009	Nil	Nil	99.98	Nil	Nil	Nil
Tin	Tr	0.006	0.001	nil	Nil	0.009	Nil	0.002	Nil	Nil	99.98	Nil
Zinc	Nil	Tr	0.003	nil	Nil	Tr	Nil	0.005	Nil	Nil	Nil	99.99

合金を用いないで Table 3 に示した化学成分を有する地金を直接添加した。

2.2 実験方法および装置

アルミニウム中の不純物としての鉄およびケイ素のアルミニウムの铸造組織におよぼす影響を検討する目的には、

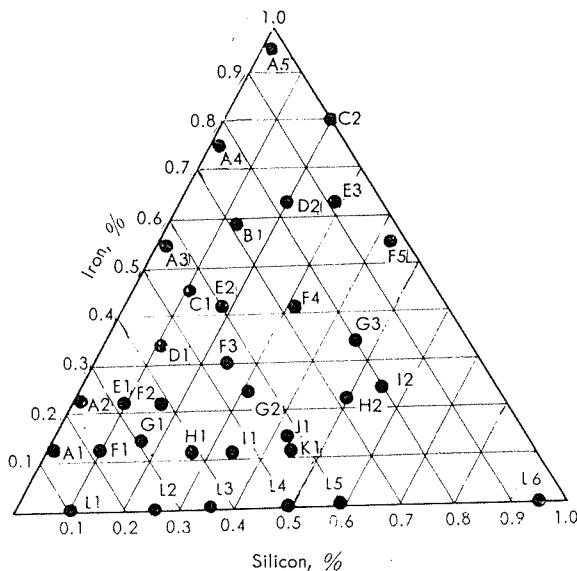


Fig. 1 Chemical composition of the test specimen for studied the effect of iron and silicon contents on the cast structure of aluminium.

よぼす影響を検討する目的には、Table 4 に示す試料を Table 1 に示したアルミニウムを基材に用いて各々 1 kg

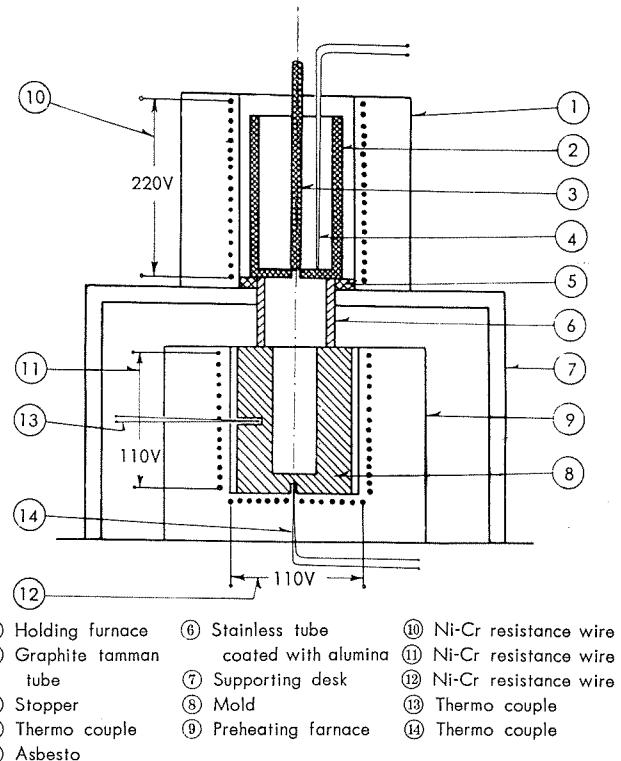


Fig. 2 Sectional view of the casting apparatus.

溶製した。以上の様に溶製した試料 200g を電気抵抗溶解炉によって、Table 5 に示した条件で黒鉛坩堝によって溶解し Fig.2 に示した装置によって鋳造し鋳造組織の検討を行なった。

すなわち、図において①は黒鉛タンマン管を加工した湯ダメ②を保温するための炉であり、Ni-Cr 抵抗線⑩および熱電対④により所定の温度に保持される。本装置によって湯ダメの中央部を 700°C に保持した場合上部において 701°C、下部において 698°C であった。鋳造温度の測定はこの熱電対によって行った。③はストッパーで先端を円型にした 8 mmφ の黒鉛棒で湯ダメ底部の鋸込口(内径 4mmφ)を閉じている。⑤はアスペストで湯ダメ②が直接保持後⑦と接触するのを防止している。⑥は不銹鋼の管で湯ダメ②を金型⑧の上に保持している。金型⑧は金型保温用の加熱炉⑨の Ni-Cr 抵抗線⑪および⑫によって所定の温度に保持されている。⑬および⑭は金型温度測定用の熱電対である。電気抵抗炉で黒鉛ルツボによって所定の温度に溶解し

た試料を所定の温度に保持した湯ダメに注ぎ、更にストッパーを開いて、所定の温度に加熱した金型に鋳造した。

2・3 実験結果および考察の項で述べるごとく本実験結果を考察するに当って必要となるためルツボの材質によるアルミニウムの鋳造組織の影響について調べたがこの場合アルミナルツボ、黒鉛ルツボの内面にアルミナセメントを水に 5% 混合したものを塗布し 900°C で 1 時間加熱したルツボおよび黒鉛ルツボの 3 者について比較した結果、鋳造組織に与えるルツボ材質による差異は認められなかったので、黒鉛ルツボはアルミナセメント等の塗布を行わずそのままの状態で使用した。ただし新しい黒鉛ルツボを使用する場合には必ず 900°C で 1 時間加熱した後に使用し新しい黒鉛ルツボをそのまま使用することはさけた。

以上の装置によって、同一溶解条件および鋳造条件によって 3 種の試料を鋳造し、Fig.3 に示した断面を研磨し、Keller 氏(註 1)の腐食液にて肉眼組織を検出した。全体の鋳造組織の検討には A 面を、結晶粒の大キサの測定は

Table 4 Chemical composition of the test specimen used in experiment (2-2).

Test specimen	Additional element	Purity of aluminium, %	Amount of additional element, % *	Contents of the element other than additional one, % **		
				Fe	Si	Ti
Al-B	B	99.99	0.001, 0.01, 0.05, 0.09, 0.13, 0.21, 0.32, 0.40, 0.50, 0.60	0.006	0.006	0.0002
		99.9	0.001, 0.01, 0.05, 0.09, 0.12, 0.20, 0.31, 0.39, 0.50, 0.58	0.03	0.03	0.004
		99.5	0.001, 0.01, 0.05, 0.09, 0.13, 0.21, 0.31, 0.41, 0.51, 0.61	0.26	0.15	0.006
		99.3	0.001, 0.01, 0.05, 0.09, 0.12, 0.19, 0.32, 0.40, 0.50, 0.60	0.48	0.16	0.006
Al-Be	Be	99.99	0.001, 0.01, 0.05, 0.10, 0.14, 0.20, 0.28, 0.58, 1.01,	0.006	0.006	0.0002
		99.9	0.001, 0.01, 0.05, 0.11, 0.13, 0.21, 0.30, 0.50, 1.10,	0.03	0.03	0.004
		99.5	0.001, 0.01, 0.05, 0.10, 0.12, 0.20, 0.31, 0.51, 1.10,	0.26	0.15	0.006
		99.3	0.003, 0.01, 0.05, 0.11, 0.13, 0.19, 0.32, 0.90,	0.49	0.16	0.006
Al-Cd	Cd	99.99	0.01, 0.05, 0.10, 0.48, 1.10, 2.10, 4.10, 5.20,	0.006	0.007	0.0002
Al-Cr	Cr	99.99	0.01, 0.05, 0.10, 0.40, 0.80, 1.21, 1.30, 2.00,	0.008	0.006	0.0002
		99.5	0.01, 0.05, 0.10, 0.39, 0.81, 1.01, 1.30, 2.10,	0.31	0.15	0.006
Al-Cu	Cu	99.99	1.00, 1.98, 2.98, 4.00, 5.12, 6.08, 7.12, 8.10, 9.2, 10.13	0.008	0.006	0.0002
		99.9	1.10, 1.98, 3.10, 4.20, 5.00, 6.10, 7.10, 10.00,	0.03	0.03	0.004
		99.5	1.00, 1.98, 3.05, 4.19, 5.20, 6.20, 7.20, 9.80,	0.50	0.17	0.006
Al-Mg	Mg	99.99	1.01, 2.03, 2.98, 3.95, 5.12, 6.12, 6.98, 7.12, 8.7, 10.10	0.003	0.003	0.002
		99.9	0.98, 2.10, 2.90, 4.10, 5.10, 6.10, 10.10,	0.03	0.03	0.004
		99.5	0.98, 2.10, 3.10, 4.20, 5.20, 6.30, 10.00,	0.27	0.16	0.006
Al-Mn	Mn	99.99	0.09, 0.48, 1.20, 1.48, 1.95, 2.56, 3.01,	0.008	0.006	0.002
		99.5	0.09, 0.55, 1.20, 1.51, 2.00, 2.54, 2.98,	0.26	0.15	0.006
Al-Ni	Ni	99.99	0.48, 1.00, 1.48, 2.00, 2.98, 5.10, 5.98,	0.008	0.006	0.0002
Al-Si	Si	99.99	0.21, 1.02, 2.02, 3.12, 4.80, 5.91, 6.85, 8.90, 11.01,	0.008	—	0.0003
Al-Sn	Sn	99.99	0.50, 1.00, 2.02, 3.05, 4.05, 5.06, 6.10, 7.02, 8.01, 10.03	0.008	0.006	0.0003
Al-Ti	Ti	99.99	0.01, 0.048, 0.12, 0.15, 0.20, 0.31, 0.41, 0.50,	0.006	0.006	—
		99.9	0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.29, 0.40, 0.50,	0.03	0.03	—
		99.5	0.01, 0.05, 0.11, 0.14, 0.19, 0.30, 0.39, 0.50,	0.26	0.15	—
		99.3	0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.18, 0.29, 0.39, 0.51,	0.49	0.16	—
Al-W	W	99.99	0.001, 0.01, 0.05, 0.11, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50,	0.006	0.006	0.0002
Al-Zn	Zn	99.99	1.01, 2.02, 3.10, 4.16, 5.12, 6.12, 7.12, 8.12, 9.2, 10.10,	0.006	0.006	0.0002
		99.9	1.01, 2.00, 3.10, 4.20, 5.11, 6.98, 7.55, 9.0, 10.0,	0.03	0.03	0.004
		99.5	1.01, 1.98, 3.10, 4.20, 5.11, 7.00, 7.55, 10.0,	0.26	0.15	0.006
Al-Zr	Zr	99.99	0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.55, 1.00,	0.006	0.006	0.0002
		99.9	0.01, 0.03, 0.10, 0.20, 0.23, 0.50, 1.01,	0.03	0.03	0.004
		99.5	0.01, 0.03, 0.10, 0.19, 0.24, 0.48, 0.90,	0.26	0.15	0.006
		99.3	0.01, 0.03, 0.10, 0.15, 0.25, 0.42, 0.82,	0.49	0.16	0.007
Al-Ti-B	Ti and B	99.99	Ti0.01, B0.01; Ti0.02, B0.02; Ti0.03, B0.03; Ti0.04, B0.04	—	—	—
		99.9	Ti0.01, B0.01; Ti0.02, B0.02; Ti0.03, B0.03; Ti0.04, B0.04	—	—	—
		99.5	Ti0.01, B0.01; Ti0.02, B0.02; Ti0.03, B0.03; Ti0.04, B0.04	—	—	—

* Values detected by chemical analysis other than Al-Ti-B specimen.

** The reason analysed especially iron, silicon and titanium is that iron and silicon are contained more than other elements in aluminium as the impurities, and titanium affected to aluminium cast structure markedly by a little addition.

(註 1) Keller 氏液 $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl (Conc)} \\ \text{HNO}_3 ("") \\ \text{HF (48\%)} \end{array} \right. \begin{array}{l} 75\text{cc} \\ 25\text{cc} \\ 5\text{cc} \end{array} \right\}$ を混合した腐食液。

B面の肉眼組織の中自由晶(註2)部分について行なった。
結晶粒の大キサの判定法

Fig. 4に示した如く、肉眼組織検出面の長軸方向をX軸とし、X軸の中心でそれと直角な方向をY軸とする。先ずY軸を検出面にケガキ針にて入れる。しかる後、結晶粒の大キサに応じてY軸が中央に入る様に1~100倍の写真をとり、その写真に10mm間隔で互に直角な平行線をY軸を基準に画く。この様にして出来た写真のX軸の各方向は肉眼組織検出面のそれと同じである。

つぎに写真の直行線の中で任意の隣接する4本の1組をとりこれら平行線の各々について原則として10ヶの結晶粒

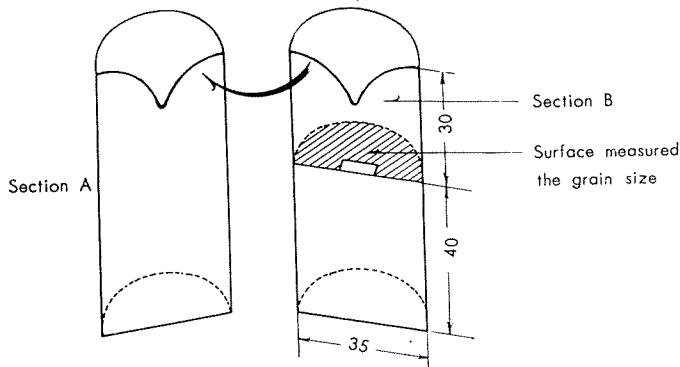


Fig. 3 Section for testing cast structure.

がそれらの直線よりきりとる長サを x_1, x_2, x_3 および x_4 、それと直角な方向の直線よりきりとる長サを y_1, y_2, y_3 および y_4 として次式により結晶粒の大キサGを計算した。

$$G = \sqrt{\left(\frac{x_1+x_2+x_3+x_4}{4Nm}\right)\left(\frac{y_1+y_2+y_3+y_4}{4Nm}\right)}$$

$$= \frac{1}{4Nm} \sqrt{(x_1+x_2+x_3+x_4)(y_1+y_2+y_3+y_4)}$$

ただしNは結晶粒の数、mは倍率で、この場合に10コのX方向の結晶粒の大半が y_1 と y_4 の両線間に存在するようになり、 y_1 と y_4 との間にきりとられる結晶粒の数が比較的多い場合には、両線の外側に隣接して存在する結晶粒をほぼ同数に取って総計10コの結晶粒できられるXの数値を求めた。Y方向の線できりとられる結晶粒の場合も上と同様である。

拡大写真の倍率は、結晶粒の大キサが極めて小さいものでは100倍、それよりもやや大きいものでは20倍、肉眼で見て1mm~2mm程度のものに対しては10倍、2mm~4mm程度のものに対しては5倍として前述の方法で測定したが約4mm以上のものに対しては直接実物試料面にケガキ針で2mm間隔の互に直角な平行線を引いて直接測定した。

尚、結晶粒の大キサが約1mm以上の大キサの試料に対しては、Y方向の直線がきりとる結晶粒の数は試料の寸法上10コとすることができない場合があるので5コとし、結晶粒の大キサが著しく大きい場合には、やむを得ず5コ以上の数で測定した。Photo.1に比較的結晶粒の大キサの微細なものおよび粗大なものについての具体的な測定法を示した。すなわちPhoto.1においてPhoto.aはそれぞれの

Table 5 Melting and casting condition of the specimen showed in Table 4.

	Condition
Melting	The specimens for testing the effect of iron and silicon as the impurities of aluminium were melted at 720°C but the binary alloy specimen were melted at 60°C above the liquidus temperature. Both specimens (weight 200g) were melted at graphite crucible by the Ni-Cr electro resistance furnace. During the melting, the molten metal was not degassed or fluxing.
Casting	The specimens melted above condition were cast at 710°C for testing the effect of iron and silicon, at 50°C above the liquidus temperature for the binary alloy by the apparatus showed in Fig. 2. The metallic moulds were non coated and heated to 100°C.

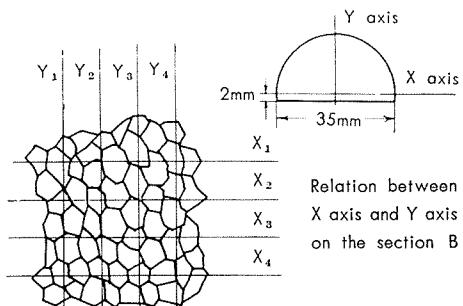


Fig. 4 Method for measuring grain size of cast structure.

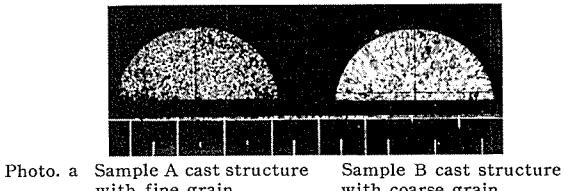


Photo. a Sample A cast structure with fine grain. Sample B cast structure with coarse grain.

↓ Y axis

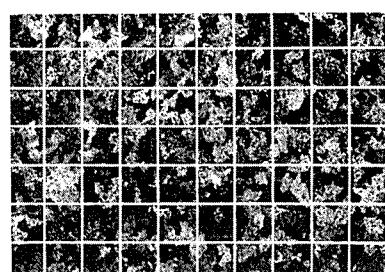


Photo. b 20 times enlarged photograph of the sample A

↓ Y axis

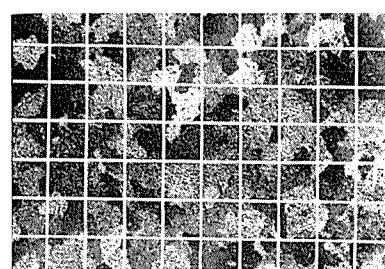
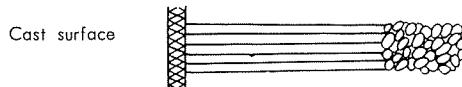


Photo. b 10 times enlarged photograph of the sample B

Photo. 1 One of the samples of measuring the grain size of cast structure.

(註2) 本論文の自由晶は下図の Equiaxial grain のことである。
Chill zone Columnar grain Equiaxial grain



実物大を示すものであり A 試料は鋳造組織が比較的微細なものであり、B 試料は鋳造組織が比較的粗なものである。それぞれ上述の Y 軸が明瞭に認められる。Photo. b は、A 試料を 20 倍、B 試料を 10 倍に拡大したものである。写真中、白い太い線は Photo b の Y 軸を基準として画いたものである。今各写真により上述の方法で結晶粒の大キサを測定すると、A 試料においては、 $x_1=60$ 、 $x_2=58$ 、 $x_3=62$ 、 $x_4=63$ 、 $y_1=63$ 、 $y_2=65$ 、 $y_3=67$ 、 $y_4=68$ であり、B 試料においては、 $x_1=102$ 、 $x_2=120$ 、 $x_3=98$ 、 $x_4=104$ 、 $y_1=100$ 、 $y_2=108$ 、 $y_3=128$ 、 $y_4=130$ となり上述の計算式により計算すると A 試料の結晶粒の大キサは 0.32mm となり、B 試料の結晶粒の大キサは 1.1mm となる。

尚同一条件によって採取した試料間の結晶粒の大キサのバラつきの検定同一試料の測定位置によるバラつきの検定の結果を附録に示した。

2・3 実験結果および考察

2・3・1 アルミニウム中に不純物として含有されている範囲の鉄およびケイ素量が鋳造組織の大キサに よぼす影響

実験結果を Fig.5 に示した。Fig.5 により明らかにアルミニウム中の不純物として含有されている鉄およびケイ素は鋳造組織に影響をあたえている。しかしてアルミニウムに鉄を単独に添加した場合の方がケイ素を単独に添加した場合よりやや鋳造組織にあたえる影響が大きい。さらに鉄およびケイ素を同時に添加した場合には、その各々を単独に添加した場合より効果は大きく特に鉄およびケイ素の含有比 Fe/Si が 0.9~2 の範囲においてその傾向が強い。

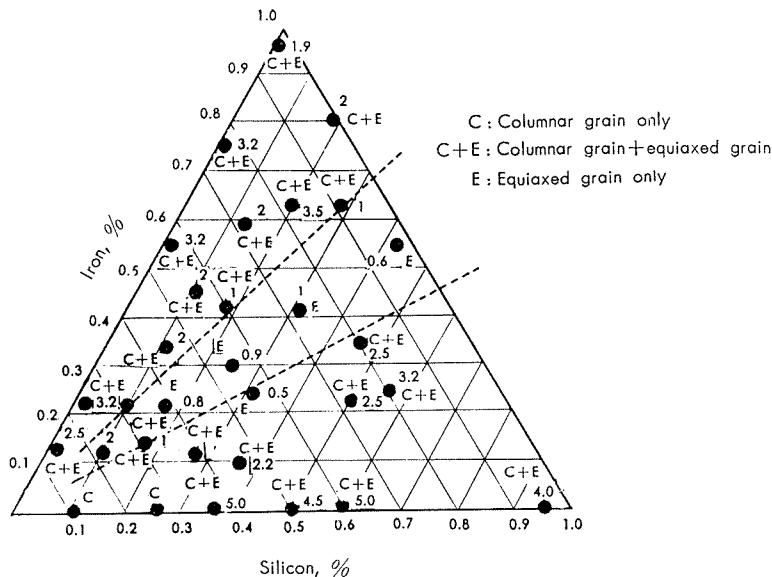


Fig. 5 The effect of iron and silicon on the grain size of aluminium cast structure.

2・3・2 アルミニウム 2 元合金の合金成分が鋳造組織におよぼす影響

アルミニウム 2 元合金の合金成合が鋳造組織におよぼす影響について検討した結果、各合金成分元素は純度 99.99% アルミニウムの鋳造組織におよぼす影響の程度によってつぎの 3 群に分類できる。

本実験では純度 99.99% アルミニウムに各成分元素を主として工業的な添加範囲で添加した場合、鋳造組織の柱状晶の大部分を自由晶にすることなく、かつその大キサが 2mm~3mm 程度以上ある場合の添加元素をアルミニウムの鋳造組織に影響をあたえることが少ない添加元素 (a 群) とし、柱状晶の大部分を自由晶に変化するが大キサは 1mm~2mm 程度である場合の添加元素をアルミニウムの鋳造組織を微細化するが c 群元素を添加した場合に認められる程度の極めて微細な結晶粒を得ることができない添加元素 (b 群) とし、柱状晶のすべてを自由晶とし、しかもその大キサが 1mm 以下である場合の添加元素を極めて微

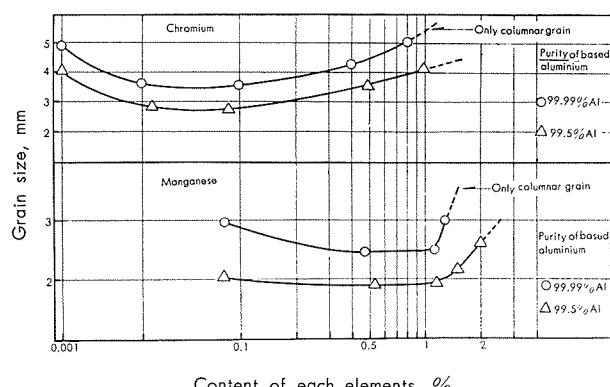


Fig. 6 The effect of chromium and manganese on the grain size of cast structure of aluminium of 99.99% and 99.5% purity.

量の添加でアルミニウムの鋳造組織を著しく微細化する添加元素 (c 群) とした。

すなわち

a 群に属する添加元素はマンガンおよびクローム、b 群に属する添加元素はカドミウム、スズ、銅、マグネシウム、ニッケル、ケイ素および亜鉛。

c 群に属する添加元素はベリリウム、ホウ素、チタニウム、タンクステンおよびジルコニウムである。

(a) 群に属する元素を、純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムに添加した場合の結果を Fig. 6 に示した。

純度 99.99% のアルミニウムにマンガンを 1% 程度添加した場合、若干の自由晶を認めるが、それ以上の添加では、再び結晶粒の粗大化がおこり、2% 程度の添加で柱状晶が大半をしめ、

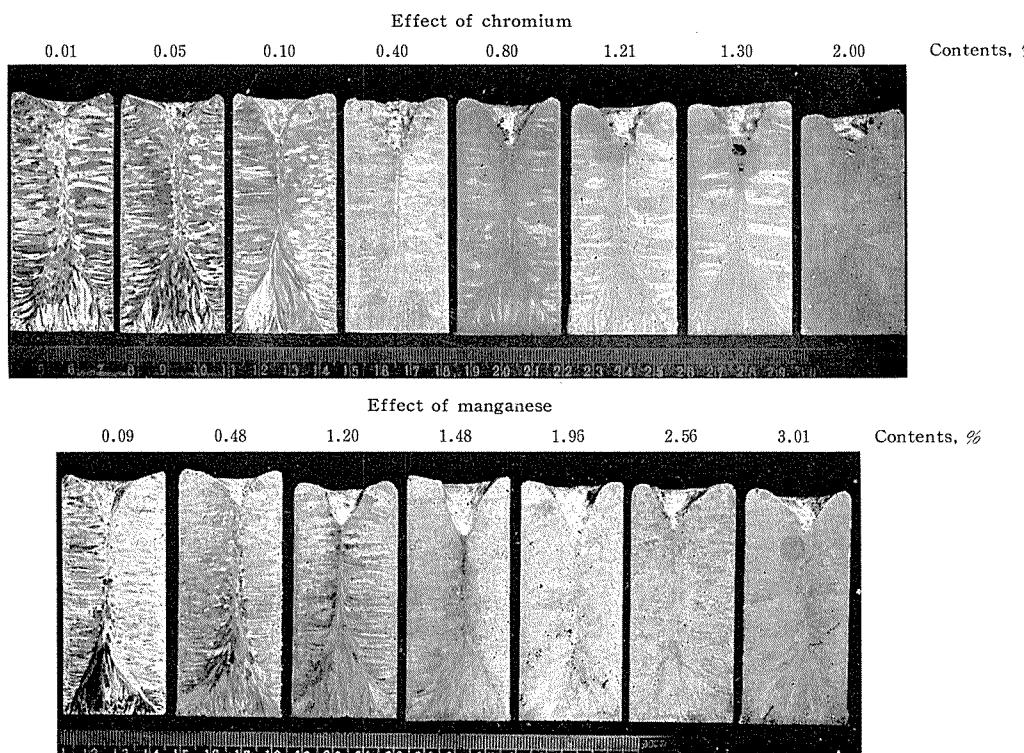


Photo. 2 The effect of chromium and manganese on the grain size of 99.99% pure aluminium cast structure. $\times 1/2.5$

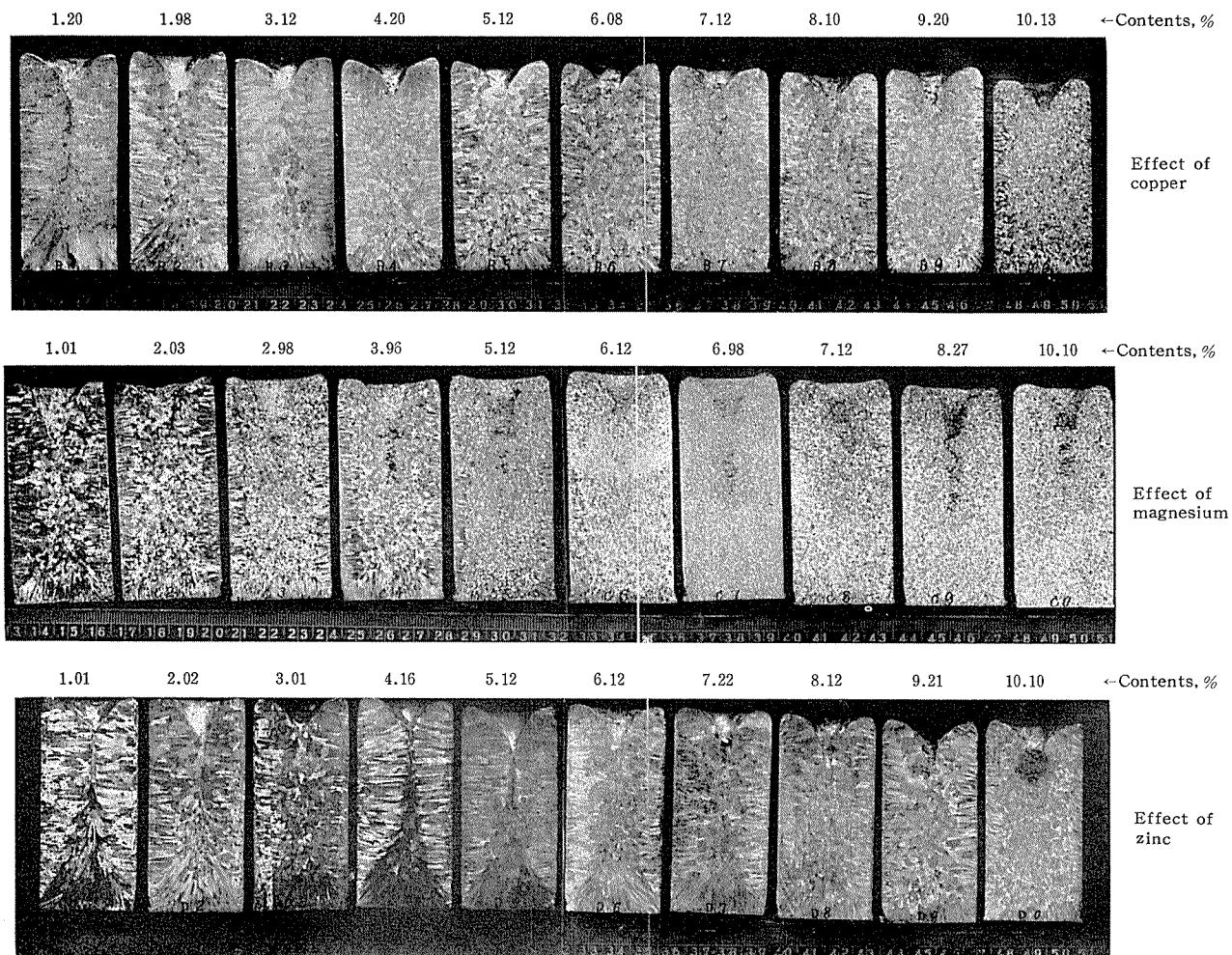


Photo. 3 The effect of copper, magnesium and zinc on the grain size of cast 99.99% pure aluminium.

さらにそれ以上添加すると若干自由晶の晶出が認められるが、均一かつ微細な組織は得られない。クロームを添加した場合もマンガンを添加した場合と同様に均一かつ微細な組織は得られない。純度 99.5% アルミニウムにマンガンを添加した場合にはその添加量が 1% 程度では、铸造組織は大半は柱状晶で自由晶の存在は僅かであるが添加量の増加にしたがって、次第に铸造組織の結晶粒の大キサは粗大化し 4% 程度の添加で大半は柱状晶に変化している。クロームを同純度のアルミニウムに添加した場合も同様な傾向を示している。これらの点より、アルミニウムの铸造組織の結晶粒度はマンガンあるいはクロームの添加によって微細化し得ないことが解る Photo. 2 に結果の 1 例として純度 99.99% アルミニウムにクロームおよびマンガンを添加した場合の実例を示した。

(b) 群に属する元素を純度 99.99% のアルミニウムに添加した場合の添加量と結晶粒の大キサの関係を Fig. 7 に示した。

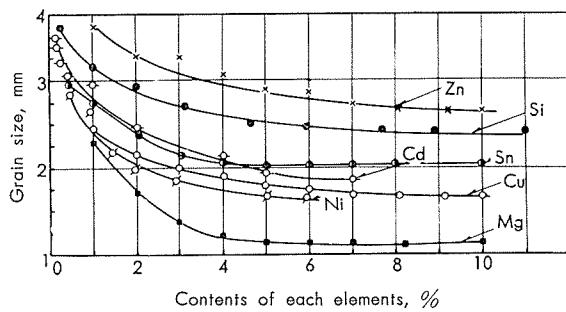
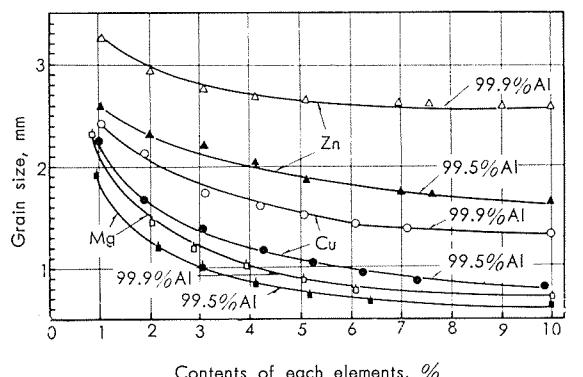


Fig. 7 The effect of copper, cadmium, Nickel, silicon, tin, zinc and magnesium on the grain size of 99.99% pure aluminium cast structure.

Fig. 7 によって明らかなるごとく、これらの元素のアルミニウムへの添加は後述するチタニウムあるいはジルコニウムの添加の場合のごとく極めて微量の添加で、柱状晶のすべてを微細な自由晶に変化させないが、これらの元素の添加量の増加によってアルミニウムの铸造組織は次第に自由



Purity of aluminium shows the purity of based aluminium.

Fig. 8 The effect of copper, magnesium and zinc on the grain size of cast 99.9% and 99.5% pure aluminium.

晶が増加する傾向があり、これら元素の中でマグネシウムが結晶微細化の効果が比較的大きく、ついでカドミウムおよび銅であり、ニッケル、ケイ素、スズおよび亜鉛は前者の諸元素に比較してその効果は少ないが添加量と共に微細化の傾向を示す。Photo. 3 に結果の 1 例として純度 99.99% のアルミニウムに銅、マグネシウムおよび亜鉛を添加した場合の実例を示した。

つぎに、これら添加元素がアルミニウムの铸造組織における影響とアルミニウムの純度との関係を確かめるために、これら元素の中、铸造組織微細化の傾向が比較的強い元素としてマグネシウム、それにつぐものとして、銅、さらに微細化傾向が弱い元素として亜鉛を純度 99.9% および 99.5% のアルミニウムに添加した場合の添加量と結晶粒の大キサの関係を調べた結果は Fig. 8 に示すごとく純度の低いアルミニウムに添加した場合の方が、純度 99.99% のアルミニウムに添加した場合より铸造組織の結晶粒の大キサは微細である。

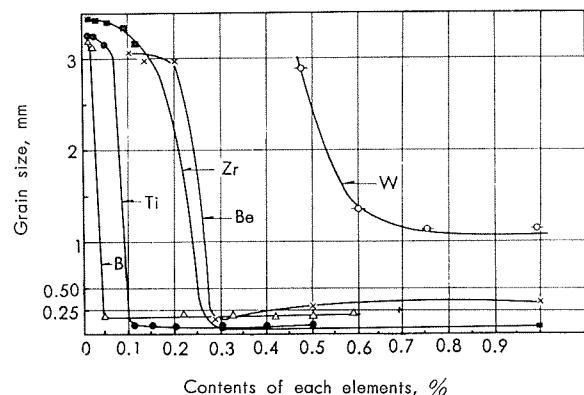


Fig. 9 The effect of boron, beryllium, titanium, zirconium and tungsten on the grain size of cast 99.99% pure aluminium.

(c) 群に属する元素を純度 99.99% アルミニウムに添加した場合の添加量と結晶粒の大キサの関係を Fig. 9 に示した。

これらの元素は (b) に述べた元素と異なり極めて微量の添加でアルミニウムの铸造組織の柱状晶のすべてを自由晶にする。例えば、チタニウムの場合は 0.105%、ホウ素およびジルコニウムの場合はそれぞれ 0.05% および 0.3% の添加で均一かつ微細な自由晶を得る。Photo. 4 にその実例を示した。

これらの微量添加でアルミニウムの铸造組織を微細化する元素とアルミニウム純度との関係を確めるために、純度 99.9%、99.5% および 99.3% アルミニウムにホウ素、チタニウムおよびジルコニウムを添加した場合の結果を Fig. 10 -1、-2、-3 に、ベリリウムを添加した場合の結果を Fig. 11 に示した。Fig. 10 によって明らかな如くホウ素、

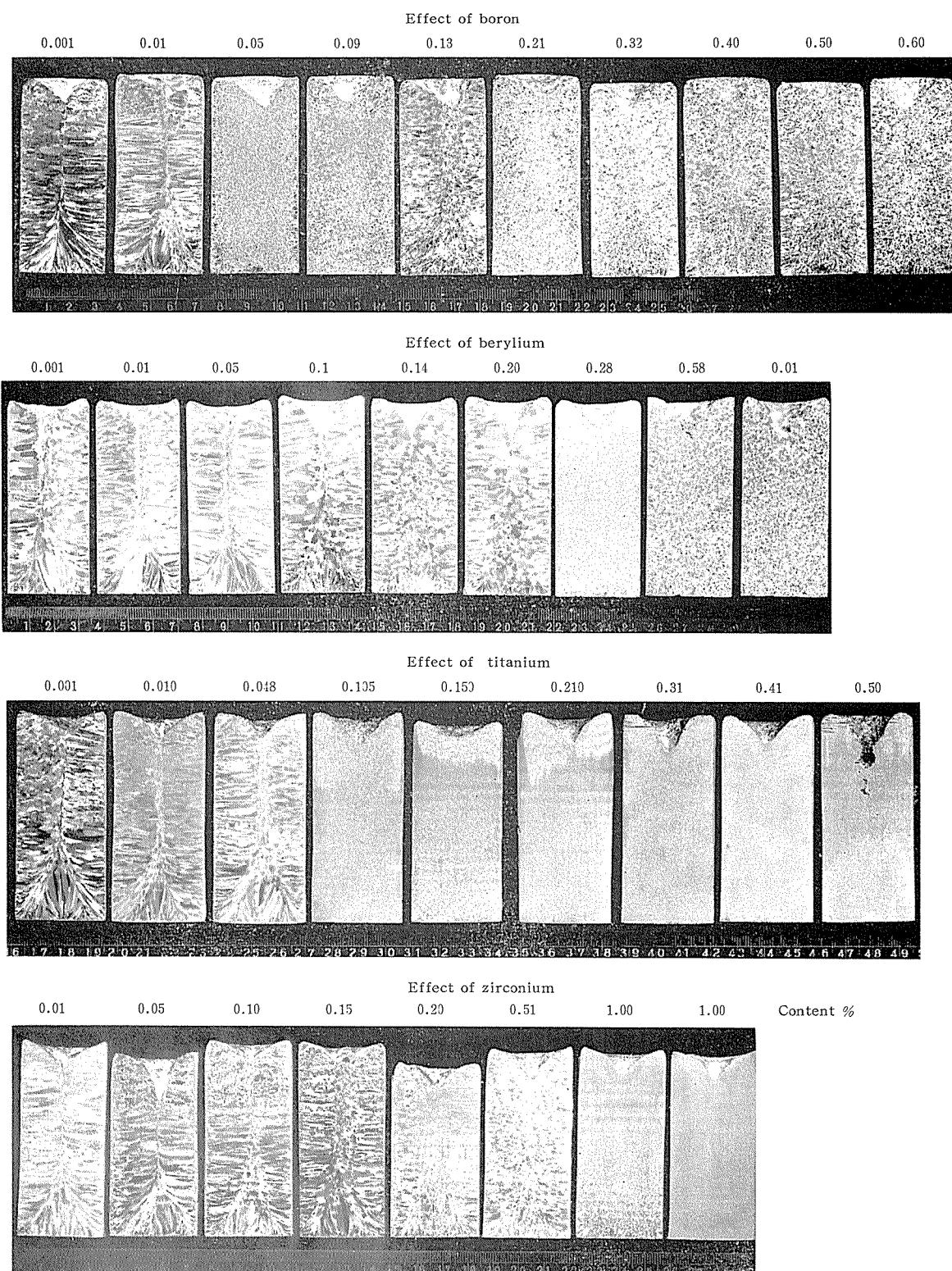


Photo. 4 Effect of boron, beryllium, titanium and zirconium on the cast structure of the 99.99% pure aluminium.

タニウムおよびジルコニウムを添加した場合には、アルミニウムの純度の低下によって微細化の傾向は強くなるが、ベリリウム添加の場合、純度 99.3% アルミニウムに添加した場合には铸造組織の結晶粒の大キサは若干ではあるが粗大化する傾向を示した。

つぎに純度 99.99%、99.9%、および 99.5% アルミニウ

ムにチタニウムをホウ素と同時に添加した場合の結果を Table 6 に示した。Table において、例えればチタニウムを単独に純度 99.99% アルミニウムに添加した場合、0.1mm の大キサの結晶粒を得るには、0.10% チタニウムを必要とするが、ホウ素と一緒に添加した場合には、チタニウム 0.03%、ホウ素 0.03% の添加で 0.1mm の結晶粒を得る。

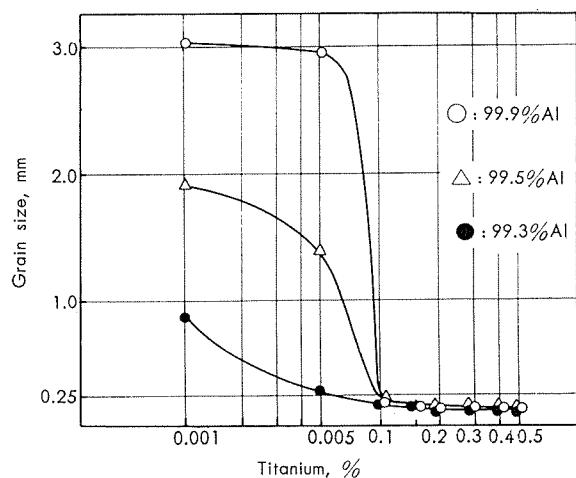


Fig. 10-1 Effect of the titanium on the grain size of cast structure of 99.9, 99.5% and 99.3% pure aluminium.

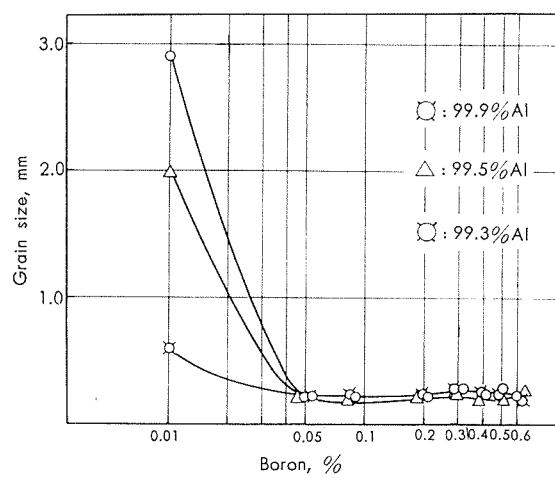


Fig. 10-3 Effect of boron on the grain size of cast structure of 99.9, 99.5 and 99.3% pure aluminium.

