

P

66

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

汚染水による復水器管の腐食について（第3報）

腐食因子に関する2~3の実験

田 中 礼 次

住友軽金属工業株式会社

論文

汚染水による復水器管の腐食について（第3報）

腐食因子に関する2～3の実験*

田中礼次**

Corrosion of Condenser Tube with Polluted Water

(Rep. 3)

Some Investigation for Corrosion Factor

by Reizi Tanaka

As a part of investigation concerned with corrosion of condenser tubes using polluted water, corrosion rate of tube material at laboratory condition and propagation of sulfate reducing bacteria closely connected with corrosion problem have been examined.

The experiments have led to the following conclusion, although the mechanism of corrosion has been obscure.

- (1) Sulfide have been often anticorrosive for aluminum brass in immersion test.
As a condition of corrosion with trace hydrogen sulfide, existence of ferrous sulfide has been experienced.
High corrosion rate has been obtained with Cystine or Cysteine in coexistence with sulfate, and sometimes at the decomposition process of organic substance.
- (2) In water flow test, above sulfide, Cystine or Cysteine, and organic substance have been affected and further sulfate reducing bacteria too.
- (3) Sulfide action has not been observed with almost no oxygen, and the action of sulfate reducing bacteria have same tendency.
- (4) Corrosion in mud of sea and river bed or in salt water contained the mud have been obscure, but in the latter test sometimes high corrosion rate have been observed with the mud which sampled at polluted regions.
The experiments for the propagation condition of sulfate reducing bacteria have led to the following conclusion.
- (5) Neutral solution have been best condition for the bacterial growth, but have a tendency to accommodate to the circumstance and increase at pH 5.5-9.5.
- (6) The bacteria have been propagated at temperature 10-70°C, which may be for the mixture of normal bacteria (30°C is the best condition) and heat resisting bacteria (50-60°C is the best condition).
- (7) By the study for single separation with some conditions, four different bacteria have been obtained, which obscure different kind or mutation.
- (8) Experiments for added elements on bacteria culture have been indicated that Hg^{++} , Ag^+ and Cd^{++} promote the growth and Cu^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} which have been known to promote have almost none effect.

1. 緒言

第1報および第2報においては冷却水の汚染因子を明らかにするため、火力発電所が冷却水として用いている名古屋港および東京港近辺河海水の水質を述べてきた。これにより概略の汚染因子、汚染程度の量的関係、年間の水質特性などを把握することができた。

本報はこれらの冷却水の調査から得られた各種の因子、その他による復水器管材料の腐食作用を明らかにしようとしたもので、さらに腐食問題と間接的あるいは直接関与している硫酸塩還元バクテリヤの繁殖条件を調べたものである。

これらの実験の結果アルミニウム黄銅に大きな腐食作用をもつものとして、硫酸塩還元バクテリヤを培養したもの、有機物質、その他有機イオウ化合物としてシスチン、システィンなどを挙げることができた。また硫酸塩還元バクテリヤの直接作用の有無は疑問であるが、腐食の観点から繁殖条件を詳しく調べ、耐熱菌が容易に繁殖し得ること、イオンとしての銅、亜鉛などは繁殖を阻害しないことなどを認め、なお直接作用の可能性もあることを示した。

2. 水質と腐食

復水器冷却水の水質と腐食との関連は重要な問題の1つであるが、試験条件に関する要因が大きいのでこれを解明することはきわめて困難である。いわゆる汚染水の特徴として既に明らかになっていることは、第1報および第2報

* 第5回防食技術研究討論会および工業用水46号に一部発表

**研究部

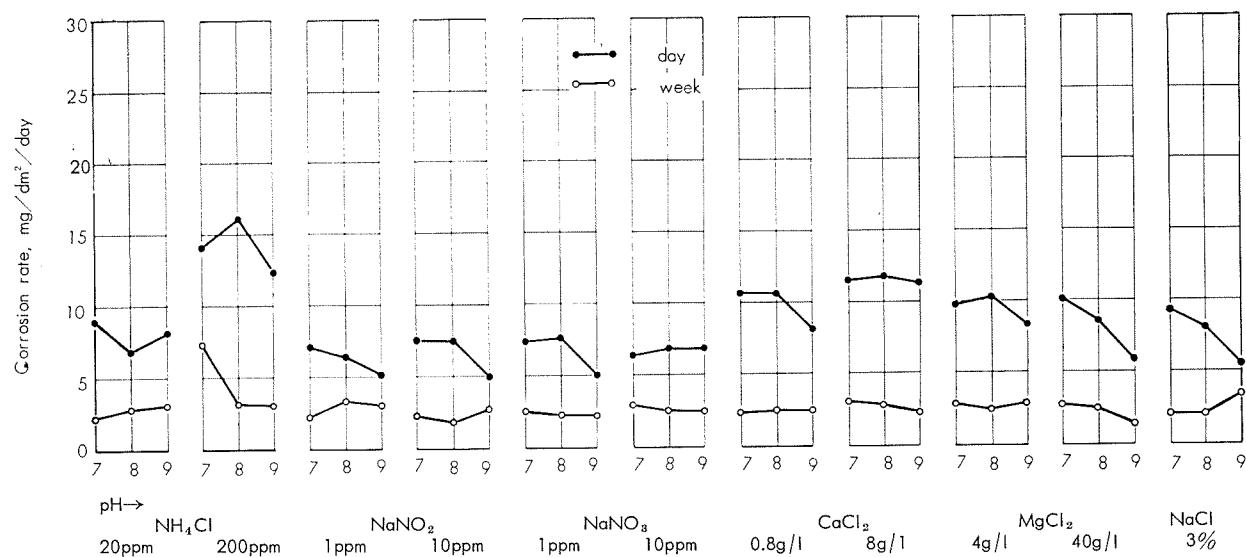


Fig. 1 Immersion test in different solution. (a)

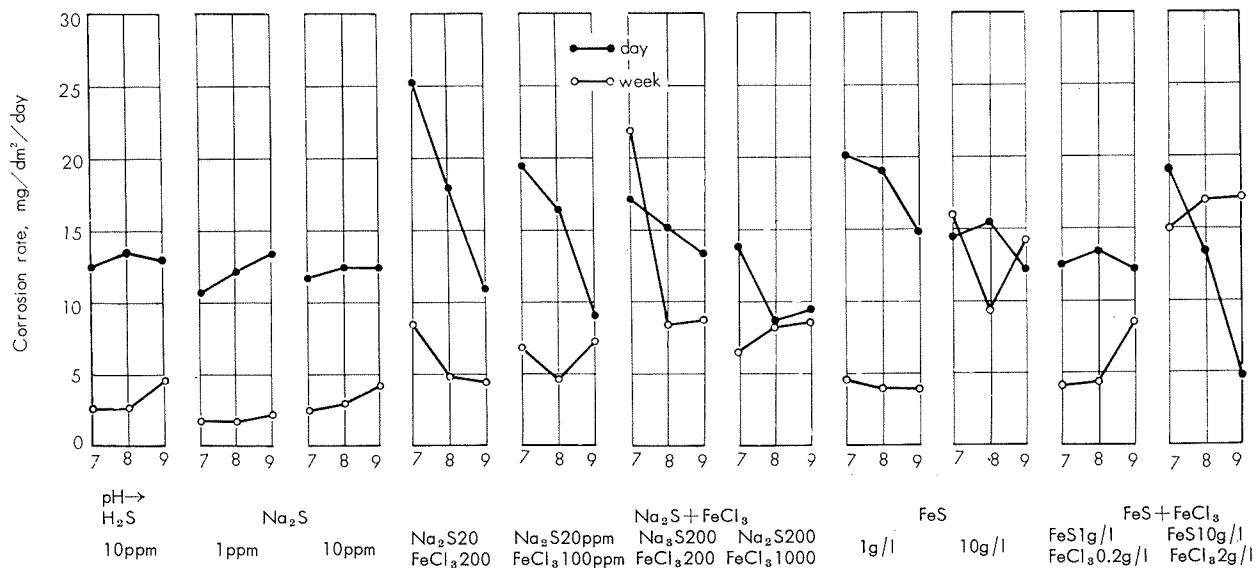


Fig. 2 Immersion test in different solution. (b)

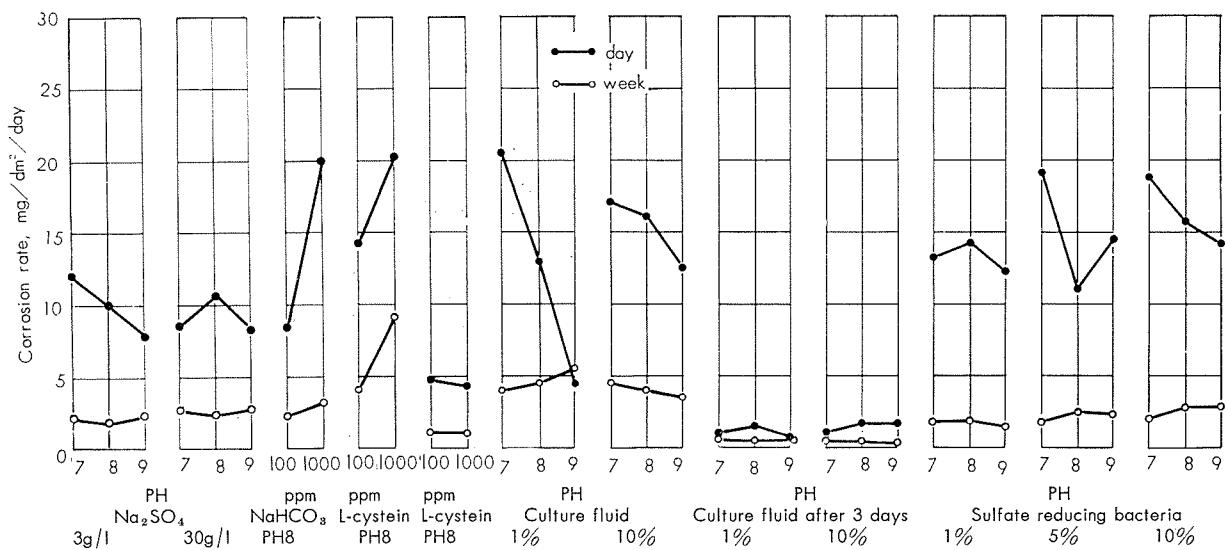


Fig. 3 Immersion test in different solution. (c)

に示すとく都市下水の混入の結果としてみられる有機物質の増加、溶存酸素の減少、硫化物の発生などである。

これらのうち、硫化物の発生は銅合金の腐食にきわめて悪い影響を与えるものとみられるが、従来の冷却水の調査によると硫化水素としてごく微量か殆んど検出されない場合が多い。このため水質調査における試験項目から各種の因子別に腐食度を求めるにした。

2・1 浸漬腐食試験

まづ概略の腐食の傾向を知るために、 $15 \times 50 \times 1\text{mm}$ のアルミニウム黄銅板を用意し、水質調査から得た各種成分あるいは²⁾ Rogers の云う有機イオウ化合物などを含む食塩水中の腐食度を調べた。これらの結果は Fig. 1～Fig. 3 に示す。

イオウイオンについては、 H_2S 、 Na_2S を含む場合を調べたが、既述のように冷却水中には殆んど検出されないので FeS あるいは $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeCl}_3$ などごく微量のイオウイオンを解離する液性についても実験を試みた。^{*} また有機物としてはバクテリヤの培養に用いる液体培地を混合して調べ、同時に硫酸塩還元バクテリヤにより硫化物を生成させたものを添加した場合も調べた。

これらの結果によるとアルミニウム黄銅は概して初期の腐食度から急速な減少傾向がみられ、腐食度の大きい条件として硫化物あるいは有機物を含む場合、アンモニウム塩の多い場合などが認められる。アンモニウム塩は NH_4Cl として 200ppm において、初期および pH 7 の腐食度がやや大きくなつた程度であつて、いわゆる汚染水にはそれほど多く検出されないので主要な腐食因子ではないように思われる。硫化物については H_2S あるいは Na_2S を用いる概して短時間で腐食度が低くなり、耐食的な被膜が生じるようにも見える。しかし Na_2S に FeCl_3 を添加した場合腐食度は著しく高くなり、1日と1週間では腐食度に差が少いか後者の高くなることがあって、被膜が耐食的にならないことを示している。 FeS あるいはこれに FeCl_3 を添加した場合も同様の傾向があり、腐食度が高い。

硫酸塩還元バクテリヤを含む場合、初期の腐食度に高いものがあるが、概して低く、いくらか耐食的な被膜を生じるように見える。しかし培地のみを加えたときの腐食度は、かなり大きい場合がある。有機物の存在としてこの種の培地を混合したときや再現性に欠けるが、傾向としては Fig. 4 に示すように細菌などによる分解の進んだものは、いくらか腐食度が低くなるようである。

シスチン、システインは単独で用いると食塩水単独の場合より耐食的であるが、硫酸塩が共存すると Fig. 5 に示すように腐食度が著しく増加する。すなわちこの種の有機イオウ化合物があると硫酸塩の酸素を消費して腐食が進行す

¹⁶⁾ ASTMに示されている培地にペプトン10g/lを加え、またモール塩を倍量(0.2g/l)にしたものを用いた。

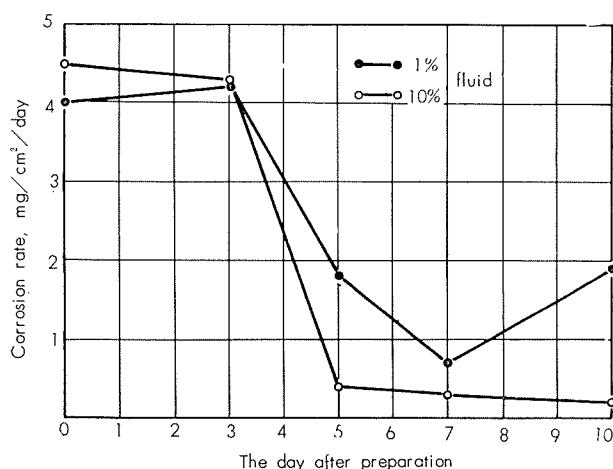


Fig. 4 Corrosion in ordinary culture fluid.

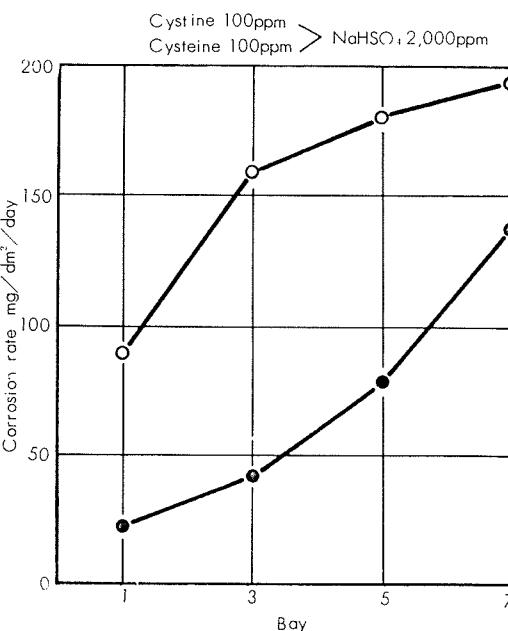


Fig. 5 Immersion test for Cystine and Cysteine on coexistence with sulfate.

ることを示しており、通常の無機イオウ化合物にみられない陰極反応を伴うものである。なお H_2S あるいは Na_2S を含む場合も酸素を供給すれば腐食度を増すことになるが、概してイオウイオンの酸化分解を伴い、長時間腐食環境を持续することが難しい。

2・2 循環通水試験

浸漬試験において硫化物は最も悪影響を与えることが明らかになったが、 H_2S 、 Na_2S その他のごく耐食的な硫化物のできる傾向も認められた。しかしこれらの液性においても被膜が損傷するごとき流動条件では腐食度の大きくなることが考えられる。そこで 2～3 の液性を選び、銅およびアルミニウム黄銅の試片、 $19\phi \times 1t \times 150\ell (\text{mm})$ の管を連結または $15 \times 1 \times 50 (\text{mm})$ の板をビニール管中に挿入し、流速約 2m/sec で循環通水して実験してみた。

実験の結果は管、板ともよく似た傾向を示すので板の場

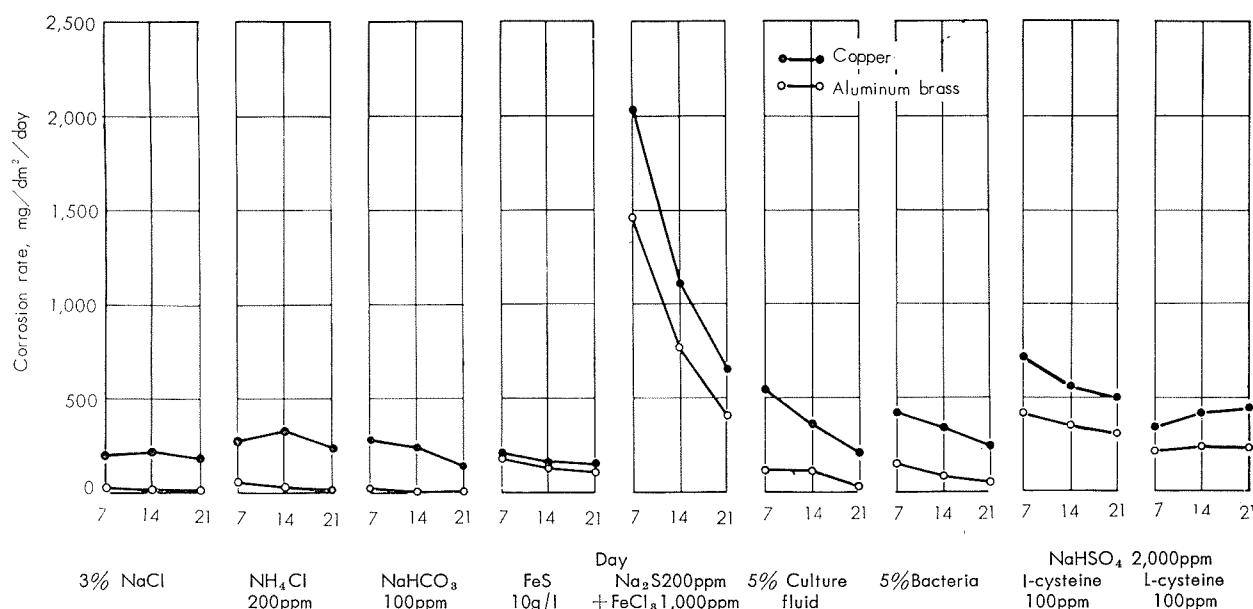


Fig. 6 Water flow test with some corrosion factors.

合の1例をFig. 6に示した。すなわち浸漬試験において得た硫化物、有機物、有機イオウ化合物などのほか、硫酸塩還元バクテリヤを含む溶液中の腐食度が大きかった。これらのうち、硫化物あるいは硫酸塩還元バクテリヤを含む溶液ではPhoto. 1に示すとく、アルミニウム黄銅に点食型の腐食を生じる傾向がある。またこの種の流動条件では銅と比較するとアルミニウム黄銅の耐食性がきわめて良好であるが、硫化物、バクテリヤなどの存在によりいづれも著しく高い腐食度が得られる。有機物あるいは硫酸塩還元バクテリヤを含む場合、塩水中のアルミニウム黄銅の耐食性が良好であるだけに、腐食度はその数倍にも増加する。FeSあるいはNa₂SとFeCl₃を含む溶液ではさらに腐食度が増し銅に近い値が得られ、良好な被膜を生じないことが判る。

なお炭酸塩、アンモニウム塩の少量は殆んど影響がなく、シスチン、システインは硫酸塩がないと腐食を促進しないが、硫酸塩の存在下では激しい腐食を生じる。

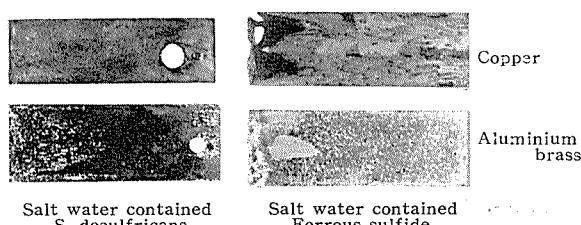


Photo. 1 Pitting corrosion of aluminum brass by water flow test after 3 weeks.

