

軽合金材料の押出加工における押出力の算定について（第1報）

大柏英雄 山下藤美

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

軽合金材料の押出加工における押出力の 算定について (第1報)

大 柏 英 雄* 山 下 藤 美*

A Study on the Extrusion Force for Aluminium Alloys (Rep. 1)

by Hideo Ohgashi and Hujimi Yamashita

On the making through the extrusion process, we should necessarily predetermine the extrusion force to see the extrusion conditions such as billet length, extrusion ratio, billet temperature, extrusion rate and press capacity, and tool strength.

Then the work could be carried out more rationally.

In this report, we try to introduce the theoretical equation determining the extrusion force shown by H. Hornauer, and compare theoretical values with empirical ones.

In the case of the direct extrusion, his equation expresses that the extrusion force $P_{Max.}$ is the sum of two forces; one is friction force P_R moving a billet against the friction between the billet and the container interface, the other is deformation force $P_{End.}$ reducing from the cross sectional area of the billet to that of extruded sections.

That is to say;

$$P_{Max.} = P_R + P_{End.}$$

The force P_R and $P_{End.}$ are expressed by the following equations, respectively,

$$P_R = \mu_R \cdot U \cdot K_w \quad P_{End.} = F_0 \cdot K_w \cdot \phi$$

in which U is the contact area between the billet and the container interface, μ_R is the coefficient of friction on that face, ϕ is logarithmic extrusion ratio, F_0 is the sectional area of the container and K_w is the resistance to deformation.

We can see the equation very simple, but in it is used the resistance to deformation K_w corrected by many extrusion factors such as extrusion temperature, extrusion rate, extrusion form and extrusion die.

To determine the true strength to deformation K_f corrected by extrusion rate and temperature, we used 3-fields diagram Fig. 2 shown by him, and then we got the resistance to deformation K_w Corrected by extrusion form and die.

Our experiments were done under the following conditions;

- 1) Materials : 2017, 5056, 6063 aluminum alloys.
- 2) Sections extruded : Circular rods, solid shapes, hollow shapes.
- 3) Extrusion dies : Solid dies, port-hole dies, 1st Bridge dies, 2nd Bridge dies.

and the numerical examples are shown in table 2 and 3.

Speaking roughly, according to these considerations, these results obtained show that the empirical values are within 80% of the calculated ones.

It may be reasonably concluded that the above equation does not give us the sound values, but to some extent, we can apply it to the practical works.

1. 緒 言

1つの製品の形状と寸法が与えられて、これを押出加工によって製作する場合、少なくとも、次の2点、すなわち、か様な製品の加工に如何程の力を必要とするかということ、次に、か様な力に対して、押出工具の強度やデザイ

ンは充分であるか、等について考慮されねばならないと思われる。

後者の強度やデザインの件については、扱置くとしても、前者の押出力の値が予め算定できるならば、種々の押出の条件、すなわち、押出機の能力、ビレットの長さ、ビレットの温度、押出比等の目安をたてる上で非常に有効で

*製 造 部

あり、より合理的な押出作業を規定できると思われる。
筆者は、H.Hornouer¹⁾によって示された理論式を紹介し、この式によって得られた数値計算の値と実際の実験試験の値とを比較し、更に如何程実際に利用でき得るかについて検討した。

2. 押出加工一般論

押出加工では、コンテナーと同心の1本の丸棒の押出が最も簡単、容易でその金属流も定常的で何等支障をきたさない。かかる丸棒から、たとえ断面積が同一であっても、その形状の複雑性が増すにつれて金属流は変化し、押出力の値も大きくなってくる。

押出機の能力に関する押出力の値は押出比、コンテナーとビレット間の摩擦係数* ビレットの変形抵抗およびダイの入口附近の変形領域で生ずる附加的な変位、附加的な内部摩擦等に関係してくる。

更に、変形抵抗の値はビレットの温度、押出速度、ダイの形状およびダイ・ペアリング上の外部摩擦等によって変化する。

3. 押出力算定式

3.1 記号

押出力算定式中に使用する記号は次の如くである。

$P_{Max.}$	押出力	[kg]
$P_{End.}$	変形力	[kg]
$P_R.$	摩擦力	[kg]
K_w	変形抵抗	[kg/mm ²]
F_o	コンテナーの断面積	[mm ²]
d_o	コンテナーの直径	[mm]
ϕ	対数変形比	[—]
β	押出比	[—]
F	押出製品の断面積	[mm ²]
z	ダイの孔数	[—]
U	有効ビレット長の周面積	[mm ²]
l_2	有効ビレット長	[mm]
μ_R	ビレットとコンテナー間の摩擦係数	[—]
K_f	変形強度	[kg/mm ²]
η_F	変形能率	[—]
t_p	ビレット温度	[°C]
f_t	押出温度修正係数	[—]
f_w	変形速度修正係数	[—]
w	変形速度	[%/s]
$K_f 450°C \cdot 500%/s$	標準押出温度、变形速度における変形強度	[kg/mm ²]

* 摩擦係数の値はビレット、コンテナー内壁の状態および押盤（ダミー・ブロック）とコンテナー間に生ずる間隙によって変動する。

C	恒数	[—]
v_a	押出製品の速度	[m/min.]
f_F	形状係数	[—]
f_R	外部摩擦係数	[—]

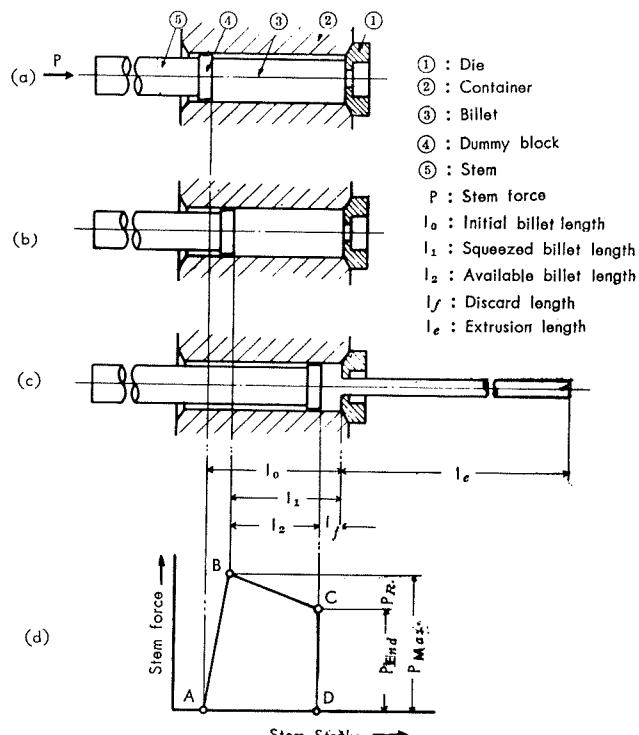
3.2 押出力算定式

Fig. 1 は直接法の押出加工に於けるスラムの衝程と押出力の関係、および押出機の主要部の構造を模型的に示したものである。(a)、(b)、(c)図と(d)図との関係について説明を加えると次の様である。

(a)図はコンテナー内径より若干小径のビレットが挿入され押出工程の開始直前にあることを示すもので(d)図のA点に相当する。

(b)図はビレットがコンテナー内一杯に圧潰され、まさに製品がダイから押出されんとする状態で、(d)図のB点に相当する。

(c)図はビレットの一部（＝押残り）を残して押出工程が終了した状態で(d)図のCおよびD点に相当する。



(a) Start of extrusion process. (b) Billet squeezed in the Container. (c) End of extrusion process. (d) Stem force-stroke schema.

Fig. 1 Section through the container and Stem force-stem stroke schema.

Fig. 1 から理解される様に、押出力 $P_{Max.}$ はビレットをダイの入口までコンテナーとビレット間の摩擦に打ち克つて移動させるに必要な摩擦力 $P_R.$ と、ダイ入口における変形に必要な変形力 $P_{End.}$ の和として表現される。

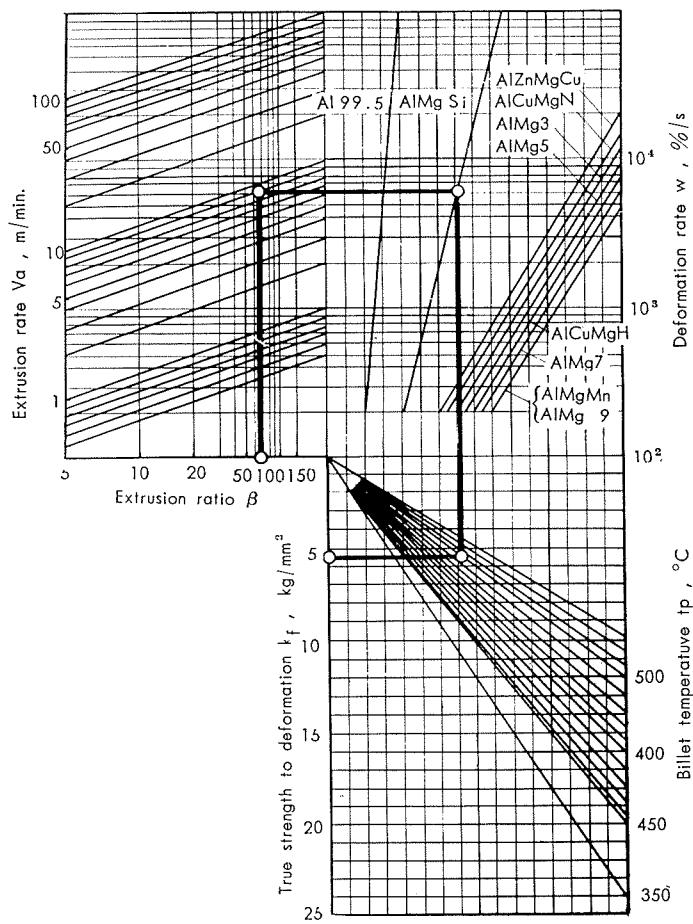


Fig. 2 3-fields diagram.

4. 押出力の数値計算結果と実験値との比較検討

4.1 押出条件

押出力に関する資料を得るために、次の様な条件で押出

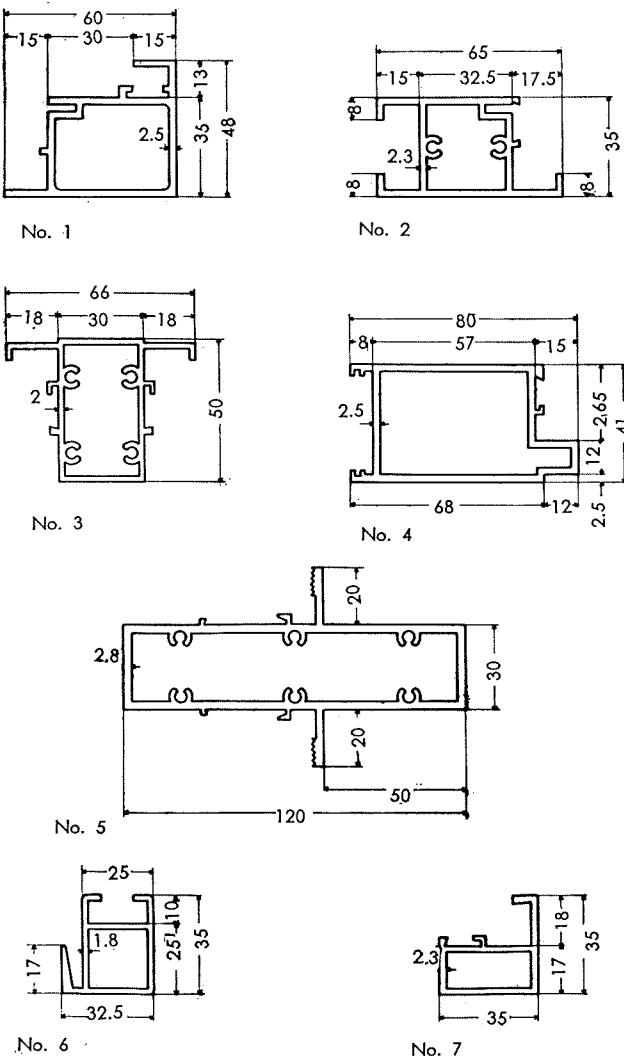
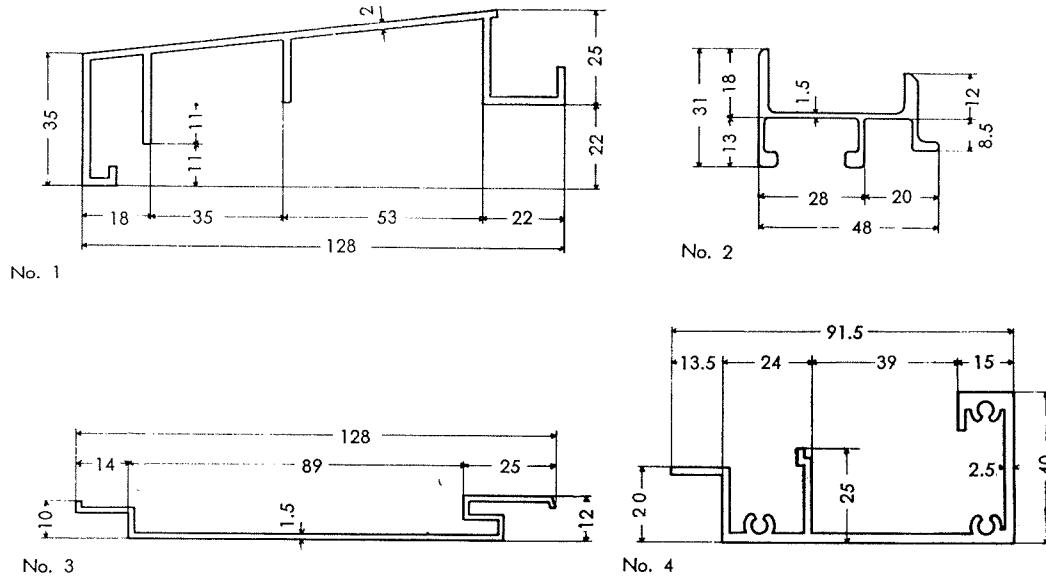
Fig. 4 Some examples of hollow sections extruded.
(Unit : mm)

Fig. 3 Some examples of solid sections extruded.

(Unit : mm)

実験を行った。

(1) 押出機

押出力 2000ton、コンテナ径 213mm ϕ 、横型、油圧式

(2) 押出製品の材質

(a) 2017, (b) 5056, (c) 6063 アルミニウム合金の 3 種。

(3) 押出製品の形状

2017、5056アルミニウム合金に関しては丸棒、6063アルミニウム合金に関しては丸棒の他に、Fig. 3, Fig. 4 に図示せる様な一般型材、中空型材。

(4) 押出ダイ

ソリッド・ダイ、ポート・ホール・ダイ、ブリッジ・ダイ第 1 種、第 2 種の 4 種。

(5) その他

温度、速度、ビレット長等は押出の可能性を失わない範囲内で適当に変動させた。

4.2 押出実験

3.2 項の考慮に基づいて押出実験を行った。実験の結果得られた P_R , P_{End} , P_{Max} 等の値は、押出条件と共に、若干数の資料について、中実型材は Table 2 に材質、形状、ダイの孔数等に意をおき、中空型材に関しては Table 3 に、特に使用ダイの種類と孔数によるこれ等の変化を観察するために夫々下段に例示してある。

4.3 押出力の数値計算

押出実験における各種の条件を考慮して、前述の諸式により数値計算を試みた。Table 2, Table 3 には、押出力

の算定に至るまでの諸元の値が示されている。表中の変形強度 $K_f = K_f 450^\circ\text{C} \cdot 500\%/\text{s} \cdot f_t \cdot f_w$ の値は 3 面図表から、摩擦係数 μ_R の値は従来の押出作業記録から求めたものである。

4.4 実験値と数値計算値の比較検討

Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7、は両者の比較を容易にするために、数値計算値に対する実験値の比 ε について描いた度数分布図表で、図中に示す n , σ , $\bar{\varepsilon}$ は夫々資料の数、標準偏差、 ε の平均値である。

各図から次の事項が理解される。

- (1) 全体として、平均値に関しては、実験値は計算値より小さく、6063アルミニウム合金の中実型材の場合を除けば、計算値の 90% 内外にある。
- (2) 6063アルミニウム合金に於ける P_R の分散が他に比して大きい。
- (3) 5056アルミニウム合金は良好な分布状態を示している。
- (4) 2017アルミニウム合金は5056アルミニウム合金に次いで良好な分布状態を示している。

5. 結 言

押出力に関する実験値と計算値とを統計的に比較すると、全般的に前者が後者よりも小さく、6063アルミニウム合金の中実型材の場合を除いて、後者の 90% 内外にある。

か様に、当算定式は充分なる精度を与えないが、この点さへ考慮に入れれば、実際の押出作業にある程度有効に使

Table 2 Comparison of the extrusion force between theoretical values and empirical ones on solid sections.

Term	Symbol and dimension	Calculation procedure							
		2017	5056	5056	6063	6063	6063	6063	6063
Material	(mm ϕ) or (—)	56	56	23	24.8	No.1	No.2	No.3	No.4
Dimension or drawing No. of extruded section	Sold die	Solid die	Solid die	Solid die	Solid die	Solid die	Solid die	Solid die	Solid die
Type of extrusion die	z (—)	1	1	6	1	1	2	1	1
No. of die aperture	zF (mm 2)	2463	2463	2490	482	482	470	253	525
Sectional area of extruded sections	β (—)	14.5	14.5	14.3	73.9	73.9	75.8	140	67.8
Extrusion ratio	ϕ (—)	2.67	2.67	2.65	4.29	4.29	4.32	4.94	4.2
Logarithmic extrusion ratio	v_a (m/min.)	2.30	1.26	1.62	10.0	15.80	13.30	12.0	8.80
Initial billet length	$K_f 450^\circ\text{C} \cdot 500\%/\text{s}$ (kg/mm 2)	11.2	10.7	9.7	5.3	5.6	5.6	8.5	5.4
Discard thickness	f_R (—)	1	1	1	1	1.4	1.4	1.4	1.4
Available billet length	f_F (—)	1	1	1	1	1	1	1	1
Billet temperature	t_p (°C)	430	480	480	475	475	475	430	500
Container temperature	t_c (°C)	400	430	430	440	440	440	410	450
Extrusion rate	K_W (kg/mm 2)	11.2	10.7	9.7	5.3	7.9	7.9	11.9	7.5
Theoretical value	Friction force P_R . (ton) Deformation force P_{End} . (ton) Extrusion force P_{Max} . (ton)	1393	1330	1206	148	220	137	266	125
Empirical value	Friction force P_R' (ton) Deformation force P_{End}' (ton) Extrusion force P_{Max}' (ton)	1250	945	1010	200	300	250	300	90

Table 3 Comparison of the extrusion force between theoretical values and empirical ones on hollow sections.

Term		Symbol and dimension	Calculation procedure							
Material	(--)	6063	6063	6063	6063	6063	6063	6063	6063	6063
Dimension or drawing No. of extruded section	(--)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.4	No.5	No.6	No.7	No.7
Type of extrusion die	(--)	Pot-hole die	1st Bridge die	2nd Bridge die	1st Bridge die	2nd Bridge die	1st Bridge die	2nd Bridge die	1st Bridge die	2nd Bridge die
No. of die aperture	(--)	z	1	1	1	1	1	2	2	2
Sectional area of extruded sections	zF (mm ²)	520	524	526	608	608	1070	594	552	552
Extrusion ratio	β	—	68.5	68.0	67.8	58.6	58.6	33.6	60	64.5
Logarithmic extrusion ratio	ϕ	—	4.22	4.2	4.2	4.06	4.06	3.5	4.1	4.15
Initial billet length	l_0 (mm)	320	320	320	390	390	660	490	750	750
Discard thickness	l_f (mm)	45	45	45	45	45	50	50	50	50
Available billet length	l_2 (mm)	250	250	250	315	315	560	400	640	640
Billet temperature	t_p (°C)	500	500	500	490	490	500	490	500	500
Container temperature	t_c (°C)	450	450	450	420	420	450	430	450	450
Extrusion rate	V_a (m/min.)	6.3	7.4	6.5	4	5.2	5	8	8	8
True strength to deformation	$K/f_{450^{\circ}\text{C}, 500\%/\text{s}}$ (kg/mm ²)	5	5.2	5	5.4	5.5	5	5.8	5.2	5.2
Coefficient of friction on the extrusion die	f_R (—)	2.5	2	2	2	2	2	2	2	2
Coefficient of extrusion form	f_F (—)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Coefficient of friction on the billet container interface	μ_R (—)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Resistance to deformation	K_w (kg/mm ²)	12.5	10.4	10	10.8	11.0	10	11.6	10.4	10.4
Theoretical value	Friction force P_R . (ton) Deformation force $P_{Bnd.}$. (ton) Extrusion force $P_{Max.}$. (ton)	250 1877 2127	173 1562 1735	167 1570 1667	227 1797 1797	230 1600 1830	374 1250 1624	310 1700 2010	445 1546 1991	445
Empirical value	Friction force P_R' . (ton) Deformation force $P_{Bnd.}'$. (ton) Extrusion force $P_{Max.}'$. (ton)	230 1740 1970	180 1410 1590	110 1370 1480	400 1500 1900	400 1400 1800	400 1500 1900	250 1250 1500	420 1300 1720	420

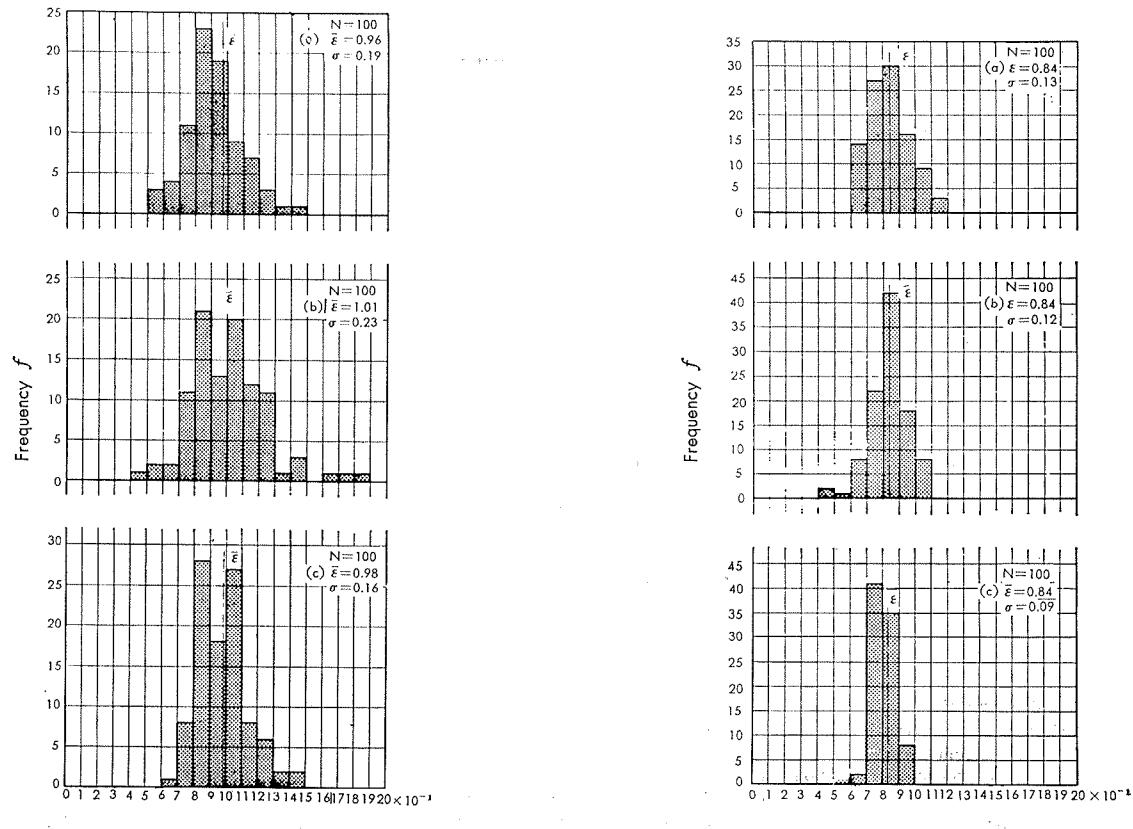


Fig. 5 Frequency distribution diagram on solid sections extruded. (2017 aluminum alloy)

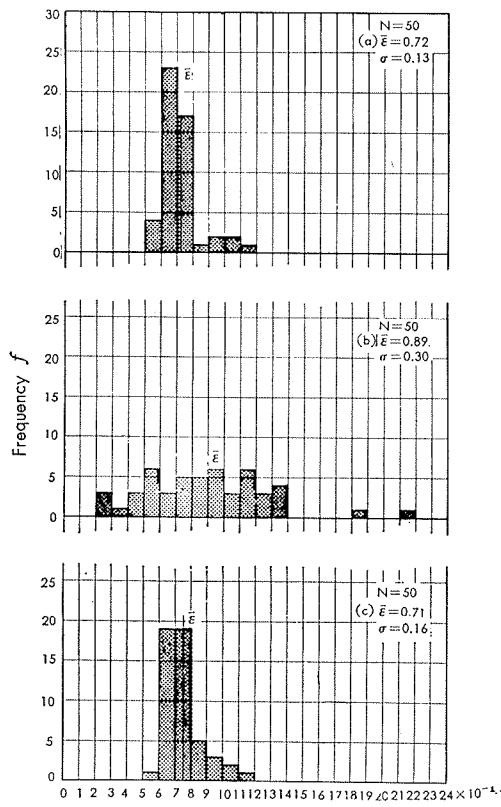
$N = \sum f_i$, $\bar{\varepsilon}$: Mean value, σ : standard deviation

(a) Deformation force $P_{Bnd.}$ (b) Friction force P_R .
(c) Extrusion force $P_{Max.}$.

Fig. 6 Frequency distribution diagram on solid sections extruded. (5056 aluminum alloy)

$N = \sum f_i$, $\bar{\varepsilon}$: Mean value, σ : Standard deviation.

(a) Deformation force $P_{Bnd.}$ (b) Friction force P_R .
(c) Extrusion force $P_{Max.}$.

Ratio of empirical value to theoretical one ε

(a) Deformation force P_{End} . (b) Friction force P_R .
 (c) Extrusion force P_{Max} .

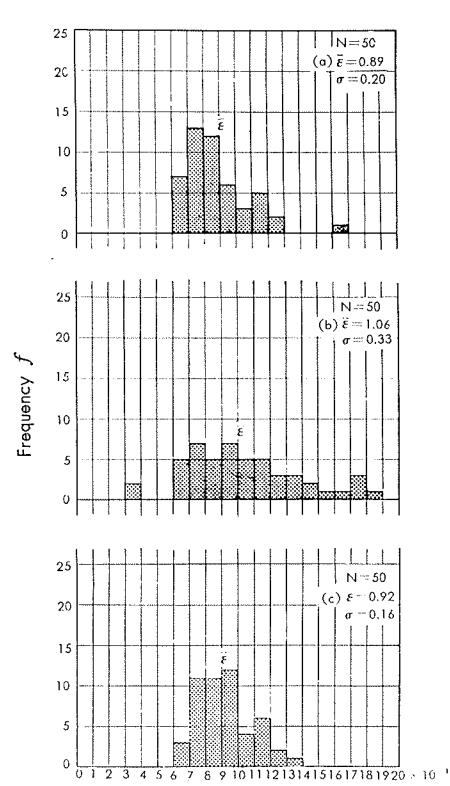
$$N = \sum f_i, \quad \bar{\varepsilon} : \text{Mean value}, \quad \sigma : \text{Standard deviation}.$$

Fig. 7 Frequency distribution diagram on solid sections extruded. (6063 aluminum alloy)

用できるものと思われる。更に、一層精確な数値を期待する場合には、当算定式中の変形抵抗 K_w 、摩擦係数 μ_R 等について、これらの適正な値を今後の数多くの押出作業の中から見出していくことが、当算定式の利用範囲を広げる意味においても必要であると思われる。

文 献

- 1) H. Hornauer : Aluminium 32 (1956).

Ratio of empirical value to theoretical one ε

(a) Deformation force P_{End} . (b) Friction force P_R .
 (c) Extrusion force P_{Max} .

$$N = \sum f_i, \quad \bar{\varepsilon} : \text{Mean value}, \quad \sigma : \text{Standard deviation}$$

Fig. 8 Frequency distribution diagram on hollow sections extruded. (6063 aluminum alloy)

P

53

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 2 Apr. 1962

鋳造組織を微細化したアルミニウムおよび
その合金鋳塊の品質に関する研究

寺 井 士 郎

住友軽金属工業株式会社研究部

鋳造組織を微細化したアルミニウムおよびその合金 鋳塊の品質*に関する研究

寺 井 士 郎**

Study on the Quality of Cast Ingot of Aluminium and Its Alloys with Refined Structure

by Shiro Terai

The effects of the grain refining of cast ingot mainly by small addition of titanium on its soundness, hot workability, structure after working and structural streaking after anodizing of final products were determined on this report.

About the soundness of cast ingot, the surface cracking appeared in the Al-Mg-Si alloy (containing Mg_2Si 0.36~2.72%) based on 99.7% pure aluminium with or without refined cast structure obtained by small addition of titanium were studied using the ring casting mould.

About the hot workability of the cast ingot, the hot forgeability of 99.99%, 99.6% and 99.3% pure aluminium and Al-3%, Al-6% Mg alloy based on 99.99% or 99.3% pure aluminium with or without refined cast structure obtained by 0.12% titanium addition was studied by hot impact compression test.

About the structure after working, the hot or cold rolled structure of 99.9, 99.5 and 99.3% pure aluminium and Al-4% Cu, Al-2.5% Mg and Al-1.5% Mn alloy based on 99.9% or 99.5% pure aluminium with or without refined cast structure obtained by the small addition of titanium were studied.

About the structural streaking of final products that of anodized 99.3% pure aluminium with or without refined cast structure obtained by small addition of titanium or varying the casting condition was studied.

All above described experiments were carried out by the laboratory scale mainly using the 2 kg test ingot. The results obtained were as follows:

1. The surface cracking of Al-Mg-Si alloy cast ingot increased with the contents of Mg_2Si up to 1.4%, but decreased with grain refining of cast structure by the small addition of titanium namely, 0.07~0.12%. Low melting compound in grain boundary dispersed markedly by grain refining by the titanium addition and this decreased the cracking tendency of Al-Mg-Si alloys.
2. Although the surface of 99.99%, 99.6% pure aluminium and Al-3%Mg alloy specimen based on 99.99% aluminium was coarsening more than the those of Al-3%Mg alloy specimen based on 99.3% pure aluminium and Al-6% Mg alloy specimen based on 99.99% or 99.3% pure aluminium, but these specimens with refined structure by small addition of titanium were not coarsening after heavy compression. The surface cracking were appeared in the specimens except for 99.99% pure aluminium, but in this case grain refining by small addition of titanium decreased the cracking tendency at higher temperature working.
3. On the as hot worked specimens, relation between refined cast structure and hot worked one was markedly observed till the hot working degree was less than 75%, over 90% hot working above relation was less distinguish on the specimens except 99.9% and Al-1.5% Mn specimens.
On the annealed specimens after hot worked, relation between refined cast structure and hot worked one was fairly observed in the specimens except for none homogenized Al-1.5% Mn alloy. Even on the Al-1.5% Mn alloy, above relation was observed fairly in the homogenized one.
4. On the annealed specimens after cold worked, relation between refined cast structure and cold worked one was observed markedly in the specimens except for Al-1.5% Mn alloy especially annealed at high temperature.

* ここに述べる品質とは、鋳塊の健全性、加工性および鋳塊組織と加工後の製品の組織との関連性のことである。

** 研究部 工学博士

5. The structural streaking appeared after anodizing was mainly due to heterogeneity of Al-Fe-Si compound precipitated in grain boundary during solidification. These heterogeneity were decreasing with the refined structure obtained by small addition of titanium but increasing with the refined structure obtained by the low temperature casting method described early report.

1. 緒 言

著者は、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において、アルミニウムおよびその合金の鋳造組織を微細化する因子について検討した結果、アルミニウムおよびその合金の鋳造組織の微細化法として、合金元素の添加と、鋳造条件の調整との組合せによって均一かつ微細な鋳塊の得られることを明らかにした。

本章においては鋳塊の鋳造組織の微細化による鋳塊の健全性、熱間加工性、最終加工製品の肉眼組織および陽極酸化皮膜処理後に発生する模様におよぼす影響を調べた。

鋳塊の健全性に対しては、工業的半連続鋳造法 (Semi continuous casting) による Al-Mg-Si 系合金鋳塊の表面に発生する割れの問題をとりあげこのワレが鋳塊の熱間脆性によって発生するものと考え、Singer および Jennings が、鋳塊の熱間脆性の研究に用いた輪状金型法 (Ring mould casting) により鋳塊の結晶粒の微細化と鋳塊の熱間脆性との関係を上述の合金について調べた。

つぎに鋳塊の鋳造組織とその熱間加工性との関係について、高温における変形抵抗が強く熱間加工性が悪いとされている Al-Mg 系合金を用いて研究を行った。

さらに鋳塊の鋳造組織の微細化による冷間加工後製品の組織におよぼす影響については著者の知る範囲では未だ明らかにはされていない鋳造組織が熱間加工製品におよぼす影響と熱間加工度との関係に重点をおいて研究した。試料には、純度 99.9% および 99.5% のアルミニウム地金、Al-4.5%Cu 合金、Al-1.5%Mn 合金および Al-2.5%Mg 合金のそれぞれにチタニウムを 0 ~ 0.25% の範囲で添加したものを使用し、これらの試料の鋳造のままの場合と均質化熱処理を行った場合とについて実験した。冷間加工後の組織の研究には、熱間加工後の組織を検討した試料を用い鋳塊の鋳造組織が冷間加工後焼純による再結晶粒の大きさにおよぼす影響を、また一般に器物材料として用いられることが多い、純度 99.3% アルミニウムについて陽極酸化皮膜処理後に発生する表面模様におよぼす影響について実験した。

以下実験の詳細について述べる。

2. 鋳塊の鋳造組織と鋳塊の表面ワレとの関係

2.1 研究方針

アルミニウムおよびその合金の鋳塊に現われる欠陥の一つに表面のワレがある。鋳塊の表面ワレについての従来の研究の 2, 3 をあげれば次の如くである。 Singer および Jennings²⁾ の輪状金型 (Ring casting metallic mould) による研究によれば工業用 Al-Si 系合金の鋳塊のワレは、ケイ素量の増加にともないケイ素量 0.7% までは増加する傾向があるが、それ以上では再び減少する。³⁾

また彼等は Al-Fe-Si 系合金について上と同様な実験を行い、ケイ素量を鉄量より低くする方が鋳塊のワレは起り難いと述べている。また Jennings, Singer および Pumphrey⁴⁾ によれば高純度の Al-Mg-Si 系の合金の鋳塊ワレは Mg₂Si の含有量が 1% の近傍までは増加するが、それ以上の含有量では再び減少する。 Pumphrey および Lyons⁵⁾ は高純度アルミニウムを基材に用いた Al-Mg 合金、Al-Si 合金、Al-Mn 合金、Al-Zn 合金、Al-Cu 合金および Al-Fe 合金について各合金の液相線より、100°C、60°C および 20°C 過熱した温度より、輪状金型 (Ring casting metallic mould) に鋳造し鋳塊のワレと合金成分含有量との関係を調べ、Al-Mg 合金はマグネシウム 1% で、Al-Si 合金は 0.6% で、Al-Mn 合金は 2% で、Al-Zn 合金は 6% で、Al-Cu 合金は 2% および 4% で、Al-Fe 合金は 1% でそれぞれ鋳塊ワレの傾向が最も強かったと述べている。 Ruddle および Cibula⁶⁾ は鋳造組織の微細化は、鋳塊のワレを減少させると述べている。

著者は、Al-Mg-Si 系合金に関する Jennings, Singer および Pumphrey の研究結果と同様に Mg₂Si として約 1.6% に相当する Al-Mg-Si 合金 61S の工業的半連続鋳造法による鋳塊においてしばしば鋳塊表面のワレを認めたので Al-Mg-Si 系合金を試料に選び、結晶粒を微細化することによって、ワレを減少させることができかどうかを確認するために実験を行なった。

以下各項に詳細を報告する。

2.2 実験材料

実験材料には純度 99.7% のアルミニウムおよび純度 99.9% のマグネシウム地金ならびに Al-13%Si 合金、Al-1.2

* 半連続鋳造法：鋳塊が所定の長さになった時に一旦鋳造を中止して鋳塊を引上げる方法を半連続鋳造法、または準連続鋳造法と言う。

** Al-Mg-Si 系合金のマグネシウムが Mg Si なるものと推定し、マグネシウム量およびケイ素量を Mg₂Si の量比にもとづいて計算した値である。

%Ti 中間合金を用いた。それぞれの材料の化学成分を Table 1 に示した。

Table 1 Chemical composition of the aluminium virgin metal and mother alloy used in experiment 2.

	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.7%Al	0.005	0.154	0.089	0.002	0.020	NiI	0.001	0.007	99.722
99.9%Mg	0.002	0.003	0.009	Tr	99.985	NiI	NiI	NiI	0.001
Al-12%Ti	0.004	0.124	0.089	Tr	Tr	NiI	0.001	124	Bal
Al-13%Si	0.005	0.174	12.7	0.002	0.010	NiI	0.001	0.007	Bal

2.3 実験方法および装置

上に述べた実験材料により、純度 99.7% のアルミニウムにマグネシウムを 0.23%~172% の範囲で、ケイ素を 0.15~11% の範囲で変えた試料とそれらのそれにチタニウムを 0~0.12% の範囲で添加した Table 2 に示す化学成分の試料 1 kg を溶製し以下述べる実験に用いた。

Table 2 Chemical composition of the test specimens used in experiment 2

Mark	Chemical composition, %			Mg _x Si contents, %
	Mg	Si	Ti	
A	0.23	0.15	0.008	0.36
B	0.32	0.19	0.008	0.50
C	0.45	0.24	0.008	0.65
D	0.60	0.35	0.008	0.95
E	0.90	0.50	0.008	1.42
F	1.21	0.64	0.008	1.75
G	1.30	0.73	0.008	2.03
H	1.72	1.00	0.008	2.72
AT1	0.24	0.16	0.07	0.38
AT2	0.24	0.16	0.12	0.38
BT1	0.32	0.18	0.07	0.49
BT2	0.32	0.19	0.12	0.50
CT1	0.45	0.23	0.07	0.63
CT2	0.45	0.24	0.12	0.65
DT1	0.60	0.35	0.07	0.95
DT2	0.61	0.34	0.12	0.92
ET1	0.90	0.48	0.07	1.36
ET2	0.91	0.50	0.12	1.36
FT1	1.20	0.66	0.07	1.79
FT2	1.21	0.64	0.12	1.75
GT1	1.29	0.72	0.07	1.96
GT2	1.30	0.73	0.12	2.03
HT1	1.62	1.10	0.07	2.56
HT2	1.72	1.10	0.12	2.72

鋳塊の表面ワレを検討する実験方法には緒言に述べたごとく Singer および Jennings が Al-Si 系合金の鋳塊の表面ワレの研究に用いた Fig. 1 に示す輪状鋳型を用いた。

この鋳型に溶湯を鋳込んだ場合、溶湯の凝固による収縮は、鋳型の中子に相当する円柱に阻止されて自由な収縮が不可能となりその時の応力によって鋳塊の表面にワレを発生する傾向が生ずるので発生したワレの長さを測定し鋳塊の表面ワレの傾向の大小を推定した。長さの測定は、Fig. 2 に示すごとく、ワレ両端の直線距離を測定した。ワレが数ヶの場合はそれぞれの長さの合計とした。

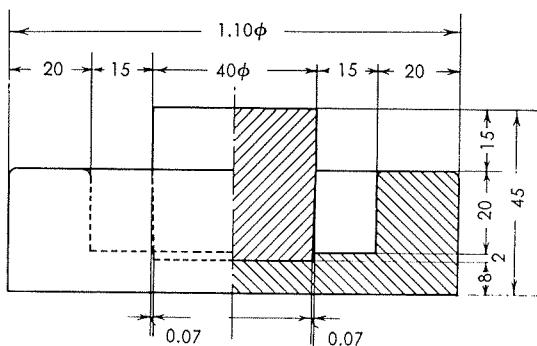


Fig. 1 Demention of mold for testing the surface cracking of test ingot.

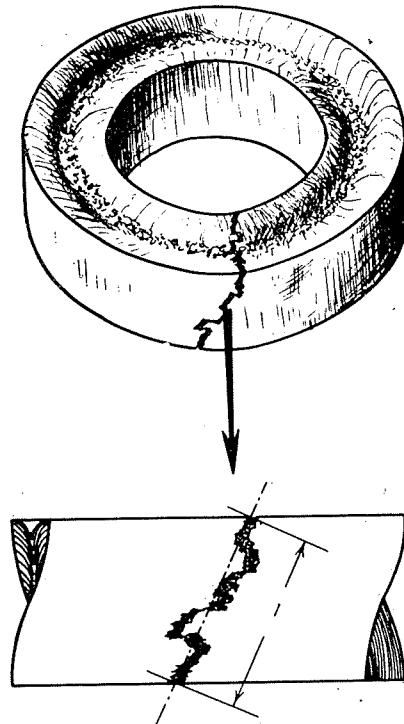


Fig. 2 Method of measuring the length of cracking occurred on the surface of ingot.

試料は 720°C、740°C および 770°C で電気抵抗炉中黒鉛坩堝にて行い、それぞれの溶解温度より 10°C 低い温

度で室温の輪状金型 3 個に铸造し、ワレの長サは、これら 3 ケの铸塊表面のワレの値の平均とした。

铸造組織の結晶粒の大イサの測定は、铸塊の垂直方向の断面について、前報に述べた方法によって行なった。

2.4 実験結果およびその考察

2.4.1 铸造組織の結晶の大イサにおよぼす微量チタニウム添加の影響

上述の各試料を 710°C、730°C、および 760°C で铸造

Table 3 Effect of titanium addition and casting temperature on the cast structure of Al-Mg-Si alloy

Marks	Casting temperature, °C	710		730		760		
		Casting structure	Shapes of grain	Grain size	Shapes of grain	Grain size	Shapes of grain	Grain size
A	C + E	3.21	C	—	C	—	C	—
B	C + E	3.20	C	—	C	—	C	—
C	C + E	3.11	C + E	4.21	C	—	C	—
D	C + E	2.90	C + E	3.16	C	—	C	—
E	C + E	2.00	C + E	2.52	C + E	3.05	C + E	—
F	C + E	1.82	C + E	2.42	C + E	2.86	C + E	—
G	C + E	1.62	C + E	2.06	C + E	2.56	C + E	—
H	C + E	1.57	C + E	2.01	C + E	2.42	C + E	—
AT1	E	1.35	E	1.47	C	—	C	—
AT2	E	0.06	E	1.10	C + E	1.10	C + E	—
BT1	E	1.35	E	1.45	C + E	2.01	C + E	—
BT2	E	0.06	E	0.40	C + E	0.55	C + E	—
CT1	E	1.01	E	1.32	C + E	1.56	C + E	—
CT2	E	0.06	E	0.22	C + E	0.32	C + E	—
DT1	E	0.85	E	1.00	C + E	1.21	C + E	—
DT2	E	0.06	E	0.11	C + E	0.20	C + E	—
ET1	E	0.65	E	0.85	C + E	1.01	C + E	—
ET2	E	0.06	E	0.08	C + E	0.16	C + E	—
FT1	E	0.55	E	0.71	C + E	0.92	C + E	—
FT2	E	0.06	E	0.07	E	0.08	C + E	—
GT1	E	0.45	E	0.65	C + E	0.85	C + E	—
GT2	E	0.06	E	0.07	E	0.15	C + E	—
HT1	E	0.35	E	0.45	C + E	0.55	C + E	—
HT2	E	0.06	E	0.07	E	0.10	C + E	—

C: Columnar grain only

C+E: Columnar grain + Equiaxed grain

E: Equiaxed grain only

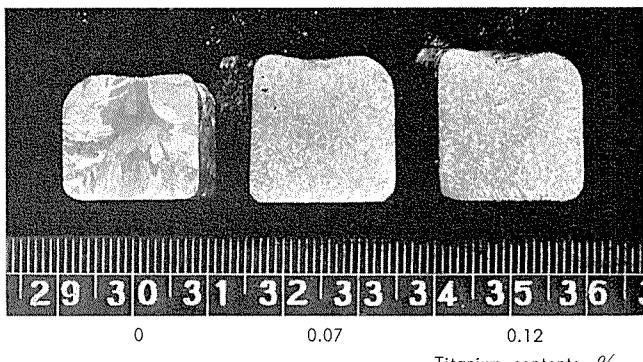


Photo. 1 Effect of titanium addition on the casting structure of the Al-Mg-Si alloy. $\times 1.2$

した場合の铸造組織の結晶粒の大イサを Table 3 に示した。いずれの試料の铸造組織もチタニウム 0.07% および 0.12% を添加することによって微細化される。Photo. 1 に Al-Mg-Si 系合金および、それにチタニウムを 0.07% および 0.12% 添加した試料を 740°C で溶解し 730°C で铸造した場合の例を示す。

2.4.2 铸塊の表面ワレにおよぼす微量チタニウム添加の影響

上に述べた各試料を、710°C で铸造した場合に铸塊試料の表面ワレの長サを測定した結果を Fig. 3-1, 2, 3 に示した。チタニウムを添加していない試料によって得た铸塊表面のワレは Mg_2Si の量がほぼ 14% のところで極大を示し、それ以上の含有量で再び減少する傾向がある。チタニウムを 0.07% 添加した試料によって得た铸塊表面のワレは、 Mg_2Si の量がほぼ 10% のところで極大を示し、それ

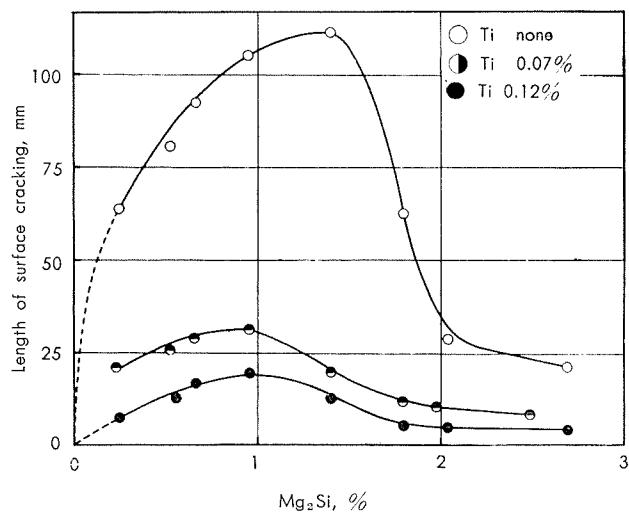


Fig. 3-1 Effect of contents of Mg_2Si and titanium on the surface cracking of Al-Mg-Si alloy ingot based on 99.7% pure aluminium (710°C cast)

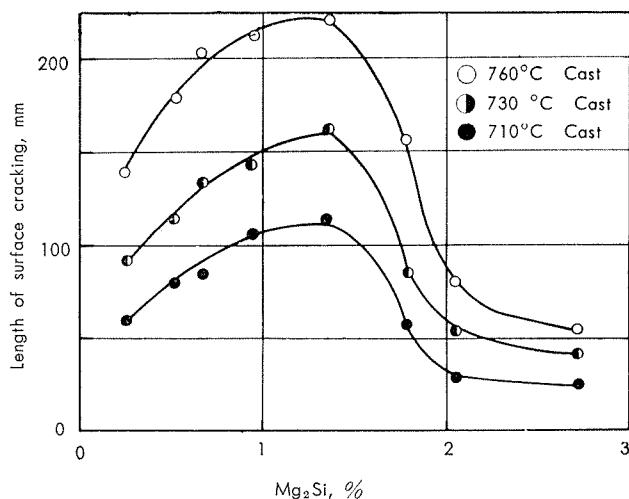


Fig. 3-2 Effect of casting temperature on the surface cracking of Al-Mg-Si alloy ingot based on 99.7% pure aluminium. (no titanium added specimen)

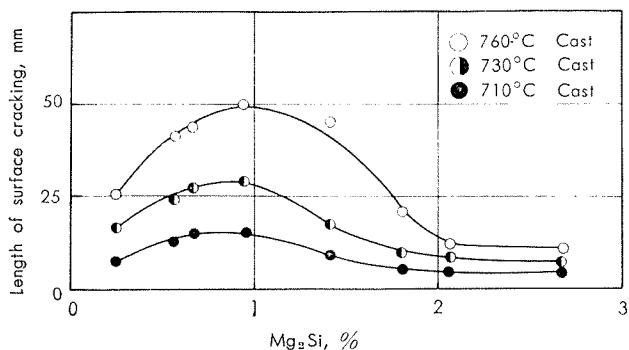
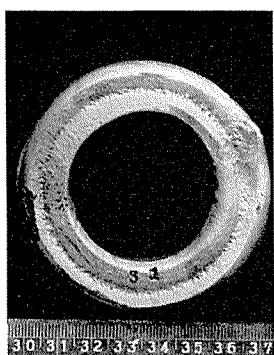


Fig. 3-3 Effect of casting temperature on the surface cracking of Al-Mg-Si alloy ingot based on 99.7% pure aluminium (0.12% titanium added specimen).

以上の含有量で再び減少する傾向がある。チタニウムを0.12%添加した試料による鉄塊においても同様の傾向が認められるが、チタニウム添加試料においては鉄塊表面のワレの長さの極大値はチタニウムを添加しない試料の約1/4となり、明らかにチタニウム添加による鉄塊表面ワレの防止効果が認められる。Photo. 2 に Mg₂Si が 136% である試料およびそれにチタニウムを 0.07% および 0.12% 添加した試料を 720°C で溶解し、710°C で鉄造した場合の鉄塊表面のワレの 1 例を示した。Photo. 3 に、Photo. 2 に示した試料の中、チタニウムを添加しないものと 0.12% チ

Mg : 0.91%
Si : 0.50%
Ti : 0.12%



Mg : 0.90%
Si : 0.48%
Ti : 0.07%

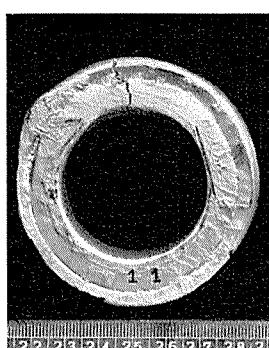
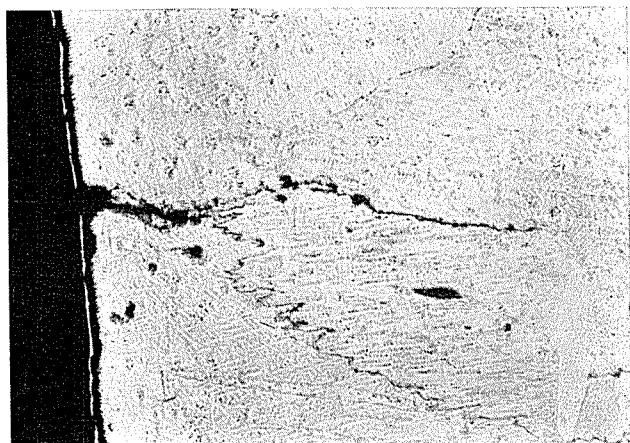


Photo. 2 Effect of titanium addition on the surface cracking of Al-0.90%Mg-0.50%Si alloy ingot poured in ring mold. (710°C cast 99.7% pure aluminium based) ×0.9×1/2

タニウムを添加したもののワレ部分の顕微鏡組織を示した。チタニウムを添加していない試料においては、鉄造組織の結晶粒が粗大で表面ワレは結晶粒界に沿うて深く入っているが、チタニウム 0.12% 添加試料は、鉄造組織の結晶粒が微細で、結晶粒界に沿うワレも小さく分散されている。

鉄塊表面に発生するワレは、溶湯の凝固収縮にともなって発生する応力によるものと考えられるが、鉄造組織の微細なものは、粗大なものにくらべ強度が高いため、ワレを減少させたものと考えられる。

Mg : 0.90%, Si : 0.50%, without Ti



Mg : 0.91%, Si : 0.50%, with 0.12% Ti

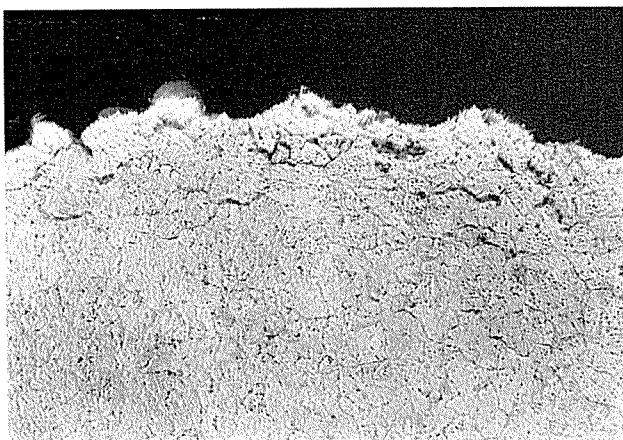


Photo. 3 Microstructure of the neighbourhood of cracking of specimen showed on Photo. 2. ×100

2.5 2 の 総 括

本節においては、アルミニウム合金鉄塊の表面ワレにおける铸造組織の影響を鉄塊表面のワレが発生しやすい Al-Mg-Si 系合金について、純度 99.7% のアルミニウムを基材に用い、Mg₂Si 量が 0 ~ 3 % になる範囲で Mg および Si を添加した合金について、それぞれにチタニウム 0.07% および 0.1% 添加した場合と添加しない場合の試料を Singer および Jennings 式輪状金型に铸造し、表面のワレの長さを測定した結果、次のことが認められた。
(1) Al-Mg₂Si 系合金の鉄塊の表面ワレの生成は Mg₂Si

量の増加にともない増加し、14%附近で最大となりそれ以下では減少した。

(2) 上述の傾向は、チタニウムを0.07%あるいは0.1%添加することによって減少する。

(3) 一般に結晶粒の微細なものは結晶粒の粗なものより強度が大で、しかも伸びも良好と考えられるので熔湯の凝固にともなう収縮によって発生した応力に対する抵抗力は、結晶粒の微細な試料の方が結晶粒の粗なものより大きいと考えられ、したがってワレの発生が少なくなったものであろう。

3. 鋳造組織を微細化した鉄塊の熱間加工性

3.1 研究方針

本節においては、鋳造組織を微細化した鉄塊の熱間加工性について実験を行った。一般に、鉄塊は熱間加工された後に冷間加工されるから鉄塊には熱間加工性の良好なことが望まれる。アルミニウムおよびその合金の中でAl-Mg系合金は比較的熱間加工性が悪く、ワレが生じ易い。

この現象はAl-Mg系合金の熱間変形抵抗が大きいこと、鋳造時に低融点(450°C)の共晶成分が結晶粒界に偏析することなどによるものであろうと思われる。したがって、熱間加工温度は他の合金よりも高く、又の場合、鉄塊の均質化処理を行った後に加工するのが普通である。著者は、純度99.99%、99.6%および99.3%のアルミニウムならびに純度99.99%および99.3%のアルミニウムを基材に用いたAl-3%Mg合金およびAl-6%Mg合金について

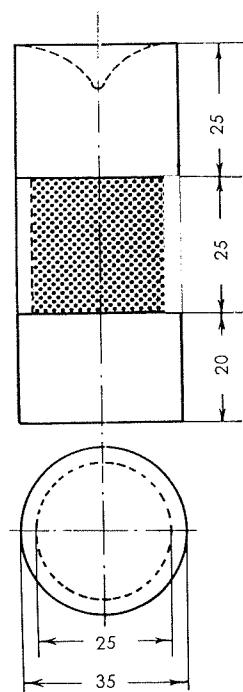


Fig. 4 Position of specimen for impact compression test on raised temperature was taken.