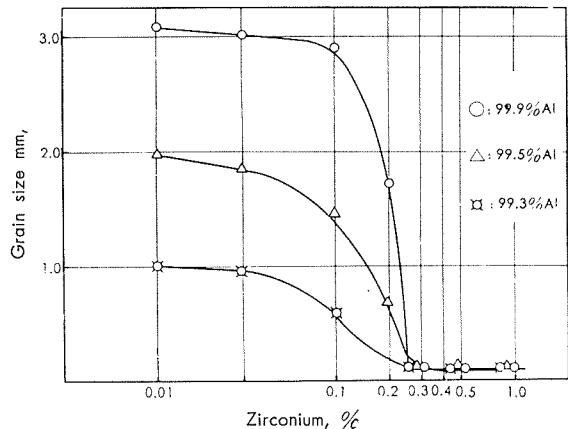


Fig. 10-2 Effect of zirconium on the grain size of cast structure of 99.9, 99.5 and 99.3% pure aluminium.

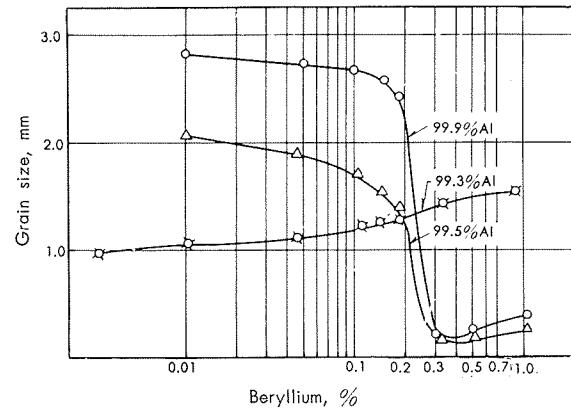


Fig. 11 Effect of beryllium on the grain size of cast structure of the 99.9, 99.5 and 99.3% pure aluminium.

Table 6 Effect of addition of boron and titanium on the cast structure of the 99.99, 99.9 and 99.5% pure aluminium.

Purity of aluminium, %	Additional element, %	99.99		99.9		99.5		
		Cast structure	Shape of grain	Grain size, mm	Shape of grain	Grain size, mm	Shape of grain	Grain size, mm
—	—							
0.01Ti, 0.01B		C + E		2.51	C + E	1.86	C + E	2.12
0.02Ti, 0.02B		C + E		0.52	C + E	0.28	C + E	1.24
0.03Ti, 0.03B		E		0.12	E	0.10	E	0.21
0.04Ti, 0.04B		E		0.09	E	0.09	E	0.08

C : Columnar structure only.

C + E : Columnar structure with some equiaxed grain.

E : Equiaxed grain only.

以上の結果について、まず工業用純度のアルミニウムの不純物として含有されている鉄およびケイ素の影響を Al-²³⁾Fe 3 元合金状態図、Al-Si-²⁴⁾3 元合金状態図および Al-Fe-²⁵⁾-Si 3 元合金状態図のそれぞれアルミニウム側あるいはアルミニウム隅によって検討してみよう。

Al-Fe 2 元合金状態図のアルミニウム側を示す Fig. 12 によると、鉄はアルミニウム側で共晶反応を示し、共晶温度 (655°C) における鉄のアルミニウムに対する固溶度は 0.03% であり、その共晶点における鉄の含有量は 1.7% である。Al-Si 2 元合金状態図のアルミニウム側を示す Fig. 13

によると、ケイ素はアルミニウム側で共晶反応を示し共晶温度 (577°C) におけるケイ素のアルミニウムに対する固溶度は 1.65%、共晶点におけるケイ素の含有量は 11.6% である。

Photo. 5 に Al-0.55%Fe 合金試料、Al-0.5%Si 合金試料ならびに Al-0.56%Fe-0.28%Si 合金試料の顕微鏡組織を示した。

Al-0.55% Fe 合金と Al-0.5% Si 合金試料の組織を比較するといずれも固溶体様の樹枝状組織であるが固溶体様の樹枝状組織の大キサは Al-0.55% Fe 合金試料の方が Al

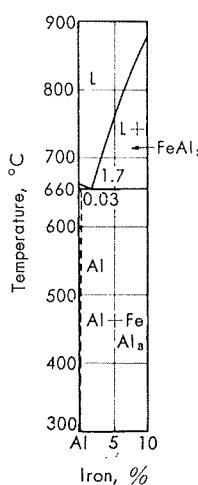


Fig. 12 Al-Fe binary alloy diagram (Aluminum rich side)

-0.5% Si合金試料より小さい。この様な組織によりそれぞれの試料の凝固過程を考えれば沢村および森田両氏がAl-2.21% Si合金の湯流し試験片の顕微鏡組織において示されているごとくAl-0.55% Fe合金の固溶体様樹枝状組織がAl-0.5% Si合金のそれより細かいことはAl-0.55% Fe合金の方がAl-0.5% Si合金より凝固の際の過冷度の大きいことを示すものであろう。したがって同一条件の鋳造条

件はで Al-0.55% Fe 合金の方が Al-0.5% Si 合金よりも過冷し易いため微細化する傾向が多いものと考えられる。したがって同一添加量では鉄の方がケイ素よりアルミニウムの凝固の際の過冷度を多くする結果初晶晶出の際の核の生成が多くなる傾向を有し鋳造組織を微細にするものと考えられる。

Al-0.56% Fe-0.28% Si合金試料の顕微鏡組織は上述の固溶体様の樹枝状組織の大キサは Al-Fe 系合金のそれよりさらに細かくかつ Fig. 14 に示す Al-Fe-Si 3 元合金状態図にたよれば平衡状態では極めて僅かに存在すると考えられる [FeSi-Al] 化合物相〔顕微鏡的には FeAl₃ が大

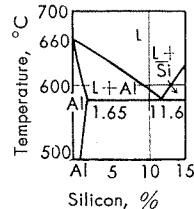


Fig. 13 Al-Si binary alloy diagram (Aluminum rich side)

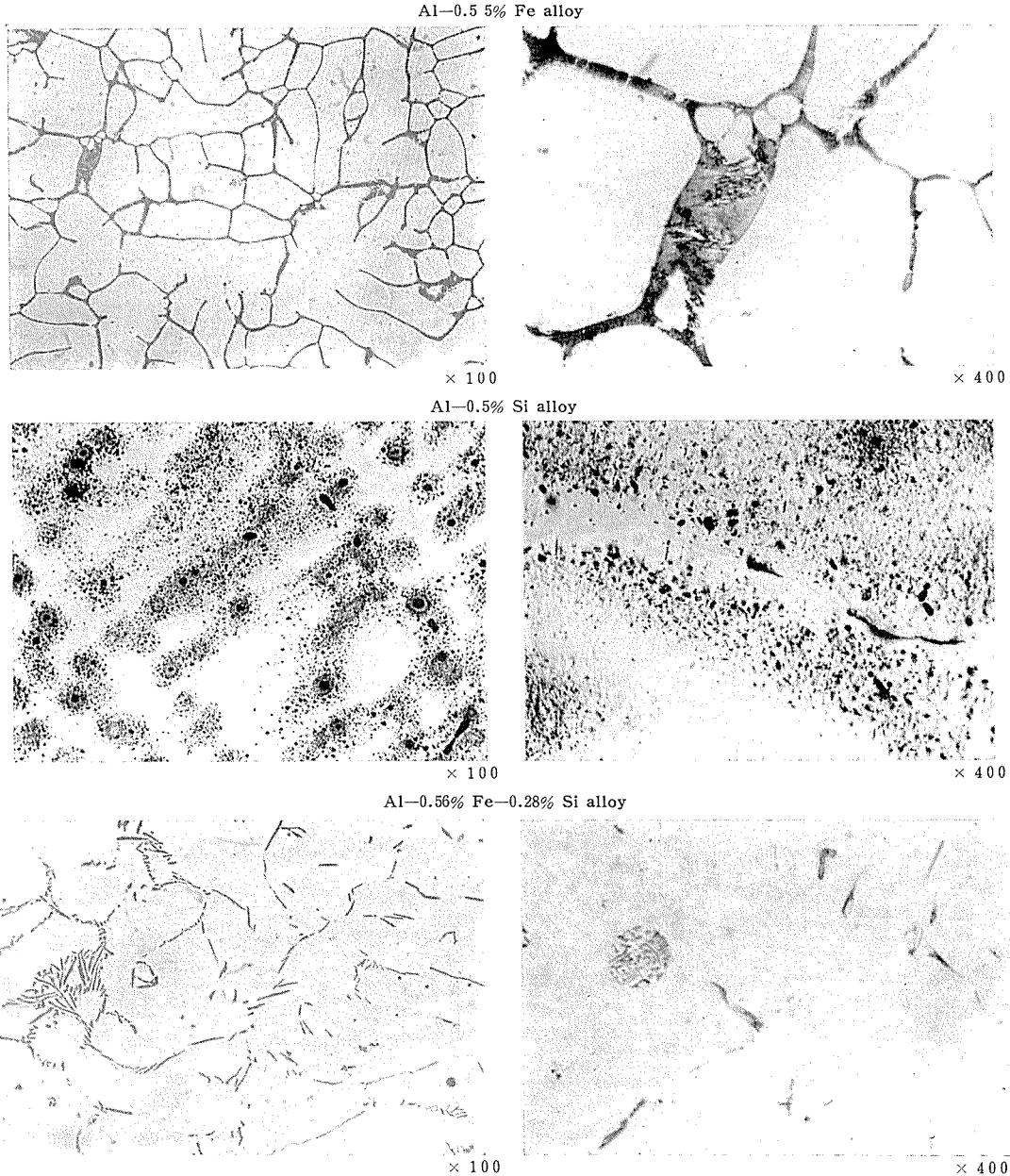


Photo. 5 Microstructure of the Al-0.55% Fe alloy, Al-0.5% Si alloy and Al-0.56% Fe-0.28% Si alloy specimens.

部分をしめていることが解る]の晶出が多量に認められる事より考えて前述の鉄およびケイ素をそれぞれ単独で添加した場合より過冷し易くなりその結果として铸造組織を微細化する傾向が著しくなる様に思われる。

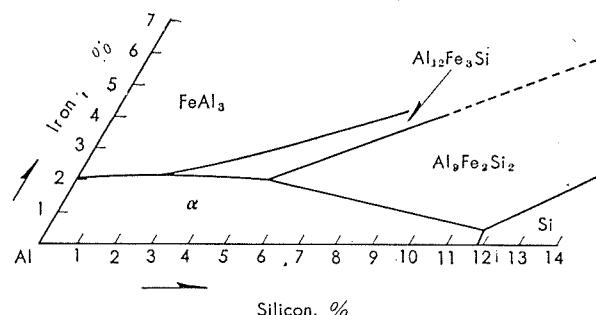


Fig. 14 Al-Fe-Si ternary alloy diagram (Aluminium rich side)

つぎに銅、マグネシウムおよび亜鉛等アルミニウムの铸造組織を微細化する効果が中程度のものについて考察しよう。

Fig. 15 にこれら 2 元合金の状態図を示す如く、いずれも

^{27~29)}

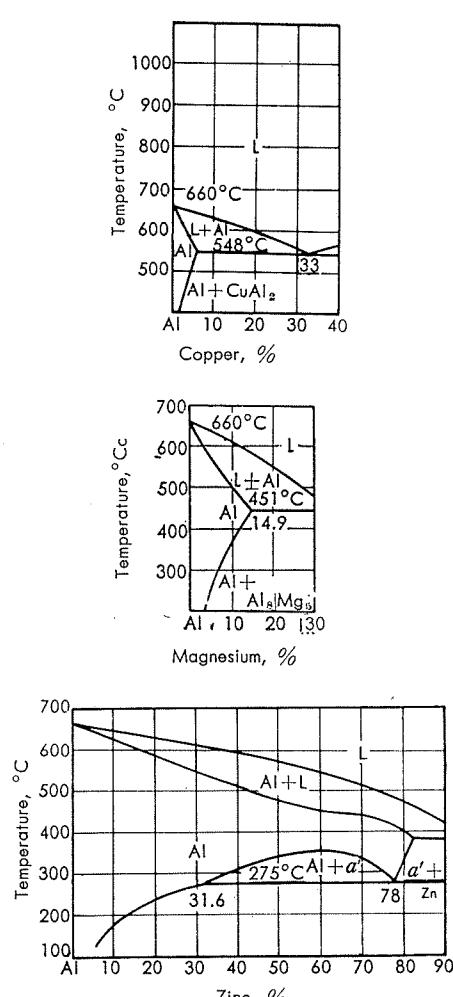


Fig. 15 Equilibrium diagrams of Al-Cu binary alloy, Al-Mg binary alloy and Al-Zn binary alloy. (Aluminium rich side)

共晶反応を示し Al-Mg 2 元合金では共晶点 450° におけるマグネシウムの含有量は 35.0% であり 共晶温度における固溶限は 17.4% である。 Al-Zn 2 元合金では共晶点 382°C ける亜鉛の含有量は 95% 共晶温度における固溶度は 82.2% である。 Al-Cu 2 元合金では共晶度 548° における銅の含有量は 33% 共晶温における固溶度は 57% である。

Photo. 6 に Al-4%Cu 合金、Al-4%Mg 合金および Al-4%Zn 合金の顕微鏡組織を示したいづれの合金の組織も固溶体様の樹枝状組織であるが Al-4%Mg 合金の固溶体様の樹枝状組織は最も細かく Al-4%Cu 合金の固溶体様の樹枝状組織はこれにつき、Al-4%Zn 合金の固溶体様の樹枝状組織は最も粗である。又 Al-4%Cu 合金には凝固の際の過冷の結果析出したと考えられる共晶が認められるがその量はマグネシウムの場合の方が多い。これは同一重量%ではマグネシウムの比重が軽いため顕微鏡下では Al-4%Mg 合金の場合多く認められることも考えられるのでそれぞれの合金について本章 2.4.3. Fig. 35 に示した装置によって 65mmφ×200mm l の铸塊の X に示した位置の凝固の際の過冷温度を冷却速度 3.5°C/sec の条件で測定し Table 7 に示す結果を得た。この結果 Al-4%Mg 合金は最も過冷温度が大きく Al-4%Cu 合金がそれにつき Al-4%Zn 合金の過冷温度は最も少なかった。

Table 7 Super cooling temperature during solidification of Al-4% Cu, Al-4% Mg and Al-4% Zn binary alloy specimens.

Alloy	Super cooling temperature, °C
Al-4 (4.20) % *Cu	2.5
Al-4 (3.98) % Mg	3.5
Al-4 (4.10) % Zn	1.5

* () Blacketed figure show the analysed value. Purity of virgin aluminium metal is 99.99%. Each specimen cast at 720°C, into metallic mould heated to 200 °C. The cooling ratio of molten metal is 3.5°C/sec.

したがって凝固の際の過冷温度の最も大きい Al-Mg 合金がこれら元素の中ではアルミニウムの铸造組織を最も微細にし、Al-Cu 合金がそれにつき Al-Zn 合金は最も微細化の効果が少なかったものと考えた。

最後にマンガンおよびクロームがいづれもアルミニウムの铸造組織を微細化する効果を殆んど与えないのに反し、チタニウム、ジルコニウム、ホウ素あるいはペリリウムがすぐれた微細化効果を示す現象について考察しよう。

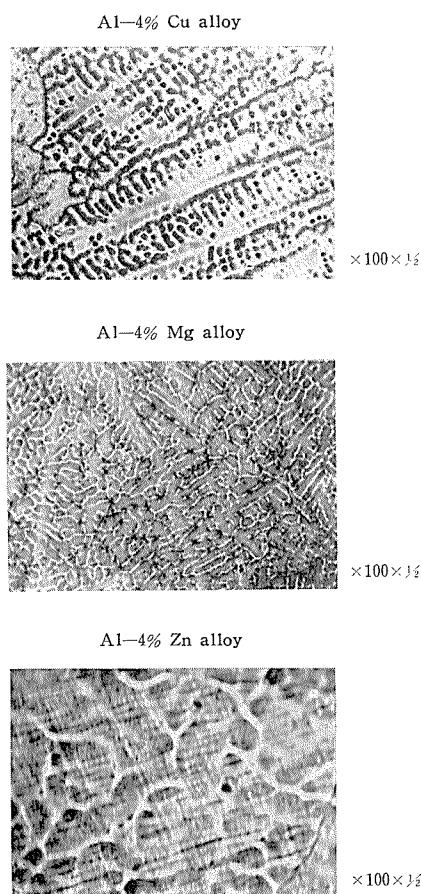


Photo. 6 Microstructure of the Al-4%Cu, Al-4%Mg and Al-4%Zn binary alloy.

Fig. 16 に Al-Mn 2 元合金状態図および Al-Cr 2 元合金状態図のアルミニウム側を Fig. 17 に Al-Be および Al-Br 18 に Al-Ti および Al-Zn の各 2 元合金状態図のアルミニウム側を示した。

各合金系のアルミニウム側における液相一固相間の反応の種類および反応点における溶質原子の含有量および固溶量を下表に示した。

Alloy	Eutectic translation or peritectic translation?	Temperature of translation and contents of solute atom on its temperature.		Max solid solubility, %
		Temperature, °C	Contents, %	
Al-Mn	Eutectic	658.5	1.95	1.82
Al-Cr	Peritectic	661	0.41	0.77
Al-Ti	Peritectic	665	0.15	1~1.5
Al-Zr	Peritectic	660	0.11	0.28
Al-Be	Eutectic	645	0.87	0.06
Al-B	Eutectic	660	Nearly equal 0	Nearly equal 0

次ぎにこれら合金の凝固過程を推察するためにそれぞれ合金試料の顕微鏡組織を調査した。

Photo.7 Al-2.56%Mn 合金試料および Al-1.3%Cr 合金試料の顕微鏡組織を示したがいずれの合金試料も平衡状態では析出すべき金属間化合物すなわち Al-2.56%Mn

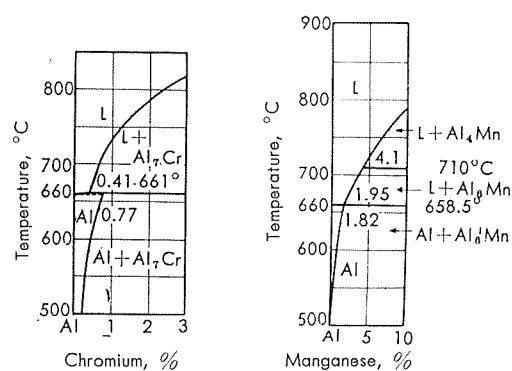


Fig. 16 Equilibrium diagram of the Al-Cr and Al-Mn binary alloy. (Aluminium rich side)

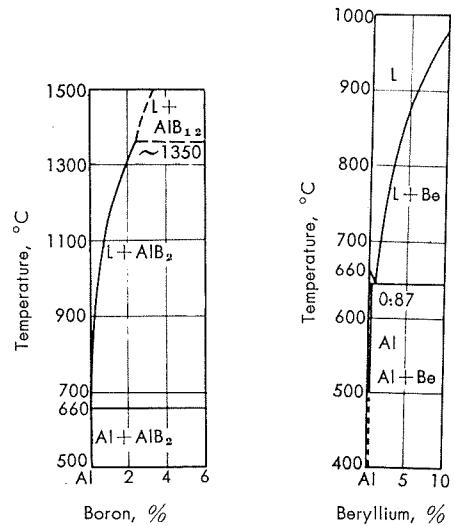


Fig. 17 Equilibrium diagram of the Al-Be binary alloy (Aluminium rich side)

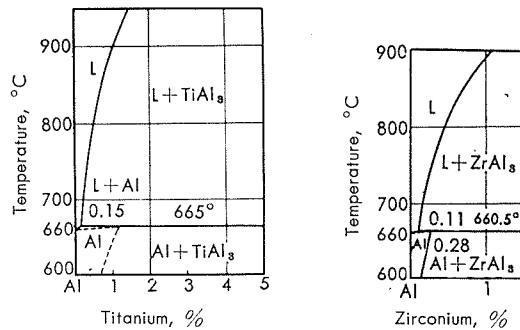


Fig. 18 Equilibrium diagram of the Al-Ti and Al-Zr binary alloy. (Aluminium rich side)

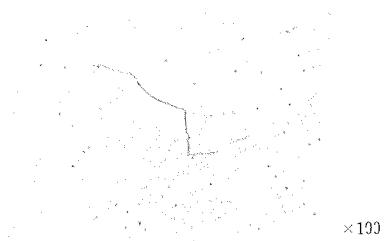
合金試料の場合は Al_6Mn 、 $Al-1.3\%Cr$ 合金試料の場合は Al_7Cr の析出は認められず、いずれもアルミニウムに固溶されていることが認められる。Al-Mn 系合金および Al-Cr 系合金は凝固過程においてそれぞれアルミニウムに強制固溶されることを Hofmann および Wieher, Falkenhagen および Hofmann あるいは大日方氏らの研究の結

果と一致している。

Photo. 8~10 に微細化の傾向の著しい Al-0.15% Ti 合

金試料、Al-0.3% Zr 合金試料、Al-0.6% Be 合金試料および Al-0.1% B 合金試料の顕微鏡組織を示した。

Al-2.56% Mn alloy



Al-1.3% Cr alloy



Photo. 7 Microstructure of the Al-2.56% Mn alloy and Al-1.3% Cr alloy specimens.

Photo. 8 Microstructure of the Al-0.15% Ti alloy specimens.

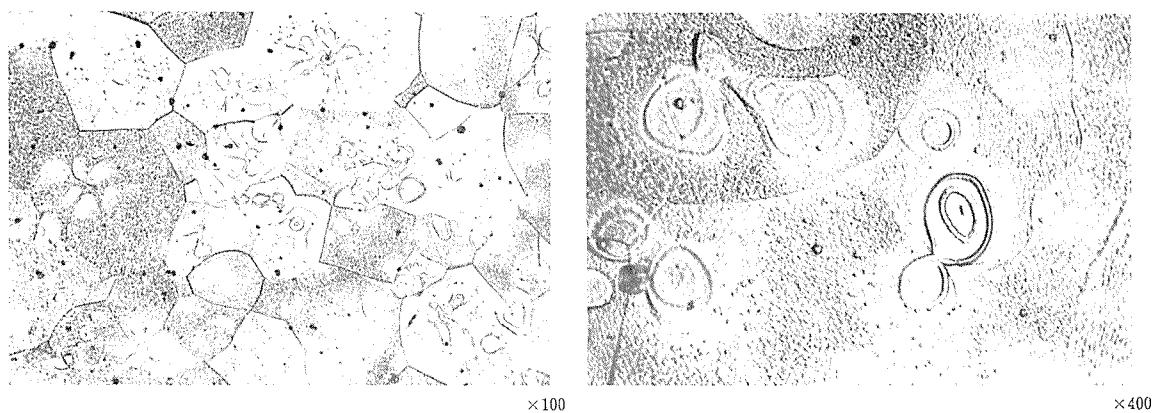


Photo. 9 Microstructure of the Al-0.28% Zr alloy specimen.

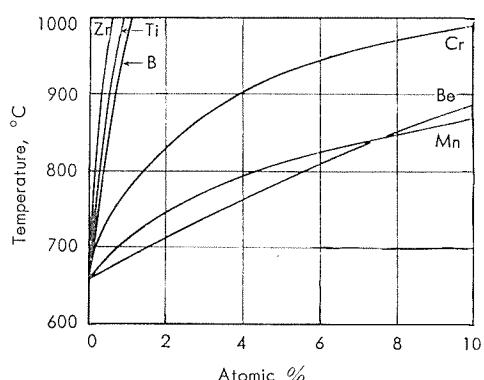
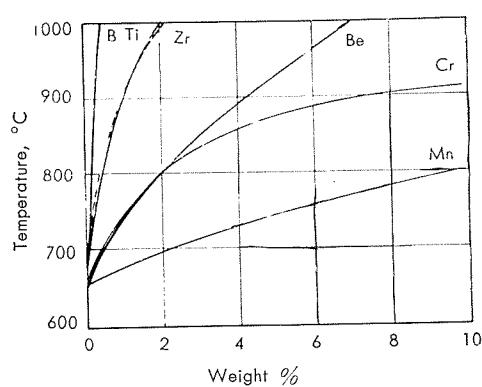
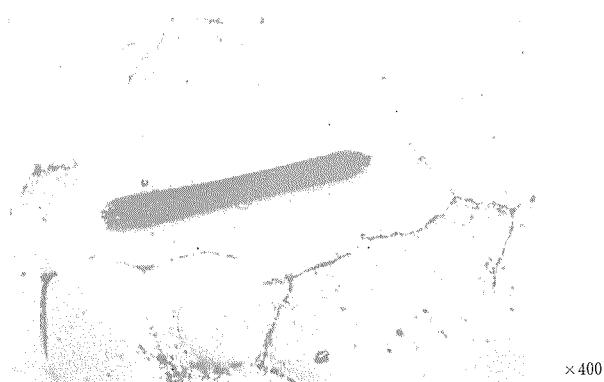


Fig. 19 Inclination of the liquidus line that the primary phase is crystallized in Al-Mn, Al-Cr, Al-Ti, Al-Zr, Al-Be and Al-B binary alloys.

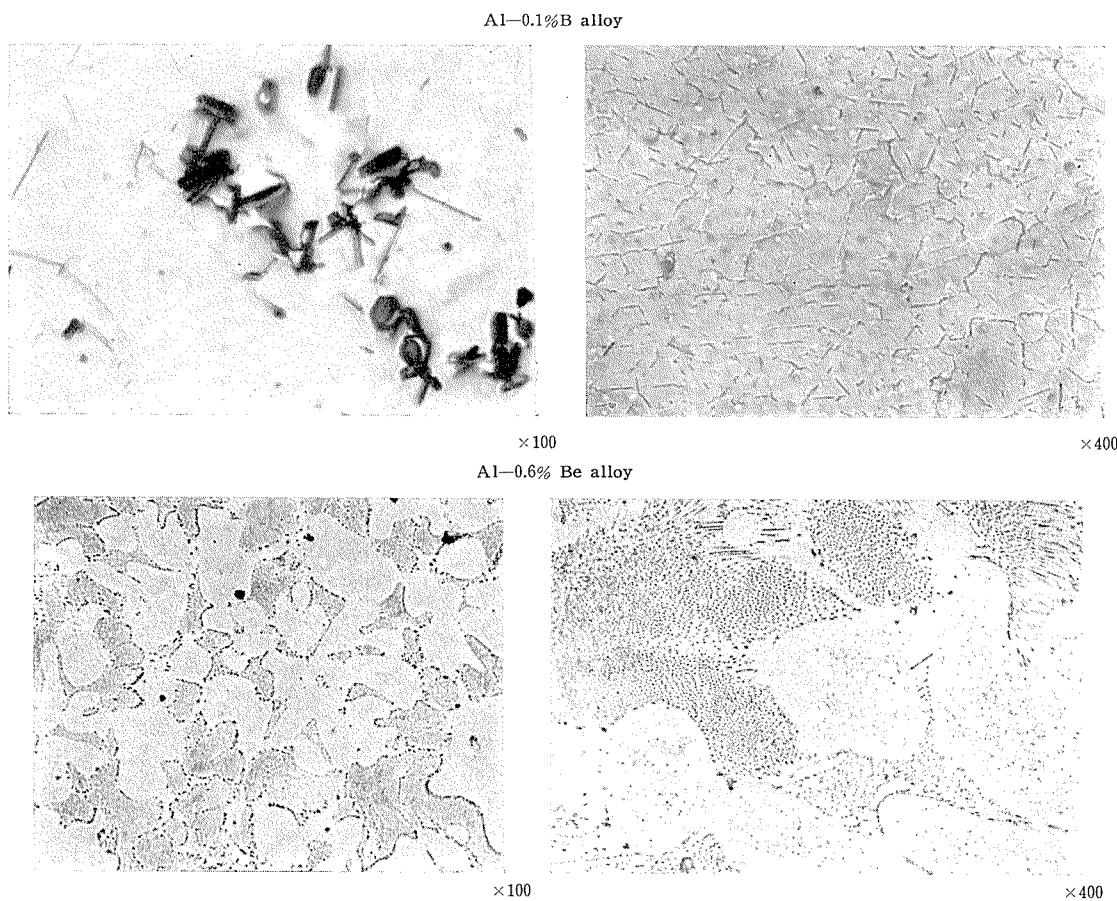


Photo. 10 Microstructure of the Al-0.1% B alloy and Al-0.6% Be alloy specimens.

これらの顕微鏡組織によれば Al-0.15% Ti、Al-0.3% Zr 合金には明らかに $TiAl_3$ あるいは $ZrAl_3$ の析出が認められ Al-0.1% B 合金、Al-0.6% Be 合金には Be の析出が認められた。

さて、Fig. 19 はこれら合金の液相線と温度の関係と同一単位濃度軸に表わした図であるが合金元素を主成分とする初晶が析出する液相線の勾配は微細化の効果の著しい B、Ti および Zr は Be、Mn および Cr に比較してその勾配が大きいことが認められる。

これら合金が過冷状態で凝固するにあたって、まずアルミニウム固溶体を晶出するがこの初晶固溶体の合金元素固溶量が飽和されていないときは初晶として晶出した不飽和アルミニウム固溶体の周辺の合金液体の濃度は平衡状態における合金成分の濃度より高いと考えられる。ところが上述の如く、これらの合金元素を主体とする初晶析出の液相線温度が合金元素濃度の僅少の増加に伴ない上昇する程度が相当大であるので不飽和アルミニウム固溶体の周辺の残液より急速に容易にこれらの合金元素を主体とする初晶析出が行われるであろう。したがってこれらの合金元素を含むアルミニウム溶湯が過冷状態で冷却凝固する過程において凝固の進行に伴ない上述の現象が溶湯の各部で逐次行われるとすれば、初晶固溶体の発達がはばまれ微細な結晶粒の集合体として凝固するであろう。

この場合、初晶不飽和固溶体の周辺の合金より析出する

第2相(A)Ti系合金では $TiAl_3$ 、Al-Zr 系合金では $ZrAl_3$ 、Al-B 系合金では AlB_2 、Al-Be 系合金では Be は顕微鏡的には極めて微細な結晶粒である場合もあるが、又凝固の終期に近づいて合金濃度が特に高くなった残液がある場合に比較的粗い結晶粒となることもあるであろう。

Mn および Cr は上述の顕微鏡組織からも明らかに認められる如く初晶アルミニウムに固溶され易く初晶固溶体の周辺の濃度は、Ti、Zr、Be および B を添加したほど高くなくまた第2相 (Al-Mn 系合金では Al_6Mn 、Al-Cr 系合金では Al_7Cr) の析出する液相線の勾配も上記 4 元素の各アルミニウムの合金の場合よりも少ないので初晶固溶体の周辺の液体の合金濃度が高くなつたとしても、第2相を析出する液相線濃度に達する場合が上記 4 元素の場合よりも少なく、従つて前述の如く急速な凝固ならびに結晶粒の微細化が認められず、初晶の生長がつづき粗大化するものと思われる。ペリリウムの場合は Al-Be 合金でペリリウム析出の液相線温度の濃度による勾配が比較的少ないのにもかかわらず微細化の効果を示したのは顕微鏡組織によつても明らかな如くマンガンあるいはクロームのごとく初晶アルミニウムに固溶される程度が少なく、初晶として晶出した不飽和アルミニウム固溶体の周辺の濃度を上昇される程度が大きいたがつて前述の理由により結晶微細化効果を示したものであろう。

尚、ナタニウムによるアルミニウムの铸造組織の微細化

⁸⁾について Cibula はアルミニウムの溶湯中でチタニウムの一部が TiC となり、この化合物は面心立方格子でその格子常数は 4.315\AA で結晶構造および格子常数がアルミニウムのそれにほぼ等しいことから、TiC がアルミニウム溶湯中で安定である場合にはアルミニウムの凝固の際に Foregein nuclei となり铸造組織を微細化するものでした。がって Al-0.29% Ti 合金の溶湯を窒素ガス処理した場合、チタニウム量には変化を認められなかったが铸造組織の結晶粒の大キサが 0.15mm より 1.5mm に粗大化した Al-0.29% Ti 合金は Al-Ti 2 元合金の包晶におけるチタニウム含有量以下のチタニウムを含有していることから包晶反応はアルミニウムの铸造組織の微細化に関係はないと言っている。

一方、Crossley および Mondolfo ⁹⁾ は、チタニウムを $0.03\sim1\%$ 含有したアルミニウムをアルミナルツボ、黒鉛ルツボにより溶解した場合、チタニウム含有量が包晶点以下の試料では黒鉛ルツボで溶解した方がアルミナルツボで溶解した場合より铸造組織は若干微細であったが、チタニウム含有量が包晶点以上の試料では逆の傾向を示す。

Table 8 Effect of the crucible material on the cast structure of the Al-0.05% Ti and Al-0.20% Ti alloy based on the 99.99% pure aluminium.

Meling temperature, °C	Cast structure	Titanium content, %	Alumina		Coated with alumina cement on graphite crucible		Graphite	
			0.05	0.20	0.05	0.20	0.05	0.20
700	Shapes of grain	C + E	E	C + E	E	C + E	E	
	Grain size, mm	3.2	0.12	3.5	0.12	3.2	0.12	
800	Shapes of grain	C + E	E	C + E	E	C + E	E	
	Grain size, mm	4.2	0.15	4.3	0.16	4.2	0.16	
900	Shapes of grain	C + E	E	C + E	E	C + E	E	
	Grain size, mm	4.2	0.16	4.3	0.17	4.3	0.16	

C : Columnar grain only.

C+E : Columnar grain and equiaxed grain.

E : Equiaxed grain only.

Table 9 Effect of the C_2Cl_6 addition on the cast structure of the Al-0.05% Ti and Al-0.20% Ti alloy based on 99.99% pure aluminium.

Addition of C_2Cl_6	Cast structure	Titanium contents, %	Alumina		Coated with alumina cement on the graphite crucible		Graphite	
			0.05	0.20	0.05	0.20	0.05	0.20
No	Shapes of grain	C + E	E	C + E	E	C + E	E	
	Grain size, mm	3.2	0.12	3.3	0.13	3.4	0.12	
Did	Shapes of grain	C + E	E	C + E	E	C + E	E	
	Grain size, mm	2.6	0.12	2.5	0.12	2.4	0.12	

C+E : Columular grain + Equiaxed grain

E : Equiaxed grain only

またいずれの溶解法によっても、チタニウムが包晶反応によって析出する TiAl_3 がアルミニウムの晶出をうながす核となり、アルミニウムの铸造組織の微細化を行なうものであろうと述べている。

著者のチタニウムによるアルミニウムの铸造組織の微細化に対する考察はすでに述べた通りであるがさらにこれら諸点を確かめるために次の実験を行った。まず Crossley および Mondolfo が報告している如く坩堝の材質あるいは塗装による Al-Ti 系合金の铸造組織の変化をたしかめるため、チタニウム 0.05% および 0.2% を含有した試料 200g を

①アルミナルツボ

②アルミナセメント 5% を水に溶いた塗料を黒鉛坩堝の内外面に塗布し、 900°C で 1 時間ガス炉で加熱したルツボ

③黒鉛ルツボ

の 3 種の坩堝によって 720°C 、 800°C 、 900°C で溶解し、2.2.3 の実験方法および装置の項に述べた装置により 720°C で铸造した結果、Table 8 に示すごとく 3 者の溶解試料間に差は認められなかった。

つぎに同様の試料 200gr を上述の 3 種の坩堝により溶湯に対して 5% の C_2Cl_6 を 720°C で添加し 720°C で铸造した結果を Table.9 に示した。

この場合いずれのルツボで溶解しても、チタニウム 0.05% を含有した試料において若干铸造組織は微細化したがチタニウム 0.20% を含有した試料においては大差は認められなかった。

さらにチタニウムを 0.01%~0.5% の範囲で 99.99% のアルミニウムに添加した試料を窒素ガス処理（註 1）した結果、Fig. 34 に示すごとくいずれのチタニウム含有のもの

Table 8 Effect of the crucible material on the cast structure of the Al-0.05% Ti and Al-0.20% Ti alloy based on the 99.99% pure aluminium.

も、铸造組織は窒素ガス処理をしていないものに比較して粗大化したがチタニウム含有量 0.1% 以上の試料においては粗大化は認められなかった。またチタニウム含有量と铸造組織の結晶粒の大キサを示す曲線は過冷によって前述のごときチタニウム含有量 0.1% の点で急激な変化を示している。Photo. 11 にチタニウムとホウ素を同時にアルミニウムに添加した場合、微細な铸造組織を得た Al-0.03% Ti

（註 1）窒素ガス処理による実験の詳細は 3 （溶解条件が铸造組織におよぼす影響）において述べる。

-0.03% B 合金試料の組織を示したが TiB_2 と思われる析出物が認められている。この場合のアルミニウムの铸造組織の微細化の効果の著しい原因も $Al-TiB_2$ なる疑 2 元系が

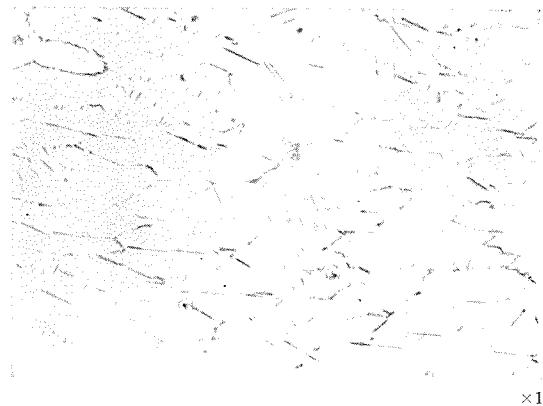


Photo. 11 Microstructure of the $Al-0.03\% Ti-0.03\% B$ alloy specimen.

存在するものと考えれば $Al-TiB_2$ 系の液相線の勾配は $Al-B$ のそれと同等か若しくはそれより大きいことが推察されることより上述と同様に考えることができるであろう。

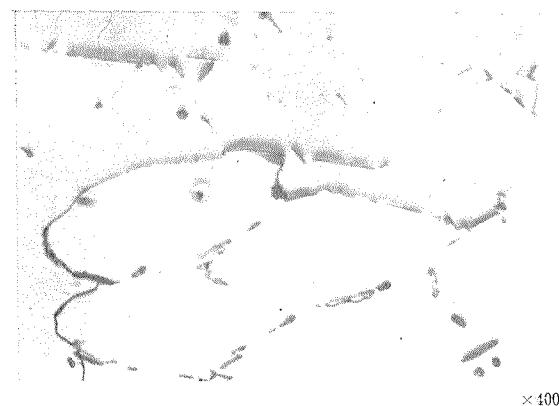
3. 溶解条件が铸造組織におよぼす影響

3.1 実験材料

実験材料として、2. に使用した材料の中、純度 99.99%、

却し直ちに铸造する場合、条件を Table 11 に示した。

- (2) (1)の条件と同一、ただし铸造温度に30分保持した後铸造する場合。



$\times 400$

- (3) 最高溶解温度に保持し、铸造温度に炉中冷却し、直ちに铸造する場合、条件を Table 12 に示した。
- (4) (3)の最高溶解温度に2時間保持後铸造温度に炉中冷却し30分保持し後铸造する場合。

溶解中の雰囲気の影響の検討には、純度 99.99%、および 99.3% のアルミニウムおよび純度 99.99% のアルミニウム

Table 10 Chemical composition of the test specimens.

Alloy	Purity of based aluminium, %	Chemical composition, %							
		Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Ti	B
$Al-12\% Mn$ alloy	99.99	0.001	0.002	0.001	1.25	Ni1	Ni1	0.003	Ni1
	99.5	0.005	0.251	0.148	1.25	0.007	0.007	0.006	Ni1
$Al-4\% Cu$ alloy	99.99	4.01	0.002	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	0.003	Ni1
	99.5	4.03	0.251	0.148	Tr	0.007	0.007	0.006	Ni1
$Al-0.15\% Ti$ alloy	99.99	0.001	0.002	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	0.15	Ni1
	99.5	0.005	0.251	0.148	Tr	0.007	0.007	0.15	Ni1
$Al-0.10\% Ti$ alloy	99.99	0.001	0.002	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	0.10	Ni1
	99.99	0.001	0.002	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	0.03	0.03
$Al-0.03\% Ti-0.03\% B$ alloy									

99.9%、99.5%、および 99.3% のアルミニウムならびに純度 99.99% のアルミニウムを基材とした $Al-50\% Cu$ 中間合金、 $Al-6\% Mn$ 中間合金および $Al-2\% Ti$ 中間合金を用いた。化学成分は 2.2 章 Table 1 および Table 2 に示したものとの同一である。

3.2 実験方法および装置

実験用試料には実験材料の項に示したアルミニウムおよび Table 10 に示した合金を使用した。

最高溶解温度に対する検討には、純度 99.99%、99.9%、および 99.3% のアルミニウムならびに純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムを基材とする $Al-1.2\% Mn$ 合金、 $Al-4\% Cu$ 合金および $Al-0.5\% Ti$ 合金を選んだ。溶解は電気抵抗炉で黒鉛ルツボにより行い、铸造装置としては 2.2 (実験方法および装置) に述べたものを使用した。最高溶解温度およびその温度における保持の有無、铸造温度における保持の有無の組合せにより次の条件により実験を行った。

- (1) 最高溶解温度に保持することなく、铸造温度に炉中冷

Table 11 Melting and casting condition of the specimen for testing the effect of the maximum melting temperature on the cast structure of the specimen.

Maximum melting temperature, °C	Casting temperature, °C	Time for cooling to casting temperature, min	Mold temperature, °C
720		0	
750		3	
800		5	
	720		100
850		8	
900		10	

Table 12 Melting and casting condition of the specimen for testing the effect of the holding time in maximum melting temperature on the cast structure of the specimen.