2・3 酸素の影響

上の実験は開放条件で行っているが、硫化物による腐食においては復極剤として酸素などの酸化剤が大きな役割を

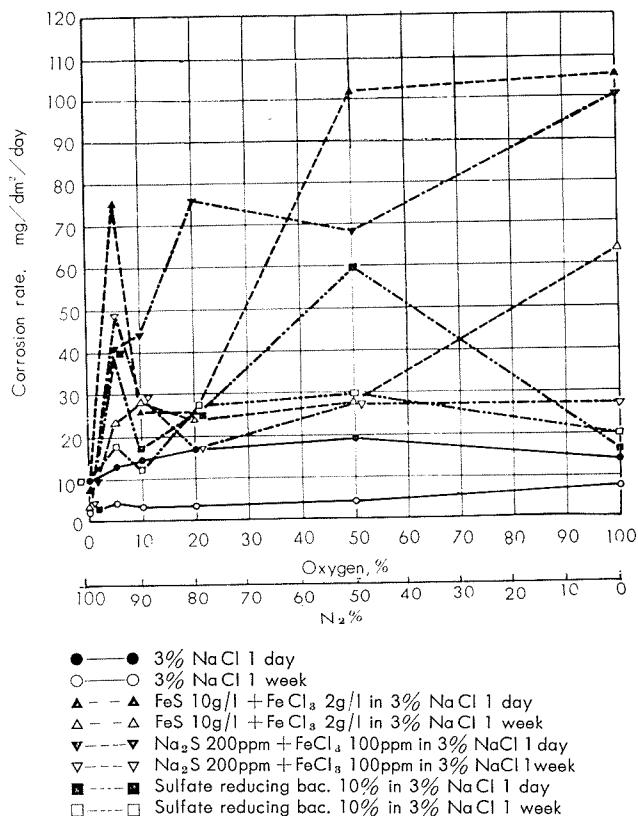
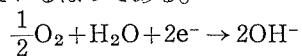
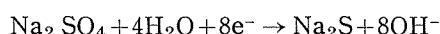


Fig. 7 Corrosion with sulfide on various oxygen flow, N₂-O₂ system.

もっているはづである。



勿論硫酸塩還元バクテリヤあるいはシスチン、システインなどを含む場合はつきの式により硫酸塩の酸素を消費する陰極反応が考えられる。



しかし硫酸塩還元バクテリヤが直接陰極反応に与ることには疑問があり、硫化物の問題もあるので酸素量を変えて腐食度を求めてみた。

実験では溶液中に試片を浸漬し、種々の混合率の N_2-O_2 ガスあるいは CO_2-O_2 ガスを約 200ml/min の流速で導入して腐食度を求め、Fig. 7 および Fig. 8 の結果を得た。すなわち硫化物あるいは硫酸塩還元バクテリヤの存在するとき、酸素が殆んどなければ腐食度はきわめて低く、酸素量の増加とともに腐食度は著しく増加する。これはバクテリヤが殆んど陰極反応に関与していないことを示すが、代謝作用によって生じた硫化物が上昇曲線の要因らしく本実験のみで断定的なことは云えない。

また実験では N_2-O_2 系において、空気より酸素濃度の低いガスを導入したとき腐食量の著しく高いものがみられ、酸素の減少が生成被膜の性質に関与し、腐食を促進する場合のあることを示している。 CO_2 と混合されたガスでは、酸素量の増加とともに著しい腐食度の増加がみられ、硫化物との共存条件において耐食被膜の生成し難いことを示している。

2・4 汚泥による腐食

第1報および第2報に示すように河海底の汚泥は、汚染水域において L.O.I. および硫化鉄を主体とする硫化物が高く、また硫酸塩還元バクテリヤの菌数もきわめて高い。これらの点から汚染物質や硫化物の主要な発生源は恐らく河海底の汚泥にあるものと考えられ、またこれらの一一部は冷却水中に浮遊し、あるいはスライム質スケールとして復水器管内に沈着して重要な腐食因子になり得るものである。

Fig. 9 は名古屋港および東京港近辺各水域の河海底から

採取した汚泥中にアルミニウム黄銅の試片を浸漬し、腐食度を調べた結果である。この種の汚泥中に試片を挿入すると硫化物の生成により表面の黒化するものが多いが、酸素の供給ができなくなるか被膜が耐食的になるため、その後の腐食が進行せず、食塩水中より寧ろ腐食度の低い場合が多い。

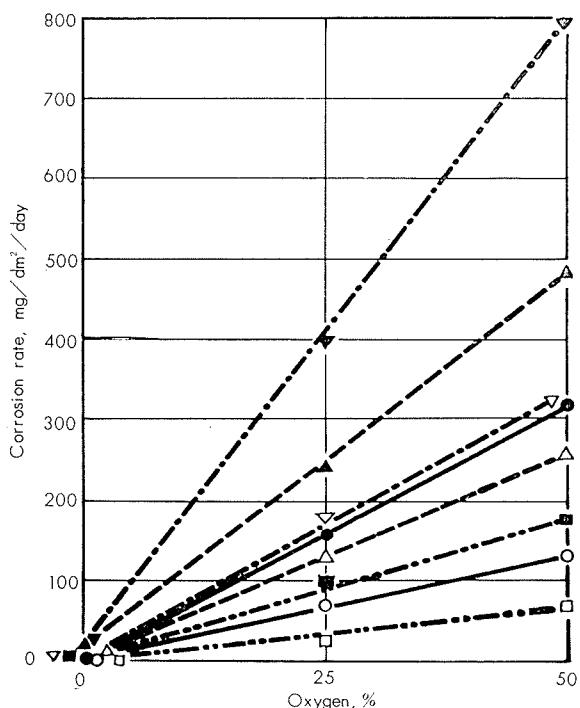


Fig. 8 Corrosion with sulfide on various oxygen flow, CO_2-O_2 system.

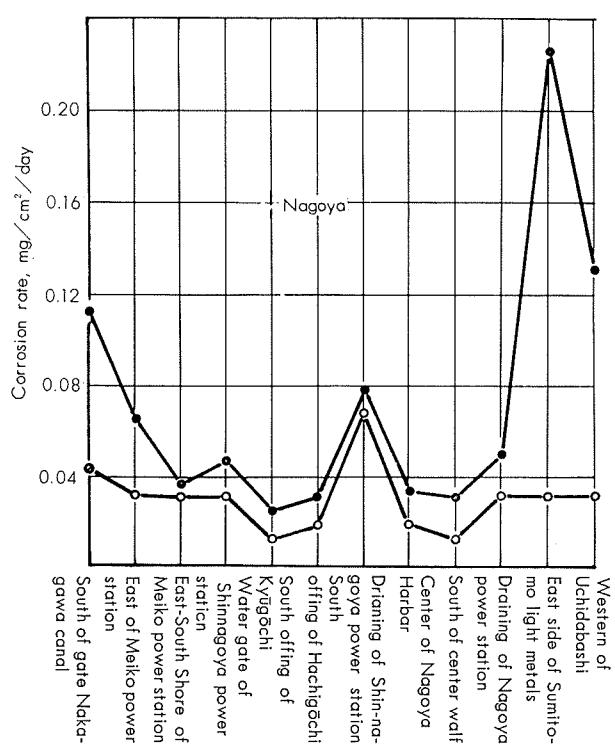
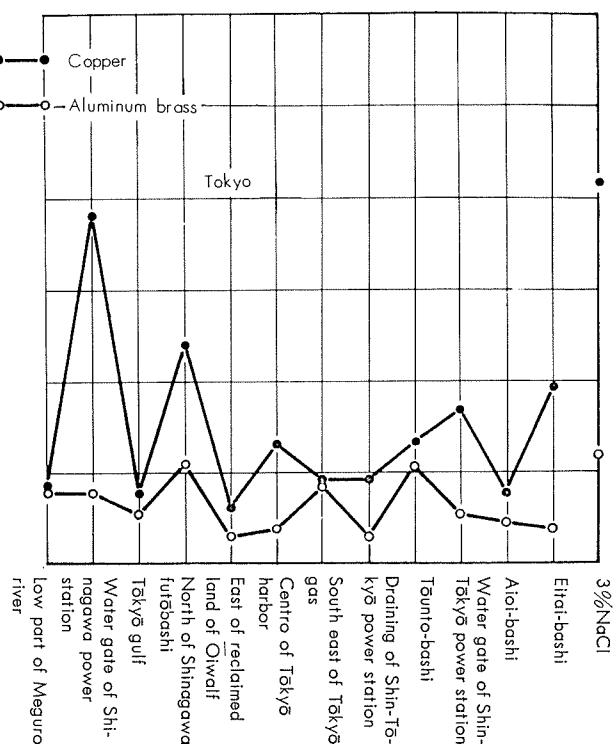


Fig. 9 Corrosion in the mud of sea or river bed.



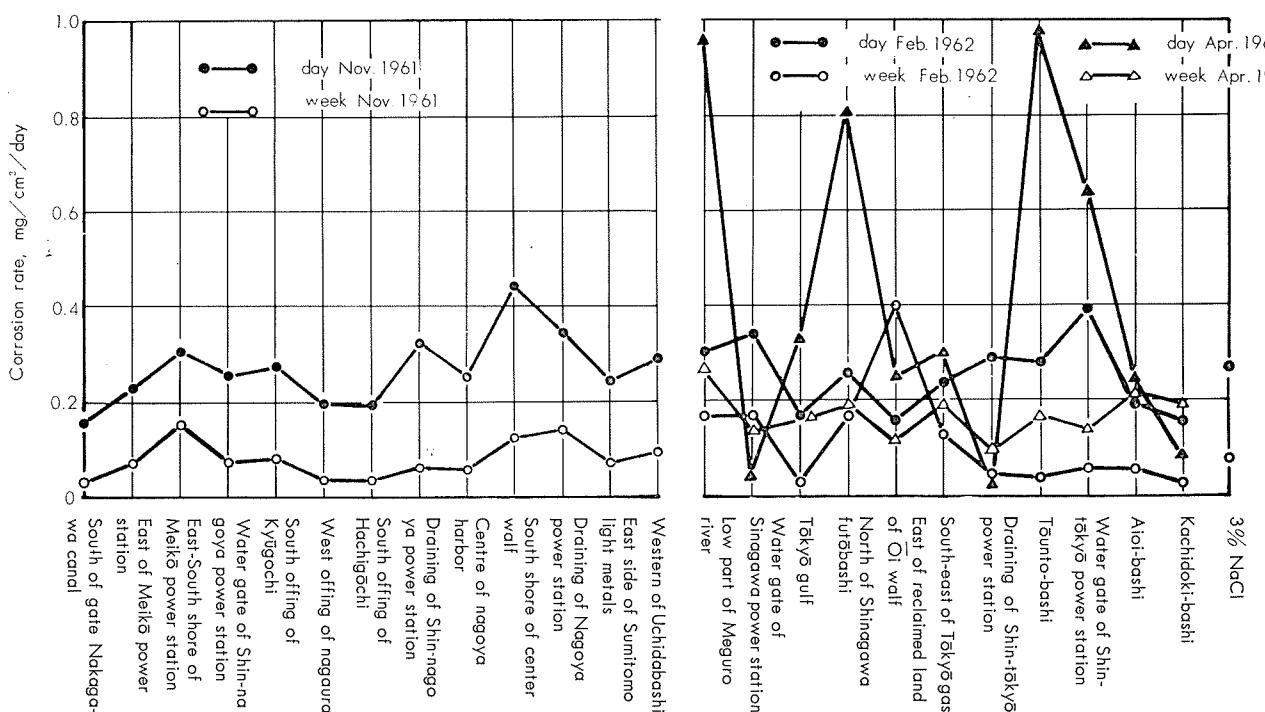


Fig. 10 Corrosion in the brines contained various mud.

Fig. 10 は上と同様にして採取した汚泥約2.5cc中に食塩水500mlを加え、空気を約200ml/minの流速で導入して腐食度を調べた結果である。これによると汚染度の高い水域から採取した汚泥を用いたとき屢々高い腐食度を示している。しかし汚染水域の汚泥も屢々低い腐食度を得ており、この種の環境下における腐食は複雑であって、とくに初期の被膜の生成条件に大きく左右されるようである。

Fig. 11 は名古屋港近辺の代表的な5水域から採取した汚泥を用い、採取時期による差異を求めるものである。本結果も汚染程度による明瞭な腐食傾向は認められず、汚染水域のものに屢々高い腐食度を示すに過ぎない。

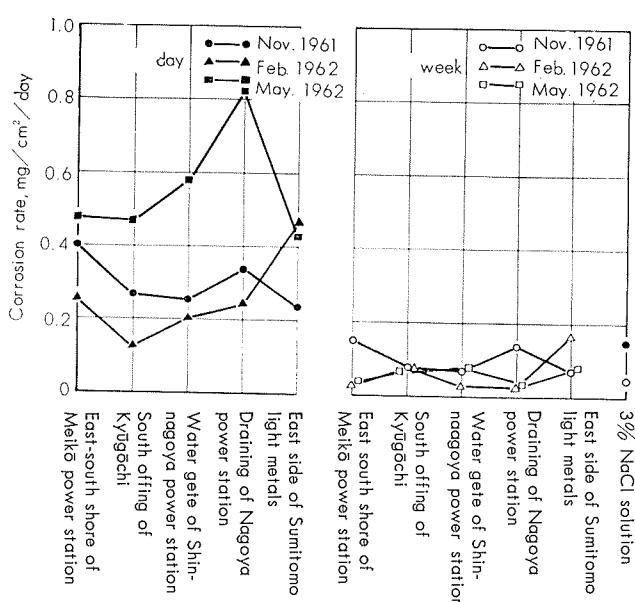


Fig. 11 Corrosion in the mud solution for some sampling time.

2・5 考 察

復水器管の汚染水による腐食因子を明らかにするため、種々の実験を試みた。腐食因子として大きな役割をもつものは恐らく硫酸塩還元バクテリヤの代謝生成物であるイオウ化合物とみられ、実験室的にもある程度再現させることができた。代謝作用においてシスチン、システインのとき有機イオウ化合物を生じるとさらに厄介であり、酸素がなくても腐食が進行する。陰極反応で消費される硫酸塩には冷却水が海水である以上事欠かないであろう。

しかし硫酸塩還元バクテリヤが直接作用する可能性もなお残っており、さらに好気性の一般細菌も作用しているかも知れない。有機物質による腐食は液体培地を用いて調べたに過ぎないが、この可能性を示すものである。これらの細菌と腐食との関連は、あまりにも細菌が多種多様であるため従来あまり研究が行われていないが、重要な研究課題であろうと思われる。

硫酸塩還元バクテリヤの直接作用の有無については後述²⁴⁾の繁殖条件においても論じたいが、概して否定的であり、いくらか肯定的なものもある。Fig. 12 は *S. Desulfuricans* を培養した溶液種々量を加えた溶液中で、各種金属の腐食度を求めた結果であって、銅合金の場合は鉄鋼のごとく、菌が多いあるいは硫化物が多くなっても腐食度が著増するとは限らない。また Table 1 は液体培地 50% を含む食塩水を種々の温度で滅菌して調べた結果であって、滅菌により腐食度はいくらか減少しているが、菌の有無より代謝作用で生じた硫化物とその加熱による変化から説明できることである。

腐食の起因が主として硫化物にあるとした場合、従来土壤中の鉄鋼の腐食で問題になったものと異り、きわめて微量で腐食を生じるのが特徴である。²⁴⁾²⁶⁾ Mellor²⁷⁾によると食塩水中で FeS は CuCl と反応して CuS を生じることが知られており、また FeS の水中の溶解度は種々の異論もあるが、 $10^{-6.52}$ mol/l 程度と云われる。すなわちこの水溶した FeS の 1 部が、 Fe^{++} と H_2S に解離している訳である。



実験ではごく微量の硫化水素で腐食が再現されているが、一方条件次第では耐食性の硫化被膜を生じることもある。これらの腐食環境の相違は微妙な問題であり、溶存酸素量、炭酸塩、有機物質などの存在と相まってこの種の被膜防食型銅合金の腐食を生じ易い環境を作っている。

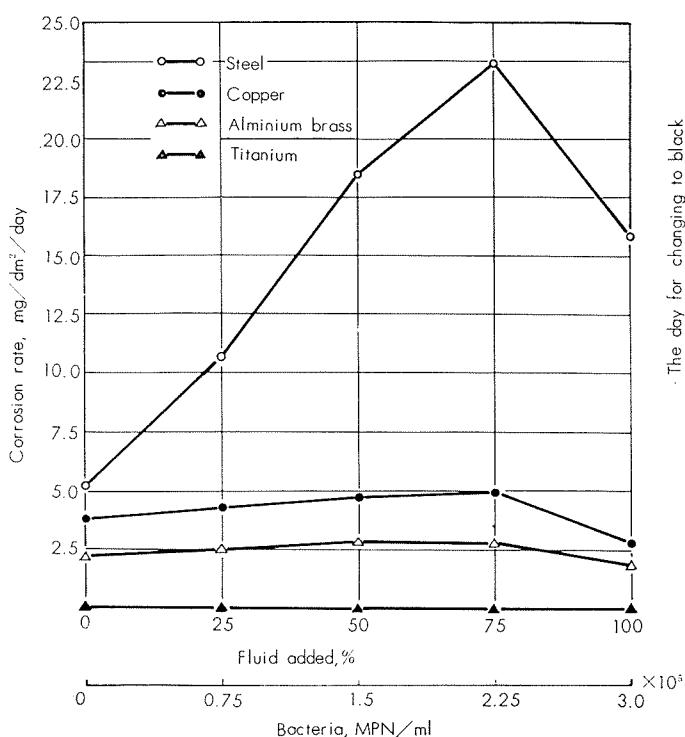


Fig. 12 Corrosion of some metals in salt water contained S. Desulfricans.

Table 1 Corrosion in salt solution contained sterilized sulfate reducing bacteria.

	Corrosion rate, mg./dm²/day		
	Copper	Aluminum brass	Titanium
Salt solution contained S. Desulfricans*	5.5	4.6	0.0
Sterilized at 91°C	4.6	3.3	0.0
Sterilized at 120°C	3.8	3.0	0.0
Sterilized at 150°C	3.8	2.8	0.0

* Contained 50% culture fluid (M.P.N./ml 1.5×10^5)

3. 硫酸塩還元バクテリヤの繁殖条件

硫酸塩還元バクテリヤが汚染河海水から検出され、これが S. Desulfricans と云われるものであって河海底汚泥中に菌数が著しく高いことは既に第 1 報および第 2 報に明らかにした。この種のバクテリヤの繁殖条件については、かなり研究されているが汚染水腐食の大きな要因になっている以上、繁殖温度、共存元素の影響などは防食対策を立てる上からも、腐食機理の考察の上からも重要であるので 1, 2 の検討を加えることにした。

3.1 pH

木俣らによると pH 6.5~7.5において盛に繁殖し、pH 5.8においても生育できるがこれ以外の pH では硫化水素を発生しないと云われる。²⁴⁾²⁹⁾ しかし菅野によると淡水性のバクテリヤは環境に順応する性質があり、pH 4~9.5 の範囲で還元作用を営むと云われている。

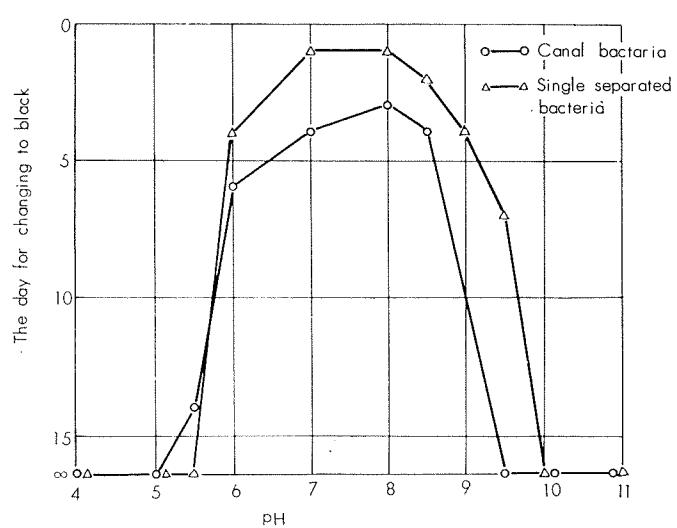


Fig. 13 pH on bacterial growth.

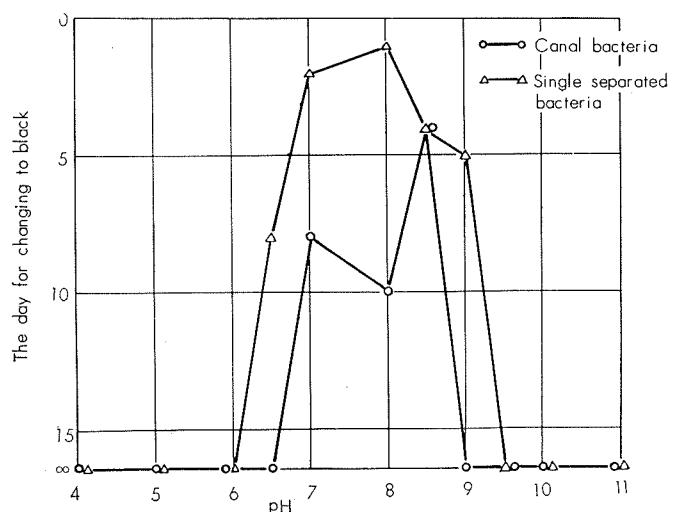


Fig. 14 pH on heat resisting bacterial growth.