それぞれにチタニウムを0.12%添加して鋳造組織を微細化した試料と添加しない試料とを用い、高温衝撃圧縮試験によって熱間加工性と鋳造組織の粗細の関係を調べた。

3.2 実験材料

実験材料には、純度99.99%、99.6%、99.3%のアルミニウム地金および99.9%のマグネシウム地金ならびにAl-4%Ti母合金を使用した。これらの化学成分は第28表に示した。

3.3 実験方法および装置

上述の実験材料を用いて第29表に示す成分の4kg鉄塊を溶製し、これら各200grをNi-Cr線電気抵抗炉で1番坩堝を用いて720°Cで溶解し前に述べた鋳造装置によって710°Cで200°Cの金型に鋳造し20個の試料を作製した。

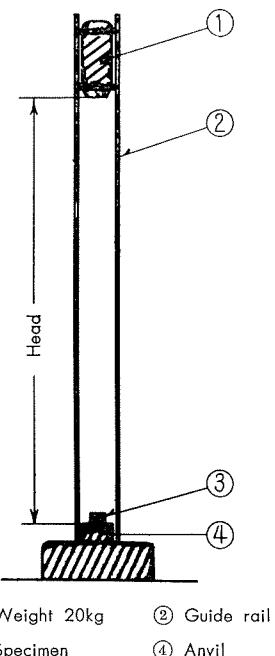


Fig. 5 Schema of impact compression test.

この様にして得た試料よりFig. 4に示した位置から、25mmφ×25mmhの試験片を20個採取し、その中15個を高温衝撃圧縮試験に用い、5個を鋳造組織の調査に用いた。高温衝撃圧縮試験片の表面粗さはJIS-IS程度であり、圧縮前に滲透液試験法(株式会社島津製作所ダイマーク)によってワレその他の欠陥のないことを確認した。

高温衝撃圧縮試験には、東京衡機株式会社製試験機を使用した。Fig. 5はその概略図である。圧縮荷重は20kgに一定し重りの下部より金床までの高さを2m、3m、および4mとした。試験片は試験機の近くに設けたNi-Cr線電気抵抗炉で350°C、400°C、450°C、500°Cおよび550°Cに加熱し、各温度に1時間保持した後炉から取出し5秒後に圧縮を行った。炉内における試験片の温度は純度99.99%アルミニウムの圧縮試験片の上面の中心部に5mmφ×

12.5mm の孔をあけ、この中にアルメルークロメル熱電対をはめこんで、各圧縮試験片と共に炉内で加熱して測定した。各圧縮温度は試験片に直接熱電対をとりつけて測定することが困難であるので上述の温度測定用の試験片を350°C~500°C の範囲で1時間加熱し、炉から取り出し、

Table 4 Chemical composition of the aluminium virgin metal and mother alloy used in experiment 3

	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.99% Al	0.001	0.001	0.001	Nil	Nil	Nil	0.0002	99.99	
99.6% Al	0.007	0.251	0.122	Nil	Nil	Nil	0.004	99.61	
99.3% Al	0.025	0.465	0.148	0.010	0.030	0.006	0.01	0.006	99.30
99.9% Mg	0.001	0.002	0.003	0.02	99.97	0.001	Nil	Nil	0.005
Al-4% Ti alloy	0.007	0.051	0.023	Nil	Nil	Nil	4.21	Bal	

Table 5 Chemical composition of the test specimens used in experiment 3

Alloy	Based aluminium, %	Titanium contents, %	Chemical composition, %							
			Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Al 3 % Mg alloy	99.99	0	0.001	0.001	0.001	Nil	3.15	Nil	Nil	0.0002
		0.12	0.001	0.001	0.001	Nil	3.08	Nil	Nil	0.12
Al 6 % Mg alloy	99.3	0	0.025	0.465	0.145	0.01	3.20	0.006	0.01	0.006
		0.12	0.026	0.475	0.150	0.01	3.18	0.006	0.01	0.12
Al 6 % Mg alloy	99.9	0	0.001	0.001	0.001	Nil	6.20	0.01	Nil	0.0002
		0.12	0.001	0.001	0.001	Nil	6.30	0.01	Nil	0.12

直ちに金床の上にのせ、炉から出した時間を0とし、時間の経過とともに温度降下曲線 Fig. 6 を求めて推定した。炉中550°Cの温度の場合、圧縮試験には543°C、500°Cの場合495°C、450°Cの場合445°C、400°Cの場合396°C、350°Cの場合348°Cの温度で圧縮を行なった事となる。

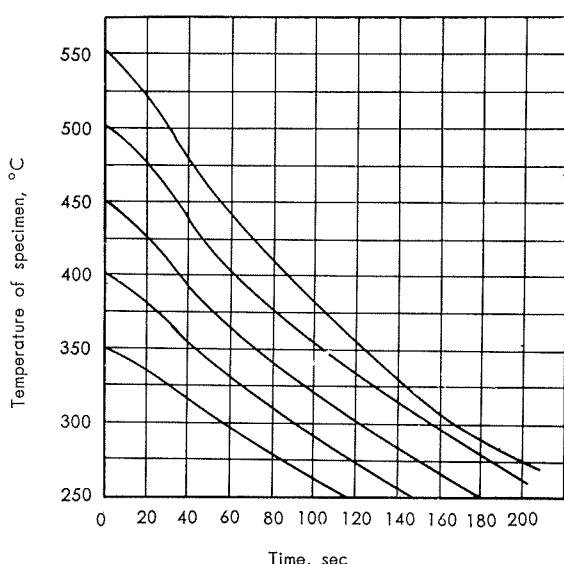


Fig. 6 Temperature drop of test specimen after setting on anvil of test machine.

Table 6 Condition of high temperature impact compression test.

Temperature °C	350, 400, 450, 500, 550
Weight kg	20
Head m	2, 3, 4

試験条件の詳細を第30表に示した。圧縮試験後の試験片の円周表面の肌アレには代表的なものを選んで1、2、3、4、5の等級をつけ、肌アレの程度を現わした。肌アレの等級と肌アレの実際の関係を Photo. 4 に示した。

圧縮試験後の試験片の円周表面に発生するワレの検出には滲透液試験法（株式会社島津製作所製ダイマーク）によつて行い、代表的なものを選んで a, b, c の等級をつけ、ワレの程度を現わした。ワレの等級と実際のワレの関係を Photo. 5 に示した。

Classified degree of surface roughness

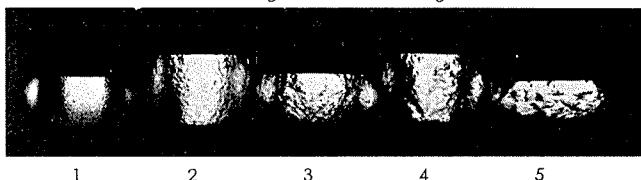


Photo. 4 Relation between classified degree of surface roughness and that of actual one after impact compression test. $\times 1/1.5$

Classified degree of surface cracking

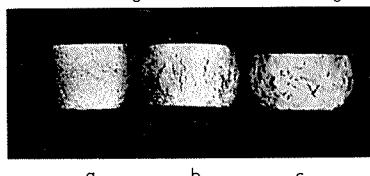


Photo. 5 Relation between classified degree of surface cracking and that of actual one after impact compression test. $\times 1/1.5$

3.4 実験結果および考察

3.4.1 鋳造組織と圧縮後の試料の表面の肌アレの関係

純度99.99%、99.6%および99.3%のアルミニウムならびに純度99.99%および99.3%のアルミニウムにマグネシウムを3%および6%添加した試料の各々につきその代表的な鋳造組織の例を Photo. 6 に、チタニウムを0.12%添加した各試料の鋳造組織の例を Photo. 7 に示した。純度99.99%のアルミニウムの鋳造組織は柱状晶のみであり、純度99.6%および99.3%のアルミニウムの鋳造組織はやや粗大な自由晶である。Al-Mg系合金の試料はマグネシウムの添加によって純度99.3%のアルミニウムを基材に用いた試料は比較的微細な自由晶を示している。上述の各試料にチタニウムを0.12%添加したものの鋳造組織は試料間に粗細の差は認められず極めて微細な鋳造組織を示している。

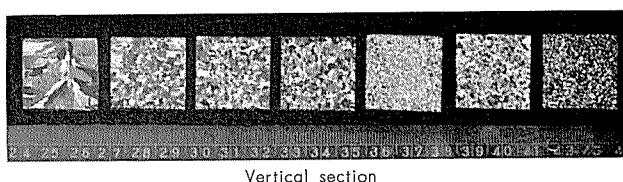
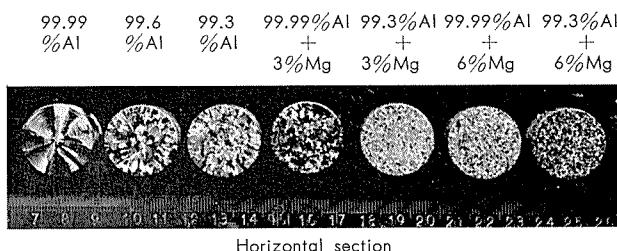


Photo. 6 Cast structure for impact compression test. (without Ti)

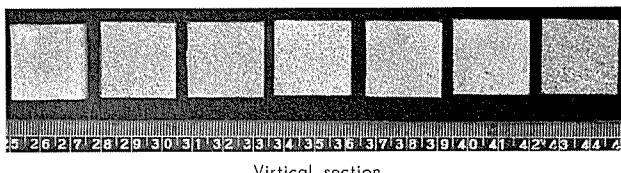
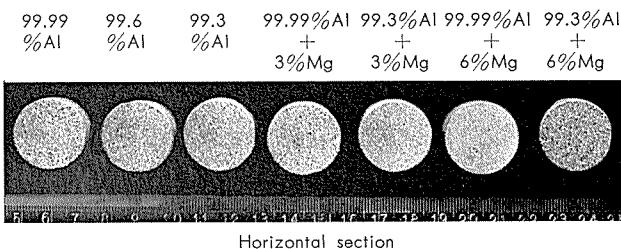


Photo. 7 Same as Photo. 6 but with 0.12% Ti. $\times 1/1.5$

純度 99.99%、99.6% および 99.3% のアルミニウムならびにそれぞれにチタニウムを 0.12% 添加した試料を圧縮した場合、試料の円周表面の肌アレと圧縮条件の関係を第 31 表に示した。

鋳造組織が柱状晶のみである純度 99.99% アルミニウムが最も肌アレが大きく、純度 99.6% および 99.3% のアルミニウムは肌アレの程度は比較的少い。又チタニウムを

Table 7 Effect of titanium addition on the surface roughness of 99.99%, 99.6% and 99.3% pure aluminium specimens after high temperature impact compression test.

Specimens	Cast structure	Temperature, °C									
		348	390	445	495	543					
	Weight \times Head, kgm	40	60	80	40	60	80	40	60	80	
99.99% Al	Columnar grain	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5
99.6% Al	Coarse equiaxed grain	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
	Moderate fine grain	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Fine equiaxed	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
99.6% Al + 0.12% Ti	Same as above	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
99.3% Al + 0.12% Ti	Same as above	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

0.12% 添加し鋳造組織が微細な自由晶のみの試料は、基材アルミニウムの純度に関係なく、肌アレの程度は極めて少ない。

純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムを基材とするマグネシウム 3% および 6% 添加試料ならびにそれらにチタニウムを 0.12% 添加した試料の圧縮後の肌アレと、圧縮条件の関係を Table 8 に示した。

Table 8 Effect of titanium addition on the surface roughness of Al-3%Mg and Al-6%Mg alloy based on 99.99% and 99.3% pure aluminium after high temperature impact compression test.

Alloy	Weight \times Head, kgm	Temperature °C									
		348	396	445	495	543					
	Titanium contents, %	40	60	80	40	60	80	40	60	80	
Al-3%Mg	99.99	0	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	0.12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	99.3	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Al-6%Mg	99.99	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0.12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	99.3	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Al-6% Mg 合金の肌アレの程度は Al-3% Mg 合金に比し少ないが、いずれもチタニウムを 0.12% 添加した場合には、圧縮後の肌アレは極めてわずかなものとなる。Photo. 8 は、純度 99.99%、99.6% および 99.3% のアルミニウム、純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムを基材とする Al-3% Mg 合金および Al-6% Mg 合金を 400°C で、荷重 20kg、落差 4 m の条件で衝撃圧縮した場合の肌アレと、圧縮後の試験片の断面の肉眼組織を圧縮のままの状態および 400°C で 1 時間加熱した場合について調査した結果の 1 例を示したものであり、Photo. 9 は上述の各試料にチタニウムを 0.12% 添加した場合の 1 例を示したものである。

3.4.2 鋳造組織と圧縮後の試料の表面ワレとの関係

純度 99.99%、99.6%、および 99.3% のアルミニウムならびにそれら純度のアルミニウムにそれぞれチタニウムを 0.12% 添加した試料の圧縮後の変形量と表面ワレの関係を Fig. 7 に示した。

純度 99.99% アルミニウムにおいては、ワレの発生は認められず、特にチタニウムを添加して鋳造組織を微細化した試料にワレの発生が減少する様な結果は得られなかったが、純度 99.6% アルミニウムにおいては同一変形量においてもチタニウムを 0.12% 添加して微細な鋳造組織にしたものは、ワレの発生は認められなかった。さらに純度 99.3% アルミニウムにおいては変形量が 50% 以上のものは、40%

* 変形量は試料の圧縮前の高さを h_0 、圧縮後の高さを h_1 とした場合、次の算式により計算した。
変形量 = $h_0 - h_1 / h_0 \times 100$

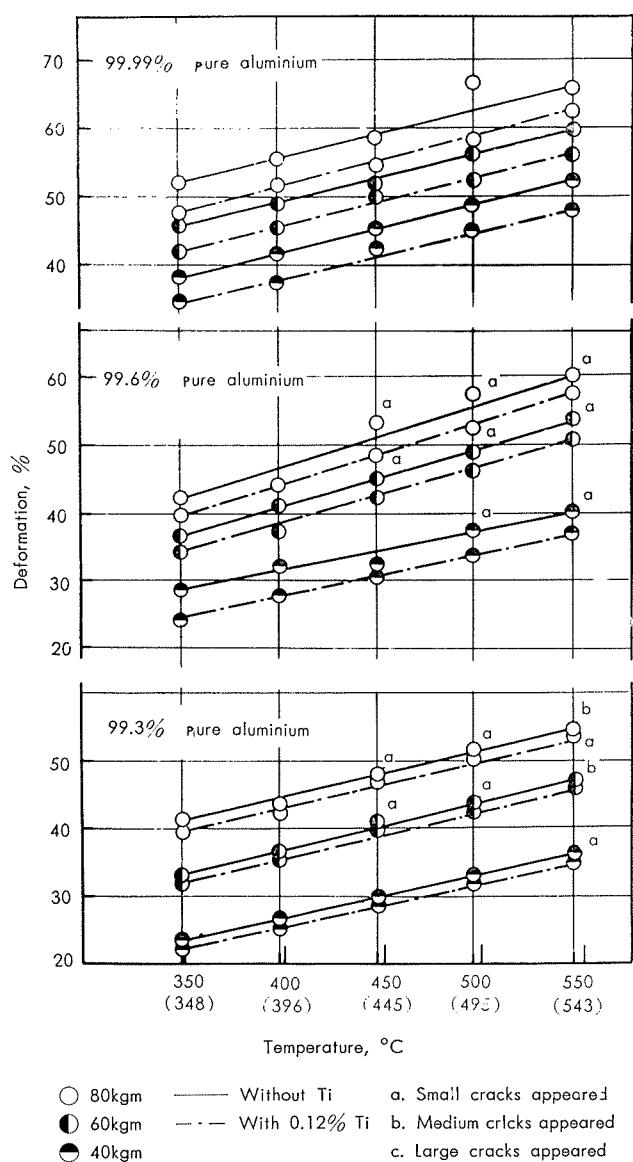


Fig. 7 Results of high temperature impact compression test on the 99.99%, 99.6% and 99.3% aluminium with or without titanium.

程度では中程度のワレを認めるもの あるいはワレのないもの等があり、30%以下ではワレは認められなかつたが、これにチタニウムを0.12%添加した試料においては、変形量45%程度まではワレは認められなかつた。

純度99.99%および99.3%のアルミニウムを基材に用いたAl-3%Mg合金およびAl-6%Mg合金試料、およびそれらにチタニウムを0.12%添加した試料の圧縮後の試料の表面のワレと圧縮の際の変形量の関係を肌アレの等級と共にFig. 8に示した。

純度99.99%および99.3%のアルミニウムを基材に用いたAl-3%Mg合金においては基材に用いたアルミニウム純度に関係なく、チタニウム0.12%添加により微細な铸造組織を有する試料の方が、チタニウムを添加していない粗大な铸造組織を有する試料より圧縮時のワレを生じる变

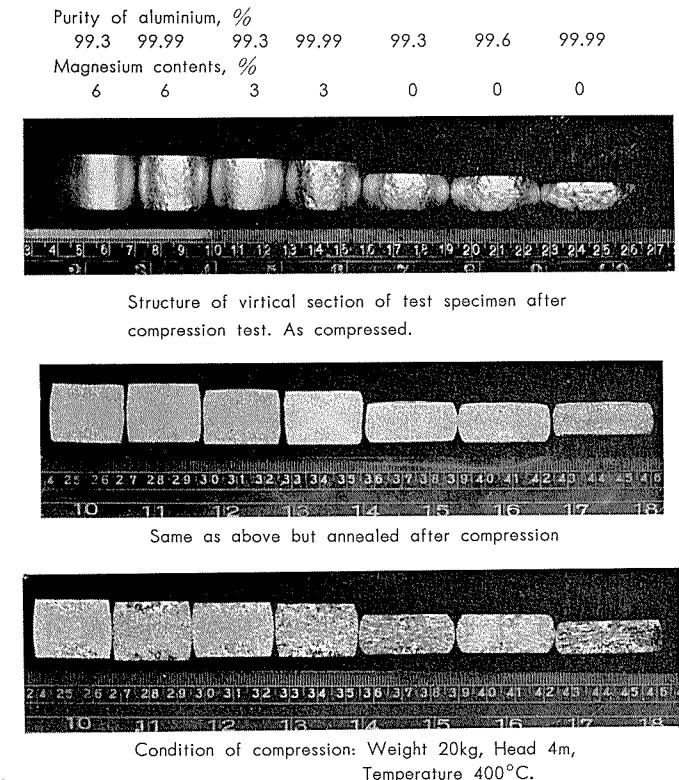
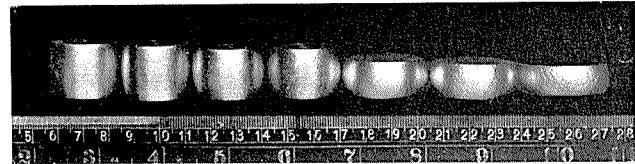
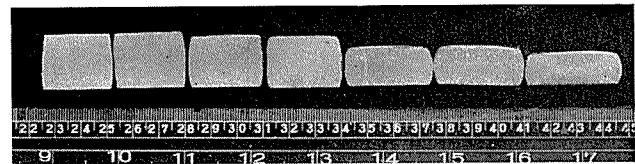


Photo. 8 Surface roughness and macrostructure of the vertical section of compressed test specimen without titanium. $\times 1/1.5 \times 1/2$

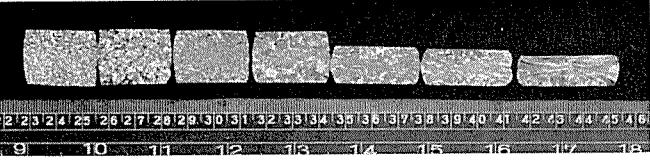
Purity of aluminium, %							
99.3	99.99	99.3	99.99	99.3	99.6	99.99	
Magnesium contents, %	6	6	3	3	0	0	0
Surface roughness							



Structure of vertical section of test specimen after compression test. As compressed



Same as above, but annealed after compression.



Condition of compression: Weight 20kg, Head 4m, Temperature 400°C.

Photo. 9 Surface roughness and macrostructure of the vertical section of compressed test specimen with 0.12% Ti. $\times 1/1.5 \times 1/2$

形量は大きい方に移行している。純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムを基材に用いた Al-6%Mg 合金においては、純度 99.99% のアルミニウムを基材に用いた試料のチタニウム添加によって鋳造組織を微細化したことによる圧縮時のワレの減少の効果が現われているが、純度 99.3% のアルミニウムを基材に用いた試料には上述のチタニウム添加による鋳造組織の微細化による圧縮時のワレの減少の効果は余り明瞭に現われていない。

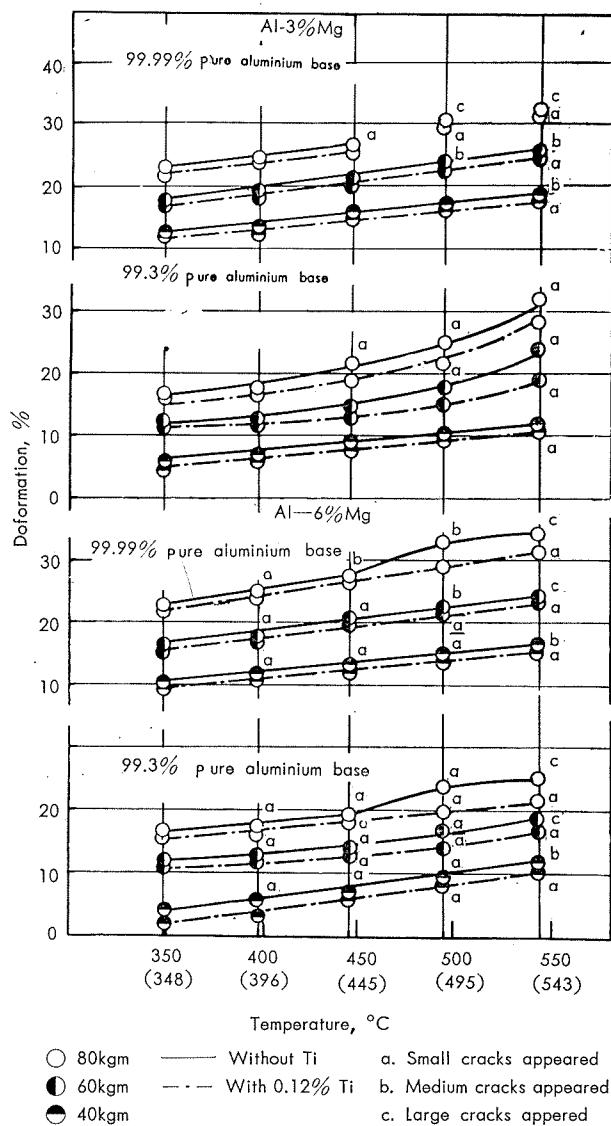


Fig. 8 Results of high temperature impact compression test on the Al-3% Mg and Al-6% Mg alloy based on 99.99% Al and 99.3% Al with or without titanium.

Photo.10 に上述の試料を 500°C で荷重 20kg、落差 4 m の条件で衝撃圧縮試験を行った後、滲透液試験を行なった例を示した。

熱間加工性には種々の因子があり簡単に論ずるわけにはいかないが、ここでは鋳造組織の粗細と衝撃圧縮後の試料の顕微鏡組織について考察してみよう。

Photo.11 にほぼ同一の変形量 (25%) を示した 2 試料、

すなわち温度 500°C、荷重 20kg、落差 3 m の条件で衝撃圧縮した純度 99.99% アルミニウムを基材とした Al-3% Mg 合金試料と、温度 500°C、荷重 20kg、落差 4 m の条件で衝撃圧縮した純度 99.3% アルミニウムを基材とした A-3% Mg 合金試料の顕微鏡組織を示した。

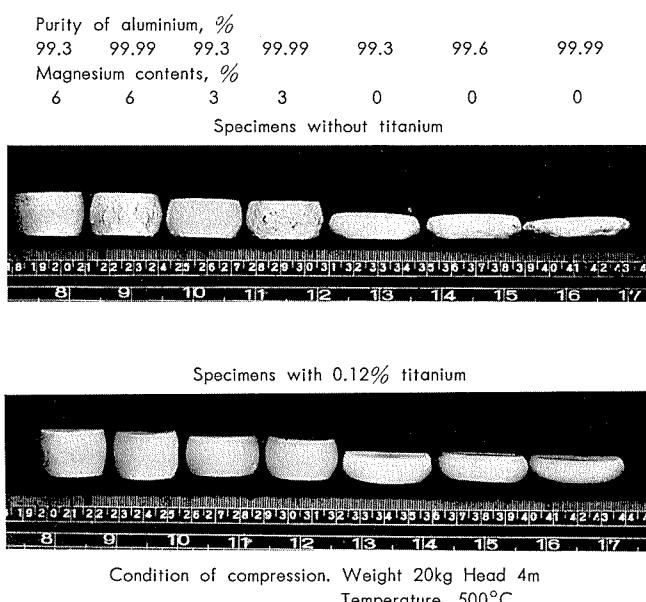


Photo. 10 Surface cracking developed by penetration testing after high temperature compression.
×1/1.5×1/2

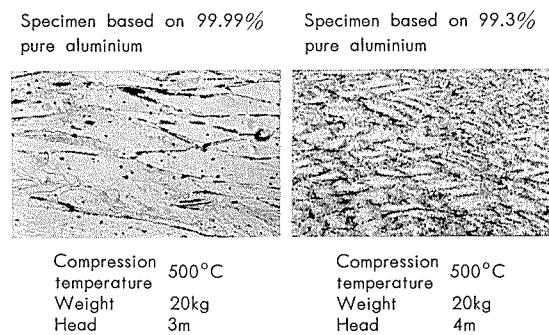


Photo. 11 Microstructure of Al-3%Mg alloy after high temperature impact compression test.
×100×1/2

純度 99.99% アルミニウムを基材とする Al-3%Mg 合金試料は結晶粒界における化合物の析出が純度 99.3% アルミニウムを基材とする Al-3%Mg 合金試料より少いが、圧縮時のワレが、純度 99.3% のアルミニウムを基材とする Al-3%Mg 合金よりも多いのは、純度 99.99% アルミニウムを基材とした Al-3%Mg 合金試料の鋳造組織が純度 99.3% アルミニウムを基材とした試料よりも粗大であるため、圧縮時の結晶粒界の変化は大きくしたがって純度 99.3% のアルミニウムを基材とした試料より結晶粒界における析出物が少いにもかかわらずワレの発生の程度が大きいものと考えられる。

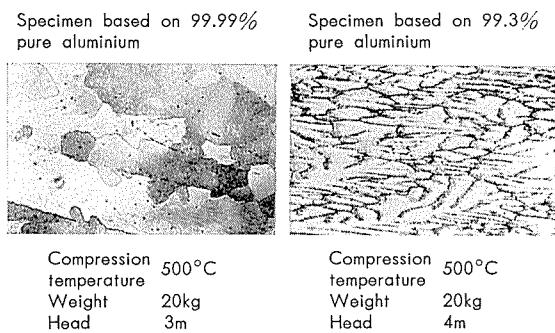


Photo. 12 Microstructure of 99.99% pure and 99.3% pure aluminium specimens after high temperature impact compression test. $\times 100$

上述と同様に、ほぼ同一の変形量を示した、 500°C で荷重 20kg、落差 3m の条件により衝撃圧縮を行った純度 99.99% のアルミニウム試料（変形量 55%）と 500°C で荷重 20kg、落差 4m の条件により衝撃圧縮を行なった純度 99.3% のアルミニウム試料（変形量 54%）の顕微鏡組織を Photo.12 に示したが純度 99.99% のアルミニウム試料の铸造組織は粗大ではあるが、結晶粒界には化合物の析出がないためワレを発生するには至らず、純度 99.3% のものは純度 99.99% のアルミニウムよりも結晶粒界の析出物が多く、さらにその铸造組織も Photo. 6 に示した様に微細でないためワレの発生を認めたものと考えられる。純度 99.3% のアルミニウムの場合もチタニウム 0.12% の添加によって十分铸造組織を微細にしたものは粒界の析出物の分散の程度が粗大な铸造組織を有する試料のそれよりも大きいため熱間衝撃圧縮の際、ワレを発生するに至らなかつものと考えられる。

3.5 3 の 総 括

本節においては、アルミニウムおよびその合金の铸造組織の粗細と、熱間加工の際に铸塊の表面に発生する肌アレとワレの関係を、純度 99.99%、99.5% および 99.3% のアルミニウムならびに純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムを基材に用いた Al-3%Mg 合金および Al-6%Mg 合金についてそれぞれにチタニウム 0.12% を添加して铸造組織を微細化した試料と添加していない試料とを用い、高温衝撃圧縮試験によって調べた。その結果次のことが認められた。

- (1) 铸造組織の粗細と熱間衝撃圧縮の際の表面の肌アレの関係は、铸造組織の粗大な、純度 99.99% および 99.6% アルミニウムならびに純度 99.99% アルミニウムを基材に用いた Al-3%Mg 合金の方が、铸造組織のやや微細な、純度 99.3% アルミニウムならびに純度 99.3% アルミニウムを基材に用いた Al-3%Mg、純度 99.99% および 99.3% アルミニウムを基材に用いた Al-6%Mg 合

* 純度 99.99% アルミニウム試料を荷重 20kg、落差 4m の条件で衝撃圧縮を行なった場合においてもワレは認められず、したがって 99.3% アルミニウム試料に認められたワレは圧縮速度によるものとは考えられない。

金より大きいが、上述の各試料にチタニウムを 0.12% 添加し铸造組織を微細化した試料は、いずれも熱間衝撃圧縮の場合の肌アレは、極めてわずかなものとなる。

- (2) 铸造組織の粗細と熱間衝撃圧縮の際の表面のワレの関係については、純度 99.99% アルミニウム以外の高温衝撃圧縮後の試料にはワレが発生したが、チタニウムを 0.12% 添加した試料はワレの発生が減少し、圧縮時ワレの発生は認めない。加工温度および変形量は高温側に移行する。
- (3) 以上の如く、チタニウム添加による熱間加工性の改善は铸造組織が微細であるために、結晶粒界における化合物の析出が分散されることと、衝撃圧縮の場合に肌アレの発生の少いことによって現われている。

4. 鑄塊の铸造組織と熱間加工 製品の組織との関連性

4.1 研究方針

金属および合金の塑性加工製品は熱間加工製品と冷間加工製品に大別することが出来るが、冷間加工製品の大半も熱間加工後冷間加工をされることが多く、また熱間加工製品は熱間加工後熱処理をされることもあるが、熱間加工のままで使用される場合も多い。

アルミニウムおよびアルミニウム合金铸塊の铸造組織と熱間加工製品の組織との関係性については、前報にのべたごとく 2、3 の研究はあるが、チタニウム添加により微細化したアルミニウムおよびその合金铸塊の铸造組織と熱間加工製品との組織の関連性について詳細かつ系統的な研究は、著者の知る限りでは認められない。

本節においては、まず上述のごとくチタニウムを純度 99.9% および 99.5% アルミニウムならびに純度 99.9% のアルミニウムを基材に用いた Al-4%Ca 合金、Al-25%Mg 合金さらに純度 99.99% および 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-1.5%Mn 合金についてそれぞれにチタニウムを添加したものとしないものを試料として、実験室用の圧延用铸塊 (2kg, 25×150×150mm) をチル金型によって铸造し、つぎにこれらの铸塊の铸造組織を調べた後、熱間圧延を行い、加工度の増加とともに铸塊の铸造組織の変化を調べた。

加工製品の組織は、铸塊の均質化熱処理、加工温度および加工後の焼鈍によって影響されることが多いのでこれらの因子が铸塊の铸造組織と加工製品の組織との関係におよぼす影響を考慮して実験を行なった。

4.2 実験材料

実験材料には 33.2 の Table 4 に化学成分を示した純度 99.99% アルミニウムならびに Table 9 に化学成分を示した純度 99.9%、99.5% のアルミニウム地金ならびに、純度 99.99% マグネシウム地金、Al-50%Cu 中間合金、Al-6%Mn 中間合金および Al-2%Ti 中間合金を使用した。

Table 9 Chemical composition of aluminium virgin metal and mother alloy used in experiment 4.

	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.9%Al	0.002	0.025	0.03	0.001	0.001	Tr	Tr	0.005	99.93
99.5%Al	0.002	0.34	0.18	0.003	0.005	Tr	0.01	0.006	99.45
99.99%Mg	0.001	0.002	0.003	0.005	99.99	Tr	Tr	Nil	0.002
Al-50%Cu	50.4	0.002	0.003	0.003	0.004	Tr	Tr	0.007	Bal
Al-6%Mn	0.002	0.026	0.03	6.23	0.004	Tr	Tr	0.005	Bal
Al-2%Ti	0.002	0.025	0.03	0.001	0.001	Tr	Tr	2.14	Bal

4.3 実験方法および装置

上述の実験材料を用いて、純度 99.9% および 99.5% アルミニウム、純度 99.9% のアルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金および Al-25%Mg 合金ならびに純度 99.99% および 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-1.5%Mn 合金とそれらにチタニウムを 0.05%、0.1%、0.20% および 0.25% 添加したものとを溶製して試料に用いた。Table 10 に上述の試料の化学成分を示した。

各試料 2kg を黒鉛坩堝中ガス炉で 710°C で溶解し、溶解量に対し 0.5% の塩素ガスを 500ml/min の割合で石英ガラス管を通して浴湯に送入し脱ガス処理後、700°C で 100°C の金型に鋳造し 25×150×150mm の鋳塊試料を作成した。

つぎに鋳塊は、表面を 1.5mm づつ型削り盤によって切削し、Fig. 9 に示すごとく垂直方向に 2 等分し、その一方を Table 11 に示した条件で均質化熱処理を行い、さらに水平方向に 3 等分し、Table 12 に概要を示した圧延機により Table 13 により、加工度^{*}50%、75% および 90% の板に熱間圧延した。

鋳造組織の結晶粒の大イサは、鋳塊の切削表面および断

面について、Fig. 8 の○印の部分を前にのべた測定方法によって行いそれぞれの面における結晶粒の大イサの算術平均とした。圧延板の組織は圧延方向に延びるため、圧延表面および圧延方向に平行な断面の組織は上述の前にのべた測定方法における X 軸の方向を圧延方向に一致させて測定し、圧延方向に直角の断面においては結晶粒が偏平になるので上述の X 軸の方向を圧延板の厚さの方向に一致させて測定した。

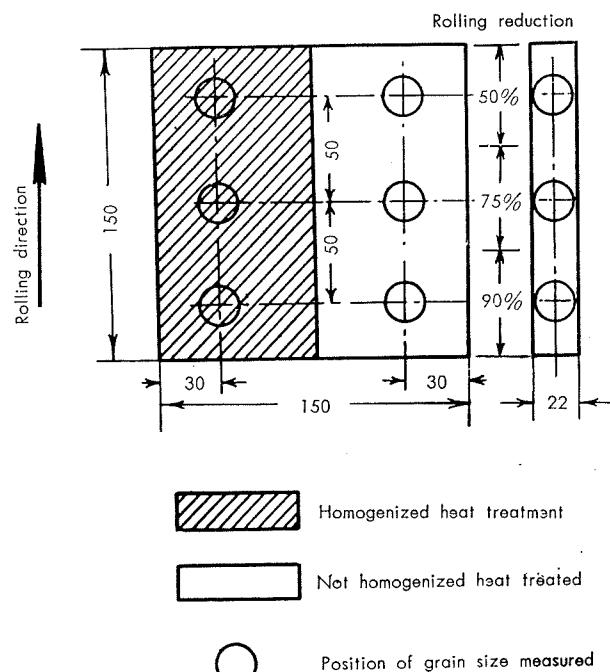


Fig. 9 Position of specimen taken for rolling.

Table 10 Chemical composition of test specimen used in experiment 4.

Alloy	Mark	Chemical composition, %						Alloy	Mark	Chemical composition, %					
		Ti	Fe	Si	Cu	Mg	Mn			Ti	Fe	Si	Cu	Mg	Mn
99.9% Al	01	0.005	0.025	0.03	—	—	—	99.5% Al	11	0.013	0.34	0.18	—	—	—
	02	0.050	0.015	0.03	—	—	—		12	0.060	0.33	0.19	—	—	—
	03	0.140	—	0.04	—	—	—		13	0.110	0.33	0.19	—	—	—
	04	0.200	0.010	0.04	—	—	—		14	0.180	0.32	0.19	—	—	—
	05	0.230	0.035	0.06	—	—	—		15	0.230	0.32	0.19	—	—	—
Al-4% Cu	21	0.007	0.025	0.03	4.39	—	—	Al-2.5% Mg	31	0.005	0.025	0.03	—	2.42	—
	22	0.070	0.025	0.03	4.35	—	—		32	0.060	0.025	0.04	—	2.47	—
	23	0.130	0.025	0.03	4.39	—	—		33	0.150	0.020	0.03	—	2.49	—
	24	0.180	0.025	0.03	4.39	—	—		34	0.180	0.020	0.03	—	2.43	—
	25	0.240	0.07	0.03	4.33	—	—		35	0.230	0.020	0.03	—	2.47	—
Al 1.5%Mn (Low Fe,Si contents)	41	0.005	0.23	0.17	—	—	1.66	Al-1.5%Mn (Low Fe,Si contents)	S41	0.005	0.001	0.002	Tr	Tr	1.56
	42	0.050	0.25	0.16	—	—	1.66		S42	0.050	0.001	0.002	Tr	Tr	1.53
	43	0.120	0.24	0.17	—	—	1.66		S43	0.120	0.001	0.002	Tr	Tr	1.54
	44	0.190	0.24	0.18	—	—	1.66		S44	0.210	0.001	0.002	Tr	Tr	1.55
	45	0.230	0.24	0.18	—	—	1.63								

* 加工度は圧延前の厚さを T_1 とし、圧延後の厚さを T_2 とした場合 $\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\%$ で表わした。

圧延板の焼鈍は、Al-1.5%Mn 系合金試料は、600°C で 1 時間加熱後空冷し、他の試料は、すべて 450°C で 1 時間加熱後空冷した。

Table 11 Condition of homogenized heat treatment of test ingot.

Test ingot	Temperature, °C	Time, hr
99.9% and 99.5% pure aluminium with or without small addition of titanium	600	8
Al-4% Cu and Al-2.5% Mg alloy with or without titanium	480	16
Al-1.5% Mn alloy with or without titanium	550	10

Table 12 Features of hot roll used in experiment.

Roll Sort	Dimension, mm	Power		Max. rolling thickness of sheet, mm
		Power of motor, HP	Revolution of roll, r.p.m.	
2 high chilled roll	250φ×350ℓ	120	52	30

Table 13 Hot rolling condition of test ingot.

Schedule	Conditions	
Preheating of ingot	30 minutes keep after raised to 440°C	
Temperature of roll	Heated to 250°C by town gas and prerolled aluminium ingot. (heated to 500°C)	
Hot rolling	Hot rolling temperature, °C Start Finish 430 50% Reduction 270-260 50% Reduction 250-240 90% Reduction 220-210	
Number of pass during hot rolling	50% Reduction 22→18→11mm 75% Reduction 22→18→10→5mm 90% Reduction 22→10→5.5→2.2mm	

4.4 実験結果およびその考察

4.4.1 鋳造組織

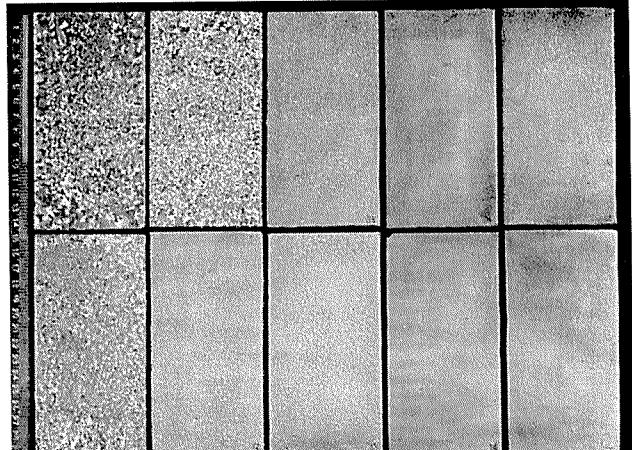
純度 99.9% および 99.5% アルミニウムならびに純度 99.9% のアルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金および Al-2.5%Mg 合金と純度 99.99% および 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-1.5%Mn 合金との鋳造組織の結晶粒の大イサにおよぼすチタニウム添加の影響を Table 14 に示した。

Table 14 Grain size of test ingot showed on Table 10 mm.

	Titanium content, %					Purity of based aluminium
	0	0.05	0.14	0.20	0.23	
99.9%Al	3.8	2.7	0.25	0.09	0.09	—
99.5%Al	2.5	0.45	0.25	0.09	0.09	—
Al-4%Cu	1.8	0.9	0.25	0.09	0.09	99.9%
Al-2.5%Mg	1.8	1.25	0.25	0.09	0.05	99.9%
Al-1.5%Mn	3.8	1.25	0.25	0.09	0.06	99.5%
	4.5	4.0	0.25	0.09	0.06	99.99%

上述のいづれの試料もチタニウムの微量添加により鋳造組織は微細化されている。チタニウムの微量添加による鋳造組織微細化の例を純度 99.9% および 99.5% アルミニウムについては Photo.13 に、純度 99.9% のアルミニウムを

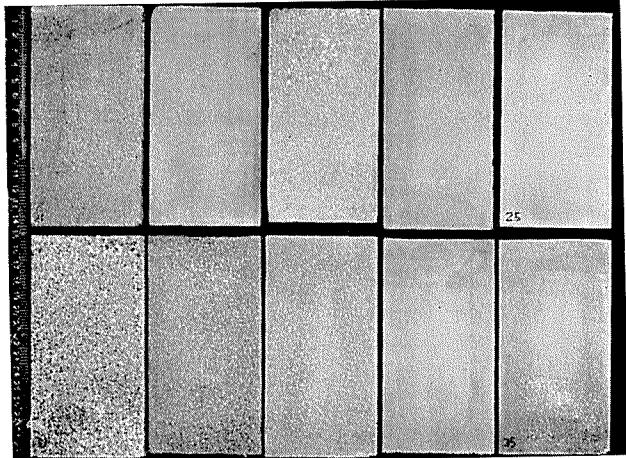
Titanium contents, %
0.005 0.05 0.14 0.20 0.23
Purity of Al, 99.9%



Titanium contents, %
0.013 0.06 0.11 0.18 0.23
Purity of Al, 99.5%

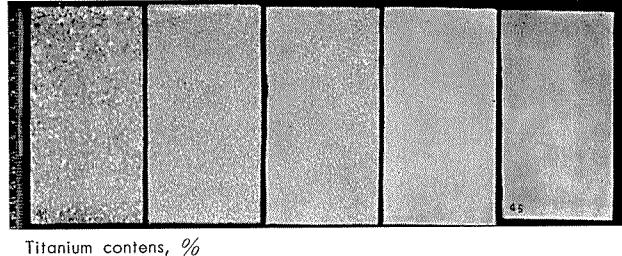
Photo. 13 Sample of refined cast structure of 99.9% and 99.5% pure aluminium by the small addition of titanium. $\times 1/2.6 \times 1/2$

Titanium contents, %
0.008 0.07 0.13 0.18 0.24
Al-4%Cu alloy



Titanium contents, %
0.005 0.06 0.15 0.18 0.23
Al-2.5%Mg alloy

Photo. 14 Sample of refined cast structure of Al-4% Cu and Al-2.5%Mg alloy by the small addition of titanium. $\times 1/2.6 \times 1/2$



Titanium contents, %
0.005 0.05 0.12 0.19 0.23

Photo. 15 Sample of refined cast structure of Al-1.5% Mn alloy by the small addition of titanium. $\times 1/2.6 \times 1/2$

基材に用いた Al-4%Cu 合金および Al-25%Mg 合金については Photo.14 に、純度 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金については Photo.15 に示した。

4.4.2 鋳塊の均質化熱処理が鋳造組織におよぼす影響

純度 99.9% のアルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金試料の鋳造組織は均質化熱処理による粗大化が認められる。純度 99.9% アルミニウムについての例を Photo.16 に示した。チタニウムの微量添加により微細化した鋳造組織も若干の粗大化を認めている。上述の試料以外は、鋳造組織の均質化熱処理による粗大化は認められない。

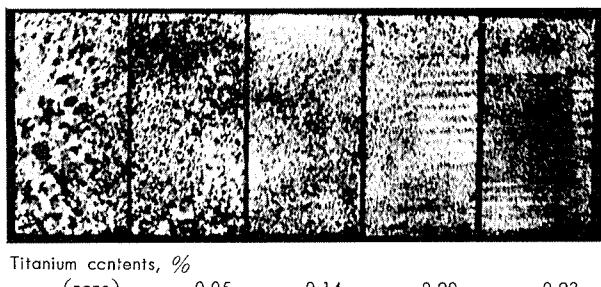


Photo. 16 Effects of the small addition of titanium on the grain growth of 99.9% pure aluminium ingot by the homogenized heat treatment. $\times 1/2.6 \times 1/2$

鋳塊の顕微鏡組織の均質化熱処理による影響を調べてみると、Photo.17 は純度 99.9% アルミニウムを基材とした Al-0.14%Ti 合金試料の鋳造のままおよび均質化熱処理後の顕微鏡組織の変化を示したものであるが、均質化熱処理により結晶粒の成長が認められる。

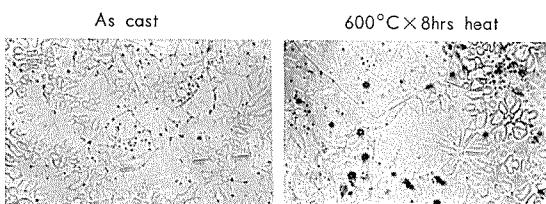


Photo. 17 Structural changing of Al-0.14% Ti alloy based on 99.9% pure aluminium by the homogenized heat treatment. $\times 100 \times 1/2$

Photo.18 は純度 99.5% アルミニウムおよびそれを基材とする Al-0.18%Ti 合金試料の鋳造のままおよび均質化熱処理後の顕微鏡組織の変化を示したもので、鉄およびケイ素系の化合物の一部が球状化されていることが認められている。

Photo.19 は純度 99.5% アルミニウムを基材とする Al-4% Cu 合金試料とそれにチタニウムを 0.24% 添加した試料の鋳造のままおよび均質化熱処理後の顕微鏡組織を示したもので、 CuAl_2 を主体とする化合物の一部球状化が認められる。Photo.20 は純度 99.9% アルミニウムを基材とする Al-25%Mg 合金とそれにチタニウムを 0.23% 添加した試料の鋳造のままおよび均質化熱処理後の顕微鏡組織を示し

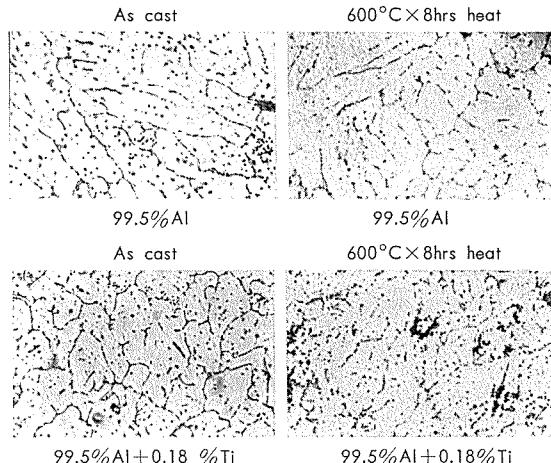


Photo. 18 Structural changing of 99.5% pure aluminium and Al-0.18%Ti alloy based on 99.5% pure aluminium by the homogenized heat treatment. $\times 100 \times 1/2$

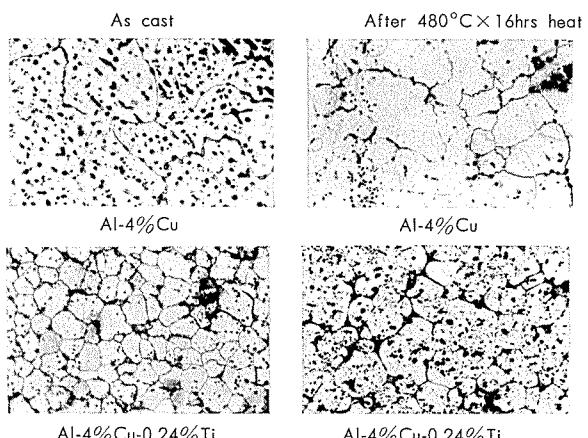


Photo. 19 Structural changing of Al-4%Cu with or without titanium by the homogenized heat treatment. $\times 100 \times 1/2$

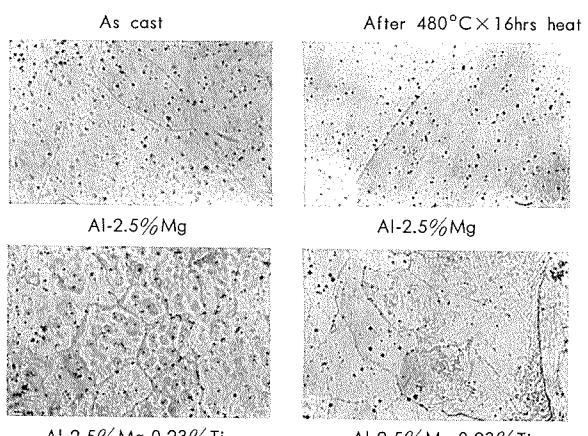


Photo. 20 Structural changing of Al-2.5%Mg with or without titanium by the homogenized heat treatment. $\times 100 \times 1/2$

たもので、鋳造のままでも化合物の析出は認められず、均質化熱処理による変化は余り認められない。Photo.21 は純度 99.5% アルミニウムを基材とした Al-15%Mn 合金

とそれにチタニウムを 0.23% 添加した試料の鋳造のままおよび均質化熱処理後の顕微鏡組織を示したもので、これらの試料の鋳塊の顕微鏡組織は均質化熱処理により、鋳造のままの状態で強制固溶されている Al_6Mn が微細析出物となって粒内に析出するのが認められない。

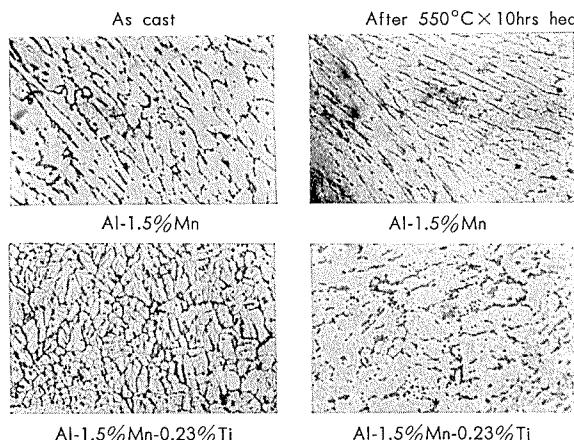


Photo. 21 Structural changing of Al-1.5%Mn alloy with or without titanium after homogenized heat treatment. $\times 100 \times 1/2$

4.4.3 热間圧延板の組織

純度 99.9% アルミニウムの熱間圧延板の組織におけるチタニウム添加の影響を Fig. 9 に示した。

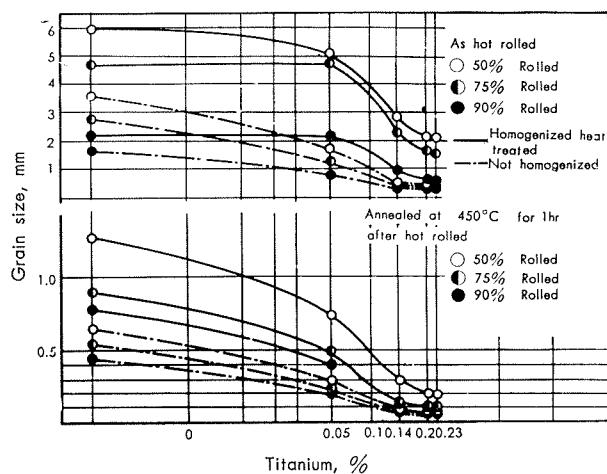


Fig. 10 Effect of titanium contents on the grain size of hot rolled sheed of 99.9% pure aluminium.

熱間圧延のままの状態では、板の組織は圧延加工度 75% までは、チタニウム量の増加とともに微細化している。均質化熱処理によって粗大化した鋳造組織は熱間加工後も粗大であることが認められた。熱間圧延後焼鈍した場合には、熱間圧延のままの組織は再結晶組織となるが、チタニウム添加は再結晶組織をも微細化することが認められた。Photo.22-1, 2, 3, 4, 5 および Photo.23 は上述の純度 99.9% アルミニウムの熱間加工板の組織におけるチタニウム添加の影響を、熱間圧延加工度 50% および 75% のものについて示した例である。

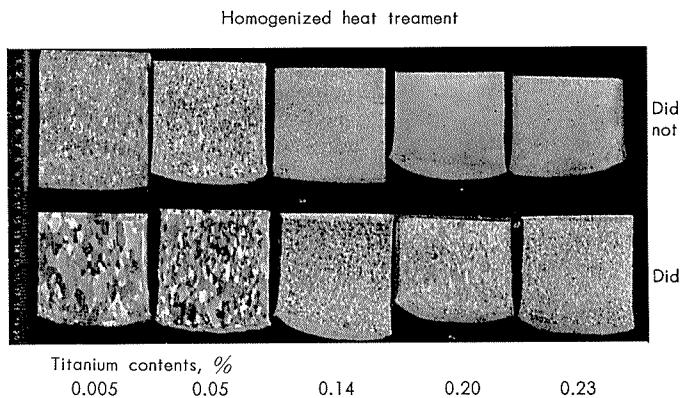


Photo. 22-1 Effects of titanium contents and homogenized heat treatment on the macrostructure of the 99.9% pure aluminium hot rolled sheet. (50% reduction.)