Melting condition Temperature, °C	Holding time, Hr	Casting temperature, °C	Time for cooling to casting temperature, min	Mold temperature, °C
720	1/6			1
750	1/2			3
	1			
800	2			
850	3			
900	4			
	5	700	5	100
			8	
			10	

を基材とする Al-0.15%Ti 合金、および Al-0.03%Ti-0.03%B 合金を選んだ。溶解雰囲気は、アルゴンガス、窒素ガスおよび空気を選んだ。アルゴンガスは溶湯の酸化防止の目的で、窒素ガスは Cibula の報告しているごとく、チタニウムを添加したアルミニウム溶湯に窒素ガスを通過させることによる鋳造組織の粗大化が、単に窒素ガス雰囲気の溶解においても起り得るか否かを検討せんとしたものである。実験装置を Fig. 20 に示した。

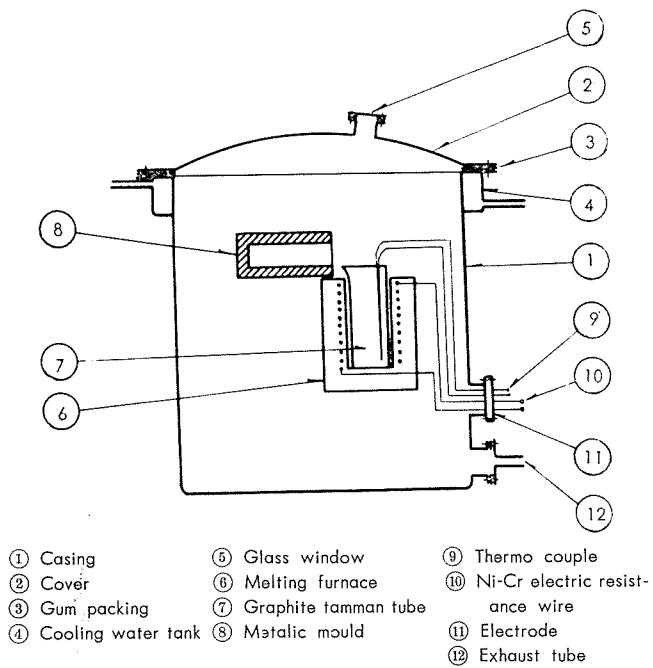


Fig. 20 Apparatus for testing the effect of melting atmosphere on the cast structure.

Fig. 20において①は溶解炉⑥および金型⑧を内蔵した銅板製ケースである。②はケースの蓋で一部に耐熱ガラスをはめこんだぞき窓⑤がある。③はゴムパッキングで溶解炉ケースおよび蓋の間の遮蔽を行い④に示した水槽で水冷している。⑥は溶解炉で黒鉛ルツボ⑦を加熱する。⑧は内径35mmφ、高さ70mmの金型で本実験では予熱していない。⑨は熱電対で溶解温度の測定および温度制御用に使用した。⑩は加熱用のNi-Cr抵抗線で⑪の部分に電極があり、この部分を通じ外部へ通じている。⑫は排気口で排気は回転真空ポンプおよび油拡散ポンプを使用した。全体の

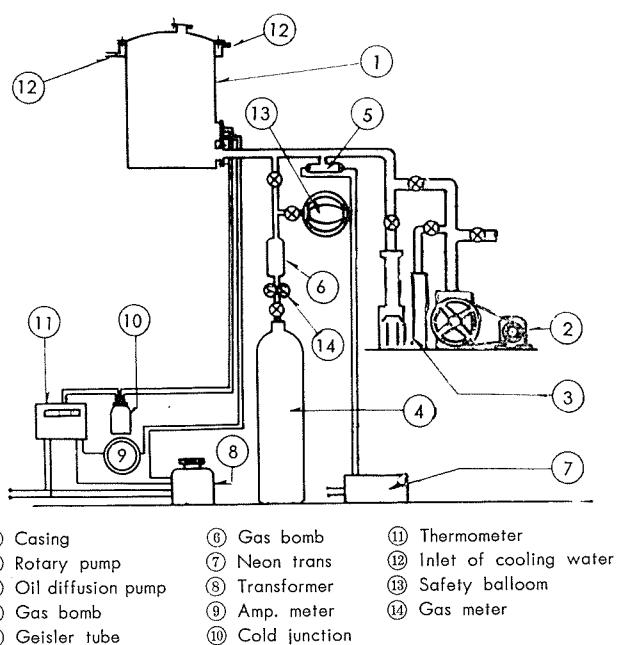


Fig. 21 Schematic diagram of the testing for the melting atmosphere on the casting structure.

配置図を Fig. 21 に示した。

溶解に際しては、空気中溶解の場合を除き、まず溶解炉ケース内の圧力を 10^{-4} mmHg 程度の真空にし、アルゴンガスあるいは窒素ガスとの置換を行なった。

溶解温度は 720°C、800°C および 850°C とし各温度で 10~60 分保持した後溶解炉ケースを傾斜させて 720°C で鋳造した。アルゴンガスおよび窒素ガスは公称純度 99.99% および 99.0% のもので、 P_2O_5 を通じ脱水して使用した。

溶湯の脱ガス処理を検討用の試料には、純度 99.99%、99.9%、および 99.3% のアルミニウムおよび 99.99% のアルミニウムを基材とした Al-1.2%Mn、Al-4%Cu および Al-0.15%Ti 合金を用いた。アルミニウムおよびその合金の溶湯の脱ガスには種々の方法があるが、本実験においては塩素ガスおよび窒素ガスを使用した。溶解には電気抵抗炉により、黒鉛ルツボで 3kg の試料を 720°C で溶解し、1000 ml/min の割合で塩素ガスまたは窒素ガスを溶湯に石英ガラスを通じて 1~11 分間の範囲で通過させ各 1 分間毎に

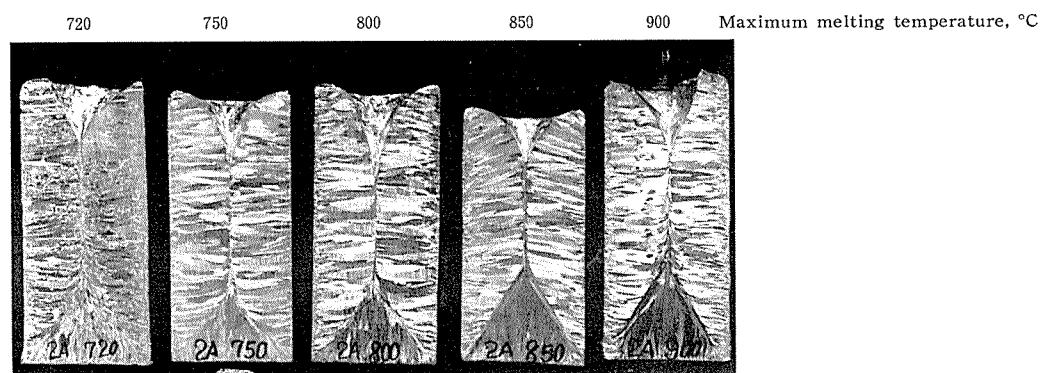


Photo. 12 Effect of the maximum melting temperature on the cast structure of the 99.99% pure aluminium. $\times \frac{1}{4}$

内寸35mmφ、高さ70mmの金型に2.2(実験方法および装置)に述べた装置によって铸造した試料について铸造組織を調べた。

3・3 実験結果および考察

3・3・1 最高溶解温度と铸造組織との関係

(a) 最高溶解温度に保持することなく、铸造温度に冷却し直ちに铸造した場合。

最高溶解温度に達して直ちに铸造温度に冷却して铸造した場合、純度99.99%、アルミニウムの铸造組織は最高溶解温度によって影響をうけず、本実験の溶解温度範囲では、常に柱状晶の晶出を示している。Photo. 12にその実例を示した。

純度99.9%および99.3%のアルミニウムの最高溶解温度と铸造組織の関係をFig. 22に示した。

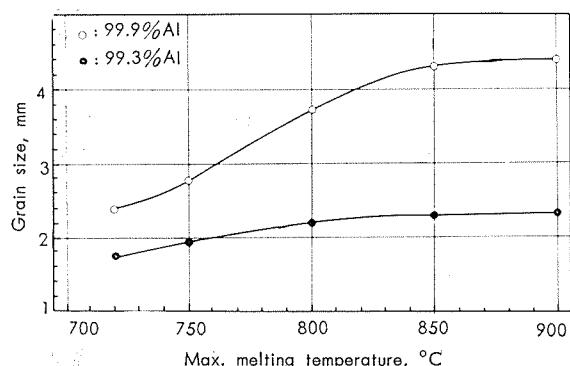


Fig. 22 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of the cast 99.9% and 99.3% pure aluminium (720°C cast).

純度99.9%のアルミニウムにおいては750°C以上の温度で柱状晶が大半を占める。純度99.3%のアルミニウムにおいては、850°C附近まである程度粗大化の傾向を示し、それ以上温度が上昇しても極めてわずかに粗大化の傾向を示すにすぎないが900°Cの溶解温度においても铸造組織の大半は自由晶である。この場合純度99.99%および99.5%のアルミニウムを基材に用いたAl-1.2%Mn合金の最高溶解温度と铸造組織の関係をFig. 23に示した。

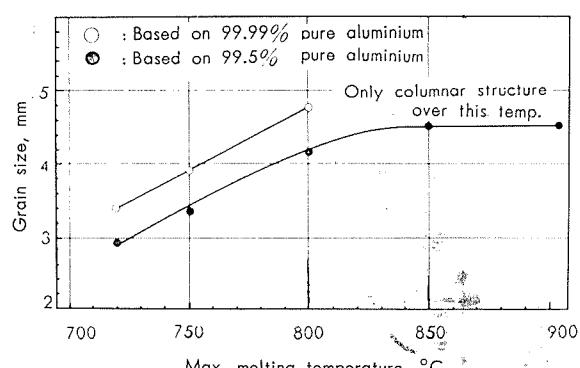


Fig. 23 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of the cast Al-1.2% Mn alloy based on 99.99% and 99.5% pure aluminium (720°C cast).

純度99.99%のアルミニウムを基材としたAl-1.2%Mn合金の铸造組織は最高溶解温度の影響は著しく、800°C以上の溶解温度では铸造組織は柱状晶のみとなる。純度99.5%のアルミニウムを基材としたAl-1.2%Mn合金においては、850°Cの溶解温度まで著しく粗大化するが、それ以上の温度においては粗大化の傾向は極めてわずかである。純度99.99%および99.5%のアルミニウムを基材に用いたAl-4%Cu合金の最高溶解温度と铸造組織の関係をFig. 24に示した。

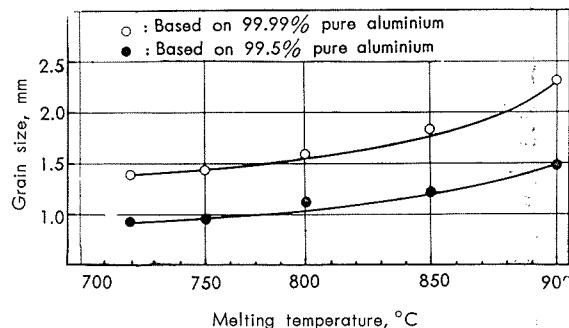


Fig. 24 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of the cast Al-4% Cu alloy based on 99.99% and 99.5% pure aluminium (720°C cast).

純度99.99%のアルミニウムを基材としたAl-4%Cu合金の铸造組織における最高溶解温度の影響は、Al-1.2%Mn合金に及ぼす影響よりは少いが、粗大化の傾向は認められる。純度99.5%のアルミニウムを基材とした試料においても同様の傾向が認められた。

さらに純度99.99%および99.5%のアルミニウムを基材に用いたAl-0.15%Ti合金の最高溶解温度と铸造組織の関係をFig. 25に示した。

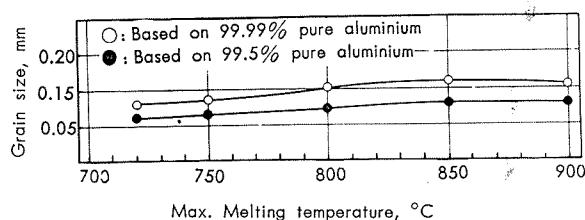


Fig. 25 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of the cast Al-0.15% Ti alloy based on 99.99% and 99.5% pure aluminium (720°C cast).

両純度のアルミニウムを試料とする合金において最高溶解温度の铸造組織への影響は極めて少い。

(b) 最高溶解温度に保持することなく、铸造温度に冷却しその温度に保持して铸造した場合

最高溶解温度に達して直ちに铸造温度に冷却し、その温度で保持して铸造した場合、純度99.99%のアルミニウムの铸造組織は、柱状晶のみであった。又、純度99.9%および99.5%アルミニウムならびに純度99.99%および99.5%アルミニウムを基材としたAl-1.2%Mn、Al-4%CuおよびAl-0.15%Ti合金試料について行なった実験結果Fig. 26

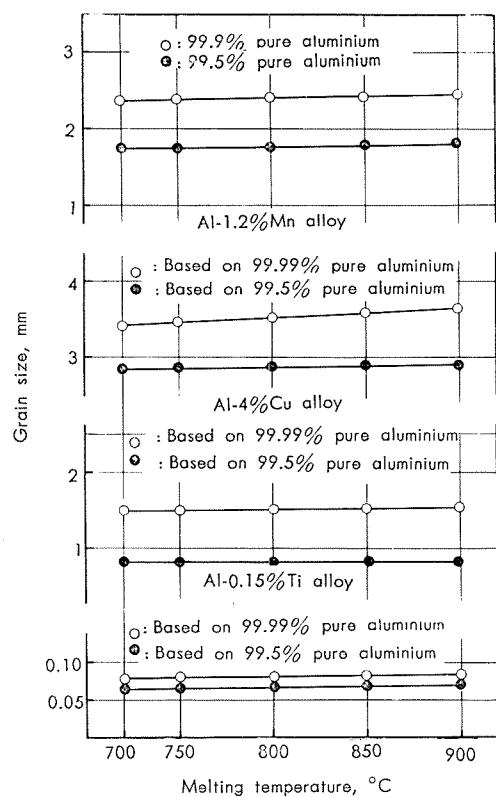


Fig. 26 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of the cast 99.9% and 99.5% pure aluminium, Al-1.2% Mn alloy, Al-4% Cu alloy and Al-0.15% Ti alloy based on 99.99% and 99.5% pure aluminium.

に示す如く、最高溶解温度の影響は鋳造温度に保持することにより消失することが認められた。

(c) 最高溶解温度に保持した後、鋳造温度に冷却し直ちに

鋳造した場合

最高溶解温度に保持した後冷却し、鋳造温度に達したとき直ちに鋳造した場合、純度 99.99%、99.9% および 99.5% のアルミニウムについて行なった実験の結果は Table 13 に示す如く明かに純度 99.99% のアルミニウムにおいては、鋳造組織は柱状晶のみで、最高溶解温度に保持した時間の影響は現われていない。

この場合、純度 99.9% のアルミニウムにおいては、最高溶解温度 800°C の場合に保持時間 1 時間以上のものにやや粗大化の傾向が認められる。純度 99.5% のアルミニウムにおいては最高溶解温度 800°C に保持した場合 30 分以上の保持でやや粗大化の傾向を示す。

また、この場合純度 99.99% のアルミニウムを基材とする Al-4% Cu 合金について行った実験の結果は Fig. 27 に示す如く、いずれの純度のアルミニウムを基材とする試料も最高溶解温度の上昇とともに粗大化の傾向を示している。また、純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムを基材とする Al-1.2% Mn 合金についての実験の結果は Fig. 28 に示す如く、いずれの純度のアルミニウムを基材とする試料も Al-4% Cu 合金の場合と同様最高溶解温度の上昇とともに粗大化の傾向を示す。純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムを基材とする Al-0.15% Ti 合金について行なった実験の結果は Fig. 29 に示す如く、いずれの純度のアルミニウムを基材とする合金においても、900°C にて溶解しその温度に保持した試料が、それ以下の温度で溶解保持した試料に比べ粗大化の傾向がやや大きい。

(d) 最高溶解温度に保持した後、鋳造温度に冷却しその温度に 30 分保持して鋳造した場合

Table 13 Effect of the holding time at maximum melting temperature on the cast structure of the 99.99%, 99.8% and 99.5%

Melting temperature, °C	Holding time at maximum melting temperature, hr	Cast structure	Purity of aluminium%		99.99		99.9		99.5	
			Shapes of grain	Grain size, mm	Shapes of grain	Grain size, mm	Shapes of grain	Grain size, mm	Shapes of grain	Grain size, mm
720	½	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	½	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	1.0	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	2.0	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	3.0	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	4.0	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
	5.0	C	—		C + E	2.4	E	1.8		
800	½	C	—		C + E	3.0	C + E	1.8		
	½	C	—		C + E	3.0	C + E	2.3		
	1.0	C	—		C + E	3.4	C + E	2.2		
	2.0	C	—		C + E	3.4	C + E	2.2		
	3.0	C	—		C + E	3.0	C + E	2.0		
	4.0	C	—		C + E	3.4	C + E	2.1		
	5.0	C	—		C + E	3.2	C + E	2.0		
900	½	C	—		C + E	3.8	C + E	3.2		
	½	C	—		C + E	3.6	C + E	3.1		
	1.0	C	—		C + E	3.7	C + E	3.3		
	2.0	C	—		C + E	3.6	C + E	3.3		
	3.0	C	—		C + E	3.6	C + E	3.2		
	4.0	C	—		C + E	3.7	C + E	3.3		
	5.0	C	—		C + E	3.6	C + E	3.4		

C : Columnar grain only

C+E : Columnar grain and equiaxed grain

E : Equiaxed grain

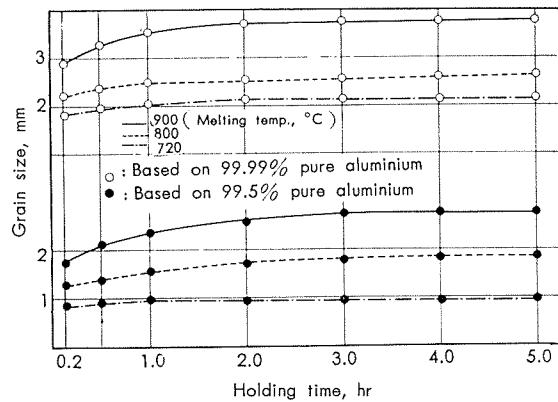


Fig. 27 Effect of the holding time at the maximum melting temperature on the grain size of cast Al-4% Cu alloy based on the 99.99% and 99.5% aluminium (700°C cast).

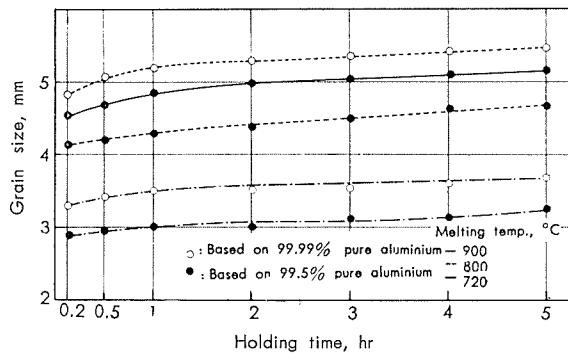


Fig. 28 Effect of the holding time at the maximum melting temperature on the grain size of cast Al-1.2% Mn alloy based on 99.99 and 99.5% pure aluminium (700°C cast).

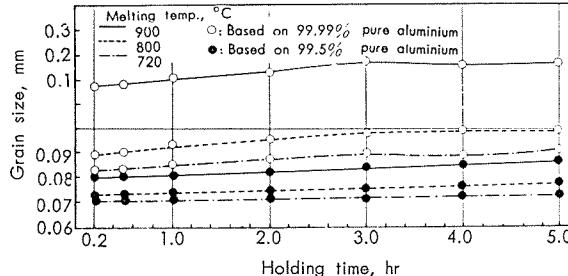


Fig. 29 Effect of the holding time at the maximum melting temperature on the grain size of cast Al-0.15% Ti alloy based on 99.99 and 99.5% pure aluminium (700°C cast).

Table 14 Effect of melting atmosphere on the cast structure of the 99.99% and 99.5% pure aluminium and Al-0.15% Ti and Al-0.03% Ti-0.03% B alloy based on 99.99% pure aluminium.

Specimen	Holding time, min	Melting temperature, °C	Atmosphere			Air			Argon gas			Nitrogen gas		
			720	800	850	720	800	850	720	800	850	720	800	850
99.99% Al	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99.5% Al	10	1.0	2.1	2.2	1.0	2.1	2.5	1.0	2.1	2.5	1.0	2.1	2.5	1.0
	30	1.0	2.1	2.3	1.0	2.1	2.6	1.0	2.1	2.6	1.0	2.3	2.6	1.0
	60	1.0	2.1	2.2	1.0	2.1	2.7	1.0	2.1	2.7	1.0	2.1	2.6	1.0
Al-0.15% Ti	10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13
	30	0.13	0.34	0.30	0.10	0.30	0.30	0.26	0.30	0.26	0.26	0.26	0.30	0.30
	60	0.13	0.33	0.33	0.13	0.33	0.30	0.34	0.30	0.34	0.34	0.34	0.56	0.56
Al-0.03% Ti —0.03% B	10	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	30	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33	0.31	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	60	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33	0.30	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31

— : Cast structure is only columnar grain.

最高溶解温度に保持した後冷却し鋳造温度に30分保持し後鋳造した場合、純度 99.99% のアルミニウムの鋳造組織は柱状晶のみであったが、純度 99.9% および 99.5% のアルミニウムならびに純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムを基材に用いた Al-1.2% Mn, Al-4% Cu および Al-0.15% Ti 合金について、Fig.30 に示した実験結果より最高溶解温度に保持した影響は、鋳造温度 (700°C) に保持することによって消失する事が認められた。

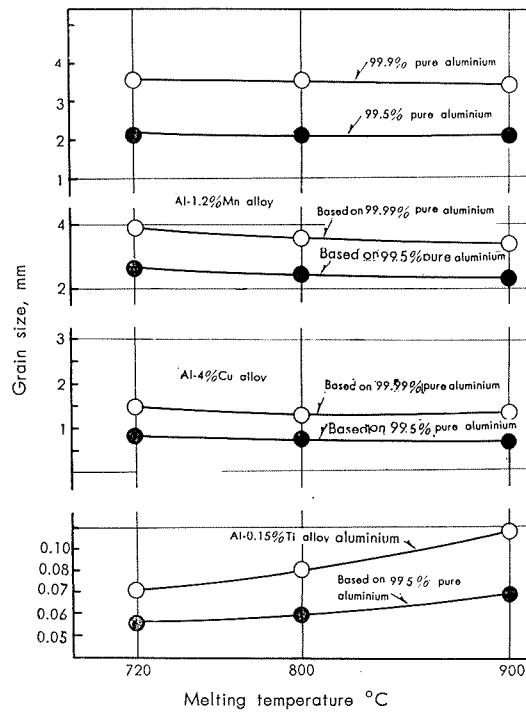


Fig. 30 Effect of the maximum melting temperature on the grain size of cast 99.9% and 99.5% pure aluminium, Al-1.2% Mn, Al-4% Cu and Al-0.15% Ti alloy based on 99.99% and 99.5% pure aluminium. (Casting after holding 2 hrs at maximum temperature and 700°C)

3.3.2 溶解の際の雰囲気の影響

純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムならびに純度 99.99% のアルミニウムを基材とした Al-0.15% Ti 合金および Al-0.03% Ti-0.03% B 合金について溶解時の雰囲気の影響を調べた実験結果を Table 14 に示した。

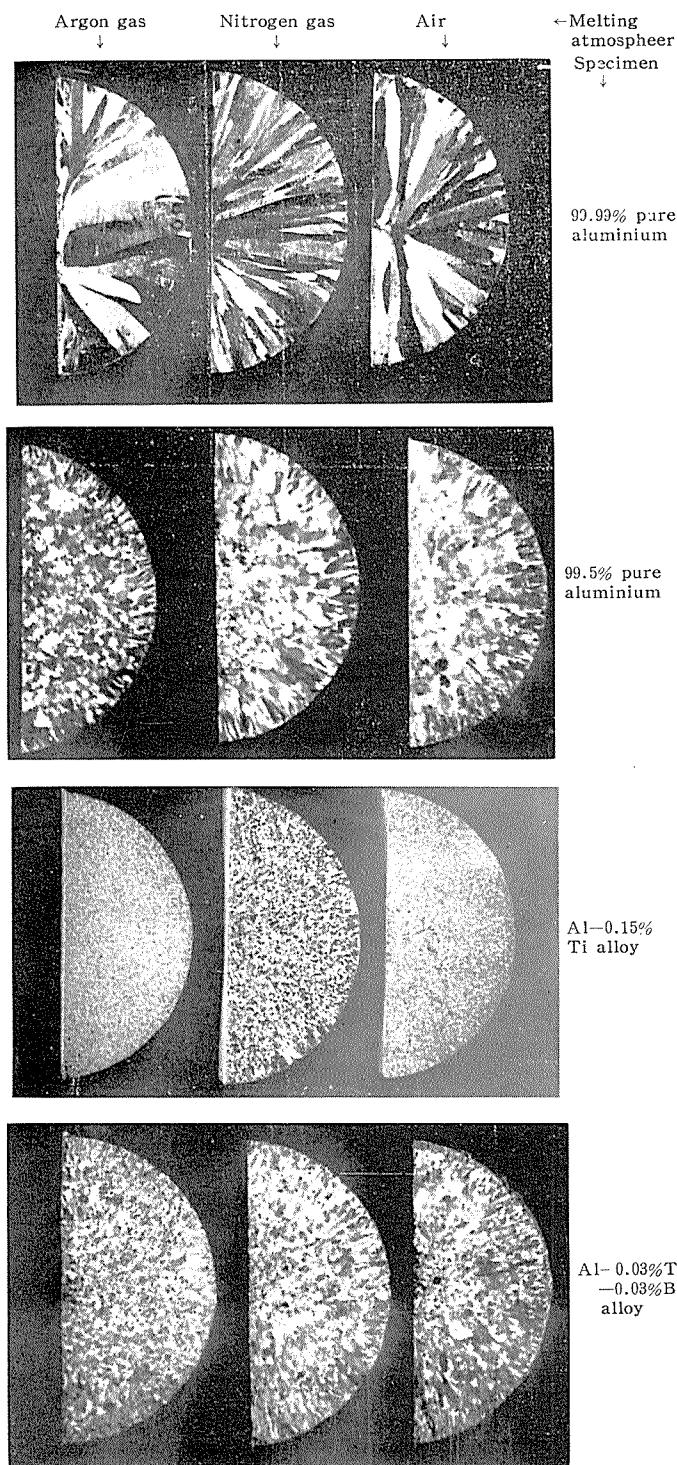


Photo. 13 Effect of the melting atmosphere on the cast structure of the 99.99% and 99.5% pure aluminium and Al-0.15% Ti and Al-0.03% Ti-0.03% B alloy based on 99.99% pure aluminium. $\times \frac{1}{4}1$

Tableにおいて純度 99.99% のアルミニウムの試料においては空気中、アルゴンガスあるいは窒素ガスのいずれの雰囲気で溶解しても铸造組織は柱状晶のみである。純度 99.5% のアルミニウム試料においては、上述の各雰囲気の相異は铸造組織に影響を与えない。Al-0.15% Ti 合金試料においては空気およびアルゴンガスの各雰囲気で溶解した場合より、窒素ガス雰囲気で溶解した場合の方が铸造組織

が粗大化する傾向を有し、特に 850°C で 60 分間保持した場合に溶解雰囲気の影響が明瞭に現われている。Al-0.03% Ti-0.03% B 合金試料においては、溶解雰囲気が铸造組織に与える影響は殆んど認められない。Photo 13 に結果の一例として、以上述べた試料を 850°C で溶解し 60 分保持した後、 720°C で铸造した場合の肉眼組織を示した。

3・3・3 溶湯の脱ガス処理の影響

純度 99.9% および 99.3% のアルミニウムならびに純度 99.9% のアルミニウムを基材とした、Al-1.2% Mn、Al-4% Cu および Al-0.15% Ti 合金試料について塩素ガス処理を行った結果、純度 99.99% のアルミニウムは塩素ガス処理の影響をうけず铸造組織は柱状晶のみであったが、純度 99.9% および 99.3% のアルミニウムにおいては Fig. 31 に示す如く塩素ガス処理によって铸造組織は粗大化の傾向を示すがその程度は、最初の 6 分間に特に強く 3 種の合金もまた、いずれも同様の傾向を示した。

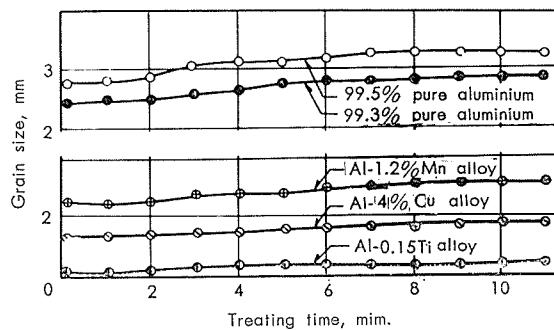


Fig. 31 Effect of the chlorination on the grain size of cast 99.9% and 99.3% pure aluminium, Al-1.2% Mn, Al-4% Cu and Al-0.15% Ti alloy based on the 99.9% pure aluminium.

純度 99.99%、99.9% および 99.3% のアルミニウムならびに純度 99.9% のアルミニウムを基材とする Al-1.2% Mn 合金および Al-4% Cu 合金について窒素ガス処理を行った結果、純度 99.99% のアルミニウムの铸造組織は窒素ガス処理によって影響をうけず柱状晶のみであるが、純度 99.9% および 99.3% のアルミニウムならびに 2 種の合金の铸造組織は Fig. 32 に示す如く、いずれも窒素ガス処理によって粗大化の傾向を示した。

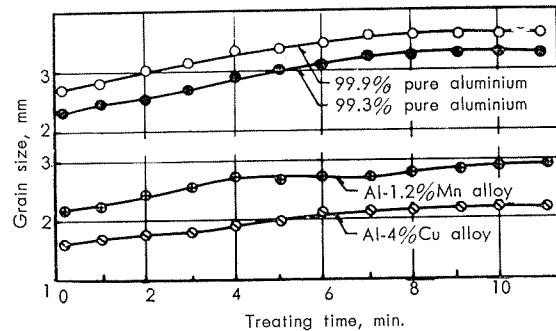


Fig. 32 Effect of the nitrogen gas treatment on the grain size of the cast 99.9% and 99.3% pure aluminium, Al-1.2% Mn and Al-4% Cu alloy based on the 99.9% pure aluminium.

純度99.99%のアルミニウムを基材に用いたAl-0.15%Ti合金について窒素ガス処理を行った実験結果はFig.33に示す如くその铸造組織の窒素ガス処理による粗大化は塩素ガス処理による粗大化の傾向よりやや強い。

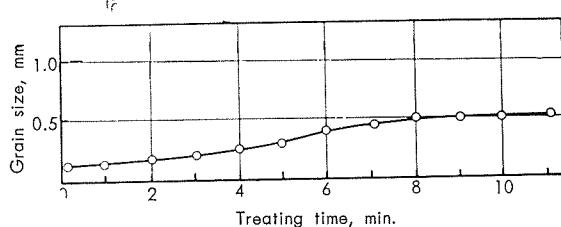


Fig. 32 Effect of the nitrogen gas treatment on the grain size of the cast Al-0.15% Ti alloy based on 99.99% pure aluminium.

以上の結果に基いて、アルミニウムおよびその合金の铸造組織に与える溶解条件の中、最高溶解温度の影響について検討しよう。

純度99.99%のアルミニウムの铸造組織は、最高溶解温度によって影響されないが、純度99.9%および99.5%のアルミニウムならびにそれぞれのアルミニウムを基材とするAl-1.2%Mn、Al-4%CuおよびAl-0.15%Ti合金の铸造組織は最高溶解温度の上昇とともに粗大化する傾向を有する。しかし、Al-0.15%Ti合金は他の合金に比較してその傾向は比較的少い。

アルミニウムおよびその合金の組織の溶解温度による影響についての従来の研究の主なものは次の通りである。³⁹⁾ Murphy, Wells、およびPayneらは、Al-2.5%Cu-1.5%Ni-1.2%Fe-1.2%Si-0.8%Mgの铸造組織が750°C以上で溶解し720°Cで铸造した場合に粗大化を起すのは、アルミニウムの凝固の際にForegein nucleiとなる物質が、750°C以上で消失するのであろうと推察している。又、山口氏¹⁶⁾および太田氏⁴⁰⁾はアルミニウムおよびAl-5%Cu合金の铸造組織は、溶解温度（铸造温度は700°C一定）が800°Cを超えると著しく粗大化したと述べ BernsteinはAl-4.3%Si合金ならびにAl-4%Cu合金にホウ素、チタニウムあるいはジルコニウムを単独にそれぞれ0.05%、0.15%および0.23%添加した場合の铸造組織におよぼす溶解温度の影響を検討し上述の合金の铸造組織は、ホウ素、チタニウム、あるいはジルコニウムの添加により溶解温度の上昇とともに粗大化が減少し、かつ、添加元素の中ではホウ素が、上述合金の溶解温度による铸造組織の粗大化最も減少させ、チタニウムがそれにつきジルコニウムは溶解温度による上述合金の铸造組織の粗大化の防止に効果が少いことを認めている。また Kondic¹⁷⁾およびSchuttらは、純度99.99%のアルミニウムを670°Cおよび950°Cで溶解し、670°Cに加熱したニッケルルッボに铸込み直ちに水冷した場合に純度99.99%のアルミニウムは、いずれの溶解温度でも、铸造組織は柱状晶のみであったが、99.55%のアルミニウムは、950°Cで溶解した試料の铸造組織は柱状晶のみで、670°Cで溶解したものは微細な自由晶となり溶

解温度950°Cの場合でも670°Cで铸造しその温度で30分間保持して水冷した場合には再び微細な自由晶となると述べ、この原因として純度99.55%のアルミニウムにおいては、溶湯の凝固の際にForegein nucleiとしてアルミニウムの晶出をうながす物質が存在しているため、この物質はアルミニウムの溶融点より20°C～50°C上の温度範囲で溶湯中で存在しているが、970°Cの様な高温で不安定な形となり溶融点より20°C～50°C上の温度範囲に冷却すると再び出現してアルミニウム溶湯の凝固の際にForegein nucleiとしてアルミニウムの晶出をうながすためであろうとしている。また同氏等は特に、純度99.99%のアルミニウムにチタニウムを0.02%添加した合金が、99.55%のアルミニウムと同様な傾向を示すことより、微量チタニウムがForegein nucleiとしての作用をするのではなかろうかと述べている。

著者の実験の結果においても、純度99.99%のアルミニウムの铸造組織は、溶解温度の上昇とともに粗大化の傾向の大いことより、アルミニウム中の不純物の中で、凝固の際に核として作用する物質があると考えても大した誤りはないものと考えられる。またAl-0.15%Ti合金の铸造組織の溶解温度の変化にともなう粗大化の傾向が少いのは、2.3に述べた原因によるものであろうと考えられる。

溶解時の雰囲気はアルミニウムの铸造組織には影響を与えない。特に空気中で溶解した場合とアルゴンガス中で溶解した場合に铸造組織に差のことより、アルミニウム溶湯の酸化はアルミニウムの铸造組織に影響を与えるものとは考えられない。Al-0.15%Ti合金の铸造組織が、窒素ガス中の溶解でやや粗大化するのは、湯溶の脱ガス処理を窒素ガスで行なった場合にも認められた。この点については次に述べる脱ガス処理の検討と共に検討する。

溶湯の塩素ガスあるいは窒素ガスいずれの脱ガス処理によっても純度99.99%のアルミニウムの铸造組織は影響をうけないが、純度99.9%および99.5%のアルミニウムおよびそれを基材としたAl-1.2%Mn合金、Al-4%Cu合金およびAl-0.15%Ti合金においては、脱ガス処理によって铸造組織は粗大化するが、その傾向は窒素ガス処理の方が塩素ガス処理よりも大きい。⁸⁾

CibulaによるとAl-0.29%Ti合金を760°Cで窒素ガス処理を実施した場合、チタニウムの含有量は処理する前と後で変化はなかったが、铸造組織は粗大化したと報告している。著者の実験においてもAl-0.15%Ti合金の铸造組織は窒素ガス処理によってやや粗大化の傾向を有しているので、Al-Ti系合金の包晶点附近のチタニウム含有量で認められる微細化現象が溶湯を窒素ガス処理をした場合にも認められるか否かを検討するために、純度99.99%のアルミニウムにチタニウムを0.01%～0.5%の範囲で変化させた試

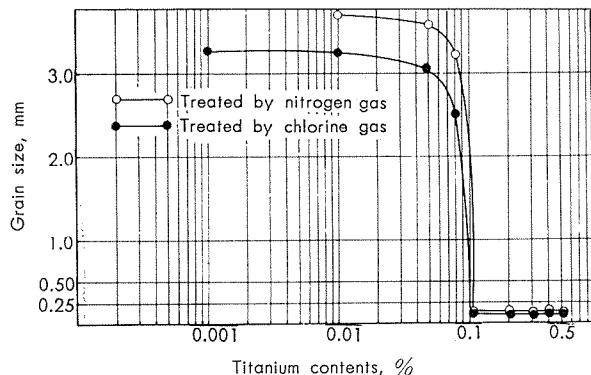


Fig. 34 Effect of the Nitrogen gas treatment on the grain size of cast Al-Ti alloy based on the 99.99% pure aluminium.

料500gを760°Cで溶解し、300cc/minの割合で30分窒素ガスを通過させ750°Cで鋳造した。その結果をFig.34に示した。その場合もチタニウム含有量0.1%以上を含有する試料はそれ以下の試料の鋳造組織に比較して著しく微細化していることを認めた。

Table 15 Chemical composition of the 99.8%, 99.7% and 99.5% pure aluminium virgin metal.

Purity of aluminium, %	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.8	0.004	0.134	0.054	Tr	Tr	Ni1	Tr	0.006	99.802
99.7	0.005	0.154	0.089	0.002	0.020	Ni1	0.001	0.007	99.722
99.6	0.008	0.204	0.080	0.007	0.020	Ni1	0.007	0.006	99.668

Table 16 Chemical composition of the alloy specimen.

Alloy	Purity of base aluminium, %	Chemical composition, %								
		Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	
Al-1.2% Mn	99.99	0.001	0.001	0.001	1.21	Ni1	Ni1	Ni1	0.0002	
	99.9	0.004	0.031	0.022	1.22	Ni1	Ni1	Ni1	0.004	
	99.3	0.031	0.48	0.143	1.23	0.02	Ni1	Ni1	0.009	
Al-4% Cu	99.99	4.16	0.001	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.0002	
	99.9	4.06	0.031	0.022	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.004	
	99.3	4.16	0.49	0.143	0.01	0.02	Ni1	Ni1	0.009	
Al-0.15% Ti	99.99	0.001	0.001	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.0002	
	99.9	0.004	0.031	0.022	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.004	
	99.3	0.031	0.48	0.143	0.01	0.02	Ni1	Ni1	0.009	
Al-0.005% Ti Al-0.05% Ti Al-0.10% Ti	99.99	0.001	0.001	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.0002	
	99.99	0.001	0.001	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.05	
	99.99	0.001	0.001	0.001	Ni1	Ni1	Ni1	Ni1	0.105	

4. 鋳造条件が鋳造組織におよぼす影響

4.1 実験材料

実験材料は化学成分をTable 15に示した純度99.8%、99.7%および99.6%アルミニウム地金以外は2.1にのべたものと同じものを用いた。

Table 17 Melting and casting condition of the specimen testing the effect of casting temperature on the cast structure.

Melting temperature °C	680	710	730	750	810	850	910
Casting temperature °C	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Mould temperature °C	670	700	720	750	800	850	900

100

4.2 実験方法および装置

実験試料としてはアルミニウムは地金をそのまま使用し、合金には純度99.99%、99.9%および99.3%アルミニウムを基材としTable 16に化学成分を示したAl-1.2%Mn合金、Al-4%Cu合金、およびAl-0.15%Ti合金ならびに純度99.99%アルミニウムを0.005%、0.05%、0.1%添加したものを作製した。

鋳造温度が鋳造組織におよぼす影響を調査するための試料には、純度99.99%、99.9%および99.3%のアルミニウムならびにこれら3種のアルミニウムを基材としたAl-1.2%Mn合金、Al-4%Cu合金およびAl-0.15%Ti合金を用いた。試料200gを電気抵抗炉で黒鉛ルツボによって溶解し2.2に述べた装置、Table 17に示した鋳造条件によって鋳造した。

鋳造の際の溶湯の冷却速度が鋳造組織におよぼす影響を検討するための試料には純度99.9%および99.3%のアルミ

ニウムを用いた。溶湯の冷却速度の測定はRuddleの方法を用いた。Fig. 35に装置の概要を示した。

図において①の湯ダメより②の金型に溶湯を鋳造する。③は0.4mmφのアルメルークロメル熱電対で、溶湯に浸される部分には予めアルミニナセメントを水に溶かしたものをお塗りし800°Cで焼き付けたものの先端を金型の中心部と周辺の間の1/3すなわち図に示した部分に位置せしめ、鋳造後の温度低下を測定した。④はコンバーターで熱電対より発生する微小直流電流を交流に変換し、さらに⑤の増幅器により増幅させ⑥のペン書きオシログラフにより冷却曲線を描かせた。以上の装置には⑦の熱電対に予め鋳込温度に相当する電位を与え、鋳造の際のペン書きオシログラ

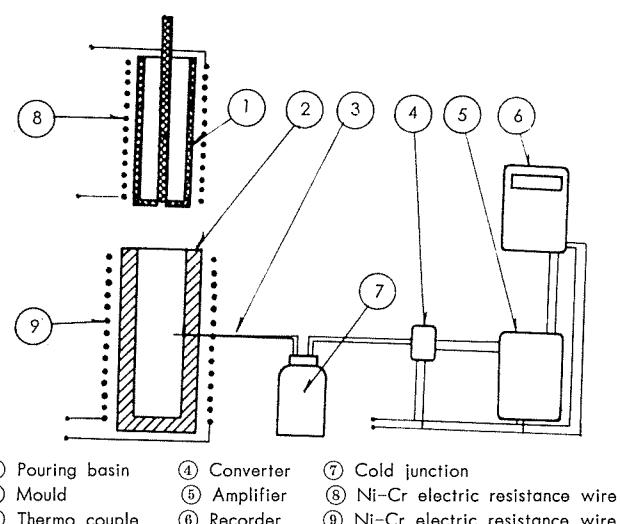


Fig. 35 Schematic diagram of the measuring cooling ratio during casting.

の真温度に対するズレを防止することにした。冷却速度の算出には Ruddle の実験と同じく Fig.36 に示した冷却曲線の中、铸造温度を一定とした場合の凝固開始の温度までの温度差を Δt とし、それまでに経過した時間 Δs の比で表わした。

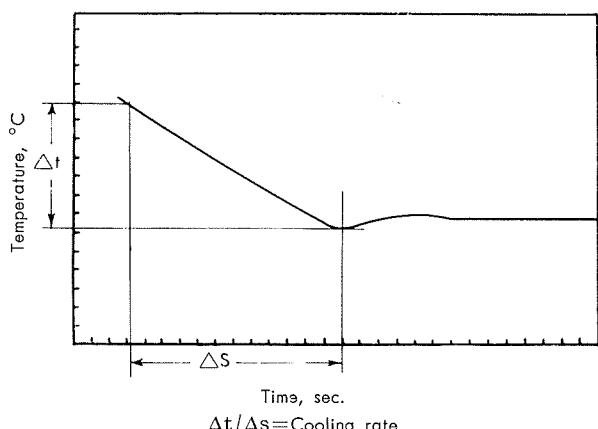


Fig. 36 Calculation method of cooling ratio of molten metal.