当社南の汚染運河水から培養した結果は Fig. 13 に示すごとく、中性附近が最も繁殖し易いが pH 5.5~8において硫酸塩の還元作用が認められた。またこれらの菌は再培養により pH 9.5 までは還元作用を営むようになる。

Fig. 14 は耐熱バクテリヤを調べた結果であって、60°Cにおいて培養した場合も pH 6.5~9 の範囲で繁殖するのがみられる。

これらのアルカリ性側への繁殖範囲の拡大は、培養により pH の上昇をきたし恐らく順応性を増したためと思われ、菅野の実験のごとく低い pH 側もある程度繁殖するようになるのは信すべきことである。

3・2 溫 度

佐藤らは³⁰⁾ 30°C が最適、35°C においても生育するが、²⁴⁾ 40°C では繁殖しないと云っている。また菅野によると 30~35°C が最適、40°C においても繁殖するが、45°C になると繁殖しないと云われる。これらの研究は一応単離したとみられる菌を用いて行われているが、胞子を形成する菌は耐熱性があり、60°C で繰返し培養して得られるが、これは変種であるとの説と異種であるとの説 (C. Nigrificans)³¹⁾ がある。しかし本邦ではこの種の菌に関する報告がなく、硫酸塩還元バクテリヤと云えば 40°C あるいは 45°C 以上になると繁殖しないと信じられているようである。

汚染運河水を用いた種々の温度で培養した結果は Fig. 15 に示し、単離されていない菌は 50~70°C においても繁殖すること、50~60°C は寧ろ最もよく繁殖する条件の 1 つであることなどが判った。これは本邦においても耐熱菌の存在することを示し、変種であるとすれば上記の研究者が単離過程においてある種の劣性菌のみを増殖したことになる。

なおこの種の菌を単離して再培養した結果は Fig. 16 に示し、菅野のごとく 20~40°C で繁殖するバクテリヤが認められ、一方耐熱菌は 40~70°C において繁殖することが明らかになった。また単離したバクテリヤは 10°C においてやゝ硫酸塩を還元する能力が低くなっていたが、運河水から直接得た菌では明らかに緩やかではあるが還元能力が認められる。

3・3 バクテリヤの単離

耐熱菌の存在を認めた訳であるが、その後運河水から屢々この種のバクテリヤの検出し難いことがあった。Table 2 はその調査の 1 例で耐熱菌の見掛の菌数は従来培養してきたものと比較するとかなり低く、また塩分の濃度も高い汚染水のためか海洋性菌が高く出る。ここに見掛けの菌数と云うのは検出法を確立していないためで、耐熱菌を容易に検出するには試料をやや多くとるか、雑菌を多くするか、あるいは培地の再検討が必要であって、ここに示す菌数^{*}よりもかなり高いことも予想される。

^{*}菌数は既述の液体培地を用い、Most probable number として表示した。^{32),33)}

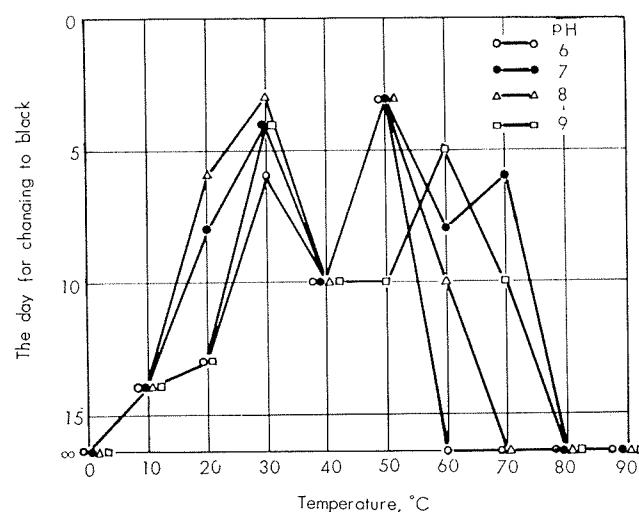


Fig. 15 Temperature on the growth of canal bacteria.

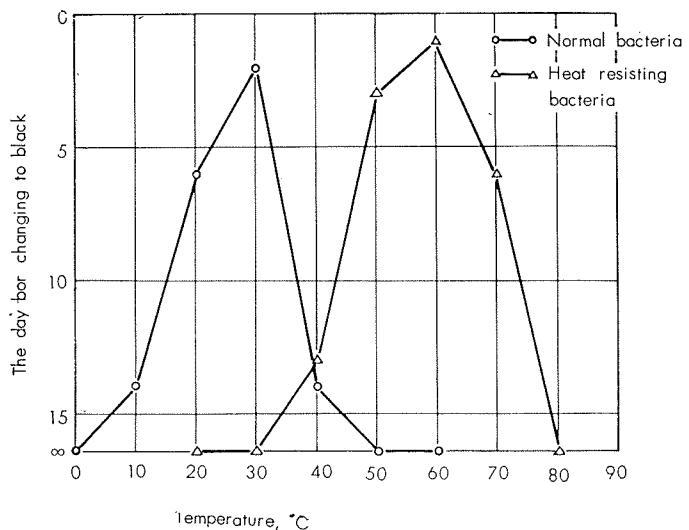


Fig. 16 Temperature on the growth of single separated bacteria.

Table 2 Different sulfate reducing bacteria in Horikawa canal.

	Number of bacteria (M. P. N/cc)			
	Jul. 6		Aug. 14	
	Water	Mud	Water	Mud
Normal river bac.	1,600	1.3×10^6	2,400	1.6×10^6
Normal sea bac.	5,400	2.4×10^5	5,400	3.5×10^5
Heat resisting river bac.	0.2>	2.3	0.2>	33
Heat resisting sea bac.	0.2>	3.3	0.45	49

Fig. 17 はこの汚染運河水および河底の汚泥からの単離培養過程を示す。この結果からみると、この種のバクテリヤには耐熱性のものがあることのほかに、それぞれ淡水性のものと海洋性のものがあり、4種のバクテリヤが得られる。耐熱菌は淡水性、海洋性ともに既述のようにやや培養し難いが、繁殖を始めれば 50°C のときに劣らず盛に還元作用を営み、速かに培地の黒化が認められる。またこの經

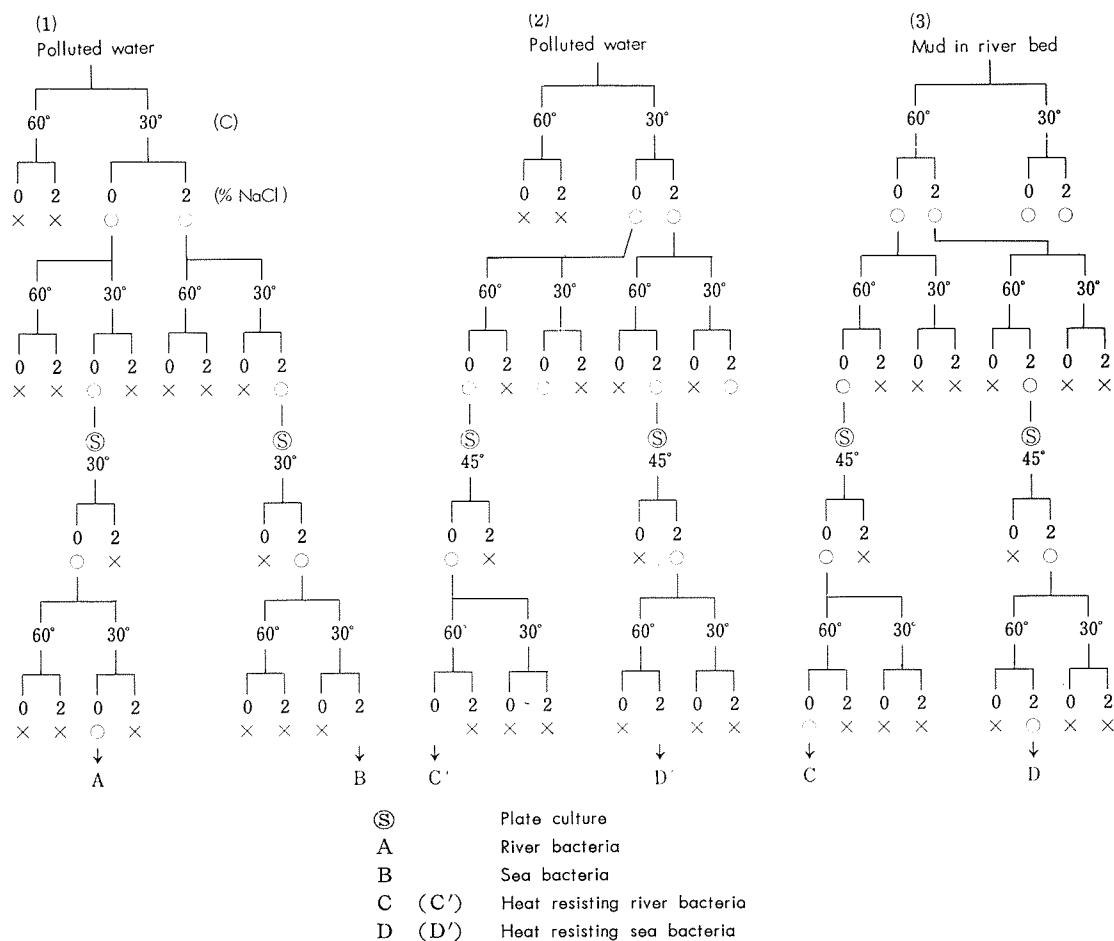


Fig. 17 Cultivating process of sulfate reducing bacteria.

過図をみると、運河水で出難かった耐熱菌が 30°C で培養後検出されており、初めの培養では 30°C においても耐熱菌の若干増殖される傾向がある。

Fig. 18 および Fig. 19 はこれらの菌の耐塩性を調べた結果で、淡水性として分離されたものは食塩濃度 1% で還元作用が殆んどなくなり、海洋性として分離されたものは食塩濃度 2 ~ 3% において激しい還元作用を嘗む。また耐熱性のバクテリヤは通常のものと比較すると、いくらか食塩濃度の変化にも順応し難い傾向をもっている。

Photo. 2 はそれぞれ単離された 4 種の菌を暗視野法で撮影したもので、菌の形状からは、目立った差異は認め難い。したがって顕微鏡的な観察で海洋性と淡水性の区別をつけることは困難であるが、通常の菌と耐熱菌を比較すると、耐熱菌の方が運動が不活潑なように見える。

3・4 共存元素の影響

硫酸塩還元バクテリヤに関する研究は従来生物学的、水産学的あるいは農芸化学的な立地から行われており、一部に鉄鋼の腐食問題から調べられた報告があるに過ぎない。^{28) 29) 30) 24) 26)}

従って共存元素のごとき特殊な条件は、培養液の改良を目的とするほかあまり研究されていないが、木俣らはある程度の調査を行っている。これによると不可欠なものとし

て Mg、Fe を、阻害作用のあるものとして Mn、Zn、Co、Cu などを挙げている。²⁴⁾その後菅野は銅、銅合金、アルミニウム、亜鉛、鉛などの金属試片を挿入して培養すると、バクテリヤの還元作用が低下するが、鉄の存在下では盛んであると云っている。

筆者は復水器管の腐食問題から銅、亜鉛、アルミニウムなどに大きな阻害作用があることには疑問を持っていたので、ここに各種の化合物を添加して培養を行い確認してみた。

実験の結果は Table 3 に示し調査した範囲ではバクテリヤの繁殖を阻害するのは KCN のほか、金属塩としては水銀、カドミウム、銀のみであった。すなわち木俣、菅野らの示す Mn、Zn、Co、Al、Pb などは塩類として 100ppm 存在しても盛に繁殖することが明らかになった。また Cu は添加量の多いとき発育が若干遅れ、またクロム酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩、過マンガン酸塩などにも同様の傾向があるが、これらの大部分は阻害というよりその酸化作用によるものと思われる。

窒素を連続的に導入した場合、バクテリヤの繁殖は認められるが、酸素または空気を通じた場合は黒化が認められない。これはバクテリヤが嫌気性であることから当然と思われる。塩素は殺菌作用がきわめて強いと云われているが、0.5、1.0 あるいは 10 ppm の添加で繁殖を阻害しない。³⁴⁾

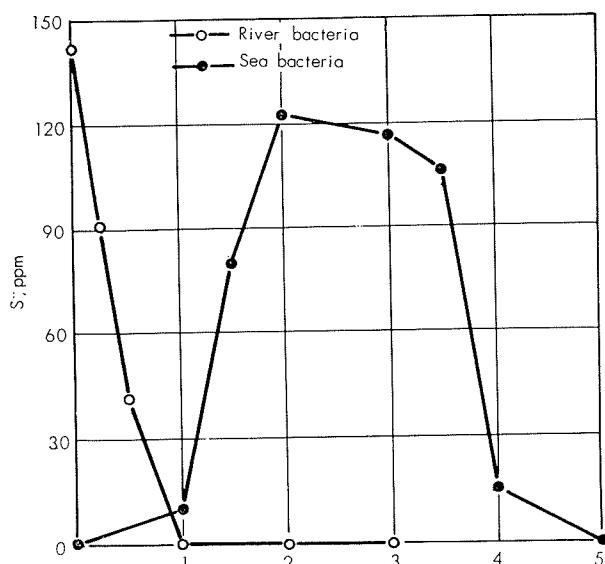


Fig. 18 Salt resistance of normal bacteria.

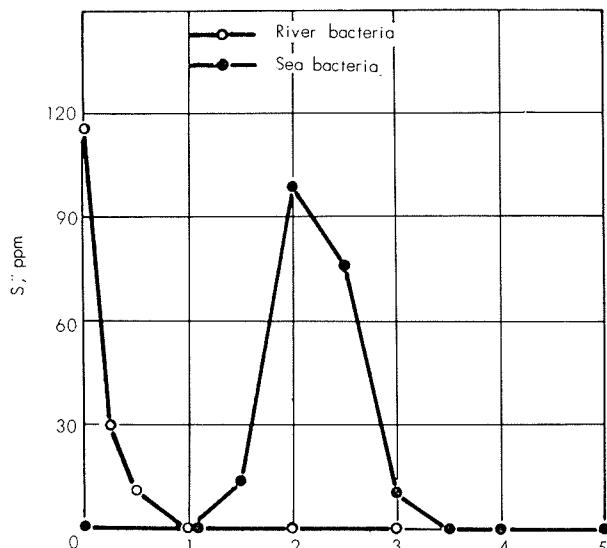
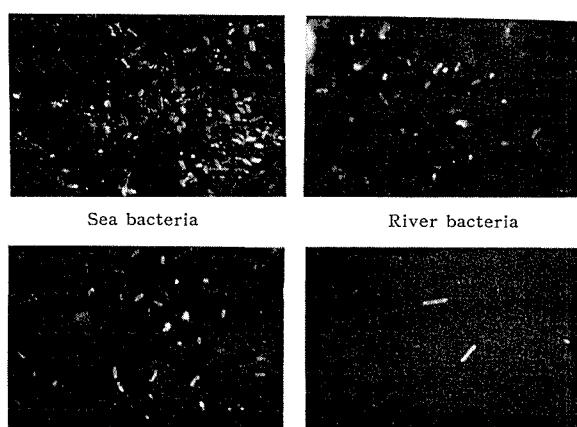


Fig. 19 Salt resistance of heat resisting bacteria

Photo. 2 Figure of different sulfate reducing bacteria. $\times 1,000$

恐らくこの種の強い酸化剤を以てしても完全には死滅せず、培地の有機物質により Cl_2 の分解するのを待つ繁殖するものとみられる。

なお妨害成分である Cd、Hg、Ag、および KCN の大略の濃度限界をみるためさらに低い濃度を調べた結果、KCN および $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は 0.1~1ppm で発育を阻害せず、 AgNO_3 、 HgCl_2 は 1 ppm で阻害したが、0.1 ppm では阻害作用が認められなかった。

金属塩その他一般的な化合物の影響はかなり明瞭になつたので、つぎに金属試片を浸漬した状態で培養を行つてみることにした。試片はそれぞれ $50 \times 15 \times 1\text{mm}$ の軟化板とし、ペーパー研磨したのち培養液 70cc 中に浸漬し、30°C で培養を行つた。この結果 Table 4 に示し、銅、カドミウム、亜鉛、黄銅などに阻害作用があり、スズ、アルミニウム、黄銅、アルミニウム、チタニウム、鉛、銀、鉄などは妨害しなかつた。塩類として添加した場合、Cu、Zn はかなり高濃度まで阻害作用が低かつたことから、銅、黄銅、亜鉛などの作用は腐食過程で生じるもの的作用が考えられる。カドミウムの妨害は当然として、銀やアルミニウム黄銅に

Table 3 Effect of added elements on bacterial culture.

Element	Added as	Added 10ppm	Added 100ppm	Element	Added as	Added 10ppm	Added 100ppm
Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3	12	P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3	3
Zn	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3	3	V	NH_4VO_3	5	11
As	As_2O_3	3	3	Cr	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	5	11
Sb	SbCl_3	3	3	Cr	$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3	3
Bi	NaBiO_3	3	3	Co	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3	3
Al	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3	Ni	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3
Hg	HgCl_2	×	×	Br	KBr	3	3
Mn	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	3	I	KI	3	3
Mn	KMnO_4	3	5	Ag	AgNO_3	×	×
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5	11	Sn	$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	3
W	H_2WO_4	3	7	Cd	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	×	×
Li	LiCl	3	3	Ba	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	3
Na	NaCl	3	3	Pb	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3	3
K	KCl	3	3	Fe	FeCl_3	3	4
Be	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	3	Fe	FeCl_2	3	3
B	B_2O_3	3	3	Ca	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3
Si,F	NaSiO_2	3	3	Mg	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3	3
CN	KCN	×	×	In	InCl_2	3	3

The number indicates the day for changing to black.

Table 4 Immersion of some metals and alloy on bacterial culture.

Metal or alloy	The day for changing to black
Copper	×
Aluminum brass	3
70:30 brass	×
60:10 brass	×
70:30 cupro nickel	4
Zink	×
Nickel	3
Tin	3
Cadmium	×
Steel	2
18-8 stainless steel	2
Titanium	2
Lead	3
Aluminum	3
Silver	3

阻害作用がないのは、この種の浸漬条件において腐食度が低いためと思われる。

3・5 考 察

硫酸塩還元バクテリヤの繁殖条件を金属の観点から種々検討した。まづ pH については従来の文献にあると同様中性附近で繁殖が盛であるが、環境に順応できる性質があつてかなり広範囲に生育できるものとみられる。

温度については復水器管の使用環境からみて重要な因子である。復水器管内壁は夏季に $40\sim50^{\circ}\text{C}$ になり得るので²⁴⁾³⁰⁾ 従来の考え方からすれば、温度上昇により管内のスライム質スケール中で繁殖するのが阻害されることになるが、耐熱菌の存在からこの考え方は覆えされる訳である。耐熱菌は少数とは云え汚染水中に存在するか変種として生じるものとみる必要があり、 70°C 以下の温度で激しく繁殖し腐食に関与することが考えられる。

共存元素の影響については、銅、亜鉛その他に繁殖を阻害する作用があると云われているが、かなり高濃度の塩類の存在において激しく繁殖するので、たとえ初期に多少の繁殖阻害作用があったとしても、アルミニウム黄銅の管内で繁殖することができる。銅、亜鉛、黄銅などの金属試片があると繁殖は阻止されるが、表面が硫化物でおおわれたときは繁殖し得るとみなければならない。

金属イオンによる硫酸塩還元バクテリヤの繁殖防止は、Hg、Cd、Ag が効果的であり、中でも、Hg 塩、Ag 塩は 1 ppm で効果がある。従って防食対策の一つとして淡水系では、Hg または Ag を添加した合金、海水系では Hg を添加した合金が考えられるが、管内バクテリヤの繁殖が大きな腐食要因であったとしてもあまり期待はできない。

塩素については効果が認められなかつたが、汚染海水に³⁴⁾ 添加した場合は強力な殺菌作用があると云われており、この培地で無効であったとしても断定的なことは云えない。

4. 結 び

復水器管の汚染水腐食に関する研究の一部として、実験室条件における材料の腐食度、腐食問題と密接のある硫酸塩還元バクテリヤの繁殖条件を調べた。

腐食の機構は明らかでないが実験により、つきの結果を得た。

- (1) 浸漬試験で硫化物はアルミニウム黄銅に対し耐食的であつたり、腐食性であつたりする。ごく微量の硫化水素による腐食条件として硫化鉄の存在する場合がある。有機物の分解においても屢々高い腐食度を示し、またシスチン、システィンの硫酸塩の存在において激しい腐食を生じる。
- (2) 循環通水試験では上の硫化物、有機物、シスチンなどのほか、さらに硫酸塩還元バクテリヤも腐食に影響する。
- (3) 硫化物の作用は酸素が殆んどないとみられない。また硫酸塩還元バクテリヤを含む場合も同様の傾向がある。
- (4) 河海底の汚泥あるいはこれを含む塩水中の腐食は明

らかでないが、後者の場合汚染水域から採取されたものに、屢々高い腐食度が得られる。

硫酸塩還元バクテリヤの繁殖条件を調べつぎの結果を得た。

- (5) バクテリヤの生育には中性溶液が最適であるが、環境に順応する性質があり、pH 5.5~9.5 で繁殖する。
- (6) 繁殖温度は $10\sim70^{\circ}\text{C}$ であつて、 30°C 附近が最適の通常のバクテリヤと、 $50\sim60^{\circ}\text{C}$ が最適の耐熱バクテリヤが存在する。
- (7) 1, 2 の条件で単離培養を試み、耐熱性、淡水性、海洋性など 4 種のバクテリヤを得た。しかしこれらが変種であるか異種であるかは明らかでない。
- (8) 共存元素の影響では、 Hg^{++} 、 Ag^+ 、 Cd^{++} に繁殖阻害作用があり、従来妨害すると云われている Cu^{++} 、 Co^{++} 、 Zn^{++} 、 Mn^{++} などは始んど影響しない。

文 献

- 21) 田中礼次：工業用水，46号（1962），34.
- 22) 田中礼次：本誌，3（1962），55.
- 23) 田中礼次：本誌，3（1962），72.
- 24) 菅野照造：用水と廢水，3（1962），734.
- 25) 松田正美、野中正浩：神戸製鋼，12（1962），33.
- 26) 洞沢勇：用水と廢水，3（1962），899.
- 27) J.W. Meller：*Acomprehensiae treatise on inorganic and theoretical chemistry X IV* (1922)，164, 158.
- 28) 木俣正夫、門田元、畠幸彦、田崎卓明：日本水産学会誌，21（1955），109, 113.
- 29) 菅野照造：防食技術，11（1962），256.
- 30) 佐藤 匠、服部 勉：用水と廢水，3（1962），741.
- 31) *Bergey's manual of determinative bacteriology*. (1957), The Williams & Wilkins Co. 発行.
- 32) 日本栄養化学：Modern media, 8 (1962), 210.
- 33) 飯田康雄：水道協会誌，191号（1950），20.
- 34) 池村恭一：防食技術，11（1962），250.