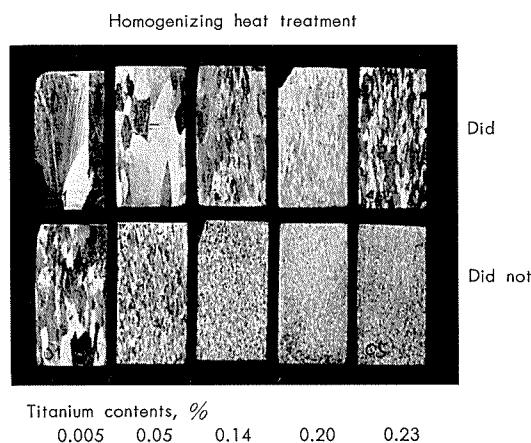


Photo. 22-2 Same as Photo 22-1, but section parallel to the rolling direction. $\times 1$

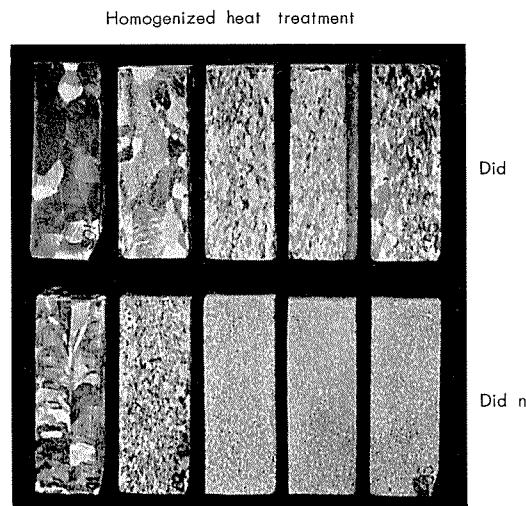
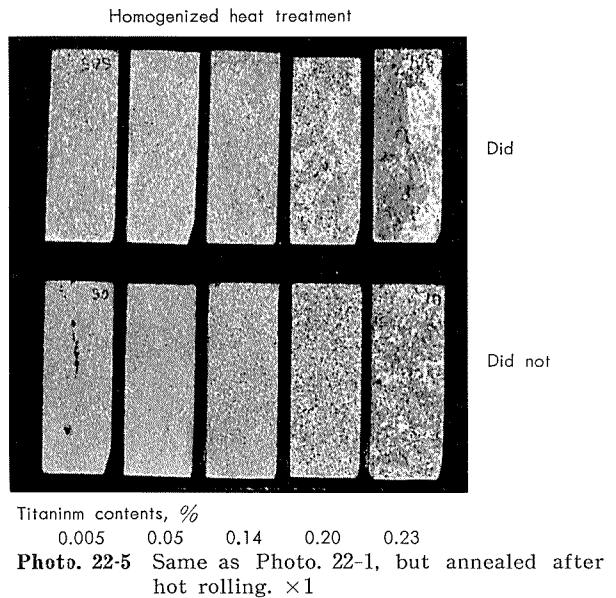
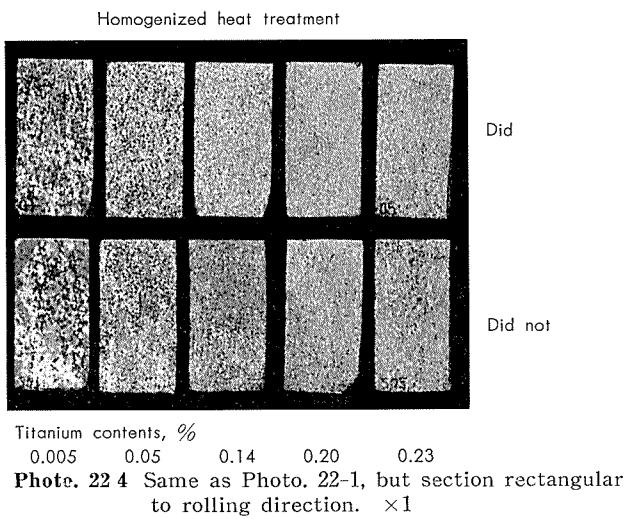


Photo. 22-3 Same as Photo 22-1, but annealed after hot rolling. $\times 1$



純度 99.5% アルミニウムの熱間圧延板の組織におよぼすチタニウム添加の影響を Fig.10 に示した。

熱間圧延のままの板の組織は圧延加工度75%までは、チタニウム量の増加にともなって微細化していることが認められる。尚均質化熱処理の影響は現われなかった。熱間圧延後焼鈍した場合には、熱間圧延のままの組織は再結晶組織となるが、チタニウム添加による再結晶組織の微細化は上述の純度 99.9% アルミニウム程明瞭には認められずこの場合も均質化熱処理による影響は認められなかった。

純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金の熱間圧延板の組織におよぼすチタニウム添加の影響を Fig.11 に示した。

熱間圧延のままの板の組織は圧延加工度75%まではチタニウム量の増加にともなって微細化していることが認められる。尚均質化熱処理の影響は現われなかった。熱間圧延後焼鈍した場合には熱間圧延のままの組織は再結晶組織となるが、チタニウム添加による再結晶組織の微細化は上述の純度 99.5% アルミニウムの場合より、やや明瞭に認め

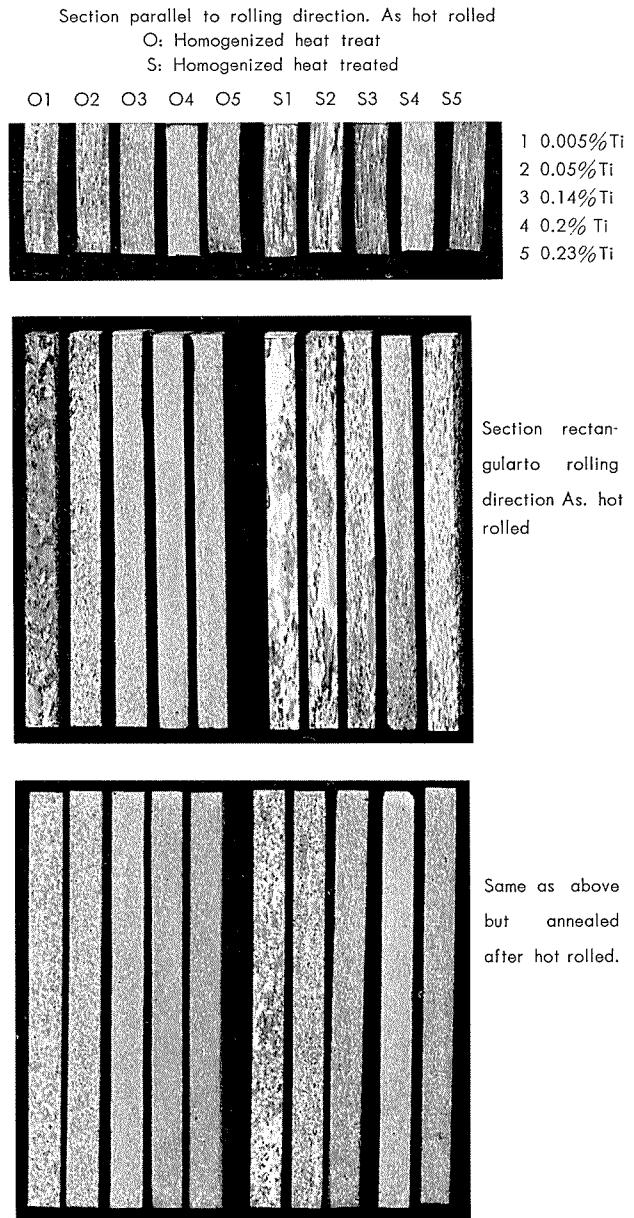


Photo. 23 Macrostructure of 99.9% aluminium hot rolled sheet. (75% reduction) $\times 0.8$

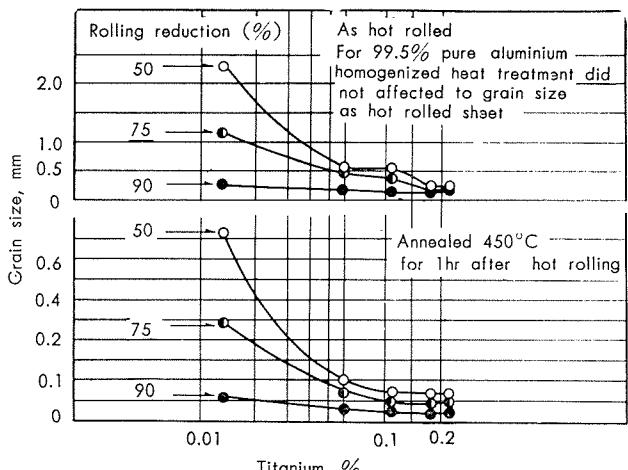


Fig. 11 Effect of titanium contents on the grain size of 99.5% pure aluminium hot rolled sheet.

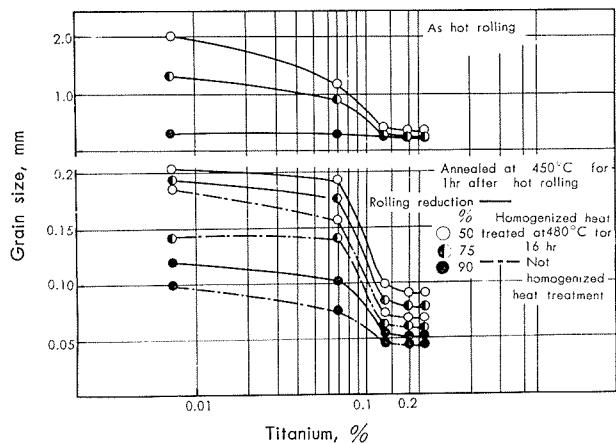


Fig. 12 Effect of titanium contents on the grain size of Al-4%Cu alloy hot rolled sheet based on 99.9% pure aluminium.

られた。尚焼鈍板の組織は均質化熱処理により粗大化する。純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-25%Mg 合金の熱間圧延板の組織におよぼすチタニウム添加の影響を Fig.12 に示した。

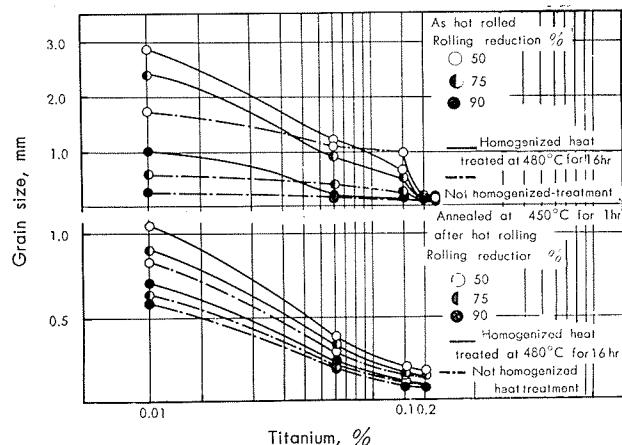


Fig. 13 Effects of titanium contents on the Al-2.5% Mg alloy hot rolled sheet based on 99.9% pure aluminium.

熱間圧延のままの板の組織は、圧延加工度 75% までは、チタニウム量の増加にともなって微細化していることが認められ、又鋳塊の均質化熱処理により粗大となる。熱間圧延後焼鈍した場合には、熱間圧延のままの組織は再結晶組織となるが、チタニウム添加による再結晶組織の微細化は明瞭に認められ、また鋳塊の均質化熱処理を行なったものが、均質化熱処理を行なっていないものより粗大であることが認められた。

純度 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金の熱間圧延板の組織におよぼすチタニウム添加の影響を Fig.13 に示した。

熱間圧延のままの板の組織は圧延加工度 90% まで、チタニウム量の増加にともなって微細化していることが認められる。尚均質化熱処理の影響は認められない。熱間圧延後

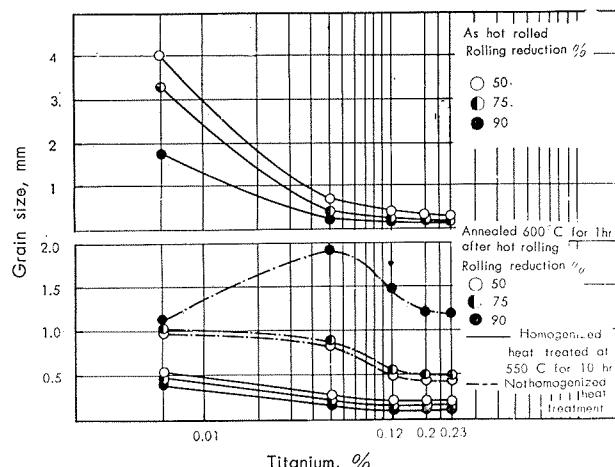


Fig. 14 Effect of titanium contents on the grain size of Al-1.5%Mn alloy hot rolled sheet based on 99.5% pure aluminium.

焼鈍を行なった場合には、鋳塊の均質化熱処理を行なったものは、チタニウム添加量に関係なく微細な組織となるが、鋳塊の均質化熱処理を行なわぬものは、熱間加工度 75% 以下の試料はチタニウム含有量の増加にともない若干の微細化を示すが、加工度 90% においては、チタニウム量の増加にともない結晶粒の大イサは極大値を示している。

以上の結果にもとづき、鋳塊の鋳造組織の結晶粒の大イサと熱間加工板の結晶粒の大イサとの関係を検討してみよう。純度 99.9% および 99.5% アルミニウム試料の鋳造組織の結晶粒の大イサと加工板の結晶粒の大イサとの関係は Fig.14 に示すごとくで、純度 99.9% アルミニウムにおいては、熱間加工のままおよび加工後焼鈍を施した場合のいずれも加工後の結晶粒の大イサはチタニウム添加による微細な鋳造組織の鋳塊では微細であるが、純度 99.5% アルミニウムにおいては、加工度 90% の熱間圧延板の組織と鋳塊の鋳造組織との関連性は明瞭には認められない。純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金および Al-25%Mg 合金の鋳造組織の結晶粒の大イサと加工板の結晶粒との関連性は Fig.15 に示すごとくで、加工のままおよび加工後焼鈍した場合のいづれも Al-25%Mg 合金の加工板の組織は、Al-4%Cu 合金のそれよりも鋳造組織との関連性が多い様である。純度 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金の鋳造組織の結晶粒の大イサと加工板の結晶粒との関連性は Fig.16 に示すごとくで、加工のままの板の組織は鋳造組織との関連性が多いが、加工後焼鈍をした板の組織は鋳造組織との関連性は認められない。

鋳塊の均質化処理を行なわない場合まづ熱間圧延のままの板の組織が鋳塊の結晶粒の大イサと各加工度について関連性があるのは、純度 99.9% アルミニウムおよび Al-15%Mg 合金であり、他の試料においては、加工度 90% のものには上述の関連性は余り認められない。この原因は、熱間圧延加工中の再結晶に關係すると考えられ、本実験においては圧延開始温度が 430°C で、終了温度は 210~270°C で

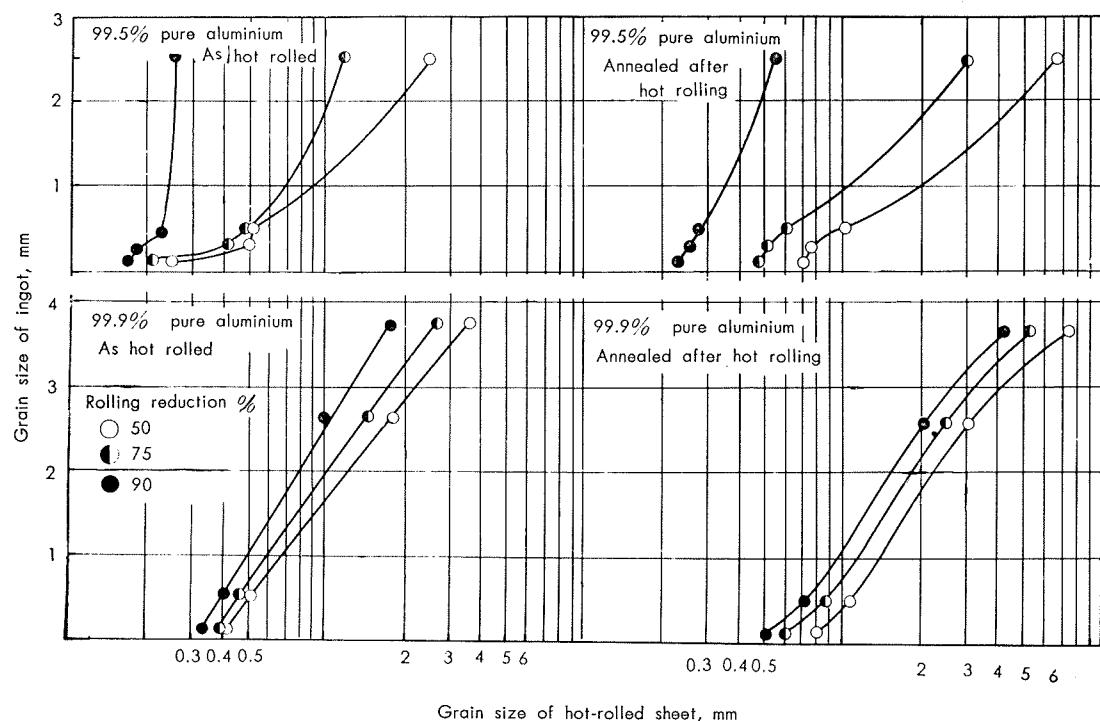


Fig. 15 Relation between grain size of cast 99.9% and 99.5% pure aluminium alloy and that of hot rolled sheet.

るので加工の最終工程においては各材料とも再結晶温度以下⁷⁾の温度で加工されている。大日方氏および畠氏によれば熱間加工中はアルミニウムが、再結晶することはまれであるが、池野氏によれば、純度 99.3%～99.58% アルミニウムは圧延加工度の増加によっては再結晶をともなうこと

になっている。本実験においては、再結晶温度が熱間加工温度より高い Al-Mn 系合金において加工後の組織と鋳造組織との関連性が多い。Al-Mn 系合金においては、加工中再結晶が起らずに、圧延板組織となつたため、鋳造組織がそのまま変形され、したがって鋳造組織との関連性が明

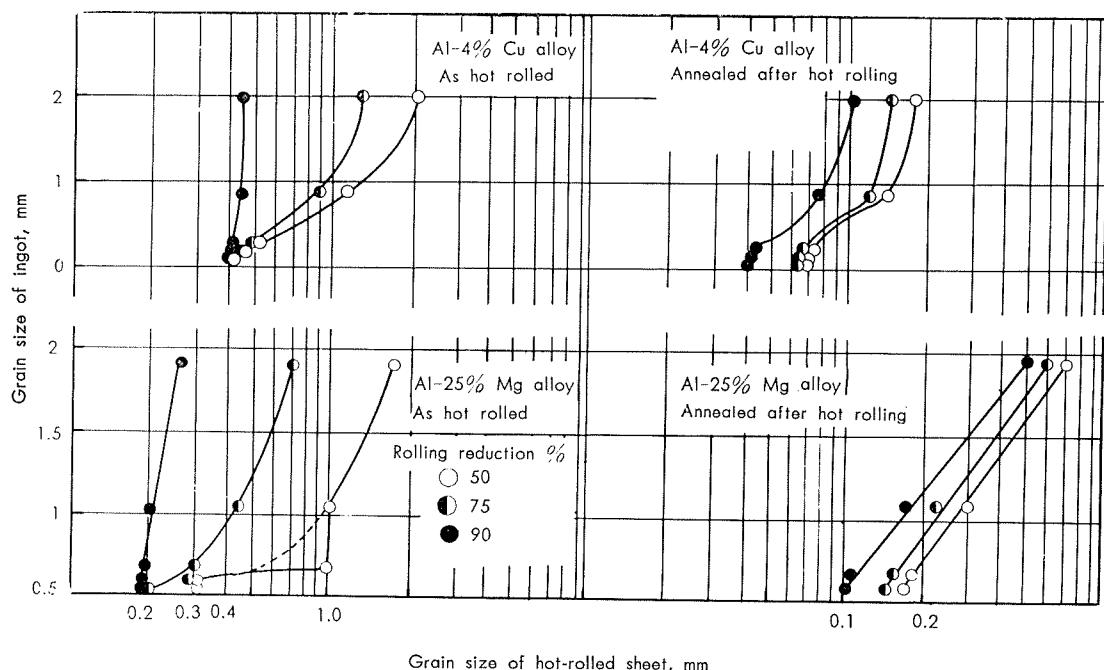


Fig. 16 Relation between grain size of cast Al-4%Cu alloy and Al-25% Mg alloy based on 99.9% pure aluminium and that of hot rolled sheet.

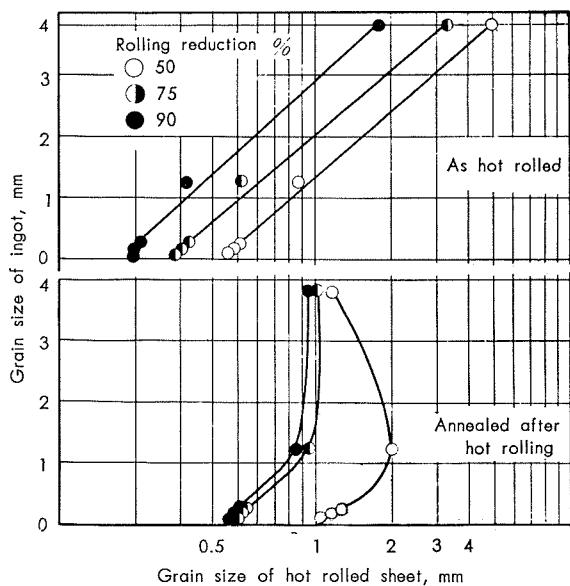


Fig. 17 Relation between grain size of cast Al-1.5% Mn alloy based on 99.5% pure aluminium and that of hot rolled sheet.

瞭に表われたものと考えられる。純度 99.9% アルミニウムにおいては、加工度 75% までは、加工中再結晶は起っていないがそれ以上の加工では加工度の増加により再結晶を起すものと考えられる。この再結晶粒の大イサがチタニウムの添加によって微細化されることは熱間加工後焼鈍による再結晶粒の大イサがチタニウム量の増加とともに微細化されることからも明らかである。したがって加工中に生じた再結晶粒もチタニウム量の増加とともに微細化され、更に加工温度の低下により、加工組織になったため铸造組織との関連性が認められたものと推定される。

純度 99.5% アルミニウムおよび純度 99.9% アルミニウムを基材とした Al-4%Cu および Al-25%Mg 合金も、熱間加工中加工度 75% までは、加工中再結晶はともなわないがそれ以上の加工では再結晶をともなうものと推定されるがチタニウム添加による再結晶粒の微細化が、純度 99.9% アルミニウムの場合のごとく明瞭でないため、加工度 90% の試料には、加工後の組織との関連性が純度 99.9% アルミニウムの場合のごとく明瞭には認められなかったものと考えられる。つぎに熱間圧延後焼鈍を行なった場合、純度 99.9% アルミニウムの铸造組織と加工後の再結晶組織の関連性が最も強く、純度 99.9% のアルミニウムを基材とした Al-25%Mg 合金がそれにつき、純度 99.5% アルミニウムおよび純度 99.9% のアルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金は比較的の関連性は少ない。純度 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金の铸造組織と加工後の再結晶組織との関連性は殆んど認められない。この原因として、Al-Mn 合金においては再結晶粒の大イサを支配するものは、铸造の際強制固溶される傾向の強い Al-Mn を均質化熱処理によって十分析出させると共に、鉄のごときアルミニウムに対する固溶度の少い元素の添加

が再結晶粒の大イサを微細化させるものと考えられている。⁹⁾ したがって、チタニウム添加が再結晶粒の大イサに与える影響よりも、均質化熱処理による Al_6Mn の析出あるいは微量の鉄の析出が Al-Mn 系合金の再結晶粒の大イサに与える影響の方が大きいためチタニウム添加の効果が再結晶組織には認められなかつたものと考えられる。純度 99.9% アルミニウムの铸造組織と再結晶組織との間に関連性の認められたのは微量のチタニウム添加による TiAl_3 の析出が再結晶組織を微細化したものと思われる。純度 99.5% アルミニウム焼鈍板においては含有する鉄、ケイ素の析出により再結晶粒の大イサを微細化するため、チタニウム添加による再結晶粒微細化が認められず、したがって铸造組織との関連性が減少したものであろう。

铸塊の均質化熱処理を行なった場合、熱間圧延のままの加工板の組織は純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金においては、铸塊の铸造組織の粗大化が認められ、加工板にも粗大化が認められたのは、上述の铸塊の均質化処理を行なわぬ場合と同様の理由によるものと考えられる。他の材料は、均質化熱処理により、铸造組織の変化を認めずしたがって加工板の組織にも均質化熱処理による変化を認めなかつたものと考える。熱間圧延後焼鈍した加工板の組織において、均質化熱処理の影響が最も著しいのは Al-15%Mn 合金試料で、均質化熱処理を施さないものは、既述のごとく、熱間圧延後焼鈍したものは、铸造組織との関連性が認められないが、均質化熱処理をしたものは、圧延加工後焼鈍した場合にチタニウム添加による铸塊の铸造組織の微細化の影響が若干認められる。Al-Mn 合金熱間加工後の焼鈍板に、铸塊の均質化熱処理、鉄およびチタニウムのいづれが最も影響が大いかを調べた結果を Fig. 18 に示したが、均質化熱処理の影響が最も著しく鉄の影響がそれにつき、チタニウムは均質化熱処理を行なつてない試料においては、粗大化の傾向を示す場合

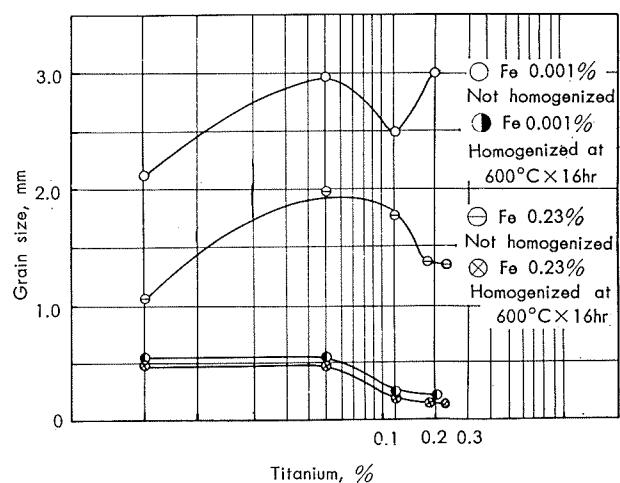


Fig. 18 Effect of homogenized heat treatment and iron and titanium contents on the annealed structure of the hot rolled Al-1.5% Mn alloy based on 99.99% pure aluminium.

がある。Photo.24 は結果の 1 例として純度 99.99% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金にチタニウムを 0.05~0.21% の範囲で添加したもののが熱間圧延のままおよび熱間圧延後焼鈍した組織の 1 例である。

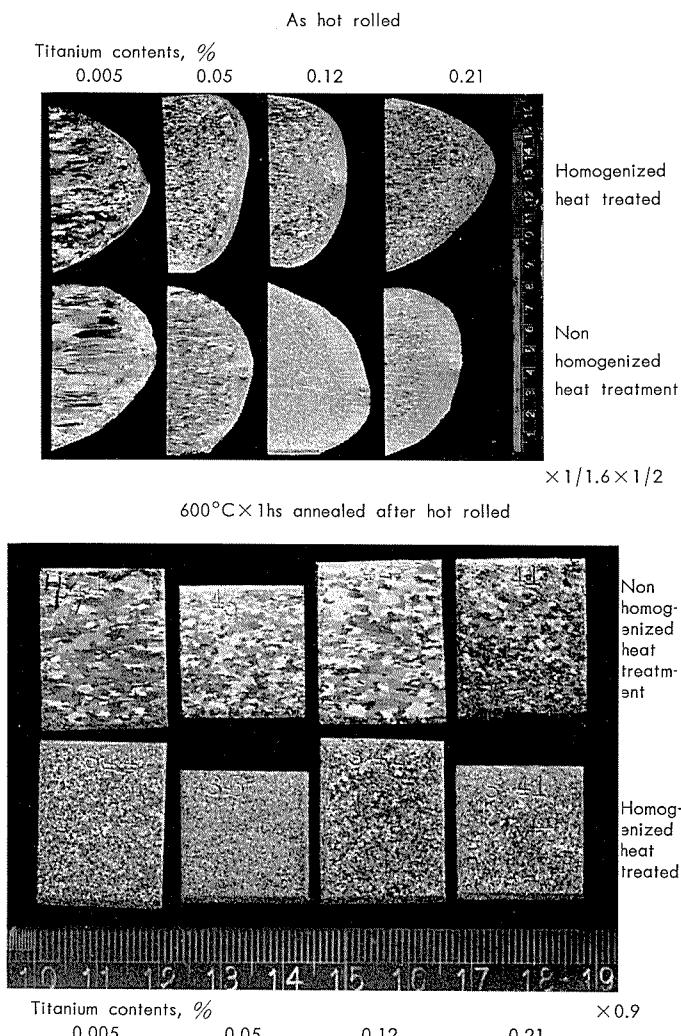


Photo. 24 Effect of homogenized heat treatment and titanium addition on the macrostructure of the Al-1.5% Mn alloy hot rolled sheet based on 99.99% pure aluminium.

4.5.4 の総括

本節においては、微量のチタニウムの添加による鋳塊の鋳造組織の微細化と熱間圧延加工した製品の組織との関連性を、純度 99.9% および 99.5% アルミニウム、純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu、Al-25% Mg 合金、純度 99.99% および 99.5% のアルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金ならびにそれらの各々にチタニウムを 0~0.25% の範囲で添加した試料によって調べた。その結果次のことが認められた。

1. 上述の各試料の鋳造組織の結晶粒の大イサは、微量のチタニウム添加により均一微細な鋳造組織となる。すなわち純度 99.9% アルミニウムの鋳造組織の結晶粒の大イサ

はチタニウム量 0.14% で 0.25mm となり、純度 99.5% アルミニウムの鋳造組織の結晶粒の大イサはチタニウム量 0.07% で 0.25mm となり、純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金および Al-25%Mg 合金の鋳造組織の結晶粒の大イサはそれぞれチタニウム量 0.13% で 0.25mm となり、純度 99.99% および 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金の鋳造組織の結晶粒の大イサはそれぞれチタニウム量 0.12% で 0.25mm となることが認められた。

2. 純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金の鋳造組織の結晶粒の大イサは、均質化熱処理により粗大化する。他の試料においては、均質化熱処理による鋳造組織の粗大化は認められなかった。

3. 热間圧延板の組織は、热間圧延のままでは热間加工度 75% 以下ではいづれの試料も鋳造組織との関連性が認められたが、90% 加工の場合には、純度 99.9% アルミニウムおよび Al-15%Mn 合金に鋳造組織との関連性が認められたが、他の材料では、鋳造組織との関連性は減少することが認められた。上述の均質化熱処理によって粗大化した、純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金の圧延板の組織も粗大化が認められた。

4. 热間圧延後焼鈍した場合には、鋳塊に均質化熱処理を施さない Al-15%Mn 合金の热間圧延板の組織と鋳塊の鋳造組織には関連性はなく、純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材とした Al-25%Mg 合金には鋳造組織との関連性が認められる。純度 99.5% アルミニウムおよび純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金においても热間圧延板の組織と鋳塊の鋳造組織には関連性が認められるが、上述の純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材とした Al-25%Mg 合金の場合のごとく明瞭ではなかった。

5. 鋳塊の鋳造組織の結晶粒の大イサと冷間圧延後焼鈍した板の再結晶粒の大イサとの関連性

5.1 研究方針

4 に微量のチタニウムの添加により鋳造組織を微細化したアルミニウムおよび 2、3 のアルミニウム合金の鋳塊の結晶粒の大イサと、熱間圧延板の結晶粒の大イサと、熱間圧延板の結晶粒の大イサとの関連性を明らかにした。本節においてはさらに鋳造組織の結晶粒の大イサと冷間圧延後焼鈍した板の結晶粒の大イサとの関連性を調べた。

アルミニウムの鋳造組織の結晶粒の大イサと冷間圧延後焼鈍した板の再結晶粒の大イサとの関係について、池野氏¹⁰⁾は急冷による鋳造組織の微細な純度 99.6% および 99.0% アルミニウム鋳塊によって得た板の再結晶組織は徐冷による鋳造組織の粗大な鋳塊によるものよりも微細な傾向¹¹⁾を示したと述べている。また大日方氏および久笠氏は純度 99.99% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-17%

Mg 合金に 0.05%~0.5% のチタニウムを添加した場合、チタニウム 0.1% で冷間加工後の再結晶粒は微細になった¹²⁾と述べ、更に久笠氏は、上述の各試料について冷間圧延途中で焼鈍処理を施した板はチタニウム 0.1~0.2% の範囲で、再結晶粒は粗大化したと報告している。

チタニウム添加により铸造組織を微細化した鉄塊によって得た板の再結晶粒の大イサに、チタニウム添加がおよぼす影響に関する系統的研究は著者の知る範囲では見当らないので冷間圧延後焼鈍した板について実験を行なった。

5.2 実験材料

実験材料は 4.2 にのべたものと同様である。

5.3 実験方法および装置

実験に用いた試料は 4.3 にのべたものと同様である。ただし、Al-15%Mn 系合金試料は、純度 99.5% アルミニウムを基材としたものを使用した。

冷間圧延加工は、4.3 にのべた熱間加工板の中加工度 90% の 2.2mm 板を用い、熱間圧延後 Al-15%Mn 合金は 600°C 1 時間の加熱を行い、他の試料は 450°C で 1 時間加熱を行い、熱間圧延の影響を除去した後 198mm 厚（加工度 10%）^{*} および 0.5mm 厚（加工度 77%）に冷間圧延を行ない、100°C~500°C の範囲で所定の温度に 50°C/hr の速度で加熱した後 1 時間保持した後、板の表面の再結晶粒の大イサを本章 4.3 にのべた方法と同様の方法で測定した。

本実験に用いた冷間圧延機の概要を Table 15 に示した。

Table 15 Features of cold roll used in experiment

Roll		Power		Max. rolling thickness of sheet, mm
Form	Dimension, mm	Power of motor, HP	Revolution of roll, r.p.m.	
2 high chilled roll	250φ×350ℓ	120	52	10

5.4 実験結果および考察

77% 冷間圧延を施した純度 99.9% アルミニウム板の再結晶粒の大イサと含有するチタニウム量との関係を調べたところ純度 99.9% アルミニウムにおいては鉄塊の均質化熱処理の影響は認められなかったので、均質化熱処理を施していない試料について行なった実験の結果を Fig.19 に示した。

275°C の再結晶直後の結晶粒の大イサは、チタニウムを添加していないものは 0.023mm であり、チタニウム量 0.23% のそれは 0.02mm である。またチタニウム量 0.14% 以上の試料は 400°C 程度の焼鈍温度までは、結晶粒の成長が遅い。

10% および 77% 冷間圧延を施した純度 99.5% アルミニウム板の再結晶粒の大イサと含有するチタニウム量との関係を Fig.20 に示した。

* 純度 99.9% アルミニウム試料および Al-1.5%Mn 合金は 0.5mm 厚に圧延した場合についてのみ調査した。

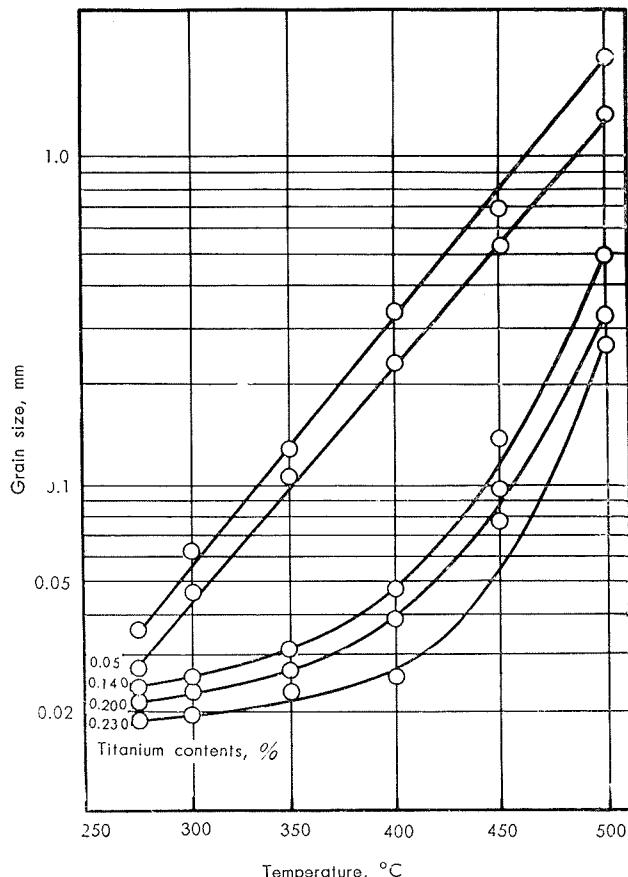


Fig. 19 Effect of annealing temperature and titanium contents on the grain size of cold rolled 99.9% pure aluminium sheet. (77% reduction)

鉄塊の均質化熱処理の有無にかかわらず加工度 10% の試料においては、チタニウム含有による再結晶直後の結晶粒の大イサには、大差は認められないが、焼鈍温度の上昇とともに結晶の成長が認められ、450°Cまでの温度ではチタニウム量 0.11% 以下のものにその傾向が強い。500°C 烧鈍の試料はチタニウム量による再結晶粒の大イサの差は認められない。加工度 77% の試料においても再結晶直後の結晶粒の大イサには大差は認められないが、焼鈍温度とともに結晶の成長はチタニウムの添加によって若干防止されていることが認められた。尚鉄塊の均質化熱処理により再結晶後の組織は微細化する。

10% および 77% 冷間圧延を施した純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 板の再結晶粒の大イサとチタニウム量との関係を調べたところ Al-4%Cu 合金においては鉄塊の均質化熱処理の影響は認められなかつたので均質化熱処理を施していない試料について行なった実験の結果を Fig.20 に示した。

10% および 77% 冷間圧延とともに再結晶直後ににおける結晶粒の大イサは、チタニウム量により大差は認められないが焼鈍温度の上昇とともに、結晶粒の成長はチタニウム量の増加によって阻止される。

10% および 77% 冷間圧延を施した純度 99.9% アルミニウムを基材とする Al-25%Mg 合金の再結晶粒の大イサも

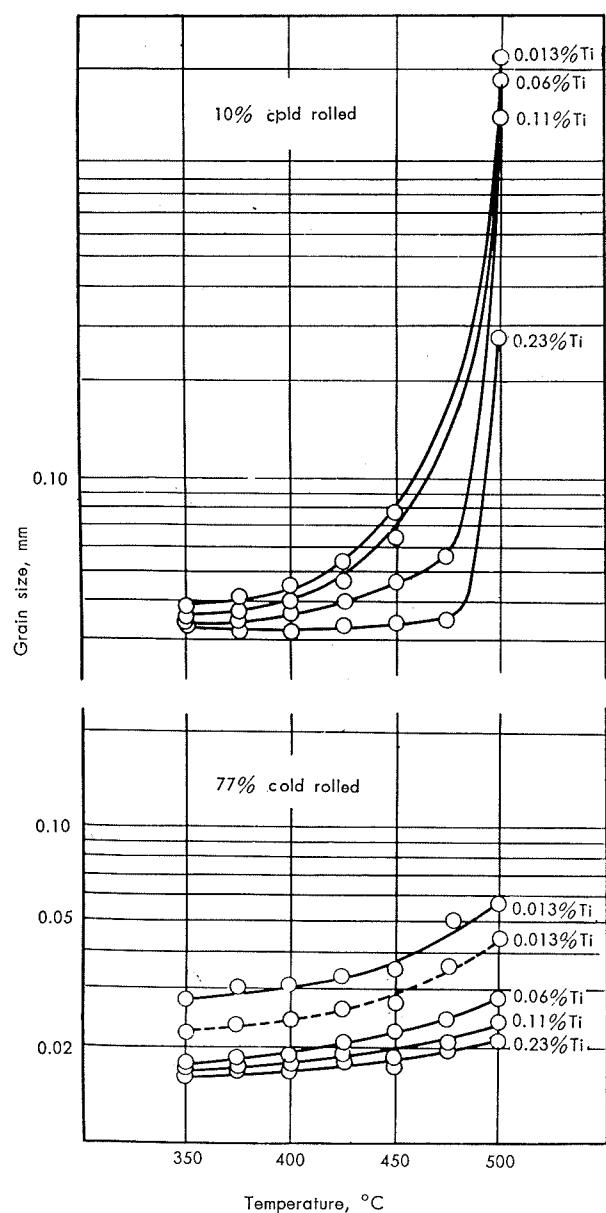


Fig. 20 Effect of annealing temperature and titanium contents on the grain size of cold rolled 99.5% pure aluminium sheet. (77% reduction)

鋳塊の均質化熱処理による影響は認められなかつたので、均質化熱処理を施さない試料についての実験結果をFig.21に示した。

Al-25%Mg 合金の再結晶直後の結晶粒の大イサは、チタニウム量の増加とともに若干微細化する。焼純温度の上昇にともなう粗大化の傾向はチタニウム量 0.15%以下の試料が特に著しい。

77% 冷間圧延を施した純度 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金について行なった実験結果を Fig.22 に示した。

Al-15%Mn 合金においては、鋳塊の均質化熱処理の影響が著しく現われており、均質化熱処理を施さないものは、500°C 以下の焼純温度では再結晶組織を得ることが出来なかつた。均質化熱処理を行なつた場合、350°C の焼純で再

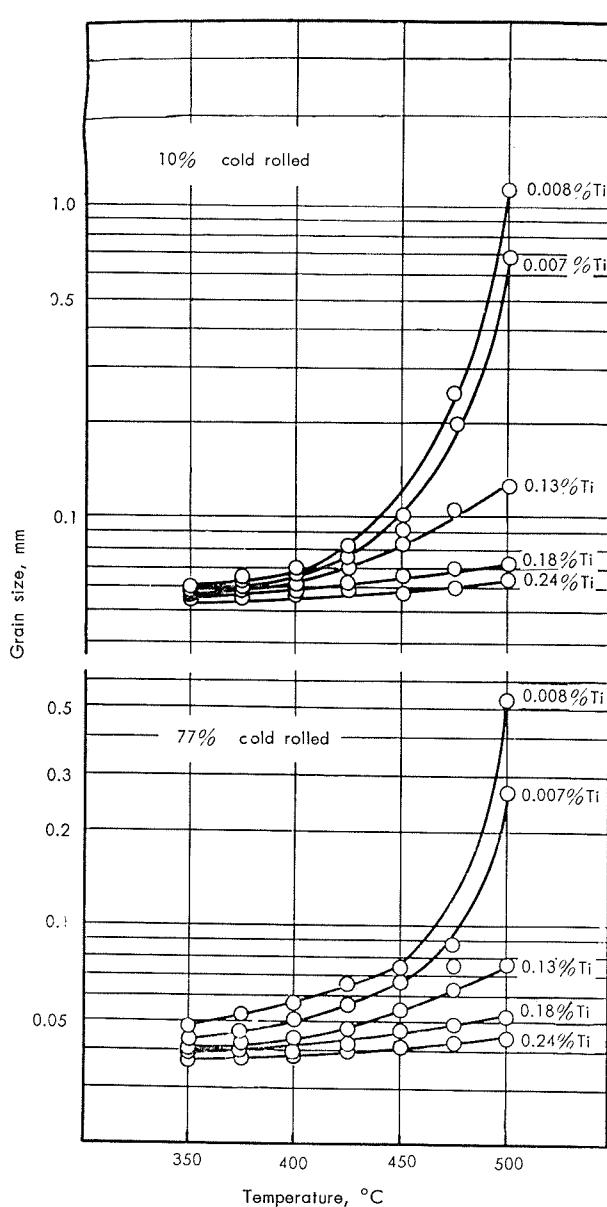


Fig. 21 Effect of annealing temperature and titanium contents on the grain size of cold rolled Al-4%Cu alloy sheet based on 99.9% pure aluminium. (77% reduction)

結晶組織を得たが、チタニウム量 0.11% 以上のものには加工組織が残っている。400°C 以上の温度で焼純した場合にはチタニウムを含有した試料も再結晶が完了するが、結晶粒の大イサは、チタニウムを添加していない試料のそれと大差は認められなかつた。均質化熱処理を施していない試料は、500°C で再結晶組織を得たが、チタニウム含有量の結晶粒の大イサにおよぼす影響は認められなかつた。

上述の各試料を77%冷間圧延を施し 350°C および 500°C で焼純した場合の板の表面の組織の例を Photo.25 および Photo.26 に示した。

以上の実験の結果について考察しよう。純度 99.9% アルミニウムの冷間加工焼純後の結晶粒の大イサには、鋳造組織を微細化するチタニウム添加の影響は明瞭であり、チタニウム量にともなって微細な結晶粒が得られる。この原因

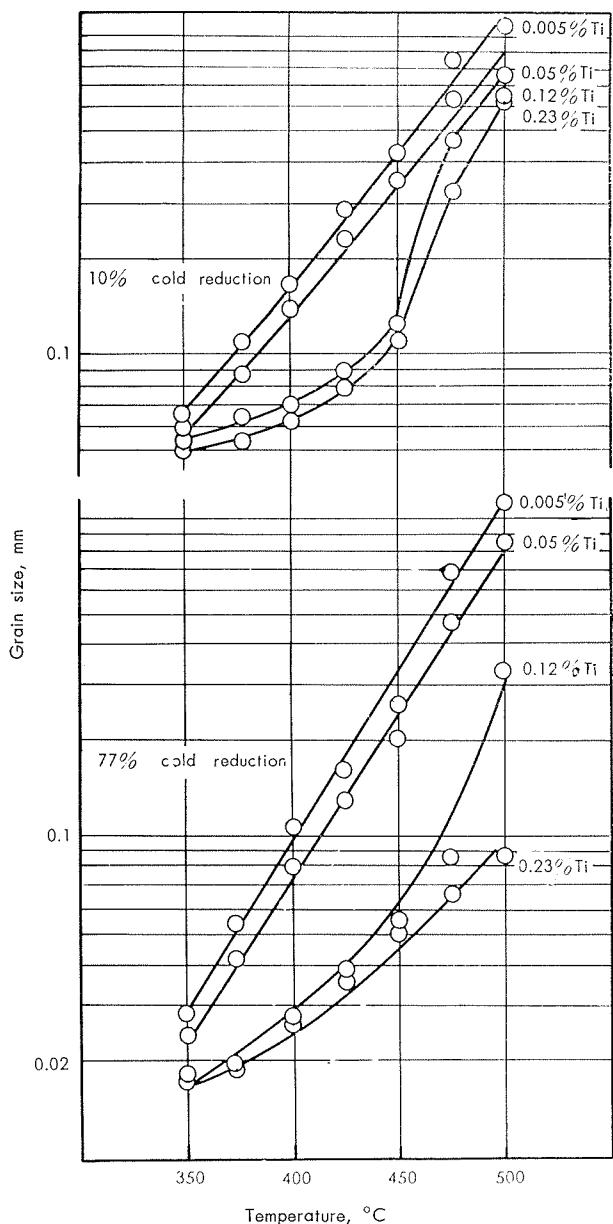


Fig. 22 Effect of annealing temperature and titanium contents on the cold rolled Al-2.5% Mg sheet based on 99.9% pure aluminium. (77% reduction)

は、チタニウムの添加によって、アルミニウムに対する固溶度の少ないチタニウムの析出が、再結晶の晶出をうながす核として作用し、又焼鈍温度の上界にともなう再結晶粒の成長を抑制したためであろう。

又純度99.5%のアルミニウムの焼鈍後の再結晶粒の大いさと鋳造組織を微細化するチタニウム添加との関連性が上述の純度99.9%アルミニウムの場合より少ない原因是純度99.5%アルミニウムにおいては、鉄およびケイ素の化合物の存在が再結晶粒の大いさに与える影響が強いためであろう。又均質化熱処理の影響が加工度77%のものに認められた原因についてはPhilipsによって報告されているごとく、鋳造状態で存在する $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ が600°Cの均質化熱処理によって $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ に変化しこの化合物は Al_{12} ¹³⁾

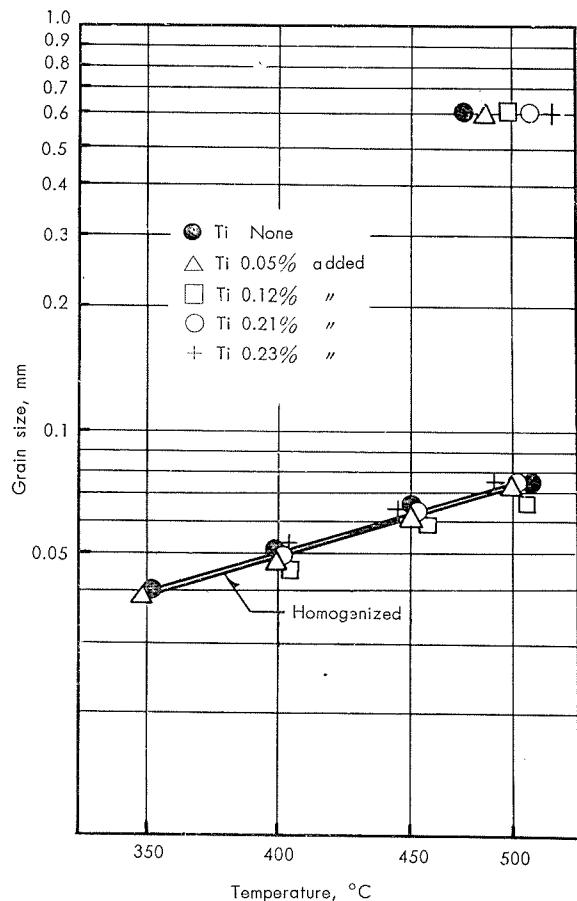


Fig. 23 Effect of annealing temperature and titanium contents on the cold rolled Al-1.5% Mn alloy cold rolled sheet based on 99.5% pure aluminium. (99% reduction)

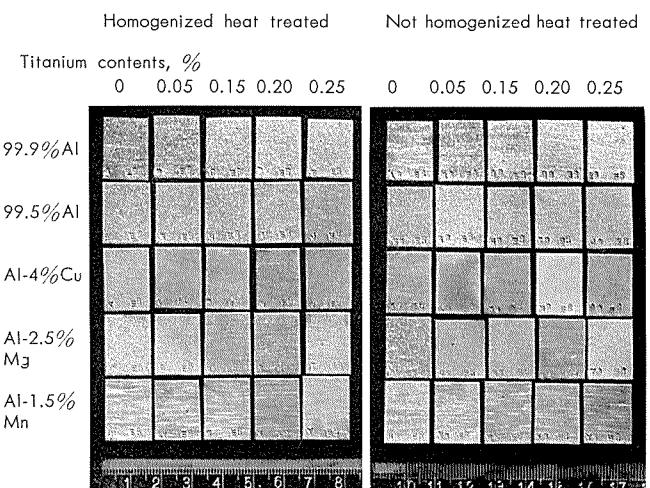


Photo. 25 Effect of small addition of titanium and homogenized heat treatment on the annealed structure of 99.9% and 99.5% pure aluminium and Al-4% Cu, Al-2.5% Mg and Al-1.5% Mn alloy based on the above aluminium. (Annealing 350°C × 1hr)

Fe_3Si よりも脆いため加工によってアルミニウム中に微細に分散し再結晶をうながす核として作用したものであろう。Al-4% Cu合金においては、375°C以下の温度ではチタニ

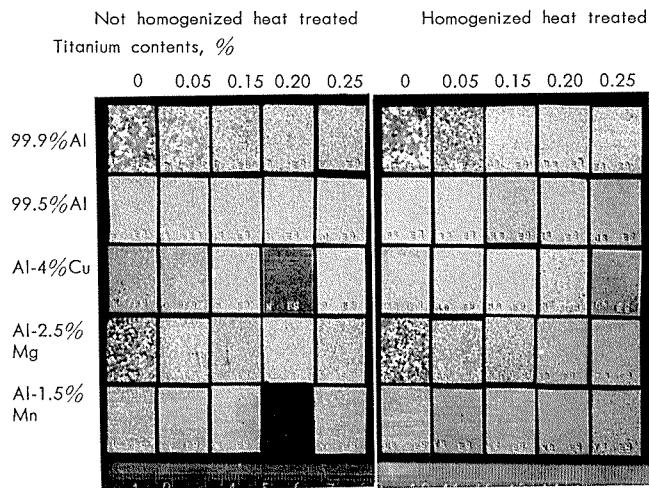


Photo. 26 Same as Photo. 25, but annealed at 500°C for 1hr.