本装置は、2.2.に報告したものと铸造方法は全く同一であるがこの装置による試料の重量では、冷却が速すぎ正確な測定が困難であるので、湯ダメ寸法は、内寸 $65\phi\text{mm} \times 200\text{mm}$ 、铸造口の径 $5\text{mm}\phi$ とし、金型寸法は同じく $65\phi\text{mm} \times 200\text{mm}$ のものを使用し、 2kg の溶湯を Table 18 に示した铸造条件によって铸造した。

Table 18 Melting and casting conditions of specimens for testing the effect of cooling rate on the cast structure.

Mould temperature: 230°C const	Melting temp. $^\circ\text{C}$	700 ↓ 730 ↓ 760 ↓ 810 ↓ 830 ↓ 910 ↓
	Casting temp. $^\circ\text{C}$	690 720 750 800 850 900
Casting temperature: 720°C const	Melting temp. $^\circ\text{C}$	730
	Mold temp. $^\circ\text{C}$	100 200 300 400 500 600

結晶粒の大キサは Fig.37 に示した断面の肉眼組織につ

いて図中○印の 3ヶ所を 1.1 に述べた方法によって測定しその平均をもって決定した。

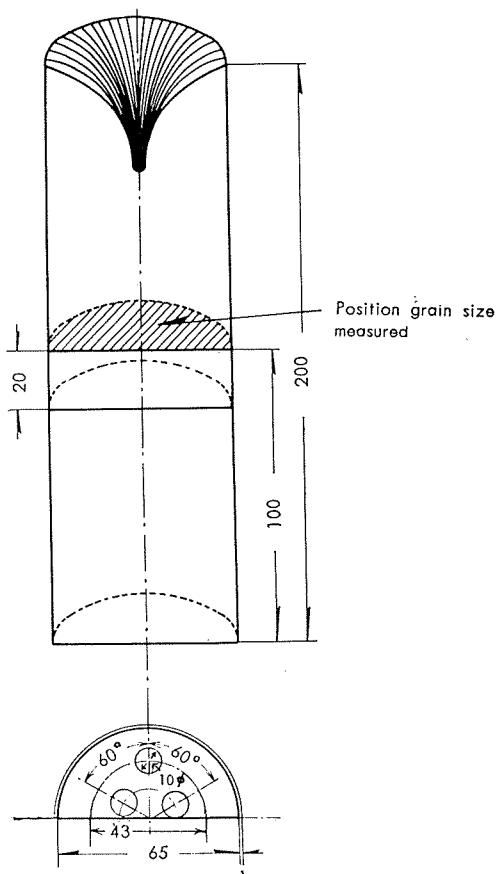


Fig. 37 Position of measuring grain size.

铸造速度と铸造組織の関係を検討するための試料には、純度 99.3% のアルミニウムを用いた。実験装置は前述の溶湯の冷却速度が铸造組織におよぼす影響を検討したものとほぼ同じであるが、ただ湯だめの铸造口の径を $5\text{mm}\phi \sim 10\text{mm}\phi$ の範囲で変化させて Table 19 に示した铸造条件によって溶湯 2kg を铸造し単位時間に铸造される溶湯量をもって铸造速度とした。

Table 19 Melting and casting condition for testing the effect of the casting speed on the cast structure.

Melting temperature, $^\circ\text{C}$	700 ↓ 710 ↓ 730 ↓
Casting temperature, $^\circ\text{C}$	690 700 720
Diameter of casting spout, mm	5, 6, 7, 8, 9, 10
Mould temperature, $^\circ\text{C}$	100

結晶粒の大キサの測定は前述の溶湯の冷却速度と铸造組織の関係を検討した試料について行ったものと同様である。

凝固方法と铸造組織の関係の調査には純度 99.99%、99.9%、99.8%、99.7%、99.6%、99.5% および 99.3% アルミニウムならびに純度 99.99% アルミニウムにチタニウムを $0.005 \sim 0.1\%$ の範囲で添加したものを用い、凝固の方法には、Fig.38 に示した実験装置により铸造塊の底部より頭部へ凝固 (Directional solidification) させたものと 2.2. にの

べた装置によって金型铸造 (Progressive solidification) したものとを比較した。

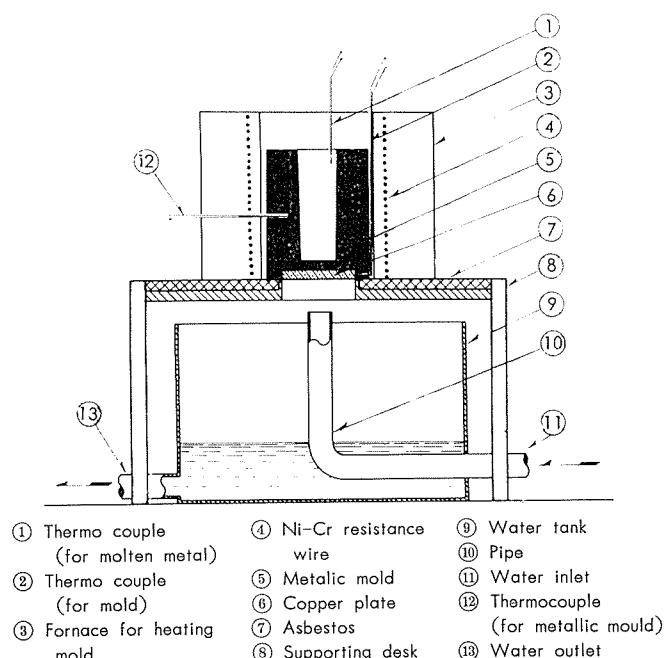


Fig. 38 Casting apparatus for directional freezing of specimen.

図において ①は溶湯の温度測定用の熱電対であり ②および⑫には金型⑤の温度測定用の熱電対である。③は金型加熱用の電気炉で④は Ni-Cr 加熱線である。⑥は銅板で

金型の冷却効果を増加させる目的ではめ込んだもの、⑦はアスベストで金型温度が保持され、温度の低下を防止するためである。⑨は水槽で铸造後 ⑩の冷却筒により 5000cc/min の割合で水を流出させ ⑬より余剰の水を外部に流出させる。所定の温度に溶解しておいた試料を、所定の铸造温度に加熱しておいた金型に铸造し铸造後は加熱炉の電圧を下げ 鑄型底部より 冷却せしめ一方向よりの凝固 (Directional solidification) を行わせた。

4・3 実験結果および考察

4・3・1 鑄造温度と铸造組織の関係

Table 20に、純度99.99%、99.9%および99.3%のアルミニウムの铸造温度と铸造組織の関係を示した。

表において、純度 99.99% のアルミニウム試料においては、铸造温度の高低にかかわらず 鑄造組織は柱状晶が大半をしめており、純度 99.9% のアルミニウムにおいては 750°C 以上の温度で铸造した場合、柱状晶が大半をしめている。純度 99.3% のアルミニウムにおいては、850°C 以上の温度で铸造した場合、铸造組織は柱状晶が大半をしめている。すなわち、铸造組織の大半が柱状晶に変化する铸造温度はアルミニウムの純度が低下するにしたがって高くなる。又、純度99.3%のアルミニウム試料においては 670°C で铸造した場合、極めて微細な铸造組織を得る。Photo. 14 はその実例を示したものである。

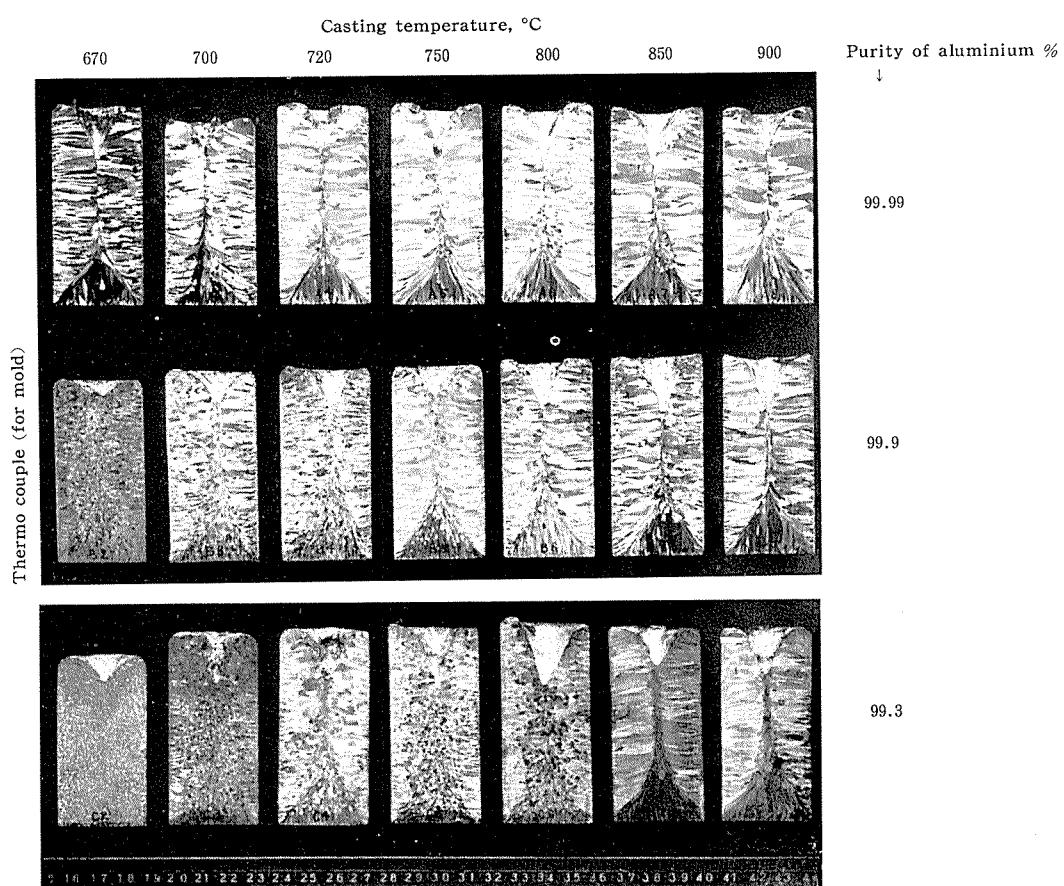


Photo. 14 Effect of the casting temperature on the cast structure of the 99.99, 99.9, and 99.3% pure aluminium.

Table 20 Effect of the casting temperature on the cast structure of the 99.9 and, 99.99, 99.3% pure aluminium.

Casting temperature °C	Purity of aluminium %	99.99		99.9		99.3		
		Cast structure	Shapes of grain	Grain size mm	Shapes of grain	Grain size mm	Shapes of grain	Grain size mm
670			C	—	C + E	2.1	E	1.2
700			C	—	C + E	3.1	E	1.5
720			C	—	C + E	4.1	C + E	1.8
750			C	—	C	—	C + E	3.1
800			C	—	C	—	C + E	3.1
850			C	—	C	—	C	—
900			C	—	C	—	C	—

同様な実験を、上述の3種のアルミニウムをそれぞれ基材としたAl-1.2%Mn、Al-4%CuおよびAl-0.15%Ti合金について行った結果をFig.39に示した。

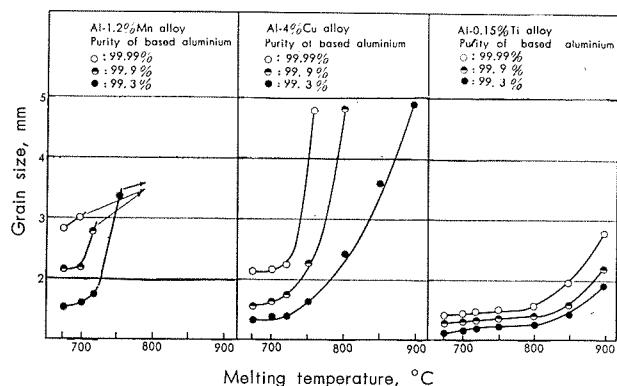


Fig. 39 Effect of casting temperature on the grain size of Al-1.2% Mn, Al-4% Cu and Al-0.15% Ti alloy based on the 99.99, 99.9 and 99.3% pure aluminium.

Al-1.2%Mn合金においては、純度99.99%のアルミニウムを基材とした試料においては700°C以上で、純度99.9%のアルミニウムを基材とした試料においては720°C以上で、純度99.3%のアルミニウムを基材とする試料においては900°Cでそれぞれ铸造した場合、铸造組織の大半は柱状晶に変化する。Al-0.15%Ti合金の場合には、上述の3種のアルミニウムおよびAl-1.2%Mn合金およびいずれの場合よりも铸造温度が铸造組織におよぼす影響は少なくいずれの純度のアルミニウムを基材とした合金も850°Cおよび900°Cで铸造した場合にも铸造組織の大部分は自由晶であり、しかも粗大化の程度はAl-4%Cu合金に比較して少なかった。

4・3・2 溶湯の冷却速度と铸造組織の関係

Fig. 40に純度99.9%および99.3%のアルミニウムについて、金型温度200°Cを一定として、铸造温度の変化による冷却速度の変化に基づく铸造組織の変化を示した。

又、同純度の2種のアルミニウムについて、铸造温度を720°Cとして、金型温度の変化による冷却速度の変化に基づく铸造組織の変化をFig. 41に示した。これらの結果を純度99.3%アルミニウムの場合を例にして比較して示したFig. 42より明らかに認められる如く、同一冷却速度を有する同一純度のアルミニウムについて冷却速度が3°C/sec

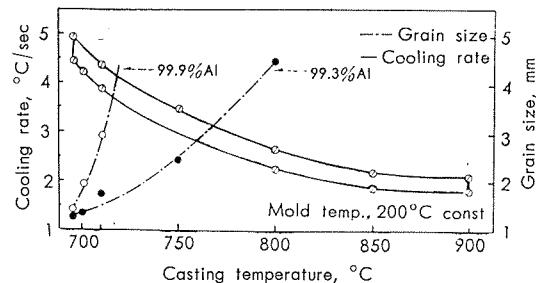


Fig. 40 Effect of cooling rate and casting temperature on the grain size of cast 99.9 and 99.3% pure aluminium.

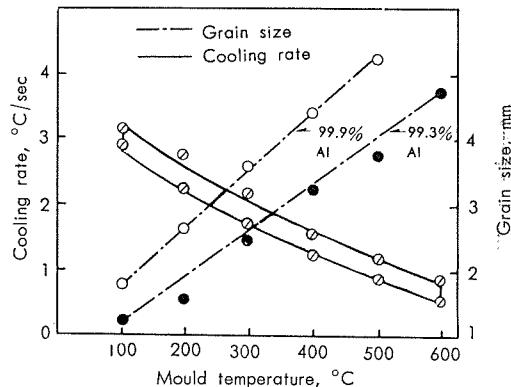


Fig. 41 Effect of the mould temperature on the grain size of the cast 99.9 and 99.3% pure aluminium.

附近より大きい場合には、同一冷却速度を有する試料においても、铸造温度の変化に基づいて冷却速度を変化させた試料の方が、金型温度の変化に基づいて冷却速度を変化させた試料より铸造組織の結晶粒は粗大であるが冷却速度が3°C/sec附近より小さい場合には、同一冷却速度を有する試料においても铸造温度の変化に基づいて冷却速度を変化させた試料の方が金型温度の変化に基づいて冷却速度を変化させた試料より铸造組織の結晶粒は微細である。

4・3・3 鑄造速度の影響

Fig. 43に純度99.3%のアルミニウムの铸造組織におよぼす铸造温度の影響を調べた結果を示した。

铸造温度が690°Cの比較的低い温度で铸造された試料においては、铸造速度の変化に対する結晶粒の大キサの変化は余り認められないが、铸造温度が700°Cおよび720°Cで铸造された試料においては、铸造速度が速くなるにしたがって铸造組織は粗大する傾向を有している。

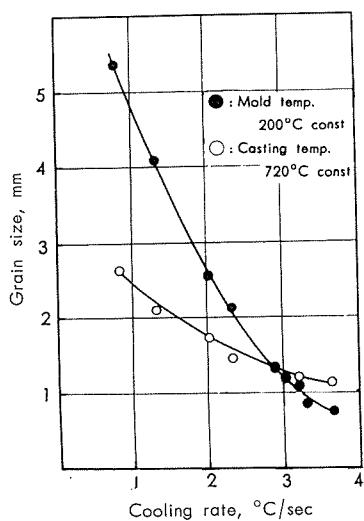


Fig. 42 Effect of the cooling rate on the grain size of cast 99.3% pure aluminium.

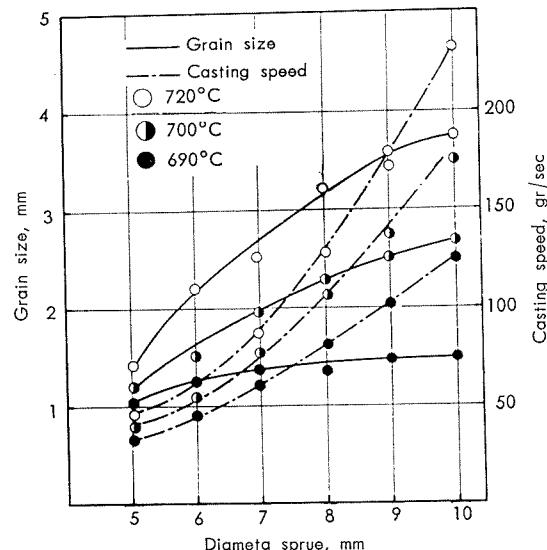


Fig. 43 Effect of the casting speed on the grain size of cast 99.3% pure aluminium.

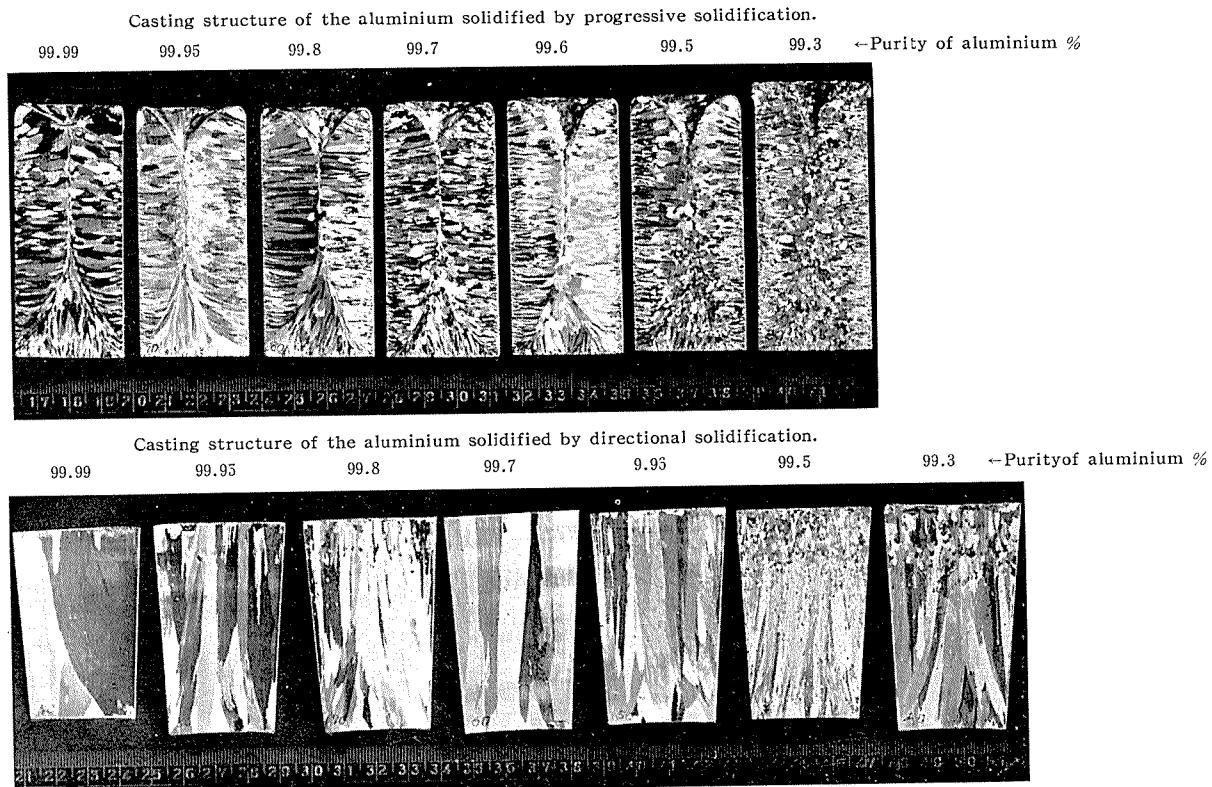


Photo. 15 Effect of the method of solidification on the cast structure of the 99.99%~99.3% pure aluminium. $\times 1/2.3$

4.3.4 凝固方法と铸造組織の関係

Photo. 15に純度99.99%、99.95%、99.8%、99.7%、99.6%、99.5%および99.3%のアルミニウムを720°Cでチル金型（型温100°C）に2.に述べた装置で漸進的凝固法（Progressive solidification）により铸造した場合と、4.2に述べた装置で一方向性凝固法（Directional solidification）により铸造した場合の铸造組織は相異する。例えば、純度99.3%のアルミニウムの場合、铸造壁の周辺より凝固が同時に進行した試料では铸造組織の大半は自由晶となるが、铸造底部より主として一方向に頭部に向

って冷却させた試料では、試料の頭部に若干の自由晶を認めるが、尚柱状晶が大半を占めている。

Photo. 16に純度99.99%のアルミニウムを基材とし、チタニウムをそれぞれ0.001%、0.005%、0.01%、0.05%および0.105%に変化させ、铸造底部よりの冷却を主体とした試料の铸造組織を示した。写真において、チタニウムの含有量0.105%試料においては、铸造底部よりの冷却を主体としているにもかかわらず、微細な自由晶を示している。チタニウム含有量0.05%試料においては、試料頭部に若干の自由晶の存在が認められるが組織の大部分を占める

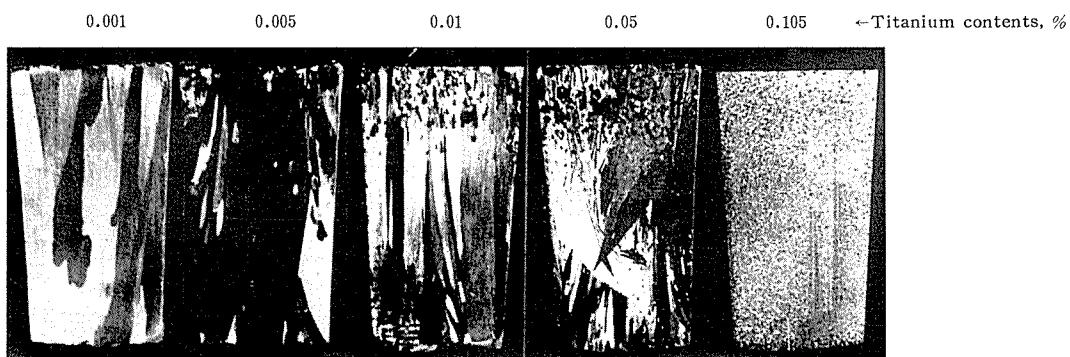


Photo. 16 Cast structure of Al-Ti alloy specimen solidified from bottom of the mold by directional solidification.

柱状晶部分には羽毛状組織 (Fieder kristalle) の存在が認められる。チタニウム量が0.05%~0.005%の試料では柱状晶が大半を占め、試料の頭部には若干の自由晶を認める。更にチタニウムの少い 0.001% 試料においては、柱状晶のみである。

以上実験の結果、アルミニウムおよびその合金の鋳造条件は第3に報告した溶解条件より、鋳造組織にあたえる効果は大きいことが認められた。

以上の結果について考察しよう。まず鋳造温度については純度 99.99% アルミニウムの鋳造温度の変化により変化せず、柱状晶のみであるが純度 99.3% のアルミニウムにおいては 670°C で鋳造したものの鋳造組織は微細な自由晶のみで、また合金においても、基材のアルミニウムの純度が低いほどその傾向が強い。また同一純度のアルミニウムを基材とした合金では、Al-0.15% Ti 合金にその傾向が強く、Al-4% Cu 合金がそれにつき、Al-1.2% Mn 合金は比較的その傾向が少ない。

この原因は鋳造温度の変化により溶湯の冷却速度が変化したために鋳造組織が変化したものとも考えられるが冷却速度が鋳造組織に与える影響について実験した Fig. 42 の結果によると、同一冷却速度においても鋳造温度の変化とともに冷却速度の変化が鋳造組織に与える影響の方が、金型温度の変化とともに冷却速度の変化による影響より大きく鋳造温度の変化とともに冷却速度のみが鋳造組織を決定するものとは考えられない。あるいは、鋳造温度が高いものは溶湯の粘性が低くなると考えられるから、本実験に用いた実験装置のごとく、湯だめより一定の鋳込口から溶湯を鋳造する様な方法では、鋳造温度が高くなる程、鋳込みの際の鋳込口における溶湯の抵抗が少くなり、そのため、鋳造速度が早く、4. 3. 3. に述べたごとく鋳造組織が粗大化したのかも知れない。そこで鋳造温度にもとづく鋳造速度の変化を純度 99.99% アルミニウムを基材とした Al-1.2% Mn、Al-4% Cu、および Al-0.15% Ti 合金の溶湯 200g 全量が鋳造温度 670°C~900°C の間で測定したところ Table 21 に見られる如く、溶湯の鋳込速度は、本実験の範囲では大差がないことが認められしたがって鋳造温度の上昇による鋳造組織の粗大化は鋳造速度の直接影響とも考えられない。

Table 21 Effect of casting speed on the cast structure of the some specimens.

Specimens	Casting temperature, °C	Casting time (sec) of total amount of molten metal (200 gr) was cast.			
		670	700	800	900
99.99% Al		4.3	4.2	4.1	4.0
99.3 % Al		4.1	4.0	3.8	3.5
Al-12% Mn		4.2	4.2	3.9	3.8
Al-4% Cu		4.3	4.3	4.0	3.8
Al-0.15% Ti		4.1	4.1	3.9	3.6

¹⁷⁾ Kondic および Shutt は鋳造温度と溶解条件の関係を検討し、純度 99.99% アルミニウムの鋳造組織は、670°C~860°C の範囲で鋳造した場合には柱状晶のみであるが、純度 99.55% アルミニウムおよび高純度アルミニウムに 0.02% Ti を添加した試料を、670°C および 685°C で鋳造した場合に微細な自由晶のみであることを認め、この原因として 670°C および 685°C においては溶湯中に Foregein nuclei が尚存在しており、これが凝固の際のアルミニウムの凝固をうながす核として使用するものであると述べ、Cibula の報告しているごとく、チタニウムが TiC の形で Foregein nuclei となり、微細な組織を得たものであろうとの考察を行っている。

著者の実施した実験においては、純度 99.3% アルミニウムのチタニウム含有量が 0.01% 以下であるため、Kondic および Shutt の行なった実験結果をそのままあてはめるわけにはいかないが、純度 99.3% アルミニウムにおいては融点よりほぼ 20°C の過熱の範囲で著しく微細化することは、単に冷却速度のみによって決定されるものではないであろうと考えられる。

つぎに、凝固方法の相違が鋳造組織におよぼす影響について考察する。中尾氏は純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムについて、鋳型底部よりの冷却を主体とした凝固による鋳造組織について詳細に研究し、低純度アルミニウム試料について鋳塊の頭部に発生する自由晶の成因は、純アルミニウムが下から冷却され上に向って凝固してゆくとき、溶湯上部も冷却されればそこへ核が発生し、この核が成長して結晶粒となり、比重差により溶湯中を沈降して下から成長して来た柱状晶の上部に達し、柱状晶（本論文で云う自由晶）を生ぜしめることにあるとし、純アルミニウ

ム中のチタニウムがCibula⁸⁾の報告しているごとくTiCの形になると推定し、このTiが核発生を促進したものであろう。したがって粒状晶部分ではチタニウムの偏析があり平均チタニウム含有量0.008%の試料で0.013%の含有量を示したと述べている。

著者はこの点を確かめる目的で、純度99.99%、および99.9~99.3%の範囲で純度をえたアルミニウムを用いて、鋳型壁の周辺より同時に内部に凝固を進行させた試料と、底部より凝固させた試料についてそれぞれFig.44に示した位置において、特に底部より凝固させた鋳塊の頭部に自由晶の存在しているものはその部分について、定量分光分析装置(Applied Research Latoratory製)によって分析を行なった。その結果をTable 22およびTable 23に示した。Table 22は鋳型壁の周辺より、同時に内部に凝固を進行させた試料の結果であるが、純度99.99%および99.9%のアルミニウム試料においては、殆ど鉄、ケイ素およびチタニウムの偏析は認められない。又、純度99.8%以下のアルミニウムにおいては比較的鉄偏析が鋳塊の底部に認められる。Table 23は鋳型の底部より凝固を進行させた試料についての結果であるが、純99.99%、99.9%および99.8%のアルミニウム試料においては、殆ど鉄、ケイ素およびチタニウムの偏析は認められていない。

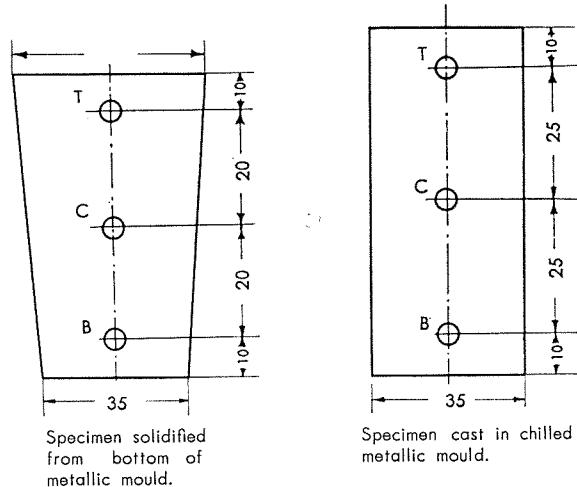


Fig. 44 Position of the spectrographic analysis of the specimen.

又、純度99.7%以下の純度のアルミニウムにおいては、若干、鉄の偏析が鋳塊の頭部に多い様であろうが、特にチタニウムの偏析が多くはなかった。

そこでPhoto.16に示した純度99.99%アルミニウムにチタニウムを0~0.105%の範囲で変化させた試料について同様の方法によって分析を行なった結果をTable 24に示したが、この試料においても特に自由晶部分には、中尾氏の推定している様にチタニウムの偏析は認められず、本実験試料に認められた自由晶はチタニウムが溶湯中でTiCの形となってアルミニウムの晶出をうながす核として作用したものとは考えられない。

Table 22 Segregation of the iron, silicon and titanium in the 99.99%~99.3% pure aluminium specimen solidified by progressive solidification.

Purity of aluminium, %	Position of analysis *	Chemical composition, %		
		Fe	Si	Ti
99.99	T	0.001	Tr	0.0002
	C	0.002	C.001	0.0003
	B	0.001	0.001	0.0002
99.9	T	0.030	0.021	0.004
	C	0.033	0.021	0.004
	B	0.031	0.022	0.004
99.8	T	0.118	0.050	0.007
	C	0.134	0.054	0.007
	B	0.149	0.059	0.006
99.7	T	0.136	0.080	0.007
	C	0.140	0.084	0.007
	B	0.150	0.089	0.007
99.6	T	0.202	0.080	0.006
	C	0.193	0.071	0.006
	B	0.262	0.091	0.006
99.5	T	0.244	0.147	0.009
	C	0.249	0.151	0.008
	B	0.262	0.147	0.009
99.3	T	0.473	0.143	0.006
	C	0.430	0.134	0.007
	B	0.526	0.152	0.006

* T : Top of the casting C : Center of the casting B : Bottom of the casting

Table 23 Segregation of the iron, silicon and titanium in the 99.99%~99.3% pure aluminium specimen solidified by directional solidification.

Purity of aluminium, %	Position of analysis *	Chemical composition, %		
		Fe	Si	Ti
99.99	T	0.001	Tr	0.0002
	C	0.002	0.001	0.0003
	B	0.001	Tr	0.0002
99.9	T	0.029	0.020	0.003
	C	0.033	0.024	0.004
	B	0.032	0.022	0.004
99.8	T	0.140	0.061	0.006
	C	0.144	0.062	0.007
	B	0.147	0.063	0.007
99.7	T	0.155	0.093	0.007
	C	0.155	0.092	0.007
	B	0.162	0.094	0.008
99.6	T	0.242	0.088	0.006
	C	0.242	0.087	0.006
	B	0.250	0.084	0.006
99.5	T	0.280	0.161	0.008
	C	0.275	0.158	0.008
	B	0.272	0.156	0.008
99.3	T	0.525	0.158	0.007
	C	0.495	0.156	0.007
	B	0.517	0.156	0.007

* T : Top of the casting C : Center of the casting B : Bottom of the casting

又、Photo 16において、チタニウムの含有量0.05%⁴²⁾のものに羽毛状組織が認められている。Rosenthal⁴³⁾および中尾氏によれば溶湯静止の状態より一方向に急速に激固した場合、鋳造組織の全体が自由晶にならない程度のチタニウム添加量で、羽毛状晶の発生が認められるとしている

が、本実験の結果においても同様な結果を示している。さらにチタニウムの含有量が、0.105%の試料においては、铸造組織の全体が微細な自由晶を示している。

Table. 24 Segregation of titanium in the Al-Ti alloy specimen based on 99.99% pure aluminium solidified by the directional solidification.

Nominal titanium content, %	Position of analysis	Titanium contents, %		
		Top of casting	Center of casting	Bottom of casting
0		0.0002	0.0003	0.0002
0.005		0.005	0.006	0.005
0.05		0.05	0.06	0.05
0.105		0.101	0.105	0.106

微細化の認められなかった、純度99.99%、99.8%および99.3%アルミニウム試料と、上述のAl-0.105%Ti合金試料の、凝固方向に直角な断面の腐食像(Etching figure)を検討した結果をPhoto. 17およびPhoto. 18に示した。

純度99.99%、99.8%および99.3%のアルミニウム試料においては、いずれも熱流の方向に100を軸とする面のみしか認められなかつたが、Al-0.105%Ti合金試料においては明かに熱流の方向に100を軸とする面以外の面が認められた。

RothおよびSchippers⁴⁴⁾は、鋳型の底部より凝固させた純度99.5%アルミニウムおよびそれに微量のチタニウムおよびホウ素を添加し铸造組織を微細化した試料の凝固方向に直角な断面の腐食像を検討した結果、純度99.5%アルミニウム試料においては、熱流の方向に100を軸とする面しか認められなかつたが、微量のチタニウムおよびホウ素を添加した試料においては、熱流方向に100を軸とする面以外の面を認めたと述べている。一般に、アルミニウムの様に面心立方格子の結晶構造を有する金属は熱流方向に平行に100軸をもつ面が成長するとされているが、上述のAl-

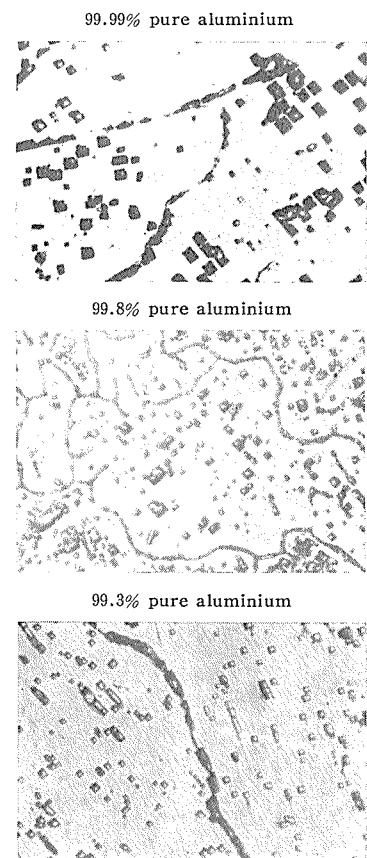


Photo. 17 Etching figure of surface parallel to bottom of the cast 99.99%, 99.8% and 99.3% aluminium specimens solidified from bottom by directional solidification.

本実験の結果では、包晶点におけるチタニウム含有量に近い範囲で急激な微細化を認め、2.において得た結果とあわせて、アルミニウムの铸造組織は、Cibula⁸⁾の報告しているごとく、アルミニウムに含有されているチタニウムがアルミニウムの溶湯中でTiCの形となつたと推定

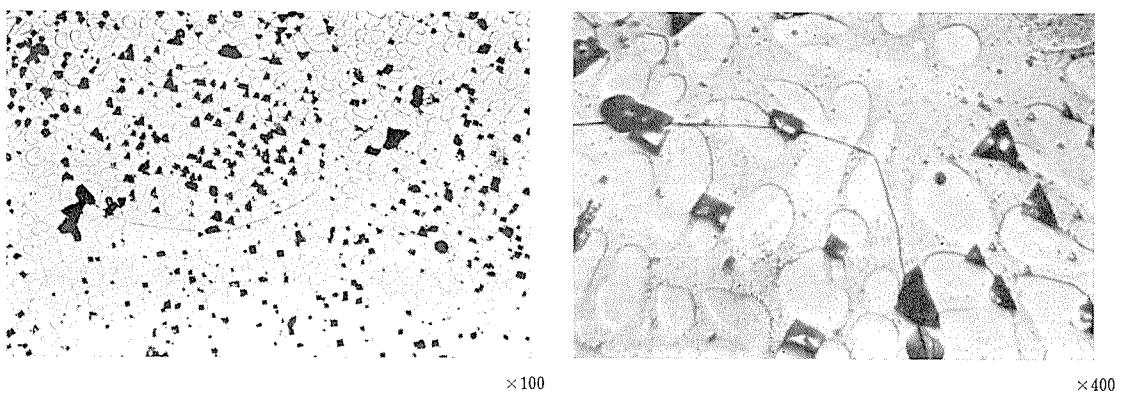


Photo. 18 Etching figure of the surface parallel to bottom of the Al-0.105% Ti casting specimen based on 99.99% pure aluminium solidified from bottom by directional solidification.