P

67

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

2元系チタニウム合金の連続冷却変態図

佐藤知雄
黄燕清
鈴木脩二郎

住友軽金属工業株式会社研究部

2元系チタニウム合金の連続冷却変態図

佐藤知雄* 黄燕清** 鈴木脩二郎***

Continuous-Cooling-Transformation Diagrams of Binary Titanium Alloys

by Tomo-o Sato, Yen-Chien Huang, and Shūjiro Suzuki

An apparatus has been developed for thermal analysis of titanium alloys, and the procedure of constructing Continuous-Cooling-Transformation Diagrams of their alloys are described.

The temperature at which the transformation takes place during cooling from β phase has been measured as a function of cooling rate. The time-temperature curves were recorded with an aid of an electromagnetic oscillograph. The cooling rates of alloys were carefully controlled and they varied from 1°C/sec to 3000°C/sec .

Based on the results of thermal analysis and structural identification, more than 85 Continuous-Cooling-Transformation Diagrams of titanium alloys for binary systems; i.e. Mo, V, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, Pt, Al, Sn and Zr, have been constructed in the present work.

The effect of alloying element on the stability of super cooled β phase of titanium was obtained by means of comparing the Upper-Critical-Cooling Velocity which can be reduced from the resulted C.C.T. Diagrams of each alloy.

Alloying elements such as V, Cr, Mo, Nb, Pt, Co, Sn and Zr stabilize the super cooled β phase, but not elements such as Fe, Mn, Ni, Al, Cu, Bi, Pb, Ag.

The $\beta \rightarrow \alpha'$ start temperature of alloy also obtained from the resulted diagram and has been measured as a function of the concentration of alloying elements. In most cases, the M_s point decreases with an increase of the amount of alloying element except in the cases of Ag, Pt, Al and Sn system.

The depressibility of the M_s points in these binary alloys is as follows:

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

1. 緒言

工業用純 Ti はかなり高い比強度と優れた耐食性をもつておるが、これに適当な合金元素を添加して性質の向上を計ることができる。一方 Ti¹⁾ は同素変態を有し、稠密六方晶の α 低温相は 882.5°C 以上で体心立方晶の β 高温相となる。この同素変態があるために 2 元系 Ti 合金の高 Ti 側の固相平衡状態図は Fe 系合金にみられるように、次の 4 型、すなわち、I. β 同素変態型、II. β 共析型、III. α 包析型および IV. 全率固溶体型に分類される。従って、Ti 基合金においては鋼の場合と同様に熱処理による種々の相変化が期待される。

一般に合金の熱処理効果は添加した合金元素の種類と量によって変化するものであるが、これは本質的には合金の変態速度が合金元素の固溶によって著しく変化し、冷却に際して生成する不平衡相を変化させることによるものである。よって Ti 合金の開発研究においては、Ti の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度におよぼす各合金元素の影響を正確に把握する必要がある。本課題はかかる意味において重要な研究であるに

も拘らず、今まで僅かに 2 ~ 3 の定性的な研究があるのみで定量的には全く不明の段階にあるといつてよい。⁵⁾⁶⁾

本研究はこの問題を明らかにし、よって Ti 合金の開発およびその熱処理性に関する基礎資料をうることを目的としたものである。究明の対象とした合金元素は工業的に重要な Mo, V, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, Pt, Ag, Al, Sn および Zr の 16 種である。⁷⁾⁸⁾

実験方法としては主として特殊熱分析法と組織観察法を採用し、これによって各組成合金の連続冷却変態図を構成した。そうして構成したこれらの連続冷却変態図を解折して、上記諸元素の Ti の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度におよぼす影響および M_s 点におよぼす影響を明らかにした。

2. 実験試料および実験方法

2.1 実験試料

原料の Ti は大阪チタニウム K.K. 製の Kroll 法によるスポンジ Ti (品位 99.7% Ti, H_B112~116) を用い、各合金元素は入手できうる限り最高純度のものを使用した。まづ 30~60gr の合金になるように各原料を適量精粹

*名古屋工業大学学長 工学博士 **東北大学大学院工学研究科
***研究部

し、充分混合した後、 $30\text{mm}\phi$ の金型に入れてプレスして圧縮塊を作った。これを非消耗式のアルゴンアーケ炉で反覆溶解した。溶解したボタンインゴットは熱間圧延後、適当な大きさに切断し、これを石英管に封入して 900°C で 20 日間の均質焼鈍を行った。

2・2 実験方法

Ti 合金の小片を β 相域から冷却しつつ、その時間一温度曲線を自動的に記録すると、試片の変態過程を追跡することができる。すなわち β 相から α 相が析出するときおよび α' 相が生成するときには熱変化が伴い、熱分析曲線に顕著な折点を記録し、容易に変態開始点を検出することができる。

本実験においては、広範囲な冷却速度をうるため急冷用と徐冷用の 2 種の熱分析装置を用いた。なお Ti 合金の特性を考慮して冷却剤にはアルゴンガスを用い、時間一温度曲線の自動記録には電磁オシログラフを用いた。

(a) 熱分析装置 : Fig. 1 に急冷用および徐冷用の熱分析装置を一括して示した。急冷熱分析装置はアルゴンガスタンク A、B、アルゴンガス清浄器 H、ガス開閉栓 D、アルゴンガス焼入試験器 E、補助タンク C から構成されており。一方徐冷熱分析装置は試料装入用の石英管 G と電気炉 I から構成されており。その他真空ポンプおよび電磁オシログラフは共通に用いた。

急冷熱分析装置におけるアルゴンガス焼入試験器の詳細な構造は Fig. 2 のごとくである。本体は透明石英ガラスで作られ、外筒部は絶えず水冷されておる。両端はガラスキャップの摺合せである。なお M₀ 導線 ($2\text{mm}\phi$) はガラスキャップに封入固定されており、W線 加熱コイルは

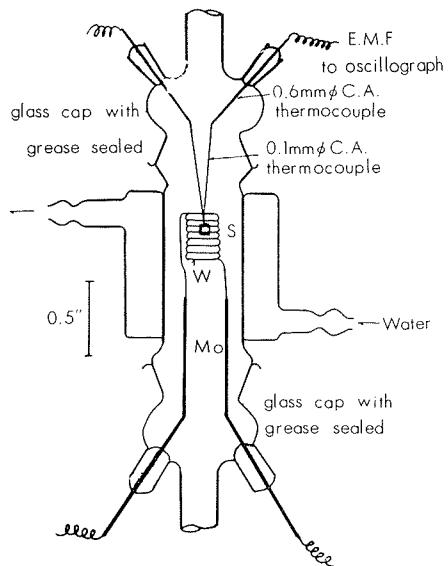
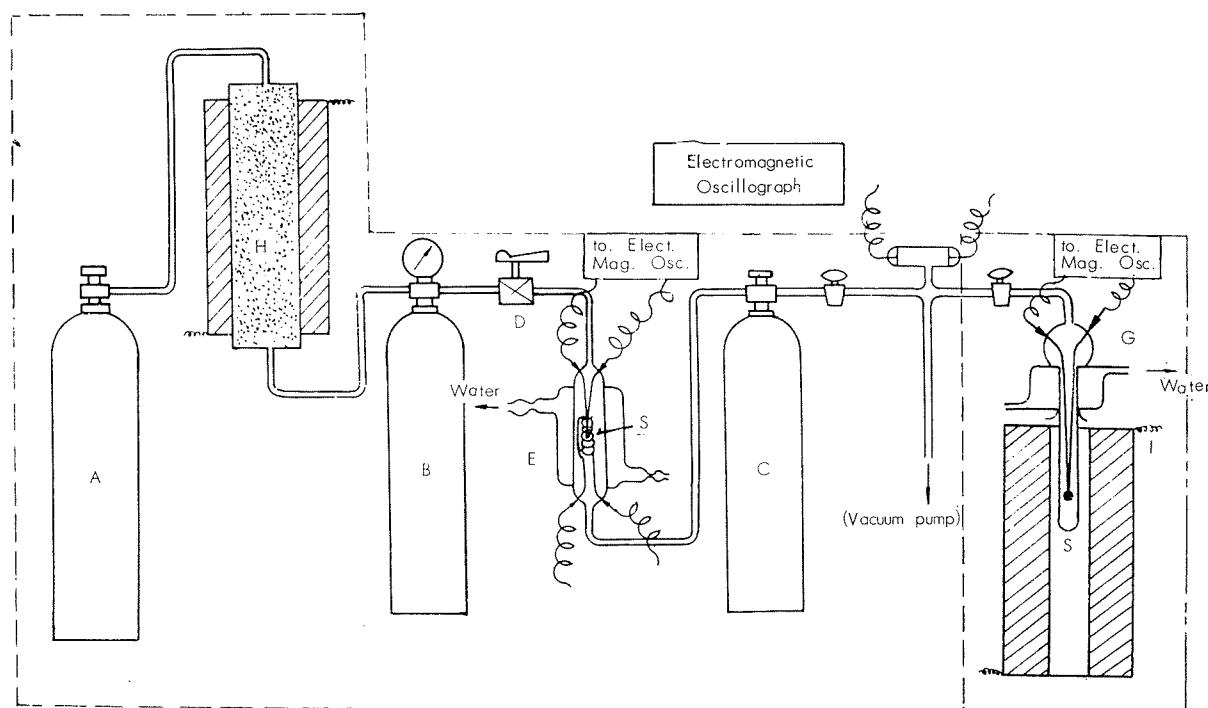


Fig. 2 Argon gas quenching apparatus.



- | | |
|-------------------|----------------------------|
| A. Argon gas tank | E. Gas quenching apparatus |
| B. Accumulator | G. Silica tube |
| C. Reservoir | I. Heating furnace |
| D. Gas stop-cock | H. Gas cleaner |

Fig. 1 Schematic connection program of thermal analysis apparatus.

M_0 導線上に点溶接されておる。これは $0.5\text{mm}\phi$ の W 線を内径約 4mm になるように約10回捲いたものである。そしてW線コイルを流れる電流を加減して試片の加熱温度を調節した。

Sは熱分析試片である。これは前述の均質焼鈍後の試片より切削したもので、これを $0.1\text{mm}\phi$ のクロメル・アルメル熱電対に点溶接した。この熱電対はさらに $0.6\text{mm}\phi$ の同じ熱電対に溶接され、外部に導出して電磁オシログラフに連結されておる。熱電対とガラスキャップの間隙はデコチンスキーセメントで封着した。

なお徐冷熱分析装置では、熱分析試片Sを同様に同じ熱電対に点溶接し、これらを石英管Gの中に封入し、電気炉Iで外部加熱を行った。

(b) 実験操作：急冷熱分析においては、まずAよりBに

所要圧までアルゴンガスを充填する。その際アルゴンガスは清浄器Hを通過する。Hには Ti および Zr の細片を装入し、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱されておるので、アルゴンガス中の微量の N_2 および O_2 はこれにより殆んど完全に除去される。試片Sを Fig. 2 に示したようにガス焼入試験器の中のW線加熱コイルの中央に懸垂するように装入し、内部を $1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$ の真空度まで排氣する。次いでW線加熱コイルに電流を流して試片Sを加熱する。加熱温度は各試料の $\beta/\alpha+\beta$ 点以上 50°C の β 相域の温度である。この温度に $5 \sim 20\text{min}$ 保持後ガス開閉栓Dを開けてガスタンクBのアルゴンガスを吹きつけ試片Sを急冷させる。同時にW線加熱コイルの加熱電流は切られる。この時試片Sの急速な温度変化は点溶接した熱電対の熱起電力変化で測定されるので、この熱起電力を電磁オシログラフに連結し

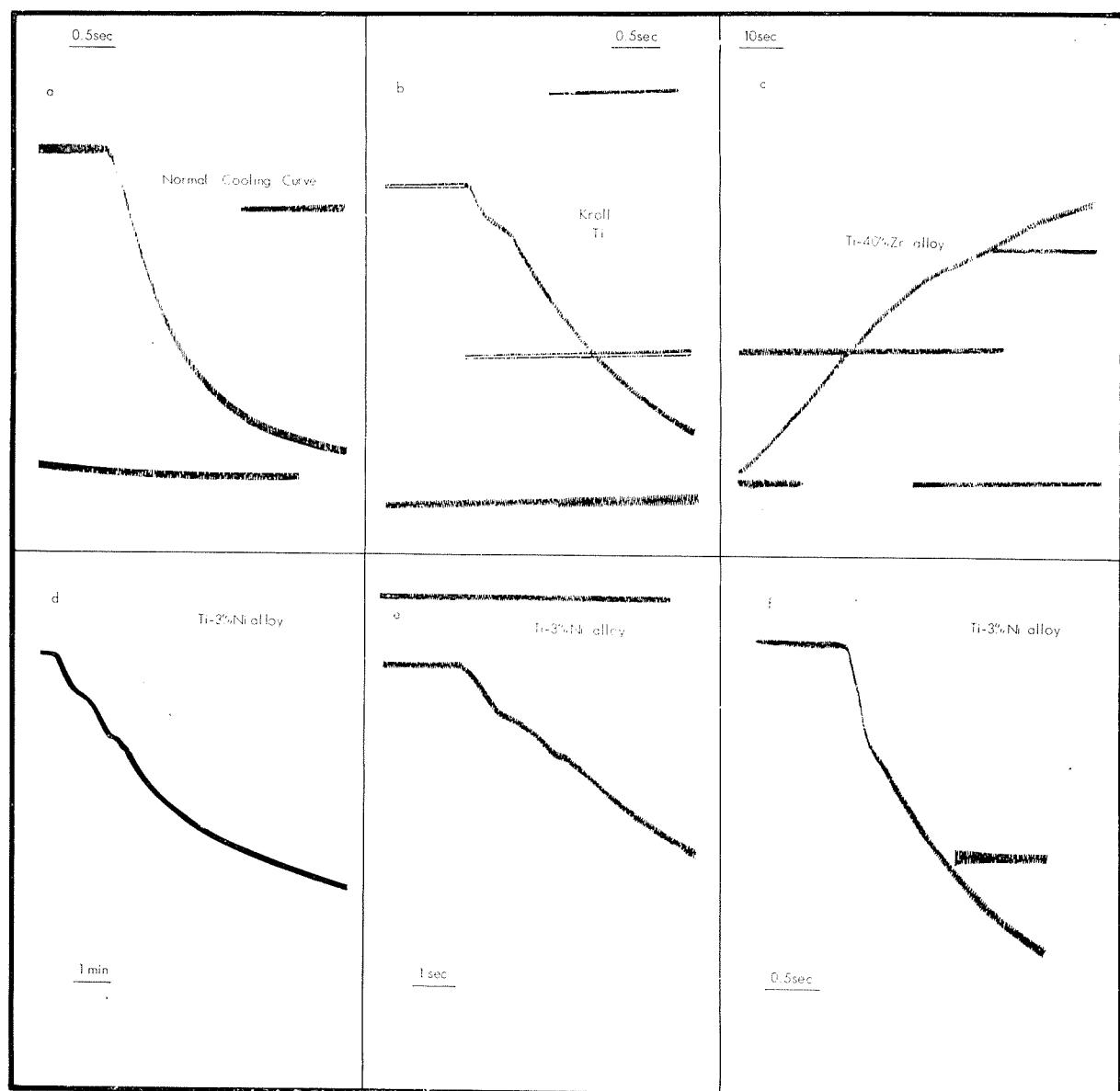


Fig. 3 Time-Temperature recorded curves for Ti-binary alloys.

て時間—温度曲線を自動記録する。なおタンクCは焼入れの際、焼入装置内部の圧力上昇による噴出速度の変化を防止するために用いたものである。また実験中は絶えず真空ポンプを駆動してタンクCおよび焼入試験器内のアルゴンガスを排気する。この急冷熱分析装置では、試片の大きさ、熱電対の太さおよびアルゴンガス圧を適当に変化させることによって、試片の冷却速度を 3000°C/sec から 100°C/sec まで連続的に制御することができた。

徐冷熱分析においては熱分析試片Sを石英管Gに装入後、同様に内部を $1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$ の真空中まで排気し、試片Sを電気炉Iで所要温度に所要時間加熱後、炉冷、放冷、および水中冷却を行って冷却速度を 1°C/sec から 1000°C/sec まで連続的に調節した。

(c) 热分析曲線：上述のごとくして各合金について色々な冷却速度で熱分析を行い、その際の熱分析曲線をえたがFig. 3はその典型的な熱分析曲線である。同図aは熱電対の冷却曲線である。これは冷却過程に変態がないため曲線に折点が認められない。これを標準冷却曲線として合金のそれと比較してみよう。まづbは純Tiのそれで、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の折点が明瞭に記録されておる。次にd,e,fはTiNi3合金のそれで、合金の変態点における冷却速度の影響を典型的に示した1例である。すなわち、dでは $\beta \rightarrow \alpha$ 変態開始、終了および $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 変態の開始、終了が4折点として明瞭に認められる。しかるに冷却速度を速くするとeのごとく変態開始点は漸次低下し、同時に不明瞭となる。さらに冷却速度を速くすると、fのごとく2折点のみが認められる。cは急速加熱の熱分析曲線であって、逆変態点 $\alpha' \rightarrow \beta$ が明瞭に認められる。

(d) 冷却速度の制御：試片の冷却速度は各合金の $\beta/\alpha + \beta$ 点から変態開始温度までの平均冷却速度で表示する。これは試料の重量、アルゴンガス圧および熱電対の太さを変えることによって制御できた。それらの相関々係を、Fig. 4に示した。同図にみると同じ太さの熱電対を用いた場合、同じガス圧であれば試料の重量増加と共に冷却速度は小となる。一方試料の重量が等しく、かつ同一熱電対を用いればガス圧の増加と共に冷却速度は増大する。また等



Photo. 1 TiV6 alloy Cooling rate 3°C/sec .
Grain-boundary allotrimorphs of primary α .

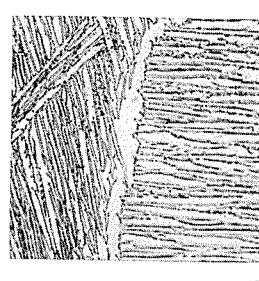


Photo. 2 TiFe3 alloy, Cooling rate 0.9°C/sec .
Grain-boundary allotrimorphs of primary α .