ム量による再結晶組織の微細化は認められないが、この原因は CuAl_2 の析出が再結晶粒の生長を抑制するためでありしたがって、450°C 以上では CuAl_2 がアルミニウムに固溶されるため上述の CuAl_2 による再結晶粒の生長の抑制効果が減少し粗大化を示したものと考えられ、この様な状態では、アルミニウムに対して固溶度の少いアルミニウムの添加による TiAl_3 の析出が再結晶粒の生長を抑制しているために、アルミニウム添加の効果が明瞭に現われたものと考えられる。Al-25%Mg 合金においては、マグネシウムはアルミニウム中に固溶されると考えられるから Al-4%Cu 合金におけるがごとく析出物がアルミニウム中に固溶されるまで、結晶成長が阻止されるようではなく、純度 99.9% アルミニウムに略々似た傾向を示すものと思われる。Al-15%Mn 合金においては均質化熱処理による Al_6Mn の析出と、鉄の析出が再結晶粒に与える影響によりチタニウム添加による影響が覆われて、認められ難くなつたものと考える。

5.5 5 の 総 括

本節においては、微量のチタニウムの添加により微細化した鋳造組織と冷間加工後焼鈍した板の再結晶組織との関連性を、純度 99.9% および 99.5% アルミニウムならびに純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu および Al-25%Mg 合金および純度 99.5% のアルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金にチタニウムを 0~0.23% の範囲で添加したものとしない試料について実験した結果次のことが認められた。

1. 鋳造組織を微細化するチタニウムは、Al-15%Mn 合金を除いては、いずれの試料も冷間加工焼鈍後の再結晶粒の大イサも微細化する。
2. 上述の微量チタニウムの添加による再結晶組織の微細化は、再結晶直後の再結晶粒の大イサに与える影響より、焼鈍温度の上昇とともに再結晶粒の生長阻止の効

果の方が大きい。上述試料の中では特に純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金に特に著しく現われ、純度 99.5% アルミニウムおよび純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金は、450°C 以上の高温で焼鈍した場合にチタニウム添加による結晶生長の阻止が認められた。

6. 陽極酸化皮膜処理により工業用純アルミニウム板に発生する表面模様と鋳造組織との関係

6.1 研究方針

工業用純アルミニウム板をショウ酸あるいは硫酸浴で陽極酸化皮膜処理すると表面に種々の模様が現われることは從来からよく知られている現象で、その原因が地金中の鉄およびケイ素量とその量比に関係のあることが、潮田氏¹⁴⁾および小林氏¹⁵⁾の研究で明らかにされている。したがってこの表面模様を消失させるには、鉄塊の顕微鏡組織における鉄およびケイ素の分布を均一にすることが望ましく、鉄塊を均質化熱処理することによっても、鉄およびケイ素系の分布を均一にすることが望ましく、鉄塊を均質化熱処理することによっても、鉄およびケイ素系の析出物の一部球状化があるとしても、鉄およびケイ素系の化合物の分布を均一にする事は不可能で、高温で長時間均質化熱処理を行なっても、表面模様は完全に消失しない。

¹⁶⁾又、Richaud は、純度 99.5、99.6 および 99.7% のアルミニウムに微量のチタニウムあるいはホウ素を添加することによって微細な鋳造組織とした鉄塊を加工して得た板を陽極酸化処理を行なった場合に、表面模様の減少することを述べている。

著者はまずチタニウム添加によって鋳造組織を微細化した鉄塊の顕微鏡組織と、チタニウムを添加していない粗大な鋳造組織を有する鉄塊のそれとの相違を確め、ついで鋳造組織の粗細が圧延加工後の陽極酸化処理後の模様におよぼす効果を確めんとして実験を行なった。

6.2 実験材料

実験材料には Table 16 に示す如き化学成分の純度 99.3% のアルミニウム、Al-4%Ti 中間合金を用いた。

Table 16 Chemical composition of aluminium virgin metal and mother alloy used in experiment 6

	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.3% Al	0.025	0.47	0.14	0.013	0.002	0.024	0.011	0.003	99.31
Al-4% Ti	0.01	0.01	0.01	0.001	0.002	0.02	Tr	3.96	Bal

6.3 実験方法および装置

Table 17 に示す化学成分を有する実験試料を、純度 99.3% のアルミニウムにチタニウムを 0.05% 添加して作成した。

Table 17 Chemical composition of the test specimen used in experiment 6

	Chemical composition, %								
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
99.3% Al+	0.025	0.47	0.14	0.013	0.002	0.024	0.011	0	Bal
99.3% Al+ 0.05% Ti	0.025	0.56	0.16	0.013	0.002	0.024	0.011	0.05	Bal

これらの試料は重量 2kg で黒鉛ルツボ (#10) 中にて研究用ガス炉で 720°C で溶解し塩素ガスを溶湯の 0.5%、1ℓ/min の割合で通過させ脱ガス処理後 700°C で 100°C の金型に鋳造し 25mm×150mm×150mm の鋳塊とした。かくして得た鋳塊は、600°C で 16時間の均質化熱処理を行った後、表面を 15mm 切削し、鋳造組織および顕微鏡組織を確認した後、500°C で 4.3 に述べた圧延機によって 5 mm まで熱間圧延を行ない、かかる後 4.3 に述べた冷間圧延機によって 1 mm まで圧延を行ない、陽極酸化皮膜処理を行い、表面に発生した模様を調査した。

圧延の方向は鋳塊の底部を先にして一方向のみに圧延した。陽極酸化皮膜処理用の試験片は圧延長サの先端、中央部および後端より 100mm の長サのものを採取した。陽極酸化皮膜処理は、硫酸溶直流方法で行なった。陽極酸化皮膜処理装置の概要および配置図を Fig.24 に示した。

図において、a は鉛板製の電解槽（負の電極をかねている。）で、b の外槽には冷却水を通じ、陽極酸化皮膜処理中の電解液の温度の上昇を防止している。d は電動機で槽内の電解液の攪拌を行なっている。製品は電解液中に吊して正の電極に、電気的結合し、皮膜処理を行う。

陽極酸化皮膜処理条件は、温度 18°C 硫酸 5% 水溶液、電流密度 2A/dm²、電圧 60volt、処理時間 1 時間として実施した。

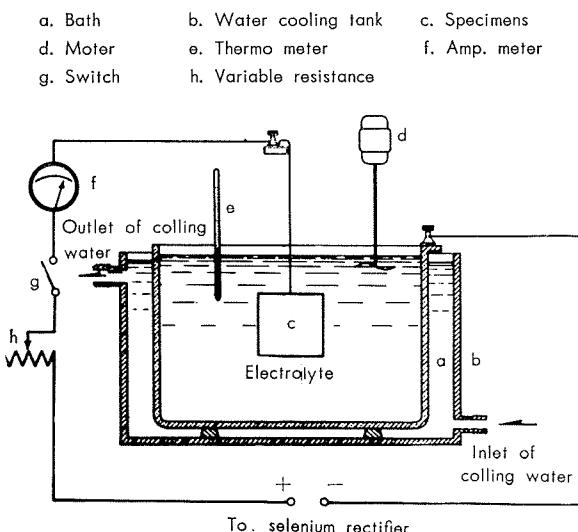


Fig. 24 Schema of the apparatus for anodizing treatment of test specimens.

6.4 実験結果および考察

6.4.1 鋳塊の鋳造組織

Photo.27 に純度 99.3% のアルミニウムの鋳造組織の実例を、Photo.28 に純度 99.3% のアルミニウムに 0.05% チタニウムを添加した試料の鋳造組織を示した。Photo.29 に純度 99.3% のアルミニウム、および、それに、チタニウムを 0.05% 添加した試料の鋳造組織の顕微鏡組織を鋳造のままおよび 520°C で 16 時間均質化熱処理を行なった後の両方について示した。チタニウムを 0.05% 添加した鋳造組織の微細な試料の顕微鏡組織の鉄およびケイ素の化合物の分布状況は比較的均一度が良好であるが、チタニウムを添加していない鋳塊には、鉄およびケイ素の化合物の分布の状況が微細に分布しているところと、不均一に分布している部分を生じている。これら鉄およびケイ素の化合物の分布状況は、鋳塊の均質化熱処理により化合物の一部球状化は認められても、化合物の分布状況を変えることは認められない。

6.4.2 陽極酸化皮膜処理後の表面模様

Photo.30 に純度 99.3% のアルミニウムおよびそれにチタニウムを 0.05% 添加した試料の 1 mm 板の長サ方向の中央部の陽極酸化皮膜処理後の、表面模様の 1 例を示した。他の部分もこれと同様な傾向を示しており、明らかに、チタニウムを微量添加した試料においては表面模様の発生は少ない。更に、上に述べた試料の模様発生部分の化合物の分布状況を Photo.31 に示した。純度 99.3% アルミニウムの陽極酸化皮膜処理後、模様の発生した部分においては、鉄、ケイ素系の化合物の分散の状況は不均一であり、チタニウムを添加した試料のそれは均一である。

以上、鋳造組織をチタニウム添加により微細化した純度 99.3% アルミニウム鋳塊と添加していない粗大な鋳造組織の純度 99.3% アルミニウム圧延板の表面模様の発生に関する実験結果からアルミニウムの陽極酸化皮膜処理後、模様の発生は、鉄およびケイ素の化合物の鋳塊における不均一な析出が原因であり、この不均一な分布を、チタニウム添加によって均一化して、模様の発生を阻止出来ることが認められた。

鋳塊の鋳造組織の微細化が必ずしも鉄およびケイ素の化合物の固溶体様樹枝状組織的な網目状析出を微細にするとは考えられない。実験の結果では網目の一つ一つの大きさは寧ろ大きい。もし鋳造組織の肉眼組織の微細化が鋳造組織の顕微鏡組織の鉄およびケイ素化合物の網目状の大きさを微細化するものであるならば、前報において述べた鋳造温度の低下による方法で微細化した鋳塊においても同様の効果が得られる筈である。

そこで同一純度のアルミニウムを 670°C で鋳造しその鋳造組織を検討した結果を Photo.32 に示した。均一且つ微細な鋳造組織を示すが、その顕微鏡組織においては、不均一な鉄およびケイ素の化合物の析出を示し、均一な分布

状態は示していない。

従って鋳造組織の肉眼組織を微細化することは必ずしも鋳造組織の顕微鏡組織の網目状の鉄およびケイ素の化合物

の析出を微細にするとは云えない。チタニウムの添加によって鋳造組織を微細化した試料の鉄およびケイ素の分布が均一になる原因については詳細は確めていない。

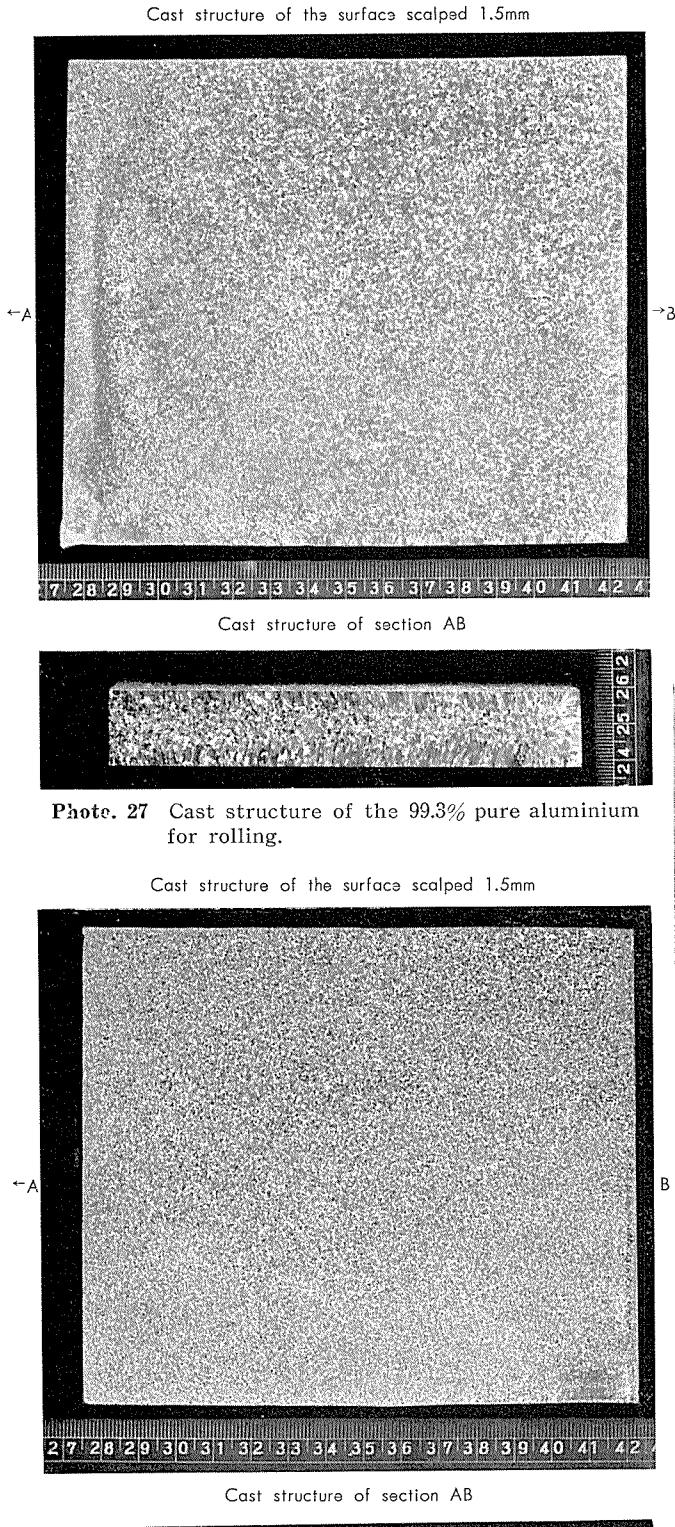


Photo. 27 Cast structure of the 99.3% pure aluminium for rolling.

Cast structure of the surface scalped 1.5mm

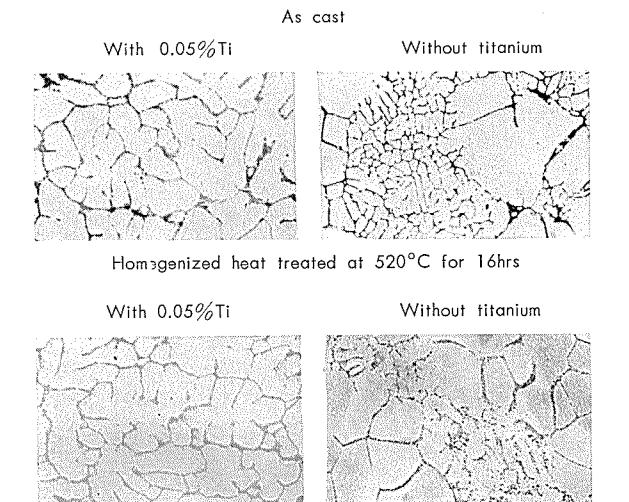


Photo. 29 Microstructure of the ingot showed on Photo. 27 and 28. $\times 100 \times 1/2$

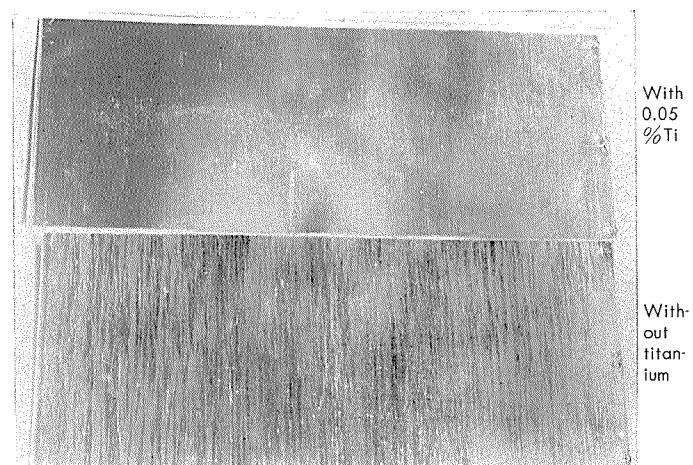


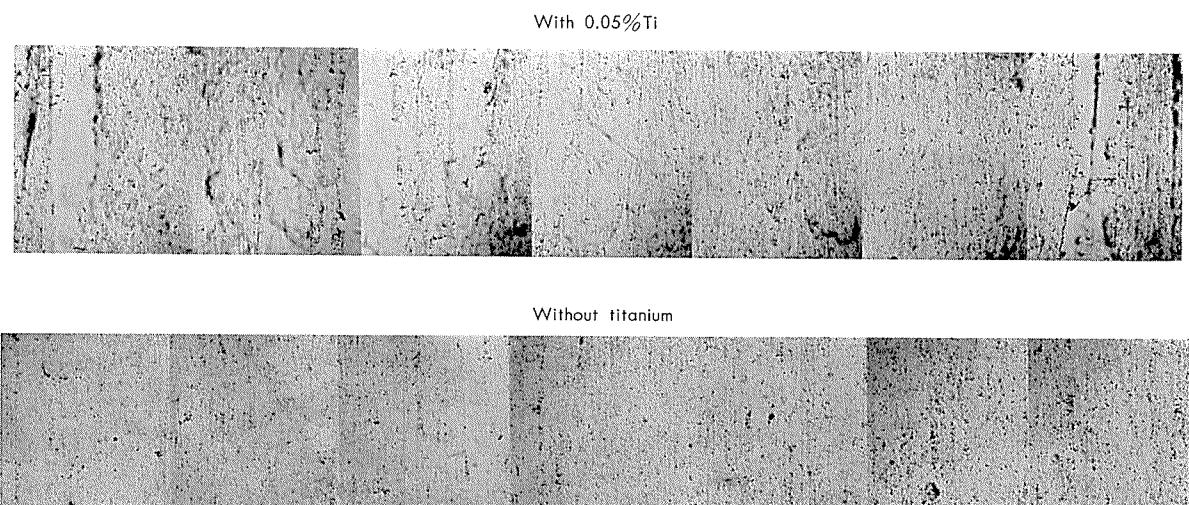
Photo. 30 Surface streaking appeared on 99.3% pure aluminium with or without small addition of titanium after anodizing.

6.5 6 の 総 括

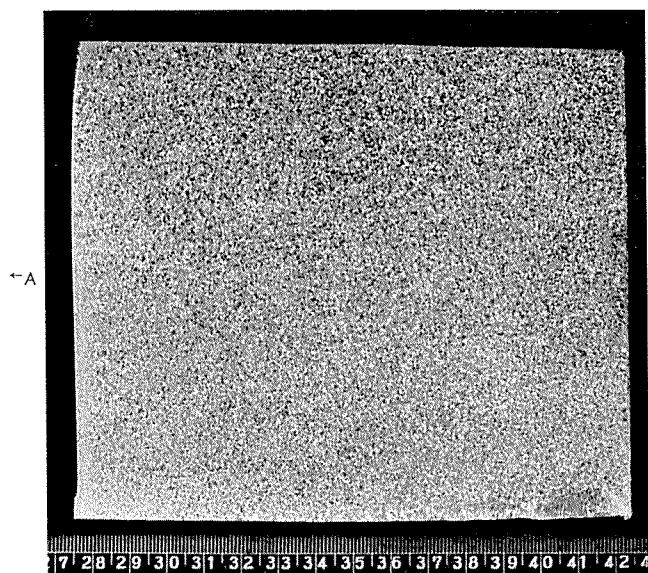
本節においては、純度 99.3% のアルミニウムの圧延板を陽極酸化皮膜処理を行なった場合に発生する表面模様と鋳造組織の関係について調べた結果次のことが認められた。

1. 鋳造組織（肉眼組織）の微細化は、必ずしも顕微鏡組織の網目状の組織を、微細化することは出来ない。しかし、チタニウムを添加して鋳造組織の肉眼組織を微細化したものは、網目状の組織を微細化しないが（寧ろ粗大化する）均一にする傾向がある。
2. 網目状の組織は、鉄およびケイ素の化合物の析出物で

Photo. 28 Cast structure of the 99.3% pure aluminium with 0.05% titanium.

Photo. 31 Microstructure of streaking zone showed on Photo. 30. $\times 100 \times 1/2$

Cast structure of the surface scalped 1.5mm



Cast structure of section AB

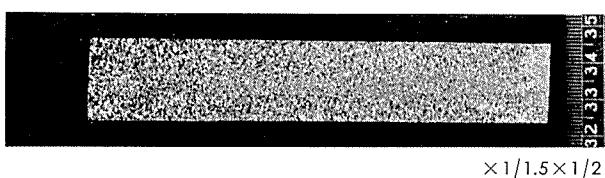
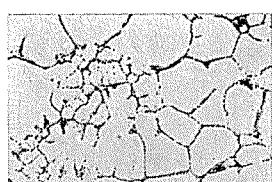
Micro structure of above ingot $\times 100 \times 1/2$ 

Photo. 32 Macro and microstructure of the 99.3% pure aluminium cast at 670°C.

あると考えられ、この分布が不均一なものは、加工板の陽極酸化皮膜処理後の模様も多い。

- したがって、チタニウム添加による鋳造組織の微細な鋳塊を加工して得た板の表面模様は少くなるものと考えられる。

7. 総 括

本章においては、鋳塊の鋳造組織の微細化による鋳塊の健全性、熱間加工性および最終加工製品の組織および陽極酸化皮膜処理後に発生する表面模様について調べた。

- 鋳塊の健全性については、鋳塊の鋳造組織の粗細と鋳塊表面に発生するワレについて、純度 99.7% アルミニウムを基材に用いた Al-Mg-Si 系合金について Mg_2Si を 0.36%~2.72% の範囲で添加したものとそれらの各々にチタニウム 0.07% および 0.12% 添加したものとを試料として、Singer および Jennings がアルミニウム合金鋳物の表面ワレの研究に用いた輪状金型法によって調べた。その結果 Al-Mg-Si 系合金鋳塊の表面ワレの発生は、 Mg_2Si 量の増加とともに増加し、14% 附近で最大となりそれ以上では減少した。表面ワレはチタニウムを 0.07% あるいは 0.12% 添加することによって減少し、チタニウムによる鋳造組織の微細化は、Al-Mg-Si 系合金鋳塊の表面ワレの生成を阻止することを確認した。この原因是、鋳造組織の微細化は、引張強さおよび伸びを向上すると考えられ、そのため溶湯凝固収縮にともなって発生する応力に対する抵抗が増加し鋳塊表面割れを阻止するものと考えられる。

- 鋳塊の熱間加工性については、純度 99.99%、99.6% および 99.3%、アルミニウムならびに純度 99.99% および 99.3% のアルミニウムを基材に用いた Al-3%Mg 合金および Al-6%Mg 合金についてそれぞれにチタニウムを 0.12% 添加して鋳造組織を微細化した試料と添加しない試料とを、高温衝撃圧縮試験によって熱間加工性と鋳造組織の粗細の関係を調べた。その結果、鋳造組織の粗大な純度

99.99% および 99.6% アルミニウムならびに純度 99.99% アルミニウムを基材に用いた Al-3%Mg 合金の方が鉄造組織のやや微細な純度 99.3% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-3%Mg 合金ならびに純度 99.99% および 99.3% アルミニウムを基材に用いた Al-6%Mg 合金より大きいが、上述の各試料にチタニウムを 0.12% 添加し鉄造組織を微細化した試料はいずれも高温衝撃圧縮の場合の肌アレは極めて僅かなものとなり、圧縮試験の際の表面ワレは純度 99.99% アルミニウム以外の試料にはすべて認められたが、チタニウム添加による鉄造組織の微細化により表面ワレの減少が認められた。

この原因は、鉄造組織の微細化により、結晶粒界に存在する化合物の分散によるものと考えられる。

3. 熱間加工後の組織と鉄塊組織の関連性については、純度 99.9% および 99.5% アルミニウム、純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu、Al-25%Mg 合金、純度 99.99% および 99.5%、アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金ならびにそれらの各々にチタニウムを 0~0.23% の範囲で添加した試料を熱間圧延により調べた。その結果、いずれの試料も熱間加工度 75% までは、鉄造組織と加工後の組織との関連性は強い。加工度の 90% の熱間加工を施した場合には純度 99.9% アルミニウムおよび純度 99.99% および 99.5% アルミニウムを基材に用いた Al-15%Mn 合金以外の試料は鉄造組織と加工後の組織の関連性は減少する。

この原因は、加工度 75% まではいずれの試料も加工中再結晶を起きないと推定されるので、鉄造組織が単に変形をうけたにすぎないため、鉄造組織との関連性が認められたものであろう。加工度 90% では、Al-15%Mn 系合金以外は加工中再結晶をともなうと推定され、したがって、加工後の焼鈍組織をもチタニウム添加により微細化され得る傾向の強い純度 99.99% アルミニウムに鉄造組織との関連性が認められ又 Al-15%Mn 合金は再結晶をともなわぬために鉄造組織との関連性が認められたものであろう。

熱間加工後焼鈍した場合には、Al-15%Mn 系合金は鉄塊の均質化熱処理を施さない試料において、鉄造組織と加工後の組織の関連性は認められない。純度 99.9% アルミニウムおよび Al-25%Mg 合金は、鉄塊の均質化熱処理の有無にかかわらず、焼鈍板の組織と鉄造組織との関連性は認められた。他の焼鈍板試料も鉄造組織との関連性は認められるが、上述の純度 99.9% アルミニウムおよび Al-25%Mg 合金より関連性の程度は減少することが認められた。尚 Al-15%Mn 系合金においても鉄塊の均質化熱処理を施したものにおいては、鉄造組織と加工後焼鈍した板の関連性が認められた。これらの原因は、Al-15%Mn 系合金以外の試料においては、鉄造組織を微細化するチタニウムが、アルミニウムに対する固溶度が少いため、アルミニウム中に $TiAl_3$ として析出し焼鈍による再結晶をうながす核となるかあるいは、再結晶後の結晶生長を抑制したものと考

えられる。Al-15%Mn 系合金の場合には、均質化熱処理により鉄塊に強制固溶されている Al_6Mn の析出が再結晶組織に与える効果の方が上述の $TiAl_3$ の析出による効果よりも大きいためと考えられる。

4. 冷間加工焼鈍後の組織と鉄塊の鉄造組織との関連性については、既述の熱間加工の組織を調べた試料と同一の化学成分のものについて、熱間加工度 90% 板を 10% および 77% に冷間圧延した板を試料とし、100°C~500°C の範囲で 1 時間焼鈍後再結晶粒の大イサを測定した。その結果、鉄造組織を微細化するチタニウムは Al-15%Mn 合金を除いていずれの試料の焼鈍後の再結晶粒の大イサを微細化するが、その影響は再結晶直後の結晶粒の大イサに与える影響より、焼鈍温度の上昇にともなう再結晶粒の生長阻止の効果の方が大きい。各実験試料の中では、純度 99.9% アルミニウムおよびそれを基材に用いた Al-25%Mg 合金に特に著しく、純度 99.5% アルミニウムおよび純度 99.9% アルミニウムを基材に用いた Al-4%Cu 合金は 450°C 以上の高温で焼鈍した場合にチタニウム添加による結晶生長の阻止が認められた。尚 Al-15%Mn 合金は既述の熱間加工の組織と鉄造組織の関連性の項でのべたごとく、鉄塊の均質化熱処理が加工後の組織に与える影響の方が、チタニウム添加による微細化の影響より大きいことが認められた。以上的原因は、熱間圧延板の焼鈍後の組織と鉄造組織の関連性の項でのべた原因と同一の原因によるものと考える。

5. 陽極酸化皮膜処理後に現われる表面模様と鉄造組織との関係については、純度 99.3% アルミニウムおよびそれにチタニウムを 0.05% 添加した鉄塊試料 (25mm×150mm×150mm) を 600°C で 16 時間均質化熱処理を施した後表面を 15mm 切削し、鉄造組織および顕微鏡組織を確認した後、500°C で 5mm 厚さまで熱間圧延を行いかかる後 1mm まで冷間圧延をしたものを試料とし、温度 18°C の 5% H_2SO_4 硫酸浴で直流 2A/dm²、電圧 60V、処理時間 1 時間として表面に現われる模様を調べた結果次のことが認められた。

1. 鉄造組織の微細化は、必ずしも顕微鏡組織の網目状の組織を微細化することは出来ない。しかし、チタニウムを添加して鉄造組織を微細化したものは、網目状の組織を微細化しないが（寧ろ粗大化する）均一にする傾向がある。

2. 網目状の組織は、鉄およびケイ素の化合物の析出物であると考えられ、この分布が不均一なものには、加工板の陽極酸化皮膜処理後の模様も多い。

3. したがって、チタニウム添加による鉄造組織の微細な鉄塊を加工して得た板の表面模様は少くなるものと考えられる。

参考文献

- 寺井士郎：住友軽金属技報, 3 (1962) 18
- A.R.E. Singer, P.H. Jennings : J. Inst. Metals, 73 (1947) 197

3. A.R.E. Singer, P.H. Jennings : J. Inst. Metals, 73 (1947) 273
4. P.H. Jennings, A.R.E. Singer, W.I. Pumphrey : J. Inst. Metals, 74 (1948) 227
5. W.I. Pumphrey, J.V. Lyonsi : J. Inst. Metals, 74 (1948) 439
6. R.W. Ruddell, A. Cibula : J. Inst. Metals, 85 (1956-57) 265
7. 大日方一司、畠栄一：日本金属学会誌, 6 (1942) 258
8. 池野尚志：軽金属, 26 (1957) 29
9. 清水恭治、中谷義三：軽金属, 8 (1953) 29
10. 池野尚志：日本金属学会誌, 17 (1953) 579
11. 大日方一司、久笠敏：日本金属学会誌, 20 (1956) 533
12. 久笠敏：日本金属学会誌, 21 (1957) 443
13. A.G.C. Gwyer, H.W.L. Phillips : J. Inst. Metals, 68 (1942) 47
14. 潮田豊治：軽金属, 5 (1952) 100
15. 小林藤次郎：軽金属, 6 (1953) 6
16. H. Richaud : Rev. Metall., 51 (1954) 1039

正誤表

第3巻1号の54ページ参考文献 No.43) は中尾善信、軽金属
27(1957)5 に、43)は44) に変更し44) は削除して下さい。

P

54

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 2 Apr. 1962

原油の常圧蒸溜装置用の金属材料の腐食に関する研究

佐 藤 史 郎

住友軽金属工業株式会社開発部

原油の常圧蒸溜装置用の金属材料の腐食に関する研究*

佐 藤 史 郎 **

Study on Corrosion of Metals and Alloys for Atmospheric Distillation Plant of Crude Oil

by Shiro Sato

Experiments were made on corrosion of metals and alloys in atmospheric distillation plant of crude oil by using a distillation apparatus of glass which was simulated to the distillation plant. This apparatus was consisted of boiling flask, 1st condenser (110°C), and 2nd condenser (room temperature).

The metals and alloys used in these experiments were as follows; deoxidized copper, Albrac (special aluminium brass, modified with silicon), 70-30 cupronickel alloy, Admiralty brass, Naval brass, aluminium, aluminium alloys (3003 and 5052), titanium (ST-40 and ST-60), titanium alloy (Ti-2%Al-2%Mn), low carbon steel, 18% Cr stainless steel, and 18-8 stainless steel.

Wafra crude ($S=3.24\%$) and Seria crude ($S=0.05\%$) were used.

Distillation was performed at 250 or 350°C by injecting crude oil and steam or dil. aqueous ammonia in boiling zone to stimulate to the stripping steam and ammonia injection in practice.

Each test piece of metals and alloys was exposed to boiling zone (bottom of flask), vapour zone (neck of flask), intermediate zone (inlet and outlet of 1st condenser), and condensing zone (inlet and outlet of 2nd condenser) for 100 hours.

Following results were obtained;

- 1) Wafra crude was far more corrosive than Seria crude when distilled at 350°C .
- 2) When distilling temperature was increased from 250°C to 350°C , the corrosive action of Wafra crude was remarkably increased, which was presumed to be the formation of corrosive substances such as H_2S and HCl by decomposition of some impurities contained in the crude oil, but the action of Seria crude was not so much as that of Wafra crude.
- 3) Titanium and its alloys were perfectly resistant to corrosion in every exposure of these tests.
- 4) Corrosion of metals and alloys was most severe in condensing zone (2nd condenser) except deoxidized copper and 70-30 cupronickel alloy. Deoxidized copper and 70-30 cupronickel alloy have suffered from most severe corrosion in boiling and vapour zone.
- 5) In condensing zone, pittings were seen on aluminium, aluminium alloys, and stainless steel, while general corrosion was on copper and carbon steel. But, copper zinc base alloys as Admiralty brass were fairly resistant to corrosion.
- 6) Injection of aqueous ammonia to the crude at distillation to neutralize the acidity of the distillate was effective for the inhibition of corrosion of metals and alloys except copper and its alloys.

1. 緒 言

わが国の石油精製工業は近年著しい発展を遂げ、将来ますます盛んになってゆくものと考えられるが、その装置の腐食の問題は未解決の重要な問題を多く有している。特に最近のわが国の石油工業は腐食性の高い中東原油を主とし

て処理している関係上苛酷な腐食条件に曝されることが多い。しかも、近年、能率向上のために少なくとも一ヶ年は完全に連続運転を行うことが当然のこととして実施せられる様になったために、その間における腐食事故は極力避けねばならず、いきおい腐食の問題は一層重大視される様になってきた。

石油工業装置用材料の腐食に関する研究は、実地試験を主体としてかなり多く行なわれており、多数の有用なデータ

* 石油学会誌 4 (1961), 90 に投稿

** 研究部

1)~4)⁵⁾ ターが提供されているが、基礎的な研究は少なく、実験室的な研究としては長谷川、笛口によるもの以外はあまり例を見ない。

また研究の対象とされた金属材料は大部分が鉄系統の材料であって、非鉄金属材料に関する研究はきわめて少ない。

このたび、筆者は長谷川らによる実験装置を参考にして、常圧蒸溜装置を模したガラス製の蒸留装置を作成し、イオウの多い Wafra 産原油とイオウの少ない Seria 産原油を用いて、2、3 条件を変えて蒸留を行ない、銅および銅合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金、チタンおよびチタン合金、軟鋼およびステンレス鋼等について腐食試験を行った。そして、蒸留時における原油加熱温度と腐食の関係、原油の種類と腐食の関係、各蒸留過程における石油類の腐食特性等を各種の金属材料について明らかにした。

2. 実験方法

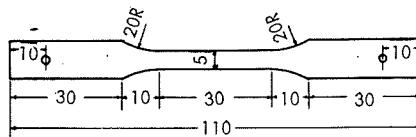
2.1 試 料

試料として下記の金属および合金を用いた。

銅および銅合金として、リン脱酸銅、アルブラック、30%キュプロニッケル、アドミラルティー黄銅、ネーバル黄銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金として、JIS アルミニウム 3 種 (99.2%アルミニウム、以下アルミニウムと略す)、JIS 耐食性アルミニウム合金 3 種 (3003)、JIS 耐食性アルミニウム合金 1 種 (5052)。チタンおよびチタン合金として、純チタン (ST-40)、チタン (ST-60)、チ

タン合金 (Ti-2%Al-2%Mn合金、ST-A90)。鋼として、軟鋼、18Cr ステンレス鋼および、18-8 ステンレス鋼。

これらの金属および合金の化学成分を Table. 1 に示す。これらの金属および合金はいずれも冷間圧延により 0.50mm の板とし、Fig. 1 の形状に成形し焼鈍後試験片とした。



Thickness : 0.50mm

Fig. 1 Specimen.

2.2 原 油

丸善石油(株)の御好意により Wafra 産原油と Seria 産原油の提供を受けた。Wafra 産原油はイオウおよび塩分の含有量がきわめて多い原油の代表的なものであり、Seria 産原油はイオウおよび塩分の含有量がきわめて少ない原油の代表的なものである。Wafra 産、Seria 産両原油について、そのイオウをボンベ法により分析したところ、それぞれ 3.24% および 0.05% であった。

2.3 実験装置

Fig. 2 に示すようなガラス製の装置を作成した。この装置は次の各部により構成されている。

2.3.1 原油および水注入装置；

フラスコ首部よりも高いところに設置したビンの中の原油および水または稀アノモニア水を別々にサイホンで原油

Table 1 Chemical composition of specimens.

Copper and copper alloys		Chemical composition, %									
No.	Alloys	Cu	P	Al	Si	As	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
1	Deoxidized copper	99.94	0.011	—	—	—	0.01	Tr	—	—	—
2	Albrac	78.34	—	2.02	0.22	0.06	0.02	Tr	—	—	R
3	70-30 cupronickel	67.65	—	—	0.01	—	0.71	Tr	0.52	30.09	0.71
4	Admiralty brass	70.72	—	—	—	—	0.002	Tr	Sn=1.09	—	R
5	Naval brass	61.35	—	—	—	—	0.002	Tr	Sn=1.09	—	R

Aluminium and aluminium alloys		Chemical composition, %							
No.	Alloys	Al	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr
6	Aluminium (1100)	R	0.06	0.39	0.22	Tr	Tr	Tr	Tr
7	Aluminium alloy (3003)	R	0.03	0.54	0.09	Tr	1.18	0.02	Tr
8	Aluminium alloy (5052)	R	0.01	0.23	0.06	2.49	Tr	0.03	0.25

Titanium and titanium alloy		Chemical composition, %								
No.	Alloys	Ti	N	O	C	H	Fe	Si	Al	Mn
9	Titanium (ST-40) ⁽¹⁾	R	0.008	0.04	0.010	0.006	0.04	0.02	—	—
10	Titanium (ST-60)	R	0.034	0.11	0.015	0.008	0.06	0.02	—	—
11	Titanium alloy (ST-A90)	R	0.010	—	0.015	0.010	0.05	0.01	2.04	2.11

Steel and stainless steels		Chemical composition, %							
No.	Alloys	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
12	Low carbon steel	R	0.06	0.04	0.29	0.014	0.012	—	—
13	18Cr stainless steel	R	0.02	—	—	—	—	18.09	—
14	18-8 stainless steel	R	0.04	—	—	—	—	18.09	7.96

(1) Titanium guaranteed 40,000 psi in tensile strength.

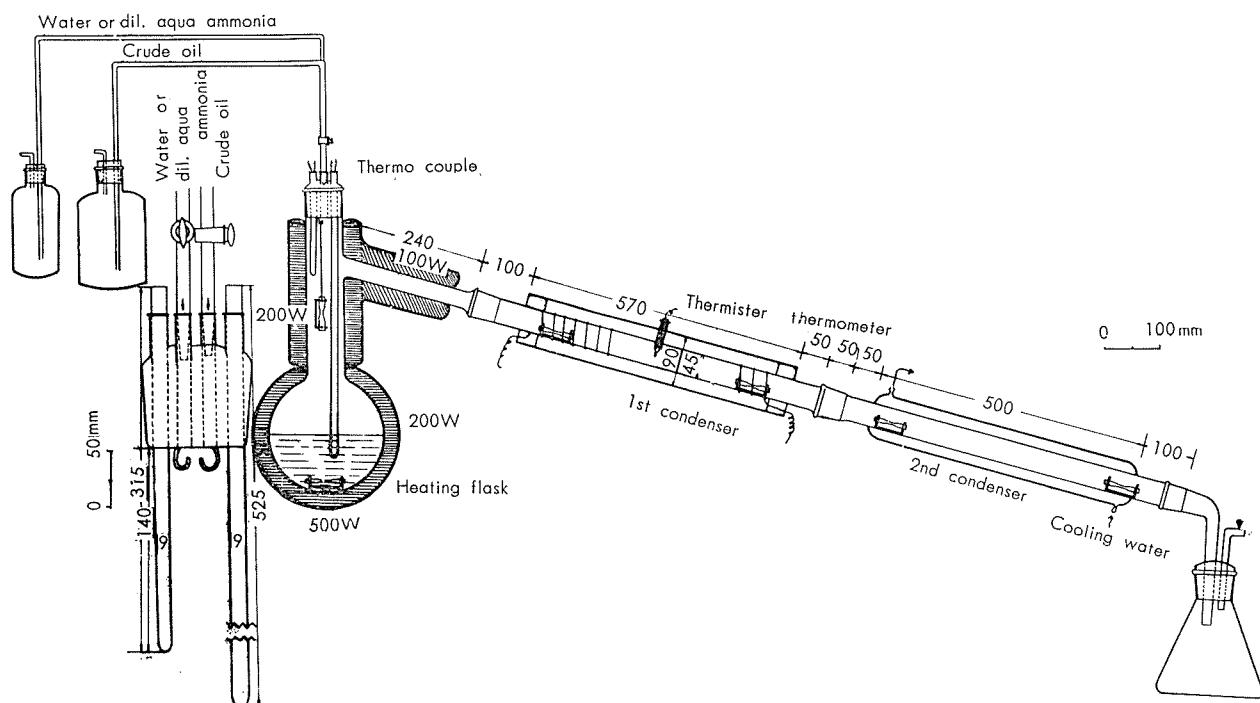


Fig. 2 Schematic diagram of corrosion testing apparatus.

加熱フラスコ内に連続的に滴下させるためのものである。滴下量はコックにより調節した。

2.3.2 原油加熱フラスコ；

フラスコ内に装入（実験1,2）または滴下（実験3,4）された原油を所定温度まで加熱して油の蒸気を発生し、コンデンサーへ送り込むためのものである。フラスコ底部、首部および枝部は所定の温度に保持されるようになっている。

2.3.3 第1コンデンサー；

原油加熱フラスコから送られてきた蒸気を一定温度(110°C)まで冷却し、一部を凝縮させた後、残りの蒸気を第2コンデンサーに送り込むためのものである。常圧蒸留塔から蒸留された蒸気と原油の熱交換器に相当する部分である。

2.3.4 第2コンデンサー；

第1コンデンサーより送り込まれた蒸気を冷却水によって冷却し大部分を凝縮させるためのものである。常圧蒸留装置におけるガソリンコンデンサーに相当する部分である。

2.4 試験片の挿入

試験片はフラスコの底部（原油の中）、フラスコの首部、第1コンデンサー入口部および出口部、第2コンデンサー入口および出口部の計6カ所にそれぞれ挿入した。実験1および2において、フラスコ中および首部には脱酸銅、アルミニウム、純チタン、軟鋼の4種のみを挿入し、両コンデンサーの入口および出口部には前記試験片のうち、アドミラルティー黄銅とネーバル黄銅を除く12種類の試験片を各1枚1組にして、それぞれ各部に挿入した。実験3および4においては前記各試験片のうちチタン(ST-60)とチ

タン合金(Ti-2%Al-2%Mn)を除く12種類の各試験片を各1枚1組にして各部に挿入した。(Photo.1)

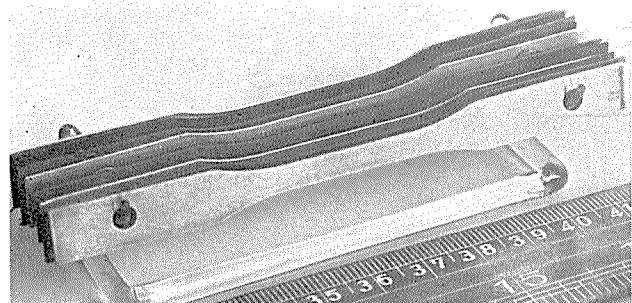


Photo. 1 Set of specimens.

2.5 実験条件

Wafra原油とSeria原油を用いて次の4条件で腐食試験を行った。これらを実験1～4とする。

- 実験1 原油加熱温度250°C、水蒸気のみを注入。
- 実験2 原油加熱温度250°C、NaOHにより原油を中和後稀アンモニア水を蒸留時に滴下して留出水分のpHを7～9に調節。
- 実験3 原油加熱温度350°C、水蒸気のみを注入。
- 実験4 原油加熱温度350°C、アンモニア水の注入により留出水分のpHを7～9に調節(NaOHにより原油を中和せず)

実験条件の詳細をTable 2に示す。

実験1,2ではまずフラスコに原油約2.7ℓを入れ水またはアンモニア水を滴下しながら8hr連続して蒸留を行い、8hr蒸留後フラスコを冷却して残っている油を汲み出し、同様の操作を繰返して、延100hrになるまで蒸留を行った。

Table 2 Test conditions and data of distillation.

Run	Crude oil	Temperature of various parts, °C				Crude oil charged and injected, ℥	Oil distilled, ℥	Duration of distillation, hr	Water or dil. aqua ammonia injected, ℥	Concentration of dil. aqua ammonia, pH or N	pH value of distillate, pH
		Bottom of flask	Neck of flask	1st condenser	2nd condenser						
1 st.	Wafra	250	150	100	room temp.	34.5	7.56	100	2.7	—	3.03~3.45
	Seria	250	150	100	room temp.	33.2	15.51	100	2.2	—	3.80~4.20
2 nd. ⁽¹⁾	Wafra	250	150	100	room temp.	38.9	7.30	100	1.7	pH : 10	8.20~9.20
	Seria	250	150	100	room temp.	32.7	16.01	100	1.6	pH : 10	8.10~9.65
3 rd.	Wafra	350	250	110	room temp.	34.3	16.88	100	2.2	—	2.30~2.72
	Seria	350	250	110	room temp.	35.1	29.70	100	1.3	—	3.10~4.10
4 th.	Wafra	350	250	110	room temp.	33.0	18.17	100	0.8	1/10 N	7.45~9.20
	Seria	350	250	110	room temp.	30.2	23.86	100	0.7	1/30 N	7.30~9.00

(1) Crude oil was neutralized by NaOH before distillation.

実験3,4ではまず試験片を挿入せずフラスコ内に原油2.7ℓを入れ、350°Cに加熱しアンモニア水を滴下しつつ8hr蒸留を行なった。次いで試験片を挿入し、ノズルから原油と水またはアンモニア水を同時に連続的に滴下しつつ蒸留を行ない、延100hrになるまで蒸留を行なった。なお、フラスコ内に残留している油は常に1ℓ前後に調節しておいた。

3. 実験結果

腐食試験が終了後、各試験片を取出し、次の各項目について調査した。なおチタンおよびチタン合金はいずれも全く腐食を受けていなかったので、その状況は省略する。

- (a) 腐食率の算出：100hrの重量変化の測定値からmm/yearに換算する。
- (b) 引張試験：腐食試験前後の試験片の引張強さと伸びを比較して腐食の影響をみる。
- (c) 断面のミクロ調査：長手方向断面について腐食の状況を顕微鏡で調査する。

3.1 実験1(原油250°C+水)

3.1.1 腐食率の測定

各試験片の腐食率をTable 3に示す。

挿入位置により腐食程度が著しく異なるものであること

がわかる。脱酸銅のみは挿入位置による腐食の差が顕著でなく、フラスコ首部や第1コンデンサー部等でいずれもかなり高い腐食率を示しているが、チタンおよびチタン合金を除く他の材料はいずれも第2コンデンサー部の腐食率が最も高い値を示していて、脱酸銅の傾向とは異なっていた。Wafra産原油による腐食率とSeria産原油による腐食率はともに大差なく原油中におけるイオウ含有量の差から予期されるような大きな差は見受けられなかった。

3.1.2 引張試験

第2コンデンサー部以外の部分に挿入した試験片の引張試験の値はいずれもほとんど試験前の値と比較して変化がなく、腐食の影響は見受けられなかった。しかし、第2コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼等には腐食の影響が伸びの減少として表われていた。伸びの減少は点食を受けたことによるものと考えられる。

各試験片の引張強さおよび伸びを試験前の引張強さおよび伸びと比較して、その減少率を求めた結果をTable 4左欄に示す。ただし、減少率(%)=(減少量/試験前の値)×100。

Seria産原油によって腐食した試験片の伸びの減少率は

Table 3 Results of corrosion test in 1st run in which Wafra and Seria crude were heated at 250°C and distilled for 100hr. with injection of water.

Test piece	Position Crude	Corrosion rate, mm/year											
		Flask				1st condenser				2nd condenser			
		Bottom		Neck		Inlet		Outlet		Inlet		Outlet	
Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria
Deoxidized copper	0.024	0.352	1.095	0.140	0.120	0.375	0.096	0.279	0.112	0.236	0.040	0.220	
Albrac	—	—	—	—	0.009	0.024	0.008	0.019	0.061	0.060	0.011	0.059	
70-30 cupronickel	—	—	—	—	0.024	0.013	0.014	0.013	0.087	0.191	0.035	0.134	
Aluminium (1100)	0.005	0.010	0.004	0.010	0.021	0.004	0.015	0.004	0.072	0.015	0.009	0.021	
Aluminium alloy (3003)	—	—	—	—	0.022	0.005	0.015	0.004	0.027	0.010	0.048	0.008	
Aluminium alloy (5052)	—	—	—	—	0.029	0.002	0.009	0.005	0.017	0.019	0.007	0.005	
Titanium (ST-40)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Titanium (ST-60)	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Titanium alloy (ST-A90)	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Low carbon steel	0.016	0.008	0.025	0.018	0.446	0.113	0.221	0.036	2.985	1.450	0.661	0.933	
18 Cr stainless steel	—	—	—	—	0.012	0.004	0.021	0.003	0.356	0.128	0.111	0.055	
18-8 stainless steel	—	—	—	—	0.009	0.004	0.008	0.004	0.010	0.029	0.004	0.016	

— : Not tested

Table 4 Degree of loss in tensile strength and elongation in percent on aluminium, aluminium alloys, steel and stainless steels, exposed to the 2nd condenser in 1st and 2nd run of the corrosion tests.

Test condition	Degree of loss, %					
	Crude oil 250°C+water				Crude oil 250°C+dil. aqua ammonia	
	Wafra		Seria		Wafra	
Specimens	Tensile strength	Elongation,	Tensile strength	Elongation,	Tensile strength	Elongation
Aluminium (1100)	12	42	8	27	—	—
Aluminium alloy (3003)	3	33	3	12	1	11
Aluminium alloy (5052)	—	10	—	—	—	18
Low carbon steel	16	63	7	22	5	18
18Cr stainless steel	12	50	—	—	—	—

Wafra 産原油によるものよりも少ないようであり、このことは Wafra 産原油のほうが Seria 産原油よりも腐食性が激しいものであることを示すものであろう。なお、Table 4 に示さなかった材料は腐食の影響が引張試験の結果に表われていない材料である。

3.1.3 断面調査

各試験片の断面を顕微鏡で観察し、その腐食状況を調査した。その状況は後に記す実験 3 の断面の状況よりも多少軽かったが、その傾向および形態は同じであって、高温部の脱酸銅には全面腐食、また第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金および 18Cr ステンレス鋼には

点食が見受けられた。

3.2 実験 2 (原油250°C+アンモニア水)

3.2.1 腐食率の測定

Wafra 産および Seria 産両原油による腐食率を求めた結果は Table 5 のごとくであって、実験 1 の結果と大差なくアンモニア注入による中和の効果はよくわからなかつた。

3.2.2 引張試験

第 2 コンデンサー部以外の試験片は、ほとんど腐食の影響を受けていなかった。第 2 コンデンサー入口部のアルミニウム合金および軟鋼は Table 4 右欄のよう

Table 5 Results of corrosion test in 2nd run in which Wafra and Seria crude were heated at 250°C and distilled for 100 hr. with injection of dil. aqua ammonia.

Test piece	Position	Corrosion rate, mm/year										
		Flask				1st condenser				2nd condenser		
		Bottom		Neck		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	
	Crude	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	
Deoxidized copper	0.187	0.133	1.616	0.305	0.390	0.492	0.588	0.403	1.329	0.339	0.816	0.286
Albrac	—	—	—	—	0.079	0.021	0.023	0.024	0.284	0.121	0.076	0.036
70-30 cupronickel	—	—	—	—	0.266	0.010	0.026	0.009	0.445	0.074	0.089	0.027
Aluminium (1100)	2.438	0.293	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.039	0.008	0.021
Aluminium alloy (3003)	—	—	—	—	0.000	0.002	0.000	0.002	0.003	0.000	0.010	0.013
Aluminium alloy (5052)	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.005	0.007
Titanium (ST-40)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Titanium (ST-60)	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Titanium alloy (ST-A90)	—	—	—	—	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Low carbon steel	0.053	0.037	0.048	0.052	0.030	0.019	0.036	0.029	2.984	1.036	2.297	0.532
18Cr stainless steel	—	—	—	—	0.018	0.003	0.011	0.005	0.226	0.050	0.013	0.025
18-8 stainless steel	—	—	—	—	0.005	0.004	0.004	0.003	0.016	0.046	0.041	0.007

Table 6 Results of corrosion test in 3rd run in which Wafra and Seria crude were heated at 350°C and distilled for 100hr with injection of water.

Test piece	Position	Corrosion rate, mm/year										
		Flask				1st condenser				2nd condenser		
		Bottom		Neck		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet	
	Crude	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	
Deoxidized cooper	13.381	0.480	20.036	2.270	4.539	0.560	3.810	0.360	1.492	0.270	1.013	0.080
Albrac	0.108	0.003	0.271	0.000	0.032	0.023	0.046	0.019	0.500	0.019	0.341	0.029
70-30 cupronickel	5.873	0.000	5.799	0.000	0.118	0.000	0.050	0.000	0.369	0.000	0.272	0.000
Admiralty brass	0.101	0.039	0.018	0.002	0.031	0.027	0.039	0.019	0.239	0.019	0.478	0.034
Naval brass	0.000	0.000	0.015	0.000	0.023	0.015	0.024	0.015	0.247	0.015	0.318	0.042
Aluminium (1100)	0.007	0.000	0.013	0.000	0.005	0.000	0.008	0.000	0.357	0.000	0.339	0.000
Aluminium alloy (3003)	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.376	0.000	0.333	0.000
Aluminium alloy (5052)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.229	0.000	0.169	0.750
Titanium	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Low carbon steel	0.637	0.045	0.884	0.000	0.951	0.019	1.610	0.066	5.866	0.210	8.756	0.008
18Cr stainless steel	0.000	0.000	0.000	0.000	0.126	0.000	0.007	0.000	1.633	0.003	2.284	0.008
18-8 stainless steel	0.000	0.000	0.010	0.000	0.085	0.000	0.203	0.110	0.436	0.015	0.086	0.000

Test piece	Crude oil 350°C + water Neck of flask		Crude oil 350°C + water 2nd condenser		Crude oil 350°C + dil. aqua ammonia Neck of flask		Crude oil 350°C + dil. aqua ammonia 2nd Condenser	
	W	S	W	S	W	S	W	S
Deoxidized copper	W	S	W	S	W	S	W	S
							Corroded away	
Albrac	W	S	W	S	W	S	W	S
Aluminium (1100)	W	S	W	S	W	S	W	S
Aluminium alloy (5052)	W	S	W	S	W	S	W	S
Low carbon steel	W	S	W	S	W	S	W	S
18 Cr stainless steel	W	S	W	S	W	S	W	S
Titanium (ST-40)	W	S	W	S	W	S	W	S

Photo. 2. Specimens exposed for 100 hours in the condensing zone (2nd condenser) and vapour zone (neck of flask) in 3rd and 4th run of the corrosion tests. W : Wafra crude, S : Seria crude.