0.105%Ti合金試料は含有するチタニウムの量によって凝固の2.3に述べた理由により凝固の際に初晶として晶出したアルミニウムの周辺は急激に凝固させざるを得なくなり必ずしも熱流方向とは無関係な凝固の様相をたどるものと考えても大した過りではないと思われる。

すれば溶湯アルミニウム凝固の際の晶出をうながす核となり微細化が促進されることも不可能とは思えないが、著者はそれよりも溶湯アルミニウムが凝固する際、初晶として晶出した不飽和アルミニウム固溶体の周辺液相濃度が増加し、それぞれ合金の液相線の勾配のないもの（例えばAl-

Ti、Al-B、あるいはAl-Zr系合金)は急速な凝固をたらざるを得なくなり微細化する効果の方が大きいものと考える。

5. 総括

本報告においては、アルミニウムおよびその合金鉄塊の铸造組織を支配すると考えられる因子の中、化学成分、溶解条件および铸造条件の影響について、鉄込重量200grの小型の円柱型の鉄塊を用いた実験室的な規模において研究を行なった。

まず化学成分については、アルミニウム地金の不純物として他の元素より比較的多量に含有されている鉄およびケイ素のアルミニウムの铸造組織におよぼす影響について、純度99.99%アルミニウムに鉄およびケイ素を種々の割合で添加して調べ、さらに純度99.99%、99.5%および99.3%のアルミニウムにホウ素、ペリリウム、カドミウム、クローム、銅、マンガン、マグネシウム、ニッケル、ケイ素、スズ、チタニウム、タンクステン、亜鉛およびジルコニアムをそれぞれ主として工業用材料として含有される程度に添加して、アルミニウムの铸造組織におよぼす影響を調べた。

溶解条件については、純度99.99%、99.9%、9.5%および99.3%アルミニウムならびに上述の化学成分の影響についての実験の結果にもとづいてマンガン、銅およびチタニウムをそれぞれ1.2%、4%および0.15%添加したアルミニウム合金を主体としてそれからの铸造組織におよぼす最高溶解温度およびその温度に保持する時間、溶解の雰囲気および脱ガス処理の影響について調べた。

铸造条件については、上述のごとき試料を主体としそれらの铸造組織におよぼす铸造温度、铸造速度および溶湯の冷却速度の影響を調査しさらに凝固方法については漸進的凝固法(Piogressive solidification)あるいは鉄塊の底部より頭部へ凝固(Directionol solidification)させる一方向性凝固法がアルミニウムの铸造組織に与える影響について調査した。

実験の結果次のことが認められた。

(I) 化学成分については次のことが認められた。

- 純度99.99%アルミニウムの铸造組織におよぼす工業用純アルミニウムの不純物として含有されている程度の鉄およびケイ素の影響は、鉄の方がケイ素より大きく、また鉄およびケイ素を共に上述の範囲で添加した場合には、鉄あるいはケイ素をそれぞれ単独で添加した場合よりもアルミニウムの铸造組織を微細化する傾向が強く、特に鉄/ケイ素の量比が0.9~2の範囲添加した場合微細化が著しいことが認められた。
- 純度99.99%アルミニウムに主として工業的に添加される範囲で、ホウ素、ペリリウム、カドミウム、クローム、銅、マンガン、マグネシウム、ニッケル、ケイ素、スズ、チタニウム、タンクステン、亜鉛およびジルコニアム

を添加した場合これら元素がアルミニウムの铸造組織におよぼす影響にもとづいて次の3群に分類され得る事を認めた。

- アルミニウムの铸造組織に影響を与えない元素群
クロームおよびマンガン
 - アルミニウムの铸造組織を微細化するが、その程度が(c)項に示す極めて微量の添加で著しく铸造組織を微細化する元素の程度にはおよばない元素群
カドミウム、銅、ニッケル、スズ、亜鉛、マグネシウムおよびケイ素
 - 極めて微量の添加でアルミニウムの铸造組織を微細化する元素群
ホウ素、ペリリウム、チタニウム、タンクステンおよびジルコニアム
3. 工業用純アルミニウムの铸造組織の微細化について上述の3群の元素の中、微細化効果のある元素の代表として、銅、マグネシウム、亜鉛、ホウ素、ペリリウムおよびチタニウムをとりあげこれらの添加を行なった実験の結果、ペリリウム以外の元素は純度99.99%アルミニウムに添加した場合より微細化の傾向は強いことを認めた。ペリリウムを純度99.3%アルミニウムに添加した場合は铸造組織の微細化は認められなかった。
4. チタニウムおよびホウ素の同時添加によるアルミニウムの铸造組織の微細化はCibula⁸⁾が述べているごとく、アルミニウムの铸造組織の微細化はこれら元素を単独で添加した場合より効果のあることを確めた。
5. 上述の化学成分がアルミニウムの铸造組織微細化の原因について、まず、工業純アルミニウム中に含有されている鉄(約0.7%以下)およびケイ素(約0.6%以下)がアルミニウムの铸造組織に与える影響が鉄の方がケイ素より大きく且つ、同時に添加した場合の方が微細化の効果の大きいことはアルミニウムの凝固の際の過冷現象はケイ素よりも鉄を添加した場合の方が大きくさらにそれを単独で添加した場合より同時に添加した場合の方が大きいことを顕微鏡組織に認められる樹枝状晶の大キサより判定し、その結果として铸造組織が微細化したものと考えた。

銅、マグネシウムおよび亜鉛等の6項の元素がアルミニウムの铸造組織の微細化にあたえる効果については、これら元素中特にアルミニウムの铸造組織の微細化に効果のあるマグネシウム、効果の中程度の銅および効果の比較的小い亜鉛を添加した試料の顕微鏡組織を調査し、樹脂状晶の大キサを調査した結果、マグネシウムを含有したものは最も少なく銅を含有したものがそれにつき亜鉛を含有したものが最も大きかった。又これら合金の凝固の際の過冷温度実測の結果もAl-Mg系合金が過冷温度が最も大きくAl-Cu系合金およびAl-Zn系合金の順に過冷温度が少なくなることを認めた。

これらの事実より以上述べた元素がアルミニウムの铸造組織を微細化する原因は、これら添加元素がアルミニ

ウムの凝固の際の過冷現象を促進させたがって铸造組織は微細化するものと考察した。微量の添加で効果の著しいチタニウム、ホウ素、ジルコニウムおよびベリリウムの微細化については、チタニウム、ホウ素、ジルコニウムはアルミニウムとの状態図における液相線の勾配が大きいので凝固の際に初晶として晶出した不飽和アルミニウム固溶体の周辺の液相濃度が合金の平均成分濃度より高くなつた場合に、急速に凝固せざるを得なくなりしたがって微細化するものと考えた。したがってアルミニウムと添加元素の状態図における液相線の勾配がマンガンあるいはクロームのごとく低いものは上述のごとき凝固に際しての初晶として晶出する不飽和アルミニウムの周辺の濃度変化も少なく、且つこれら添加元素はアルミニウムに強制固溶される割合が多いため上述のチタニウム、ホウ素、ジルコニウムのごとき効果がなく純金属にた凝固様相を示し微細化しないものと考えられる。ベリリウムについては比較的アルミニウムとの状態図において液相線の勾配は少いが強制固溶され難いことは顕微鏡組織にも明かに現われている。したがってアルミニウムの铸造組織を微細化する効果が大きいものと考察した。

不純物の多いアルミニウムに[I]2b項およびc項の元素を添加した場合微細化の影響が著しいのは、上述のごとく、アルミニウム中に不純物として比較的多量に含有されている鉄およびケイ素のアルミニウムの铸造組織の微細化の影響が加算されるためと鉄およびケイ素のために添加さるべき元素のアルミニウムに対する固溶度が減少するためではなかろうか。ベリリウムのみ純度99.3%アルミニウムに添加した場合微細化効果の認められないのは、ベリリウムのアルミニウムに対する固溶度がケイ素の存在により増加するのではなかろうか。

[II] 溶解条件の影響について

- 最高溶解温度は、純度99.99%アルミニウムに対しては影響を与えない。しかし純度99.9%以下のアルミニウムおよび純度99.99%アルミニウムを基材とするAl-4%Cu合金、Al-1.2%Mn合金あるいはAl-0.15%Ti合金においては最高溶解温度の上昇は铸造組織を粗大化する傾向を有している。しかしその傾向は铸造温度700°C程度で保持すれば保持時間とともに減少の傾向がある。
- 最高溶解温度に保持することは、純度99.99%アルミニウムの铸造組織には影響を与えないが、純度99.9%以下のアルミニウムならびに純度99.99%アルミニウムを基材とするAl-1.2%Mn合金、Al-4%Cu合金およびAl-0.15%Ti合金の铸造組織は若干ではあるが、800°Cで保持することにより粗大化させる傾向がある。しかし上述の合金の中ではAl-0.15%Ti合金が最も粗大化の傾向が少ない。
- 溶解の際の雰囲気、特に空気中の溶湯の酸化は純度99.99%、および99.5%アルミニウムの铸造組織には影響

を与えない。窒素ガス中で850°C以上の温度で溶解した場合には純度99.99%アルミニウムを基材とするAl-0.15%Ti合金の铸造組織は若干粗大化する傾向があるがチタニウムの含有量が0.1%以下の粗大化の傾向よりは少なく大気中で溶解した場合と同様チタニウム添加量による急激な微細化効果は0.1%程度のチタニウム添加量で認められる。

- 溶湯の脱ガス処理が純度99.99%、99.9%、99.5%および99.3%アルミニウムおよび純度99.99%アルミニウムを基材とするAl-1.2%Mn合金、A-14%Cu合金およびAl-0.15%Ti合金の铸造組織に与える影響は、窒素ガス処理による脱ガス処理の方が、塩素ガス処理のそれより大きい。
- 上述の各影響は[I]の化学成分がアルミニウムの铸造組織に与える影響より少い。

[III] 鑄造条件について

- 铸造温度は純度99.99%アルミニウムの铸造組織には影響を与えない。純度99.3%アルミニウムならびに純度99.99%、99.9%および99.3%純度のアルミニウムを基材に用いたAl-4%CuおよびAl-0.15%Ti合金の铸造組織は铸造温度が融点より50°C過熱した範囲では微細な自由晶となる。又純度99.9%アルミニウムならびに純度99.99%、99.9%および99.3%アルミニウムを基材とするAl-1.2%Mn合金の铸造組織は上述の範囲の铸造温度でも微細な自由晶になり難い。
- 溶湯の冷却速度が純度99.3%アルミニウムに与える影響は、同一冷却速度においても、铸造温度の変化(金型温度一定)にもとづく冷却速度の変化が铸造組織に与える影響の方が金型温度の変化(铸造温度一定)にもとづく冷却速度の変化が铸造組織に与える影響より大きい。
- 铸造速度が早い程アルミニウムの铸造組織は粗大化する傾向があり、铸造温度の上昇と共にこの傾向が強くなることが認められた。
- 凝固方法は、アルミニウムの铸造組織に大きい影響を与える。純度99.3%アルミニウムでは金型壁の周囲より漸進的に凝固(Progressive solidification)させた場合铸造組織の大半は自由晶であるが、铸塊底部より頭部へ凝固(Directional solidification)させた場合その大半は柱状晶に変化する。しかし、铸型底部より頭部へ凝固(Directional solidification)させた場合においてもAl-0.15%Ti合金においては铸造組織は微細な自由晶である。
- 铸造条件の調整は、添加元素とともにアルミニウムの铸造組織を決定する重要な因子である。

参考文献

- F.E. Stokeld: J. Inst. Metals, 76 (1949-50), 453.
- A.G.C. Gwyer, H.W.L. Phillips: J. Inst. Metals 68 (1942), 47.
- J.T. Hobbs: *Grain Control in Industrial Metallurgy* (Published by the ASM), 209,

- 4) 池野尚志： 日本金属学会誌， 17 (1953), 579.
- 5) F.kasz, P.C. Varley, J. Inst. Metals, 76 (1950), 404.
- 6) H. Richaud: Rev. Metall, 51 (1954), 1039.
Rev. Aluminium, 54 (1957), 1039.
- 7) D. Eborall : J. Inst. Metals, 76 (1949), 295.
- 8) A. Cibula : J. Inst. Metals, 76 (1949), 321.
- 9) F. A. Crossley, L. F. Mondolfo: J. Metals, 3 (1950), 1143.
- 10) E. Wells: Metal Industry, 63 (1943), 114,139.
- 11) H. Röhrig: Metallwirtschaft, 10 (1931), 105.
- 12) A. Dumds: Rev. Metall, 41 (1944), 273.
- 13) G. Bowen, H. Bernstein: Trans. ASM, 40 (1948), 209.
- 14) De Piero, H. Bernstein: Trans ASM, 43 (1951), 635.
- 15) C. Panseri, B. Gustalla: Aluminio, 10 (1941), 262.
- 16) E. Böhm: Aluminium, 20 (1938), 168.
- 17) V. kondic, D. Schutt: J. Inst. Metals, 78 (1950), 105.
- 18) 山口珪次、大田義雄： 日本金属学会誌， 6 (1942), 5.
- 19) 美馬源次郎、柴田喜三： 軽金属， 16 (1955), 95.
- 20) H.Pessel: Metal Progress, 28 (1935), 61.
- 21) G. Siebell, D. Altenpohl, H. M. Cohen: Z. Metallkde, 44 (1953), 536.
- 22) 中尾善信： 軽金属， 10 (1956), 25.
- 23) W. L. Fink, L. A. Willey: Metals Hand Book (1958), 1161.
- 24) W. L. Fink, L. A. Willey: Metals Hand Book (1958), 1166.
- 25) G. Phragmen: J. Inst. Metals, 77 (1950), 489.
- 26) 沢村宏、森田志郎： 日本金属学会誌， 14 (1950), 30.
- 27) W.L. Fink, L.A. Willey, C.B. Smith :
Metals Hand Book (1958), 1159.
- 28) W.L. Fink, L. A. Willey :
Metals Hand Book (1958), 1163.
- 29) E.A. Anderson: Metals Hand Book (1958), 1167.
- 30) A. Fink, L.A. Willey: Metals Hand Book (1958), 1159.
- 31) W.L.Fink, L.A.Willey: Metals Hand Book (1958), 1163.
- 32) W.L. Fink, L.A. Willey: Metals Hand Book (1958), 1156.
- 33) W. Hofmann, W. Jänicke: Z. Metallkde 28 (1936), 1.
- 34) W. L. Fink, L.A. Willey :
Metals Hand Book (1958), 1167.
- 35) W. L. Fink, L. A. Willey :
Metals Hand Book (1958), 1168.
- 36) W. Hofmann, H. Wieher: Z. Metallkde, 33 (1941), 369.
- 37) G. Falkenhagen, W. Hofmann :
Z. Metallkde, 43 (1952), 69.
- 38) 大日方一司、畑栄一、山路賢吉： 日本金属学会誌， 17 (1953), 496.
- 39) A. J.Morphy, S. A. E Wells, R. J. M. Payne :
Metal Industry, 55 (1939), 733.
- 40) H. Bernstein: J. Metals, 7 (1954), 603.
- 41) R. W. Roddle: J. Inst. Metals, 76 (1950), 1.
- 42) H. Rosenthal: P. B. Report PB 123907 (1958).
- 43) W. Roth, M.Shippers: Z. Metallkde, 47 (1956), 79.
- 44) A. R. E. Singer, P. H. Jennings: J. Inst. Metals,
73 (1947), 197.

P

49

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 1 JAN., 1962

時効硬化型 Cu-Zr-Cr 合金に関する研究

水野桂一

住友軽金属工業株式会社

論 文

時効硬化型 Cu-Zr-Cr 合金に関する研究

水 野 桂 一 *

Study on The Precipitation Hardenable Copper-Zirconium-Chromium Alloy

by Keiichi Mizuno

It is known that chromium copper alloy is the most common material for electrode of resistant welding machine, because it has high electrical conductivity and high strength. The present experimental studies have been conducted to search after more excellent material.

The following results are obtained.

1. The recrystallization temperature and precipitation hardenability of chromium-copper alloy are improved by adding small amount of zirconium, and by intermediate cold reduction between solution annealing and temper treatment. These treatments make it more heat-resistant and of higher hardness.
2. The hardness of copper alloy containing fairly large amount of zirconium, 1%~2%, is improved by cold working after solution annealing, but their recrystallization temperature are not raised by the addition of increasing amount of zirconium and rather over aging phenomena started rapidly on these alloys. On the contrary, the chromium-copper alloy containing the same amount of zirconium has a high strength and excellent heat resistant characteristics after heat treatment.
3. From the changes of the electrical resistivity of solution treated materials during heating and cooling from room temperature to 700°C, it has been obtained 0.5% chromium, 0.2~0.6% zirconium alloy is the most precipitation hardenable alloy. It might be possible to presume that there is a formation of some type of compounds related to chromium and zirconium, except Cu₃Zr or α -Cr precipitate whose effects are known by the report of W. Köster and of C. E. Lundin. But, the exact form of precipitate was not determined by the present X-Ray analysis.
4. From the changes in electrical conductivities and structures of alloys, the outline of copper corner phase diagram of copper-zirconium alloy and copper-zirconium-chromium alloy have been obtained.
5. The chromium copper alloy containing 0.2~0.6% zirconium has a high strength and hardness at elevated temperature compared with chromium-copper and zirconium-copper alloys.

1. 緒 言

クロムを約 0.6 % 含有する Cu-Cr 合金は、熱処理により、高い導電性と高強度を示すため、抵抗溶接用電極材又は接点材として広く利用されている。著者は、数年前より Cu-Cr 合金に較べ更に優れた材料を探究する目的で、各種強力銅合金の時効硬化性、導電性、機械的性質等について実験を重ねてきた。主な合金として、Cu-Be 系¹⁾、Cu-Ti 系²⁾、Cu-Ag 系³⁾ および Cu-Cr-X 系^{4), 5)} を対称に実験を行ったが、強度、導電性を併せ持つと云う面からみて Cu-Cr-X 系が最もこの種材料として望みのものと考えられた。Table 1 にこれら合金成分と、焼入、焼モドシ処理後の導電率の値を示した。一定のクロムを含有する

銅に対して、少量の Si, Fe, Ti, Be, Li, Zr, Sn 等の効果をしらべた結果、ジルコニウムが最も有効と判断され更に検討を進めることとした。純銅に対するジルコニウムの影響については、C. E. Lundin,⁶⁾ W. Hodge⁷⁾ 等の報告にあるごとく、溶体化処理後の焼モドシでは、カタサ增加は比較的小いが、冷間加工により、焼モドシ硬化性が促進されるのと、再結晶温度が極めて高くなるため、高度の耐熱性が望まれる。Cu-Cr 合金に少量のジルコニウムを添加した場合については、古くは、H. R. Hensel⁸⁾ 等の報告があるが詳細な記載はない。

近年 M. V. Zakharov⁹⁾ 等の報告によると、平衡状態図上、銅側の Corner において、それぞれ、Cu-Cr および Cu-Zr 2 元系のそれに比し、Cu-Zr-Cr 合金では、

Table 1 Electrical conductivity as a function of additive elements. Material solution treated at 970°C, quenched and aged at 475°C.

Chemical composition, %,

Cr	Ti	Be	Li	Zr	Sn	Electrical Cond, %
0.5	0.01	83.2
...	0.15	41.8
...	1.0	16.4
...	...	0.07	69.3
...	...	0.18	65.3
...	...	0.50	42.8
...	0.06	69.9
...	0.40	35.3
...	0.62	...	86.5
...	1.10	...	74.2
...	2.12	...	71.0
...	0.09	79.3
...	0.22	71.8
...

高温において著しく α -固溶体の領域を増大する現象が紹介されている。事実、著著の実験においても、Cu-Zr-Cr 合金はそれぞれの 2 元合金に比較して焼モドシ処理後のカタサ增加が著しく高い傾向がみられる。ただ、上記 M. V. Zakharov の報告のごとき大きな Solubility の増大については、多少の疑問が持たれる。本報告は、これら各 2 元、すなわち Cu-Cr および Cu-Zr 合金と Cu-Cr-Zr 3 元合金についての析出硬化現象を熱処理時の電気抵抗、カタサおよび X 線的にしらべてみたものについて記した。

2. 実験結果

2.1 試料および実験方法

試料はすべてアルゴン気流中で高周波電気炉により溶解し、熱間鍛造、熱間圧延により 2 mm 厚の板材と、抽伸加工により 2 mm 径の線材とに加工した。これら試料の化学成分を Table 2 に示した。又、結論を得られなかったが、Laue X 線解析用には、これら試料を 8 mm 径の黒鉛坩堝に入れ、更に石管管で保護し、径 80mm のエレマ炉で、溶融点直上の 1100°~1200°C から 15~30mm/hr

Table 2 Chemical compositions of specimens.

No.	Chemical composition, %		
	Cu	Cr	Zr
1	Rem.	...	0.08
2	0.15
3	0.37
4	0.50
5	1.60
6	2.00
7	...	0.50	0.05
8	...	0.51	0.10
9	...	0.50	0.19
10	...	0.52	0.42
11	...	0.54	0.62
12	...	0.50	1.10
13	...	0.53	2.12

の速度で下降させ、単結晶を作製した。高温電気抵抗の測定は、試料を溶体化処理後、真空中において、常温から 700°C まで約 6 °C/min. の定速で上昇、下降させた場合の抵抗の変化を測定した。なほ、この場合溶体化処理はすべてソルトバスを用いて行った。

2.2 時効処理による硬度変化

少量添加によりジルコニウムは銅の再結晶温度をかなり上昇させる事が知られている。勿論、時効硬化性の合金であるが、その硬化量は僅かで、溶体化処理後、高度の冷間加工度を加えた場合最も効果がのぞまる。そして、添加量は 0.1~0.2% でかなりの影響がみられるものである。Fig. 1 は 0.08~0.37%Zr を含む Cu-Zr 合金と 0.5%Cr を含む Cr-Cu 合金に 0.05%~0.42%Zr を添加した Cu-Zr-Cr 合金について、970°C で溶体化処理後 50% の冷間加工を加え、その後 475°C で長時間時効処理を行ったときのカタサと時間の関係を示したものである。Plain の Cu-Cr および Cu-Zr 合金に較べ、Cu-Cr-Zr 合金が長時間 Over aging しないことがこれらの図から知られる。Fig. 2 はジルコニウム含有量の更に高い Cu-Zr 2 元系について同様の処理をほどこしたもので、ジルコニ

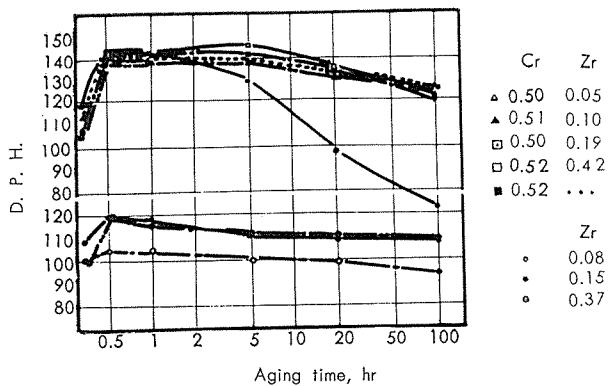


Fig. 1 Effect of aging time on hardness materials solution annealed at 970°C, quenched, cold rolled to 2 mm sheet (50 % reduction) and aged at 475°C.

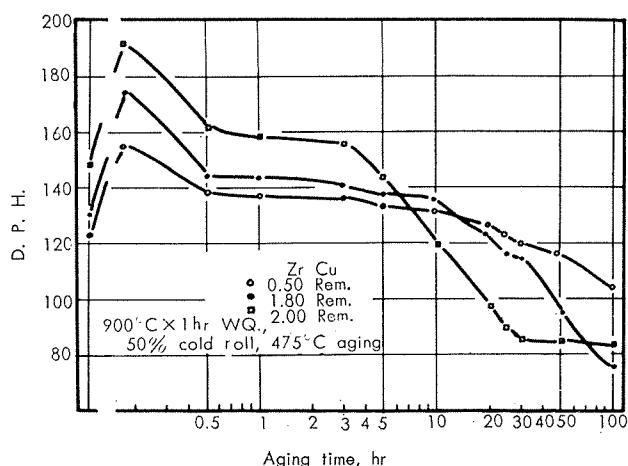


Fig. 2 Effect of aging time on the hardness of solution annealed and cold rolled sheet, aging at 475°C.

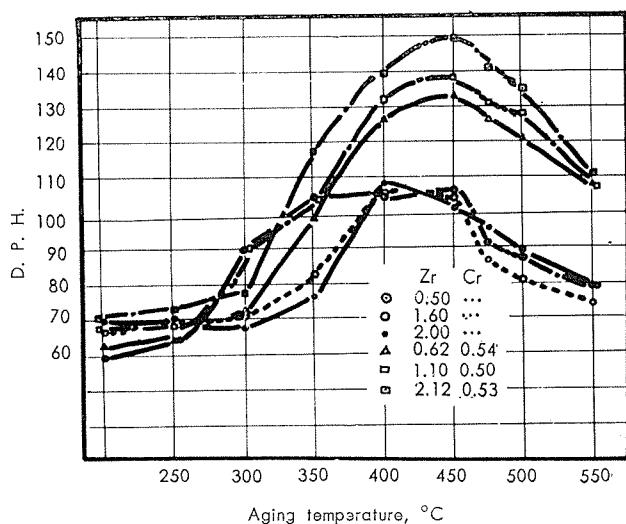
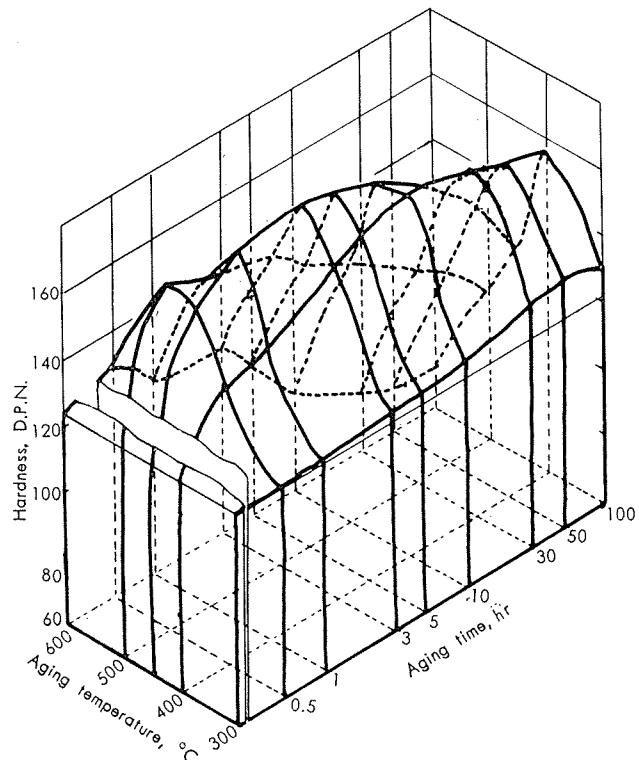
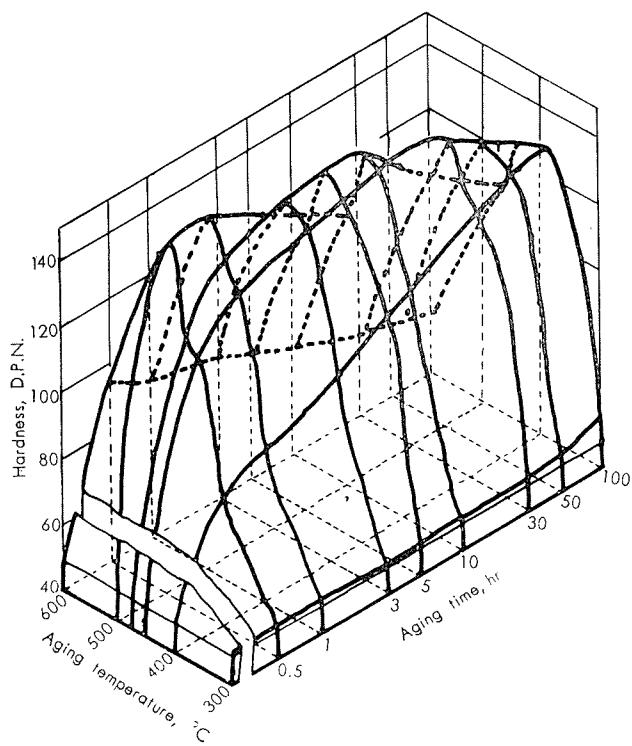


Fig. 3 Effect of aging temperature on the hardness of solution annealed specimens, Solution annealed at 950°C, and aged for 5 hr.



Material solution annealed at 1000°C and cold rolled (50%).

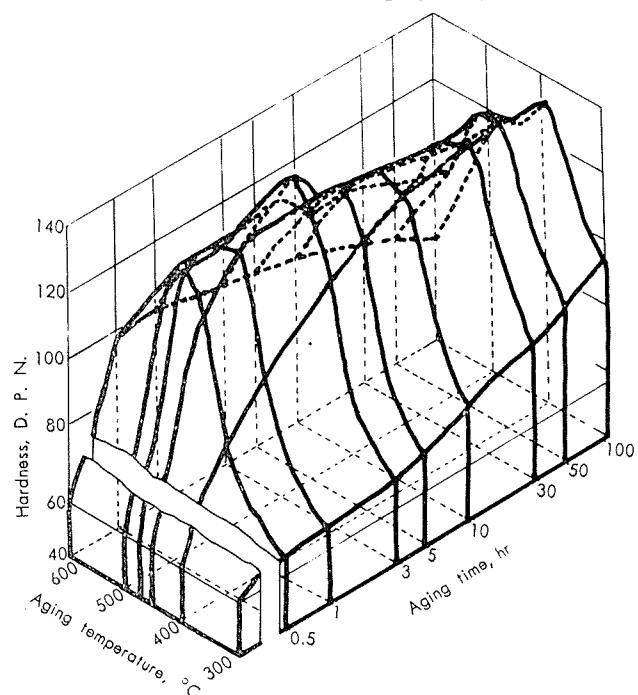
Fig. 5 Maximum room temperature hardness of copper -0.5 % chromium alloy at each aging time as a function of aging temperature.



Material solution annealed at 1000°C

Fig. 4 Maximum room temperature hardness of copper -0.5% chromium alloy at each aging time as a function of aging temperature.

ウムが1%～2%と増加するにつれて、焼モドシ後のカタサの絶対値は増大するが、同時に Over aging はジルコニウム量の増加につれて早く起る。すなわち、素地そのものは、ジルコニウムの増加に伴ない加工硬化度を大にするが、再結晶温度および時効硬化性にはさほど効果を及ぼさない。Fig. 3 はこれら3元合金について 950°C で溶体化処理後 250°C～550°C に 5 hr 時効処理した場合のカタサ変化をしめしたものである。ジルコニウムが 0.5%～1%

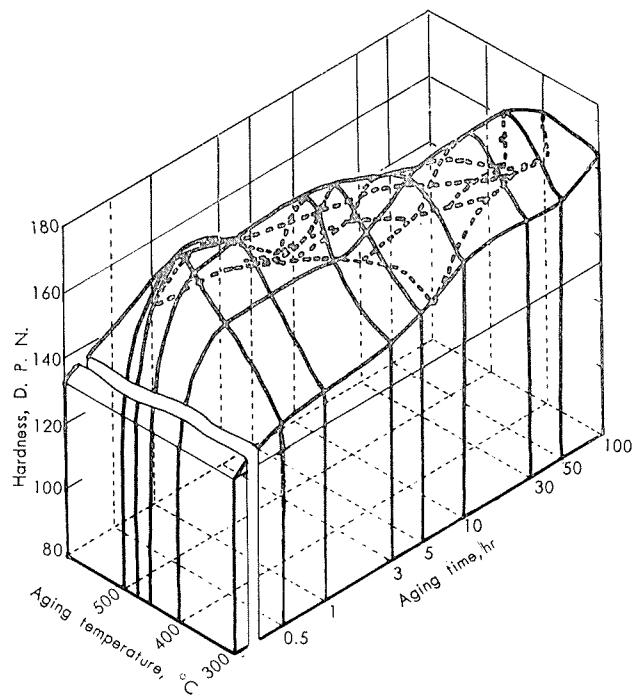


Material solution annealed at 950°C.

Fig. 6 Maximum room temperature hardness of upper-chromiumalloy containing 0.62 % zirconium at each aging time as a function of aging temperature.

と増大するにつれて、さきの Fig. 1 の値に較べると、これらはかなり硬さすることがわかる。Fig. 4～7 は、Plain の Cu-Cr および Cu-Zr-Cr 合金について焼モドシ後の

Optimum のカタサを求めるために示したもので、焼モドシ前に中間の冷間加工をほどこしたものおよび焼入レ、焼モドシのみの場合について、焼モドシ温度—焼モドシ時間—カタサの関連を示した。



Material solution annealed at 950°C and cold rolled (50%).

Fig.7 Maximum room temperature hardness of copper-chromium-alloy containing 0.62% zirconium at each aging time as a function of aging temperature.

2・3 時効処理による電気抵抗変化

カタサ測定による時効硬化工性については、上述のごとく

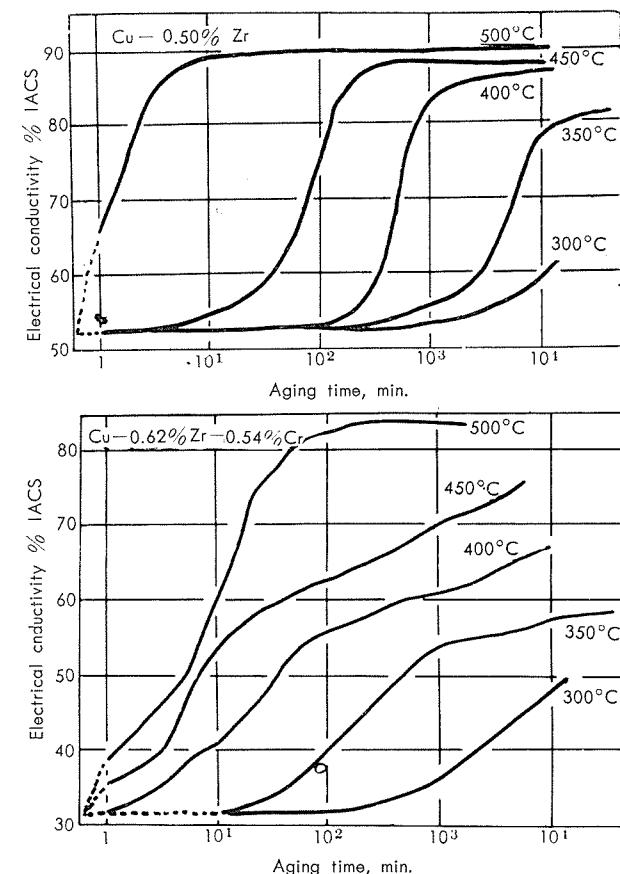
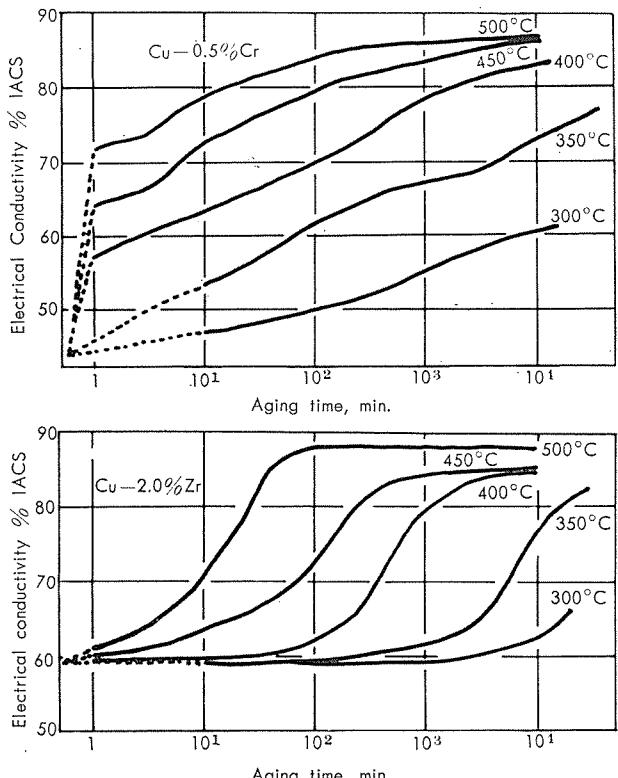


Fig. 8 Effects of aging temperature and aging time on the electrical conductivity of copper-chromium and copper-chroming containing zirconium and copper-zirconium alloy

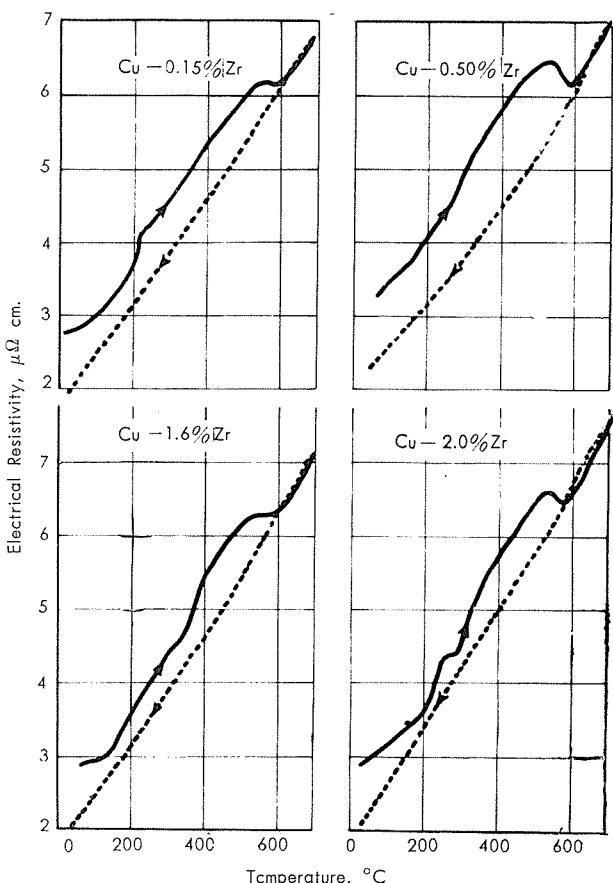


Fig. 9 Effects of elevating temperature and lowering temperature on the electrical resistivity of solution annealed specimen.

ジルコニウムの影響が知られたが、更に各試料について溶体化処理後の焼モドシ過程に伴う常温の導電率の変化をしらべてみた。それらの結果を Fig. 8 に示した。Cu-Cr 合金は勿論のこと、Cu-Zr 合金においても溶体化処理後の焼モドシにより導電率が著しく向上することがみられ、明らかに析出硬化することを示している。更に Cu-Zr-Cr 合金においてもこの点は明らかであるが、一定点に到達する時間がより大となる。これらは、3 元系になった場合、析出過程における析出物の拡散速度が極めて小になるためと考えられ、従って、これらが Over aging の遅くなることの原因と思われる。次に、各試料を溶体化処理したの

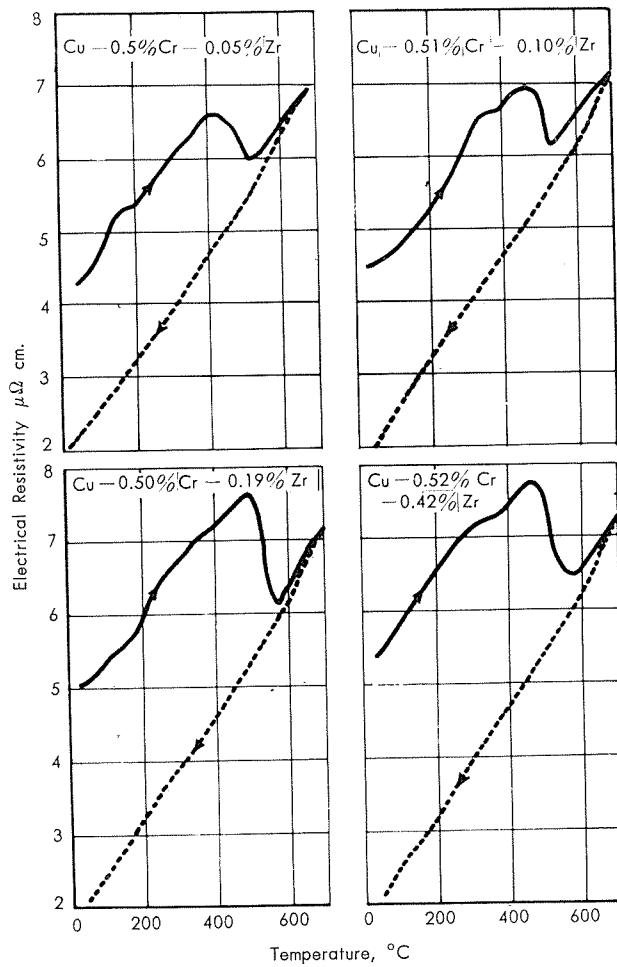


Fig. 10 Effects of elevating temperature and lowering temperature on the electrical resistivity of solution annealed specimen.

ち、真空中において、常温から 700°C まで約 6°C/min の速度で加熱し、冷却し連続的な電気抵抗の測定により析出過程を検討した。Fig. 9, 10, 11 はこれらの結果を示す。いずれも約 400°C~550°C の温度範囲において、温度の上昇にもかかわらず、急激に抵抗値の減少をみる。これは明らかに第 2 相の析出開始をしめしている。しかし、個々の場合を比較すると、Plain の Cu-Cr および Cu-Zr 合金では、いずれも抵抗値の Curve における上昇、下降時の開きが小さいが、Cu-Zr-Cr 3 元系では、かなり拡がってくる。とりわけ、Cu-0.5%Cr に対して、0.2%~

0.6% Zr を含むたものが最も析出硬化性が顕著である。そして、1%Zr、2%Zr と増大するとこの開きは減少してくる。

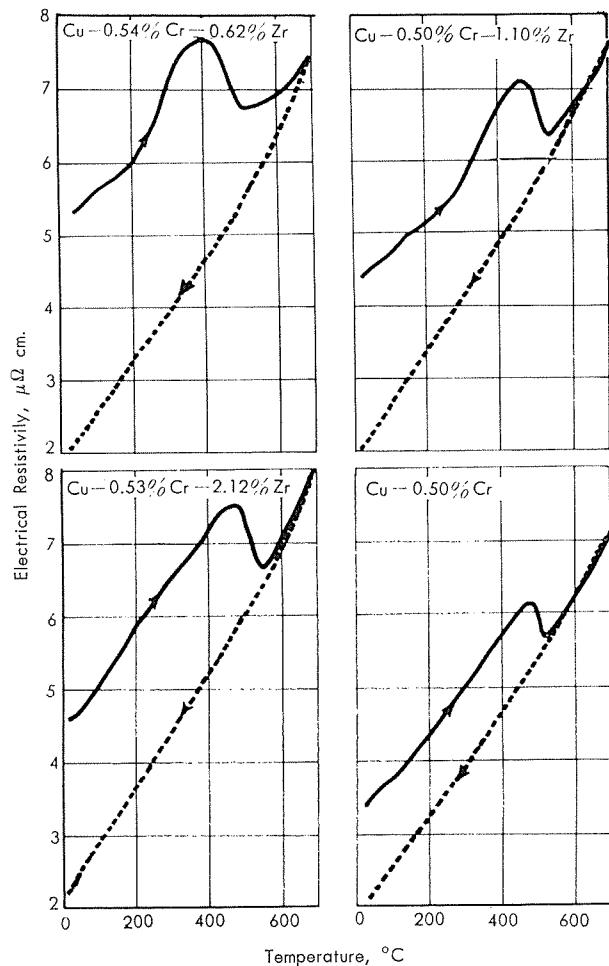


Fig. 11 Effects of elevating temperature and lowering temperature on the electrical resistivity of solution annealed specimen.

2・4 X 線的解析

焼モドシ処理によるカタサおよび抵抗の変化等から少くとも、Cu-Zr-Cr 3 元合金においては、Plain の Cu-Cr 合金における α の Cr の析出、Cu-Zr 合金における Cu_3Zr の析出以外に何等かの Cr と Zr との Compound の析出が予想されよう。事実、Zakharov 等は、 Cr_2Zr compound の存在を報告しているし、R. F. Domagala 等は $Cr-Zr$ 系状態図の研究で Cr_2Zr を示している。従って、これらの代表的試料について Debye Camera により検討してみた。添加元素が極めて少量なため、数度にわたって、かなり長時間の X 線照射を繰り返して行ってみたが、これら Compound をとらえることが出来なかった。今一つ、Cu-0.5%Zr, Cu-0.5%Cr, および Cu-0.6%Zr-0.5%Cr の単結晶について Raue X-ray pattern を撮りしらべてみた。Photo. 1 に、溶体化処理材および各種温度に種々時間焼モドシしたものの Raue pattern を示した。これらからは、析出硬化過程における内部変化に起因

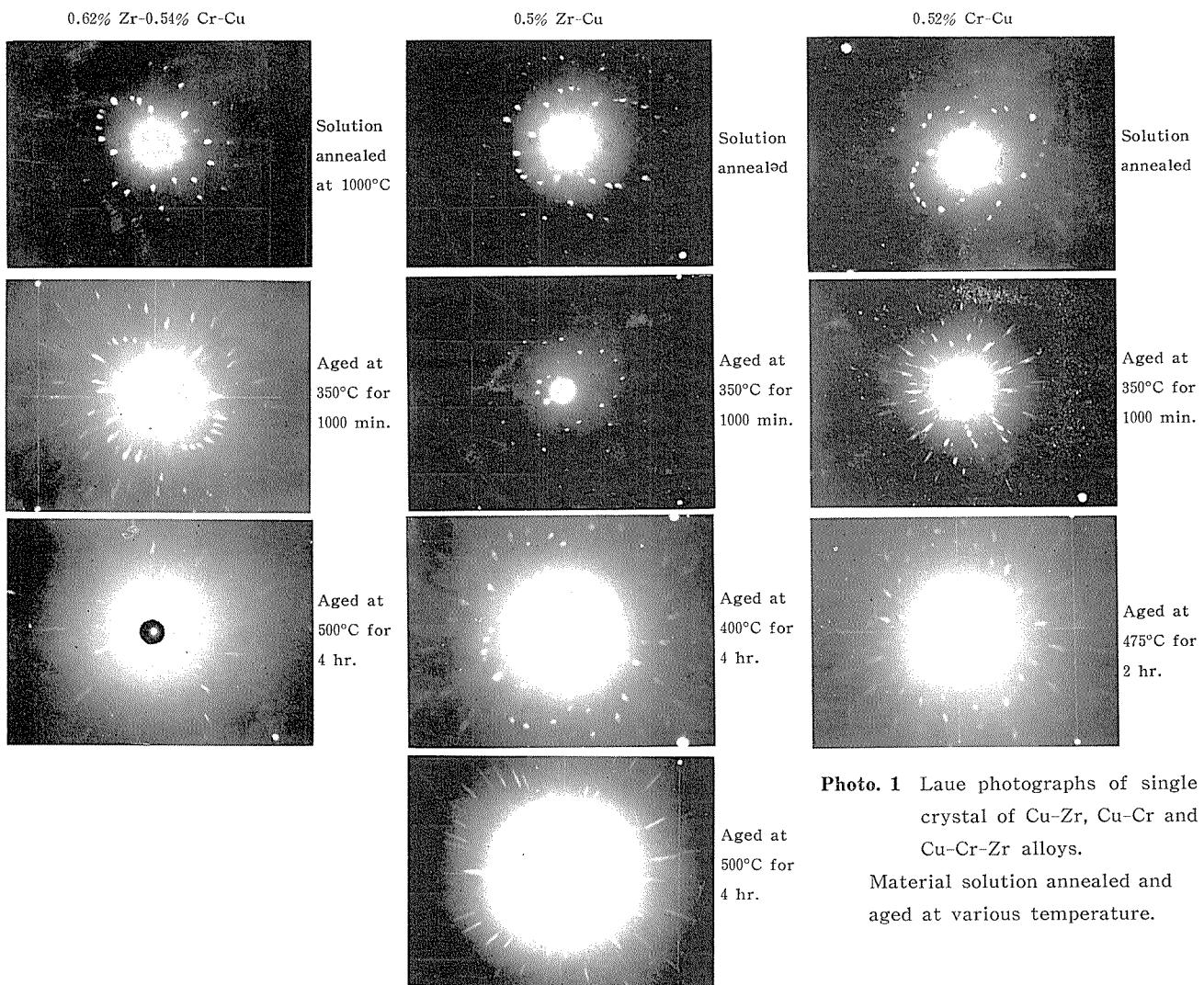


Photo. 1 Laue photographs of single crystal of Cu-Zr, Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys.
Material solution annealed and aged at various temperature.