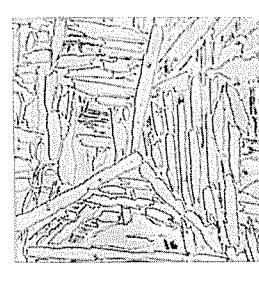


Photo. 3 TiFe5 alloy, Cooling rate 0.7°C/sec .
Grain boundary allotrimorphs and side plate of primary α .

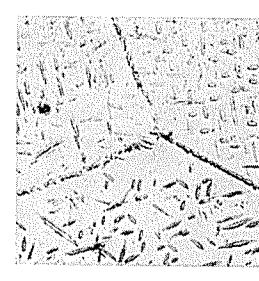


Photo. 4 TiFe7 alloy, Cooling rate 0.6°C/sec .
Grain boundary allotrimorphs and intergranular idiomorphs of primary α .

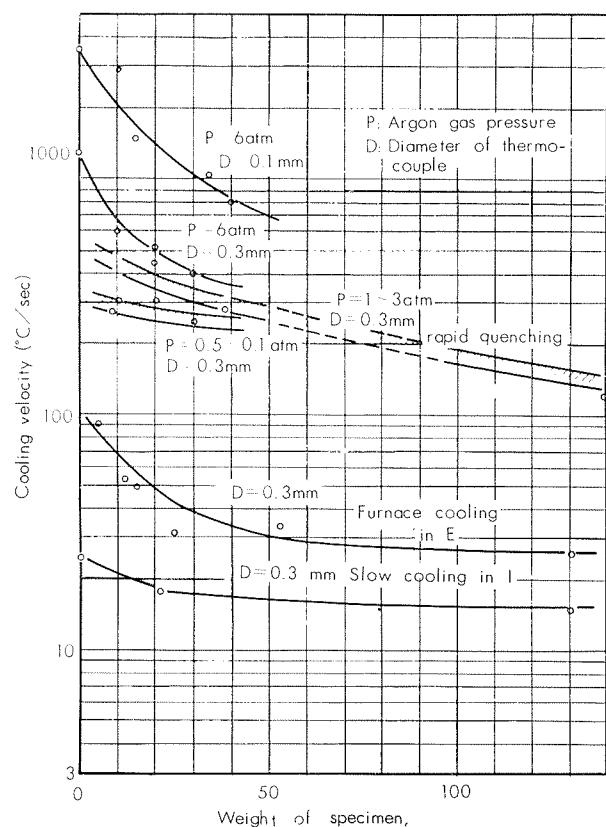


Fig. 4 Cooling velocity of specimen against weight of specimen, argon gas pressure and diameter of thermocouple.

重量の試料でかつ同じガス圧を用いれば熱電対の細い方が速い冷却速度をうることができる。

(e) 顕微鏡組織について：合金の焼入組織を観察して β 相からの α 相の析出および共析変態の有無を識別することは容易なことであるが、組織観察が可能なものは、比較的おそい冷却速度を与えた大きい試片についてのみである。以下2～3の典型的な顕微鏡組織について説明する。

Photo. 1～4は初析 α の析出形状の相異を示したものである。Photo. 1はTiV6合金のそれで、初析 α が粒界にそってノコギリ状に析出し、次いで温度降下と共に結晶



Photo. 5 TiNi₃ alloy, Cooling rate 1°C/sec.
primary α and eutectoid.

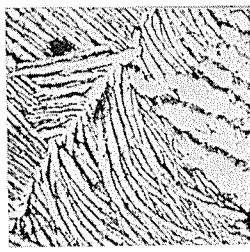


Photo. 6 TiNi₃ alloy, Cooling rate 5°C/sec.
primary α and eutectoid.

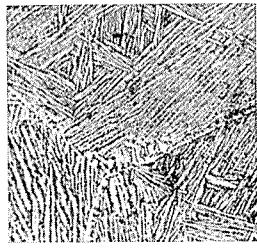


Photo. 7 TiNi₃ alloy, Cooling rate 20°C/sec.
primary α and eutectoid.

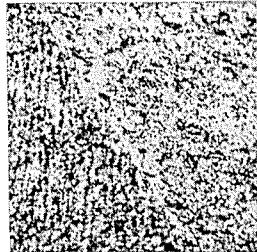


Photo. 8 TiCu₁ alloy, Cooling rate 10°C/sec.
 Ti_2Cu precipitates in α solid solution.

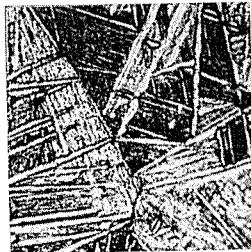


Photo. 9 TiCu₃ alloy, Cooling rate 10°C/sec.
primary α and eutectoid

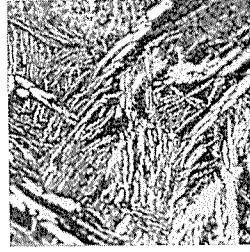


Photo. 10 TiNi₇ alloy, Cooling rate 10°C/sec.
primary Ti_2Ni and eutectoid.

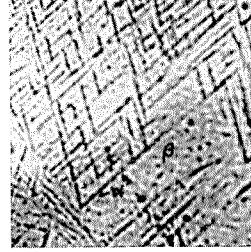


Photo. 11 TiV₆ alloy water quenched after annealing at 860°C for 1 hr. α' and β . (cf. Photo 1)

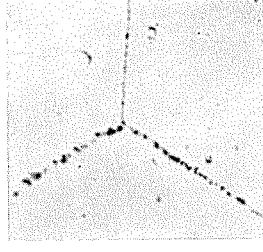


Photo. TiFe₇ alloy water quenched after annealing at 595°C for 1 hr. retained β . (cf. Photo. 4)

粒内に細く析出しており。基地は残留 β である。Photo. 2 は TiFe₃ 合金のそれで、初析 α が粒界から粒内に向って板状に析出し、その間隙の基地に残留 β が認められる。また Photo. 3~4 は同系合金であるが、同様に板状に析出した場合と、粒内に小さく板状に析出した場合を示したものである。いずれも同じ位の冷却速度である。これらの組織写真にみると、初析 α の大キサは Fe が増えると共に急激に小さくなる。これらの結果より Ti-Fe 合金ではこの程度の冷却速度では共析変態の進行がないことは明らかである。これは熱分析結果に合致する。

Photo. 5~7 は初析組織における冷却速度の影響を TiNi₃ 合金について示したものである。すなわち冷却速度の増大と共にその初析 α は著しく微細化する。初析 α の間隙は共析変態生成物であって、これは前掲の Photo. 1~4 の組織と著しく異っている。この結果より Ti-Ni 合金では共析変態の進行が非常に速いことが知れる。これを一層明瞭に示したのが Photo. 8~10 である。いずれも初析 α または初析 Ti_2Ni の他に共析変態生成物、析出物から構成されており、これも明らかに Photo. 1~4 の組織と別される。

Photo. 8 は TiCu₁ 合金のそれで初析 α と溶解度限変化のために析出した Ti_2Cu が黒く微細に観察される。Photo. 9 は TiCu₃ 合金のそれで白く針状に伸びた初析 α と黒い共析組織がみられる。また Photo. 10 は TiNi₇ 合金のそれで、白い初析が Ti_2Ni で黒い部分が共析組織

である。初析 Ti_2Ni が彎曲して成長しておるのは、その成長速度が初析 α に比べておそいことによるものであろう。Photo. 11~12 は TiV₆ 合金および TiFe₇ 合金の焼入組織を示したもので、前者においては、残留 β 相とマルテンサイトの共存するのに対し、後者においては組織が全部残留 β になっておる。

3. 実験結果

3・1 Ti合金の連続冷却変態図の模型図

各組成合金について上述のごとくして種々の冷却速度で熱分析を行い、その熱分析曲線を温度一時間（対数）グラフに書き、それぞれの変態開始点および終了点を継ると合金の連続冷却変態図を構成することができる。

以下実験結果によって構成できる Ti 合金の連続冷却変態図を予想し、その模型図について説明を行う。

(a) 同素変態型合金について：本型合金の高 Ti 側合金の平衡状態図を示すと Fig. 5-A のごときである。また任意組成 x_1 合金の連続冷却変態図のそれを示すと、同図 A- x_1 のごとくなろう。すなわち、 Tix_1 合金をその $\beta/\alpha+\beta$ 点より高温の β 相域から冷却すると、 $\beta/\alpha+\beta$ 点より少し下った温度で変態が開始し、ついで温度降下と共に進行するがある温度に至ると終了する。前者を初析開始点 P_s 、後者を初析終了点 P_f とする。しかし P_f 点において析出した初析 α の量は冷却速度によって異なる筈である。よって P_f 曲線は析出した α 相の量を指示しない。ま

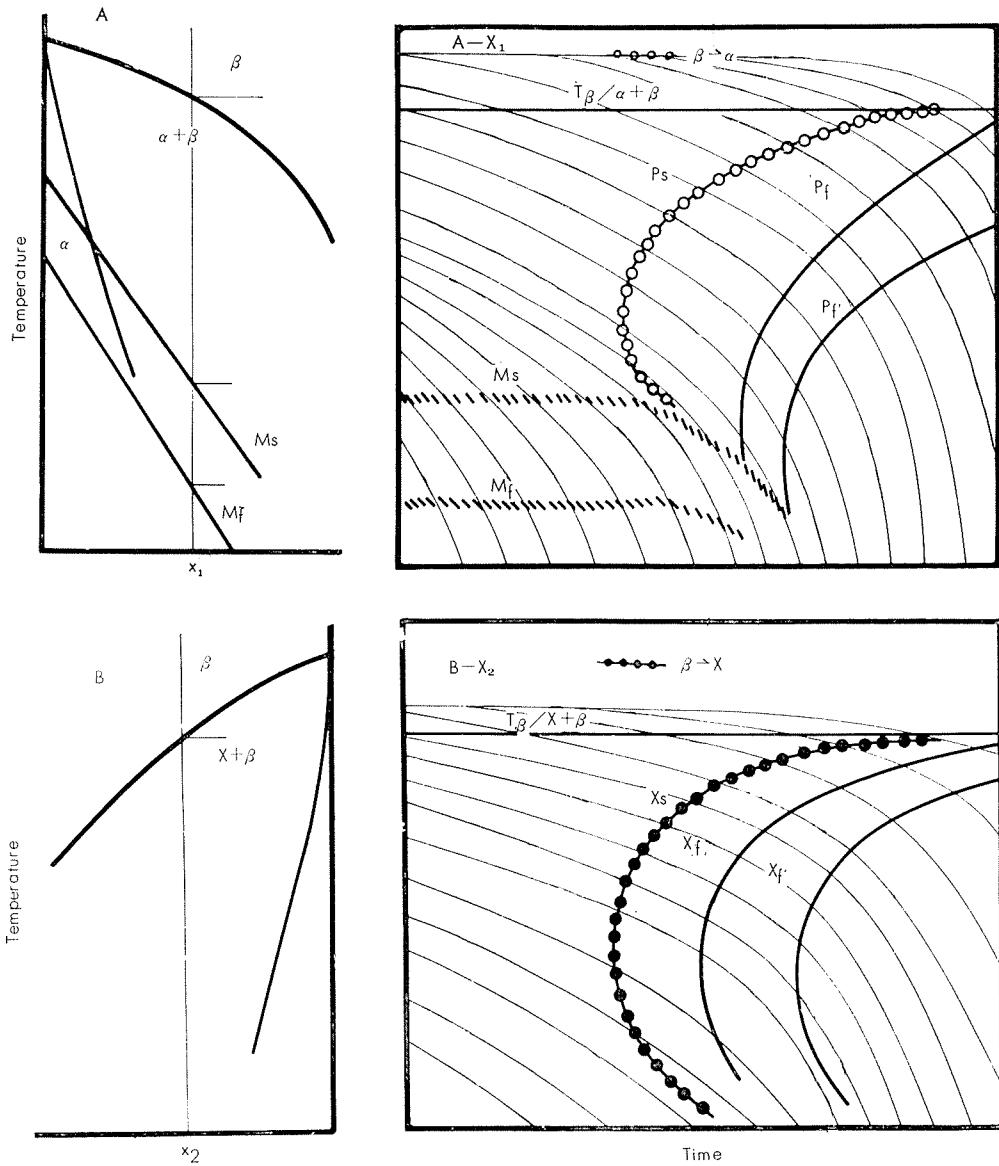


Fig. 5 Schematic model of Continuous-Cooling-Transformation Diagram for β -isomorphous Alloy.

た P_f 点は見掛け上の終了点であるが、平衡状態に到達した初析 α を析出して変態を完了する点が思考上存在する。これを変態完了点 P_f' とする。

冷却速度の増大と共に、 P_s 点は $T_{\beta/\alpha+\beta}$ 点から離れて行き、 P_s 点と P_f 点の温度差は大きくなる。共に C 曲線を書いて変化する。これは変態の進行が拡散によるものであるからである。⁹⁾ しかし冷却速度が漸次増大し、それがある一定値を越えると合金の変態開始点はほぼ一定となり、これは冷却速度を非常に速くしても殆んど変化しない。この変態の進行する機構は明らかに前者の場合と異なり、拡散によらない所謂マルテンサイト変態によるものであろう。これは一定組成の合金のマルテンサイト変態開始点がその上部臨界冷却速度以上であれば、冷却速度に無関係に¹⁰⁾¹¹⁾ 一定温度にあるという従来の実験事実で説明されよう。よってこの冷却速度の範囲ではマルテンサイト変態が進行した

ものと考え、この変態開始点を M_s と呼称する。同様にこの範囲の変態終了点を M_f とする。また P_s 曲線と M_s 線の各延長線の交点を通る冷却曲線があることを想定し、その冷却曲線の冷却速度を上部臨界冷却速度と呼称する。合金はこれより速い冷却速度ではマルテンサイト変態だけ、またこれより遅い冷却速度では拡散変態が優先する。よって上部臨界冷却速度は合金の拡散変態の遅速を指示する尺度になりうる。また P_f 曲線と M_s 線の各延長線の交点を通る冷却曲線の冷却速度を下部臨界冷却速度と呼称し、これより遅い冷却では合金は拡散のみによって変態する。

なお α 包析型合金および全率固溶体合金は、上述の同素変態型合金と殆んど同じような連続冷却変態図を構成することが予想される。

また Fig. 5-Bのごとき平衡状態図をもつ x_2 合金の連続冷却変態図の模型図を予想して画けば、それは同図 B-x₂

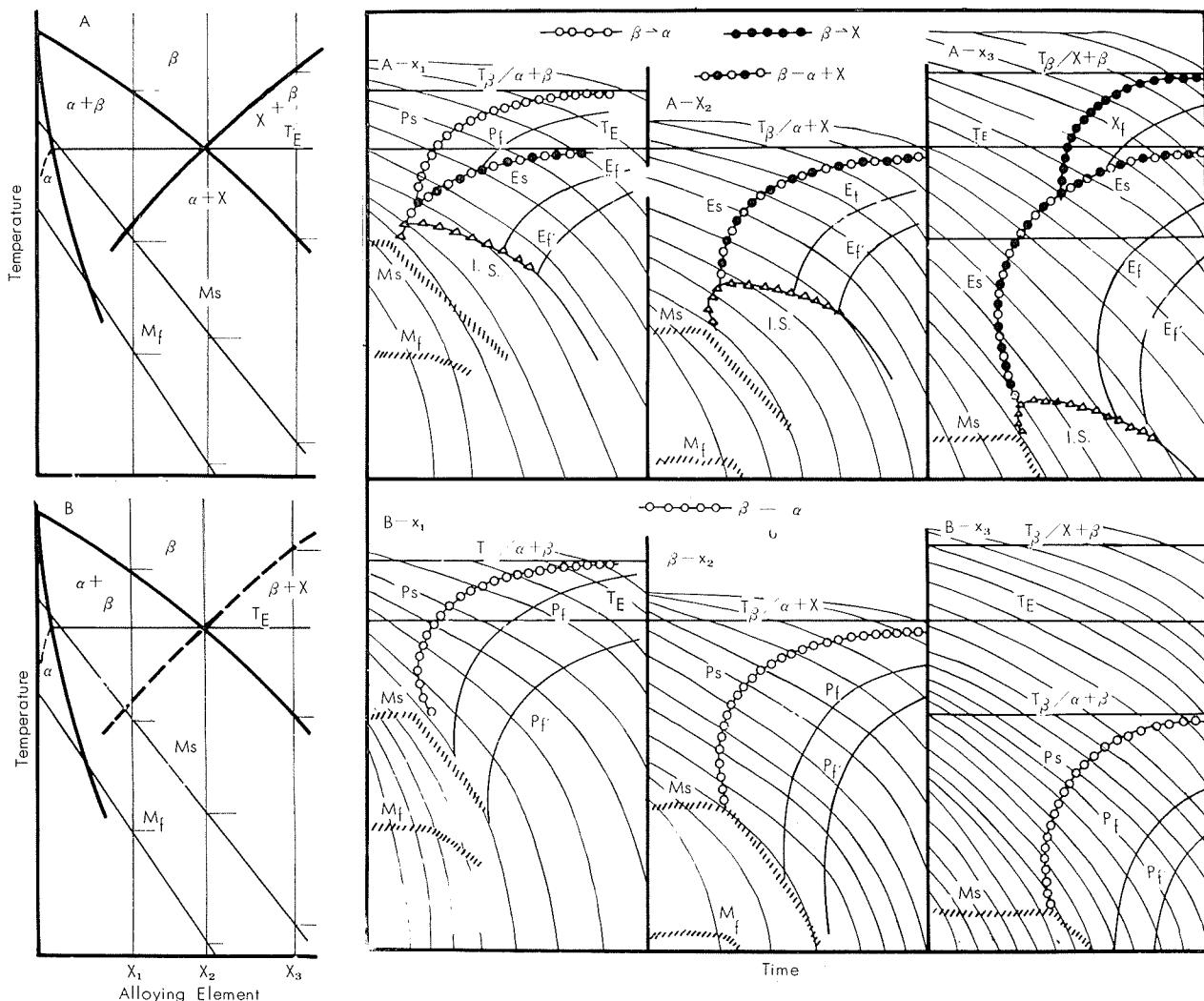


Fig. 6 Schematic model of Continuous-Cooling Transformation Diagram for β -eutectoid Alloy.

のごとくなるであろう。この場合は、 x_2 合金にマルテンサイト変態のないことと、初析が X であることが前者の場合と異なる。

(b) 共析型合金

共析型合金の特徴は Fig. 6-A にみるとく合金元素の添加により、Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点が低下し、ある温度で $\beta \rightarrow \alpha + X$ の共析変態を呈するような平衡状態図を構成することである。従って Fig. 6 の共析型合金は前述の Fig. 5 の A および B の状態図が組合わさったものであると考えることができる。よってこれら合金の連続冷却変態図の形状は $\beta \rightarrow X$ の析出速度の如何によって著しく変化する。例えば A- x_1 合金について言えば、 β 相域からの冷却ではまず α 相を析出し、同時に β 相の濃度が変化してまた α 相を析出するという共転析出を行って変態を終了して冷却する。よって初析開始点 P_s 、停止点 P_f があらわれる他に共析開始点 E_s 、終了点 E_f の 4 析点が明瞭にあらわれる。(Fig.3,d,e 参照) なおこれらの折点を綴って連続冷却変態図を構成するに当っては、冷却速度の速い部分に中間相の

生成することを仮定した。この中間相を I.S. と呼称する。I.S. の生成を仮定した理由は、共析型合金の共析反応において生成する Ti の金属間化合物は、上部臨界冷却速度の近傍のごとく速いところでは生成しがたく、そのかわりに平衡状態の組成よりもずれた組成の中間相が生成することは容易に考えられるからである。¹¹⁾ その他の事項は Fig. 5において説明したことと同じである。

A- x_2 合金は所謂共析組成の合金であって、これは β 相から α 相および X 相の析出速度が丁度等しくなる合金である。よってその連続冷却変態図は A- x_2 のごとくなろう。なお A- x_3 合金は過共析合金であって、これは初析が X 相であることが A- x_1 合金の場合と異なるのみで、その他の変態進行は A- x_1 合金のそれと同様である。

一方かかる共析変態の平衡状態図をもつ合金でも、 β 相からの X 相の析出が極度に遅い場合には Fig. 5-A のごとき状態図をもつ合金と全く見掛け上似た連続冷却変態図を構成する。Fig. 6-B のごとき合金がその例であって、 x_1 、 x_2 および x_3 合金のそれぞれの連続冷却変態図の模型図

を $B-x_1$, $B-x_2$ および $B-x_3$ に画いた。これらはいずれも Fig. 5-A 合金のそれと同様に説明される。

以下各型の合金について構成した連続冷却変態図について一括して示す。なお各連続冷却変態図に示した冷却曲線は、冷却速度の遅い方から順に番号を附記し、冷却速度はその下端に附記した。

3・2 同素変態型合金の連続冷却変態図 (Mo, V, Nb)

Ti の α 相および β 相に多量に固溶し、同素変態状態図を構成する元素の中、本実験においては、Mo, V および Nb をとりあげた。実験に供したこれら各系合金の組成および変態点、加熱温度を一括して Table 1 に示した。また構成したこれら合金の連続冷却変態図を Fig. 7~21 に示した。

3・3 共析型合金の連続冷却変態図 (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Pb, Ag, Pt)

Ti と合金して共析型状態図を構成する元素として、Fe, Mn, Cr, Co, Bi, Pb, Ag, Pt, Ni, および Cu の 10 種をとりあげた。実験に供したこれらの各系の各合金の組成、変態点および加熱温度を Table 2 に一括して示した。なお構成した各合金の連続冷却変態図を Fig. 22~72 に示した。

3・4 α 包析型合金の連続冷却変態図 (Al, Sn)

Ti と合金して包析型状態図を構成する金属元素として、Al と Sn が知られておる。実験に供したこれらの各系の各合金の組成、変態点および加熱温度を Table 3 に一括して示した。なお構成した各合金の連続冷却変態図を Fig. 73~84 に示した。

3・5 全率固溶体型合金 (Ti-Zr) の連続冷却変態図

Ti と合金して全率固溶体を構成する元素としては Zr だけが知られておる。Table 4 に本実験に供した本系合金の組成、変態温度を示した。なお構成した各合金の連続冷却変態図を Fig. 85~91 に示した。

Table 1 Chemical compositions, $\beta/\alpha+\beta$ points and quenching temperatures of β -isomorphous alloys.