に Wafra 産原油によって腐食を受け、主として伸びが多少低下していた。しかし、その低下率は実験 1 より少なく、アンモニアの注入は腐食の防止に多少有効なように見受けられた。

3.2.3 断面調査

断面腐食状況を調査したところ、ほとんど実験 1 と同じ状況であったが、第 2 コンデンサー部のアルミニウムおよびアルミニウム合金には腐食部は見受けられなかった。また第 2 コンデンサー部の 18Cr ステンレス鋼にはやはり点食部が見受けられたが点食の数は実験 1 に比較すると少なくなっていた。しかしながら深いものがあった。

3.3 実験 3 (原油350°C+水)

3.3.1 腐食率の測定

各試験片の腐食率を Table 6 に示す。

腐食状況の代表例としてフラスコ首部および第 2 コンデンサー部の各試験片の状況を Photo. 2 に示す。

Wafra 産原油による第 2 コンデンサー以外の部分の腐食率は脱酸銅が特に大きく、次いで30%キュプロニッケル

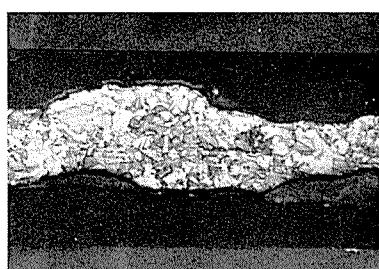
と軟鋼が大きい。全般的にみて銅合金の高温部の腐食率は高いが、この中ではネーバル黄銅をはじめとして、アルブラック、アドミラルティー黄銅等亜鉛を多く含有する合金の腐食率が低い。このことは LaQue の論文にも見られるように、イオウによる腐食に対し、銅合金の中では Zn を含む合金の耐食性がすぐれていることを示すものと考えられる。銅および銅合金以外の材料の中で軟鋼のみが高温部でもかなりの腐食を受けているが、その他の材料の腐食率はきわめて低い。Wafra 産原油による第 2 コンデンサー部の各試験片の腐食率はチタンを除くいずれの材料も、かなり高く 0.1mm/year 以上であり、特に軟鋼、18Cr ステンレス鋼の腐食率が高い。これに反し、Seria 産原油による腐食率はいずれも Wafra 産原油による腐食率に比較して低く、Wafra 産原油による腐食率の1/10またはそれ以下であり、実験 1, 2 の結果とほとんど差がなかった。

3.3.2 引張試験

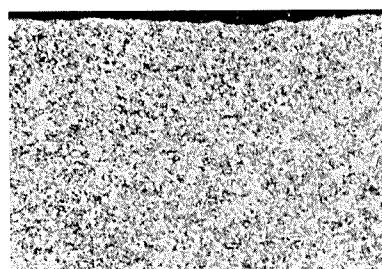
腐食の影響が引張試験の結果に表われていたものは、いずれも Wafra 産原油によって腐食せられた試験片に限られていて、Seria 産原油によって腐食せられた試験片に

Table 7 Degree of loss in tensile strength and elongation in percent on some specimens corroded by Wafra crude in 3rd and 4th run of the corrosion tests.

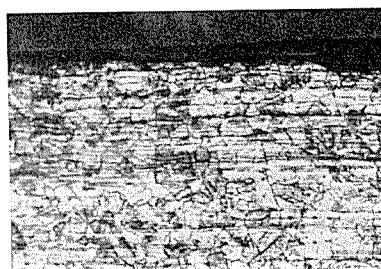
Test condition	Degree of loss, %							
	Wafra crude 350°C+water				Wafra crude 350°C+dil. aqua ammonia			
	Position		Neck of flask	2nd condenser (Inlet)	Neck of flask	2nd condenser (Inlet)	Tensile strength	Elongation
Test piece	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation	Tensile strength	Elongation
Deoxidized copper	100	100	—	—	100	100	20	32
70-30 cupronickel	34	30	—	—	53	35	—	—
Aluminium (1100)	—	—	7	38	—	—	2	35
Aluminium alloy (3003)	—	—	4	25	—	—	8	69
Aluminium alloy (5052)	—	—	10	33	—	—	6	45
Low carbon steel	—	—	40	40	—	—	—	—
18Cr stainless steel	—	—	20	38	—	—	4	38



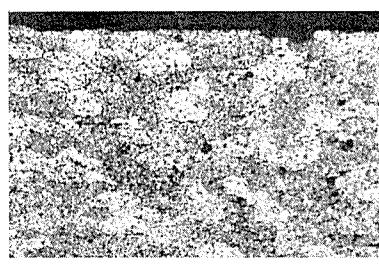
(a) Deoxidized copper



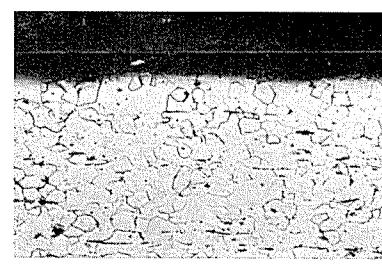
(b) Albrac



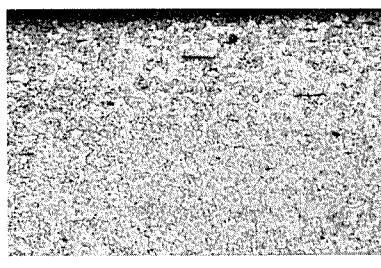
(c) 70-30 cupronickel



(d) Aluminium (1100)



(e) Low carbon steel



(f) 18Cr stainless steel

Photo. 3 Cross sections of specimens corroded by the exposure to the vapour zone (neck of flask) of Wafra crude in the 3rd run of the tests. ×100

は、腐食の影響が引張強さまたは伸びに表われているものは、第2コンデンサー部のアルミニウムを除いてなかつた。代表例としてWafra産原油によって腐食せられたフラスコ首部および第2コンデンサー入口部の試験片のうち、腐食の影響が引張試験の結果に表わされていたものをTable 7左欄に示す。

すなわち、Wafra産原油によって腐食せられた試験片のうち各部における脱酸銅、フラスコ底、首部の30%キュプロニッケルは伸びとともに引張強さも低下していく、全面腐食型の腐食を受けたことを示していたが、第2コンデンサー部におけるアルミニウム、アルミニウム合金、および18Crステンレス鋼、等は伸びの低下のみが顕著で引張強さには、大きな低下は見られず、点食を受けたことを示

していた。

3.3.3 断面調査

Wafra産原油によって高温部の脱酸銅、30%キュプロニッケル、および軟鋼は全面腐食型の腐食を受けてPhoto.3のように全面腐食型の腐食状況を示した。他の銅合金は、いずれもゆるい凹凸が見受けられるのみであり点食をはじめ異常腐食は受けていなかった。

銅、銅合金および軟鋼は第2コンデンサー部においてもPhoto.4(a)～(e)、および(j)にみるような全面腐食型の腐食を受けているのみであり、点食の発生は見られなかった。

アルミニウム、アルミニウム合金およびステンレス鋼はフラスコ底部や首部では腐食を受けていなかったが、第2

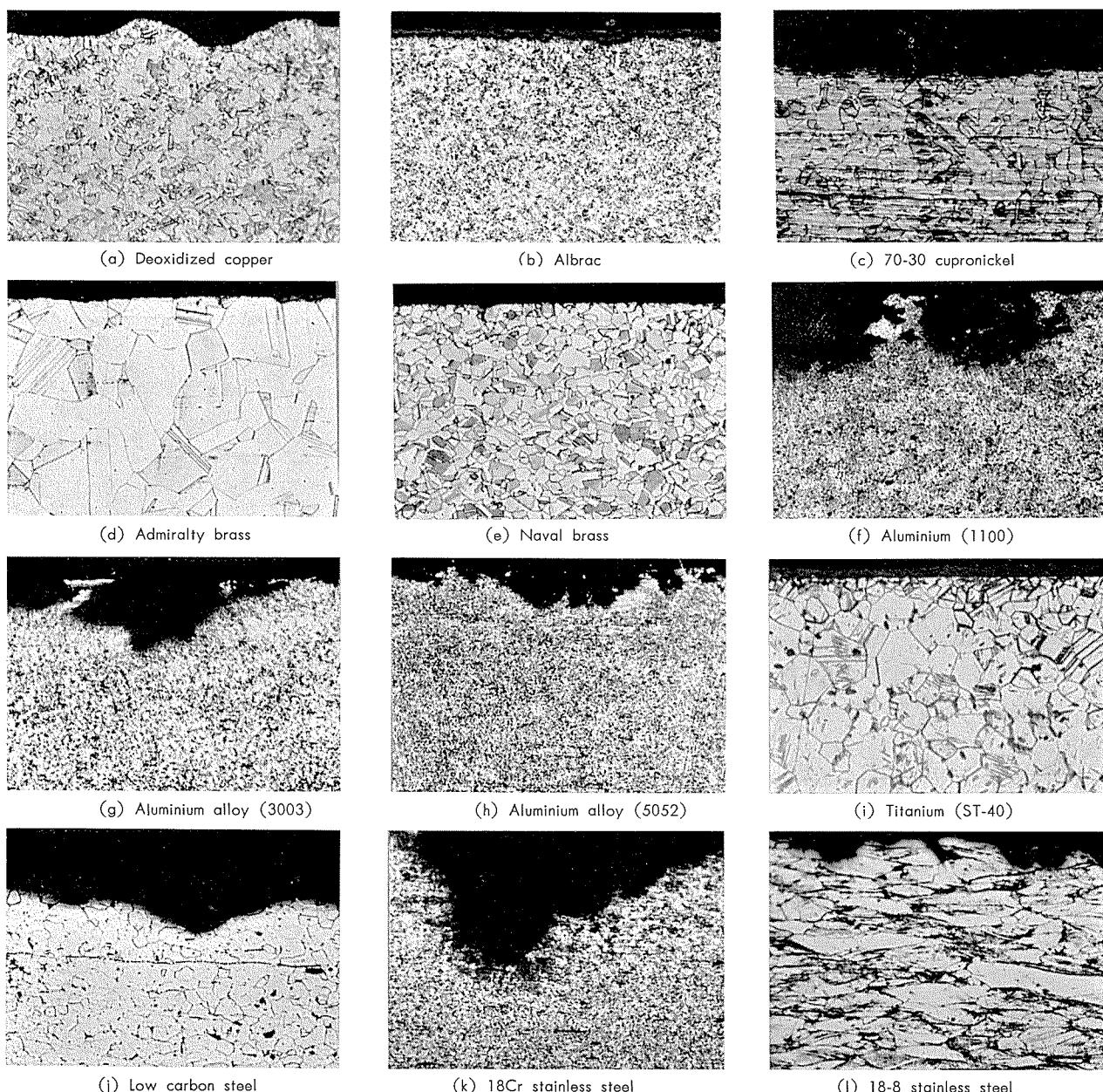


Photo. 4 Cross sections of specimens corroded by the exposure to the condensing zone (2nd condenser) of Wafra crude in the 3rd run of the tests. $\times 100$

コンデンサー部では Photo. 4 (f)～(h)および(k)(l)に示すような点食を多数受けている。点食は 18Cr ステンレス鋼が最も激しく、1100、3003、5052等のアルミニウム合金の間にはほとんど差がなかった。18～8 ステンレス鋼の点食は数も少なく軽かった。なお Seria 産原油によっては第 2 コンデンサー部の 18Cr ステンレス鋼のみが軽い点食を受けていた。

3.4 実験 4 (原油350°C+アンモニア水)

3.4.1 腐食率の測定

各試験片の腐食率を Table 8 に示す。

Table 8 Results of corrosion test in the 4th run, in which Wafra and Seria crude were heated at 350°C and distilled for 100hr. with injection of dil. aqua ammonia.

Test piece	Position Crude	Corrosion rate, mm/year											
		Flask				1st condenser				2nd condenser			
		Bottom		Neck		Inlet		Outlet		Inlet		Outlet	
Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria	Wafra	Seria
Deoxidized copper	11.079	0.031	20.053	2.419	6.084	0.182	5.313	0.192	4.850	0.849	2.716	0.333	
Albrac	0.332	0.000	0.618	0.000	0.008	0.005	0.007	0.013	0.425	0.082	0.346	0.029	
70-30 cupronickel	4.224	0.019	8.479	0.760	0.219	0.004	0.143	0.008	0.201	0.332	0.004	0.350	
Admiralty brass	0.632	0.064	0.075	0.054	0.001	0.029	0.003	0.034	0.680	0.044	1.371	0.028	
Naval brass	0.000	0.031	0.000	0.076	0.000	0.000	0.000	0.009	0.143	0.079	0.017	0.020	
Aluminium (1100)	0.000	0.005	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.002	0.000	
Aluminium alloy (3003)	0.000	0.026	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.053	
Aluminium alloy (5052)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Titanium (ST-40)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Low carbon steel	0.851	0.166	1.532	0.177	0.104	0.000	0.371	0.027	1.060	0.317	0.354	1.079	
18Cr stainless steel	0.060	0.059	0.003	0.000	0.002	0.000	0.013	0.000	0.064	0.004	0.009	0.000	
18-8 stainless steel	0.000	0.002	0.000	0.000	0.008	0.000	0.032	0.000	0.017	0.000	0.079	0.000	

高温部における腐食率は各試験片について、実験 3 の結果とあまり差がなく脱酸銅、30%キュプロニッケル、軟鋼等が大きかった。第2コンデンサー部の腐食率はWafra産、Seria 産原油によるものいずれも銅および銅合金に関しては実験 3 の結果と差がなく、アンモニア注入による pH 調節の影響は見られなかった。

しかし銅合金以外の材料の Wafra 産原油による第 2 コンデンサー部の腐食は Photo.2 右欄のようであり Photo.2 の左欄との比較からもわかるように、実験 3 の結果より著しく軽減されていた。その腐食率は実験 3 に比較すれば、1/5 または、それ以下にまで低下しており、アンモニア注入による pH 調節の効果はきわめて大きいものと見受けられた。Seria 産原油については全般的に腐食率が低いためもあって、アンモニア注入の影響はよくわからなかった。

3.4.2 引張試験

腐食の影響が引張試験の結果に明瞭に表われているものは Table 7 右欄に示したように、Wafra 産原油によって腐食された試験片のうち高温部の脱酸銅、30%キュプロニッケル、第 2 コンデンサー入口部のアルミニウム、アルミニウム合金、18Cr ステンレス鋼等であり、前 2 者を除いてはいずれも伸びが著しく減少していた。軟鋼は全面腐食が抑制せられたために、引張強さおよび伸びの低下は見受けられなかった。

3.4.3 断面調査

銅および銅合金の断面腐食状況は、いずれも実験 3 の状

況と同一であってアンモニア注入の影響は見受けられなかった。

Wafra 産原油による第 2 コンデンサー部の腐食についてみれば、軟鋼は全面腐食を受けていたが実験 3 の結果よりかなり明瞭に軽くなっていた。アルミニウム、アルミニウム合金、18Cr ステンレス鋼、等は点食の発生数が実験 3 よりも著しく減少していたが、個々の点食は鋭くて深いものであり、その深さは実験 3 の結果と比較して同程度であった。このことから、アンモニアの注入は点食の発生数を抑制するが、深さを減ずる効果は少ないものであることがわかった。

他の試験片については異常部を見受けなかった。

4. 考察

試験片の挿入位置と腐食の関係をみれば、一般的傾向として多くの材料はいずれも第 2 コンデンサー部の腐食が最も激しく、フラスコ中、首、第 1 コンデンサー等の高温部の腐食は比較的軽かった。第 2 コンデンサーは注入された水分と低沸点の油蒸気が同時に凝縮する位置であり Dry から Wet に変る位置である。ちょうど常圧蒸留装置のガソリンコンデンサーに相当する位置である。⁷⁾

このことは現場におけるデータおよび長谷川らによる実験データとも一致するものである。例外は脱酸銅と実験 3, 4 における 30%キュプロニッケルでいずれもフラスコ底部、首部等の腐食が特に激しく、ケタ違いの腐食率を示して全面腐食型の腐食を受けていた。フラスコ首部の脱酸銅に生じた腐食生成物を X 線分析したところ Fig. 3 のごとく α -Cu₂S が検出され、この腐食が高温のイオウによるものであることが確認された。⁵⁾

Wafra 産原油の腐食性と Seria 産原油の腐食性をアンモニアを注入しない場合について比較すれば、原油を 250°C に加熱した場合は Table 3 から明らかなように Wafra 産原油の腐食性と Seria 産原油の腐食性の間に、原油のイオウおよび塩分の含有量の差から予期されるような大きな腐食性の差は見受けられなかった。しかし、原油の加熱温

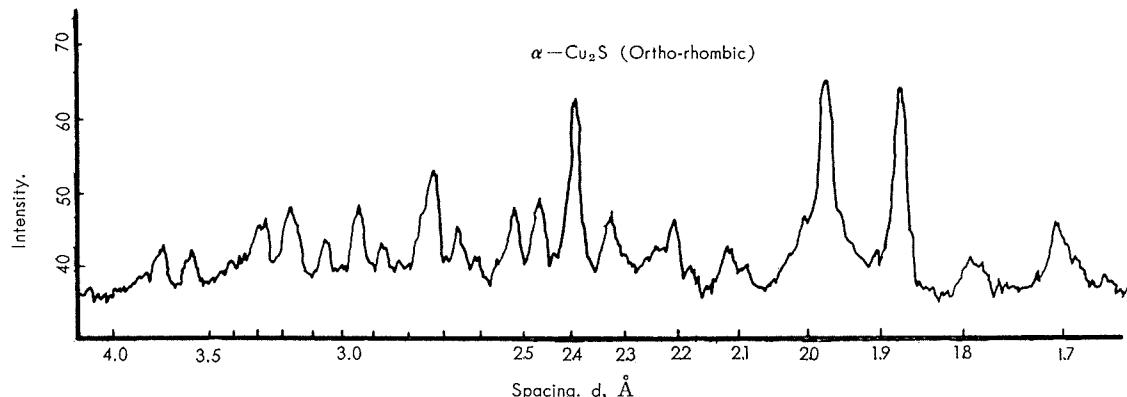


Fig. 3 X-ray analysis of corrosion product of deoxidized copper exposed to the vapour zone of Wafra crude in 3rd run of the tests.

度を350°Cに上昇させた場合は Table. 5 からもわかるように、Wafra 産原油の腐食性は原油を 250°C に加熱した場合よりも著しく増大したが、Seria 産原油の腐食性には大きな変化がなかった。このことは Wafra 産原油が含有している不純物（イオウ化合物、塩化物等）が高温で加水分解して揮発性の腐食性物質（たとえば H₂S や HCl 等）となって、各試験片、特に第 2 コンデンサー部の各試験片の腐食を生ぜしめたためと考えられる。これに反して、Seria 産原油には高温で分解し腐食性物質を生成するような不純物が含有されていなかったために、原油加熱温度を 250°C より 350°C に上昇したにもかかわらず腐食性の変化がなかったものと考えられる。

第 2 コンデンサー部の各種試験片の腐食形態は、その表面状況、引張試験、断面状況、等の調査結果から、全面腐食型の腐食を受けるものと、点食型の腐食を受けるものに明瞭に区別することができる。前者に属するものは脱酸銅および各種の銅合金、軟鋼等のいわゆる保護被膜を生じ難い材料であり、後者に属するものはアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等の保護被膜を生じやすい材料である。

アンモニアを注入し、留出水分の pH を 7~9 に調節した場合における pH 調節の影響を Wafra 産原油についてみれば、原油加熱温度が 250°C の場合と 350°C の場合とでかなり事情が異なる。すなわち、原油加熱温度が 250°C の場合、Table 3 と Table 5 の比較からわかるように、アンモニアの注入の効果は明らかでない。原油加熱温度が 350°C の場合は Table 6 と Table 8 の比較から明らかなように、銅および銅合金に対しては有意と考えられる程度の変化を示していないようであるが、第 2 コンデンサー部のアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼、等の腐食率はアンモニアを注入したことにより著しく減少していく、アンモニアを注入しない場合の 1/5~1/50 程度であって、アンモニア注入は有効であると考えられる。今、代表例として脱酸銅と軟鋼を選び、実験 3 および 4 における Wafra 産原油による各挿入位置の試験片の腐食率 (mm/year) を棒グラフで示せば Fig.4 のごとく

であって、アンモニア添加による中和の効果が脱酸銅および高温部の軟鋼ではなくコンデンサー部の軟鋼に顕著であることが明瞭にわかる。一方、Seria 産原油による腐食に対しては、腐食率が全般的に低いためもあってよくわからない。

以上のようなことから、Wafra 産原油を 350°C で蒸留した場合における第 2 コンデンサー部の腐食の主要な因子の一つは、その酸性 (pH 2.30~2.72) であることになる。また、アンモニア注入の効果を点食の発生しやすい材料、アルミニウム合金や 18Cr ステンレス鋼についてみれば、ア

■	Deoxidized copper in 3rd run of tests (no ammonia injection)
■	Deoxidized copper in 4th run of tests (ammonia injection)
▨	Low carbon steel in 3rd run of tests (no ammonia injection)
▨	Low carbon steel in 4th run of tests (ammonia injection)

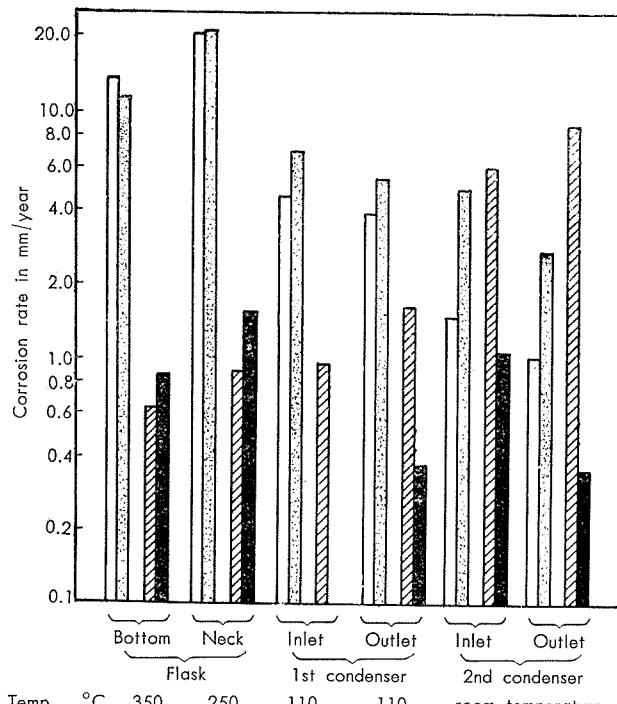


Fig. 4 Effect of ammonia addition on the corrosion rate of deoxidized copper and low carbon steel by Wafra crude in 3rd and 4th run of the corrosion tests.

ンモニアの注入は点食の発生数を著しく減じているが、その進行深さをほとんど低下せしめていないようである。したがって、これらの材料の耐用寿命という観点からみれば、アンモニア注入の効果は重量減から換算した腐食率に表われた値ほど大きくなく、これに比較すればはるかに小さなものとなるであろう。

今、実験3および4において第2コンデンサーで点食を生じたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等について、重量減より換算した腐食率と点食の進行深さ（断面顕微鏡調査より仮に判定）から換算した腐食率を比較すればTable 9のようであって、点食による腐食の進

Table 9 Comparison of corrosion rate calculated from data of weight loss and depth of pit.

Test condition	Wafra crude 350°C+water		Wafra crude 350°C+dil. aqua ammonia	
	Corrosion rate from weight loss, mm/year	Corrosion rate from depth of pit, mm/year	Corrosion rate from weight loss, mm/year	Corrosion rate from depth of pit, mm/year
Specimens				
Aluminum (1100)	0.36	18	0.04	35
Aluminum alloy (3003)	0.38	22	0.00	9
Aluminum alloy (5052)	0.23	18	0.00	18.9
18Cr stainless steel	1.63	26	0.06	18
18-8 stainless steel	0.44	4	0.02	0.5

行速度は重量減より換算した値よりもはるかに大きくほとんど比較にならない大キサである。たとえば、ガソリンペーパーのコンデンサー用の管材としての材料の適格性を評価する場合、アルミニウムやステンレス鋼等の系統の材料はたとえ重量減より換算した腐食率が低くても点食を発生することが予想されるので、この点について充分に検討する必要があろう。これに反して、銅合金材料は重量減より換算した腐食率が多少大きても、点食を発生する傾向が少なく全面腐食型の腐食を受けるのみであるので安定した材料として使用しうるものと考えられる。

本実験において、チタンおよびチタン合金はいずれも全く腐食を受けず、その耐食性は完璧であった。

わずかに、350°Cの原油加熱フラスコの中に挿入された試験片が紫色に変色 (Ti_2O_3 による) したのみであった。チタンはすでに某プラントに使用されてすぐれた成績を収めていることであり、その優秀性はいまさらうんぬんする必要はないが、本実験結果からもその優秀性は充分に確認された。将来ますますその利用が増加してゆくものと期待される。

5. 総 括

イオウの多いWafra産原油とイオウの少ないSeria産原油を用いて常圧蒸留装置を模したガラス製の蒸留装置により蒸留を行ない、蒸留装置の各部に銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、軟鋼、およびステンレス鋼等を取り付け、腐食試験を行なった。蒸留は原油を250°Cおよび350°Cに加熱し、それぞれ水蒸

気の注入を行なった場合と、アンモニア水の注入を行なつてpHを7~9に調節した場合とについて行なった。

その結果次のことがわかった。

1) 原油加熱温度が250°Cの場合は原油による腐食性の差はあまりないが、350°Cの場合はイオウの多いWafra産原油のほうが腐食性ははるかに強くなる。

2) 腐食は蒸気が凝縮する位置（第2コンデンサー部）で最も激しく生ずるが、銅と30%キュプロニッケルは、フラスコ底、首部、等の高温部で激しい全面腐食を受ける。

3) 第2コンデンサー部の腐食形態をみれば、銅、銅合金、軟鋼はいずれも全面腐食型の腐食であるが、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等は点食を受ける。

4) アンモニア注入によるpHの調節(7~9)はアルミニウム、アルミニウム合金、軟鋼、ステンレス鋼等の腐食を抑制するが銅および銅合金の腐食を抑制しない。またアンモニアの注入は点食の発生数を減少させるが個々の点食の深さはあまり減少させない。

5) チタンは耐食性よく全く腐食を受けない。

6) 耐食性の点から、常圧蒸留装置用材料として、高温部(100°C以上の部分)にはアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等がよく、低温部(コンデンサー部)には銅合金がすぐれているものと考えられる。

本稿を終えるに際し、本研究の遂行に対し御指導ならびに原油を御提供下さった丸善石油(株)本社工務部の方々に厚くお礼申し上げるとともに、何かと御尽力頂いたヰタ鋼管(株)特品課の方々に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) A. F. Blumer : Corrosion, 5 (1949), 135.
- 2) J. F. Mason : Corrosion, 12 (1956), 199.
- 3) 国分、川井：住友金属, 9 (1957), 56.
- 4) 角野：防食技術, 8 (2) (1958), 7.
- 5) 長谷川、笛口：住友金属, 9 (1957), 47.
- 6) F.L. LaQue : Corrosion 10 (1954), 391.
- 7) 石油学会第7部会防食分科会石油精製装置専門委員会：石油誌, 3 (1960), 495.
- 8) 長谷川：石油誌, 3 (1960), 460.

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究（第3報）

高Ti-Al-Mn合金の焼入および焼モドシによる相変化

佐 藤 知 雄 黄 燕 清 近 藤 豊

住友軽金属工業株式会社研究部

Ti-Al-Mn 合金の物理冶金学的研究（第3報）

高 Ti-Al-Mn 合金の焼入および焼モドシによる相変化*

佐 藤 知 雄** 黃 清*** 近 藤 豊****

A Metallographic Study on Ti-Al-Mn Alloy (Rep. 3)

Phase Transformation in Ti-Rich Alloys of

Ti-Al-Mn System

by Tomo-o Sato, Yen-Chieng Huang and Yutaka Kondo

The metastable phases produced during heat treatment in Ti alloys always exert an influence upon their properties. Using some Ti-rich alloys in the Ti-Al-Mn system, the martensitic transformation start temperatures of β phase during quenching have been measured by a rapid thermal analysis with a newly devised argon-gas quenching apparatus, and the processes of decomposition of the retained β and the martensite phases have been investigated by means of a dilatometer, a microhardness tester and a microscope, while tempering at a constant heating rate of $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The Ms point drops significantly by increasing the amount of Mn but not Al. The equithermal diagram of Ms points of Ti-rich alloys of this system has been illustrated in Fig. 2. A quenched alloy consisting of retained β phase only shows a large contraction in the range from 250° to 400°C , and the hardness rises in proportion to the contraction from VHN 350 up to 570, but little change was observed in the microstructure. A quenched alloy consisting of only martensite phase with shows no perceptible change either in dilatation and hardness or in microstructure during tempering. The evidence of contraction in dilation and the hardness increase during the tempering may be due to the formation of a transition phase, so-called ω , transformed from β phase. However this phase was not determined microscopically.

1. 緒 言

Ti におよぼす Al, Mn の同時添加の影響は、材料学的には比強度の上昇と熱間加工性の改善にあるが、¹⁾ 状態図上の特徴としては包共析反応を呈する典型的な $\alpha + \beta$ の複合型合金となることである。²⁾

さきに本3元系合金の高 Ti 側の固相平衡状態図を報告したが、しかし実際作業上の熱履歴のみでは、これらの合金はいずれも平衡状態図に示されるような平衡関係をもつことはない。それは合金の熱間加工終了後の冷却速度が早く、かつ不均等であることによる。そのために合金の徐冷組織は平衡相と非平衡相からなる。非平衡相としては過冷 β 相と、 β 相がマルテンサイト変態を起こして生成した α' 相の2種類であるが、そのほかに金属組織学的に検出

³⁾⁴⁾⁵⁾ 困難な ω 相の存在も強く主張されておる。したがって合金の機械的諸性質とその安定度はこれらの平衡相と非平衡相の構成状態により著しく変化していく。

本研究は、本3元系合金の熱処理に関する基礎資料をうることを目的として、まずこれらの非平衡相の生成とその挙動を明らかにするために、熱処理条件を単純化して次の2問題を追究したものである。

1. 本3元系合金のマルテンサイト変態開始点 (Ms)。
2. 非平衡相 (α' および過冷 β 相) の焼モドシ過程における挙動。

2. マルテンサイト変態開始点 (Ms)

高温で安定な β 相を急冷し、拡散変態の進行を充分に阻止すると、 $\beta \rightarrow \alpha'$ のマルテンサイト変態が起こる。生成

* 日本金属学会誌: 25 (1961), 689. に発表 ** 名古屋工業大学学長、東北大学名誉教授、工学博士 *** 東北大学大学院工学研究科 **** 住友金属工業株式会社原子力部名古屋研究室

した α' 相は α -Ti の過飽和固溶体で稠密六方晶の結晶構造をもつ。本実験においては急冷熱分析法により各合金の Ms 点を測定した。

2.1 実験試料および実験方法

実験試料としては、さきに Ti-Al-Mn 3 元系平衡状態図の研究に用いた電気抵抗測定後の棒状試片を適当に研磨し、これより約 $1 \times 1 \times 0.5$ mm の熱分析試片を製作した。急冷熱分析法による Ms 点測定方法およびその装置の詳細は別報のごとくである。なお焼入温度に各合金の $\beta/\alpha+\beta$ 変態点よりも約 50°C 高くした。

2.2 実験結果

(1) Ti-Mn 系、Ti-Al 系 2 元合金の Ms 点

Ti-Mn 系 2 元合金の Ms 点は従来の研究によれば、Mn 量の増加と共に低下し、 $6.4\% \text{Mn}$ 以上では Ms 点が室温以下にさがると報じておる。著者等も同じ結果を得たが、その測定結果を Ti-Al 系 2 元合金のそれと対比して Fig.1 に再掲した。すなわち Ti-Mn 系 2 元合金では、Ms 点は β 相に固溶した Mn 量に比例して低下し、焼入レによって完全に β 相が室温に過冷する組成は $6.5\% \text{Mn}$ の近傍である。しかし Ti-Al 系 2 元合金では同図にみるとく、Al 量が増加しても合金の Ms 点はほぼ一定温度で約 800°C にあり、Ti-Mn 系合金の場合にみられた現象と全く対照的であるが、これは両者の平衡状態図の相異からも予想されるものである。この結果は Ti-Al 合金の β 相が急冷によって室温に過冷されない事実をよく説明する。

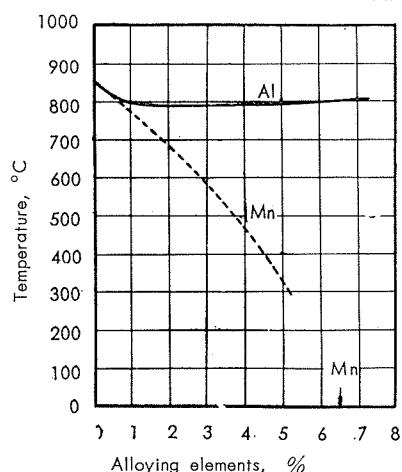


Fig. 1 Ms curves for Ti binary with Al and Mn.

(2) 高 Ti-Al-Mn 合金の Ms 点

本 3 元系合金の Ms 点に関する報文はない。本研究にて測定した各合金の Ms 点を等温線で示すと Fig.2 のごとくである。これからも知られるように Al の添加は Ti-Al-Mn 合金の Ms 点に殆んど影響を与えておらない。したがつて Ti-Al-Mn 系の高 Ti 側合金の Ms 点は Mn 量の多少によって決まるものといえる。

3. 非平衡相、過冷 β および α' の 焼モドシ過程における挙動

本系合金を β 相域から急冷するとき、完全に拡散変態

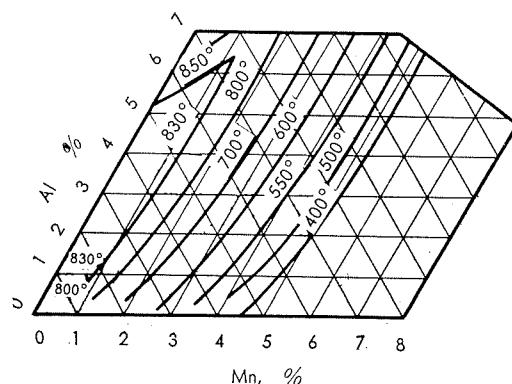


Fig. 2 Equi-thermal curves for Ms points of Ti-rich alloys in the system Ti-Al-Mn.

の進行を阻止すれば、その焼入組織は次の 3 種であることが予想される。

- 焼入組織全部が過冷 β 相になる合金 ($\text{Ms} < 0^{\circ}\text{C}, M_f < 0^{\circ}\text{C}$)
- 焼入組織全部が α' 相になる合金 ($\text{Ms} > 0^{\circ}\text{C}, M_f > 0^{\circ}\text{C}$)
- 焼入組織が過冷 β 相と α' 相からなる合金 ($\text{Ms} > 0^{\circ}\text{C}, M_f < 0^{\circ}\text{C}$)

よつておのおのの焼入組織の安定性をしたために適当な合金を選び、上記の個々の場合について、各相の焼モドシ過程の挙動を示差熱膨張測定、組織観察、微少硬度変化および X 線分析により究明した。

3.1 実験試料および実験方法

まず前述と同じ実験試料にて a,b,c に適合した合金組成を確認し、その結果により Table 1 に示したごとき組成の合金をそれぞれ選定した。アルゴンアーケーク炉で溶製した約 200g のボタンインゴットを熱間鍛造して約 $10\text{mm} \phi$ の丸棒とし、これより $70\text{mm} \times 5\text{mm} \phi$ の示差熱膨張測定用試片と、 $15\text{mm} \times 5\text{mm} \phi$ の組織観察用試片数個を製作した。なお合金の化学分析結果を Table 1 に示した。試片は熱処理による酸化変質をさけるために真空石英管中に封入し、これを所定の温度に 30min 保持後、氷水中に投入して石英管を破碎し、焼入試片を作った。示差熱膨張測定には純 Ti を中性体として用い、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の定速加熱の焼モドシおよび再冷却における各相の挙動を観察した。同時にこの条件での焼モドシ過程における合金のカタサ変化と組織変化を観察するために、同一処理を施した別の焼入試片を再び石英管中に封入し、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の定速加熱で所定の焼モドシを行った後、再び氷水中に投入破碎して焼入レを行い、これについてカタサ測定と組織観察を行った。なお微少カタサ測定はバフ研磨仕上げの状態で行い、1000g 荷重で測定をした。検鏡用腐食液には 10% HF, 10% HNO₃, 80% グリセリンの混合液を用いた。また X 線分析は Cu-K α 線を用いて粉末写真をとった。

Table 1 Chemical compositions and structures of quenched specimens.

Case	Specimen	Chemical composition, %		Quenching temperature, °C	Structures of quenched specimens	X-ray diffraction pattern	VHN
		Al	Mn				
a	Ti-4%Al-8%Mn	3.76	7.81	1000	β	b.c.c.	376
b	Ti-1%Al-1%Mn	1.18	1.04	1000	α'	c.p.h.	301
	Ti-2%Al-2%Mn	2.14	2.13	1000	$\alpha' + \beta$	c.p.h. + b.c.c.	305
c	Ti-4%Al-4%Mn	4.26	4.23	1050	$\alpha' + \beta$	c.p.h. + b.c.c.	295
	Ti-6%Al-6%Mn	5.89	6.04	1100	$\beta + \alpha'$	b.c.c. + c.p.h.	320

3.2 実験結果ならびに考察

3.2.1 (1) β 相域からの焼入組織

各試料の焼入組織の検鏡結果および X 線分析結果とカタサ値を Table 1 に示し、その顕微鏡写真を Photo.1 に示した。写真からも明らかであるが、Ti-4%Al-8%Mn 合金のそれは過冷 β 相のみであり、その X 線回析図形も体心立方晶のみである。なおこの合金の常温における過冷 β 相の格子定数 a は約 3.19\AA である。また Ti-6%Al-6%Mn 合金のそれは写真にみられるように、基地の大部分は過冷 β 相であるが、僅かながら針状のマルテンサイトが生成しておる。この合金では過冷 β 相が圧倒的に多いために、便宜上これを Ti-4%Al-8%Mn 合金と同様にとり扱う。また Ti-1%Al-1%Mn, Ti-4%Al-4%Mn 合金の焼入組織は写真上では相の識別が不充分であるが、X 線分析の結果、前者は α' 相だけで、後者は α' 相と過冷 β 相の混在することが判明した。

3.2.2 (2) 焼入試料の定速加熱による変化

(i) 焼入組織が全部過冷 β 相になる試料

Fig.3 に Ti-4%Al-8%Mn の示差熱膨縮曲線とカタサ変化を対比して示した。示差熱膨縮測定は 2 回くりかえして過冷 β 相の焼モードによる変化を確認した。まず第 1

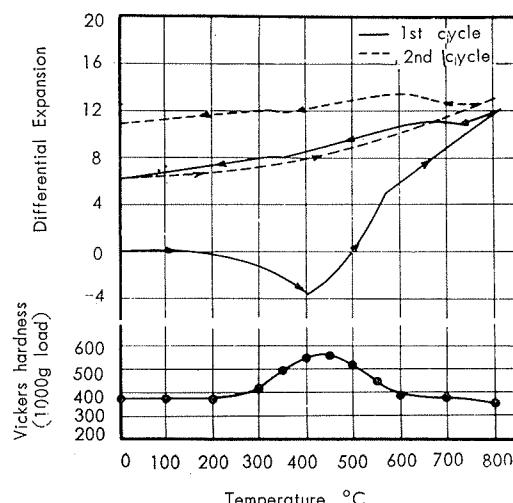
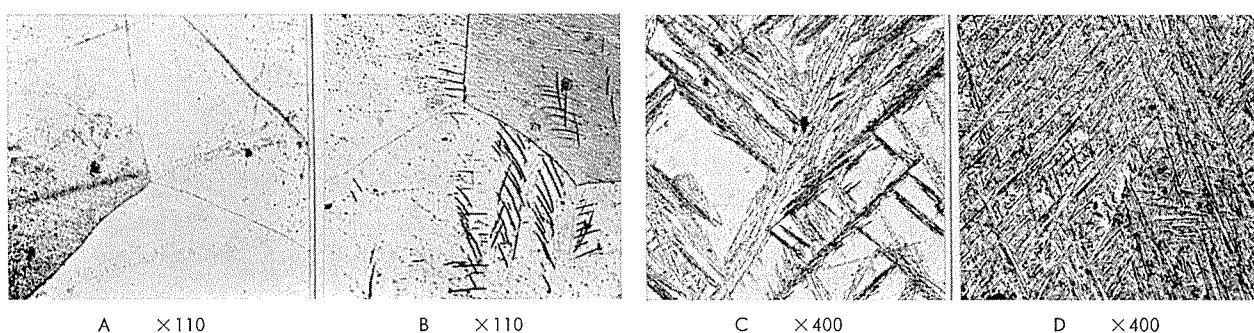


Fig. 3 Differential dilatometric curve of water-quenched Ti-4%Al-8%Mn alloy by heating at $2^\circ/\text{min}$. Hardness was measured in water-quenched state after heating up similarly up to each temperature.

回目の定速加熱曲線では 250°C より 400°C まで著しい収縮を示し、ついで 400°C から 570°C までに急激な膨張を示す。この著しい収縮現象に対応してカタサは VHN350 から 570 まで急激に上昇し、その後膨張に伴なって軟化する。Fig.4 に Ti-6%Al-6%Mn 合金のそれを示したが、この



Ti-4%Al-8%Mn, quenched from 1000° after 30 min heating. Retained β . VHN. 376
Ti-6%Al-6%Mn, quenched from 1100° after 30 min heating. Retained $\beta +$ martensite. VHN. 320
Ti-4%Al-4%Mn, quenched from 1050° after 30 min heating. Retained $\beta +$ martensite. VHN. 290
Ti-1%Al-1%Mn, quenched from 1000° after 30 min heating. Martensite. VHN. 301

Photo. 1 Microstructures of water quenched specimens.

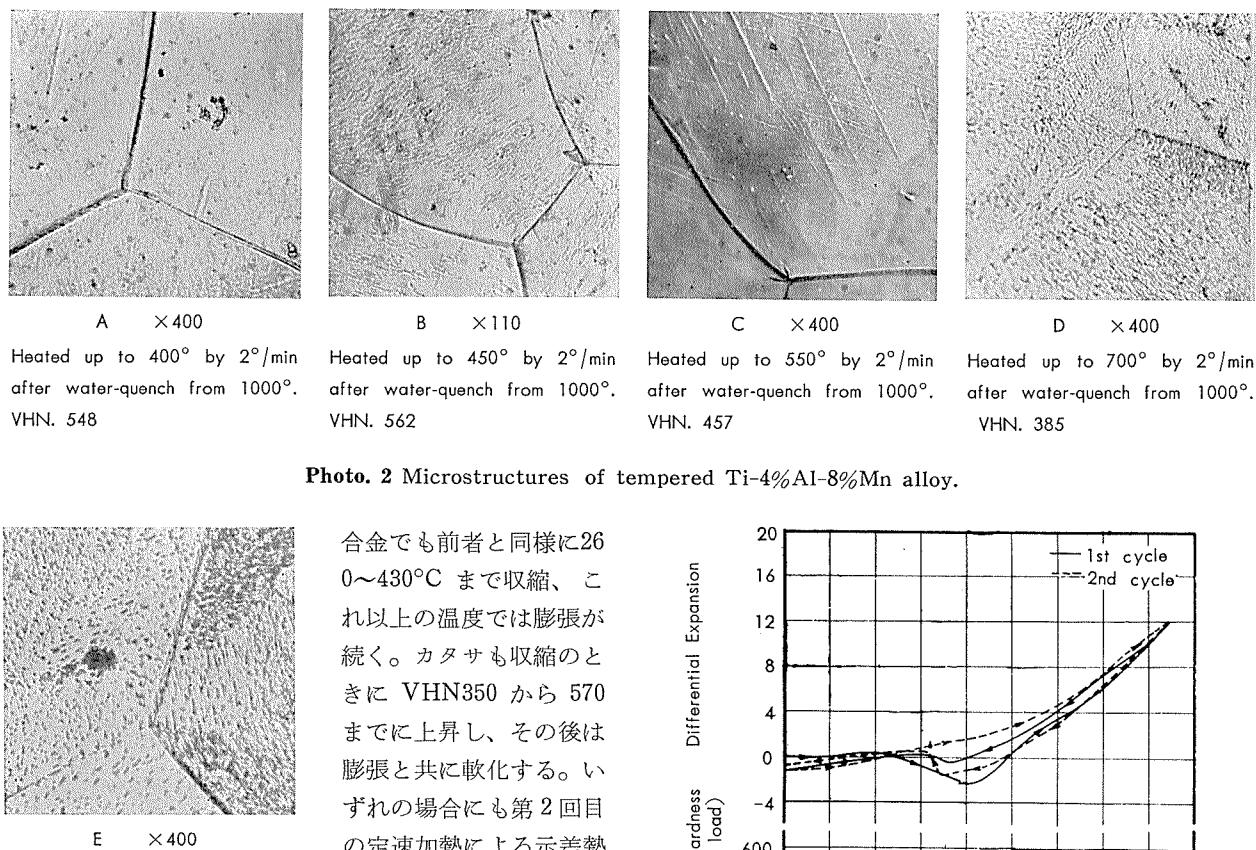


Photo. 2 Microstructures of tempered Ti-4%Al-8%Mn alloy.

合金でも前者と同様に260~430°Cまで収縮、これ以上の温度では膨張が続く。カタサも収縮のときにVHN350から570まで上昇し、その後は膨張と共に軟化する。いずれの場合にも第2回目の定速加熱による示差熱膨縮曲線には第1回目にみられたような顕著な収縮も膨張も認められない。

よってこれは過冷 β 相の焼戻過程にみられる特異現象であるものと考えられる。次にTi-4%Al-8%Mn合金の焼戻過程の顕微鏡組織の変化をPhoto.2に示した。300~400°Cまでは比較的腐食され易い状態が続くが、550°C附近では逆に腐食され難い過渡現象を呈し、さらに高温に至るとまた腐食され易くなる。この現象に関しては明白ではないが、Ti-Mo合金の研究においても同様なことがあることがあることが報告されておる。³⁾

上述の2合金にみられた焼モドシ過程の挙動は、従来Ti-Mo,Ti-V系2元合金の過冷 β 相の焼モドシ過程にみいだされた緒現象とは全く同じである。従来この現象は過冷 β 相の分解の前段階と考えられ、この異常現象はその際に生成する中間相 ω によるものとして説明されてきた。³⁾⁴⁾⁵⁾本実験において得られたこれらの結果は現象的にはこの説明を一応肯定する。しかしながらPhoto.2に示したごとく顕微鏡組織観察によって ω 相の生成を指摘することができず、 ω 相が生成することを支持する唯一の論拠は250°Cから400°Cに現われる異常収縮現象とこれに対応したカタサ変化があるだけである。本系合金ではAlのごとく拡散変態の早い合金元素が添加されておるにも拘らず同様な現象があることが認められた。なおTi-4%Al-8%Mn合金の冷却における示差熱膨縮曲線の760~600°Cの折点は、2元共析開始面を経過するための変態で、350°C附近のそ

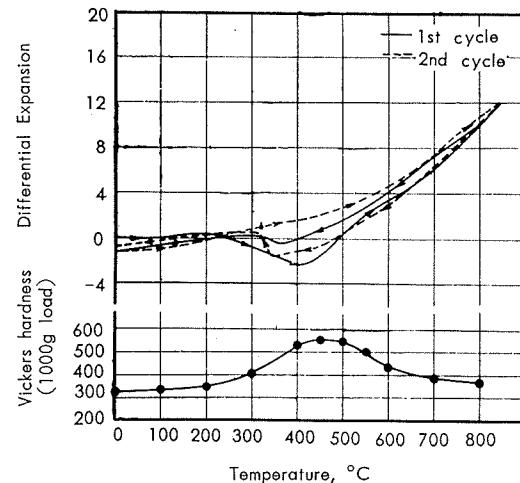


Fig. 4 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched Ti-6%Al-6%Mn alloy for the same conditions as Fig. 3.

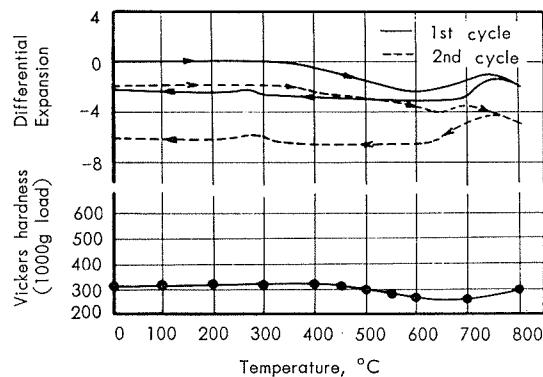


Fig. 5 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched Ti-1%Al-1%Mn alloy for the same conditions as Fig. 3.

れは同反応の終了面が低温側に遅滞したためによるものと解釈する。²⁾

(ii) 焼入組織が全部 α' 相になる試料

Fig.5にTi-1%Al-1%Mn合金の測定結果を示した。図示したごとく示差熱膨縮曲線はTi-4%Al-8%MnおよびTi-6%Al-6%Mn合金のそれにみられたごとく著しい収縮も膨張もなく、第1回目と第2回目の加熱曲線は殆ん

ど同じ傾向を示しておる。この場合の焼入組織は α' 相だけであるから焼モドシに際しては α' 相の分解だけが起る。この際は前述の過冷 β 相の焼モドシ過程にみられたような著しい変化はない。この際の合金の顕微鏡組織の変化を Photo. 3 に示したが同様に顕著な変化は認められない。またカタサは VHN250 から少し上昇し、400°C 附近からは低下するが 800°C で再び少し上昇しておる。初期のカタサ上昇は α' 相からの TiMn 相の析出によるものと思われ、400°C 以上のカタサ低下は析出物の凝集と結晶粒成長によるものと思われる。そして 800°C 以上にてカタサが再び上昇するのは温度が本合金の $\alpha+\beta$ 域に到達し、再焼入レによってマルテンサイトが生成することによるものであろう。 α' 相の分解に伴う示差熱膨縮曲線の変化は僅少であるが、これは α 相と α' 相の格子常数の近似と、析出物 TiMn の相の量が非常に少ないと原因すると考えられる。以上の結果から α' 相は 250°C 附近から分解を開始し、600°C で完了するものと思われる。なお冷却曲線の 740~680°C, 300°C 附近的折点は前者においては、 $\alpha/\alpha+\beta$ 境界面、後者においては $\alpha/\alpha+TiMn$ の固溶度曲面の経過によるものであろう。いずれも加熱と冷却では若干のヒステレスがある。

(iii) 焼入組織が α' 相と過冷 β 相からなる試料

Fig.6~7 は Ti-2%Al-2%Mn, Ti-4%Mn 合金の測定結果を示したものである。いずれも 560°C 附近に収縮とカタサ上昇のあることが認められる。しかしその収縮量とカタサ上昇はいずれも前述の Ti-4%Al-8%Mn 合金の Ti-6%Al-6%Mn 合金のそれに比べて少ない。また Ti-2%Al-2%Mn 合金のそれは Ti-4%Al-4%Mn 合金のそれに比べて少ない。前述のごとく収縮現象が過冷 β 相の ω 相へ

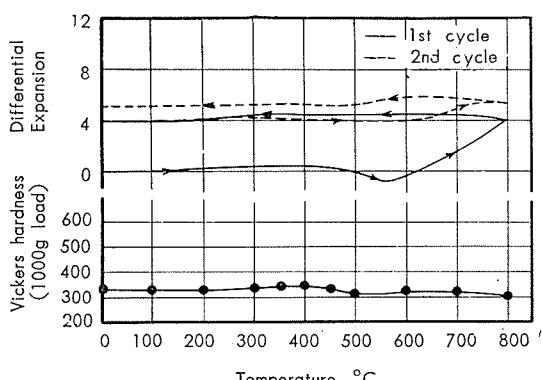


Fig. 6 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched Ti-2%Al-2%Mn alloy for the same conditions as Fig. 3.

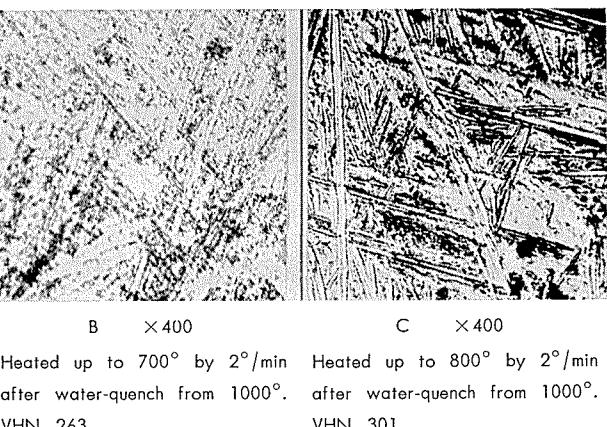


Photo. 3 Microstructures of tempered Ti-1%Al-1%Mn alloy.

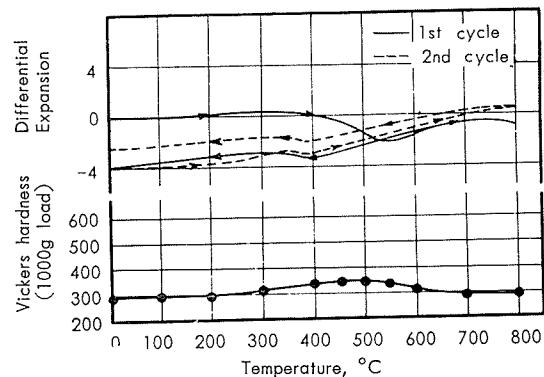


Fig. 7 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched Ti-4%Al-4%Mn alloy for the same conditions as Fig. 3.

の転移に起因するものであると考えるなら、収縮量とカタサ上昇量は定性的には過冷 β 相の量、すなわち ω 相の生成量に比例するはずである。したがって焼入組織中の過冷 β 相の量は合金中の Mn 量に比例しておるものと考えられる。これは合金の Ms 点測定結果からも容易に推察される。なお $\beta \rightarrow \omega$ 転移温度も過冷 β 相の量に比例して低温側で観察される。

4. 総括

本3元系合金の熱処理に関する基礎資料を得る目的で、高 Ti 側合金の Ms 点の測定と、焼入レによって生じた非平衡相（過冷 β および α' 相）の焼モドシ過程の挙動を示差熱膨張測定、カタサ変化および組織観察によって追究し、次のとき結果を得た。

- (1) 高 Ti-Al-Mn 合金の Ms 点は Mn 量が支配的で、6.5%Mn 以上では β 相は焼入レによって完全に室温に過冷される。一方 Al 量の増加は合金の Ms 点に殆んど影響を与えない。
- (2) 本3元系の高 Ti 側合金の β 相域からの焼入組織は、過冷 β 相のみになるもの、 α' 相のみになるもの、両相が混在するものの3種である。
- (3) 過冷 β 相のみの焼入試料は、焼モドシ ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の定速加熱) に際し、まず大きい収縮を起しついで膨張す

る。この際に著しいカタサ変化が伴なう。これは中間相³⁾⁴⁾⁵⁾ ω の生成に起因するとする説明を現象的には肯定するものと思われるが、収縮のための内部応力の発生によるものとも解釈できる。またカタサ変化に収縮量に比例し、かつ過冷 β 相の量に比例しておる。

(4) α' 相のみの焼入試料では、そのカタサは焼準組織のそれと殆んど変りなく、焼モドシに際しては収縮現象もカタサ変化も僅少である。

終りに臨み、本研究中終始有益な助言と助力を与えられた東北大学教授金子秀夫博士、住友軽金属工業株式会社沢田専務取締役、研究部長深井誠吉博士、住友金属工業株式会社原子力部長小崎正秀博士に対し深甚なる謝意を表す。また実験に協力された鶴見州宏工学士に対し深謝する。

文 献

- 1) 近藤、鈴木、吉郡：1959年4月日本金属学会大会に講演
- 2) 佐藤、黄、近藤：本誌, 1 (1960), 36.
- 3) 村上、月城：日金誌, 22 (1958), 521.
- 4) J. M. Silcock : Act. Met., 61 (1958), 481.
- 5) A. E. Austin, J.R. Daig : J. Metals, 9 (1957), 27.
- 6) T. Sato, S. Hukai, Y.C. Huang, S. Suzuki : 本誌 1 (1960), 173.
- 7) D.J. Maykuth, H.R. Ogden, R.I. Jaffee : A.I.M.E., 197 (1953), 225.
- 8) P. Duwez : Trans. A.S.M., 45 (1953), 934.
- 9) 佐藤、黄、近藤：本誌 1 (1960), 30.
- 10) H.R. Ogden, D.J. Maykuth, W. L. Finlay, R.I. Jaffee A.I.M.E., 191 (1951), 1150.
- 11) E.S. Bump, H.D. Kesseler, M Hansen : A.I.M.E. 194 (1952), 609.