したものと判断される Asterism がみとめられたが、Cu-Be, ジュラルミン等にみられる Streak が検出出来ず、球面投影による G.P. Zone 生成過程についての解明が出来なかった。

2・5 高温における性質

抵抗溶接機用電極材料として使用する上において、最も重要な点は、導電性とカタサおよび強度であるが、特に、高温におけるそれらの性質である。Fig. 12 は Cu-Zr, Cu-Cr, および Cr-Zr-Cu 合金について高温カタサを測定した結果を示す。各試料とも $10 \times 10 \times 20$ mm の角板状について、高温度測定用ヴィッカースカタサ計を用いた。このとき、真空中度は 10^{-3} mmHg, 荷重は 10kg を用い、各温の度に 5 min. 保持して測定した。Table 3 は、これら合金常温および 600°C における代表的な機械的性質および導電率の値を示した。通常 Plain の Cu-Zr, Cu-Cr では、Optimum の性能として導電率 $80\sim90\%$, HRB. $75\sim82$ 程度のものであるが、Cu-Cr-Zr においては、導電性は僅か劣るがカタサおよび強度はこれらをはるかに凌駕する性

能を有する。なほ、高温における導電性は Cu-Cr, および Cu-Zr 合金と殆んど差異を示さなく、しかも強度は数等優れている事を示すものである。

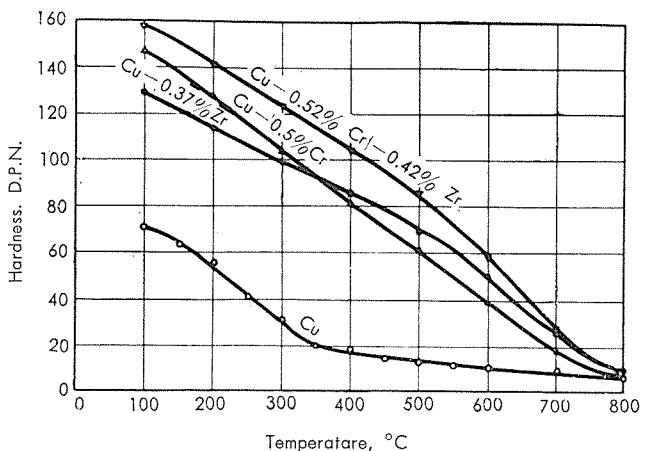


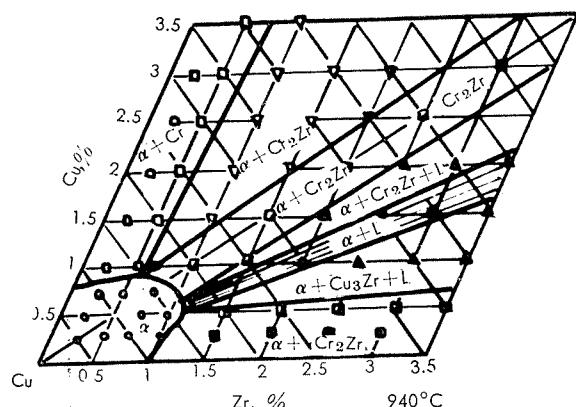
Fig. 12 Hardness of Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Cr-Zr alloy at elevated temperature.

2・6 Cu-Cr-Zr 合金の銅側 Corner の状態図

Fig. 13. に、導電率の変化および種々温度から焼入レした組織の状態から得た Cu-Zr および Cu-0.5% Cr-Zr

Table 3 Typical mechanical properties of Cu-Zr, Cu-Cr and Cu-Zr-Cr alloys at elevated temperature.

Alloys	Treatment	Mechanical and physical properties							
		Room temperature				Elevated temperature at 600°C			
		Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Hardness, H.R.B	Conductivity, %	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %	Hardness, H.R.B	Conductivity, %
Cu 0.37% Zr	Solution treated at 900°C, cold rolled, 60% and aged at 500°C.	39	22	72	89	20.0	18	40	27
Cu 0.60% Cr	Solution treated at 1000°C, cold rolled, 40% and aged at 475°C.	50	16	80	81	11.2	32	36	27
Cu 0.52% Cr- 0.42%-Zr	Solution treated at 950°C, cold rolled, 60% and aged at 475°C.	55	21	86	78	33.1	20	60	26



Ternary alloy diagram by M. V. Zakharov, M. V. Stepanova, V. M. Glazov.

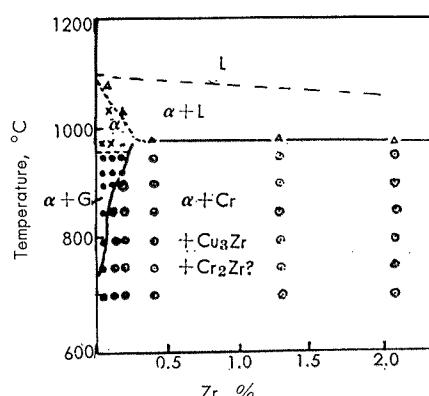
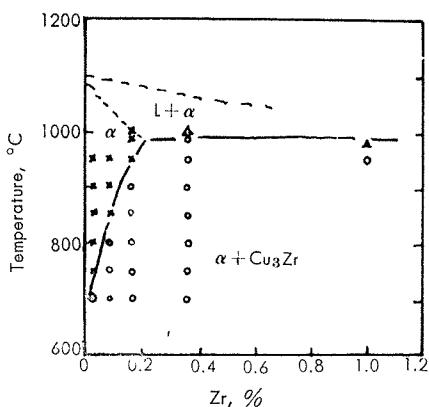


Fig. 13 Solid solubility of Zr in copper (upper), and in copper chromium (lower), containing 0.5 per cent chromium.

合金の銅側の Corner の概略的な状態図を示した。なほ、同時に示した M. V. Zakharov のものでは、ジルコニウムの Solubility limit が約 1 %近くある事が示されているが、著者の実験結果では明かに 0.2 %以内の如く考えられる。

3. 結 語

以上実験の結果

1. 少量のジルコニウムは導電性をあまり損うことなく、Cu-Cr 合金の時効硬化性を増大する。ジルコニウムは銅の再結晶温度を極度に増大せしめるため溶体化処理後冷間加工を加えると、それと析出硬化性が加味され、焼モドシ処理後かなり耐熱性の優れたものが得られる。

2. ジルコニウムを 1 ~ 2 %と多量に含有する Cu-Zr 合金は、中間冷間加工を施すことにより著しく硬化するが、再結晶温度はジルコニウムの増加に伴なわない。又 Over aging はかえって早くなる。Cu-Cr 合金に対して同量添加されたものでは、極めて高強度が得られ、しかも Over aging も遅い。

3. 溶体化処理材についての高温における導電性の変化からみて、Cu 0.5 % -Cr に対してジルコニウム約 0.2 % ~ 0.6 % 含有するものが最も硬化量大であり、しかも Plain の Cu-Zr、および Cu-Cr 合金においては非常にこの変化量が少い点からみて、Cu-Zr 合金における Cu₃Zr, Cu-Cr 合金における αCr 以外のクロムとジルコニウムとの析出性 Compound の存在が考えられる。しかし、本実験では X 線的に確認出来なかった。

4. 導電率の変化および組織から Cu-Zr および Cu-Cr-Zr 合金の銅側 Corner の状態図の概略を構成したが、M. V. Zakharov の示したそれに較べ、ジルコニウムの Solubility limit がかなり狭い。

5. Cu-Cr-Zr 合金は常温および高温において Cr-Cu および Cu-Zr 合金のそれをはるかに凌駕した強度を示し、実用性が大いに期待される。

文 献

- 1) 水野：住友金属所内報告，1956, 2月.
- 2) 水野：住友金属誌，10, (1958), No 4 40
- 3) 水野：住友金属所内報告，1959, 7月.
- 4) 水野：住友金属誌，10, (1958). No. 2 31
- 5) 水野：1958年10月，日本金属学会名古屋大会に発表.
- 6) C. E. Lundin & D. J. Mcpherson : J. of Metals,
5 (1953), 273.
- 7) W. Hodge : Iron age, 10. (1958).
- 8) F. R. Hensel, E. I. Larsen: 1937, U. S. Pat. No. 2097816.
- 9) M. V. Zakharov, M. V. Stepanova, V. M. Glazov :
Metallovedenie i Obrabotka Metallov. 3 (1956), 23.
- 10) R. F. Domagala, D. J. Mcpherson, M. Hansen : J.
of Metals. 5. (1953), 279.

高力アルミニウム合金7075の疲労強度に
およぼす金属間化合物の影響について(続報)

深井誠吉 竹内勝治

高力アルミニウム合金 7075 の疲労強度に およぼす金属間化合物の影響について(続報)

深井誠吉* 竹内勝治**

The Effects of Intermetallic Compounds on the Fatigue Strengths of 7075 Aluminium Alloy (The Later Study)

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

We have already reported on the effect of intermetallic compound CrAl₇ on the fatigue strength of the extruded shape of 7075-T6 aluminium alloy when the compound (about 0.6 mm wide) is on the central surface of the unnotched specimen and found that the fatigue strength of the above specimen is about 10% lower than that of the sound material.

Present investigation is the continued study of the above and the following items are studied:

- 1) The fatigue strength when there is a 1~2 mm wide intermetallic compounds in the center of the unnotched specimen.
- 2) The fatigue strength when there is a less than 1 mm wide (about 0.6 mm) intermetallic compounds near the edge of the unnotched specimen.
- 3) The fatigue strengths of the U-notched specimens having the less than 1mm wide (about 0.6 mm) intermetallic compounds at the center, near the notch and at the notch root.
- 4) The fatigue strength of the specimen which has the artificial hole-type notch in order to estimate the effect of the intermetallic compounds in relation to the cavity in the specimen.

The ultrasonic detector is of the Sperry type and the overall sensitivity is so adjusted as to give 30 mm half amplitude of the puls-echo height when the measurement by the angle beam method is performed at 243 mm away from the standard defect in the 7075 aluminium alloy specimen, as shown in Fig. 2. The experimental measurements are done at 230 mm away from the intermetallic compounds. Fig. 7 indicates the relation between the puls-echo height and the maximum width of the intermetallic compounds found by machining. From this result we classified the specimen into two groups; one having less than 1 mm wide intermetallic compounds and the other having 1~2 mm wide ones.

The Schenck's plane-vibrating fatigue tester has been used for the fatigue experiments and the measurements of the fatigue strengths are done at 10⁷ cycles. The shape and the size of the specimens and the position of the intermetallic compounds in it are shown in Table 3, Fig. 3, 4 and 5 or in Photo. 2 and 3, respectively.

The S-N curves and fatigue strengths of the unnotched and notched specimens without intermetallic compounds are shown in Fig. 8 and Table 5, respectively. It seems that the fatigue strength are not affected by the difference in the directions of the specimen and by the difference in the methods of finishing, such as electrolytic polishing and emery polishing.

The fatigue strengths and the S-N curves of the unnotched specimen with a intermetallic compounds are shown in Table 6 and Fig. 9 and 10, respectively. As shown in Fig. 9, the effect of intermetallic compounds appears at more than 10⁴ cycles. The fatigue strengths at 10⁷ cycles are 13.1 kg/mm² for the specimen having about 0.6 mm wide intermetallic compounds in the central surface (previously reported) and 8.4 kg/mm² for 1~2 mm wide intermetallic compounds in the central surface. These are lower than sound specimen by 11.5% and 43.3%, respectively. The fact that the specimens having wider intermetallic compounds show the lower fatigue strength is different from the concept of the estimation of the intermetallic compounds as cavities. When the specimen has the intermetallic compounds near the circular edge, the fatigue strength is lower than that

*研究部 工学博士

**研究部

when the intermetallic compound is at the center, but the decrement of the fatigue strength can be improved to a certain degree by machining the edge of the specimen to a filleted shape.

The fatigue strength of the U-notched specimen with intermetallic compounds is shown in Table 7 and S-N curves are shown in Fig. 11 and 12. When the intermetallic compounds located away from the notch root the fatigue strength is not affected, but in the case that the intermetallic compounds are at the bottom of the notch root, the fatigue strengths are about 35% lower than that of the sound notched specimen.

The S-N curves and the fatigue strengths of the specimens having hole-type notch are shown in Fig. 13 and 14 and Table 8, respectively. Comparing the fatigue strengths of the specimen having hole-type notch and the unnotched specimen with intermetallic compounds, the following estimation might be justified:

A intermetallic compounds less than 1 mm wide give the equivalent effect to the cavity of 1 mm dia. and 1 mm depth.

1. 緒 言

¹⁾ 我々は前報において高力アルミニウム合金7075の金属間化合物CrAl₇(幅およそ0.6mm程度)が平滑試験片の表面中央にある場合の疲労強度が健全材よりもおよそ10%低下することを報告したが、さらにつぎの場合についても検討する必要が起きたので、引き続き実験を行った。すなはち、本報は

- 1) 幅1~2mmの金属間化合物を平滑試験片の中央にもつ場合
- 2) 幅1mm以下の金属間化合物を平滑試験片の端面の近くにもつ場合
- 3) 幅1mm以下の金属間化合物をU型切欠試験片の中央、切欠の近く、または切欠部にそれぞれもつ場合の各疲労強度を検討し、さらに、3) 項については幅1~2mmの金属間化合物を切欠部にもつ場合の疲労強度も併せて検討した。また、金属間化合物をCavityとして評価する意味において円孔切欠をもつ健全材の疲労強度も検討し、前報並びに1) 項の実験結果と比較した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は高力アルミニウム合金7075-T6押出形材であり、その形状の数例はFig. 1に示す。化学成分並びに機械的性質の数例はTable 1~2にそれぞれ示す。

2.2 超音波探傷条件

超音波探傷器は東京計器製UR-I型を用い、Fig. 2に示す7075試験片の標準欠陥を距離243mm(斜角)から測定してエコー高さが片側30mmになるように総合感度を調整(周波数2.25MC、パルス幅5目盛、妨害抑制0または3,

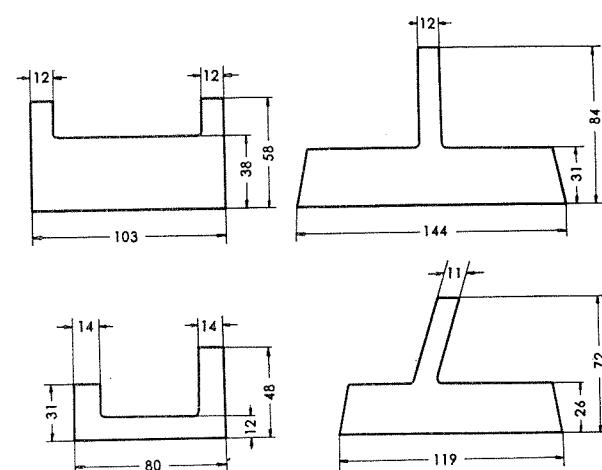


Fig. 1 Size and dimensions of extruded 7075-T6 aluminium alloys.

Table 1 Typical chemical compositions of specimens.

Mark	Chemical composition, %								
	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Si	Ti	Al
190	5.58	2.62	1.62	0.31	0.02	0.21	0.16	0.01	Bal.
209	5.50	2.58	1.62	0.31	0.02	0.20	0.14	0.01	Bal.
224	5.62	2.62	1.67	0.31	0.02	0.21	0.15	0.01	Bal.
296	5.56	2.68	1.61	0.32	0.01	0.21	0.12	0.02	Bal.
383	5.52	2.66	1.66	0.32	0.03	0.22	0.13	0.02	Bal.

パルス同調7.0~8.6、感度0~3.2、ケーブル長さ1.5m)し、測定は金属間化合物から230mmの位置で行った。すなわち、総合感度並びに測定方法は前報と同じとしたが、その調整条件中パルス同調並びに感度は形材の形状が前報と異なるものもあったために若干変った点もある。

Table 2 Typical mechanical properties of specimens.

Mark	Tensile properties ¹⁾						Brinell hardness 10/500/30
	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, %	
190	46.4	56.9	62.4	76.4	10	18	154
209	46.3	55.7	61.3	72.5	10	16	158
224	45.3	57.1	63.1	73.4	10	15	154
296	46.4	52.5	60.3	68.3	12	13	153
383	49.1	55.5	63.4	73.8	10	13	—

1) Specimen dia.: 14mmφ, gauge length: 50 mm.

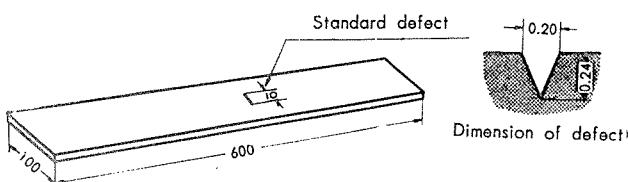


Fig. 2 Standard sample of ultrasonic inspection.

2・3 金属間化合物の検出

超音波探傷検査で発見した金属間化合物は前報と同じくシェーパー加工して表面に検出したが、一部のものは15% NaOH液中に試材を浸漬する腐食法によったのもある。後者は腐食されたために前者の場合よりも検出した金属間化合物の幅が若干大きくなる（およそ0.2mm程度）傾向をもつが根本的な大キサの相違は見受けられなかった。

つぎに、検出した金属間化合物は顕微鏡で検鏡した後、その最も幅の広い部分について小坂技研製 MD-III型触針式アラサ計（縦倍率300または1,000、横倍率50）を用いて押出方向に直角なる形状を測定した。

各金属間化合物はその最大幅から1mm以下または1～2mmのものと区分した。

2・4 金属間化合物をもつ引張試験片

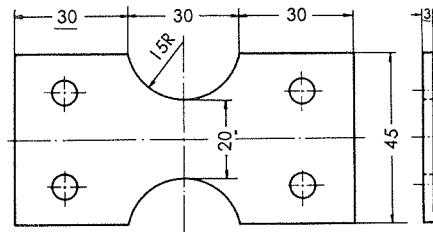
試験片は厚さ3mmとし、その形状は米国規格 FED. TEST METHOD No. 151 の Method No. 211 の試験片 F 2とした。なお、金属間化合物は試験片の平行部の中央に位置するようにした。

2・5 疲労試験

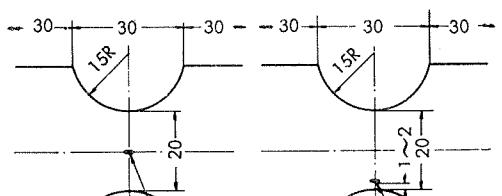
疲労試験はシエンク型振動疲労試験機（容量4kg-m）を用いて行い、実験は繰り返し数 $10^2\sim10^7$ の範囲に亘って行ったので繰り返し速度も1.8、108および3,500cpmの3種類とした。

疲労試験片は厚さ3mmとした。平滑試験片はFig. 3 aに示し、その端面を、いわゆる、面取りしたもの(Fig. 3 d)も実験に供した。U型切欠試験片はFig. 4 a、円孔切欠試験片はFig. 5にそれぞれ示す。U型切欠試験片の形状係数 α_k は Peterson の線図から求めると2.6に相当する。³⁾ 切欠部の加工は1mm幅のフライス・カッターを用い、フライス加工によって深さ11.5mmまで切削し、つぎに、半径 0.5 ± 0.02 mmのバイトを用いてシェーパー加工によって最終深さ12.5mmまで切削した。なお、バイトは投影器で50倍に拡大して検査したものを用いた。円孔切欠試験片は直径1または2mm ϕ でその深さがそれぞれ1および2mm、または貫通した孔をもつものであり、孔が貫通した場合の α_k は Heywood の線図から求めるとそれぞれ2.6⁴⁾ または2.5に相当する。円孔部断面の1例はPhoto. 1に示す。

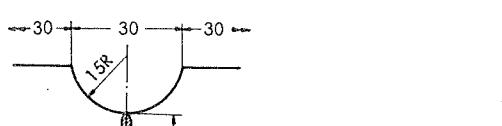
試験片は採取方向、金属間化合物のある位置および表面の仕上方法などをそれぞれ変えたので、その詳細はTable 3に示す。



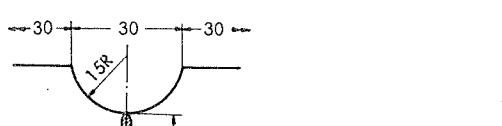
a) Non-defective specimen.



b) Specimen having a intermetallic compounds on its center.

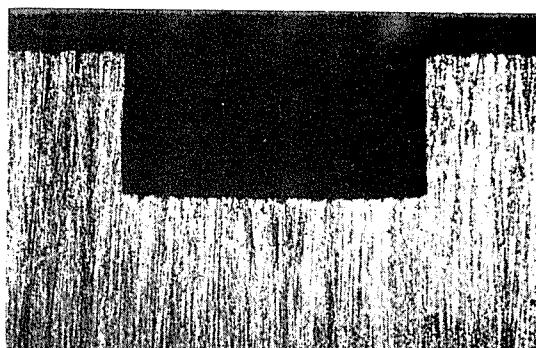


c) Specimen having a intermetallic compounds near circular edge.



d) Filleted-edge Specimen having a intermetallic compounds.

Fig. 3 Forms, dimensions and location of intermetallic compounds of the unnotched fatigue specimens.

2 mm ϕ dia. and 1 mm depthPhoto. 1 Typical sample of hole-type notch. $\times 20$

すなはち、健全材平滑並びにU型切欠試験片は押出方向に平行（以下、縦板と称す）に採取し、その仕上はエメリー研磨紙4/0仕上としたが、前者は押出方向に直角（横板と称す）に採取したもの並びに電解研磨仕上（電解液は $H_3PO_4:800cc$ 、 $H_2SO_4:200cc$ 、 $Cr_2O:50gr$ 、電流密度 $30\sim200A/DCm^2$ 、時間3mn、液温 $10^\circ C$ 以下）したものも実験に供した。電解研磨したためにおきた厚さの減少は片面で $0.02\sim0.03$ mmであった。

金属間化合物をもつ平滑試験片は縦板とし、金属間化合物の位置はFig. 3 b または 3 c に示すように2種類とし

た。試験片の仕上は金属間化合物のある面をバフ仕上、その裏面をエメリーリング紙4/0仕上としたが、金属間化合物が試験片の端面の近くにあるものは両面とも電解研磨仕上

とした。また、後者でFig. 3dに示すように端面を面取りしたもののはエメリーリング紙4/0仕上とした。各試験片の1例はPhoto. 2にそれぞれ示す。

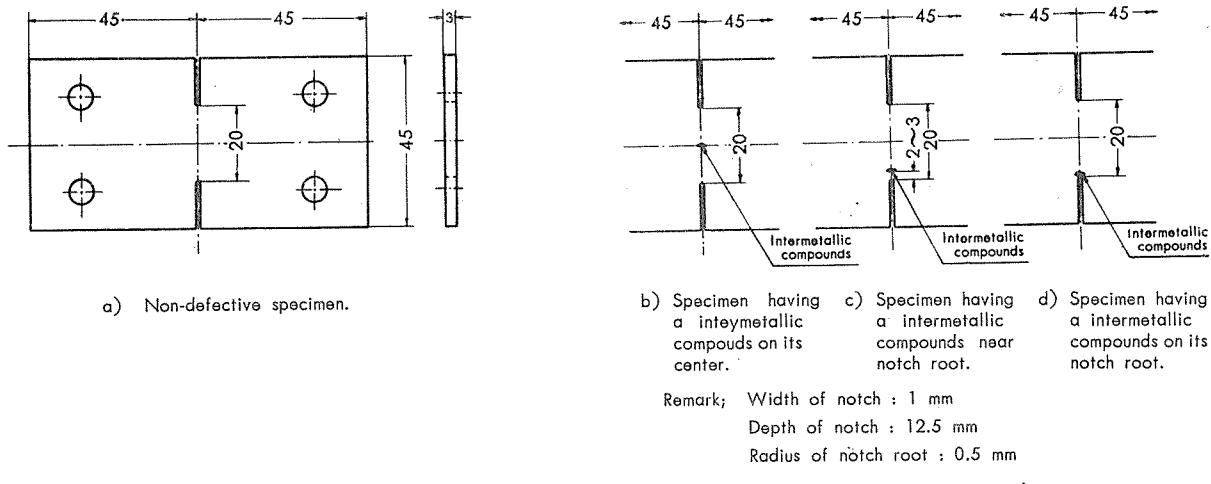


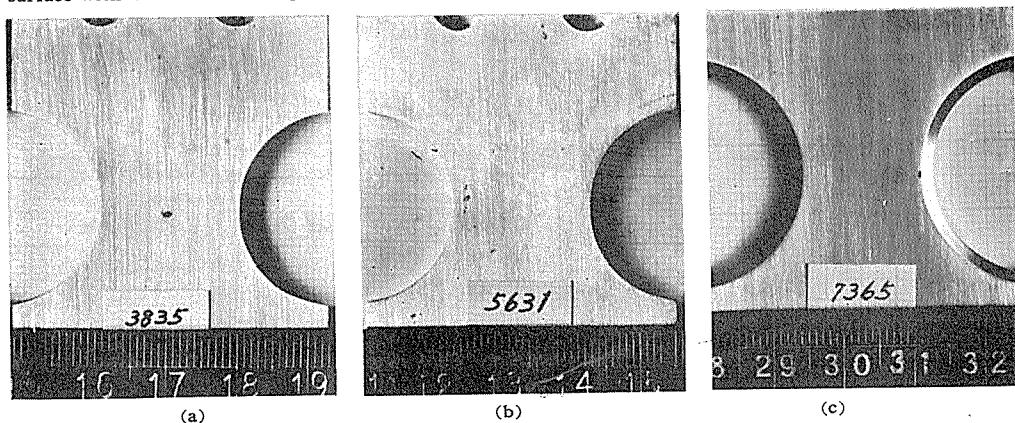
Fig. 4 Forms, dimensions and location of intermetallic compounds of U-notched fatigue test specimens.

Table 3 Classification of fatigue test specimens.

Specimen		Intermetallic compounds		Finishing of surface of the specimen	Remark
Type	Direction	Width mm	Position		
Unnotched	Longitudinally		Non	Emery polished Emery polished Electropolished Emery polished	Shown in Fig. 3a ①
	Longitudinally		Non		
	Longitudinally		Non		Shown in Fig. 3a
	Transversely		Non		
Unnotched	Longitudinally	1~2	Center	Electropolished Emery polished	Shown in Fig. 3b Shown in Fig. 3c Shown in Fig. 3d①
	Longitudinally	<1	Near circular edge		
	Longitudinally	<1	Near circular edge		
U-notched	Longitudinally		Non	Emery polished	Shown in Fig. 4a
U-notched	Longitudinally	<1	Center	②	Shown in Fig. 4b Shown in Fig. 4c Shown in Fig. 4d
	Longitudinally	<1	Near circular edge		
	Longitudinally	<1	Notch root		
	Longitudinally	1~2	Notch root		
	Transversely	<1	Notch root		—
Hole-type notched	Longitudinally	Artificial defect as shown in Fig. 5		Emery polished	—

1) The specimen with filleted-edge.

2) The surface with intermetallic compounds is cloth-polished and the other is polished with emery paper.



(a) Specimen having the intermetallic compounds of 1~2 mm wide on its center.

(b) Specimen having less than 1 mm wide intermetallic compounds near circular edge.

(c) Filleted-edge specimen having less than 1 mm wide intermetallic compounds near circular edge.

Photo. 2 Typical samples of unnotched specimens having a intermetallic compounds.

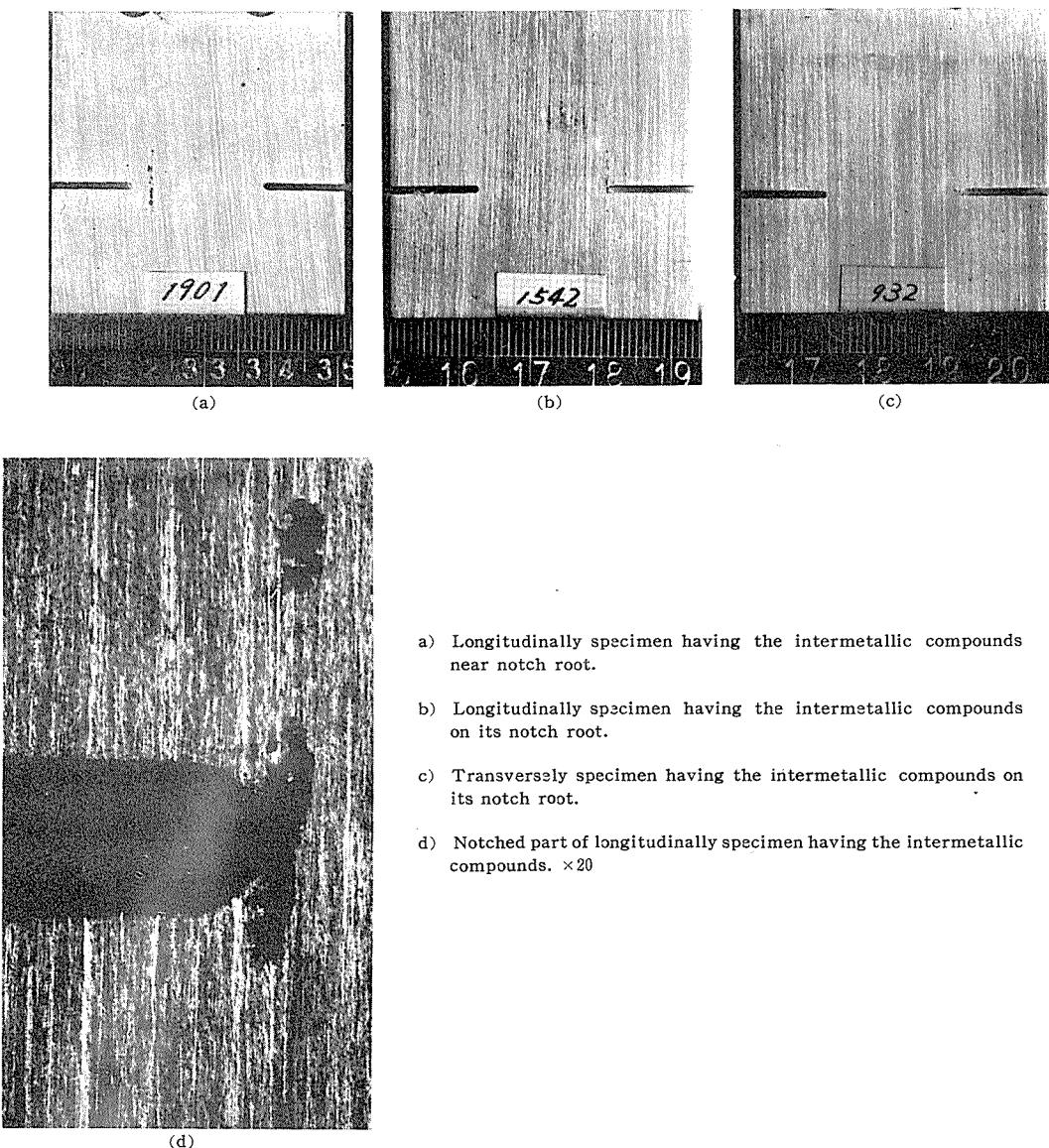


Photo. 3 Typical samples of U-notched specimens having a intermetallic compounds.

金属間化合物をもつU型切欠試験片は縦板とし、金属間化合物の位置は Fig. 4 b～4 d に示したように 3 種類に変えたが、切欠部にそれをもつ横板も実験に供した。試験片の仕上は金属間化合物のある面をバフ仕上、その裏面はエメリー研磨紙4/0仕上とした。各試験片の1例は Photo. 3 にそれぞれ示す。

円孔切欠試験片は縦板とし、その仕上はエメリー研磨紙4/0 仕上とした。

なお、各切欠試験片の切欠部のみは切削加工のままとした。また、円孔切欠試験片の応力は孔がないものとして取り扱った。例えば、直径が $1 \text{ mm}\phi$ の切欠が貫通した場合の断面係数は切欠がない場合の95%であり、同じく $2 \text{ mm}\phi$ の場合は90%となるが、このような断面係数の減少がないものとした。

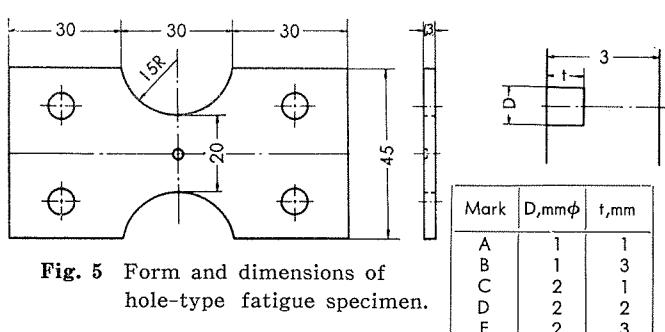


Fig. 5 Form and dimensions of hole-type fatigue specimen.

3. 実験結果および考察

3・1 検出した金属間化合物

超音波探傷検査で検出した欠陥は Photo. 4 にその1例を示すように前報と同様、金属間化合物が殆んどのようであつた。金属間化合物は押出方向に沿って伸びてたような形状で、幅1 mm以下のもの（およそ0.6 mm前後）が殆

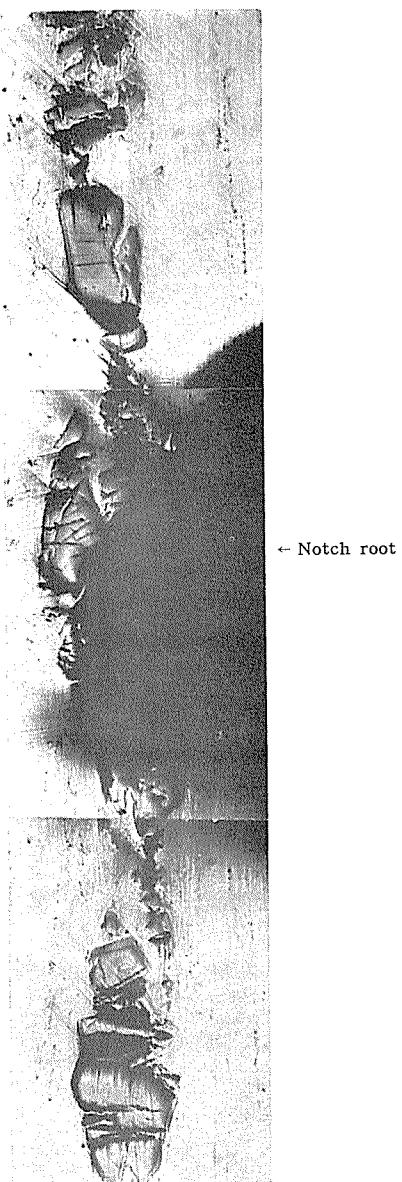
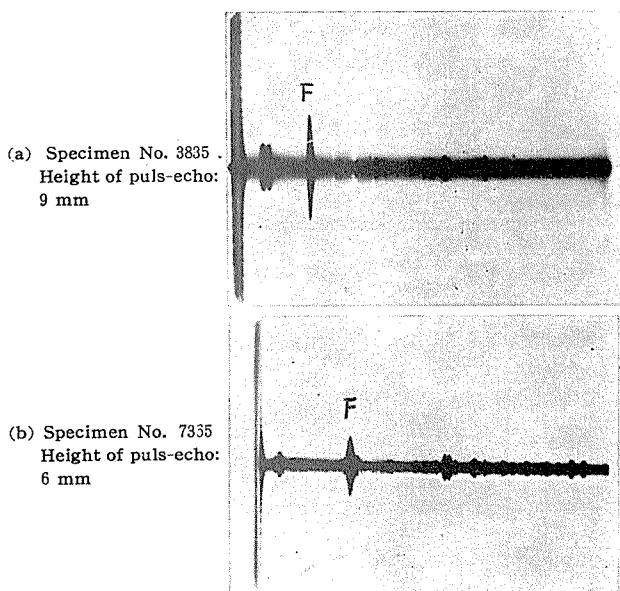
Photo. 4 Typical photograph of intermetallic compounds. $\times 50$ 

Fig. 6 Typical samples of ultrasonic inspection results.

んどであって幅1~2mmのものは比較的少なかった。なお、腐食法で金属間化合物を検出したもの並びに電解研磨したものは金属間化合物が落ちてその跡が凹みになっていたものもあった。

Fig. 6 は超音波探傷検査で検出した金属間化合物のエコー高さの1例として Photo. 1 に示した試験片 No. 3835 および 7335 のそれを示す。Fig. 7 は縦軸に金属間化合物の幅をとり、横軸にエコー高さをとつて両者間の関係を示す。金属間化合物の右または左側から測定すると、同一金属間化合物でもエコー高さが異なる場合が多いので Fig. 7 a はエコー高さの小さい方を、Fig. 7 b は大きい方をとつてそれぞれ図示した。金属間化合物の幅が大きいほどエコー高さも大きくなる傾向をもつが、後者から前者を推定するにはかなりの誤差を伴うことが判る。

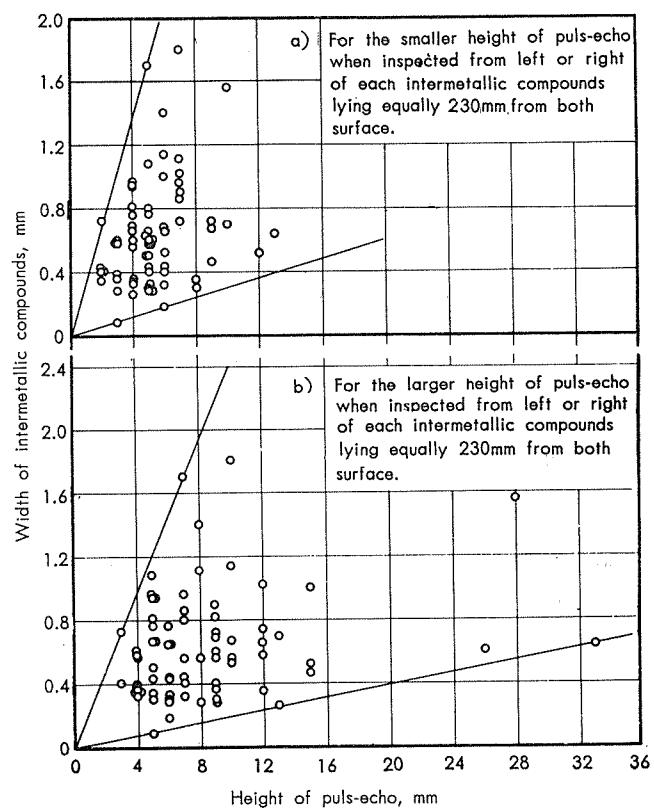


Fig. 7 The relations between height of puls-echo and width of intermetallic compounds.

3・2 金属間化合物をもつ試験片の引張性質

引張性質は Table 4 に示す。金属間化合物のある位置を貫通しないで破断した場合は Table 2 に示した健全材と同程度の引張性質をもつが、それを貫通して破断した場合は静的強度、伸びとも健全材よりも低い。

3・3 疲労強度

3・3・1 健全材平滑並びにU型切欠試験片の疲労強度

S-N曲線は Fig. 8 に示し、各繰り返し数における疲労強度は Table 5 に示す。平滑試験片の各実験点は前報のものと同じであるが、さらに、その後の実験点も加えたので、

Table 4 Tensile properties of specimens having the intermetallic compounds.

Mark	Height of puls-echo of ultrasonic inspection		Width of intermetallic compounds, mm	Tensile properties ^{2), 3)}			
	A ¹⁾	A'/ ¹⁾		Elastic limit, kg/mm ²	Yield strength (0.2% offset), kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²	Elongation, %
155-1	5	5	0.9	50.3	57.9	64.4 ⁴⁾	10
254-2	7	5	1.1	43.2	52.2	59.9	9
254-6	10	14	0.6	42.3	50.9	55.9	4
383-3	7	4	0.9	47.8	56.8	63.1 ⁴⁾	11
515-1	12	7	1.4	39.3	58.0	59.1	7
607-1	10	12	0.4	47.9	58.0	63.2 ⁴⁾	11

1) Distance from the intermetallic compounds is 230 mm and the values show the height of puls-echo when inspected from left or right of the intermetallic compounds.

2) Specimen size: FED. TEST. METHOD, No. 151, F2 Thickness: 3mm, width: 12.7mm, gauge length: 50mm.

3) The intermetallic compounds are located on the center of specimen

4) The broken location was not at the defective part but at the undefective part.

Table 5 Fatigue strengths of non-defective specimens.