System	Alloy	Alloying element		$\beta/\alpha+\beta$ °C	Quench. temp., °C
		wt %	at %		
(12) Ti-Mo	TiMo4	4.57	2.33	845	895
	TiMo6	6.85	3.54	825	875
	TiMo8	8.37	4.36	815	865
	TiMo10	11.62	6.1	785	835
(13) Ti-V	TiV2	1.59	1.36	860	902
	TiV4	2.97	2.79	840	890
	TiV6	6.47	6.04	790	860
	TiV8	5.60	5.28	800	875
	TiV10	10.47	9.92	740	815
(13) Ti-Nb	TiNb2	2*	1.04	871	921
	TiNb4	4*	2.1	856	906
	TiNb8	8*	4.29	829	879
	TiNb15	15*	8.34	775	825
	TiNb20	20*	11.42	750	800
	TiNb25	25*	14.67	724	774

* Nominal composition.

Table 2 Chemical composition, $\beta/\alpha+\beta$ points and quenching temperatures of β -eutectoid alloys.

System	Alloy	Alloying element	$\beta/\alpha+\beta$ °C	Eutectoid temp., °C	Quench. temp., °C
		wt %	at %		
(14) Ti-Fe	TiFe1	1.00	0.86	865	590
	TiFe3	2.86	2.46	825	590
	TiFe5	4.86	4.20	787	590
	TiFe7	7.00	6.05	750	590
(15) Ti-Mn	TiMn2	2.0*	1.74	850	550
	TiMn3	3.0*	2.62	835	550
(16) Ti-Cr	TiCr1	0.96	0.83	880	660
	TiCr3	2.7	2.49	875	660
	TiCr5	4.92	4.55	850	660
	TiCr7	6.95	6.44	823	660
(17) Ti-Co	TiCo1	1.0*	0.81	876	685
	TiCo2	2.0*	1.63	854	685
	TiCo3	3.0*	2.45	842	685
	TiCo4	4.0*	3.27	820	685
	TiCo5	5.0*	4.10	797	685
	TiCo6	6.0*	4.93	774	685
	TiCo7	7.0*	5.76	740	685
	TiCo8	8.0*	6.60	716	766
	TiBi1	1.52	0.35	880	840**
(18) Ti-Bi	TiBi3	3.62	0.85	868	725
	TiBi5	5.63	1.35	852	725
	TiBi7	8.06	1.97	830	725
	TiBi10	10.04	2.49	815	725
	TiBi15	14.48	3.74	780	725
	TiPb2	1.89	0.44	880	865**
(19) Ti-Pb	TiPb5	4.57	1.09	875	842**
	TiPb10	7.54	1.85	865	817**
	TiPb15	11.95	3.04	850	723
	TiPb20	16.11	4.25	845	723
	TiPb25	19.14	5.18	842	892
(20) Ti-Ag	TiAg2	1.43	0.64	880	850**
	TiAg5	3.78	1.71	880	850**
	TiAg8	6.34	2.92	878	850**
	TiAg10	8.30	3.86	875	850**
	TiAg15	11.90	5.94	860	850**
	TiAg20	16.66	8.15	860	850**
(21) Ti-Pt	TiPt1	1.0*	0.25	880	860**
	TiPt2	2.0*	0.50	875	840
	TiPt4	4.0*	1.01	875	840
	TiPt6	6.0*	1.54	875	840
	TiPt8	8.0*	2.09	870	840
	TiPt12	12.0*	3.23	—	890
(22) Ti-Ni	TiNi1	1.03	0.84	886	770
	TiNi3	3.03	2.52	873	770
	TiNi5	4.82	3.98	846	770
	TiNi7	7.10	5.90	830	880
(23) Ti-Cu	TiCu1	0.89	0.68	872	846**
	TiCu3	3.07	2.34	847	798
	TiCu5	5.08	3.87	825	798
	TiCu7	7.26	5.57	807	857
	TiCu10	10.00	7.74	860***	798

* Nominal composition, ** $\alpha/\alpha+\beta$, *** $\beta/\alpha+X$

Table 3 Chemical compositions, $\beta/\alpha+\beta$ points and quenching temperatures of α -terminal alloys.

System	Alloy	Alloying element		$\beta/\alpha+\beta$, °C	$\alpha/\alpha+\beta$, °C	Quench. temp., °C
		wt %	at %			
(24) Ti-Al	TiAl1	1.0*	1.7	902	896	952
	TiAl2	2.0*	3.5	919	907	969
	TiAl3	3.0*	5.2	936	919	986
	TiAl4	4.0*	6.9	953	930	1003
	TiAl7	7.0*	11.8	1004	964	1054
(25) Ti-Sn	TiSn2	2.04	0.83	880	866	930
	TiSn4	3.85	1.59	870	857	920
	TiSn6	5.50	2.29	865	853	915
	TiSn8	8.15	3.46	857	849	907
	TiSn10	10.05	4.31	852	847	902
	TiSn15	14.79	6.54	845	845	895
	TiSn18	17.28	7.77	855	846	905

* Nominal composition.

Table 4 Chemical compositions, $\beta/\alpha+\beta$ points and quenching temperatures of $\alpha-\beta$ isomorphous alloys.

System	Alloy	Alloying element		$\beta/\alpha+\beta$, °C	$\alpha/\alpha+\beta$, °C	Quench. temp., °C
		wt %	at %			
(26) Ti-Zr	TiZr10	10.0*	5.52	860	816	910
	TiZr30	30.0*	18.38	775	695	825
	TiZr40	40.0*	25.93	700	635	750
	TiZr50	50.0*	34.44	630	585	680
	TiZr60	60.0*	44.06	600	545	650
	TiZr70	70.0*	55.06	580	530	630
	TiZr80	80.0*	67.75	600	580	650

* Nominal composition.

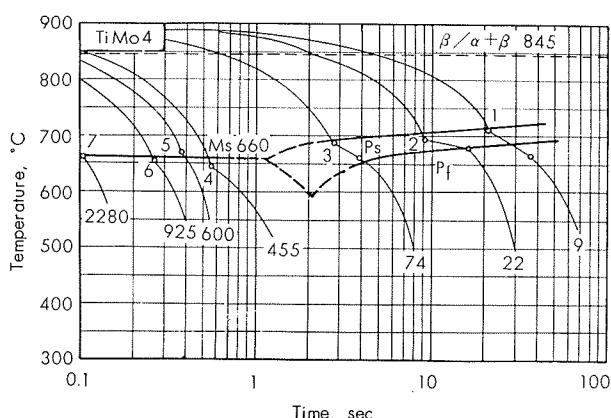


Fig. 7 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMo4 Alloy.

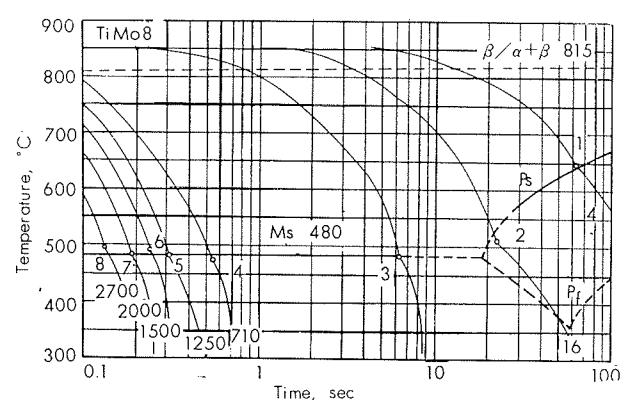


Fig. 9 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMo8 Alloy.

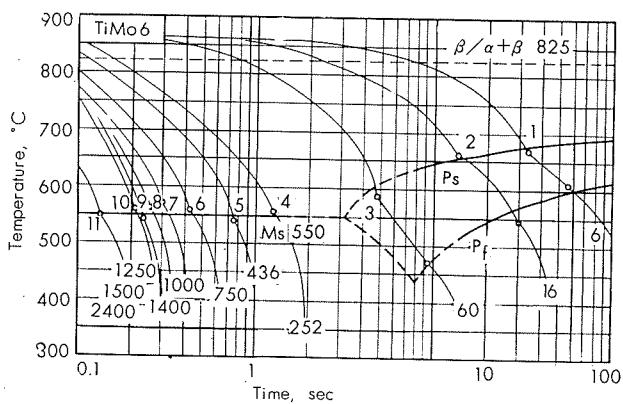


Fig. 8 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMo6 Alloy.

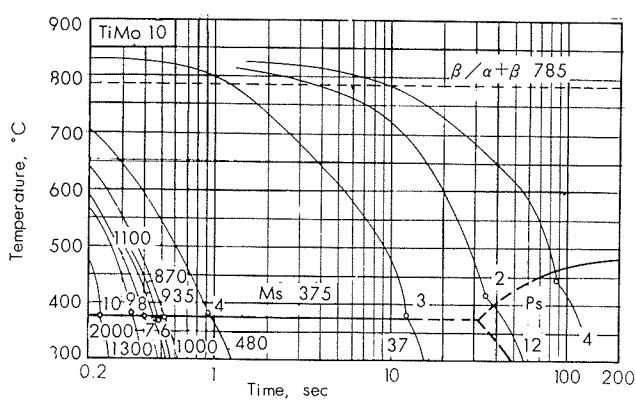
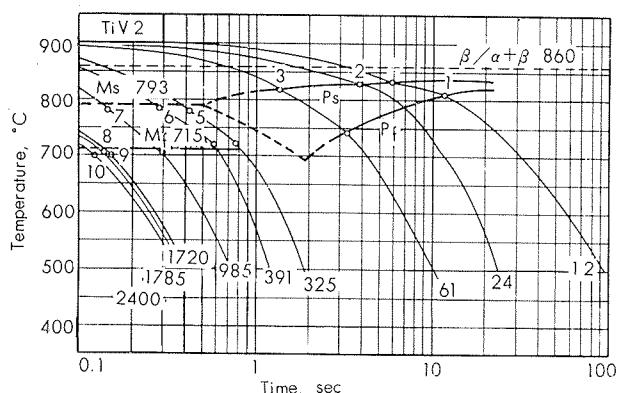


Fig. 10 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMo10 Alloy.



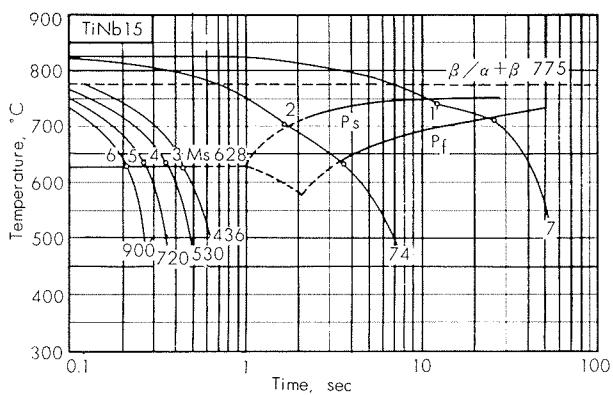


Fig. 19 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNb15 Alloy.

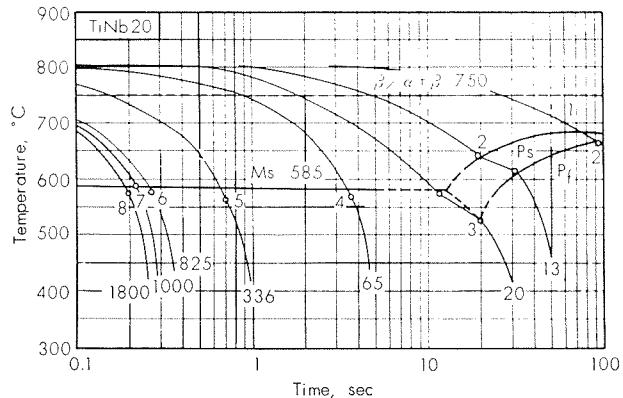


Fig. 20 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNb₂₀ Alloy.

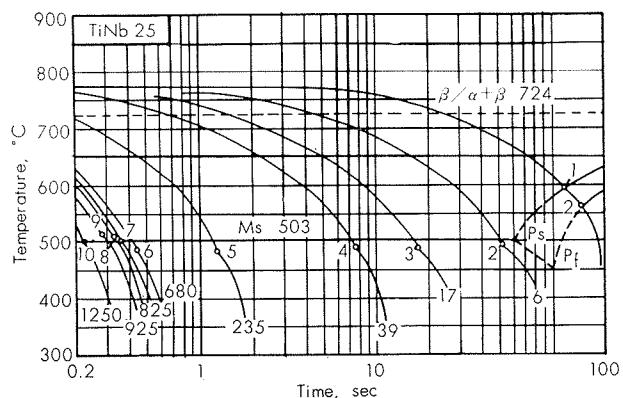


Fig. 21 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNb25 Alloy.

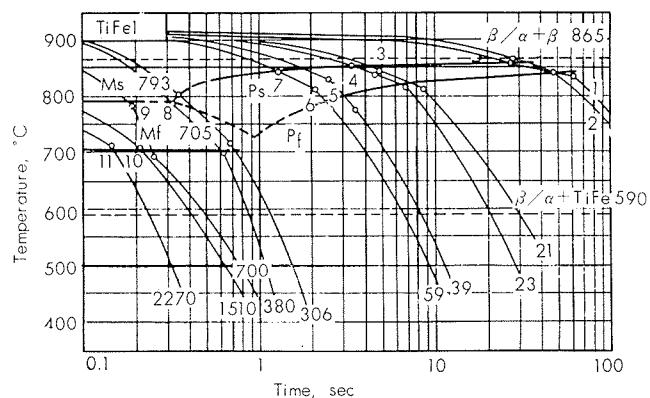


Fig. 22 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiFeI Alloy.

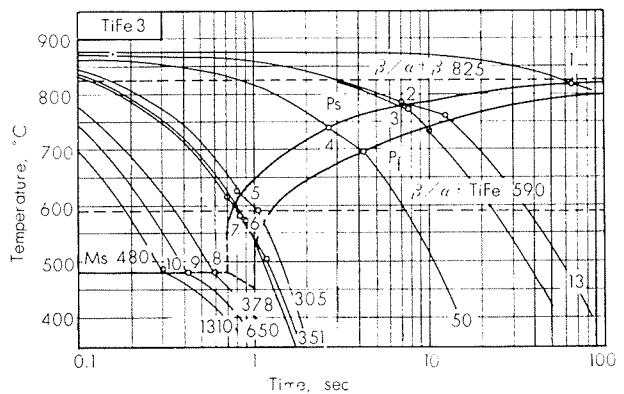


Fig. 23 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiFe₃ Alloy.

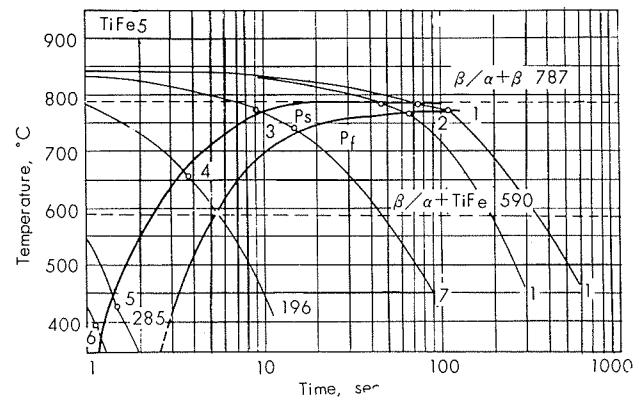


Fig. 24 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiFe₅ Alloy.

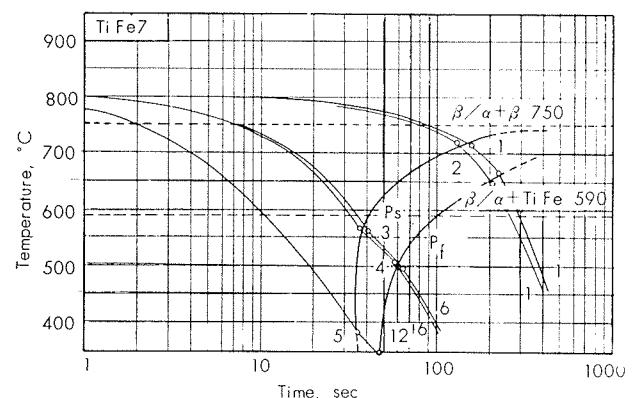


Fig. 25 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiFe₇ Alloy.

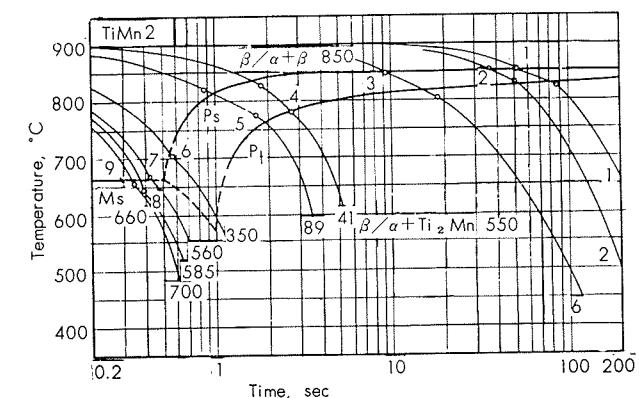


Fig. 26 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMn₂ Alloy.

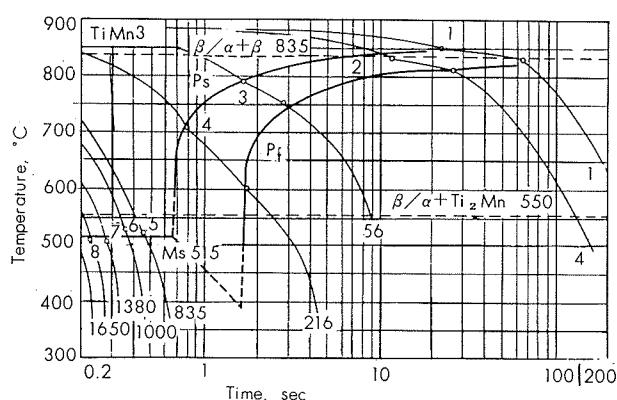


Fig. 27 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiMn3 Alloy.

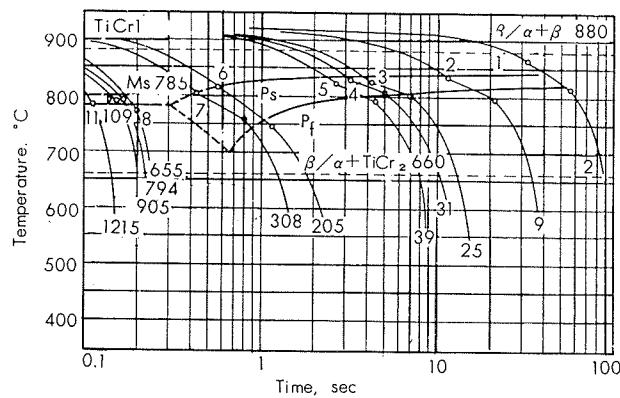


Fig. 28 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCr1 Alloy.