耐熱アルミニウム合金 2018 並びに 2218 の高温強度
についての 2, 3 の実験

深井 誠吉 竹内 勝治

住友軽金属工業株式会社開発部

耐熱アルミニウム合金2018並びに2218の 高温強度についての2,3の実験

深 井 誠 吉* 竹 内 勝 治*

Some Experiments on the High Temperature Mechanical Properties of 2018 and 2218 Aluminium Alloys

by Seikiti Hukai and Katsuzi Takeuchi

The high temperature mechanical properties of 2018 aluminium alloy have been published⁽¹⁾, but it should be needed to study the properties more in details. The present investigation is the compilation of the several research experiments conducted here on the tensile and fatigue properties of 2018-T6 and 2218-T6 aluminium alloys from room temperature to 300°C. We further discussed the effect of shot-peening on the fatigue strengths of 2018-T6 aluminium alloy for the notched and unnotched specimens at room temperature and 200°C.

The chemical compositions and the mechanical properties of the materials are shown in Table 1 and 2, respectively.

The fatigue tests are conducted at the temperature ranges between room temperature and 300°C and the fatigue strengths are measured at 10⁷ cycles. The fatigue testing machines are Krouse high speed high temperature fatigue tester (3,000 or 5,000 rpm) or Ono's high temperature rotary-bending fatigue tester. The shapes of the fatigue test specimen are shown in Fig. 1. The unnotched specimens are finished with emery paper 4/0 and notched ones are of two types, one is of semi-circular groove and the other is of 60°-V notch and they are as machined.

The shot-peening treatment are done on the unnotched and semi-circular groove notched specimen. The shot-peening machine is of the centrifugal type and the shot is of cut-wire shot. In order to determine the working conditions, the other specimens of the standard form for rotary-bending fatigue test is shot-treated in five conditions shown in Table 3 and the fatigue strengths are measured on 1,700 rpm stress reversals. In the present investigation, the working condition I in Table 3 is employed for this condition gives the highest fatigue strength.

The high temperature tensile properties in relation to the temperature are shown in Fig. 4 for 2018-T6 and 2218-T6 aluminium alloys. The present result shows that the 2018-T6 aluminium alloy has the higher static strength than that of 2218-T6 aluminium alloy at temperatures between 100° and 150°C, and there is not much of difference in it between the two specimens at above 200°C. Fig. 5 shows the tensile properties of 2018-T6 aluminium alloy related to the soaking time at 200°C.

The S-N curves of 2018-T6 and 2218-T6 aluminium alloys are shown in Figs. 6 and 7, respectively. The fatigue strengths and the reduction percentages of them are shown in Table 4, Figs. 8 and 9 refer to the relations between the temperature and the fatigue strength, and the reduction percentage, respectively. The fatigue strength of 2018-T6 aluminium alloy become lower with the increasing temperature and the rate of decrement become somewhat prominent at around 180°C. The reduction percentages of fatigue strengths are 10.9 percent at 100°C, 26.7 percent at 200°C and 47.3 percent at 250°C. Whereas in 2218-T6 aluminium alloy the fatigue strengths are more or less the same in the temperature range between room temperature and 150°C, and with the increasing temperature the fatigue strength becomes lower. The reduction percentages in this case

*研究部 工学博士

are 13.3 percent at 200°C, 50.0 percent at 250°C and 59.3 percent at 300°C. 2018-T6 aluminium alloy seems to show the lower fatigue strength than that of 2218-T6 aluminium alloy at temperature range 100~150°C as shown in Fig. 8. The experiments are conducted at 3,000 or 5,000 rpm, but their high temperature fatigue strength might not be influenced by the speed of loading cycles in the case above mentioned.

The S-N curves of non-shot-treated and shot-treated 2018-T6 aluminium alloy at room temperature and 200°C are shown in Figs. 10 and 11, respectively. The fatigue strengths and increment percentages of fatigue strengths comparison with non-shot-treated specimens are shown in Table 5, and Fig. 12 shows the fatigue strengths and comparative notch sensitivity related to the theoretical stress concentration. The fatigue strengths of non-shot-treated specimens at room temperature and 200°C decrease remarkably with sharpness of notch from the values of unnotched specimens. It seems to show the notch sensitivity of the specimen is not so affected by the test temperature. The effects of shot-treatment on the fatigue strengths are remarkable for the semi-circular groove notched specimen and increment percentage of fatigue strength at room temperature is larger than that at 200°C. In the case of unnotched specimen, the fatigue strength of shot-treated specimen has 8.4 percent higher value than that of non-treated one at room temperature, but inversely decreased 4.8 percent at 200°C. Figs. 13, 14 and 15 show the typical examples of micro-vickers hardness value of each specimen before or after fatigue tests. The work hardening layer of the surface produced by the shot-treatment before the fatigue test is about 0.2mm thick, and those layer in the case of shot-treated unnotched specimen disappeared as shown in Fig. 14 after fatigue test at 200°C.

From the above results it seems that the shot-peening has a large effect on the increment of the fatigue strength of 2018-T6 aluminium alloy, but this is due to the different choices of conditions of shot-peening. In Table 7 and Figs. 16, 17 and 18, the fatigue strengths and the S-N curves of several aluminium alloys after shot-peening are shown. In these cases there is scarcely any effect of shot-peening on the fatigue strength. Therefore the case of 2018-T6 aluminium alloy might be imagined as a special case.

1. 緒 言

耐熱アルミニウム合金 2018 の高温強度に関しては既に P.L. Thorpe¹⁾ らの実験が発表されているが、どの程度の高温性能をもつかさらに詳しく検討する必要があろう。本報は耐熱アルミニウム合金 2018-T6 並びに 2218-T6 について常温ないし 300°C における引張性質並びに疲労強度を比較すると共に、2018-T6 平滑並びに切欠材にショットピーニング加工を施すことにより常温並びに 200°C における疲労強度がどの程度改善されるか検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

供試材の化学成分並びに機械的性質は Table 1 および 2 にそれぞれ示す。なお、2018-T6 材は試材 A および B の

2種類を実験に供したが、前者は常温ないし 300°C の高温引張試験に用い、後者は 200°C における長時間保持の引張試験および高温疲労試験に用いた。

2.2 高温引張試験

高温引張試験は 100°ないし 300°C の範囲に亘って行った。実験はアムスラー式引張試験機に加熱炉を取り付け、試験片を所要温度に 0.5 時間保持した後、引張性質は引張速度 0.3 または 0.5%/mn で測定した。ただし、200°C で長時間保持の実験は 100 時間までとし、各加熱時間か

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Alloy	Chemical composition, %									
	Cu	Mg	Ni	Fe	Si	Mn	Zn	Cr	T i	Al
2018 A	3.91	0.68	2.12	0.22	0.47	Tr	0.04	Tr	0.01	Bal
2018 B	4.21	0.89	2.07	0.18	0.54	Tr	0.04	Tr	0.01	Bal
2218	4.34	1.51	2.05	0.23	0.81	0.03	0.05	Tr	0.01	Bal

Table 2 Mechanical properties of specimens.

Alloy	Size and working condition	Heat treatment	Tensile properties ⁽¹⁾						Brinell hardness, 10/500/30	Charpy impact value, kg-m/cm ²
			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, %		
2018-T6	A ⁽²⁾	18mmφ, 515°C×1h, H.W.Q. and forged	20.2	32.2	42.0	53.1	13	23	114	1.30
2018-T6	B ⁽³⁾	180°C×10h, A.C.	18.9	31.4	42.1	54.9	14	25	112	1.30
2218-T6	18mmφ, extruded	510°C×1h, H.W.Q. and 170°C×12h, A.C.	17.8	33.0	40.9	—	11	—	131	0.63

(1) Specimen size : JISZ2241 (Dia. of parallel section is 14mmφ and gauge length is 50mm).

(2) Specimen used for the high temperature tensile test from room temperature to 300°C.

(3) Specimen used for the high temperature fatigue tests.

ら 0.5 時間除去しただけ他の加熱炉で保持後空冷し、つぎに前述の実験を行った。耐力の測定方法は従来と全く同じとした。

試験片は平行部の直径 9 または $6.4 \text{ mm}\phi$ とし、その標点距離は耐力測定装置の関係から 25.4 mm とした。

2.3 疲労試験

試験温度は常温ないし 300°C とし、実験は繰り返し回数 10^4 ないし 3×10^7 の範囲に亘って行った。疲労試験機は高温小野式疲労試験機 IV 型 (3,000 rpm) または Krouse 高速度高温疲労試験機 (3,000 または 5,000 rpm) を用いた。試験片の温度の測定方法は従来と全く同じであり、実験は試験片が所要温度に到達後 1 時間無負荷運転した後負荷した。

試験片は Fig. 1 に示す。平滑試験片は直径 $8 \text{ mm}\phi$ とし、その仕上はエメリーリング紙 4/0 仕上とした。切欠試験片は半円型環状切欠並びに 60° -V 型環状切欠とし、切欠部は旋削加工のままとして投影器で 50 倍に拡大し、標準寸法と比較して $\pm 0.02 \text{ mm}$ の範囲内にあるもののみを試験に供した。⁴⁾ なお、切欠試験片の形状係数 α_s は Neuber の計算式によるとそれぞれ 1.8 または 3.0 に相当する。

2.4 ショットピーニング加工の条件

ショットピーニング加工は前述のように仕上げた平滑並びに半円型環状切欠試験片について実施した。加工は遠心力型実験用機 (羽根車直経: 250 mm、羽根: 幅 40 × 長さ 75 mm、6 枚、回転数: 1,500~5,000 rpm、試片回転速度: 50 rpm、コムベヤ移動せず) を用いて行い、ショットはカットワイヤショットを用いた。

ショットピーニングの加工条件をえらぶため、別の 2018-T6、 $18 \text{ mm}\phi$ 鍛造棒を小野式標準試験片に成形してから Table 3 に示す 5 条件で加工した後、その疲労強度を測定した。S-N 曲線は Fig. 2 に示し、疲労強度は Table 3 に併せて示す。その結果によると加工条件 I が最も高い疲労強度をもつて、本実験ではそれをえらんだ。

ショットピーニング加工後の試験片表面のアラサの代表例を小坂技研製 MD-III 型触針式アラサ計 (縦倍率 300、横倍率 20) を用いて測定した結果は Fig. 3 に示す。また、Photo. 1 はショットピーニング加工前と後の試験片軸方

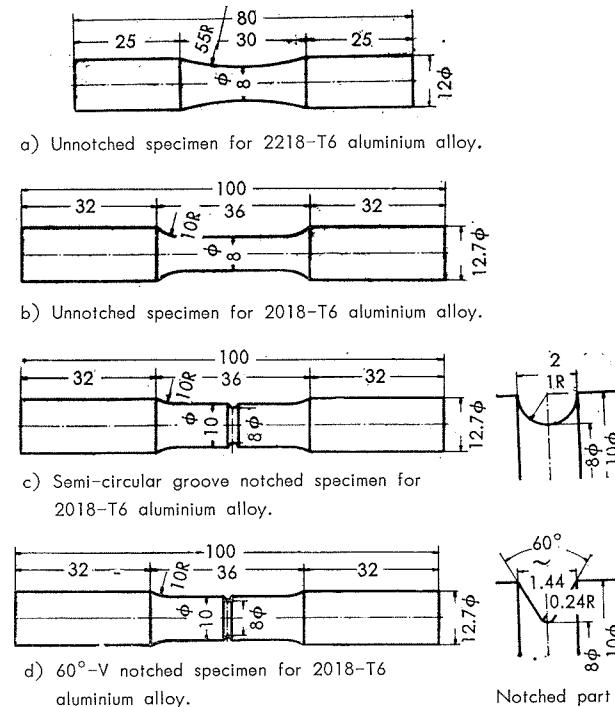


Fig. 1 Forms and dimensions of fatigue test specimens.

向断面の顕微鏡写真の各 1 例を示す。

2.5 疲労試験片の断面のカタサ

ショットピーニング加工をしたもの並びにしないものについて疲労試験前と 200°C で疲労試験後における軸方向断面のカタサ分布を測定した。実験はライツ型微小硬度計 (荷重 25g) を用いて表面より 0.1 mm の間隔で 2 mm まで測定を行った。

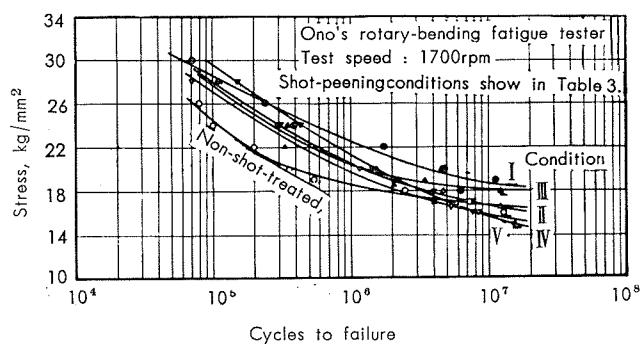


Fig. 2 S-N curves of shot-treated 2018-T6 aluminium alloy.

Table 3 Shot-peening conditions and fatigue strengths of 2018-T6 aluminium alloy.⁽¹⁾

Mark	Shot-peening condition				Fatigue strength, ⁽³⁾ kg/mm²			Percentage of fatigue strengths, %		
	Size of shot, mm	Speed of shot, m/s	Total wt. of shot, kg	Dia. of out-let, mmφ	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
Non-shot treated ⁽²⁾	—	—	—	—	24.5	18.8	16.7	100	100	100
I	0.5	49	4	15	28.7	22.6	18.7	117	120	112
II	0.7	65	3	15	28.1	20.7	16.7	115	110	100
III	0.7	65	3	7	27.7	20.5	18.2	113	109	109
IV	0.7	65	1	15	27.1	19.7	15.8	111	105	95
V	1.0	82	2.5	15	29.5	21.6	15.7	121	115	94

(1) Tensile strength: 42.8 kg/mm^2 , Yield strength: 32.9 kg/mm^2 , Elongation: 13%.

(2) Finishing of surface of the specimen is emery polished.

(3) The Ono's rotary-bending fatigue tester has been used for the fatigue experiments.

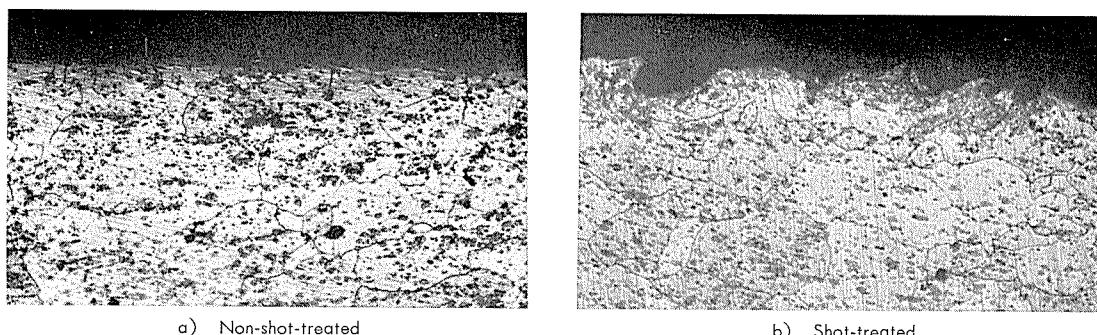


Photo. 1 Micro-structure of longitudinal section of the 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B). $\times 100$

3. 実験結果および考察

3.1 高温引張性質

2018(試材A)および2218各T6材の高温引張性質は温度との関係においてFig. 4に示す。Fig. 5は2018-T6材(試材B)の200°Cにおける保持時間と引張性質の関係を示す。得られた結果を検討するとつぎのようである。

(1) 引張強さは両材質とも温度の上昇に伴って常温の値より徐々に低くなる傾向をもつが、2018-T6材は150°C、2218-T6材は200°Cをこえるとその割合が著しくなる。2018-T6材の耐力は100°Cの値が常温の場合よりも若干高く、2218-T6材のそれは150°C附近まで常温の値と大差ないが、いずれもさらに温度が高くなると急激に低下し始める。2018-T6材の伸びは温度の上昇につれて常温の値より次第に増加する傾向をもつが、2218-T6材のそれは250°C附近まで常温の値と大差なく、それ以上の温度になると急に増加する。

つぎに、両材質の静的強度を比較すると、本実験の範囲内では2018-T6材の方が2218-T6材よりも100ないし150°Cにおいて高い値をもつが、200°C以上になると両材質間に差が殆ど見受けられない。

(2) 2018-T6材の引張性質はFig. 5に示したように保持時間によって変るようである。すなわち、引張強さ並びに伸びは保持時間の増加に伴って次第に減少するが20時間以上になると略一定値に近づく傾向をもつ。耐力は保持時間の増加に伴って0.5時間保持の値より若干向上した後低下し始め、20時間以上になると略一定値に近づいてゆく。

(3) 以上のようにおよそ20時間になると静的強度は安定したが、それは後述する200°Cの疲労試験において繰り返し数 3.42×10^6 (無負荷運転1時間分を除く)に相当する時間である。したがって、それ以上の繰り返し数においては加熱による材質の変化は安定するわけであるから応力による影響のみを考えればよいのかかも知れない。後述の各疲労試験は1時間加熱後実施した次第であるが、実際には20時間以上の加熱を行ったのち実験する方が妥当なようにも考えられよう。

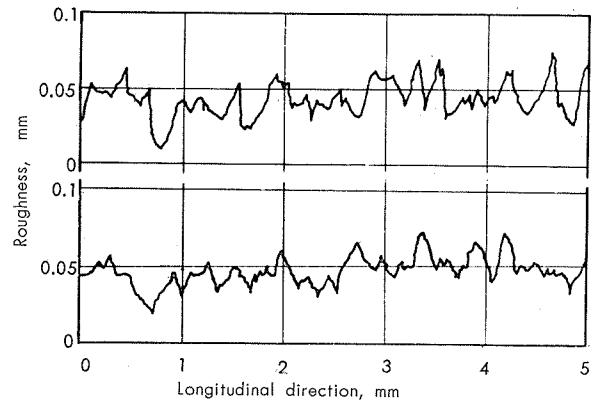


Fig. 3 Typical examples of roughness of the shot-treated surface of unnotched 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B).

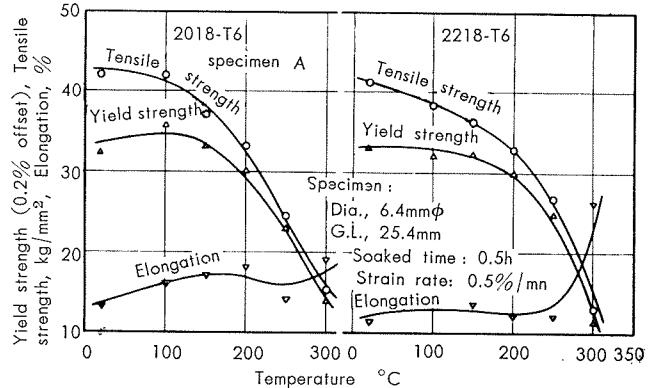


Fig. 4 Tensile properties at high temperature of the specimens.

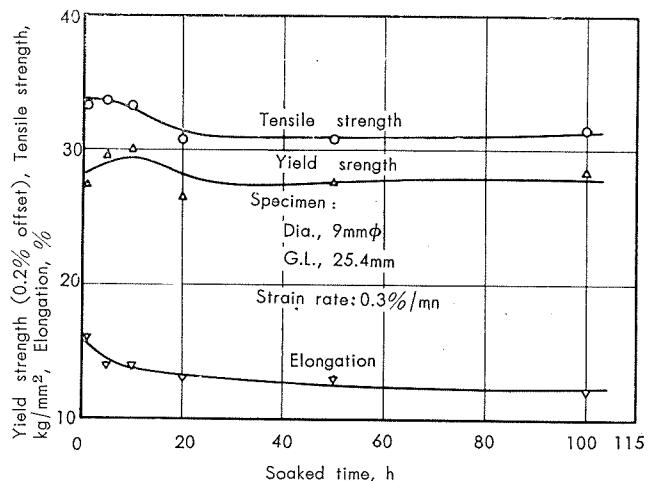


Fig. 5 The change of high temperature tensile properties versus soaking time at 200°C before the tension test of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B).

3.2 平滑試験片の高温疲労強度

S-N 曲線は試材別に Fig. 6 並びに 7 にそれぞれ示す。各繰り返し回数における疲労強度並びに常温の疲労強度に対する減少率は Table 4 に示し、温度との関係において Fig. 8 および 9 にそれぞれ示す。2018-T6 材の常温における S-N 曲線は後述する Fig. 10 の常温における実験点を含んでおり、後者の S-N 曲線に実験点がかなりよく一致したので前者の実験を一部省略した。得られた結果について検討するとつきのようである。なお、以下においてはとくに記さない限り疲労強度は繰り返し回数 10^7 の値を用いる。

(1) 2018-T6 材の疲労強度は温度の上昇につれて常温の値より次第に低くなり、 180°C 附近からその割合がやや著しくなる。この傾向は P.L. Thorpe らの実験結果と一致した。疲労強度の減少率は 100°C で 10.9%、 200°C で 26.7%、 250°C で 47.3% であった。これに対して、2218-T6 材の疲労強度は常温ないし 150°C の範囲では余り変化なく、さらに温度が高くなると疲労強度が次第に低くなり、その減少率は 200°C で 13.3%、 250°C で 50%、 300°C で 59.3% であった。

(2) 疲労強度は 2018-T6 材の方が 2218-T6 材より 100ないし 150°C の範囲に亘ってやや低いように見受けられる。前者は 3,000 rpm、後者は 5,000 rpm の繰り返し速度における実験なので繰り返し速度の相違が高温疲労強度におよぼす

Table 4 Fatigue strengths and reduction percentage of fatigue strength of specimens.

Alloy	Tempera-ture, °C	Fatigue strength, kg/mm²			Reduction, (%)		
		10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles	10^5 cycles	10^6 cycles	10^7 cycles
2018-T6 (Specimen B)	Room tem-perature	26.8	19.4	16.5	0	0	0
	100	25.3	18.2	14.7	5.6	6.2	10.9
	150	22.8	18.0	14.3	14.9	7.2	13.3
	180	22.4	17.4	12.9	16.4	10.3	21.8
	200	23.5	17.0	12.1	12.3	12.4	26.7
	250	20.1	13.8	8.7	25.0	28.9	47.3
2218-T6	Room tem-perature	24.8	17.4	15.0	0	0	0
	100	24.4	18.0	15.2	1.6	-3.4	-1.3
	150	22.3	17.4	15.4	10.1	0	-2.7
	200	21.7	16.1	13.0	12.5	7.5	13.3
	250	19.3	13.0	7.5	22.5	25.3	50.0
	300	15.2	8.9	6.1	38.7	48.8	59.3

(1) Reduction percentages refer to the fatigue strengths at room temperature.

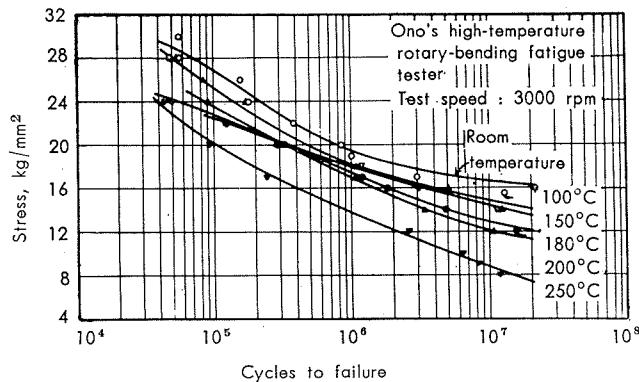


Fig. 6 S-N curves of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B).

影響も考える必要がある。例えば、鉄鋼における疲労破壊は繰り返し回数よりも負荷時間によって決まる例が多く見受け

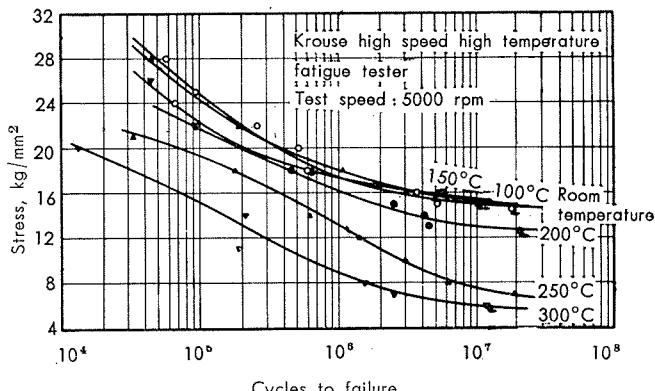


Fig. 7 S-N curves of 2218-T6 aluminium alloy.

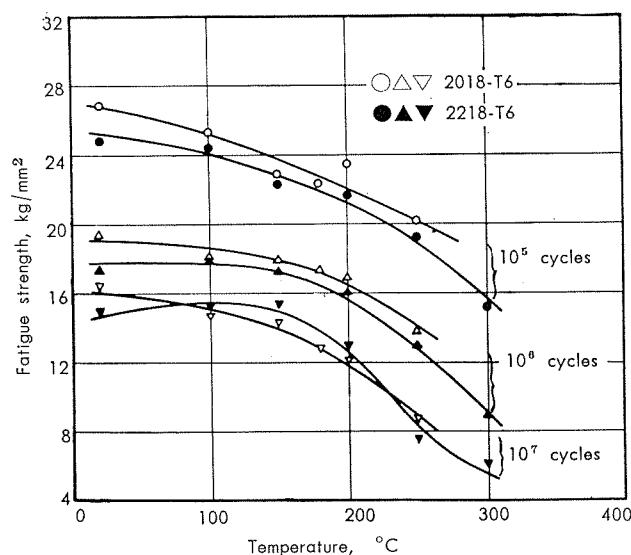


Fig. 8 Relations between the temperature and the fatigue strength at each cycle of specimens.

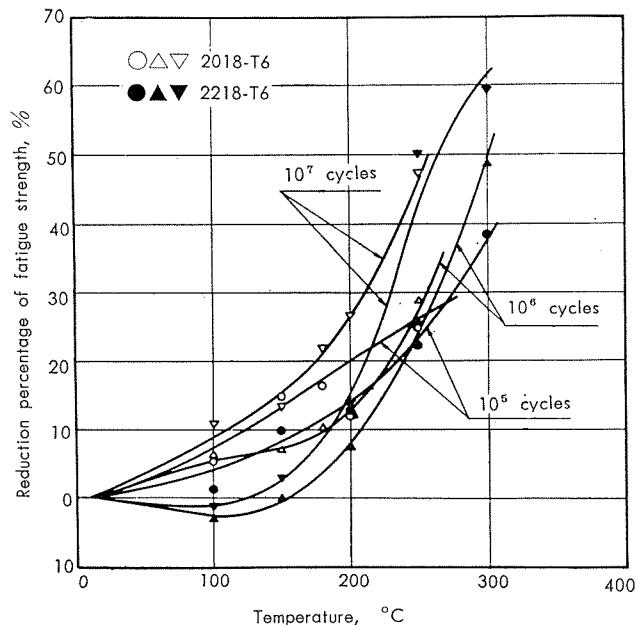


Fig. 9 Relations between the temperature and the reduction percentage of fatigue strength at each cycle of specimens.

6) られるが、それらは繰返速度が主として 2500 rpm 以下の実験が大部分であり、また、7500 rpm 以上になると逆に低下する傾向をもつ場合もある。また、著者らがアドミラリティ黄銅について繰返速度 1000, 5000 並びに 8000 rpm⁷⁾ の3条件で常温ないし 400°C の範囲に亘って実験した結果によると、繰返速度と疲労強度の関係は温度によって若干異なる傾向をもつ。200°C の場合は 1000 rpm の方が 5000 並びに 8000 rpm より 1 kg/mm² ほど高い疲労強度をもち、300°C と 400°C では 1000 rpm より 5000 rpm の方が 3 または 2 kg/mm² ほど疲労強度が高いが 8000 rpm になると 5000 rpm より 1 kg/mm² 程度低い値を示した。この実験結果から見当をつけると繰返速度 3000 rpm と 5000 rpm における疲労強度の差は 1 kg/mm² 程度以内とみなされる。したがって、繰返速度 3000 rpm と 5000 rpm における疲労強度の相違は殆どないとみなすか、または、2218-T6 材の繰返速度の方が 2018-T6 材よりも大であるから疲労強度も僅かながら高い値を得たとみなすのが妥当であろう。

3.3 2018-T6 材の常温並びに 200°C における切欠疲労強度とそれにおよぼすショットピーニング加工の影響

S-N 曲線は試験温度別に Fig. 10 および 11 にそれぞれ示す。各繰回事数における疲労強度並びにショットピーニング加工による疲労強度の増加率は Table 5 に示し、切欠係数 β_k は Table 6 に示す。Fig. 12 は横軸に α_k をとり、縦軸に疲労強度または β_k の逆数をとり、それぞれの関係を示したものである。Fig. 13 は疲労試験前のカタサ分布を試験片中央部について測定した 1 例を試験片別に示す。Fig. 14 はショットピーニング加工後 200°C で疲労試験した平滑試験片について破面の近くのカタサ分布の数例を示し、比較のために Fig. 15 はショットピーニングしないものについて同様に測定した数例を示す。得られた結果について検討するところのようである。

(1) 疲労強度は α_k が大きくなるにつれて低下し、したがって β_k も大きくなるがその傾向は常温並びに 200°C とも同じである。 β_k は常温よりも 200°C の方が若干小さい値をもつ程度であるからそれにおよぼす温度の影響は比較

Table 5 Fatigue strengths and increment percentage of the fatigue strengths of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B).

Temperature, °C	Theoretical stress con- centration factor, α_k	Shot peening	Fatigue strength, kg/mm ²			Increment, (%)		
			10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles	10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles
Room tempera- ture	1	Non	27.5	19.0	16.5	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	29.5	23.2	17.9	7.4	22.2	8.4
	1.8	Non	18.5	13.2	10.3	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	21.1	17.1	14.5	14.0	29.5	40.7
	3.0	Non	15.1	9.5	7.6	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	—	—	—	—	—	—
200	1	Non	23.3	17.7	12.5	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	23.0	17.4	11.9	— 1.3	— 1.7	— 4.8
	1.8	Non	15.8	11.3	8.2	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	17.6	12.9	9.0	11.4	14.2	9.7
	3.0	Non	12.8	8.8	6.5	—	—	—
		Condition I ⁽¹⁾	—	—	—	—	—	—

(1) Shot-peening condition is the I in Table 3.

(2) Increments of the fatigue strength refer to that of non-shot-treated specimen.

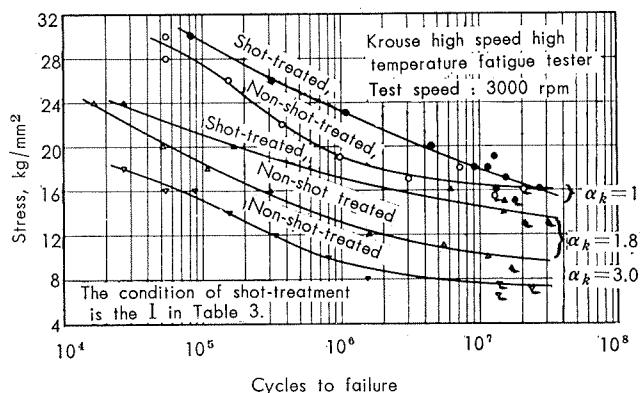


Fig. 10 S-N curves of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B) at room temperature.

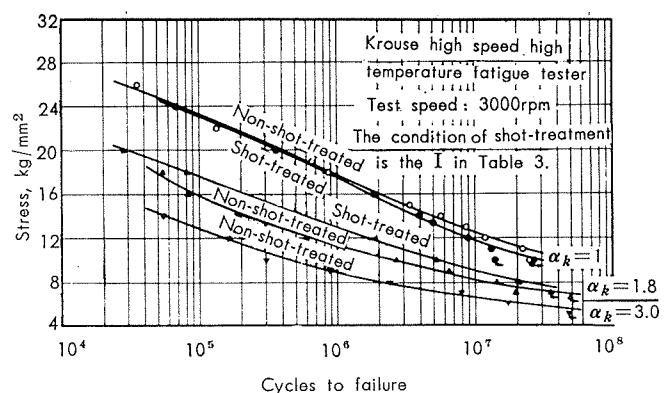


Fig. 11 S-N curves of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B) at 200°C.

Table 6 Fatigue strength reduction factors of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B).

Temperature, °C	Theoretical stress con- centration factor, α_k	Shot-peening	Fatigue strength reduction factor, β_k		
			10 ⁵ cycles	10 ⁶ cycles	10 ⁷ cycles
Room tempera- ture	1.8	Non	1.49	1.44	1.60
		Condition I ⁽¹⁾	1.82	2.00	2.12
	3.0	Non	1.40	1.36	1.23
		Condition I ⁽¹⁾	—	—	—
	1.8	Non	1.47	1.57	1.53
		Condition I ⁽¹⁾	1.82	2.01	1.92
200	3.0	Non	1.31	1.35	1.32
		Condition I ⁽¹⁾	—	—	—

(1) β_k = fatigue strength of unnotched, shot-treated specimen / fatigue strength of notched, shot-treated specimen.

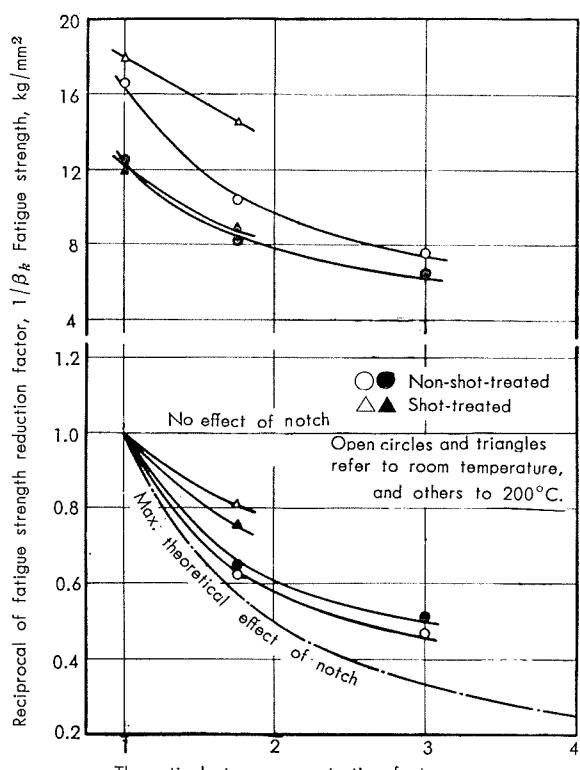


Fig. 12 Fatigue strengths and comparative notch sensitivity data of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B) at room temperature and 200°C.

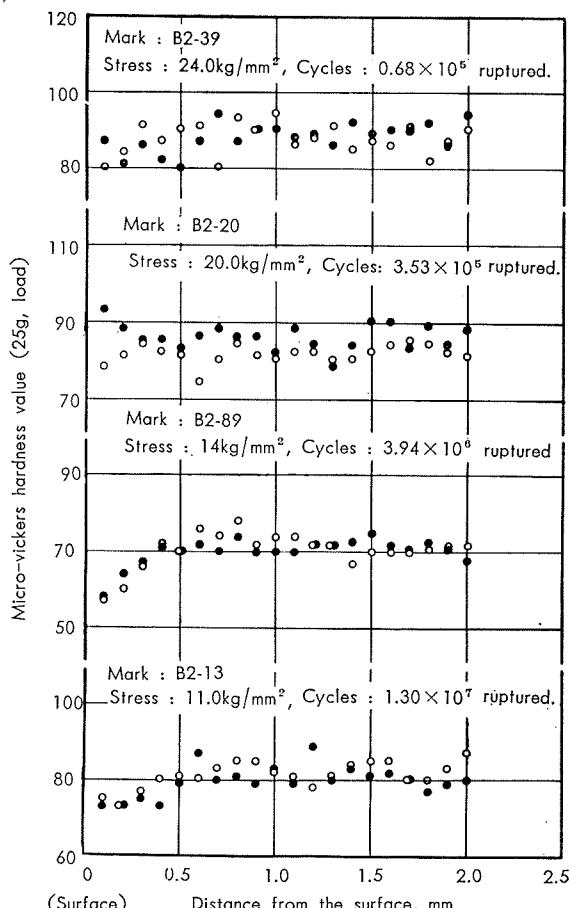


Fig. 14 Hardness distributions from the surface to the center in shot-treated 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B, unnotched) after the fatigue test at 200°C.

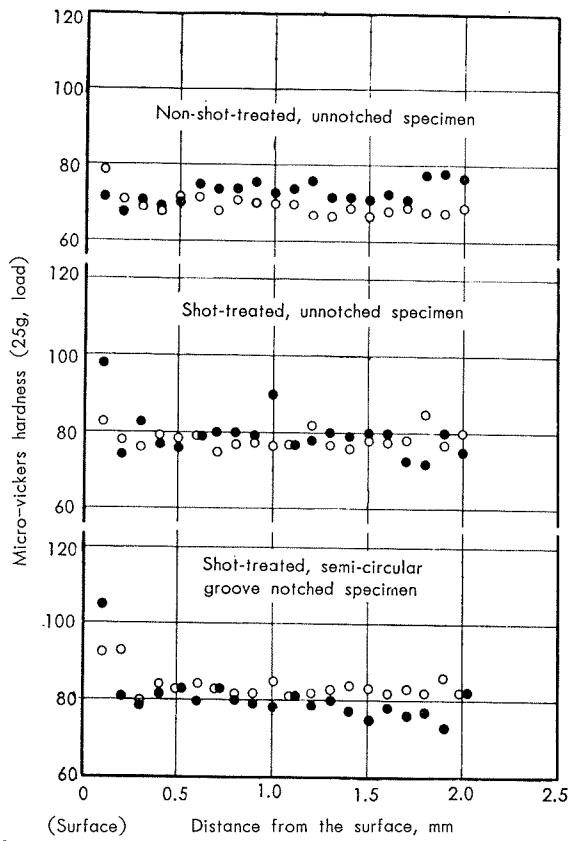


Fig. 13 Hardness distributions from the surface to the center of 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B) before the fatigue test.

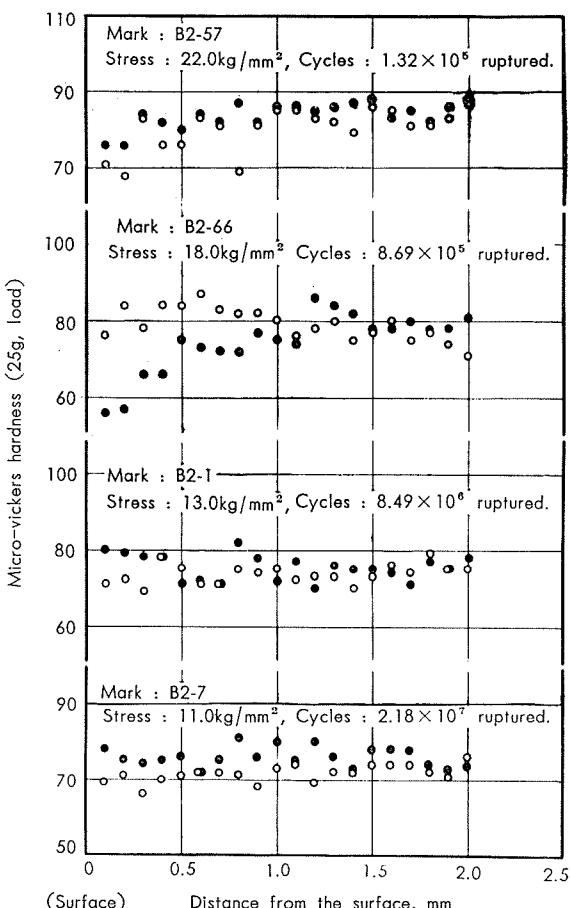


Fig. 15 Hardness distributions from the surface to the center in non-shot-treated 2018-T6 aluminium alloy (Specimen B, unnotched) after the fatigue test at 200°C.

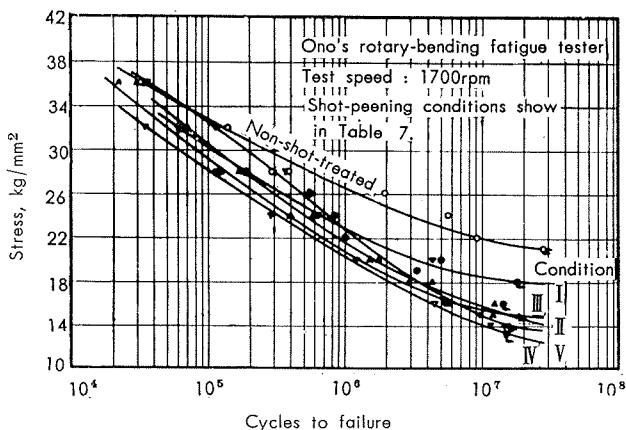


Fig. 18 S-N curves of shot-treated specimens of 7075-T6 aluminium alloy.

線を比較すると、ショットピーニング加工したものと非加工のS-N曲線は繰り返し数が少ないものと多いものとほぼ一致しているが、繰り返し数が多くなると下方に位置する傾向をもつ。ショットピーニング加工によって形成された表面の硬化層の厚さはFig. 13によると0.2 mm程度であり、その硬化量は深さ0.1 mmの位置で内部よりも Hv 20程度であった。200°Cで疲労試験後のカタサは表面と内部における差が殆ど見受けられない。200°Cの場合は加熱のために表面の硬化層が消失してアラサのみが疲労強度に影響をおよぼしたのであろう。

つぎに、半円型環状切欠試験片の常温の場合はショットピーニング加工したものと非加工のS-N曲線がしないものよりも上方にあり、繰り返し数の増加についてその差が大きくなる傾向をもつ。このような例は鉄鋼の場合には見受けられており、ショットピーニング加工によって生じた残留応力が¹¹⁾切欠が鋭いほど大きいことによると考えられている。本実験の場合、ショットピーニング加工によって形成された表面硬化層の程度はFig. 13に見られるように平滑試験片のそれとほぼ同じであるから、前述の半円型環状切欠試験片の疲労強度に関してはさら確かめることが必要であろう。200°Cの場合はショットピーニング加工したものと非加工のS-N曲線がしないものよりも若干上方に位置する程度なので、平滑試験片におけると類似の傾向をもつものとみなして差支えなかろう。

(3) なお、Fig. 14並びに15において試験片の内部におけるカタサはFig. 13における試験前の値よりも若干高くなっている場合があり、それは比較的小さい繰り返し数で破壊した試験片に見受けられる。このような傾向は析出現象と関係があるのかも知れない。

また、ショットピーニング加工は試験片の表面に硬化層をつくるわけであるが、Table 7に示した2014-T6並びに7075-T6の場合はカタサを測定しても表面附近におけるカタサの向上が殆ど見受けられず、2025-T6材はショットピーニングの加工条件によって僅かながら見受けられる場合もあった。したがって、鉄鋼におけるような著しいカ

タサの向上は見受けられなかったことも附記する。

3.4 高温における強度の検討

以上の各実験より得られた静的強度並びに疲労強度をまとめてTable 8に示す。Fig. 19は温度との関係において各強度を図示したものであり、他の文献における値も併せて示した。以上の結果から高温強度を検討するとつきのようになる。

(1) 2018-T6材の静的強度並びに疲労強度は温度の上昇につれて次第に低くなる傾向をもつが、150°C程度までは常温の値と余り差がないようである。しかし、Reynolds社の資料によると、10,000時間加熱後の引張強さは100°Cをこえると著しく低下している。したがって、高温で使用する温度の限界は100ないし150°C程度であって、200°Cの場合は静的強度の低下をかなり見込む必要があろう。

(2) 2218-T6材は静的強度並びに疲労強度が常温ないし150°Cの範囲に亘って余り変わらない。2018-T6材よりも優れているとみなされるのは以上の点であり、200°C以上になると2018-T6材と同程度の各強度をもつ。

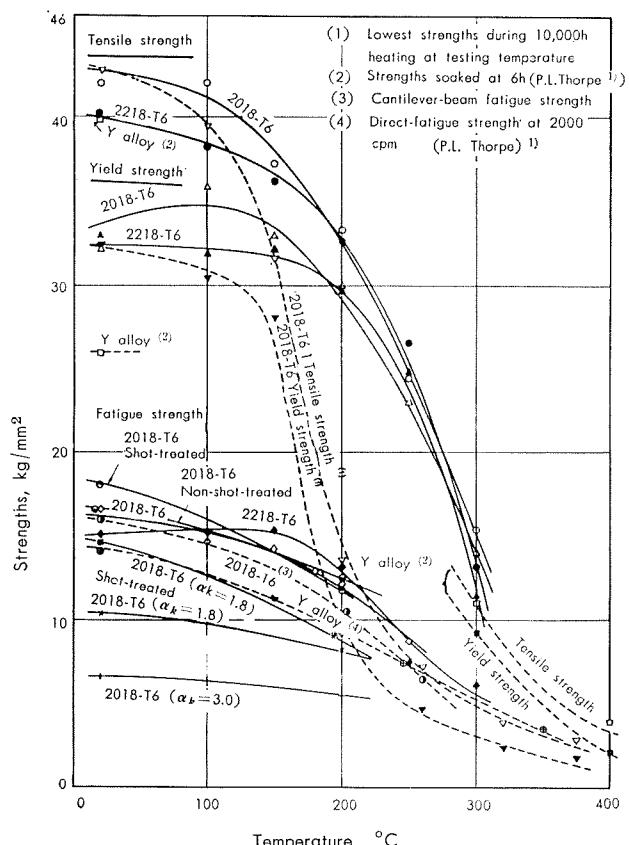


Fig. 19 High temperature strengths of 2018-T6 and 2218-T6 aluminium alloys.

4. 結語

耐熱アルミニウム合金2018および2218各T6材について高温における引張性質並びに疲労強度を比較すると共に、

の小さいようである。

(2) ショットピーニング加工が疲労強度におよぼす効果は平滑試験片よりも半円型環状切欠試験片の方に大であり、また200°Cよりも常温において顕著であった。すなはち、平滑試験片はショットピーニング加工したことによって疲労強度が常温で8.4%向上し、200°Cでは4.8%ほど低下した。半円型環状切欠試験片の場合は常温で40.7%、200°Cで9.7%ほど疲労強度が向上した。

以上の結果によると、ショットピーニング加工は疲労強度の向上に効果があるよう見受けられるが、それが本当にどうかは疑わしい。平滑試験片のS-N曲線を比較すると常温の場合は繰り返し数 3×10^7 附近においてショットピーニング加工したものとしないもののS-N曲線が交わるような傾向をもち、前述のFig.2の場合も繰り返し数 10^7 以上の実験点をさらに求めれば同様な傾向が得られるのかも知れない。2018-T6材と同程度の静的強度をもつ2025-T6

材とそれよりも高い値をもつ2014-T6並びに7075-T6材についてショットピーニング加工が疲労強度におよぼす影響を検討した結果を比較のために示すとつきのようであった。各試験材の機械的性質、ショットピーニングの条件並びに疲労強度はTable 7に示し、S-N曲線は材質別にFig.16ないし18にそれぞれ示す。以上の結果によるとショットピーニングしたものとしないものよりも低い値をもつ傾向があり、かつ、静的強度の高いものほど顕著なようである。2017-0材はショットピーニング加工により疲労強度が11%向上した実験があるから静的強度が低いものには効果があるよう見受けられるが、前述したような静的強度の高いものには逆に悪影響をおよぼしている。したがって、本実験においてはTable 3に示した結果から最良のショットピーニング加工条件をえらんで実験を行ったために疲労強度の向上に効果があるような結果を得たものとみなされる。つぎに、平滑試験片の200°CのS-N曲

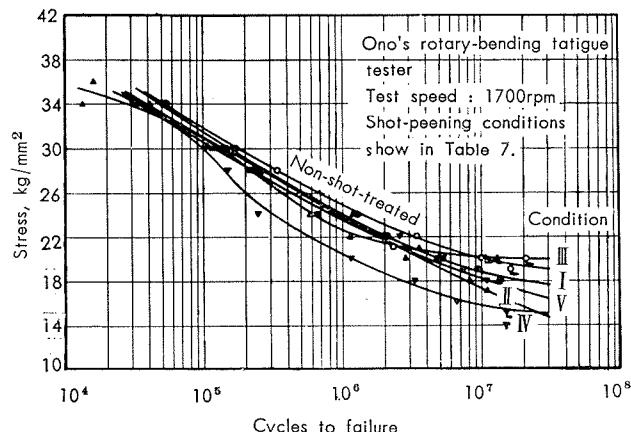


Fig. 16 S-N curves of shot-treated specimens of 2014-T6 aluminium alloy.

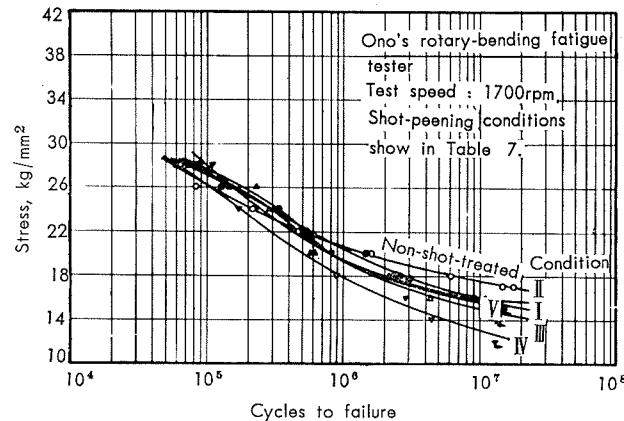


Fig. 17 S-N curves of shot-treated specimens of 2025-T6 aluminium alloy.

Table 7 Shot-peening conditions and fatigue strengths of some aluminium alloys.

Alloy	Tensile properties			Shot-peening condition					Fatigue strength, (2) kg/mm²		
	Yield strength (0.2% offset), kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %	Mark	Size of shot, mm	Speed of shot, m/s	Total wt. of shot, kg	Dia. of out let, mmφ	10⁵ cycles	10⁶ cycles	10⁷ cycles
2014-T6 (16mmφ, extruded)	49.1	54.7	12	Non-shot-treated (1)	—	—	—	—	31.8	24.9	20.0
				I	0.5	49	4	15	31.5	24.2	18.7
				II	0.7	65	4	15	31.0	23.6	17.4
				III	0.7	65	4	7	31.0	22.5	20.2
				IV	0.7	65	1	15	29.9	20.6	15.7
				V	0.7	82	4	15	31.0	23.3	18.2
2025-T6 (18mmφ, forged)	26.3	40.2	17	Non-shot-treated (1)	—	—	—	—	26.3	20.8	17.5
				I	0.5	49	4	15	27.2	20.5	15.8
				II	0.7	65	4	15	27.5	19.4	16.1
				III	0.7	65	4	7	27.7	19.5	15.0
				IV	0.7	65	1	15	26.2	17.8	12.9
				V	0.7	82	4	15	28.3	19.4	15.6
7075-T6 (20mmφ, extruded)	62.4	67.6	9	Non-shot-treated (1)	—	—	—	—	32.8	26.5	21.9
				I	0.5	49	4	15	30.3	23.1	18.5
				II	0.7	65	4	15	30.6	21.7	15.9
				III	0.7	65	4	7	29.1	21.0	15.5
				IV	0.7	65	1	15	28.3	20.4	14.2
				V	0.7	82	4	15	32.5	23.0	15.0

(1) Finishing of surface of the specimen is emery polished.

(2) The Ono's rotary-bending fatigue tester has been used for the fatigue experiments.

Table 8 High temperature strengths of specimens.