Specimen	Cycles	Fatigue strength, kg/mm ²					
		10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Unnotched	(76.1)	58.0	38.5	24.0	17.3	14.8	
U-notched	—	46.8	29.7	15.0	8.2	6.2	
Fatigue strength reduction factor, β_k	—	1.24	1.30	1.60	2.11	2.39	

そのために繰返回数 $10^4 \sim 10^6$ の疲労強度が前報と若干変わっている。

平滑試験片の繰返回数 10^7 における疲労強度は 14.8 kg/mm^2 、切欠試験片は 6.2 kg/mm^2 の値をもつ。平滑試験片の縦板と横板の間には疲労強度の差が殆んど見受けられず、後者の各実験点は前者の S-N 曲線とよく一致した。この傾向はかって 7075-T6 押出形材について小野式疲労試験機を用いて行った実験結果とよく一致しており、しかも、切欠試験片 ($\alpha_k = 3.2$) でも同様な傾向をもつことが判っている。⁵⁾ つぎに、電解研磨仕上とエメリーリー研磨紙 4/0 仕上の間に疲労強度の差がないようであり、前者の各実験点は後者の S-N 曲線にほぼ一致した。前者は電解研磨したことによって切削加工で形成された表面の硬化層が除去され、後者よりも疲労強度が低いのではないかと考えていたが、実験結果はそのようにならなかった。

3.3.2 幅 $1 \sim 2 \text{ mm}$ の金属間化合物を中央にもつ平滑試験片の疲労強度

S-N 曲線は Fig. 9 に示し、各繰返回数における疲労強度は Table 6 に示す。

金属間化合物の影響が現われるのは Fig. 9 より判るよう 繰返回数 10^4 以上であり、繰返回数 10^7 の疲労強度は 8.4 kg/mm^2 であって健全材の値よりも 43.3% 低下した。

比較のために、前報で求めた幅 0.6 mm 程度の欠陥をもつ

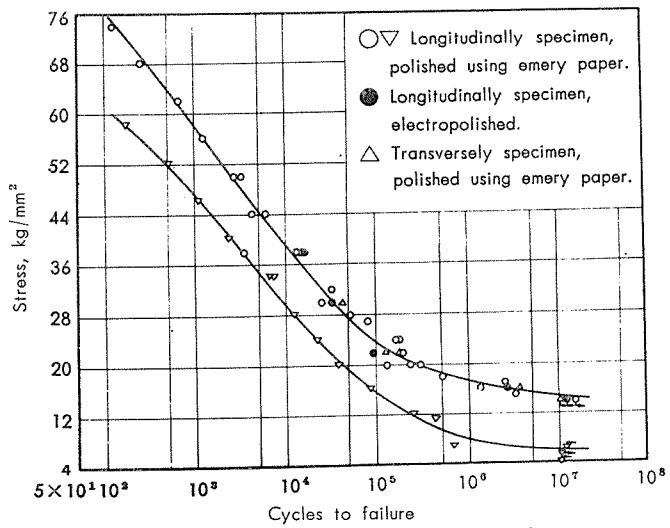


Fig. 8 S-N curves of non-defective specimens.

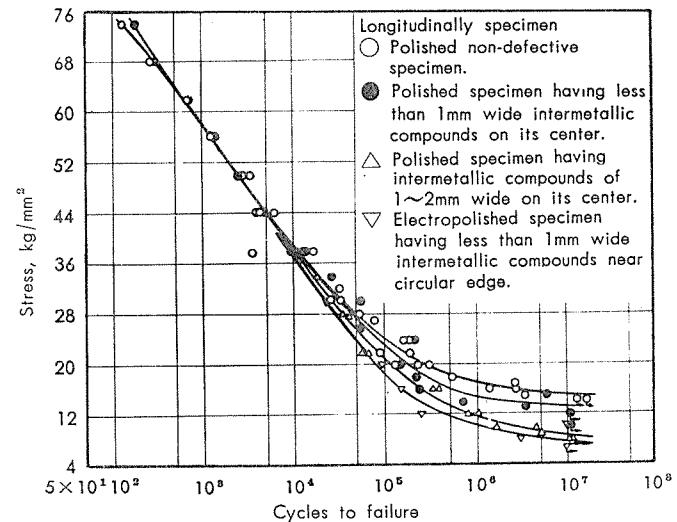


Fig. 9 S-N curves of unnotched specimens.

Table 6 Fatigue strengths of unnotched specimens having the intermetallic compounds.

Direction of specimen	Intermetallic compounds		Fatigue strength, kg/mm ²					Reduction of fatigue strength, %						
	Width, mm	Position	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
(Longitudinally)	(—)	(Non)	(58.0)	(38.5)	(24.0)	(17.3)	(14.8)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
(Longitudinally)	(<1)	(Center)	(58.0)	(38.2)	(23.8)	(15.3)	(13.1)	(0)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(11.5)	(11.5)	(11.5)
Longitudinally	1~2	Center	—	—	21.0	11.6	8.4	—	—	—	—	12.5	32.9	43.3
Longitudinally	<1	Near circular edge	—	38.1	18.2	9.7	7.6	—	1.1	1.1	24.2	43.9	48.7	48.7
Longitudinally ¹⁾	—	Non	—	—	25.5	18.2	15.7	—	—	—	-6.2	-5.2	-6.1	-6.1
Longitudinally ¹⁾	<1	Near circular edge	—	—	22.4	13.6	10.5	—	—	—	6.7	21.4	29.1	29.1

1) The specimen with filleted-edge.

場合のS-N曲線並びに疲労強度もFig.9およびTable6に併せて示したが、その繰戻数 10^7 の疲労強度は 13.1 kg/mm^2 であった。金属間化合物の幅が大きい方が低い疲労強度をもつわけである。この事実は円孔切欠についての概念から云えば逆であろう。金属間化合物を円孔として評価すると金属間化合物が小さいほど応力集中率も大きい、換言すると、疲労強度が低くなってしまるべきであるがそのようにならなかった。

3.3.3 幅1mm以下の金属間化合物を端面の近くにもつ平滑試験片の疲労強度

S-N曲線は前述のFig.9とFig.10に示し、各繰戻数における疲労強度はTable6に併せて示した。

繰戻数 10^7 の疲労強度は 7.6 kg/mm^2 であり、前報の中央にある場合よりも 5.5 kg/mm^2 ほど低い値をもつ。したがって、金属間化合物が端面に近づくに伴って疲労強度は低くなるわけである。⁶⁾この傾向はJ.L.Waismanらも指摘しているが、その軸方向疲労試験結果からの実験式を本実験条件に適用してみるとこの程度の場合はその影響が余り現われないことになる。本実験の試験片は幅が厚さに対して比較的狭い、換言すると、端面の部分にワレが入り易い条件をもつ。したがって、金属間化合物が端面に近づくほどその切欠作用が助長されてこのような低い疲労強度を得たのかも知れない。この考えより端面を面取りした場合の疲労強度を求めた結果はつきのようであった。

健全材の繰戻数 10^7 の疲労強度は 15.7 kg/mm^2 であり、金属間化合物をもつもののそれは 10.5 kg/mm^2 であって端面を面取りしない場合よりもそれぞれ 0.9 および 2.9 kg/mm^2 ほど向上した。面取りすることによって断面係数は若干減少するが疲労強度は逆に向上したわけである。この結果は前述の推察を裏付けると共に、金属間化合物が端面に近い位置にある場合は面取りをすると効果があることを示していよう。

3.3.4 金属間化合物をもつU型切欠試験片の疲労強度

S-N曲線はFig.11~12に示し、各繰戻数における疲労強度はTable7に示す。

金属間化合物の影響が現われるのはFig.11および12に見られるように平滑試験片の場合と同様に繰戻数 10^4 以上である。しかも、金属間化合物が切欠部から離れている場合は疲労強度の低下が殆んど見受けられない。すなはち、試験片の中央に金属間化合物がある場合、繰戻数が少ないと金属間化合物をもつものの方が健全材よりも若干

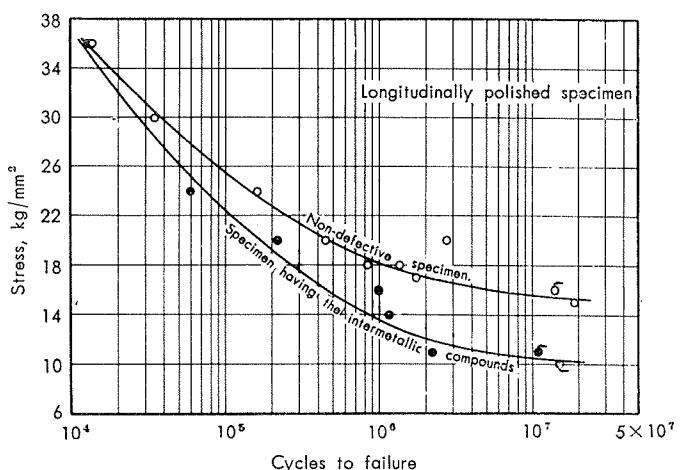


Fig. 10 S-N curves of unnotched specimens with filleted-edge.

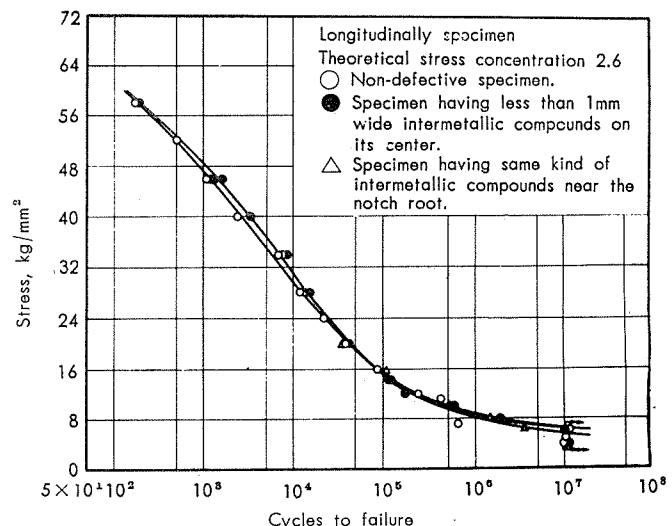


Fig. 11 S-N curves of U-notched specimens.

高い値をもつようであるが、両者間には差がないものとみなして差支えなかろう。また、切欠部から $2\sim3\text{ mm}$ 離れた位置に金属間化合物がある場合は繰戻数 10^7 で健全材よりもおよそ 10% 程度低い疲労強度をもつようである。

しかし、切欠部に金属間化合物があると、Fig.12に見られるように疲労強度は上述の場合よりもかなり低下した。繰戻数 10^7 の疲労強度は金属間化合物の幅1mm以下の縦板、同じく横板、欠陥の幅 $1\sim2\text{ mm}$ の縦板の順に低く、健全材よりそれぞれ 45.2% 、 30.7% および 27.4% ほど低い値をもつ。幅1mm以下の金属間化合物をもつ縦板と横板を比較すると、前者の金属間化合物は切欠の方向に対して

Table 7 Fatigue strengths of U-notched specimens having the intermetallic compounds.

Direction of specimen	Intermetallic compounds		Fatigue strength, kg/mm ²					Reduction of fatigue strength, %				
	Width, mm	Position	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
(Longitudinally)		(Non)	(46.8)	(29.7)	(15.0)	(8.2)	(6.2)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
Longitudinally	<1	Center	48.3	30.8	15.0	8.5	6.2	-3.2	-3.7	0	-3.7	0
Longitudinally	<1	Near the notch root	46.8	29.7	15.0	8.0	5.6	0	0	0	2.5	9.7
Longitudinally	<1	Notch root	—	29.3	12.9	5.9	3.4	—	1.3	14.0	28.1	45.2
Transversely	<1	Notch root	—	31.0	12.9	5.7	4.3	—	-4.4	14.0	30.5	30.7
Longitudinally	1~2	Notch root	—	29.7	13.5	6.6	4.5	—	0	10.0	19.5	27.4

直角になるが、後者の金属間化合物はその方向に沿って伸びているので疲労破壊のワレの方向と一致するため前者より低い疲労強度をもつのではないかと考えていたが、実験結果は逆であった。また、金属間化合物の幅1~2mmのものの疲労強度が他よりも僅かながら高いのも平滑試験片の実験結果からみると意外であった。しかし、Fig.12に示した金属間化合物をもつ各試験片の実験点は幅 1 kg/mm^2 程度のS-N曲線の帶に含まれるようであるから、繰返回数 10^7 の疲労強度はその中間をとって 4 kg/mm^2 程度となせばよく、その場合における疲労強度の低下率はおよそ35%になる。

3.3.5 円孔切欠試験片の疲労強度

S-N曲線はFig. 13~14に示し、各繰返回数における疲労強度はTable 8に示す。

繰返回数 10^7 の疲労強度は孔が深いほど低くなる傾向をもつ。直径 $1\text{ mm}\phi$ の場合は深さ1mmで18.9%、貫通すると30.4%ほど健全材の疲労強度よりも低く、直径 $2\text{ mm}\phi$ の場合は深さ1mmで5.4%、2mmで11.5%、貫通すると32.4%ほど低い値をそれぞれ示した。

以上の実験結果を前報並びに3.3.2項で述べた金属間化合物をもつ平滑試験片の疲労強度と比較してみよう。幅 0.6 mm 程度の金属間化合物を中心にもつ試験片の疲労強度は 13.1 kg/mm^2 であり、本実験における直径 $1\text{ mm}\phi$ 、深さ1mmの試験片の疲労強度よりも若干高い値をもっている。しかも、健全材に対する各繰返回数の疲労強度の低下率は両者とも類似な傾向をもつ。したがって、この程度の金属

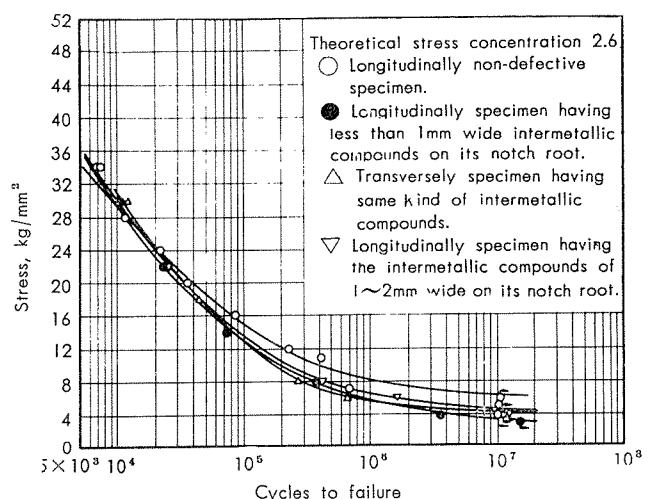


Fig. 12 S-N curves of U-notched specimens.

間化合物を試験片の中央にもつ場合は直径 $1\text{ mm}\phi$ 、深さ1mmのCavityがあるものとして評価しても差支えなかろう。

つぎに、幅 $1\sim 2\text{ mm}$ の金属間化合物が試験片の中央にある場合の疲労強度は 8.4 kg/mm^2 であり、直径 $2\text{ mm}\phi$ の孔が試験片にある場合よりも疲労強度が低い。¹⁾実際に検出した金属間化合物の深さは既に示したように比較的浅いものであったから円孔切欠の場合も深さを変えて実験した次第であるが、そのような実験では不充分であった。したがって、この程度の金属間化合物を直径 $2\text{ mm}\phi$ のCavityとして評価するのは好ましくないようであり、金属間化合

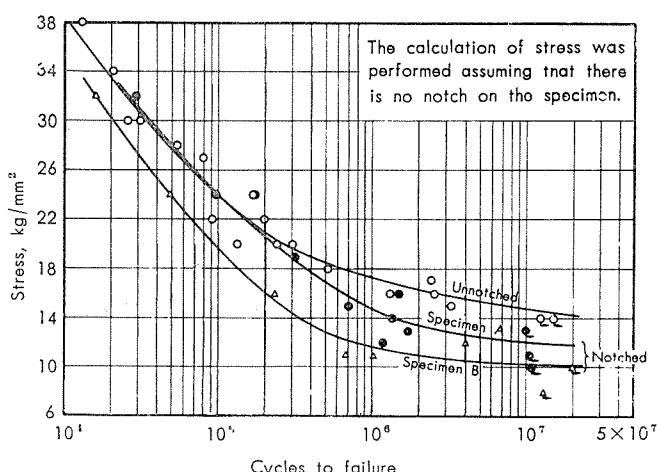


Fig. 13 S-N curves of 1 mm dia. hole-type notched specimens.

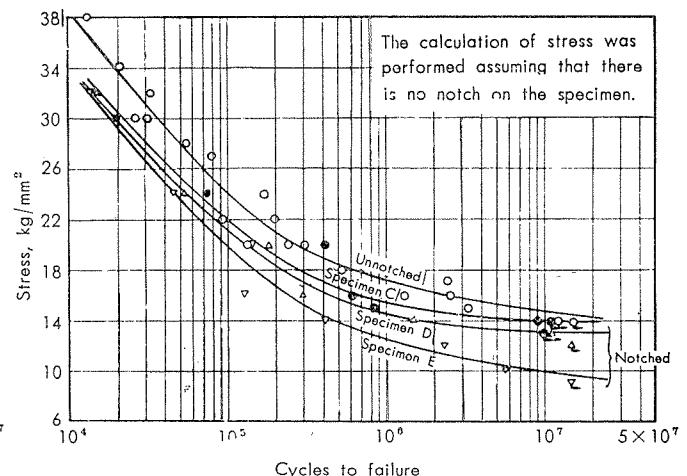


Fig. 14 S-N curves of 2 mm dia. hole-type notched specimens.

Table 8 Fatigue strengths of hole-type notched specimens.

Mark	Hole		Fatigue strength, kg/mm²			Reduction of fatigue strength, %		
	Dia. mm ϕ	Depth mm	10^5	10^6	10^7	10^5	10^6	10^7
Unnotched	—	—	24.0	17.3	14.8	0	0	0
A	1	1	24.0	14.8	12.0	0	16.8	18.9
B	1	3	19.7	11.7	10.3	17.9	32.3	30.4
C	2	1	22.0	15.5	14.0	8.3	10.4	5.4
D	2	2	21.1	14.5	13.1	12.1	16.2	11.5
E	2	3	19.9	12.6	10.0	17.1	27.1	32.4

物の端の形状、すなはち、その端における応力集中の程度についてさらに検討する必要があろう。

なお、健全材 U型切欠試験片と本項の直径 $1\text{ mm}\phi$ の円孔切欠試験片とは同じ α_k であるが、前者の方が低い疲労強度を示した。前者について Peterson の線図を適用する条件は切欠の深さ t と厚さ h の比、すなはち、 t/h がかなり大きいことが必要であるが、本実験のその値は 4.17 であった。したがって、線図を用いる条件が満足されていたか否かと云う点は若干疑わしい。

4. 結 語

高力アルミニウム合金 7075-T6 押出形材について超音波探傷検査で発見した金属間化合物を成形加工によって試験片の表面に検出し、疲労強度におよぼす影響を検討した。得られた結果はつぎのようである。

- 1). 金属間化合物の影響が現われるのは繰り返し回数 10^4 以上である。
- 2). 幅 $1 \sim 2\text{ mm}$ の欠陥が平滑試験片の中央にある場合の疲労強度は健全材よりも 43.3 % 低い。したがって、幅 0.6 mm 程度のものがある前報の場合よりも疲労強度の低下が大きい。
- 3). 金属間化合物が試験片の端面の近くにある場合はそれが試験片の中央にある場合よりも疲労強度がかなり低くなるが、端面を面取りすることによってその低下はある程度防ぐことができる。
- 4). 切欠部から金属間化合物が離れている場合は疲労強度に殆んど影響を及ぼさない。しかし、切欠部に金属間化合物がある場合は健全材の切欠試験片の値よりもおよそ 35 % 程度低い値をもつ。
- 5). 平滑試験片に幅 0.6 mm 程度の欠陥がある場合は直径 $1\text{ mm}\phi$ 、深さ 1 mm の Cavity として評価しても差支えない。

文 献

- 1) 深井、竹内：本誌、2 (1961), 216.
- 2) L.E. Steels, D.L.W. Collins : J. Inst. Metals, 88 (1960), 260.
- 3) R.E. Peterson : Stress Concentration Design Factor, (1953).
- 4) R.B. Heywood : Design by Photo-Elasticity, (1952).
- 5) 深井、竹内：本誌、1 (1960), 235.
- 6) J. L. Waisman, L. Soffa, P.W. Kloeris, C.S. Yen : Nondestructive Test. 16 (1958), 477.

水道用銅管の腐食について

田 中 礼 次

住友軽金属工業株式会社

論文

水道用銅管の腐食について

田中礼次*

Corrosion of Copper Water Pipe

by Reizi Tanaka

From ancient time the use of copper pipe for water supply has been recognized its practicality and used widely in Europe and America. In Japan pipe manufacturer has been studied prosperously at about 1933 year. Therefore some work for the copper water pipe is available, but the study is imperfect especially for dissolved copper in water and recently discussed from the point of hygienic view. In this report some conditions affected to copper dissolution were discussed and the following results were obtained.

(1) Copper is dissolved at first in tap water, and the second dissolved copper decreases suddenly. Experiment has revealed that the mechanism of copper decrease consists in the reaction, $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$, and Cu^{++} in water deposits on the tube.

(2) Remained chlorine is that higher that dissolved copper is more, but copper is not dissolved so much up to 1 ppm of chlorine.

Effect of carbon dioxide is very weak compared with chlorine.

(3) Effect of temperature is considerably complicated, and of course high temperature leads high corrosion, but dissolved copper is often lower in higher temperature than ordinary temperature.

At the high temperature above dissolution deposition is accelerated, therefore dissolved copper decreases in a few hours.

(4) If there is more salt, maximum dissolution is higher, and the phenomena of dissolution and deposition are as same.

However, deposition reaction with trace salt is very slow, and dissolved copper reaches to maximum state after 24~48 hours, then considerably copper has been dissolved.

(5) Surface condition of copper is complicate too, and dissolution rate is low principally with oxidized surface. Where deposition reaction is slow or disturbed, dissolved copper reaches to maximum state for long hours. Therefore when the staying time is long with oxidized surface, dissolved copper is very much.

As the tin plating method, chemical dipping is unprofitable, and is required electrical plating or hot dipping. And oxidation of tin with perchromate is very effective for corrosion resistance of tin.

1. 緒言

給水用として銅管を用いることは古くからその実用性が認められ、欧米諸国においては広く使用されている。

本邦においては昭和9年頃鉛地金の騰貴がこれに拍車をかけ、水道用銅管に関する研究が盛んに行われた。その後も第2次大戦の銅の使用制限、塩化ビニール管の普及などによってその発展が阻害されて来たが、建造物のコンクリート中に埋設する水道管としては最も優れた材料であり、かなりの需要がある。またこの種の銅管は種々の化学工業用装置、冷却、熱交換用、冷凍機用あるいは温水器、湯沸器などの配管用として、その加工性、耐食性、熱交換性などが認められ、広く実用されている。

水道用銅管に関するこれまでの研究は不備なものが多くとくに銅の溶出およびその機構について充分把握されていない。このため最近においても飲料用水としての銅の溶出量に衛生的な見地から種々の論議が出ている状況である。

そこで筆者は銅板または銅管を用い、銅の溶出状況を調べた結果の一部を纏めてみた。

2. 予備実験

2.1 塩素または炭酸ガスを含む水による腐食

水道水の水質はその水源、浄化法および降雨などの気象条件によって異なるため各地において差があり¹⁾、また腐食性も異っている。しかし一般に飲用に供せられる水道水は特殊な成分を多く含むものではなく、銅の溶出と関連の大きい成分は主として殺菌のため注入した塩素（残留塩素量として通常0.3~0.4 ppm）と、必然的に含有されている炭酸ガス（通常2~6 ppm¹⁾）および溶存酸素（4~10 ppm）である。

実験は15×50×1 mmの脱酸銅板を用い、20°Cにおいて約80 mlの水に浸漬し銅の溶出量を調べた。浸漬液は塩素約100 ppm、炭酸ガス約500 ppmを含む基液の稀釀によって調製し、いづれも溶存酸素約8.5 ppmを含有するものである。この結果塩素についてはFig.1に示し、銅の溶出

* 研究部

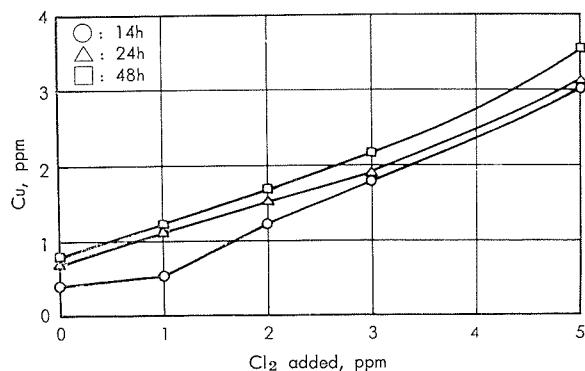


Fig. 1 Dissolved copper in water contained chlorine.

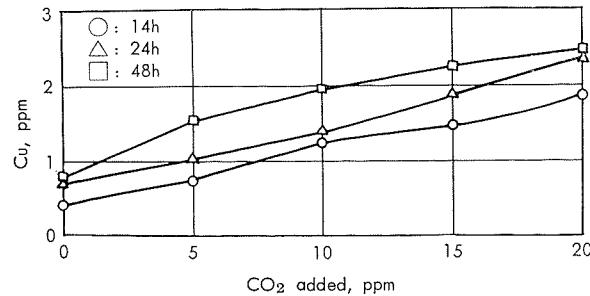


Fig. 2 Dissolved copper in water contained carbon dioxide. 量は塩素の濃度にはほぼ比例して増加することが判った。塩素の濃度は 0.5 ppm まで殆んど問題がない²⁾ と云われているが、1 ppm あってもそれほど心配することはない。炭酸ガスの場合は Fig. 2 に示し、塩素と同様その濃度の増大とともに溶出量が増加するが、腐食性は塩素の 5 倍の濃度においてもかなり低い。炭酸ガスは都市水道水では通常 10 ppm 以下であり、炭酸ガスの腐食作用による銅溶出量の

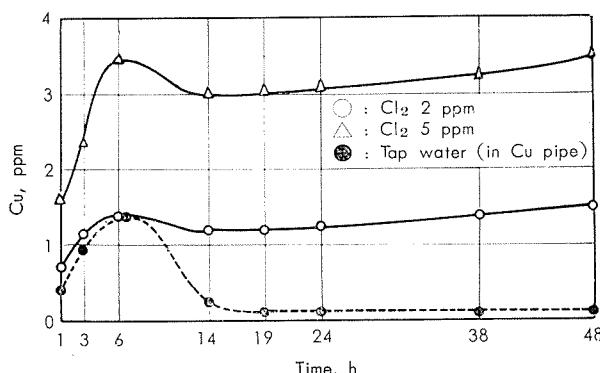


Fig. 3 Dissolved copper with various dipping time in chlorine solution.

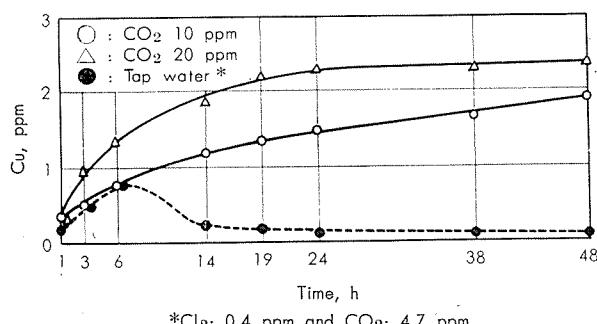


Fig. 4 Dissolved copper with various dipping time in carbon dioxide solution.

著しい増加は考えられない。つぎに浸漬時間の影響について調べた結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示し、塩素の場合は数時間で、また炭酸ガスの場合は 20 時間余りで見掛けの飽和状態に達し、その後は殆んど溶出量が増加していない。

これらの実験は銅表面積が低く、また水の比電導度も低いものであるが、実際に銅管に水道水を充填した場合は Fig. 3, 4 の点線に示すように、24~48 時間後には微量の銅が溶出するに過ぎない。これについては 3 に詳述したい。

2・2 表面酸化を受けた銅の腐食

水道用銅管は塩素および溶存酸素によって内面が酸化を受けて亜酸化銅が生じ、更に酸化銅に変わると云われる。この酸化銅の薄い内膜（一部は塩基性炭酸銅）は耐食的であり、その後の腐食の進行を阻止すると云われているが異論も多い。CuO の溶解度は 0.546 ppm³⁾, Cu(OH)₂ の溶解度は 0.15 ppm⁴⁾ または 0.063 ppm⁵⁾ と云われ、この考え方を支持しているが、Cu₂O の蒸溜水中の溶解度が 4 ppm 程度であることなどから、酸化膜は耐食的になり難いとも云われている^{6,7)}。

実験は銅板試片を酸化させて水道水などに浸漬し、銅の溶出量を調べてみた。この結果 Table 1 に示し、銅板表面の酸化により溶出量の減少することが認められた。ただし

Table 1 Effect of surface oxidation of plate.

Water	Dissolved copper, ppm			
	Specimen No.	Polishing surface	Red colour	Dark brown colour
Tap water	1	0.75	0.35	0.26
	2	0.75	0.59	0.37
	3	0.57	0.37	0.34
	4	0.52	0.52	0.46
	Average	0.66	0.55	0.35
Added	1'	1.13	0.75	0.52
	2'	0.99	1.13	0.39
NaHCO ₃ : 19 ppm	3'	1.51	0.94	0.44
	4'	1.04	0.97	0.44
Cl ⁻ : 4.26 ppm	5'	0.86	0.80	0.47
	Average	1.11	0.92	0.45

Each dipping: 24h.

液性により例えば炭酸ガス、比電導度の高い場合、酸化面からの溶出量が多くなることがあり、また酸化処理の方法によっては初期の腐食速度の大きい場合がある。従って現在の段階では銅管製品として酸化処理⁸⁾ をすることは、耐食効果が期待し難いが、使用中銅の酸化により溶出速度が低くなることはある程度まで期待できる。

2・3 水温の影響

一般の水道用銅管の使用温度は気温、使用される環境に支配される程度のものであるが、冷却器、湯沸器などのように沸点までの温度で使用される場合もある。銅は水温の上昇に伴い腐食性が大きくなるとみるのが常識的であるが、銅溶出量として表現される見掛けの腐食量はかなり様相を異にする。Fig. 5 は銅板を水道水中に浸漬して種々の温度の恒温水槽中に置き、銅の溶出量を調べた結果である。これによると 24 時間後の銅の溶出量は 20~30°C においては大差が認められないが、60°C までは温度の増加とともに

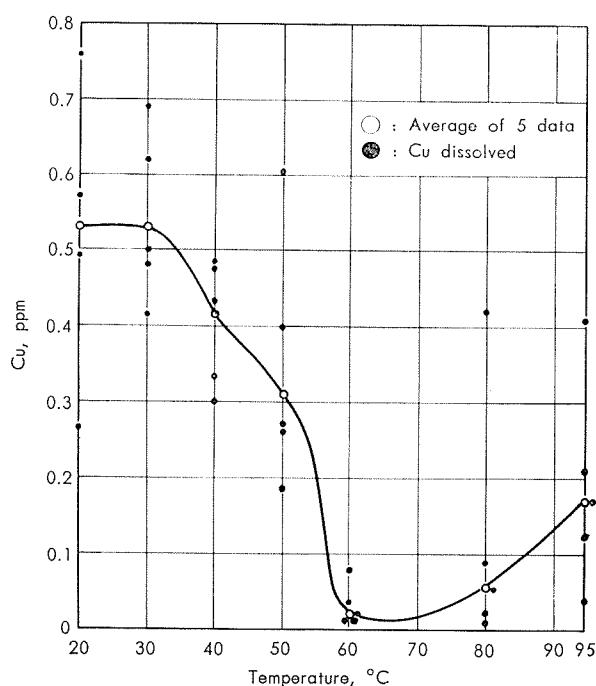
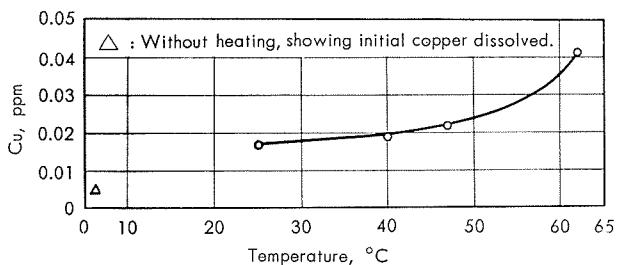


Fig. 5 Dissolved copper against various water temperature, where dipping time is 24h.

に著しく減少し、70°C以上に到って再び僅かづつ溶出量が増加している。浸漬後の銅板は明かに温度の高いものが強く変色しており、温度の高いときの腐食の主反応は銅の溶出ではなく、銅板表面の酸化になっているものとみられる。

つぎに流動水による銅の溶出量を明かにするため、内径10mm長さ約10mの銅管に各種温度に加熱した水道水流速約1m/secで導入してみた。この種の条件では水と銅管の接触時間が短いため明かに銅の溶出量は低いが、Fig. 6に示す結果からみると60°C以下の温度においても、温度の上昇とともに溶出量の急増していることが判る。



Pipe: 10mm ϕ inside \times about 10m, Flow rate: 1m/sec

Fig. 6 Dissolved copper against various water temperature with flowing water.

これらの実験から銅の溶出状況およびその機構はかなり複雑なものであることが判り、以下銅管からの銅の溶出につき、種々の条件で水道水の充填時間と溶出量との関係を調べてみた。

3. 銅管からの銅の溶出

飲料水中の銅の忍限度としては種々の異論があつて明か

ではない。銅の安全量はかなり高く⁹⁾、また生理的にも必要である¹⁰⁾と云われているが、本邦の飲料水判定規準¹¹⁾としての許容量が0.7 ppm、英國1.5 ppm、米国3 ppmとなっている。これに対し銅管を給水に用いた場合湛水24時間で0.5~0.6 ppmの銅が溶出すると云われ²⁾、一般にこれ以下の場合が多いが条件によっては0.7 ppmの許容量をかなり超える場合もある。実験は主として23mm ϕ の水道用銅管を用い、1mづつに切断し、水道水を充填して両端にゴム栓を附し、種々の条件で銅の溶出量を求めた。

3・1 管内面状況の影響

銅管からの銅溶出量は管内面の酸化状況または金属面の活性の強弱に支配される処が大である。酸化を受けた銅板からの銅溶出量は既に述べたように研磨面よりかなり低い。

Table 2 Effect of oxidation of pipe.

Surface condition	Cu dissolved, ppm				
	New pipe	Slight oxidizing	Red colour	Red brown colour	Black colour
New pipe	0.04	0.04	0.15	0.03	0.09
Slight oxidizing	0.20	0.11	0.18	0.29	0.20
Red colour	0.50	0.40	0.44	0.40	0.55
Red brown colour	0.65	0.60	0.65	0.77	0.55
Black colour	—	—	—	—	—

Each dipping: 24h in tap water

しかし種々の内面状況の銅管に水道水を充填して調べるとTable 2に示すように内面酸化の進んだものはほど銅の溶出量が高い。これらの相違を来たした理由は明らかでないが、つぎの実験結果から考察してみたい。

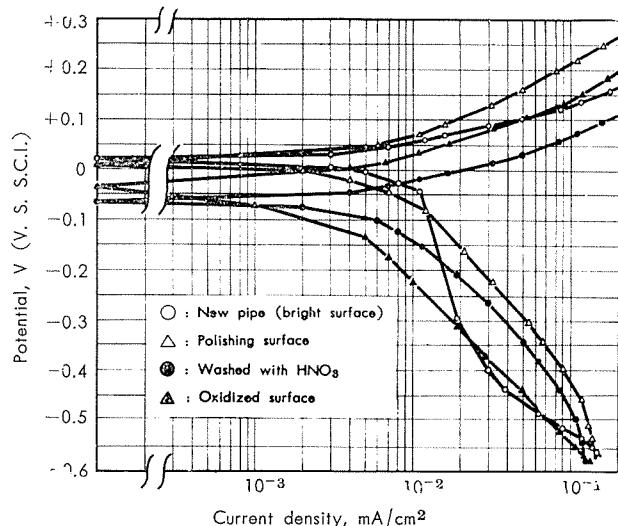


Fig. 7 Polarization curve with various surface condition.

Fig. 7は新しい銅管および種々の表面状況の銅板を試片とし迅速法により分極曲線を求めたもので、腐食電流は酸洗により通常の銅管より著しく増加すること、酸化により減少することなどが明らかである。活性面からの銅の溶出における時間特性はFig. 8からも明らかである。これは後述の温度の影響を調べたものであるが、図中点線は管内面を酸洗により活性化したもので、短時間で著しく多量の銅を溶出し、24時間後には激減している。これらの結果、Table 1の酸化面からの銅溶出量が低く出るべきことが確

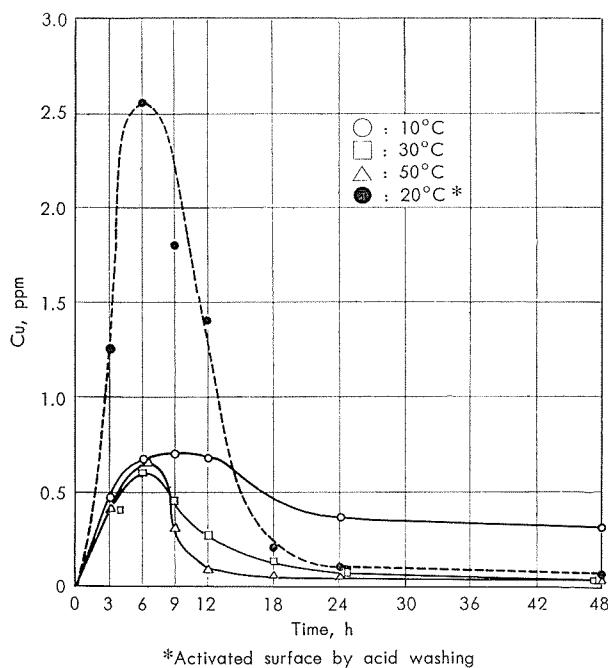


Fig. 8 Effect of water temperature and surface condition.

認められ、また新しい管も活性の強いものは溶出量が一層高くなる機会のあることが判る。さらに銅管に水道水を充填したときのように銅の面積比が大きい場合、容易に時間的経過につれて溶出銅の減少することが基本的現象であって、酸化面においてはこの減少傾向も緩慢であるとみられるので、Table 2 のように逆の傾向を得ることも考えられる。なお銅管内面酸化の初期のものについては、3・3 の繰返し充填した場合の結果が参考になる。

Table 2 の結果によると、光輝焼鉈を行った新しい水道用銅管は24時間水道水を充填したとき、0.03~0.2 ppm の銅が溶出するに過ぎない。銅管内面はよく管理された還元性雰囲気において焼鉈し光輝面を得ているので、内面酸化の問題は後述の使用中の酸化にのみ限定される。また管内面に炭素質の膜があると、ある種の水道水で点食を生ずる¹²⁾と云われるが、最近の製管技術からみてこの種の問題は考えられない。

3・2 水温の影響

銅板などによる実験結果は既に述べたが、銅管に水道水を充填し、接触時間の経過について溶出した銅量を調べるとFig. 8 のようになる。銅の溶出量は一般に初めの数時間中に最大に達し、その後急激に減少する傾向が認められるが、温度の高いほど速かに溶出し、また減少するのも早い。

これに対し温度が低い場合、例えば 10°C においては銅の溶出が緩やかで、このため24時間または48時間経過後の溶出銅量もやや高くなっている。これらの実験結果からみて、Fig. 5 のように銅の面積比が小さい場合も、高温において一旦溶出した銅が再び減少したものと推察される。ただしこの種の条件において溶存酸素の飽和量の差が大きな影響を与えることは鉄の場合にもよく知られている。

3・3 使用中の溶出性の変化

水道用銅管は使用中逐次内面の酸化が進行し、長時間のうちに溶出と内面酸化が平衡した状態で、極めて徐々ではあるが銅の溶出が続くものと推察される。

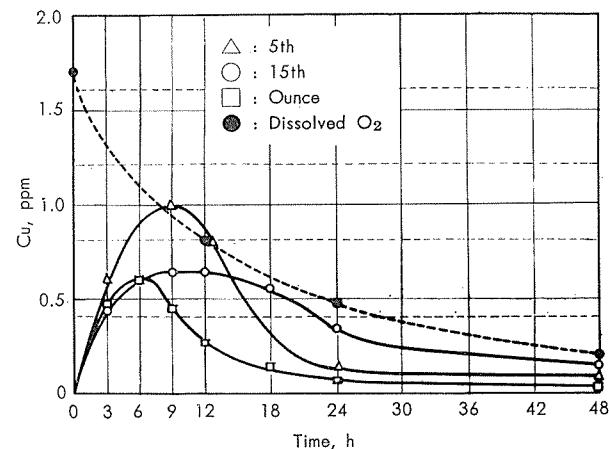


Fig. 9 Effect of inner surface oxidation by replication test.

Fig. 9 は銅管に繰返し水道水を充填し、滞水時間と銅の溶出量との関係を調べたものである。ただし本実験は1日置きに充填したため、管内面を途中で大気に曝露しているので、実際の使用状態より著しく速かに内面酸化が進行している。この結果によると新しい管は速やかに溶出銅量が最大に達しその後急に減少し始めるが、同一の管で実験を繰返すと恐らく管内面の軽い酸化により最大溶出量を与えるまでの時間が長くなり、24~48時間後においてもかなり銅が残留するようになる。

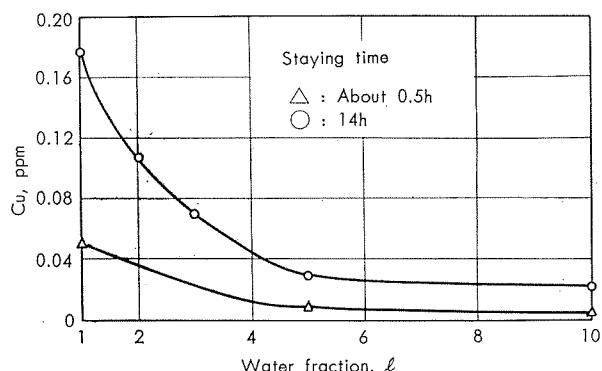


Fig. 10 Staying time on dissolved copper with buried pipe, where the tap has been used frequently.

Fig. 10 および Fig. 11 は数年間土壤中に埋設使用された銅管から溶出する銅量を調べた結果である。Fig. 10 は水道水蛇口から採取した水の 1ℓ づつの Fraction をとって銅溶出量を調べたもので、初めの 1ℓ から 0.05 ppm、連続放流して 10 ℓ 目は 0.005 ppm の微量であった。つぎに同じ蛇口に一夜湛水させたときそれぞれ 0.18 ppm および 0.02 ppm を検出した。曲線の Slope が一致しないのは主として別の分岐管があるためで、本銅管を流れる水は問題にならないほど微量の銅を溶出するに過ぎなかった。Fig. 11 はとくに使用頻度の低い蛇口を調べたもので、本蛇口では湛水時間が長くなると溶出量が増し、38時間後には 1.9

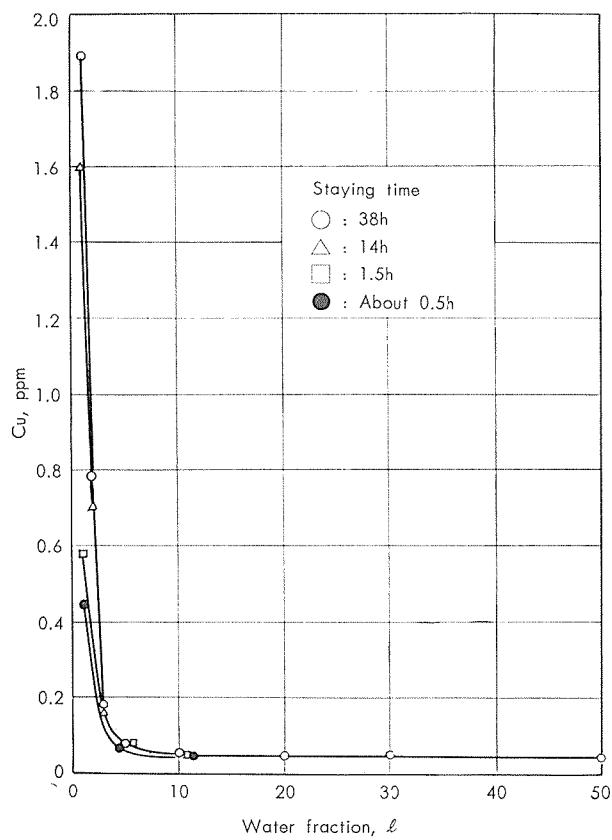


Fig. 11 Staying time on dissolved copper with buried pipe, where the tap has been used a little or no.