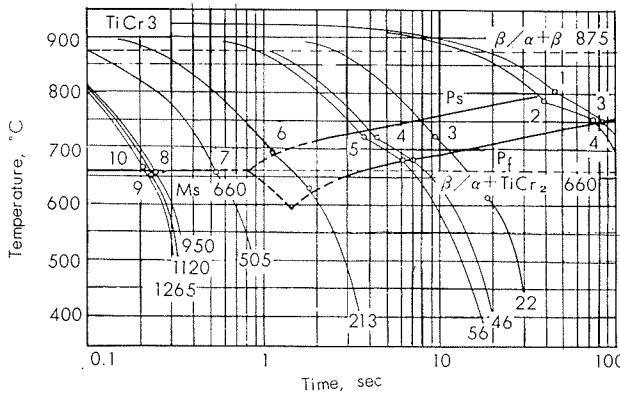


Fig. 29 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCr3 Alloy.

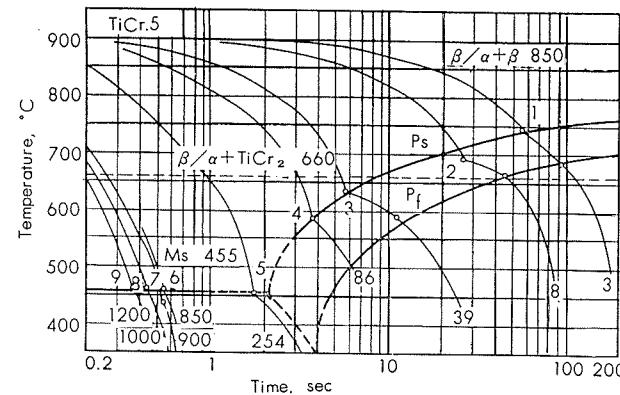


Fig. 30 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCr5 Alloy.

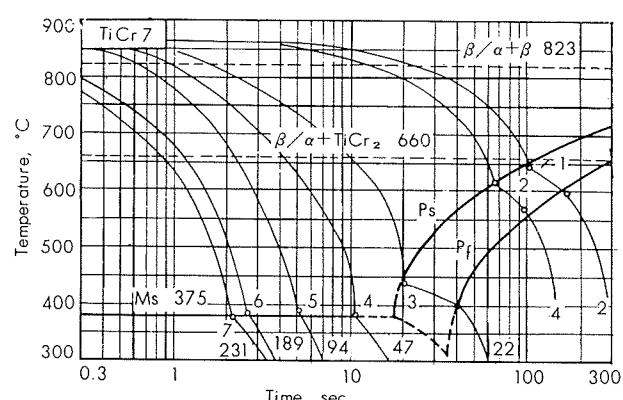


Fig. 31 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCr7 Alloy.

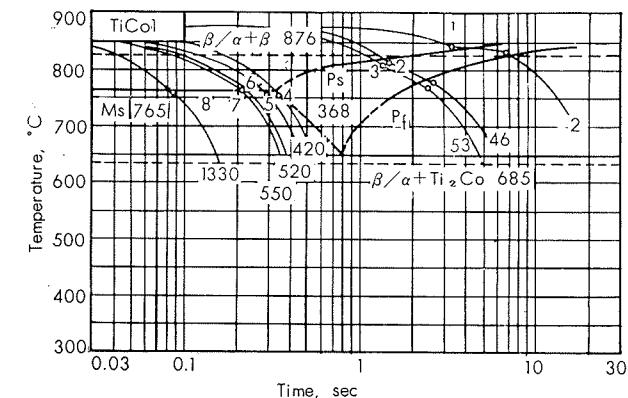


Fig. 32 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo1 Alloy.

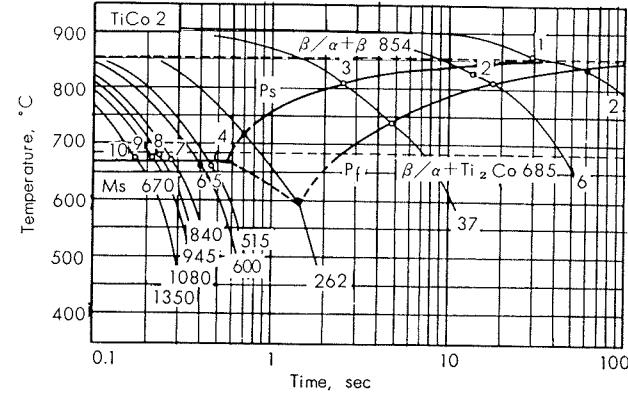


Fig. 33 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo2 Alloy.

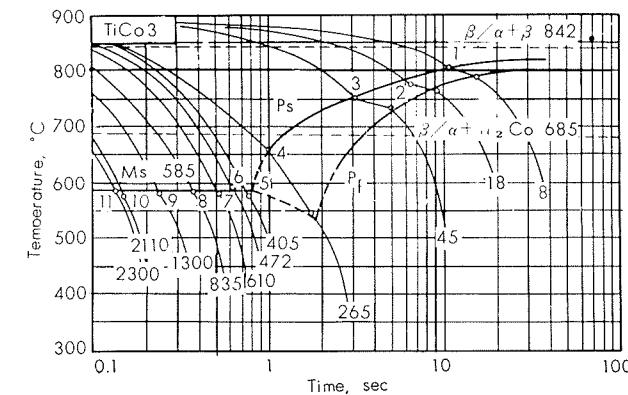


Fig. 34 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo3 Alloy.

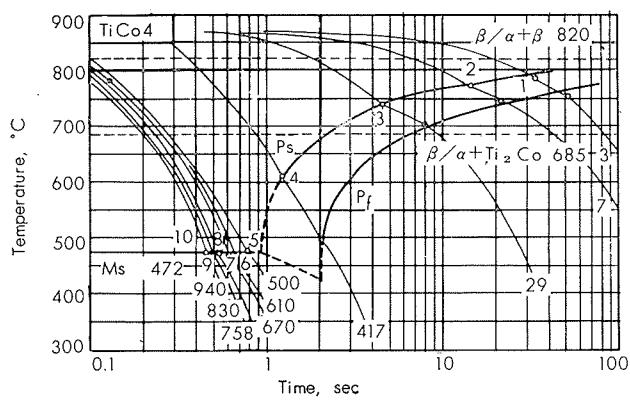


Fig. 35 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo4 Alloy.

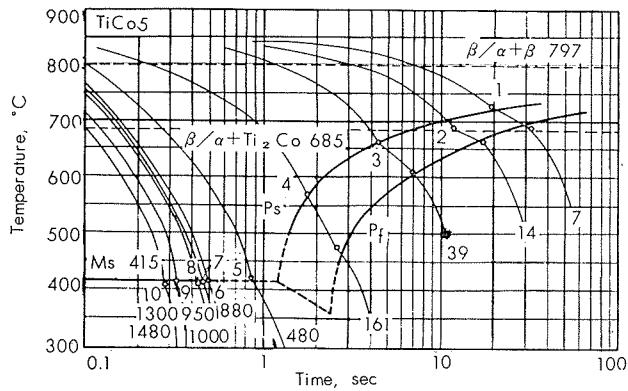


Fig. 36 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo5 Alloy.

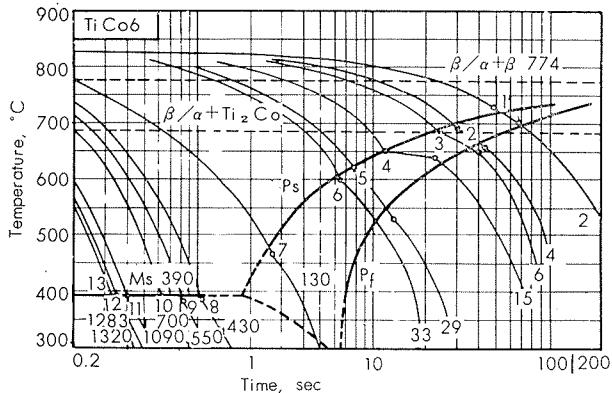


Fig. 37 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo6 Alloy.

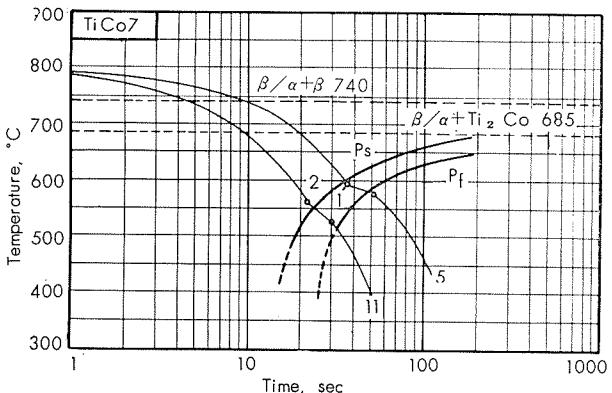


Fig. 38 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo7 Alloy.

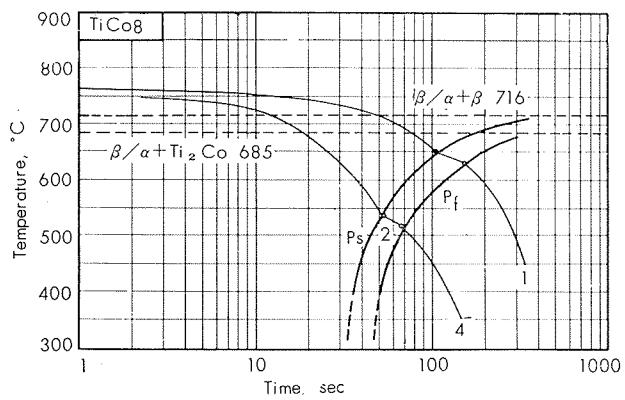


Fig. 39 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCo8 Alloy.

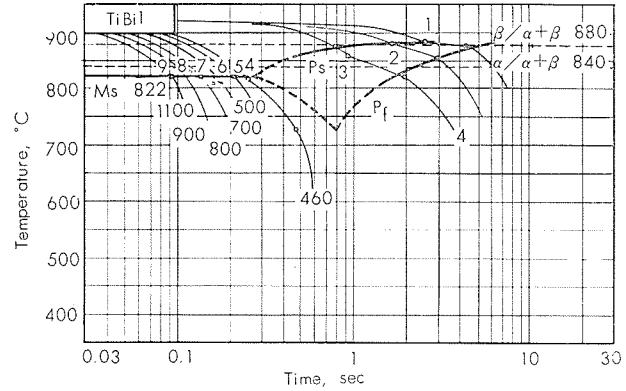


Fig. 40 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi1 Alloy.

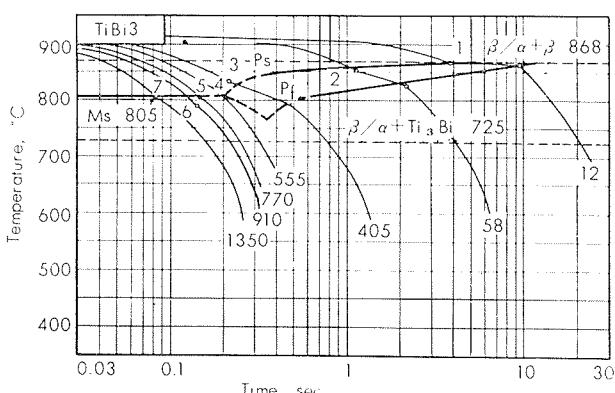


Fig. 41 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi3 Alloy.

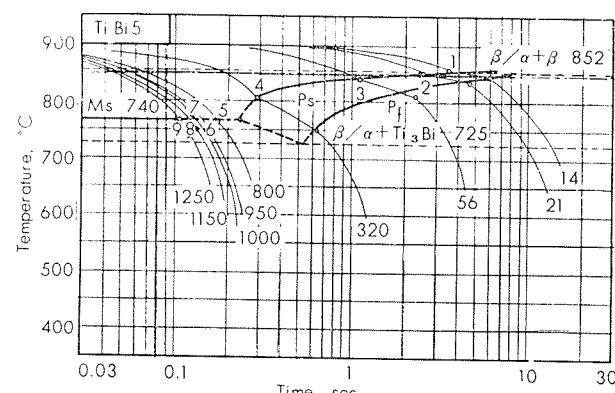


Fig. 42 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi5 Alloy.

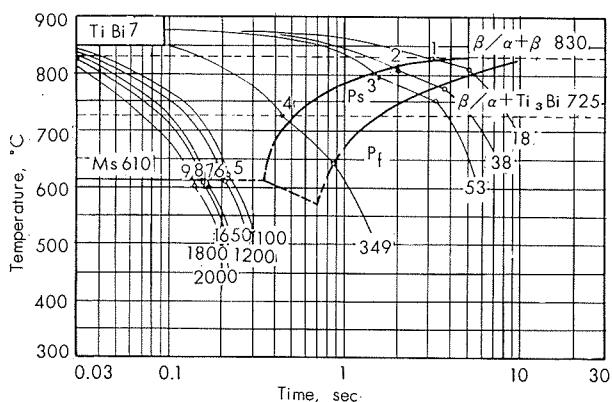


Fig. 43 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi7 Alloy.

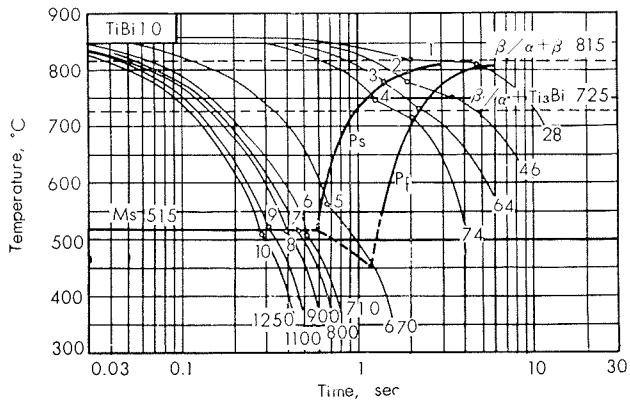


Fig. 44 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi10 Alloy.

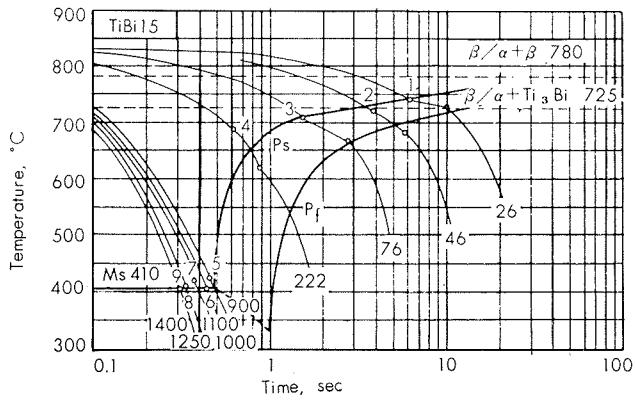


Fig. 45 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiBi15 Alloy.

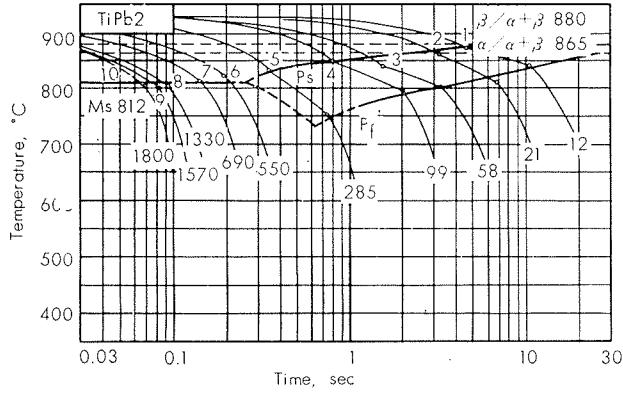


Fig. 46 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb2 Alloy.

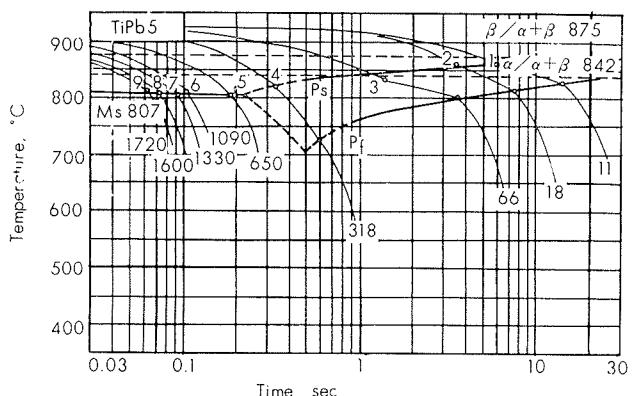


Fig. 47 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb5 Alloy.

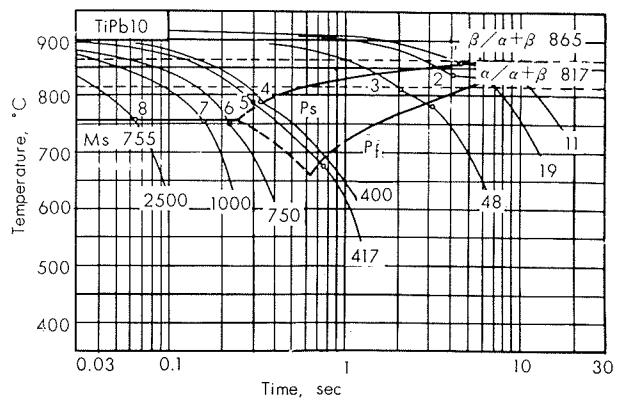


Fig. 48 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb10 Alloy.

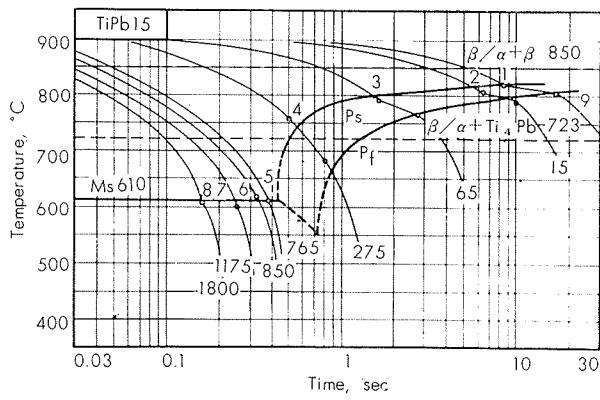


Fig. 49 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb15 Alloy.

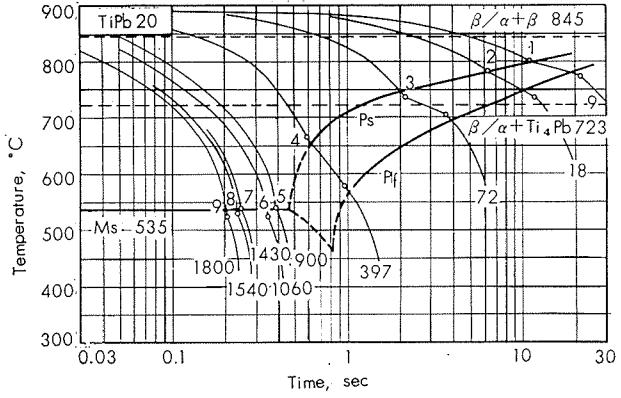


Fig. 50 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb20 Alloy.

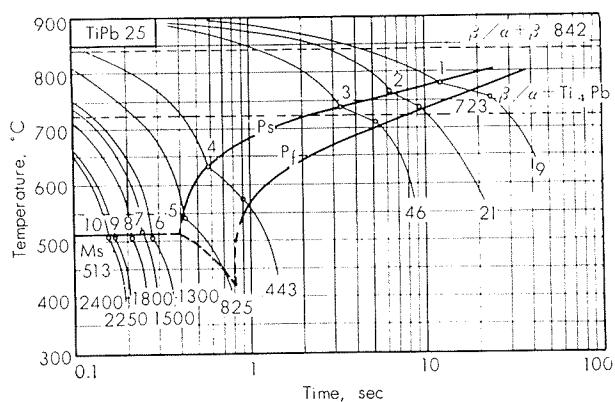


Fig. 51 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPb25 Alloy.

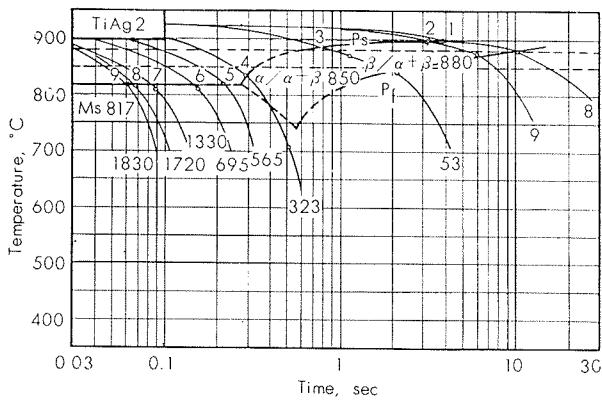


Fig. 52 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg2 Alloy.