Alloy	Tempera-ture, °C	Tensile properties			Fatigue strength (10 ⁷ cycles), kg/mm ²	Fatigue strength (10 ⁷ cycles), kg/mm ²				
		Elastic limit, kg/mm ²	Yield strength, kg/mm ²	Tensile strength, kg/mm ²		Unnotched, kg/mm ²	Notched, ($\alpha_k=1.8$), kg/mm ²	Notched, ($\alpha_k=3.0$), kg/mm ²	Shot-treated, (Unnotched), kg/mm ²	Shot-treated, Notched, ($\alpha_k=1.8$), kg/mm ²
2018-T6	Room temperature	20.2	32.2	42.0	16.5	16.5	10.3	7.6	17.9	14.5
	100	—	35.9	42.0	14.7	—	—	—	—	—
	150	—	33.0	37.2	14.3	—	—	—	—	—
	180	—	—	—	12.9	—	—	—	—	—
	200	—	30.1	33.3	12.1	12.5	8.2	6.5	11.9	9.0
	250	—	23.0	24.4	8.7	—	—	—	—	—
	300	—	14.0	15.3	—	—	—	—	—	—
2218-T6	Room temperature	17.8	33.0	40.9	15.0	—	—	—	—	—
	100	—	31.9	38.2	15.2	—	—	—	—	—
	150	—	32.2	36.2	15.4	—	—	—	—	—
	200	—	29.9	32.8	13.0	—	—	—	—	—
	250	—	21.7	26.5	7.5	—	—	—	—	—
	300	—	11.3	13.1	6.1	—	—	—	—	—

2018-T6材についてショットピーニング加工が常温並びに200°Cにおける疲労強度をどの程度改善するか検討した。得られた結果はつぎのようである。

(1) 静的強度は2018-T6材の方が100°ないし150°Cの範囲において2218-T6材より高い値をもつが、200°C以上になると両材質間には差が殆ど見受けられない。

(2) 2018-T6材の高温疲労強度は常温の値より100°Cで10.9%、200°Cで26.7%、250°Cで47.3%ほど低下した。2218-T6材の場合は150°C附近まで常温の疲労強度と略同程度の値をもつが、200°Cで13.3%、250°Cで50.0%、300°Cで59.3%ほど低下した。

(3) 両材質を比較すると、2218-T6材は静的強度並びに疲労強度が常温ないし150°Cの範囲に亘って余り変わらない点が2018-T6材よりも優れているように見受けられる。

(4) 2018-T6材の疲労強度は α_k が大きくなるに従って低下し、その傾向は常温並びに200°Cとも同じである。 β_k は常温並びに200°Cとも略同程度の値をもつので、それにおよぼす温度の影響は比較的小さいようである。

(5) 2018-T6材平滑試験片の疲労強度はショットピーニング加工したことによって常温で8.4%、200°Cで-4.8%ほど向上し、半円型環状切欠試験片の場合は常温で40.7%、200°Cで9.7%ほど同様に向上了した。したがって、ショットピーニング加工が疲労強度におよぼす効果は平滑試験片よりも切欠試験片の方に大であり、常温における方が200°Cの場合より顕著であった。しかし、以上の結果によるとショットピーニング加工は疲労強度の向上に効果があるよう見受けられるわけであるが、他のアルミニウム合金につ

いての実験結果からみると必ずしも効果があるとは云い難いようである。

なお、本実験の一部は日本材料試験協会疲労部門委員会の共同研究「金属材料の高温疲労強度に関する研究」の一環として実施したものである。¹⁰⁾

文 献

- P.L. Thorpe, G.R. Tremain, R.W. Ridley : J. Inst. Metals, **77** (1950), 111.
- 深井、竹内、田中：本誌, **1**(1960), 284.
- 深井、竹内：材料試験, **9**(1960), 147.
- H. Neuber : *Kerbspannungslehre*, (1937).
- 大野、宮川：材料試験, **6** (1957), 23.
- 例えは
H.F. Moor, N.J. Alleman : Proc. ASTM, **31**(1931), 114.
河本、中川：材料試験, **2**(1953), 394.
田中：材料試験, **10** (1961), 678.
- 河本、田中、田渕：材料試験, **9** (1960), 742.
- 深井、竹内：未発表
- 竹内、本間：日金誌, **22** (1958), 14.
- 材料試験、委員会報告 **10** (1961), 628.
- 竹内、本間：日金誌, **22** (1958), 55.
- Reynolds 社: *The Aluminum Data Book*, (1959)

P
57

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 2 Apr. 1962

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法（第2報）

塩素およびチタンの定量方法について

沢田敏男 加藤栄

住友軽金属工業株式会社研究部

論 文

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法（第2報）

塩素およびチタンの定量方法について

沢田敏男* 加藤栄*

Methods for Analysis of Zirconium and

Its Alloys (Rep. 2)

Determinations of Chlorine and Titanium in

Zirconium and Zirconium-Base Alloys

by Toshio Sawada and Sakae Kato

Zirconium, having a low neutron absorption cross section, is highly desirable as a structural material in water-cooled nuclear reactor cores. Because of its specific use major concern of the metallurgist, in so far as analysis is concerned, is a knowledge of the impurity content of zirconium metal. Provided herein are the methods which developed for the determinations of chlorine and titanium in zirconium and its Alloys.

1. Chlorine : A nephelometric method has been developed for the determination of chlorine. Transfer 1.000g of the sample to a polyethylene-beaker, add 20 ml of water, 25 ml of sulfuric acid (1+4) and 10 ml of hydrofluoric acid (1+2). When the initial reaction subsides, add 2 ml of nitric acid (1+1) and 3g of boric acid, heat the solution gently until dissolution is complete. Transfer the clear, cool solution to a 100 ml volumetric flask, add 1 ml of 1% silver nitrate solution, dilute to the mark with water and mix. Allow to stand, at 20 to 40°C, for 30 min in a dark room as possible. Determine the concentration of chlorine by nephelometric measurement of the turbidity of the solution. All measurements have been made on Hitachi photoelectric photometer with nephelometric attachment, with the aid of galvanometer, using tungsten-lamp (10V, 5A) as light-source and cylindrical cell having internal diameter 15.5-mm. Linear relation holds up to 600 μg chlorine per 100 ml per 700-mm scale length. Many elements would be normally found in zirconium have no interference under the above conditions.
2. Titanium : Spectrophotometric methods have been developed for the determination of titanium.

(1) Hydrogen peroxide method

Transfer 1.000g of the sample to a polyethylene beaker, add 20 ml of water, 25 ml of sulfuric acid (1+4), and 10 ml of hydrofluoric acid (1+2). Heat until the sample is completely dissolved. Add 3g of boric acid, dissolve it by warming. Transfer the clear, cool solution to a 100 ml volumetric flask, add 5 ml of 3% hydrogen peroxide, dilute to a mark with water and mix. Measure the absorbance of the solution at 385 $\text{m}\mu$ and read the concentration of titanium from calibration curve. The absorption spectra and the wave length of maximum absorption of perteitanic complexes developed in fluoboric acid solution were very different from those in sulfuric acid solution, and those were found to change depending upon the concentrations of sulfuric acid in fluoboric acid solution as well as upon that of phosphoric acid in sulfuric acid solution (Fig. 7, 9). Under the conditions, Beer's law holds for

* 研究部

the concentration up to 7 mg of titanium per 100 ml at 385 m μ using 10-mm cell. Chromium, iron, vanadium and molybdenum do interfere, but the following amounts may be permissible: Cr³⁺; 3 mg, Fe³⁺; 1.0 mg, V⁴⁺; 300 μ g, and Mo⁶⁺; 300 μ g.

(2) Sulfosalicylic acid method

Transfer 1.000g of the sample to a platinum beaker, add 25 ml of sulfuric acid (1+4) and 10 ml of hydrofluoric acid (1+2). Heat the solution until dissolution is complete, add potassium permanganate solution (3%) dropwise to just color the permanganate, and evaporate to dense white fumes. Cool and add 30 ml of water. Heat to dissolve the salts. Add 2 ml of 10% thioglycolic acid and 30 ml of 50% sulfosalicylic acid solution to clear, cool solution, mix, and adjust the pH to 2.5 to 3.5 with ammonium hydroxide solution or hydrochloric acid (1+1). Transfer to a 100 ml volumetric flask, dilute to volume, and mix. Measure the absorbance of the solution at 390 m μ and read the concentration of titanium from calibration curve.

Under these conditions, zirconium does not produce any hydrate owing to the formation of very stable complexes with sulfosalicylic acid. Beer's law is obeyed up to 200 μ g of titanium per 100 ml overcoming the interference of zirconium. All elements would be normally found in zirconium and zirconium itself up to 1g do not show the interference under the developed procedures.

(Continued from page 109 of the April 1960 issue of Sumitomo Light Metal Technical Reports)

1. 緒 言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法については、ASTM¹⁾に鉄、ニッケル、クロム、銅、アルミニウム、マンガン、水素、窒素、ケイ素、スズおよびチタンの定量方法が定められており、我が国においてもジルコニウム分析方法原案委員会^{*}が結成されて審議・検討が重ねられた結果、鉄、マンガン、ニッケル、クロム、スズおよび窒素の定量方法についての JIS 原案が決定されつつある。

当所でも、かねてから原子炉用材料としてのジルコニウムおよびジルコニウム合金中の不純分および合金成分の分析方法の検討を重ねてきた。前報にひきつづいて、本報では塩素およびチタンの定量方法について報告する。

なお、米国 AEC の原子炉用金属ジルコニウム製品規格(1956年)によれば、塩素およびチタン量は Sponge Lot では最高 1300 および 50ppm、また Sponge Fraction では最高 1800 および 200ppm の各量となっている。

2. 塩素の定量方法**

2.1 序

非金属元素の比色分析を論じた D.F.Boltz, Editor³⁾の成書にみられるように、微量塩素の定量方法には各種の方法がある。

ジルコニウム中の塩素の定量については、塩化銀による

⁴⁾⁽⁵⁾重量法、⁴⁾⁽⁶⁾ネフエロメトリー、⁴⁾⁽⁷⁾および硝酸銀による電位差滴定法などが発表されているが、チタン中の塩素の定量方法について発表されている各種の方法に比較してその数も少なくまた方法も簡素である。これは、多くの場合チタン中の塩素の定量方法に若干の修正を行なって、ジルコニウム中の塩素の定量に適用できることもその理由の一つと考えられる。

これらの方法のうち、ネフエロメトリーは機器分析法の一分野として広く紹介されてきたもので、この応用例としての微量塩素の定量などでは操作の単純容易なことから他方法に比較して多くの利点が考えられる。しかし、諸文献⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾の方法をそのまま用いても良好な結果を得難い。

筆者は、ジルコニウム中の微量および少量の塩素を定量するために、硫化銀による吸光光度法および塩化銀によるネフエロメトリーなどを検討した。本報では、その一部として、簡易迅速に定量できる分析方法を確立して良好な結果を得ているネフエロメトリーについて報告する。

2.2 ネフエロメトリーの概説

比濁法は特にロ過、洗浄、乾燥操作が困難な場合、あるいは迅速を要する場合に極めて有利な定量方法の一つとして上げられる。濁りは分散に特有の光学的性質に起因し、分散における入射光に対する反射光の強さの比を考えることができる。懸濁液によって反射される光の強さは、その他の条件が一定ならば濃度の函数である。濁りを測定する

原案の成案を得、今日に至っている。

** ジルコニウム中の塩素はその存在形態から塩化物と呼ぶのが妥当と考えられるが、定量対称が塩素そのものであるために「チタン中の塩素の定量方法」にちなんで、本報ではジルコニウム中の塩素の定量方法とした。

* 昭和36年6月、東京大学平野教授を主査に迎えて、古河電工、神戸製鋼、日立製作所、東洋ジルコニウムおよび住友軽金属の各社の委員で構成された第1回ジルコニウム分析方法原案委員会が、工業技術院ならびにチタニウム懇話会の各担当技官出席のもとに東京において開催された。以後、各社の密接な協力のもとに検討、審議が重ねられ、昭和37年1月第4回の委員会の開催を経て一応の JIS

方法は

- (i) 入射光の強さに対する散乱光 (Tyndall光) の強さの比を測定する。
 - (ii) 入射光の強さに対する透過光の強さの比を測定する。
 - (iii) 消失効果 (Extinction effect) を測定する。
- の3様に分類される。

本報で報告する光の強さを既知濃度の標準溶液のそれと比較するネフェロメトリーは、(i)に該当するものである(光の強さを直接測定する場合は、Tyndall法と呼ばれる)。また、(ii)および(iii)は、比濁法と呼ばれる。

ここに第一近似として濁りは、濃度と深さの積に比例し、また色および粒子の大キサに関係している。光の波長に比較して小さい粒子については、Rayleighの法則： $I=f(v^2/d^2\lambda^4)$ I：廻折されて眼に達する光の強さ、f：函数、v：微粒子の体積、d：微粒子と眼との距離、 λ ：光の波長、によれば、濃度が希薄な場合に最も感度がよいTyndall比は、粒子の大キサの2乗に比例し、波長の4乗に逆比例する。光の波長に比較して大きな粒子の場合には光は単に表面反射されるものと考えられるから、濁りはその総表面積に比例する。濁りが濃度に比例するためには、粒子の大キサすなはち分散は常に一定であり、かつ定量的条件を加えるときそれが再現性のあるものでなければならない。

2.3 実験経過

2.3.1 主な装置と試薬

日立光電光度計 EPO-B型およびネフェロメトリー用付属装置。

島津R型反照検流計：線輪抵抗881Ω、臨界抵抗70000Ω、感度 $2.3 \times 10^{-10} A$ 、 $163 \times 10^{-7} V$ 、周期7.7秒。

島津除振台、スケール：0~900mm目盛。

円筒型セル：市販のガラス製試験管でじゅうぶんに使用できるものを選んだ。すなはち、試験管に水を入れて装置に移し、試験管を少しづつ回転してその各々の面に対する検流計の振れを読んだ。各々の読みが、読みの平均値 ($n=15$) に対して ±5% 以内のバラッキ範囲にあった試験管を選んだ。このようにして選び以下の実験に用いた試験管は、肉厚0.50mm、内径15.5mm、高さ60mmのものである。

塩化ナトリウム標準溶液：110°Cで1時間乾燥した塩化ナトリウムを正しく1.6484gはかりとり、水に溶解して正しく1ℓにうすめた。この溶液1mlは塩素1.00mgを含む。この溶液を分取してうすめ、1ml中塩素25μgを含む標準溶液を調製して実験に用いた。

硝酸銀溶液(1%)

硫酸(1+4)、フッ化水素酸(1+2)、硝酸(1+1)

2.3.2 実験方法と測定方法

予備実験の結果つぎの操作を立案して諸条件を検討した。「試料1gをポリエチレンビーカーにはかりとり、硫酸(1+4)26mlとフッ化水素酸(1+2)10mlを加えて加温溶解したのち、硝酸(1+1)2mlとホウ酸3gを加えて完全に溶解する。冷却後100mlメスフラスコに移し、水を加えて約80mlにうすめる。液温を約30°Cに保ち、硝酸銀溶液(1%)1mlを加え、水で標線までうすめてよくまぜる。30分後に溶液の一部を円筒型セルにとり、光路面に移してから約30秒後に散乱光の強さを測定する。」

なお、測定は「2・3・1」節でのべた日立光電光度計に付属装置をとりつけ、これに島津R型反照検流計を接続し(分流器の1/10端子に接続)、この検流計を中心とする半径1800mmの円周上にスケールを設置した。つぎに円筒型セルに水を満たし、このときの検流計の振れが0点(-mm)を示すように位置を正した。光源にはタングステン白熱電球(10V-5A)を用い、光度計の絞りは開放状態で行なった。

2.3.3 酸と酸濃度

試料の溶解方法に関連して、一定した分散をもつ懸濁液を得るために酸の種類とその濃度の影響を検討した。

塩化ナトリウム標準溶液の各種液量を分取し、硫酸、硝酸、またはフッ化水素酸の各種液量を添加して調製した溶液を用いて、懸濁の生成と状態におよぼす酸の種類と濃度による影響を検討した結果をTable 1に示した。ただし、この実験では、それぞれの単一酸溶液を用い、またフッ化水素酸溶液には一様にホウ酸を3g添加して操作した。

結果より明らかのように、生成した懸濁による散乱光の強さは、硝酸溶液が最も強く、つぎに硫酸溶液、そしてフッ化水素酸溶液の順序であって、各溶液とも酸の濃度的な影響は実験範囲では非常に小さかった。

この結果から、硫酸-フッ化水素酸・ホウ酸-硝酸の混酸溶液を選び、各酸の添加量を変化してその影響を検討し

Table 1 Influence of acid and its concentration on development and quality of silver chloride turbidity.

Acid	Concentration;		H ₃ BO ₃ added, g/100ml	Chlorine present, μg/100ml		
				100	300	600
	ml/100ml	N		Scale reading, -mm		
H ₂ SO ₄	1	0.36		150	440	725
	3	1.08		155	445	720
	5	1.80		150	445	715
	10	3.60		150	440	720
HNO ₃	1	0.16		205	570	910
	3	0.48		205	580	920
	5	0.80		210	570	920
	10	1.60		210	575	940
HF(1 to 2)	1	0.08	3	100	350	530
	3	0.23		115	340	520
	5	0.39		95	360	540
	10	0.77		90	365	520

た。実験結果の一例を Table 2 に示した。溶液 100ml 中硫酸 3~10ml、フッ化水素酸 (1+2) 5~15ml、ホウ酸 3g、硝酸 1~3ml の濃度の混酸溶液で、再現性のある懸濁を得ることができた。

Table 2 Use of mixed acids solution for the nephelometric determination of chlorine as silver chloride.

Acid and its concentration;				Chlorine present, $\mu\text{g}/100\text{ml}$		
H_2SO_4 , ml/100ml	HF(1to2), ml/100ml	H_3BO_3 , g/100ml	HNO_3 , ml/100ml	100	300	600
				Scale reading, -mm		
3	5	3	{ 1 3 }	130 125 100 125 130 130	380 390 360 385 385 390	690 685 620 680 690 690
3	10	3	{ 0 1 3 }	95 125 130	350 390 390	635 690 690
3	15	3	{ 1 3 }	130 135	385 380	680 685
5	5	3	{ 1 3 }	130 135	380 390	685 690
5	10	3	{ 0 1 3 }	95 125 130	350 390 390	635 690 690
5	15	3	{ 1 3 }	130 130	385 375	680 690
10	5	3	{ 1 3 }	130 125	385 380	680 685
10	10	3	{ 0 1 3 }	105 125 130	365 390 380	615 690 695
10	15	3	{ 1 3 }	130 125	385 390	690 690

以上の結果から、硫酸 (1+4) 25ml、フッ化水素酸 (1+2) 10ml、ホウ酸 3g および硝酸 (1+1) 2ml の使用量を決定した。これによって、ジルコニウム試料 1g も迅速完全に溶解できる。

なお、硝酸一フッ化水素酸・ホウ酸溶液についても検討したが、散乱光の強さが上述の混酸溶液の場合に比較して 10% 程低く、特に利点は認められなかった。

2.3.4 硝酸銀溶液の添加量

塩化ナトリウム標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液とジルコニウム 1g に塩化ナトリウム標準溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用いて、硝酸銀溶液の添加量の影響を検討した結果の一例を Fig.1 に示した。

硝酸銀溶液 (1%) の添加量が 0.5~2ml の溶液では、一定した読みを得ることができた。硝酸銀溶液の添加量が 0.5ml 以下の溶液では読みのバラッキが大きく、また 3ml 以上の溶液では低い読みを与えた。

硝酸銀溶液の添加量が多い場合にはその電解質的な効果が大きく、したがって塩化銀の懸濁の凝結が促進されて分散状態から速やかに比較的大きな粒子に生長するためと考えられる。

以上の結果から、硝酸銀溶液 (1%) の添加量を 1ml とした。

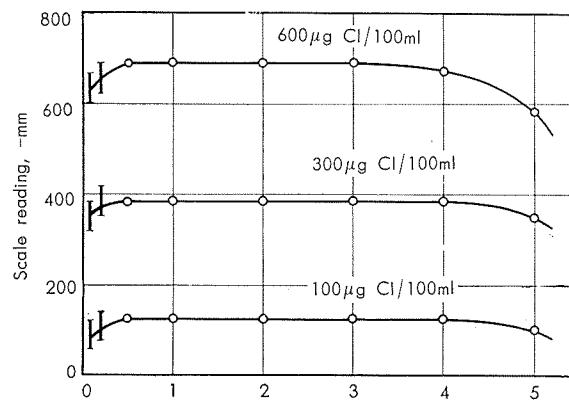


Fig. 1 Effect of concentrations of silver nitrate on the development of turbidity of silver chloride.

2.3.5 液温および光の影響

前節で用いたような塩化ナトリウム溶液と合成試料を調製して、塩化銀の懸濁生成時の液温の影響と光の影響を検討した。

液温の影響について検討した結果を Fig. 2 に示した。液温が 20~40°C では、散乱光の強さは一定として良好な結果を与えた。液温が 15°C 付近では散乱光の強さは弱くてバラッキが大きかった。また 50°C 以上では、塩化銀濃度の高い溶液ほど懸濁の凝結が速やかに進んで散乱光は弱くなり、濃度との比例関係が認められなくなった。

以上の結果から、操作時の液温を 20~40°C とした。

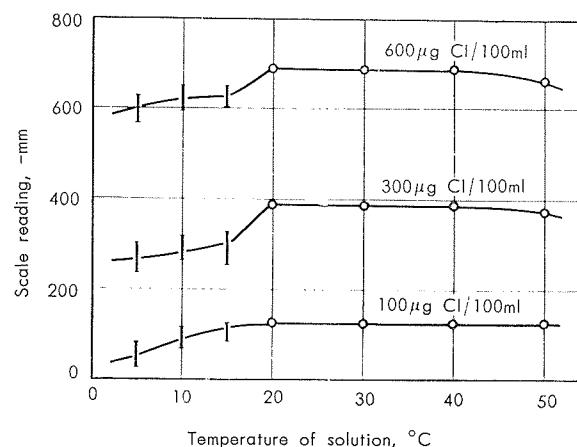


Fig. 2 Effect of temperature on the development of turbidity of silver chloride.

塩化銀は極めて感光性に富む物質の一つであって、感光によって紫色に変色することはよく知られている。

ネフェロメトリーでは白色またはこれに近い懸濁を対称とするのが条件の一つであって、着色している場合には吸光度法を適用するのが普通である。

そこで、塩化銀の感光による影響を検討した。すなはち、(i) 通常の室内 (ii) 100W 電球から 200mm の位置

(iii) 直射日光を避けた窓際 (iv) 暗箱内の各条件で懸濁を生成させて検討した結果を Fig.3 に示した。条件 (ii) および (iii) では感光による変色が明らかに認められ、特に (iii) の場合に著しかった。しかし、懸濁生成後30~60分間では感光による影響を無視できることがわかった。60分以上経過するときには、(ii) および (iii) の条件では懸濁の凝結が促進し、また感光による変色が散乱光の組成に影響をおよぼして低い読みを与えた。そして、この傾向は塩化銀濃度の高い溶液ほど著しく認められた。

以上の結果から、直射日光をさけて、なるべく暗い室内で操作することにした。

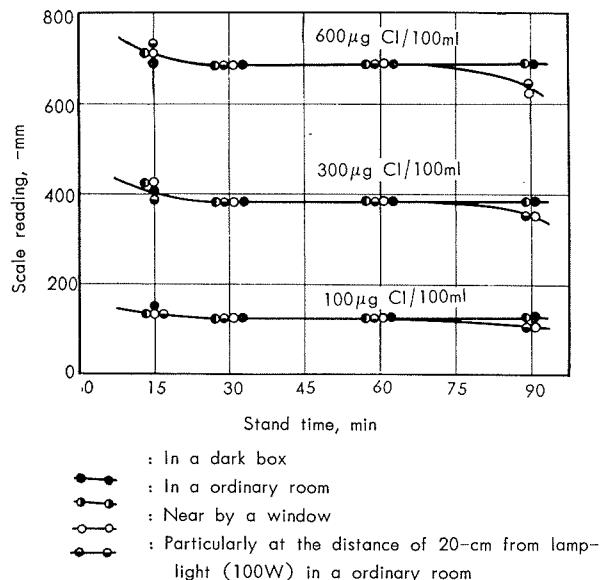


Fig. 3 Influence of light conditions during the standing of the turbidity-solution of silver chloride.

2.3.6 懸濁の性質と安定剤および測定時間

懸濁の測定条件を定めるために、塩化ナトリウム溶液と合成試料を用いて、硝酸銀溶液添加後のふりまぜ時間の影響、分散剤の添加効果、測定時間などについて検討した。液温 20~40°C でふりまぜ時間の影響について検討した結果を Fig.4 に示した。10秒~3分間のふりまぜ時間では、特に影響を認めなかった。通常約20秒間で 100ml メスフラスコの溶液を均一に混合することができる。

また、このようにして懸濁を生成させたのち懸濁の時間的変化を検討した結果、ふりまぜてから約20分間は除々に散乱光の強さが弱くなったが、30~90分間はほぼ一定した読みを与えた。90分以上経過すると、特に塩化銀濃度の高い溶液では、懸濁の凝結が進行して散乱光は次第に弱くなった。なお、参考として 15° および 50°C の両溶液で操作した結果を併せて Fig.4 に併記した。

この結果から実験範囲の塩化銀濃度では、ネフェロメトリーに理想的な分散状態が、ふりまぜ操作、ブラウン運動などによって次第に比較的大きい微粒子に生長し、この

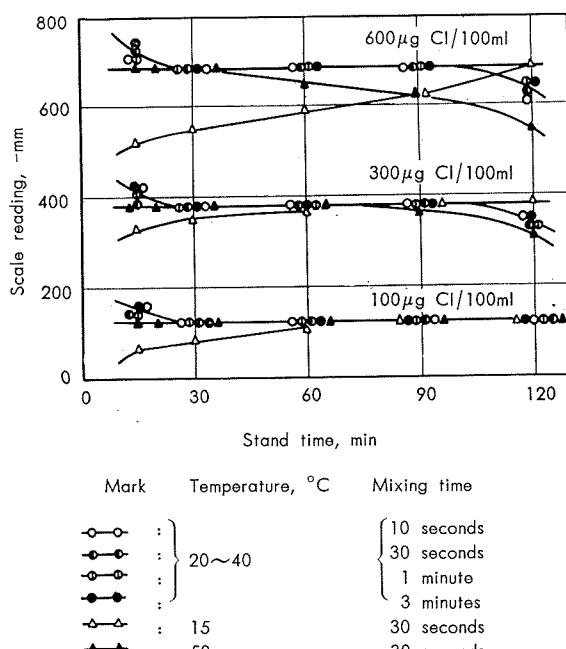
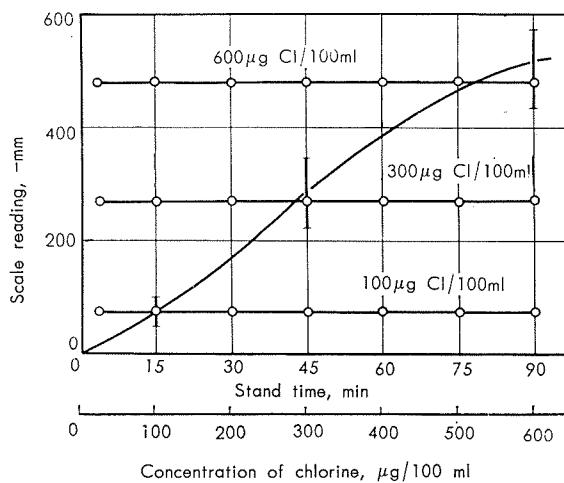


Fig. 4 Effects of mixing time after the addition of silver nitrate, and of temperatures on the development and stability of silver chloride turbidity.

状態でしばらく安定が保たれたのちさらに凝結生長するものと考えられる。

そこで、分散剤としてアラビヤゴム、デン粉、CMC 溶液などの添加効果を検討した。実験結果の一例として CMC 溶液 (0.3%) 5ml を添加して操作した結果を Fig.5 に示した。散乱光の強さは、ふりまぜ 2 分後より 90 分間一定していたが、CMC 溶液を添加しない場合の強さに比較して著しく弱くなった。また、塩素濃度と読みの関係は S 字型曲線になる場合もあって、良好な結果を得ることができなかった。この結果から分散剤は用いないことにした。



5 ml of 0.3% CMC solution was added to each solution before the development of turbidity.

Fig. 5 Effect of presence of CMC as stabilizer for the silver chloride turbidity.

つぎに測定操作時の懸濁液の移し入れに伴って、運動状態におかれる円筒型セル中の懸濁が測定値に如何に影響するかを検討した。通常のように円筒型セルに試験液を移し入れて直ちに測定を開始し、5秒ごとに読みをとった結果をTable 3に示した。円筒型セルを装置に移してから5秒後までは検流計の振れが安定しないために高い読みを与えたが、10~60秒間では一定した読みを与えた。この結果から、測定操作上における懸濁状態の変化は無視してよいことがわかった。以後の測定は、円筒型セルを装置に移してから10~60秒間に測定する。

Table 3 On the scale reading time of the silver chloride turbidity in a cuvett that set at nephelometer.

Scale reading time, second	Chlorine present, $\mu\text{g}/100\text{ml}$			
	Blank	100	300	600
	Scale reading, -mm			
5 *	90	175	382	825
10	52	138	386	700
15	50	138	385	697
20	50	138	390	695
25	47	137	389	698
30	50	135	386	696
40	48	137	390	697
50	48	135	388	695
60	45	135	390	695

* At this time, galvanometer was still in motion.

2.3.7 ジルコニウム濃度と諸元素の影響

塩素を含まない金属ジルコニウムを各種量はかりとり塩化ナトリウム標準溶液の一定量を添加して調製した合成試料を用いて、ジルコニウム塩濃度による影響を検討した。なお、チタンについても併せて検討した。

実験結果をTable 4に示した。ジルコニウムは1gまで全く影響を認めなかった。しかし、チタンは0.5gまで影

Table 4 Influences of concentration of zirconium and titanium.

Zirconium or titanium, g/100ml	Acid and its amount used to dissolution	Chlorine present, $\mu\text{g}/100\text{ml}$		
		100	300	500
		Scale reading, -mm		
Zr	0.10 H_2SO_4 (1to4)25ml, 0.25 HF (1 to 2)10ml, 0.50 H_3BO_3 3g and 0.75 HNO_3 (1 to 1) 2ml 1.00 for each sample	128	382	695
Ti	0.10 The same acid as in above, 0.25 as well as 0.50 amount 0.75 1.00	130	385	690
Ti	0.10 H_2SO_4 (1to4)25ml, 0.25 HF (1 to 2)10ml, 0.50 H_3BO_3 3g and 0.75 HNO_3 (1 to 1) 4ml 1.00 for each sample	135	385	695

響を認めなかつたが、この濃度を越えると低い結果を与えた。そこで、この原因は硝酸濃度の変化によるものと考えて、硝酸(1+1)の添加量を4mlとして検討した。実験の結果、ジルコニウムと同様に1gまで許容できた。

また、諸元素の影響について検討した結果をTable 5に示した。諸元素の許容量は、いづれもジルコニウム中に含まれる不純分元素の含有量以上であった。

Table 5 Amounts of many elements not interfering with nephelometric determination of chlorine.

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml	Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10	Mo	Na_2MoO_4	3 *
Cd	CdSO_4	10	Ni	Ni SO_4	10
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	10	Si	Ti-Si alloy	10
Cr	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5	Sn	SnSO_4	10
Co	CoSO_4	10	W	Na_2WO_4	5
Cu	CuSO_4	10	V	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	10
Fe	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10	Zn	ZnSO_4	5
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 *	P	$(\text{NH}_{4/2}\text{HPO}_4)$	1
Mg	MgSO_4	10	Ti	Metal	1000
Mn	MnSO_4	10	Zr	Metal	1000

* Permissible amounts

2.3.8 操作範囲と検量線の使用上の問題点

塩化ナトリウム標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用いて、操作範囲の確認を行なつた。

実験結果は検量線としてFig.6に示した。溶液100ml中少くとも塩素600 μg の濃度までは、懸濁液によって散乱される光の強さは塩素濃度の函数として700-mmのスケール上に読みとることができた。

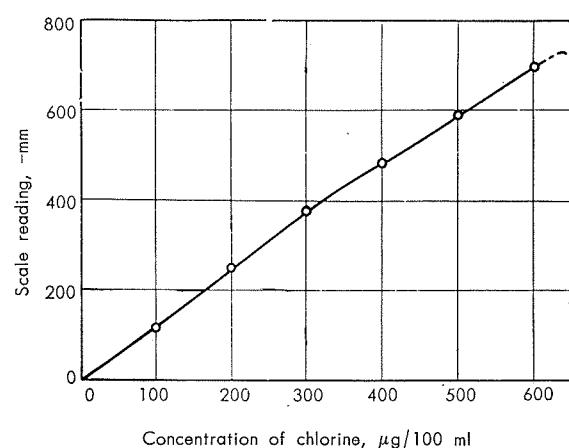


Fig. 6 Calibration curve for chlorine.

また作成した検量線の時間的有効サが測定装置に關係して考えられるので、光電池と光源ランプの被労現象を主体においてその影響を検討した。ただし、操作的には生成させる懸濁の再現性を100%と仮定し、また光電池およびランプの能力についても最初の実験時を基準にしたこと、さ

らに光電池およびランプの製造上の品質的な問題、そして作動時間なども含まれてくるので、実験結果は定性的要素が大きい。

しかし、実験結果は Table 6 に示したように、少くとも 2 ヶ月間は一定した結果を与えた。3 ヶ月後においてわざわざ低い結果を与えた。これは、光電池およびランプの被効現象にもとづくものと考える。

Table 6 Effects of life of photoelectric cell, and of lamp on the calibration curve for chlorine.

Test period	Chlorine present, $\mu\text{g}/100\text{ml}$		
	100	300	600
	Scale reading*, -mm		
At first time	132	386	692
After a month	130	385	688
After two months	127	387	686
After three months	122	383	678
After four months	120	381	675

* Average value of three determinations

これらの結果は、さきに述べた装置の作動時間などが大きな因子となっている。実験結果からは、検量線は一ヶ月ごとに新らしく作成して確認すればよいが、高度の正確度が要求されるときにはそのつど検量線上の 2 点または 3 点の塩素濃度の標準溶液を用いて検定すればよい。

2.4 分析方法

試料 1g をポリエチレンビーカーにはかりとり、水 20ml と硫酸 (1+4) 25ml およびフッ化水素酸 (1+2)⁽¹⁾ 10ml を加えて加温溶解したのち、硝酸 (1+1) 2 ml とホウ酸 3 g を加えて完全に溶解する。

室温に冷却後 100ml メスフラスコに移し、水を加えて約 80ml にうすめたのち、硝酸銀溶液 (1%) 1 ml を加え水で標線までうすめ、ふりまぜて懸濁させる。

約 30 分後懸濁液の一部を円筒型セルにとり、装置のセル室に移して 10 秒後より 60 秒間に散乱光の強度を測定する。

同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料の塩素含有率を求める。

[注] (1) 塩素量が 600 μg 以下になるように試料をはかりとる。

(2) チタン試料のときには、硝酸 (1+1) の添加量を 4 ml とする。

(3) 液温を 20~40°C に保って操作する。

(4) 懸濁溶液は通常の室内で操作することができるが、なるべく暗い場所に置くのがよい。懸濁は 20~40°C の液温で、懸濁 30 分後より 1 時間安定である。

(5) 測定装置および測定方法は、「2・3・1」および「2・3・2」節に準ずる。

(6) 「2・3・8」節を参照。

2.5 応用実験

合成試料およびジルコニウム地金試料中の塩素を「2.4 分析方法」にしたがって定量した。定量結果を Table 7 に示した。

インゴットから採取した金属ジルコニウム試料からは、塩素は検出されなかった。

Table 7 Nephelometric determination of chlorine in zirconium and titanium sponges.

I. Chlorine in synthetic samples

Chlorine present, %	0.0010	0.0030	0.0050	0.010	0.030	0.050
Chlorine found, %	0.0012	0.0026	0.0055	0.0108	0.029	0.052
	0.0014	0.0034	0.0050	0.0098	0.031	0.049
	0.0008	0.0032	0.0046	0.0098	0.031	0.051
Chlorine found average, %	0.0011	0.0031	0.0050	0.0101	0.030	0.051

II. Chlorine in zirconium and titanium sponges

Sample	Zirconium sponge			Titanium sponge		
	a	b	c	a	b	c
Chlorine found, %	0.0025	0.0041	0.0075	0.0072	0.036	0.056
	0.0020	0.0046	0.0062	0.0064	0.034	0.058
	0.0032	0.0038	0.0082	0.0075	0.037	0.052
Chlorine found average, %	0.0026	0.0042	0.0073	0.0070	0.036	0.055

2.6 結 言

ジルコニウム中の塩素を定量するために、塩化銀によるネフェロメトリーの諸条件をくわしく検討した。実験の結果定めた適切な条件を用いることによって、6 ppm 以下の塩素濃度の溶液では濁りが濃度に比例し再現性の良好な結果を得たので分析方法を確立した。確立した分析方法の感度は硫化銀による吸光光度法に比較して約 5 倍と考えられ、また分析所要時間は硫化銀法の 1/2 以下であった。

インゴットから採取した金属ジルコニウム試料からは、塩素は検出されなかった。

3. チタンの定量方法

3.1 序

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のチタンの定量には、ASTM¹⁾ に濃硫酸溶液でスルホサルチル酸を発色試薬に用いる吸光光度法が採用されている。この他には、硫酸溶液および硫酸-ホウ酸溶液で過酸化水素を加えて生成した過チタン酸錯イオンの呈色を利用した吸光光度法が発表されている。

しかし、これらの方は、濃硫酸溶液および主に硫酸溶液⁴⁾⁵⁾⁶⁾¹¹⁾ を用いるなど溶液についての操作上の問題がある。

チタンの吸光光度法には E.B.Sandell の成書にみられるように各種の方法があるが、筆者はこのスルホサルチル酸を用いる方法および過酸化水素による方法についてはすで

に検討を終えて一応の成果を得ている。

本報では、その成果の一部として良好な結果を得ている硫酸一ホウ酸溶液を用いて操作する過酸化水素による吸光度法を主に報告する。また、比較的にうすい酸濃度の溶液で操作するスルホサルチル酸法については、さきにアルミニウム中のチタンの定量にも応用して報告しており、¹³⁾ ASTM 法との近似的な重複をさけるためにも、諸条件は要約するにとどめて分析方法をのべることにした。¹¹⁾

3.2 硫酸一ホウ酸溶液を用いる過酸化水素による吸光度法

3.2.1 実験経過

(1) 主な装置と試薬

日立分光光電度計 EPU-2 型 液ソウ 10-mm

チタン標準溶液：純度 99.8% 以上の金属チタン 0.500g を白金ザラに正しくはかりとり、硫酸 (1+1) 30ml とフッ化水素酸 3 ml を加えて分解したのち硝酸 1 ml を加えて加熱して完全に溶解した。ひきつづき加熱して硫酸白煙を発生させたのち放冷し、水を加えて加温溶解後、室温に冷却し正しく 500ml とした。この溶液を分取してうすめ、1 ml 中チタン 0.10mg および 0.25mg を含む二様の標準溶液を調製して実験に用いた。

硫酸 (1+1)、フッ化水素酸 (1+2)

ホウ酸 (固体)

過酸化水素水 (3 %)

(2) 実験方法

予備実験の結果つきの操作を立案して諸条件を検討した。「試料 1 g をポリエチレンビーカーにはかりとり、水 20ml と硫酸 (1+1) 10ml およびフッ化水素酸 (1+2) 10ml を加えて加温溶解する。つぎにホウ酸 3 g を加えて加温溶解したのち、室温に冷却する。過酸化水素水 (3 %) 5 ml を加えてふりませたのち、100ml メスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめてよくふりませる。」

なお、実験にはチタン標準溶液の各種液量を分取して調製したチタン溶液試料を主に用い、心要に応じてジルコニウム 1 g にチタン標準溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用いた。

(3) ホウ酸および硫酸濃度の影響と錯イオンの吸収曲線

チタン溶液試料を用いて、硫酸およびホウ酸濃度の影響を検討した。

硫酸 (1+1) の添加量を 0~30ml またフッ化水素酸 (1+2) の添加量をジルコニウム試料を迅速に分解する目的から 5~10ml の添加量として操作し、呈色した錯イオンの 340~470m μ における吸光度を測定して作成した吸収曲線を Fig. 7 に示した。

実験結果からホウ酸溶液において生成する過チタン酸錯イオンの吸収曲線は、比較のために Fig. 7 に併記し

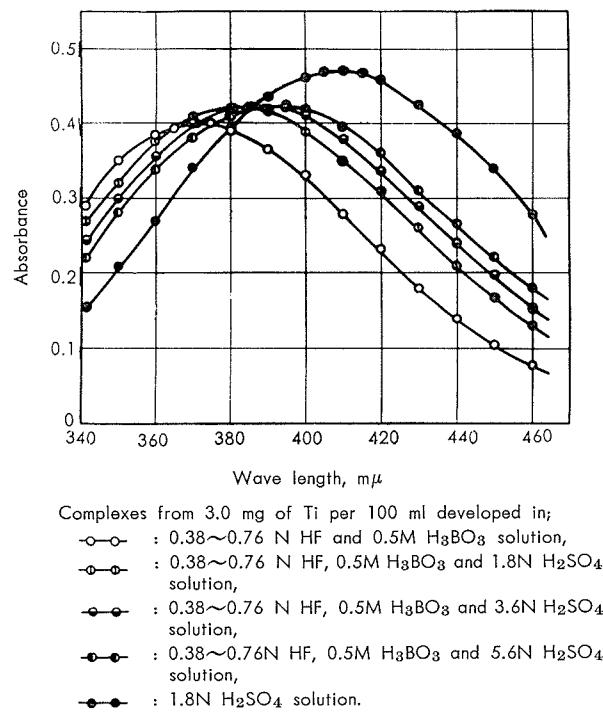


Fig. 7 Absorption curves of pertitanic complexes developed in fluoroboric acid, fluoroboric-sulfuric acids, and sulfuric acid solution.

た硫酸溶液における錯イオンの吸収曲線に比較して非常に異なり、極大吸収は 375m μ 付近に認められまた感度もいくらか低くなった。そして、375m μ を測定主波長に用いるとき、0.23~0.92N フッ化水素酸溶液で一定した吸光度を与える、この場合ホウ酸は溶液 100ml に対して 2~5g のどの添加量でも影響を認めなかった。

なお、このホウ酸溶液で硫酸は 0.08N まで、過チタン酸錯イオンの吸収曲線に変化を与えないことを確認した。したがって、実験範囲のチタン量ではチタン標準溶液中に含まれる硫酸による影響は無視できる。

しかし、このホウ酸溶液に硫酸が加えられると、硫酸濃度が 1.8、3.6、および 5.4N と高くなるにしたがって生成した錯イオンの吸収曲線が変り、それに伴って極大吸収も 385、390、および 395m μ 付近と長波長域に移りました吸光度も次第に高くなつた。そして 硫酸溶液において生成する過チタン酸錯イオンの吸収曲線に次第に接近し相似する傾向が認められた。

以上の結果から、ホウ酸または硫酸一ホウ酸溶液を用いても条件を規定することによって、硫酸溶液で操作する諸文献の方法に比較して感度においても大きな差はない、迅速に操作できることがわかった。しかし、ホウ酸のみの溶液で操作する場合には錯イオンの極大吸収波長を利用する測定上の装置的な問題および諸元素の吸収による影響などが考えられ、また高い硫酸濃度の硫酸一ホウ酸溶液ではホウ酸の溶解度が小さくなつてフッ化水素酸による液ソウなどに対する間接的な影響も加わるので、

これらの条件をさけて「(2)」節でのべた操作を決定し測定主波長に $385\text{m}\mu$ を用いることにした。

この条件でジルコニウムは 1g まで許容できた。

(4) フッ化水素酸の影響とホウ酸の添加効果およびジルコニウムの効果

チタン溶液試料を用いてホウ酸を添加しないで操作してフッ化水素酸の影響を検討した。実験の結果、フッ化水素酸溶液では、分光光度的には液ソウなどの問題があつて明らかにすることことができなかつたが、少くとも過チタン酸錯イオンの黄色の呈色は認めることができなかつた。

そこで、ホウ酸の添加量を各種量に変化してホウ酸の添加効果をしらべた。実験結果を Fig.8 に示した。 $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{HF}]$ が $1 : <4$ の濃度関係にあるとき、過チタン酸錯イオンの定量的な発色が認められた。

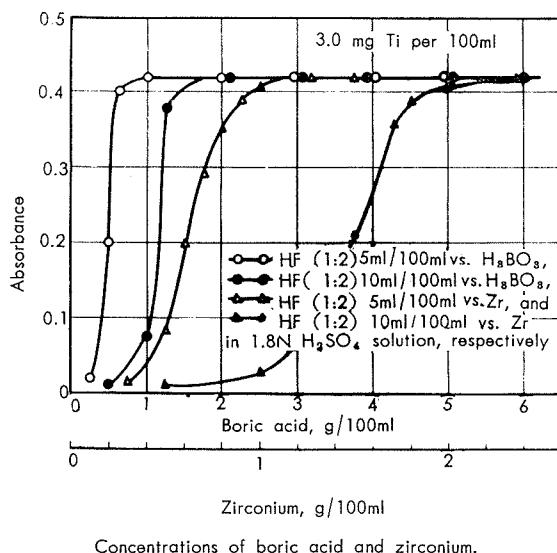


Fig. 8 Effects of relations between hydrofluoric and boric acids, and hydrofluoric acid and zirconium concentrations on the development of pertitanic complexes.

また、ジルコニウムがフッ化物錯イオンを形成することから、金属ジルコニウムの各種量をはかりとて実験した結果を Fig.8 に併記した。この場合ホウ酸は加えないで操作した。 $[\text{Zr}] : [\text{HF}]$ がほぼ $1 : <3$ の濃度関係にあるとき、過チタン酸錯イオンが定量的に発色したことから、ジルコニウムはホウ酸に類似した効果をもつことがわかつた。

以上の結果から、空試験およびジルコニウム試料溶液共に、フッ化水素酸 (1+2) 5~10ml の添加量に対してホウ酸を 3g 加えて操作することにした。

(5) 過酸化水素の添加量と硝酸、塩酸およびリン酸の影響

過酸化水素の添加量について検討した結果、3% 溶液 1~10ml の添加量で一定した吸光度を与え、少くともチタン 7mg まで完全に発色させることができた。この結果から、過酸化水素溶液 (3%) の添加量を 5ml とした。

また、硝酸、塩酸およびリン酸が共存した場合の影響を検討した。実験の結果、硝酸は 0.8N、また塩酸は 0.6N まで許容できた。しかし、リン酸はリン酸ジルコニウムの沈殿を生成して測定を妨害し、また過チタン酸錯イオンの吸収曲線に変化を与えるので、この条件では許容できなかつた。

参考のためにリン酸の影響について検討した結果の一例を Fig.9 に示した。ただし、ここに比較して示した吸収曲線は、同じチタン濃度のチタン溶液試料を用いて 1.8N 硫酸溶液で発色させた錯イオンと、1.8N 硫酸溶液 100ml 中リン酸 5ml を加えた溶液で発色させた錯イオンについて測定した結果である。

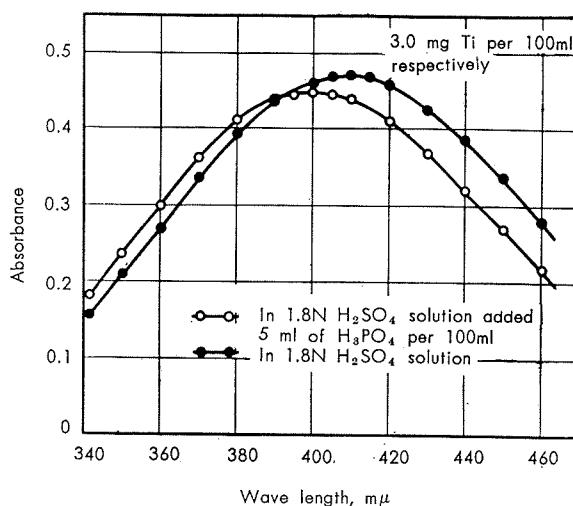


Fig. 9 Absorption curves of pertitanic complexes developed in sulfuric-phosphoric acids, and sulfuric acid solutions.

(6) 液温の影響と安定性

過チタン酸錯イオンは、フッ化水素酸の共存する溶液で加熱するときには容易に分解することが知られている。¹⁴⁾ そこで、操作時の液温が、過チタン酸錯イオンの生成と安定性にいかなる影響を与えるかを検討した。

実験の結果、5~50°C の液温で操作するときには常に一定した吸光度を与え、呈色は発色直後より少くとも 24時間安定であった。なお、ホウ酸を 5g の割合で加えて操作するときには、合成試料溶液ではホウ酸が析出するので 15°C 以上の液温で操作しなければならなかつた。

以上の結果から、室温で操作できることがわかつた。

(7) 諸元素の影響と錯化剤の共存

諸元素の影響を検討した結果を Table 8 に示した。諸元素のうち、鉛は硫酸鉛の沈殿を生成して硫酸を消費するが、1mg まで許容できた。

クロム (3価) は一部がクロム酸 (6価) に酸化され、またクロム (3価) 自身も吸光して妨害するが、3mg まで許容できた。また、鉄とモリブデンはそれぞれ黄色に呈

色し、バナジンはオレンジ色に呈色して吸光して妨害するが、鉄は1mg、モリブデンは300 μg 、およびバナジンは300 μg の各量まで許容できた。これらの元素が多量に溶存するときには、吸光による影響がかなり認められるので、その各々元素の含有量をあらかじめ定量してその元素量についてもとめた吸光度を差引かねばならない。

なお、これらの妨害元素の許容量は、空試験液およびチタンのみの溶液の吸光度に比較して0.01の吸光度差を生じた濃度で示した。

Table 8 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of titanium (by hydrogen peroxide method).

Flem-ent	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml	Elem-ent	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	10	Mo	Na ₂ MoO ₄	0.30*
Cd	CdSO ₄	10	Ni	NiSO ₄	10
Ca	CaCl ₂	5	Si	Na ₂ SiO ₃	10
Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃	3 *	Sn	SnSO ₄	30
Co	CoCl ₂	10	W	Na ₂ WO ₄	1
Cu	CuSO ₄	5	V	Na ₄ V ₂ O ₇	0.30*
Fe	FeSO ₄	1.0*	Zn	ZnSO ₄	10
Pb	Pb(NO ₃) ₂	1 **	P	(NH ₄) ₂ HPO ₄	3
Mg	MgSO ₄	10	Zr	Metal	1000
Mn	MnSO ₄	10			

* Maximum permissible amount

** Permissible amount

また、錯化剤としてクエン酸、酒石酸、およびEDTAの共存による影響を検討した結果、クエン酸溶液(20%)は10ml、酒石酸溶液(20%)は10ml、またEDTA溶液(2%)は10mlの各量まで許容できた。

これらの錯化剤を用いて、クロム、鉄、モリブデンおよびバナジンの各元素について錯化効果を検討したが、さきにのべた各元素の許容量を拡大することはできなかった。

しかし、諸元素の許容量は、鉄を除いて、いづれもジルコニウム中に含まれる不純分元素の含有量以上であった。

(8) 檢量線

チタン溶液試料と合成試料を用い「3.2.2 分析方法」にしたがって操作して作成した検量線をFig.10に示した。また、「分析方法」に(注)として記した硫酸溶液で操作した場合の検量線も併せてFig.10に示した。

液ソウ 10-mm、385m μ を測定主波長用い(硫酸溶液では410m μ)て、溶液100ml中チタン0.1~7mgでBeerの法則にしたがった。

(9) 考察

過チタン酸錯イオンの呈色を利用したチタンの吸光度法は古くから用いられてきたが、この錯イオンの吸収曲線に関して論じた文献は筆者の識る範囲では見当らなく、僅かにE.B.Sandellの成書にアルカリ金属の硫酸塩、フッ化物、およびリン酸によるBleaching effectが記されているにすぎない。¹²⁾

E.B.Sandellによれば過チタン酸錯イオンには次の形態

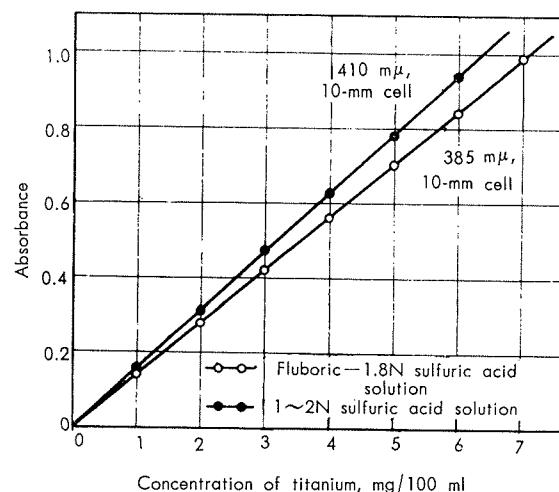
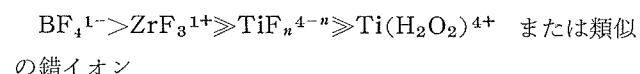


Fig. 10 Calibration curves for titanium.

: TiO₂(SO₄)₂²⁻および類似の錯イオン、その他 Ti(H₂O₂)⁴⁺および類似の錯イオンが考えられており、[Ti⁴⁺](H₂O₂)/[Ti(H₂O₂)⁴⁺]=kの平衡定数として10⁻⁴、10⁻⁵、9×10⁻⁵、および4.5×10⁻⁵なる値が与えられている(このkの値の差異は、酸濃度、イオン強度、硫酸のような弱い錯化剤の共存、および[Ti⁴⁺]の加水分解種などによるものと考えられている)。

このように過チタン酸錯イオンについては、操作条件によって各種の形態の錯イオンの生成が考えられている。「(3)」節でのべたホウフッ酸、および硫酸一ホウフッ酸溶液において生成した過チタン酸錯イオンの吸収曲線、および「(5)」節でのべた硫酸一リン酸溶液における吸収曲線は、硫酸溶液において生成した過チタン酸錯イオンの吸収曲線に比較して非常に異なる。これはフッ化ホウ素イオンおよびリン酸イオンが溶存した溶液では、硫酸イオンに比較してチタンとのキレート効果が大きいために、これらの陰イオンが配位結合した別種の過チタン酸錯イオンが形成されるためか、またはこれら陰イオンによるBleaching effectによるためと考えられる。

また「(4)」節でのべたように、フッ化水素酸溶液では過チタン酸錯イオンの黄色の呈色は認められなかつたが、これにホウ酸またはジルコニウムが加えられると黄色の発色が認められたことから、フッ化水素酸、ホウ酸、ジルコニウム、チタンと過酸化水素との間に反応生成する各錯イオンの生成定数の大キサには次の順序があるものと考えられる。;



3.2.2 分析方法

(1)(2)
試料 1gをポリエチレンビーカーにはかりとり、水20mlと硫酸(1+4)25mlおよびフッ化水素酸(1+2)10mlを加えて加温溶解する。

つぎに、ホウ酸 3g を加えて加温溶解したのち、室温に冷却する。

100ml メスフラスコに移し入れ、過酸化水素水（3%）5ml を加えたのち、水で標線までうすめてよくふりまぜて発色させる。

(3) 溶液の一部を光度計の液ソウにとり、波長 $385\text{m}\mu$ における吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料のチタン含有率を求める。

[注] (1)チタン量が 7mg 以下になるように試料をはかりとる。

(2)硫酸溶液で操作するときには、次の方法で試料を溶解する。「試料 1g を白金ザラにはかりとり、硫酸 (1+1) 15ml とフッ化水素酸 (1+2) 10ml を加えて加熱溶解したのち、硝酸数滴を加え、ひきつづき加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後水約 40ml を加えて塩類を加熱溶解したのち、室温に冷却し、100ml メスフラスコに移し入れる。」以下、本文操作にしたがってチタンを定量する。

(3) [注] (2)の操作を適用したときには、波長 $410\text{m}\mu$ を用いる。

(4)諸元素の影響については、「3.2.1、(7)」節を参照。

(5)検量線はチタン標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって作成する。

(6)測定範囲は、液ソウ 10-mm を用いて溶液 100ml 中チタン 0.1~7mg である。

3.2.3 応用実験

合成試料および特にチタンを配合したジルコニウム合金試料中のチタンを定量した結果の一例を Table 9 に示した。

Table 9 Spectrophotometric determination of titanium in zirconium-base alloys.