業用水、水道水、水道水+純水および純水に溶出する銅の時間特性を調べてみた。これらの水の分析結果はTable 3に示す。工業用水は塩素処理を行わず、比電導度は水道水の約2倍である。実験の結果はFig. 12に示し、工業用水の方がやや溶出銅の極大値が大きいが、時間経過につれ減少することは同様である。純水では初期の腐食性が低いが、24~48時間で見掛けの飽和状態に達し、このときの溶出量はかなり高い。これらの点から、銅溶出量の減少に水の導電性が大きく影響しているようにも考えられる。

3・5 銅の溶出機構

水道用銅管の腐食は塩素および溶存酸素の存在において $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++}$ と進行し、一部は溶解しまた一部は CuO または CO_2 の作用により塩基性炭酸銅になるものとみられる。しかし銅の溶出における時間的特性として溶出量が急激に減少することは説明できない。 Cu^+ または Cu^{++} が過飽和状態となつたのち析出するとも考えられるが、銅片を浸漬した場合容器に銅塩の析出量が少いこと、銅をかなり含む水道水を銅管に充填したときも減少することおよび溶液の電導度がかなり影響するらしいことなどより、溶出銅量の減少は銅イオンが金属上に析出するものと考えざるを得なくなつた。

Fig. 13 は銅管に水道水を充填した場合の時間と電位および分極曲線より Tafel 法で求めた腐食電流との関係を示す。新しい管はやや不活性であるためか電位は24時間の浸漬で Less noble となり、腐食電流は初期に高く、恐らく

Table 3 Analysis of water.

Water	pH	Relative conductivity, $\mu\Omega$	Total hardness, ppm	M-Alkalinity, ppm	Evaporation residue, ppm	Free Cl_2 , ppm	Cl^- , ppm	SO_4^{2-} , ppm	CO_2 , ppm
Pure water	6.6	1.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Tap water	6.4	68.2	11.5	8.5	73	0.4	3.8	12.1	4.7
Industrial water	6.5	146.4	33.9	14.5	110	0.0	10.7	41.0	9.2

Source of water—Tap water: Kiso river
Industrial water: Shonai river

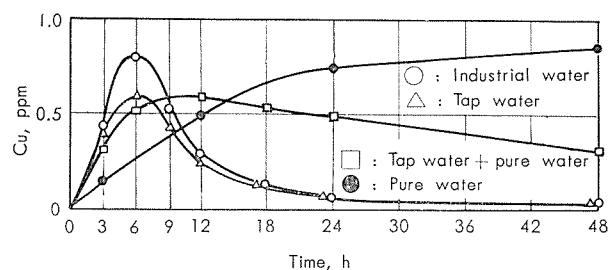


Fig. 12 Dissolved copper with various water, where main difference is conductivity or salt content.

ppm ほどに達している。しかしこれらの管においても曲線から見て滞水時間が短いときは少量であり、また長時間湛水させた場合においても、初めの少量を排除すれば全く問題のないことが判る。

3・4 塩類の影響

既述のように水道水の水質は地域的または時間的な差がかなりあるものと見られる。ここでは比電導度で示される塩類の濃度がどんな影響を与えるかを明かにするため、工

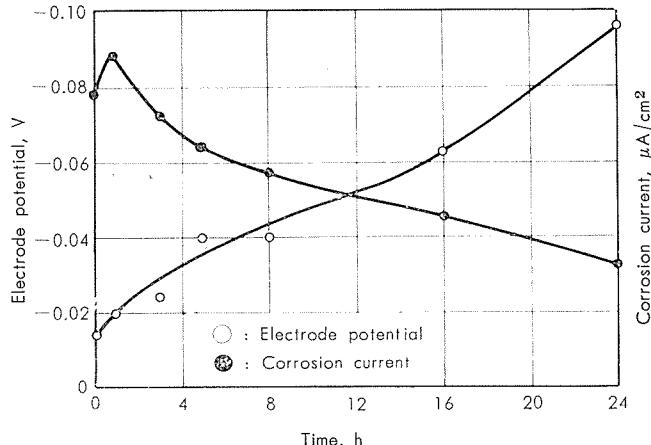
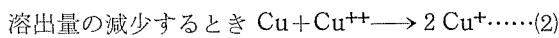
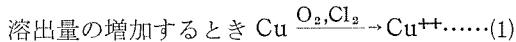


Fig. 13 Corrosion current and electrode potential against staying time of water.

酸化性物質の減少とともに漸次減少の傾向が認められる。これを銅溶出量の時間特性曲線と対比させてみると、銅溶出量の急激に減少する時間においても、腐食電流はほぼ連

統的な下降過程にある。これらの結果から見て銅が水道水に接した場合の主反応はつぎの式に従うものと考えられる。



(1)式において Cu^{++} は溶液中にあり、(2)式では再びこれが銅上に析出するもの、(3)式のゆるやかな酸化反応は金属表面の現象とみられる。

4. 水道用銅管の利点

既述のように銅管は加工性、耐食性、熱交換性などにおいて極めて優れた材料であることが知られている。耐食性の良好なことは約 5,000 年の昔埋設されたと推定される給水用銅管がベルリン国立博物館に陳列されている例、Photo. 1, 2 の伊、独における埋設管の例などからも明かである。



Photo. 1 Copper water pipe at old town Herculaneum, Italy, buried by eruption of volcano about 1800 years ago.

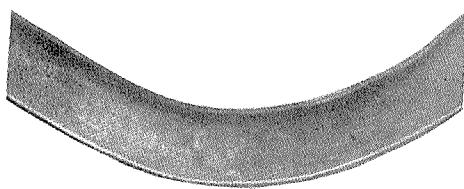


Photo. 2 Copper water pipe buried in 1882, at Dresden, German.

実用の給水用金属管としては銅管のほか鉛管、鉄管などが用いられる。Table 4 はこれらの材料（内径 13mm、全長 10m）を鋳鉄配管に接続し、金属の溶出量を測定した結果である。これらは 1 日に 1 回、24 時間の湛水と放水後 30 分の流水を採取して分析したものである。本結果によると銅管は許容量 0.7 ppm に対し、流水ではその $\frac{1}{10}$ 以下で問題なく、湛水においても許容量を超えた日は少數であった。鉄管は許容量 0.3 ppm に対し、流水湛水ともに著しく超過

Table 4 Metal dissolved in tap water with copper, iron and lead pipe.

Sampling	Water temperature, °C	Dissolved metal, ppm					
		Copper pipe		Iron pipe		Lead pipe	
		Staying water	Flow water	Staying water	Flow water	Staying water	Flow water
1	20.8	0.53	0.02	24.0	4.0	0.65	0.29
2	19.5	0.66	0.06	24.0	4.0	0.62	0.04
3	19.5	0.47	0.02	19.0	6.0	0.76	0.08
4	18.0	0.61	0.05	25.0	6.0	0.78	0.04
5	20.5	0.73	0.02	25.0	2.0	0.88	0.01
6	18.5	0.73	0.04	20.0	6.0	0.92	0.01
7	19.3	0.64	0.03	21.0	6.0	1.01	0.01
8	19.0	0.46	0.03	19.6	3.9	0.30	0.02
9	18.8	0.67	0.02	19.6	5.9	1.50	0.06
10	19.0	0.82	0.05	33.9	11.6	1.19	0.21

Each pipe is 13mmΦ inside and 10m length.

している。鉄の溶出は衛生的な見地からは問題が少ないとみられるが、スケールの生成、お茶の黒濁を始め不利益、不快な面が多い。これらの点から少くとも飲料水において湛水を排除することは常識となっている。つぎに鉛管では許容量 0.1 ppm に対し、流水においても 2 日許容量を超過し、また湛水は常に問題があるものとみられる。鉛の溶出は衛生的な見地からも極めて有害であり、既に配管されたものでは湛水の排除が必須の使用条件とみられる。

以上の結果から明かなように、銅管は実用的、衛生的な観点からも給水用金属管として極めて優れたものである。

5. 銅の溶出に関する対策

実験の結果銅管を水道水に用いた場合、銅が溶出することはその本来の性質として避け難いことが明かである。飲料水中の銅の許容量としての 0.7 ppm は、管製造業者の立場から見れば苛酷なものであり、保健的な見地から支障がなければ英國または米国並に改正されることを期待したい。

しかし実際の使用面では、管の使用期間、使用頻度、温度、水質などの苛酷な条件に拘らず、使用の初期において少量の湛水を排除すれば全く問題はない。比較的新しい水道用銅管では少量の銅が溶出したあと、再び析出する。溶出量の極大は湛水後数時間にあるので、これを避けねば水質その他かなり条件の悪い場合も許容量以下となる。これに対し内面酸化のかなり進行した銅管では、溶出速度が低いため数時間はよく、それ以上湛水させたときは少量の水を排除すれば許容量以下となる。いづれにしても水道用銅管では水との接触時間が長いときに限り少量の水を排除することで飲料水としての銅溶出の問題は解決し、安心して使用できるものである。

銅の溶出を完全に防止するには管内面にスズメッキをすることが考えられるので、次に 2, 3 の知見を述べたい。

6. スズメッキ銅管について

銅管内面にスズメッキを行った場合、銅の溶出をみないのでとくに飲料用の湯沸器など水温の高い場合に好適であり、また食品加工で飲料を含む流動体の工程の配管など応

用面が広い。この場合スズメッキが完全であることが重要で、またスズの腐食の観点からある程度厚くすることが望ましい。この種の目的にはスズの溶湯にドブ浸する方法が適当であるが、常温の水道水など腐食性の低い場合は薄いものでよく、電気メッキまたはこれに準じた化学メッキをすることもできる¹³⁾。

Table 5 Effect of plating method on copper dissolution.

Plating method	Specimen No.	Dipping condition	Cu dissolved, ppm (Each dipping; 24h)		
			1 day	2 day	7 day
Chemical plating with KCN bath	1	Repose	0	0	0.13
	2		0	0.06	0.85
	3		0.04	0.58	1.33
	1'	Stirring	0	0.08	1.59
	2'		0	0.39	2.14
	3'		0.03	1.56	3.22
Chemical plating with thiourea bath	4	Repose	0.04	0.78	1.88
	5		1.44	1.53	2.19
	6		2.21	2.18	2.33
	4'	Stirring	2.77	3.04	4.02
	5'		3.12	3.36	4.11
	6'		3.51	4.03	4.68
Electric plating*	7	Repose	0	0	0
	8		0	0	0
	9		0	0	0
	7'	Stirring	0	0	0
	8'		0.02	0.03	0.05
	9'		0	0	0
Copper water tube	10	Repose	0.06	0.11	0.19

*No. 7,8,7',8' are special chemical platings based on galvanic method.

Table 5 は 2,3 の方法で化学メッキをした銅板の銅溶出量を示す。チオ尿素浴による化学メッキは処理当初比較的良好な場合もあるが、Pin hole が多く、内部の銅が活性的であるため銅の溶出を抑制できないのみか、溶出を一層促進させる傾向がある。またシアン浴では一般にメッキ層が薄く、また Pin hole が殆んどなくなるまでメッキできる。この場合初期は殆んど銅の溶出がみられないが、浸漬時間の経過につれて溶出するため、チオ尿素浴と同様鍍錫しない管より溶出量が多くなる。銅およびスズの電極電位は各種液性によって差があるが、Table 6 に示すようにシ

Table 6 Potential vs saturated calomel electrode.

Solution	Cu, volt	Sn, volt
HCl (1+1) (1+100)	-0.397	-0.650
	-0.072	-0.456
NaOH 10% 0.1%	-0.472	(-0.82)
	-0.304	(-0.79)
NaCl 10% 0.1%	-0.268	-0.458
	-0.150	-0.411
KCNS 10% 0.1%	-0.514	-0.558
	-0.308	-0.578
KCN 10% 0.1%	-1.405	-1.010
	-1.065	-0.745
CS(NH ₂) 10% 0.1%	-0.803	-0.580
	-0.395	-0.580
Tap water	-0.013	-0.375

アン浴、チオ尿素浴による化学メッキでは明かに電位の逆転を来し、銅とスズの置換反応を基としたものである。これらの化学メッキを行ったものは肉眼的に電気メッキと判別できないので注意を要する。

これらの結果から明かに銅管のメッキは Pin hole のないものが必要であるが、同時に長時間の使用によりメッキされたスズが腐食され、銅面を露出した場合、および接手の接触腐食が問題となる。

とくに銅の露出した場合 Table 6 から見ると明かにスズが Less noble であって防食効果がなおあるようであるが、スズが酸化により貴側に移行すること、銅面が活性化されることおよび既述の銅の析出が起らないことからメッキしない管より一層多量の銅を溶出するものと見られる。これらの点からスズメッキは外観を主とした装飾品と異り、Pin hole のない方法で少くとも所要年数に相当する厚さにするか、必要に応じて再処理することが必要である。

Table 7 Effect of oxidation of plated tin.

Surface condition	Specimen No.	Sn dissolved, ppm (Each dipping; 24h)		
		1 day	2 day	7 day
Sn plating	1	4.5	3.9	4.6
	2	0.3	0.3	0.8
	3	2.2	2.5	3.3
	4	0.1	0.2	0.6
	5	5.8	6.1	6.9
Oxidized with K ₂ Cr ₂ O ₇	1'	0.02	0.02	0.03
	2'	0.03	0.03	0.03
	3'	0.11	0.15	0.14
	4'	0.05	0.06	0.06
	5'	0.01	0.01	0.02

なおスズ表面の酸化処理を行うことも効果的であり、スズの消耗を少くすることができる。Table 7 は電解メッキを行ったままの試片と重クロム酸処理を行ったものを、水道水中に24時間浸漬してスズの溶出量を調べたものである。この種の酸化処理を行わないメッキはスズの溶出量に再現性が低いが、24時間で数 ppm のスズが溶出することも珍しくないようである。

7. 外面からの腐食

以上銅の溶出量として銅管内面からの腐食現象を見て來たが、腐食によって漏洩事故を生じた例は殆んどない。

しかし銅管に限らず実用の鉄または非鉄合金は硫黄分を含む水または土壤に耐食性がないので、硫黄泉、硫黄を含む鉱山などの導水材料としては不適である。また有機の廃棄物を多量に含む土壤では、硫酸還元性バクテリヤの繁殖によりイオウイオンを発生することも考えられる。その他管外面からの腐食としては特殊な土壤、環境例えは強酸とくに酸化性の酸を多量に廃棄した土壤や、迷走電流の大きい環境でとくに土壤に湿分の高いときは激しく腐食することも考えられる。

8. 腐 食 例

既に Fig. 10, 11 に埋設銅管からの銅の溶出例を示した

が、ここでは何れかと云えば特殊な環境で使用されて腐食した例を述べたい。初めの例は銅管からの銅の溶出に関するもので、つぎの例は流しの汚染、最後の1例は管外面からの腐食によるものである。

8・1 瞬間ガス湯沸器

調査した湯沸器は $4.2\ell/\text{min}$ の水道水を 40°C 上昇させる能力をもっており、加熱用銅管は $12.5\phi \times 1\text{t} \times 6775\ell/\text{mm}$ で最高使用水温は 60°C となっている。

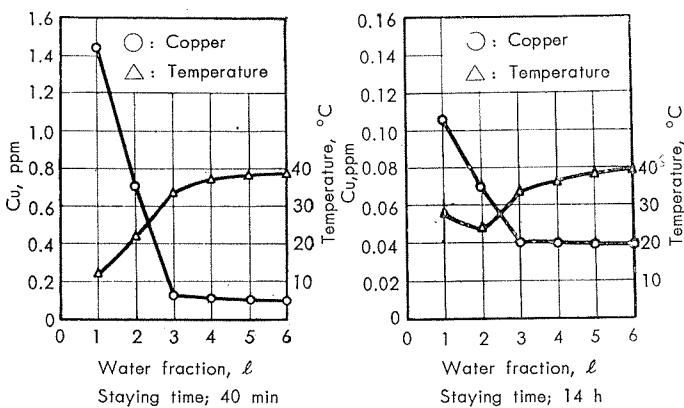


Fig. 14 Dissolved copper with instantaneous gas hot water apparatus.

使用開始後約12ヶ月で 1ℓ づつのFractionをとり、銅の溶出量を調べた結果をFig. 14に示し、滞水時間が長いとき銅溶出量がかなり増加することが判った。本湯沸器では飲用に供しないため問題はないが、飲用するとき長時間湛水させた場合は初めの $1\ell \sim 2\ell$ を排除すべきである。銅の溶出については、界面の温度がかなり上昇し、長時間のうちに内面酸化が進行したためと判断された。なおこの種の加熱管には内面スズメッキをすることが好ましい。

8・2 流しまたは蛇口の汚染

蛇口の先端または流しにおいて水道水と空気の接触する部分が褐色または緑色に着色し、とくに銅による緑色が水道水中の銅イオンの存在を示すものとして衛生的な見地から心配された。そこで問題の蛇口附近7ヶ所を選び小さい布を置いて水道水を滴下させ、布の着色状況その他を調べた。この結果Table 8に示し、緑色は比較的銅溶出量の多

Table 8 Colouration with dissolved copper and iron.

Tap No.	Colouration		Copper		Iron			
	Green 1st	Green 2nd	Brown 1st	Brown 2nd	On cotton sheet, mg	Dissolved in water, ppm	On cotton sheet, mg	Dissolved in water, ppm
1	++	+	++++++	+	3.60	1.17	3.10	0.53
2	+	+	-	-	0.58	1.08	0.11	0.05
3	-	-	-	-	0.46	0.93	0.11	0.01
4	-	-	-	-	0.36	0.28	0.11	0.02
5	+	+	++++++	+	1.62	0.75	3.10	0.06
6	++	+++	-	-	2.93	0.64	0.16	0.03
7	+	+	+	+	0.24	0.32	3.24	0.05

Pipe length: About 15m

い蛇口に、また褐色は鉄溶出量の多い蛇口において着色した。鉄は鋳鉄管よりの微量の溶出で着色するものがあること、銅は着色を与える蛇口においても少量の湛水を排除す

ることにより、容易に溶出量が許容量以下になることが認められた。また着色は鉄の場合水溶性の第1鉄塩が空気酸

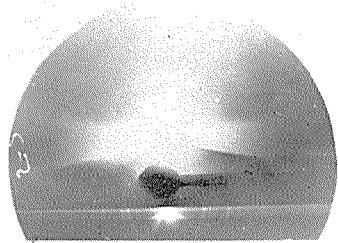
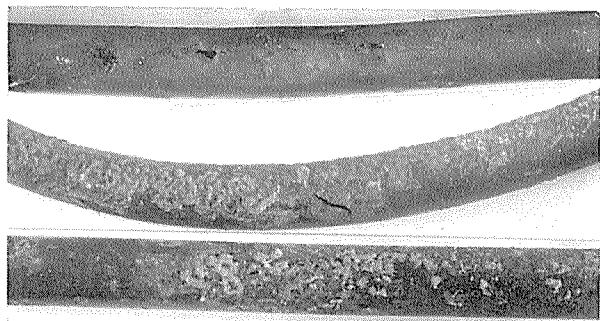
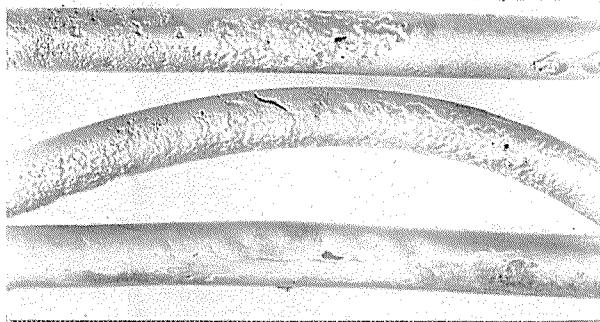


Photo. 3 Electron diffraction pattern of green compound, obtained from inner surface of copper water pipe.

化により難溶性の第2鉄となり、銅の場合溶出したものの一部が空気中の CO_2 により塩基性炭酸銅として固着するものと判断された。なお長期に亘って使用された銅管内面にも緑色化合物の検出されることがある。これは電子回折(Photo. 3)により、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ および $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ を主体とするものと判断された。



As sampling



Descaled by acid

Photo. 4 Outside surface of corroded copper water tube.

8・3 埋設銅管の外からの腐食

この種の腐食は殆んどその例を見ないが、住宅用給水配管として土壤に埋設した水道用銅管が、管外より腐食し数ヶ月で漏洩するに至ったことがある。Photo. 4はこの漏洩管の外観で、これらの土壤には特殊な成分は認められず、腐食は迷走電流によるものと判断された。

9. 結び

水道用銅管からの銅の溶出について種々論議されている

が結論的には溶出することが本来の性質であることを認め、溶出状況を把握し適切な使用法を熟知することが必要である。実験から主な結果を要約するとつぎのようである。

1. 銅の溶出

(a) 水道用銅管からの銅の溶出について時間特性を見るとき初期にかなり溶出するが、数時間後から急激に減少する。減少時の腐食機構としては $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ により、溶出した銅が再び析出するものとみられる。

(b) 残留塩素が高いと銅の溶出量は多くなるが、1 ppm程度まではそれほど多く溶出しない。また炭酸ガスの作用は塩素と比較すると著しく弱い。

(c) 温度の影響はかなり大で高温になる程腐食性が高いと見るべきである。しかし見掛けの溶出量は常温より 60~70°C の方が著しく低くなることがある。また温度が高いとき銅管では上記の溶出および析出反応を促進するので短時間で溶出量が低くなる。

(d) 塩分の多いとき溶出量の極大はやや高くなるようであるが、溶出析出状況はあまり変わらない。しかし塩分の著しく低いとき析出反応が進行し難く、とくに純水では24~48時間後に溶出量が見掛けの飽和状態に達する。

(e) 表面の酸化状態についてもかなり複雑で、原則的には酸化した表面からの溶出速度が低い。しかし析出反応が進行し難いので長時間で見掛けの飽和状態となる型態に近い。このため酸化したものでは滞水時間が長いと著しく溶出量の高くなることがある。

(f) 銅の溶出量は新しい管は最大値を示す時間においても許容量以下である。ただし水質その他の条件が苛酷な場合、溶出量極大を示す湛水後数時間を経過した水は許容量を超えるがあるので排除した方がよい。またかなり内面酸化の進行した管は湛水時間が長い場合、許容量を超えるので初めの少量の水を排除すべきである。

2. スズメッキ

(a) シアン浴、チオ尿素浴など置換型の化学メッキ法では耐食的なメッキができないのみか、銅の溶出量が一層多くなることがある。従って本目的にはドブ浸、電気メッキまたはこれに準じた方法でメッキしなければならない。

(b) スズメッキ膜の酸化処理は、スズ膜の損耗防止に効果的である。

文 献

- 1) 田辺友次郎、小磯五郎：住友金属研究報告、2 (1936) 7号。
- 2) 山田史郎、大津武通：第3回水道研究発表会講演概要集 (1952), 24.
- 3) H. Remy and A. Kuhlmann : Z. Anal. Chem., 65 (1924), 161.
- 4) K. Tellinek and H. Gordon : Z. Physikal. Chem., 112 (1924), 214.
- 5) H.T.S. Britton : J. Chem. Soc., 127 (1925), 2796.
- 6) G.D. Bengough and O.F. Hudson : J. Inst. Metals, 21 (1919), 87.
- 7) W.H.J. Vernon : Trans. Faraday Soc., 27 (1931), 255.
- 8) Dustan and Hill : J. Chem. Soc., 99 (1911), 1853.
- 9) Preliminary report of the copper pipe committee, Netherland (1932).
- 10) 近藤、森：日本化学会誌, 53(1932), 1191.
- 11) 日本薬学会編：衛生試験法注解, Page 400~426.
- 12) B.N.F.M.R.A. : Met. Ind., 76 (1950), 129.
- 13) 特許公報 昭35-26302, 昭36-20701.

R-17

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3 No. 1 JAN., 1962

アルミニウムの表面処理について（第1報）

陽極酸化皮膜の生成機構について

池田栄三 綱谷俊男

住友軽金属工業株式会社

アルミニウムの表面処理について（第1報）

陽極酸化皮膜の生成機構について

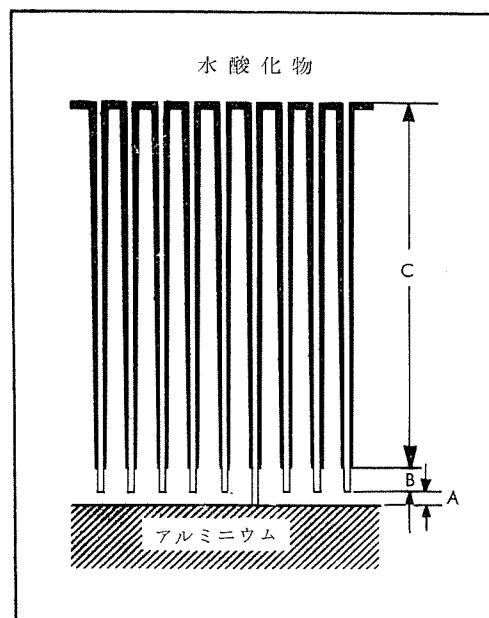
池田栄三* 綱谷俊男**

1. まえがき

アルミニウムの表面に陽極酸化皮膜を生成せしめアルミニウムの表面を保護しその耐食性を改善する方法は広くしられ所謂“アルマイト法”として一般に普及された方法である。この方法はすでに1875年頃から考えられ¹⁾ Pollak²⁾ や Graty³⁾ によって Ventilzellen または Drosselzellen の名で実用されて来た。しかしこの方法について系統的に研究して理論的発展の基礎を作った人は Günther Schulze⁴⁾ が最初の人であると云われている。その他 Mott⁵⁾、Bairsto⁶⁾、Skinner および Chubl⁷⁾、Bengough⁸⁾⁹⁾ などの研究がある。我国でも古くから研究され昔の研究の中に鯨井および植木¹⁰⁾、鯨井および富田¹¹⁾ などの研究が有名である。これら古典的研究を基礎として陽極酸化皮膜の理論と応用は発展せられ今日に至った。この陽極酸化皮膜はアルミニウムの表面を機械的に保護するばかりでなく、その耐食性および耐候性を改善する事は勿論その皮膜の吸着性を利用して塗装、着色の下地および電気メッキの下地等にも用いられる。また特殊の利用面としては皮膜の多孔性を利用してそこに潤滑剤を吸着せしめて耐摩耗性を賦与するなどその利用面は甚だ多い。最近は低温で電解し硬質の皮膜を生成せしめる“硬質アルマイト法”などが開発せられ特に耐摩耗性を必要とする用途に利用せられている。又アルミニウムに他の金属元素を添加し、この合金を陽極酸化する時その皮膜が発色する。“発色アルマイト”的研究¹²⁾も盛んである。陽極皮膜を生成させる電解液としては1価又は2価のイオン価を有する溶液が一般に適するが、就中、2価のイオン溶液が良い。例えば、硫酸、クロム酸塩、マンガン酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩などでも可能であり、この他に明パン、リン酸塩、ホウ酸、ホウ酸塩、酒石酸塩、シュウ酸、シュウ酸塩、クエン酸塩およびその他の有機酸塩も可能である。上記のように陽極皮膜を生成する事のできる溶液は多いが、まず工業的に現在普及しているのは硫酸、シュウ酸、クロム酸およびホウ酸で、就中、硫酸とシュウ酸を用いるのが最も普通の方法と云える。

2. 陽極酸化皮膜の生成機構

陽極皮膜の性質および生成機構は現在でも未だ良く解っていないが皮膜は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ か $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ と云われている。1932年に我国の瀬藤と宮田¹³⁾がこの酸化皮膜は2重の膜からなっている事を発見した。すなわち外側に厚い多孔質の膜があり内側にはうすい緻密な皮膜がある。この内側の皮膜は全体の0.5~2.0%（一般には0.03~0.05μ程度）の厚みしかないが、皮膜の生成機構の究明の為には重要なもので一般には“Dielectric layer”とか“Barrier layer”などと云われている。この皮膜は外側の皮膜に比較して気密であり、所謂 Columnar structure ではない。皮膜の生成に関係する主な因子は電圧、溶解度、濃度、温度等がある。陽極酸化の生成機構については瀬藤と宮田¹⁴⁾によって提唱された説が最初のものである。すなわち始めに生成される Barrier 膜は小さな気孔が無数にありこれを通じて Al と酸素は反応するが次第にこの気孔（Pore）がつまって生成



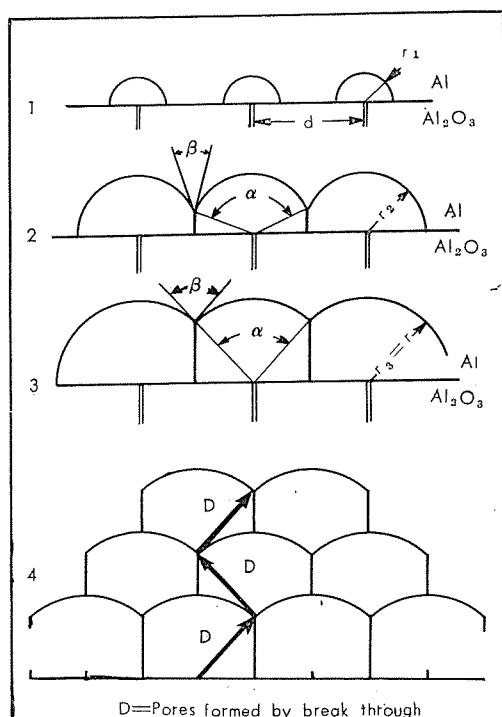
A = もとの酸化皮膜
B = もとの酸化皮膜から発生した皮膜
C = 酸化皮膜と水酸化皮膜の混合した状態の皮膜
第1図 陽極酸化皮膜の形成の状態 (Runnellによる)

*開発サービス課長

**研究部 理学博士

長が止まるものとした。これに対して T. Rummel¹⁵⁾ は Barrier 膜は電流によって穴があけられ新しい皮膜は前の皮膜の下側に生長して行く。そしてその生長度はその電圧によって決定するものとした。(第1図参照)

最近 W. Baumann¹⁶⁾ は気孔の底にある活性化された皮膜の上に気体の膜がある事を発見した。そしてこの中の酸素が Al と直接反応して Al_2O_3 を形成するその様子を第2図に示す。この様にして気孔と酸化物の細胞とが生長して皮膜が形成されるわけであるがこれを Alcoa の Keller、Hunter および Robinson¹⁷⁾ が電子顕微鏡で捉えた。写真1にこの写真を示す。この細胞の大キサは電解電圧によって異なり電圧が高い程大きくなる。写真2にこの状態を示す。この細胞の状態を第3図に示した。気孔に



r = Kernel の半径

d = Pore の間隔

第2図 Al_2O_3 膜の成長の状態 (Baumann による)

ついで電子顕微鏡で捉えられた写真3にこの写真を示した。写真4はリン酸で40 voltにおいて電解を始めた所であり細胞が粒界に沿って発達している状態を示している。Hunter と Fowle¹⁸⁾ は皮膜の生長を実験測定して次の様な結果を得ている。すなわち 15% H_2SO_4 で 21°C、

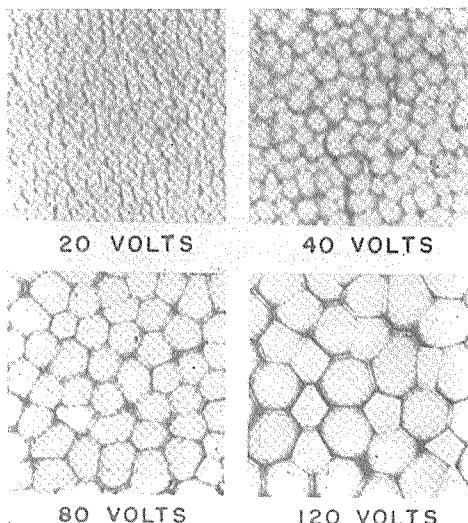


写真2 4% リン酸電解により形成された Cell の電解電圧による変化. $\times 35,000 \times \frac{2}{3}$

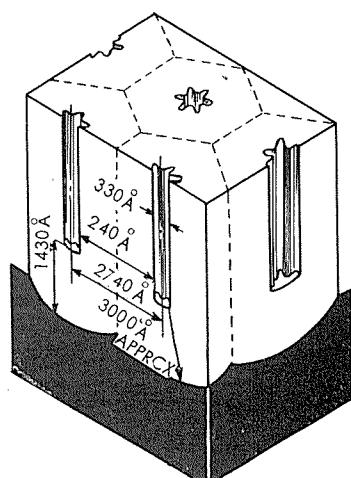


写真3 120V リン酸電解による Cell の構造. $\times 65,000 \times \frac{2}{3}$

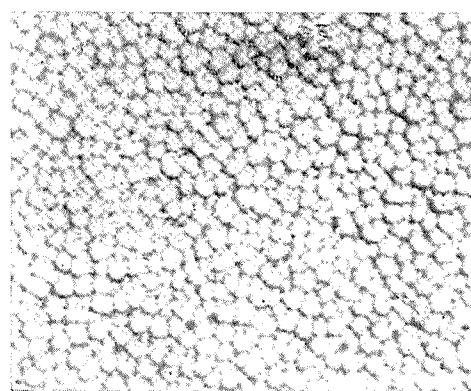


写真1 30V リン酸電解による Cell の電子顕微鏡写真. $\times 35,000 \times \frac{2}{3}$

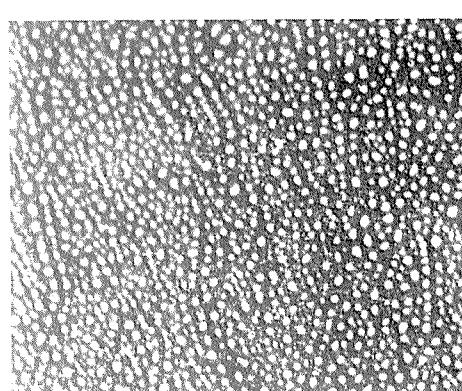


写真3 30V リン酸電解による Pore の状態. $\times 35,000 \times \frac{2}{3}$

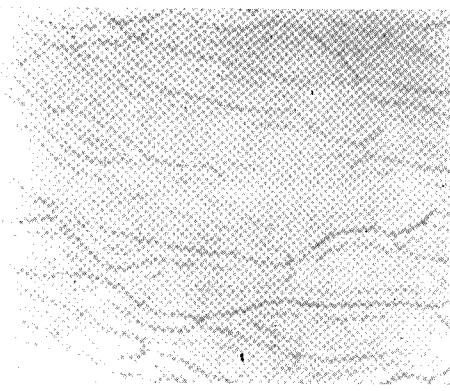
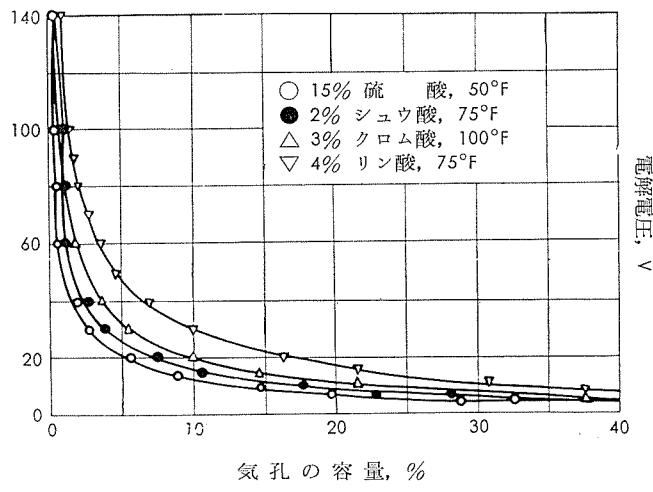
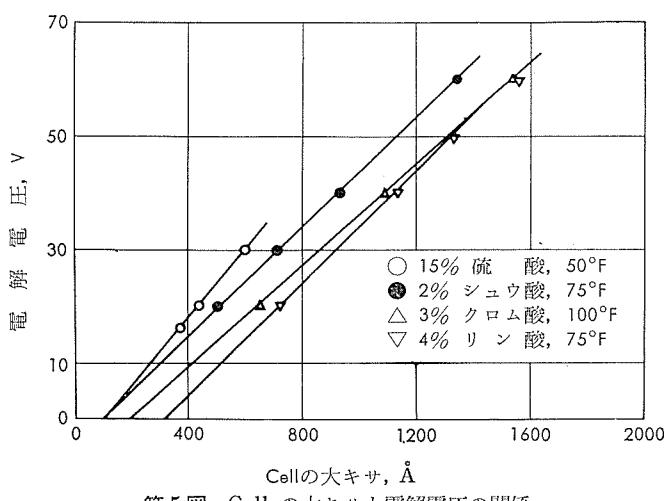
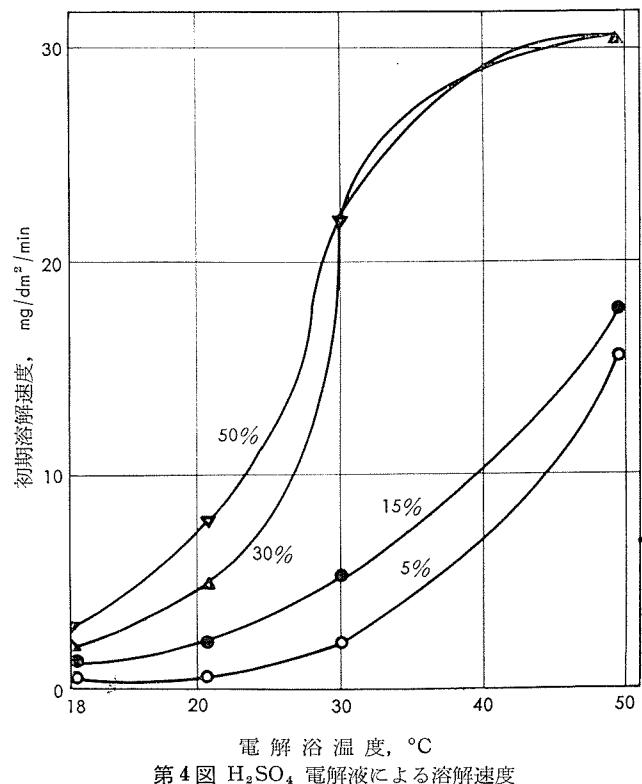


写真4 40V, 1/2リン酸電解により形成された Subgrain boundaries に発生した Cell 模様. $\times 35,000 \times 2/3$



12Amp/sq. ft で 1 時間に 0.88mil 生長し、1 分で 3.725Å 生長する。この温度ではアルミニウムの酸化物の溶解速度は $0.84\text{Å}/\text{min}$ であるが実際は部分的に温度も上昇するし又 SO_4^{2-} の濃度も高くなるのでそれ以上と思われる。第4図に溶解量と濃度温度の関係を示した。酸化物の細胞の大キサや形を決定することは皮膜の性質やその他の状況を知るのに大切なことなので従来から良く研究されている。第5図に電圧の変化によってその細胞の大キサがどの様に変化するかを示した。すなわち電圧が上昇すると細胞の大キサは増し又気孔の数が減少する事が解る。(第1表参照)

第1表 気孔の数と電圧の関係

電解液	電圧, V	気孔の数 / 平方インチ, $\times 10^6$
15% 硫酸, 50°F	15	498
	20	334
	30	179
2% シュウ酸, 75°F	20	230
	40	75
	60	37
3% クロム酸, 120°F	20	140
	40	52
	60	27
4% リン酸, 75°F	20	121
	40	50
	60	27

ここで気孔の直径は約 330Å であり又細胞の大キサは次式で現わされる。

$$C = 2WE + P$$

C : Cell の大キサ

W : 皮膜の厚さ $\text{Å}/\text{Volt}$

E : 形成電圧

P : 気孔の大キサ

この様にして全体の Pore の容量は、次の様になる

$$V = 78.5P^2/C^2$$

V : Pore の容量 (%)

C : Cell の大キサ

P : Pore の直径

第6図に形成電圧と気孔の容量との関係を示した。

参考文献

- 1) E. Ducretet : Compt. rend, **80** (1875), 280. J.Phys. théor., **4** (1875), 84.
- 2) Ch. Pollak : Elektrotechn, Z. **18** (1897), 359. Compt. rend, **124** (1897), 1443.
- 3) L. Grätz : Ber. Bays. AKad., **27** (1897), 223. Z. Elektro-chem., **4** (1897) 67. **6** (1899), 159 & **188**. **12** (1905), 670. Wed. Ann, **62** (1897), 323.
- 4) Günther-Schulze : Ann. Phys. **21** (1906), 929. **22** (1907), 543. **23** (1907), 226. Phys. Z., **22** (1921), 146.
- 5) W.R. Mott, Elektrochem. Ind., **11** (1904), 268 & 444.
- 6) G.E. Bairsto : Trans. Faraday Soc., **8** (1921), 232.
- 7) C.E. SKinner and L.W. Chubb : Trans. Amer. Electro-chem. Soc. **26** (1914), 137.
- 8) G.D. Bengough and H. Sutton : Eugineering, **122** (1926), 274.
- 9) G.D. Bougough and Stuart : J. Inst. Met, **1** (1927), 486.
- 10) 鯨井, 植木: 理研彙報, **5** (1926), 591.
- 11) 鯨井, 宮田: 理研彙報, **5** (1926), 489.
- 12) 網谷: 日本特許 No.33: 284469 (1961).
- 13) 濱藤; 宮田: A. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **17** (1932), 189.
- 14) ibidem.
- 15) Rummel : T.Z. Physik, **99** (1936), 518.
- 16) Baumann : W.Z. Physik, **102** (1936), 59.
- 17) Keller, F., Hunter, M.S. and Robinson, D.L : J. Electro-chem. Soc., **100** (1953), 411.
- 18) Hunter, M.S. and. Fowle, P.E.: J. Electrochem. Soc, **101** (1954), 514.