I. Titanium in synthetic samples

Titanium present, %	0.05	0.10	0.30	0.50	0.70
Titanium found, %	0.050	0.105	0.290	0.510	0.710
	0.055	0.100	0.310	0.495	0.705
	0.060	0.105	0.305	0.495	0.715

II. Titanium in zirconium-base alloys

Sample	Zirconium-base alloy			
	a	b	c	d
Titanium found, %	0.055	0.130	0.375	0.405
	0.060	0.125	0.365	0.410
	0.060	0.135	0.380	0.400

3.3 スルホサルチル酸を用いる吸光光度法

3.3.1 主な装置と試薬

日立分光光電光度計 EPU-2 型 液ソウ 10-mm

島津ガラス電極 pH メーター GU-1 型

チタン標準溶液：「3.2.1 (1)」節で調製したチタン標準溶液を分取して、1 ml 中チタン 10 μg および 50 μg を含む 0.2N 硫酸溶液の各チタン標準溶液を調製して用いた。

スルホサルチル酸溶液 (50%, W/V)

チオグリコール酸溶液 (10%, W/V)

3.3.2 諸条件

序でのべたように本法については、すでに別報でも報告しているので、一般条件の報告は重複をさけて要約するととめた。

(1) 錫塩の吸収曲線と測定波長

チタン標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、「3.3.3 分析方法」にしたがって操作し発色させた錫塩の 340~460 $\text{m}\mu$ における吸光度を測定して作成した吸収曲線を Fig.11 に示した。

錫塩の最高の吸収は 360 $\text{m}\mu$ 付近にあるが、この波長付近では試薬による吸収がかなり大きいので、その影響の小さい 390 $\text{m}\mu$ を測定波長とした。

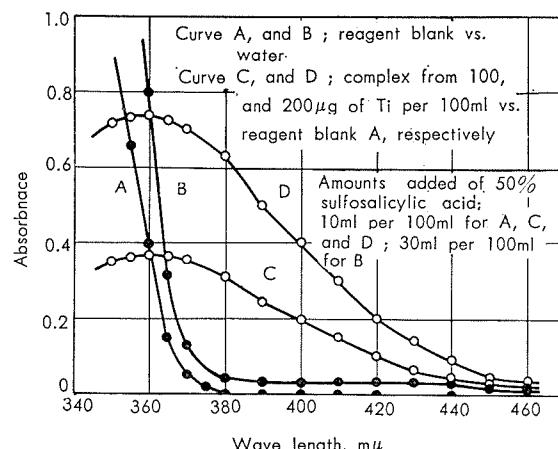


Fig. 11 Absorption curves of the complex of titanium with sulfosalicylic acid.

(2) 発色時の pH とジルコニウムの加水分解

チタン・スルホサルチル酸錫塩は、pH=1.7~5.2 において最高そして一定した吸光度を与えた。

ジルコニウムは硫酸または塩酸溶液では pH=2.5 付近から加水分解を生ずるが、操作条件ではスルホサルチル酸と錫塩を形成しその安定度積が非常に大きいことから¹⁵⁾ ($ZrI \log k = 27.40$ 、 $Zr_2I \log k = 31.58$) 加水分解を防止できるものと思はれる。

実験の結果、ジルコニウム 1g を含む硫酸溶液を用い最終液量を 100ml として操作した場合スルホサルチル酸溶液 (50%) 10ml を加えたときには pH=1.7~4.5、20ml 加えたときには pH=1.7~5.0 (ただし、pH=5.0 の溶液では室温で少くとも 3 時間は加水分解しないことを認めた)、また 30ml 加えたときには pH=2.5~5.0 (ただし、pH=1.7~2.0 の溶液では pH 調整 1 時間後より除々に加

水分解を生じた。) の各溶液で加水分解しないことがわかった。しかし、pH=4.0~5.0 の溶液では、スルホサルチル酸濃度の高い溶液ほど、Fig.12 に示した黄色の錯体が生成してチタン・スルホサルチル酸錯塩の測定を妨害した。

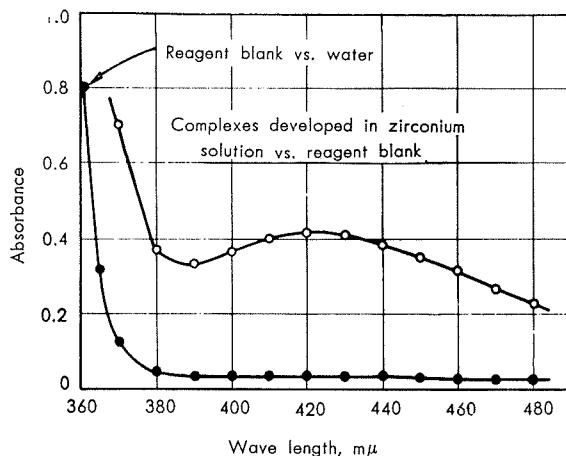


Fig. 12 Absorption curves of reagent blank and complexes developed in zirconium solution; 1 g of Zr containing 10 ppm of Ti, by the addition of 30 ml of 50% sulfosalicylic acid per 100ml, and at pH=5.0.

以上の結果から、発色時のpHを2.5~3.5とした。この条件では、ジルコニウムの加水分解およびスルホサルチル酸濃度の高いpH=4.0~5.0のジルコニウム溶液で認めた錯体の生成による吸光の影響はなく、吸光度はチタン・スルホサルチル酸錯塩の函数として読みとることができた。

(3) チタンイオンの原子価とスルホサルチル酸溶液の添加量およびジルコニウム濃度の影響

Fig.11 に示した黄色の錯塩は原子価 +4 のチタンイオンとスルホサルチル酸の反応によって生成するものと考えられる。チタンとの化学量論的反応量を求めるることはできなかったがチタン 1 に対して 10^4 以上の重量比でスルホサルチル酸を加えるとき、発色した錯塩は最高そして一定した吸光度を与えた。

ジルコニウムはスルホサルチル酸と安定度積の大きい錯塩を形成することから、試薬を消費してチタン・スルホサルチル酸錯塩の発色を妨害することが考えられる。そこで、ジルコニウム濃度とスルホサルチル酸溶液の添加量を各種に変化してその影響を検討した。

実験結果を Fig.13 に示した。溶液 100ml 中スルホサルチル酸溶液 (50%) の添加量が 15ml のときにはジルコニウム 0.25g の共存でチタン 300 μ g まで、また 30ml のときにはジルコニウム 1g の共存でチタン 200 μ g までを完全に発色させることができてチタンのみの溶液で得られる吸光度と一致した結果を得ることができた。これらの結果から、スルホサルチル酸およびジルコニウム濃度の関係が、ジルコニウム溶液でのチタンの発色に大きい影響を与えることがわかった。しかし、ジルコニウム中に含まれるチタンは普通微量であるので、上記の各濃度範囲でじゅうぶん

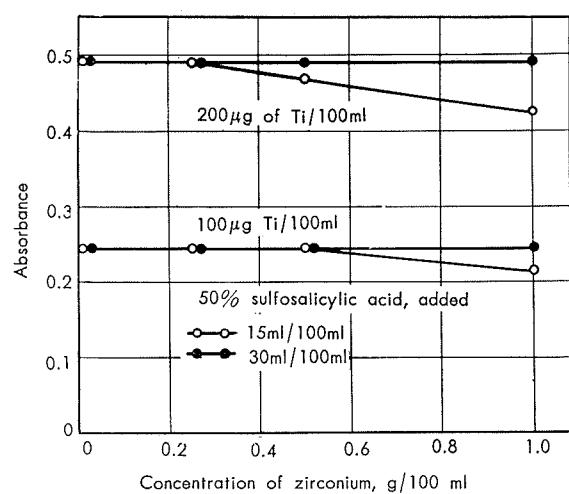


Fig. 13 Effect of concentrations of sulfosalicylic acid on development of complex with titanium in zirconium solutions.

に操作できる。

以上の結果から、スルホサルチル酸溶液 (50%) の添加量を 30ml とした。この添加量のときには溶液 100ml 中ジルコニウムは 1g まで許容でき、ジルコニウム中の微量チタンを効果的に定量できる。

(4) 液温の影響と安定性

5~50°C の液温で発色した錯塩は一定した吸光度を与え、発色 5 分後より少くとも 5 時間安定であった。したがって室温で操作できることがわかった。

(5) フッ化水素酸および錯化剤の共存による影響操作を迅速に行なうことの目的としてホウ酸溶液への適用を検討した。

フッ化水素酸とホウ酸濃度およびフッ化水素酸とジルコニウム濃度の関係について検討した結果を Fig.14 に示し

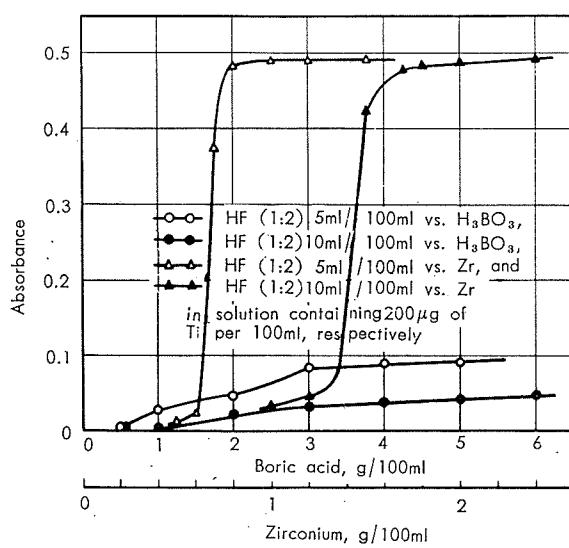


Fig. 14 Influence of hydrofluoric acid on the formation of the complex of titanium with sulfosalicylic acid; effects of additions of boric acid and zirconium.

た。ジルコニウム対フッ化水素酸の溶液では、 $[Zr] : [H^+]$ がほぼ $1 : <3$ の条件でチタン・スルホルチル酸錯塩の定量的な発色を認めた。しかし、ホウ酸対フッ化水素酸の溶液では、 $[H_3BO_3] : [HF]$ が $1 : 1$ の条件でも著しく発色が妨害された。そこで、 $[H_3BO_3] : [HF]$ 、 $1 : 1$ のホウフッ酸の濃度による影響を検討した。実験の結果、 $HF(1+2) 1\text{ml}$ に相当するホウフッ酸の溶存で、チタン $200\mu\text{g}$ による吸光度はフッ化水素酸を含まない溶液における値 0.495 に比較して 0.366 と著しく低い結果を与えた。

以上の結果から、ホウフッ酸溶液を用いて操作することは困難であることがわかった。

また、錯化剤について検討したが、溶液 100ml 中クエン酸および酒石酸は 10% 溶液 1ml で、また EDTA は 2% 溶液 1ml の添加量で錯塩の発色を著しく妨害したので、これらは許容できないことがわかった。

(6) チオグリコール酸の添加効果と諸元素の影響

スルホサルチル酸は 3 倍の鉄と反応してブドウ赤色錯塩を生成し吸光して妨害する。しかし、2 倍の鉄イオンとの錯塩は無色であって妨害しないので、適切な還元剤を用いることによってその妨害を防ぐことができる。種々検討を試みた結果チオグリコール酸を選び、その添加量による影響を検討した。実験の結果、溶液 100ml 中チオグリコール酸溶液 (10%) は 10ml まで影響を認めなかった。

「3.3.3 分析方法」の操作条件における諸元素の許容量を Table 10 に示した。 V^{4+} は還元されて青色を呈し、 Cr^{3+} は桃色を呈し、 Co^{2+} はブドウ赤色錯塩を形成し、また Mo^{6+} は黄色錯塩を形成してそれぞれ吸光して妨害するが、 V^{4+} は 1mg 、 Cr^{3+} は 2mg 、 Co^{2+} は $100\mu\text{g}$ 、および Mo^{6+} は $50\mu\text{g}$ の各量まで許容できた。また、 Cu^{2+} は Cu^{1+} に還元されて黄色沈殿を生成して妨害するが、 $100\mu\text{g}$ までは許容できた。これらの元素は、主にチオグリコール酸との反応によって呈色し妨害するものと考えられる。なお、妨害元素の許容量は、空試験液およびチタンのみの溶液で得られる吸光度に比較して 0.01 の吸光度差

Table 10 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of titanium (by sulfosalicylic acid method).

Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml	Element	Added as	Amounts that did not interfere, mg/100ml
Al	AlCl_3	10	Mo	Na_2MoO_4	0.05*
Cd	CdCl_2	5	Ni	NiSO_4	5
Ca	CaCl_2	1	Si	Na_2SiO_3	5 **
Cr	CrCl_3	2 *	Sn	SnSO_4	30
Co	CoCl_2	0.10*	W	Na_2WO_4	1
Cu	CuSO_4	0.10*	V	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	0.10*
Fe	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10	Zn	ZnSO_4	5
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1	P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3
Mg	MgSO_4	5	Zr	Metal	1000
Mn	MnSO_4	10			

* Maximum permissible amount

** Silicon is completely removed as fluoride from solution under the conditions of procedure.

を生じた濃度で示した。

その他の元素の許容量は、いづれもジルコニウム中に含まれる不純分元素の含有量以上であった。

(7) 検量線

チタン標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液と、チタン含有量微量の金属ジルコニウム 1g を数ヶはかりとりこれにチタン標準溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用い、「3.3.3 分析方法」にしたがって操作して作成した検量線を Fig.15 に示した。どちらの溶液を用いてもよく一致した検量線を得た。

測定範囲は、波長 $390\text{m}\mu$ 液ソウ 10-mm を用いて、溶液 100ml 中チタン $5\sim 200\mu\text{g}$ である。この濃度では、よく Beer の法則にしたがった。

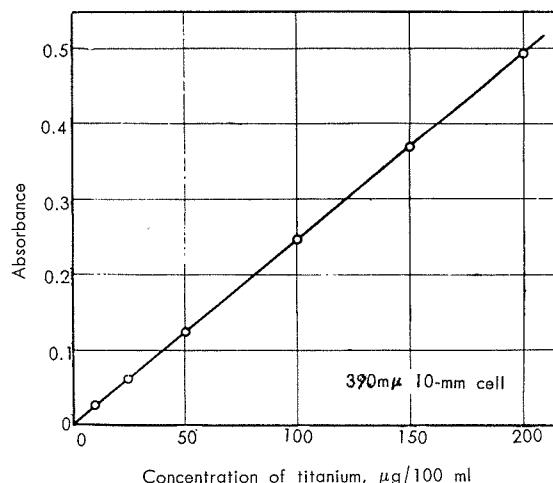


Fig. 15 Calibration curve for titanium.

3.3.3 分析方法

(1) 試料 1g を白金ザラにはかりとり、硫酸 $(1+4) 25\text{ml}$ とフッ化水素酸 $(1+2) 10\text{ml}$ を加えて加熱溶解する。つぎに過マンガン酸カリウム溶液 (3%) を滴加して溶液を微紅色としたのち、ひきつづぎ加熱しておだやかに約 5 分間硫酸白煙を発生させる。

放冷後、水約 30ml を加えて塩類を加熱溶解したのち、溶液をビーカー (容量 200ml) に移し、室温に冷却する。

チオグリコール酸溶液 (10%) 2ml とスルホサルチル酸溶液 (50%) 30ml を加えてふりませたのち、アンモニア水と塩酸 ($1+1$) で pH を 3 に調整する。

100ml メスフラスコに移して、水で標線までうすめよくふりませて発色させる。

(3) 5 分後に溶液の一部を光度計の液ソウにとり、波長 $390\text{m}\mu$ における吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料のチタン含有率を求める。

〔注〕 (1)チタン量が $5\sim 200\mu\text{g}$ になるようにはかりとる。試料を 0.50 または 0.25g はかりとって操作するときには、

フッ化水素酸(1+2)の添加量を5mlとする。

(2)このときのpHは、2.5~3.5の範囲で操作できる。

(3)液温5~50°Cで発色した呈色は、発色5分後より少くとも5時間安定である。

(4)検量線はチタン標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液を用い、本文操作にしたがって作成する。[3.3.2、(7)]節を参照。

(5)測定範囲は、波長390mμ液ソウ10-mmを用いて、溶液100ml中チタン5~200μgである。

3.3.4 応用実験

合成試料および金属ジルコニウム中のチタンを定量した結果の一例をTable 11に示した。

実験に用いた金属ジルコニウム試料のチタン含有率は、50ppm以下であった。

Table 11 Spectrophotometric determination of titanium in zirconium and zirconium-base alloys

I. Titanium in synthetic samples

Titanium present, %	0.0010	0.0025	0.0050	0.0100	0.0150
Titanium found, %	0.0008	0.0024	0.0054	0.0094	0.0162
	0.0014	0.0028	0.0048	0.0108	0.0154
	0.0012	0.0028	0.0050	0.0108	0.0148

II. Titanium in Zirconium and zirconium-base alloys

Sample	Zirconium		Zirconium-base alloys	
	a	b	a	b
Titanium found, %	0.0018	0.0036	0.0028	0.0048
	0.0024	0.0040	0.0036	0.0046
	0.0020	0.0036	0.0030	0.0050
Titanium found average, %	0.0020	0.0037	0.0031	0.0048

3.4 結言

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のチタンを定量するために、硫酸一ホウフ酸溶液を用いる過酸化水素による吸光度法をくわしく検討した。ホウフ酸溶液、硫酸一ホウフ酸溶液、および硫酸一リン酸溶液で生成した過チタン酸錯イオンは、硫酸溶液の場合に比較していづれも異なる吸収曲線を与え、また最高の吸収波長が硫酸溶液での錯イオンの最高の吸収波長に比較してかなり短波長域に認められた。分析方法を確立し、比較的に含有率の高いジルコニウム試料に適用して良好な結果を得た。本法は、長吸収セルを用いることによって微量チタンの定量にも適用できる。

なお、スルホサルチル酸を用いる吸光度法については、すでにアルミニウム中のチタンの定量に応用して報告しているので、本報では共通条件は要約するにとどめて分析方法を主に述べた。スルホサルチル酸法は、ジルコニウム中の5~200ppmの微量チタンの定量に適用して良好な結果が得られた。

4. 総括

ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析方法に関する研究成果の一部として、第1報にひきつづいて、塩素およびチタンの分析方法について記した。

文獻

- ASTM Designation: E146-60T, Tentative Methods for Chemical Analysis of Zirconium And Zirconium-Base Alloys (1960²).
- 橋本鹿雄、加藤栄: 住友軽金属技報 1(1960), 94.
- D. F. Boltz, Editor: Colorimetric Determination of Nonmetals, Interscience Publishers, Inc., New York (1958).
- B. Lustman, E. Kerze: Metallurgy of Zirconium, National Nuclear Energy Series VII-4 (1955) 687.
- E. B. Read, H. M. Read: NMI-1171, The Chemical Analysis of Zirconium And Zircaloy Metals, January 31 (1957).
- Yu. A. Chernikhov, B. M. Dobkina: Zavod. Lab., 1956, 22 (9), 1019; Anal. Abstr. 4 (1957), 1498.
- G. W. Goward, A. W. Perrine, J. F. Rodgers, H. R. Wilson: WAPD-CTA (GLA)-193 Revision 1 April 18 (1957).
- R. O. Backer, G. W. Goward: WAPD-CTA(GLA)-372 April 19 (1957).
- J. M. Thompson: Anal. Chem., 25 (1953), 1231; J. A. Corbett: Metallurgia 49 (1954), 206; JIS H 1601 チタン分析方法 (1957); 岩崎岩次・田代・・小沢竹二郎: 分析化学 5(1956), 275; H. V. Malmstadt et al.: Anal. Chem., 28 (1956), 1878; A. R. Gahler et al.: Anal. Chem., 29 (1957), 296; H.J.G. Challis et al.: Analyst 81 (1956), 703.
- 日本分析化学会編: 機器による化学分析 (1954) 丸善.
- R. O. Backer, G. W. Goward: WAPD-CTA (GLA)-157 Revision 1 April 18 (1957).
- E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Trace Of Metals, Interscience Publishers, Inc., New York (1959).
- 橋本鹿雄・加藤栄・一柳昭成: 住友軽金属技報 2(1961), 161.
- G. Norwitz, M. Codell: Anal. Chem., 25 (1953), 1438.
- I. M. Kolthoff, P. J. Elving: Treatise on Analytical Chemistry, Part I Vol. I Chapter 14 page 552; A. Ringbom: Complexation Reaction, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York (1959).

R-18

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 2 Apr. 1962

高ケイ素アルミニウム合金

寺井士郎 馬場義雄

住友軽金属工業株式会社研究部

寺井士郎* 馬場義雄**

1. 緒 言

最近、高ケイ素アルミニウム合金がそのすぐれた性能によってピストン材料は勿論のことシリンダーライナー材等にも広範囲に使用されようとしている。通常高ケイ素アルミニウム合金と呼ばれているものは、ケイ素を12%以上含有する過共晶アルミニウム—ケイ素合金の一種であり、ケイ素を17~25%含有しているアルミニウム合金鉄物又は鍛造材料である。

この系合金は、(1) アルミニウム合金材料の中で、熱膨脹係数が最も低い。(2) 耐摩耗性が良好である。(3) かなりの耐熱性があるなどの利点を有しているが、凝固の際に初晶として晶出するケイ素が、角板状あるいは樹枝状的に大きく成長し、そのため機械的性質の低下あるいは切削性の劣化をきたすため、従来ドイツ、フランスなどで商品化されていたにすぎなかった。しかし近年は初晶ケイ素の微細化法の発展に伴なって、従来この系合金をほとんど使用しなかったわが国およびアメリカ、イギリスにおいてもピストン材料およびシリンダーライナー材料として脚光をあびるようになってきた。

この系合金は上述のように初晶ケイ素の微細化方法が技術上のかなめともいえるので微細化方法を主体に高ケイ素アルミニウム合金の最近の動向を述べる。

2. 高ケイ素アルミニウム合金の現状

現在実際に使用されている高ケイ素アルミニウム合金を第1表に示した。

この表によても明らかな如く、ケイ素含有量は17~25%の範囲であるが、その含有量によって、それぞれの合金

第1表 現用高ケイ素アルミニウム合金

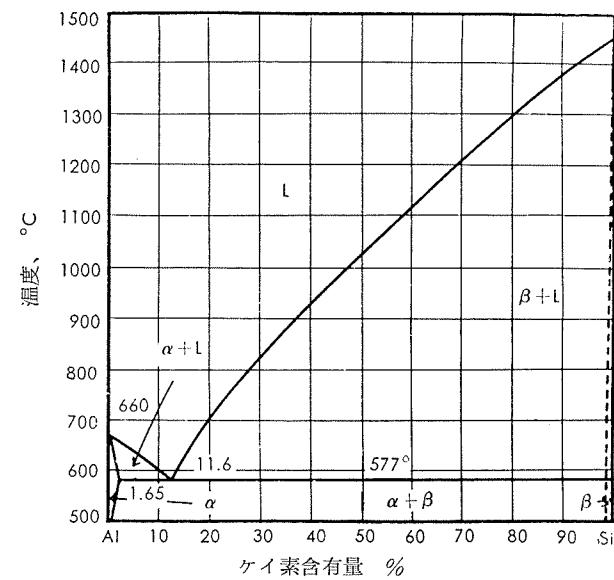
ケイ素含有量%	合 金 名	化 学 成 分, %							使 用 国名
		Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ni	その他の	
17	Nüral 1761	17.0	1.0	1.0	0.5	<0.8	3.4	Cr 0.5	ドイツ
18	Mahle 138	18.0	1.0	1.0	—	—	1.0	—	ドイツ
20	K.S. Alusil	20.0	1.8	—	—	—	0.5	—	ドイツ
	A-S 20U	20.0	2.0	<0.1	<0.1	<0.8	1.0	—	フランス
	K.S. 281	20.0	1.5	1.5	<0.5	<0.7	<0.5	—	ドイツ
21	K.S. 280	21.0	1.5	0.5	<0.7	—	1.5	Co 0.8	ドイツ
22	Vanasil	22.0	1.5	1.0	—	—	1.5	—	米
	Alucon B	22.0	—	—	—	—	—	—	日本
	C32, C32A	22.0	2.5	0.6	—	—	0.6	Cr 1.0 Cd 0.8 Be 0.005	日本
24	Nüral 2361	23.5	1.0	1.0	—	—	0.9	Cr 0.5	ドイツ
25	Mahle 244	25.0	1.3	0.8	—	—	1.0	Cr 0.4	ドイツ
	K.S. 282	25.0	1.0	1.0	—	—	1.0	Co 0.4	ドイツ

* 研究部 工学博士

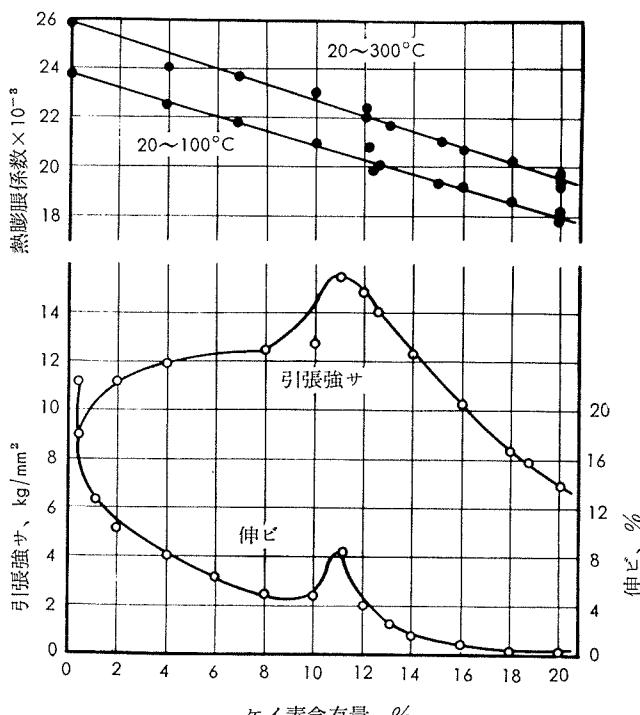
** 研究部

に細別されている。これらの合金はいずれも微量の銅、マグネシウムおよびニッケルを含有するが、合金によってはさらに他の元素を添加したものがある。

これら合金の主体をなすケイ素含有量が、アルミニウムの性質にどのような影響を与えるかを知るため、第1図にアルミニウム—ケイ素2元平衡状態図を示し、機械的性質および熱膨脹係数のケイ素量の変化による差異を第2図に示した。

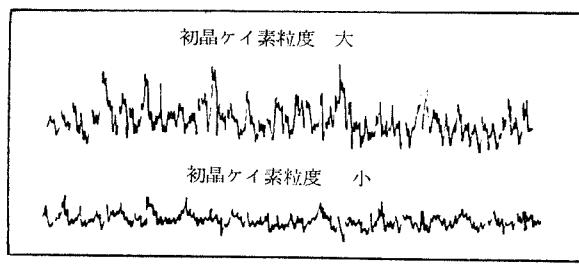


第1図 Al-Si 2元合金の平衡状態図



第2図 Al-Si 2元合金の熱膨脹係数と機械的性質におけるケイ素含有量の影響

これによるとケイ素含有量の増加につれて熱膨脹係数は直線的に低下し、この係数が小さいもの程運転中の温度上昇に伴う熱膨脹が少く、シリンドーとピストンのクリアランスを少くすることが可能で、エンジンの性能を高めることが出来、従って高ケイ素アルミニウム合金はピストン材料として好適のものである。しかしケイ素含有量が12%以上のものは、初晶として晶出するケイ素が角板状あるいは樹枝状的に大きく成長するために機械的性質が低下し、又第3図に示した如く著しく切削性を劣化させるので、初晶ケイ素の微細化は非常に重要である。²⁾

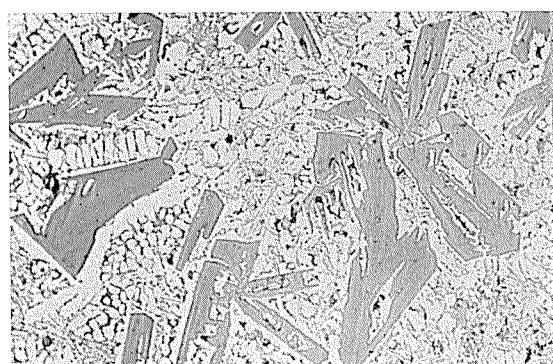
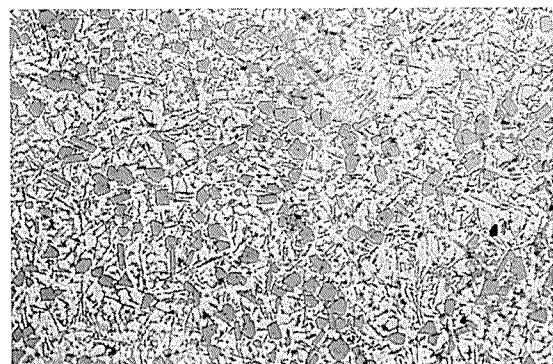


第3図 高ケイ素アルミニウム合金切削後の表面粗度

3. 初晶ケイ素の微細化方法

ケイ素22%を含有する合金について微細化の有無と組織の関係を写真1および写真2に示した。

写真1は微細化を行なわずに鋳造した試料の顕微鏡組織

写真1 Al-22%Si合金の鋳造組織、 $\times 100$ 写真2 リン添加により微細化されたAl-22%Si合金の鋳造組織、 $\times 100$

であり、写真2は微量のリン（分析値で0.008%）を添加して微細化した顕微鏡組織の1例である。写真によって明らかなる様に、磷を添加していない試料の初晶ケイ素の大キサは0.1mm程度であるが、リンを添加したものは0.015mm程度になっている。

以下に初晶ケイ素の微細化法の種類について、その発展の歴史をふりかえってみる。

3.1 磷添加による方法

3.1.1 PCl_5 添加による方法

おそらく文献に公表された微細化方法の中では最も古いと思われるもので、G. Gürler³⁾およびE. Schuly⁴⁾がAl-20%Si合金に重量比で0.2%の PCl_5 を添加した場合、初晶ケイ素の大キサが約15%程度に微細化したことを認めている。 PCl_5 自体の添加による微細化方法は PCl_5 自体が添加中不快な臭気を発生し、かつ吸湿性が著しく、取扱いが困難であるなどの理由によって、工業的にはあまり利用されなかった。しかし大日方らは取扱いを便利にするため混合塩の形で添加することにより比較的容易に添加でき、かつかなりの微細化効果を認めたと報告している。

3.1.2 リン自体を添加する方法

リンには2つの同素体があることは周知の事実であるが、高ケイ素アルミニウム合金の初晶ケイ素の微細化には主として赤リンが用いられる。赤リン単体ではアルミニウム溶湯上で燃焼し、充分な添加は不可能であるので、他の金属塩化物と混合する場合が多い。これらの大半は、高ケイ素アルミニウム合金のケイ素の微細化剤として市販されているものが多いので、文献によって知り得た範囲で、成分および添加量のあらましを第2表に示した。

第2表 赤リンを含んだ過共晶アルミニウム—ケイ素合金の微細化剤の一例

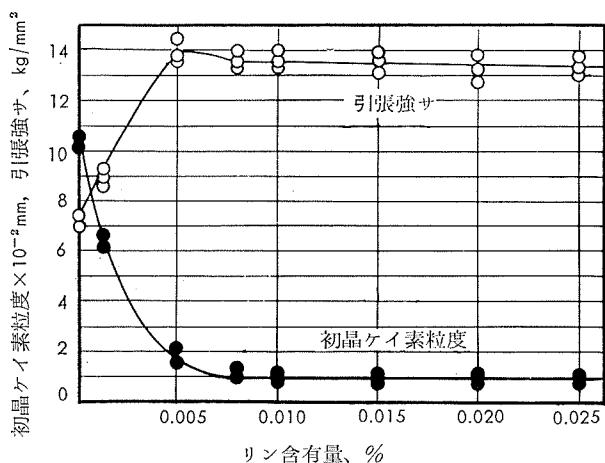
社名	商品名	発明者	成分
Foseco(英)	Neucleant 10	Neu ⁵⁾	赤リンと Hexachlor-ethane 40oz/100lb
Washenfeld(独)	Alphosit	Kessler Winterstein ⁶⁾	Alphosit 0.65~0.80%
Elektro-metallurgie(独)	Phoral	Thury & Kessler ⁷⁾	赤リン 20% } +1.0% KCL 70% } +1.0% K ₂ TiF ₆ 10% } Phoral 赤リンおよび他の微細化元素 5oz/100lb
	EP 1136 ⁸⁾		

一方赤リンと他の金属粉末との混合物を添加する方法も行なわれ、大日方は赤リンとアルミニウム粉末の混合体を添加する方法によって、初晶ケイ素粒を微細化したことを認めている。⁹⁾

3.1.3 リンを含有した中間合金を添加する方法

リンとアルミニウムの中間合金を添加すれば最も好都合なわけであるが、磷とアルミニウムの中間合金の作成が困難なので、1953年にMascre¹⁰⁾は、Cu-4%P合金の添加により初晶ケイ素の微細化を認めた。またCu-Cu₃P共晶合金(P 8.38%、714°C)を用いる方法もあり、これらの方法は

いずれも比較的容易にリンの添加が可能であるが、銅の含有量が磷添加によって増加するため、銅含有量を規格許容量以下に保持することが困難となる点に注意を要する。第4図はリン銅合金を用いた場合のAl-22%Si合金の初晶ケイ素粒度および引張強さとリン含有量の関係である。リン含有量が0.06~0.07%で、微細化が著しくなりリン含有量をこれ以上増加しても微細化は促進されない。



第4図 Al-22%Si合金の初晶ケイ素粒度と引張強さにおけるリンの影響

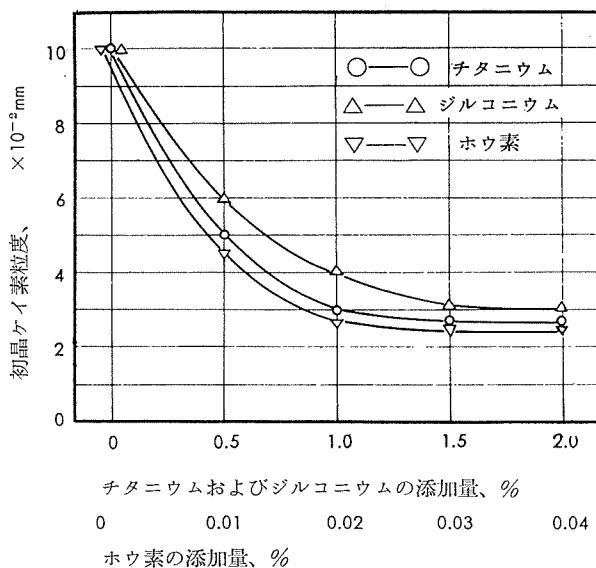
また最近、J. Ashton、J. Muir および M. Doyle はリン鉄（約20%程度の磷を含む）の粉末を Al-20%Si合金に添加することによって初晶ケイ素を微細化しうることを認めた。しかしこの方法では、リンと同時にこの系合金にとっては銅よりさらに悪い影響をもたらす鉄も添加されるので良い方法とは云えない。リン鉄による磷添加とともになう鉄含有量の増加の傾向を第3表に示す。

第3表 リン鉄添加にともなう鉄とリンとの含有量の関係

リ ン 含 有 量 %	0.005	0.01	0.05	0.10
鉄 含 有 量 %	0.20	0.24	0.38	0.60

3.2 リン以外の元素添加による方法

リン以外の元素を添加することにより、高ケイ素アルミニウムを微細化する方法として、ZnS および FeS₂ を添加することによっても初晶ケイ素の微細化が可能であるが、リン添加による微細化よりは劣るようである。大日方らはケイ素17~25%を含むアルミニウム合金にチタニウム0.05~3%、ジルコニウム0.05~3%を同時に添加することにより、微細な初晶ケイ素が得られることを認め、また森永らによりバナジウム添加による初晶ケイ素微細化の研究がなされているが、いずれも初晶ケイ素を有効に微細化するためにはかなりの添加量が必要でありリン添加による方法程工業的ではない。Al-22%Si合金にチタニウム、ジルコニウムおよびホウ素を単独添加した場合の初晶ケイ素の微細化程度を第5図に示した。



第5図 Al-22%Si合金の初晶ケイ素の微細化におけるチタニウム、ジルコニウムおよびホウ素の影響

これによるといずれもリン添加程の微細化効果は示していない。

3.3 鋳造条件の制御による方法

例えば、アルミニウム-12%ケイ素合金のような共晶合金の共晶ケイ素の微細化には、急冷凝固法にもとづく過冷現象が有効であることから、大橋は高ケイ素アルミニウム合金の初晶ケイ素の大キサと急冷効果をしらべるため、リンなどの微細化元素を添加していない Al-20%Si 合金を水冷した場合の初晶ケイ素の大キサについて検討した結果、リンを添加した同じ合金をシエルモールドなどの徐冷鋳型に鋳造した場合の初晶ケイ素の大キサに匹敵したことを見出している。本系統の合金においても急冷凝固法は微細化に効果があることがわかる。

3.4 物理的な方法

物理的な鋳造組織微細化法として、溶湯凝固中に超音波を伝える方法が最近超音波の金属への応用の一部門として注目されている。

堀浦らは、この方法を高ケイ素アルミニウム合金の凝固に応用し、28KC、300W以上の出力で初晶ケイ素の微細化が、前述のリン添加に匹敵する程度であることを認めている。

4. リン添加による微細化作用における影響

4.1 第3元素の影響

4.1.1 微細化作用を増加する元素

W. Thury および H. Kessler ¹⁷⁾ らはリン添加による高ケイ素アルミニウム合金の初晶ケイ素の微細化効果は、塩素ガス処理によって促進されることを発見し、その後大日方らはこの効果を確認している。また橋浦らは、リン添加後フッ素樹脂 [(C₂F₄)_n] で処理することにより、初晶ケイ

素の微細化が促進されることを認めた。またバナジウム、ジルコニウム、鉄およびチタン、ホウ素等にもリンの微細化作用を増加する効果がある。

4.1.2 微細化作用を減少する元素

アルミニウム-12%ケイ素合金（いわゆるシルミン）の共晶ケイ素の微細化には微量のナトリウムの添加が効果があるが、高ケイ素アルミニウムのように初晶ケイ素の晶出する範囲の合金にナトリウムを添加しても、初晶ケイ素の微細化は認められず、リン添加により微細化した初晶ケイ素をも粗大化する傾向のあることが多くの実験者によって確められている。²⁰⁾

また高ケイ素アルミニウム合金の溶湯に水素ガスを通過させた場合には、初晶ケイ素の粗大化をきたし同様の傾向がカルシウムを添加した場合に認められる。^{21), 22)}

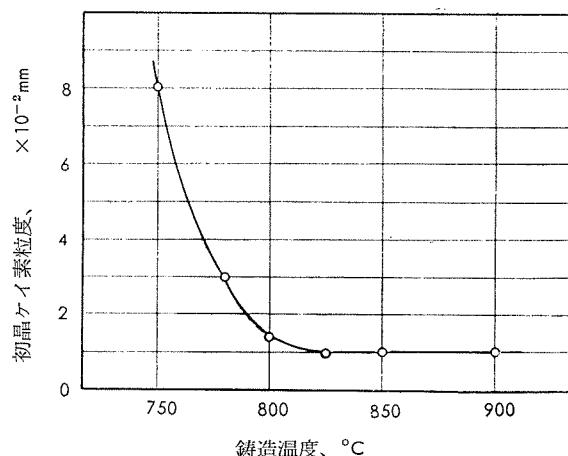
従って、高ケイ素アルミニウム合金の不純物としてこれらの元素の存在には特に注意を必要とする。

4.1.3 微細化作用に影響を与えない元素

ベリリウム、カドミウム、クロム、コバルト、銅、鉄、マンガンおよび亜鉛は、いずれも工業的な添加範囲では、磷添加による微細化作用の効果の増減に関係がないことが明らかにされている。

4.2 鋳造温度の影響

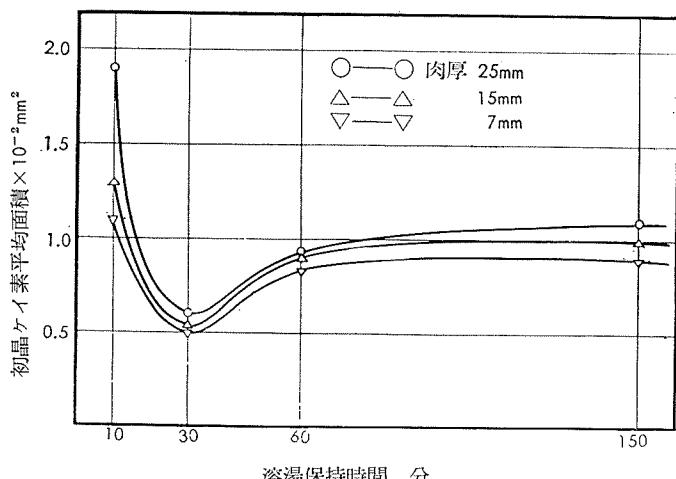
磷を添加した Al-22% Si 合金を 850~800°C で鋳造した場合には、初晶ケイ素は微細かつ分散度も良好であるが、液相温度以下 (765°C がほぼ液相温度) で鋳造した場合には著しい粗大化をきたすことが認められる。初晶ケイ素の大キサと鋳造温度の関係を第 6 図に示した。



第 6 図 Al-22%Si (P 0.01%) 合金の初晶ケイ素粒度と鋳造温度の関係

4.3 溶解温度に保持した時間の影響

リン添加により微細化した初晶ケイ素の大キサは、⁸⁾ 800°C に保持した場合 2 時間半程度で粗大化の傾向を示す。



第 7 図 初晶ケイ素粒度の時間的変化

第 7 図に示す如くこの粗大化の傾向は稻垣らによても確かめられている。²³⁾

4.4 繰返し溶解の影響

初晶ケイ素の大キサは溶湯の保持時間が長くなると、やや粗大化するが、附加的に微細化元素を添加することなく再溶解 (800°C) し、試料を採取し、更に溶解を 3 回繰返した後組織を調査したところ、最初の 3 回の溶解でも初晶ケイ素の粗大化は認められず、4 回目の溶解で約 0.06mm 程度になったことが認められており、筆者らの実験の結果でも再溶解の場合、特に初晶ケイ素の粗大化は認められていない。⁸⁾

5. 初晶ケイ素の微細化の機構

高ケイ素アルミニウム合金の初晶ケイ素のリン添加による微細化機構に対して、Mascreé は次のような説明を加えている。すなわち、一般に金属溶湯凝固の場合には凝固の際の過冷によって核が発生しその核を中心に結晶が発達する。しかし高温で溶湯に溶け込まない異種核 (Heterogeneous nucleation) のようなものが存在していると、この核の表面上に晶出が起り、過冷にもとづく核発生によらずとも凝固を開始し過冷度も減少するはずである。過共晶アルミニウム合金の場合添加されたリンが AlP なる化合物の形をとるものとすれば、第 4 表に示すように、ケイ素と結晶構造および格子常数が類似で、初晶ケイ素の核となる公算がすこぶる大きい。

第 4 表 化合物の結晶構造

化 合 物	対 称	結 晶 系	格 子 常 数
Si	立 方	金剛石型格子 (Ch ⁷)	5.417 Å
ZnS	立 方	閃亜鉛鉱型格子 (Td ²)	5.42 Å
FeS ₂	立 方	黄鐵鉱型格子 (Th ⁸)	5.404 Å
AlP	立 方	閃亜鉛鉱型格子 (Td ²)	5.45 Å

この点について筆者は、¹¹⁾ リンを添加した場合の Al-20% Si 合金の過冷度を調査した結果、第5表に示した如く明らかにリンを添加した試料の過冷度は少ないと得ており、また AlP と同様にケイ素と結晶構造および格子常数類似の ZnS を添加した結果も初晶ケイ素の微細化を認めている。

第5表 Al-22%Si 合金の液相温度および共晶温度の過冷度に対するリンおよびナトリウム添加の効果

	添加元素	冷却速度、°C/min		
		8	60	120
共晶温度の過冷度 °C	なし	2	5	12
	リン	2	2	4
	ナトリウム	7	15	27
液相温度の過冷度 °C	なし	0	3	5
	リン	0	0	4
	ナトリウム	2	4	10

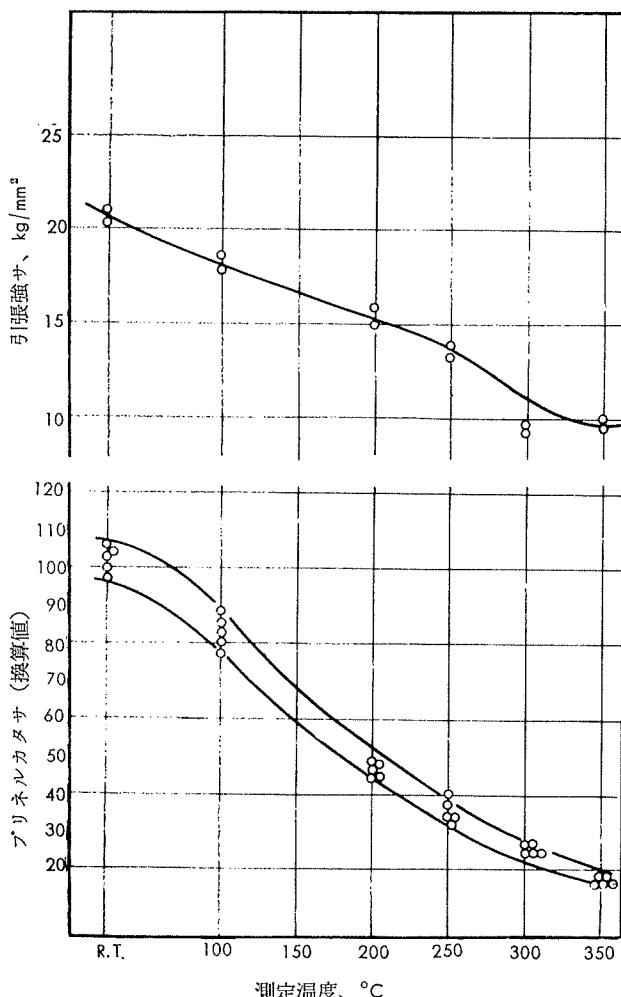
これらの諸点を考慮すれば、リン添加による初晶ケイ素の微細化は、リンが溶湯中で AlP の形となり、これが高温において安定なところから、凝固の際に核となり微細化

が行なわれる考え方である。最近の S.J.Ashton らの報告にも同様の見解が述べられている。⁸⁾

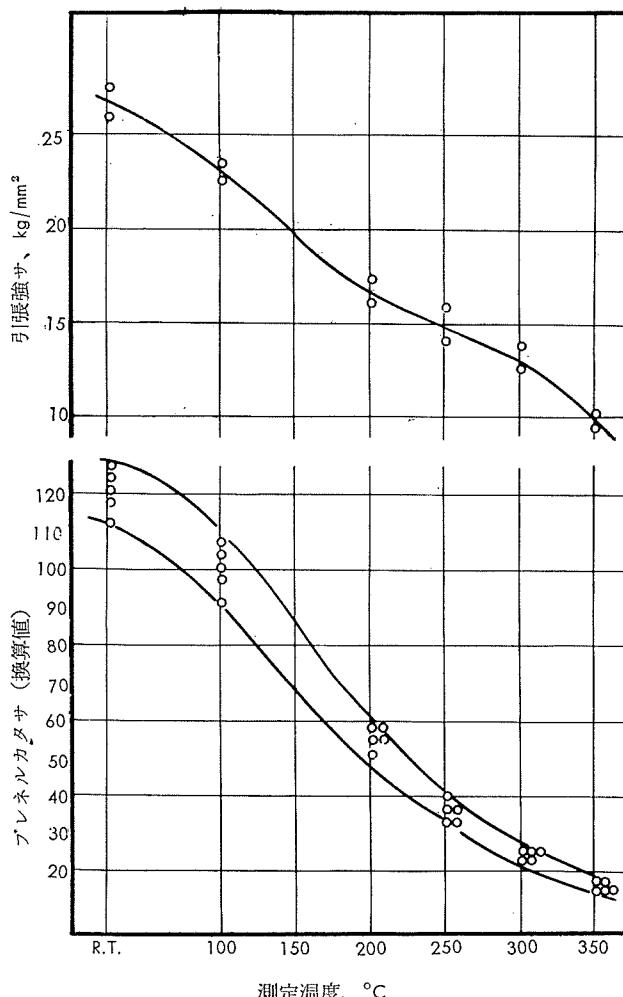
しかしながら前述のようにリンを添加した場合に塩素ガス処理によりさらに微細化の強調される点、あるいはチタニウム、ジルコニウムおよびホウ素等の添加により微細化の促進される現象について更に詳細な実験を行ない、これらの微細化機構を明らかにすることによって、より明確なことがわかつてくるものと考える。

6. 高ケイ素アルミニウム合金の諸性能

実際に使用されている高ケイ素アルミニウム合金は初晶ケイ素を微細化する元素以外に、機械的性能を改良する目的で銅、マグネシウム、ニッケル等種々の元素が添加されている。例えば、C32A 合金は微細化剤の他に強度を増すために銅 2.5%、マグネシウム 0.6%、ニッケル 0.6%、クロム 1.0% およびカドミウム 0.8% を添加されており、この合金の T5 および T6 熱処理材の常温および高温における機械的性能を第8図および第9図に示した。

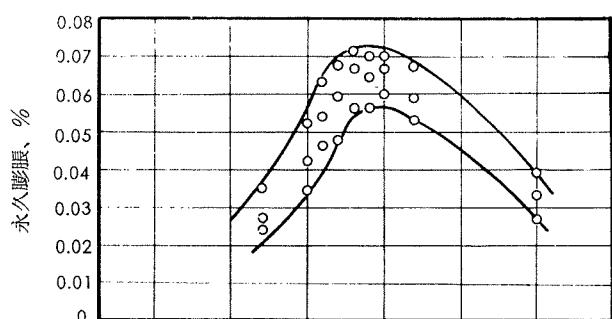
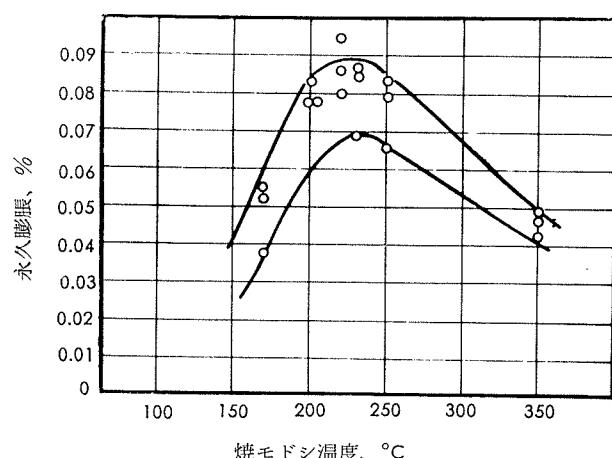


第8図 高ケイ素アルミニウム合金 (C32A) の高温強度
試験材 T5 (170°C×16hr A.C.)



第9図 高ケイ素アルミニウム合金 (C32A) の高温強度
試験材 T6 (495°C×3hr W.Q.→170°C×16hr A.C.)

この場合 $170^{\circ}\text{C} \times 16\text{hr}$ 加熱の焼モドシにより機械的性能上は最もすぐれたものが得られるが第10図に示した如く $220 \sim 230^{\circ}\text{C}$ で焼モドシした際の永久膨脹が最も大きいので設計上注意が必要である。

A. 焼入 $495^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ W.Q. → 焼モドシB. 焼入 $520^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ W.Q. → 焼モドシ

第10図 高ケイ素アルミニウム合金 (C32A) の永久膨脹

尚高ケイ素アルミニウム合金のすぐれた特徴の 1 つである耐摩耗性について⁸⁾は第 6 表に示す如く S. J. Ashton らによって鋳鉄よりもすぐれていることが認められている。

第 6 表 高ケイ素アルミニウム合金と鋳鉄の耐摩耗性

材 料	試験時間、hr	平均摩耗量、mm/100hr
高ケイ素アルミニウム合金	227	0.0097
鋳 鉄	684	0.0178

7. 結 言

以上高ケイ素アルミニウム合金について、この系合金の性質を支配する最も大きな因子の 1 つである初晶ケイ素の微細化を主体に、最近入手した文献および筆者らの実験結果を基にして述べた次第である。最近、車輌の軽量化にともなって高ケイ素アルミニウム合金が、そのすぐれた性能によってピストン材料あるいはシリンドーライナ材などに広範囲に利用されようとしている折からこれらの資料が参考になれば幸である。

参 考 文 献

- 1) R.M. Smith : SAE Journal. (1958), 48.
- 2) 飯能：軽金属, No. 41 (1960), 71.
- 3) G. Gürtsler, E. Schulz : Giesserei, 26 (1939), 537.
- 4) 大日方：金属, 29 (1959), 649.
- 5) M. G. Neu : Metal Progress, 73 (1956), 112.
- 6) H. Kessler, H. Winterstein : Z. Metallkunde, 47 (1956), 97.
- 7) W. Thury, H. Kessler : Light Metals, 19 (1956), 284.
- 8) S.J. Ashton, J. Muir, W.M. Doyle : Metal Industry, 87 (1961), 123, 143, 171.
- 9) 大日方、小松、林：日本金属学会第40回講演概要, (1957).
- 10) G. Mascré : Foundry Trade Journal, 94 (1953), 725.
- 11) 寺井：住友金属, 10(1958), 174.
- 12) 寺井：日本特許 246797.
- 13) 大日方、小松、林：特許公報 35-15755.
- 14) 森永、吉田、塙田、斎藤：鋳物, 31 (1959), 1.
- 15) 大橋：トヨダ技報, 12 (1960), 57.
- 16) 堀、上沢：日本金属学会誌, 22 (1959), 168.
- 17) W. Thury, H. Kessler : Z. Metallkunde, 46 (1955), 846.
- 18) 大日方、小松、林：日本金属学会誌, 22 (1958), 621.
- 19) 橋浦、渡部：軽金属, 10 (1960), 45.
- 20) 例えは C. Mascré : Proc. Inst. Brit. Foundryman, 46 (1953), A227-235.
- 21) H. Löhberg : Giesserei, 44 (1957), 89, 96.
- 22) 寺井、馬場：未発表
- 23) 稲垣、山田：日立評論、別冊第42号 (1961), 88.
他に高ケイ素アルミニウム合金の解説には次の文献がある。
飯能：金属, 6 (1957), 438.
A. P. Bates : Metallurgia, 61 (1960), 70.
O. Ticky : Modern Metals, 15 (1959), 42.