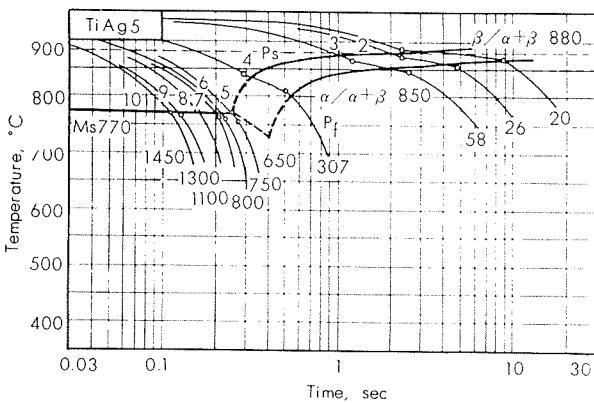


Fig. 53 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg5 Alloy.

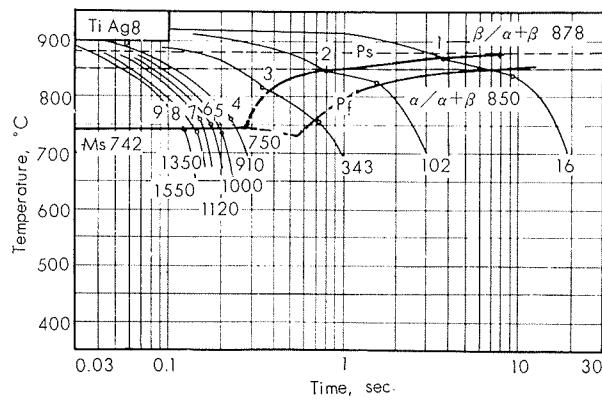


Fig. 54 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg8 Alloy.

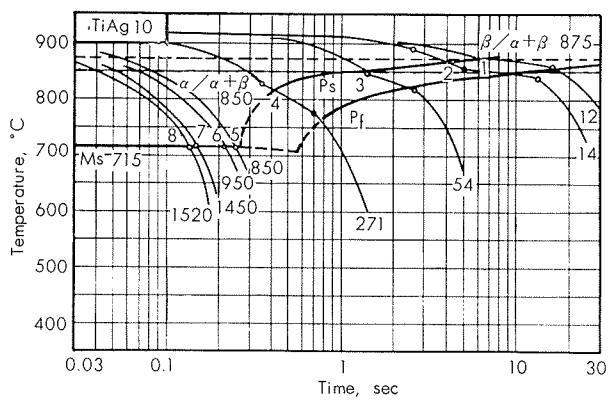


Fig. 55 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg10 Alloy.

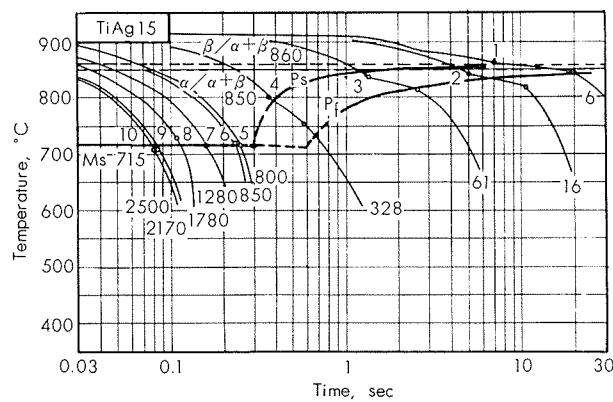


Fig. 56 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg15 Alloy.

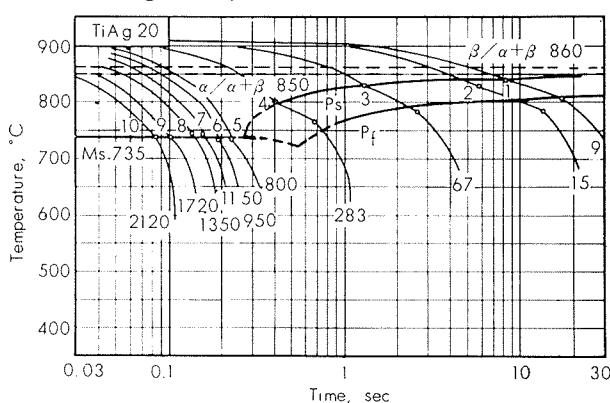


Fig. 57 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAg20 Alloy.

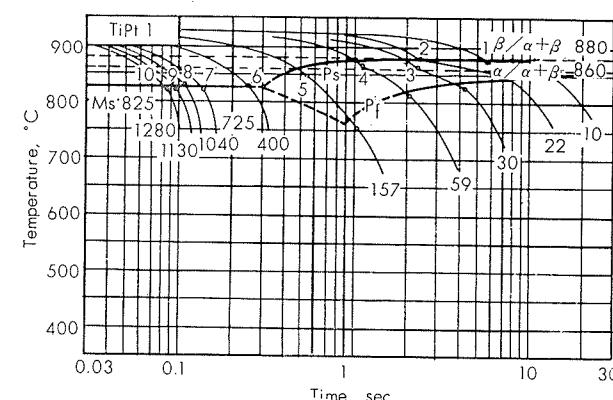


Fig. 58 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt1 Alloy.

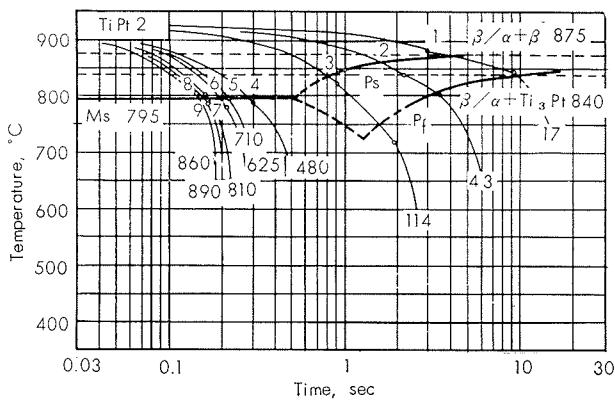


Fig. 59 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt2 Alloy.

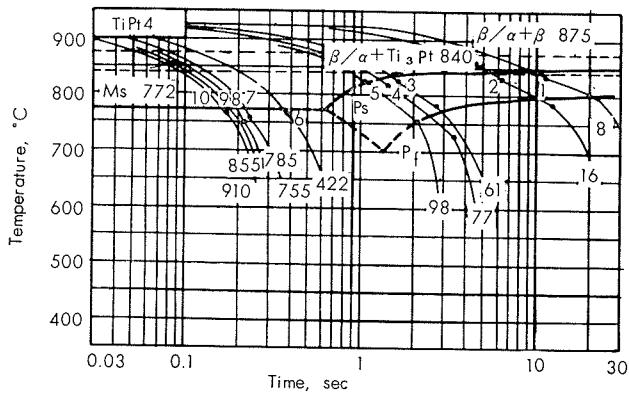


Fig. 60 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt4 Alloy.

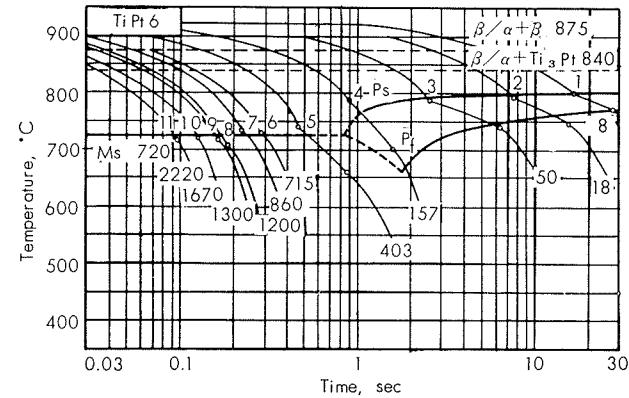


Fig. 61 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt6 Alloy.

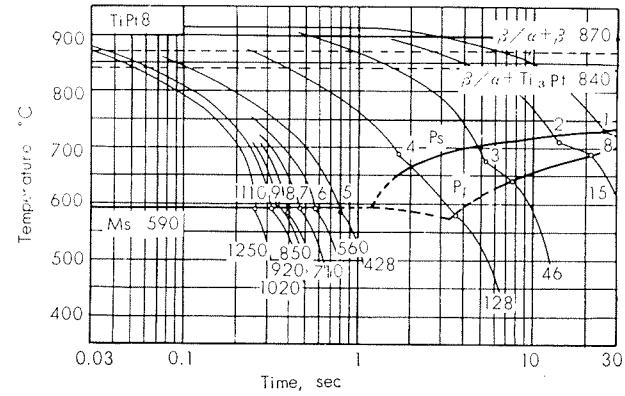


Fig. 62 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt8 Alloy.

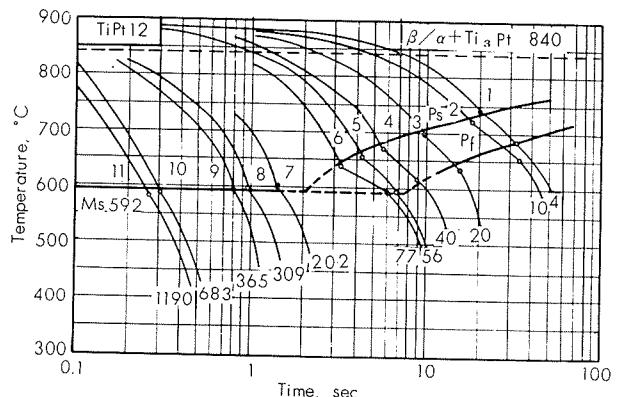


Fig. 63 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiPt12 Alloy.

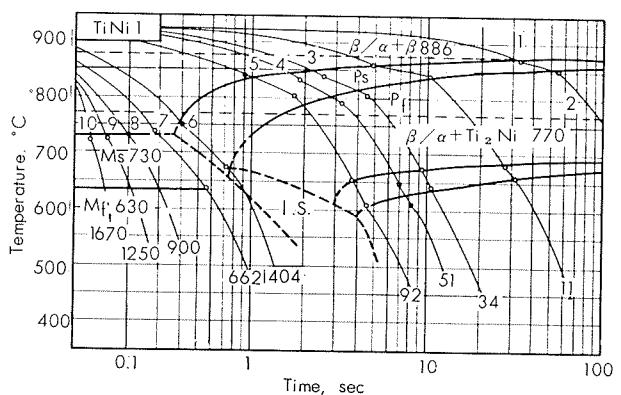


Fig. 64 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNi1 Alloy.

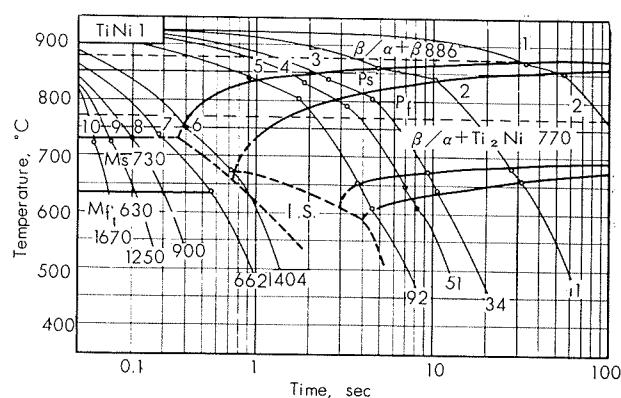


Fig. 65 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNi3 Alloy.

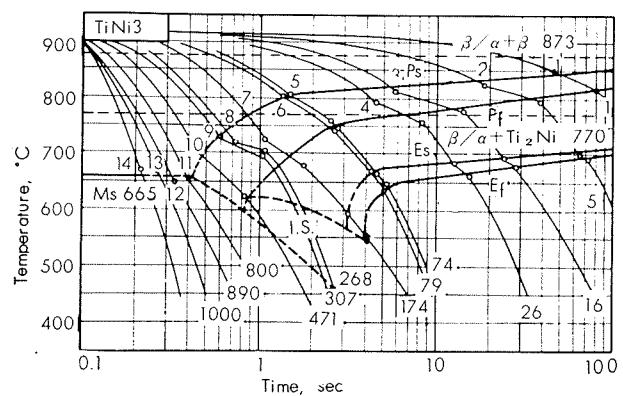


Fig. 66 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiNi5 Alloy.

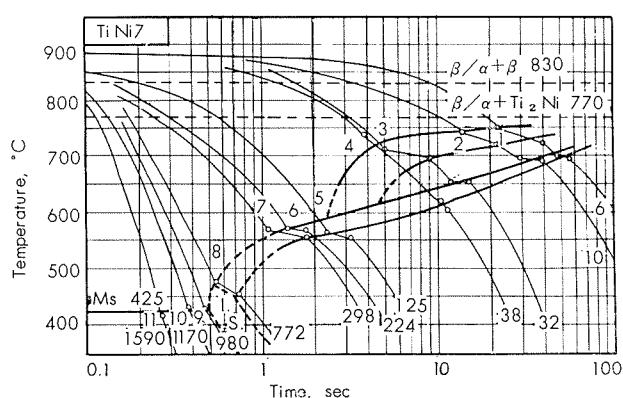


Fig. 67 Continuous-Cooling-Transformation Diagram for TiNi₇ Alloy.

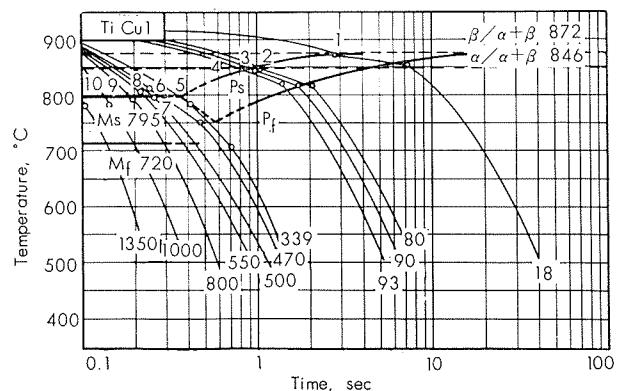


Fig. 68 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCuI Alloy.

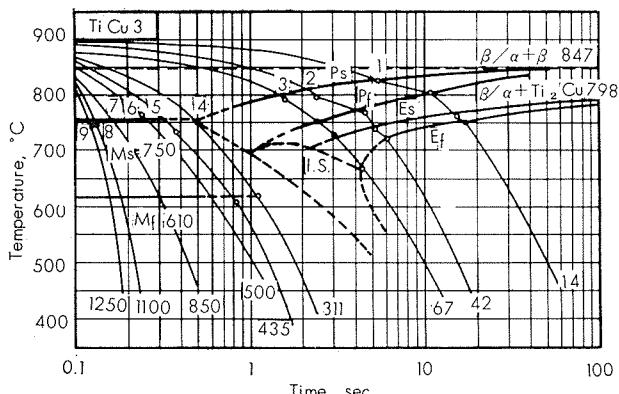


Fig. 69 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCu₃ Alloy.

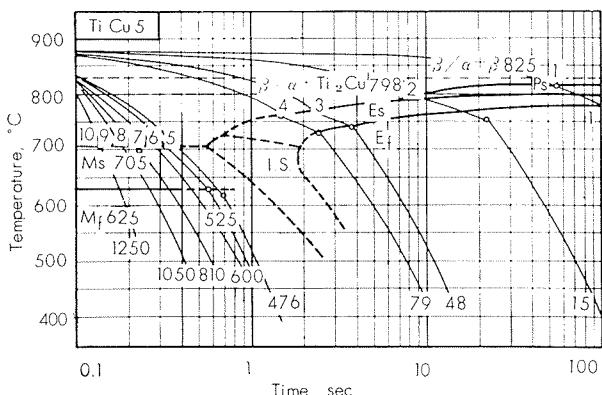


Fig. 70 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCu5 Alloy.

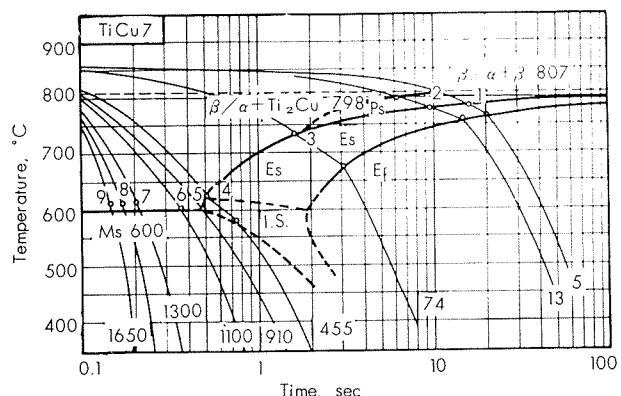


Fig. 71 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCu7 Alloy.

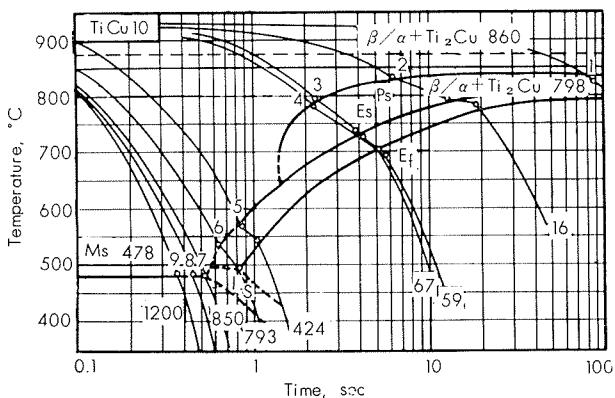


Fig. 72 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiCu10 Alloy.

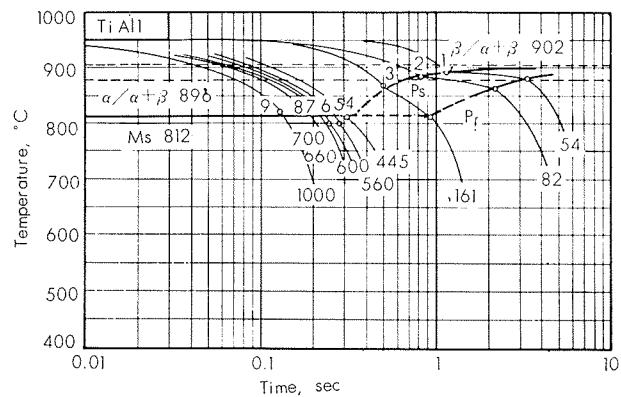


Fig. 73 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAl₃ Alloy.

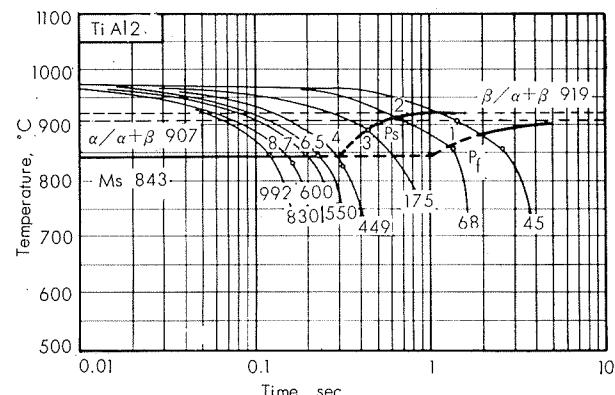


Fig. 74 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAl₂ Alloy.

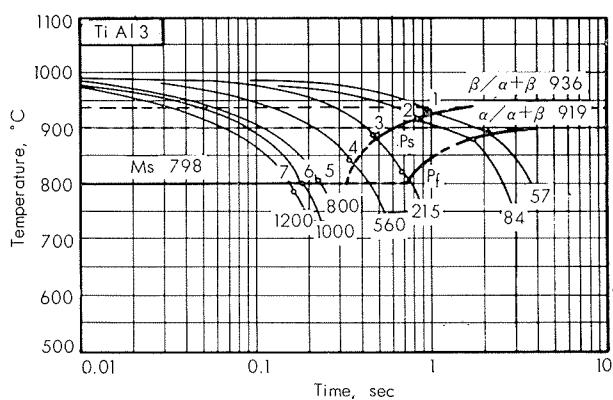


Fig. 75 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAl3 Alloy.

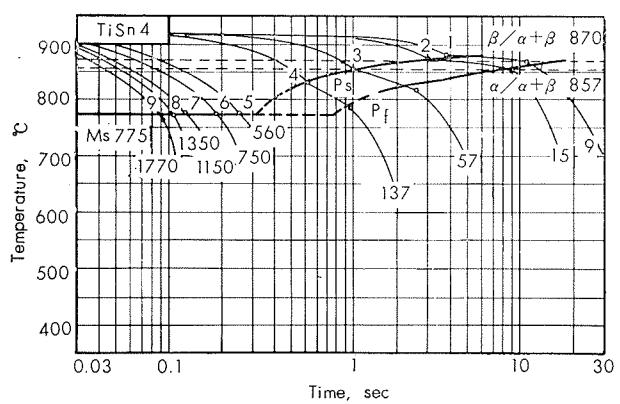


Fig. 79 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn4 Alloy.

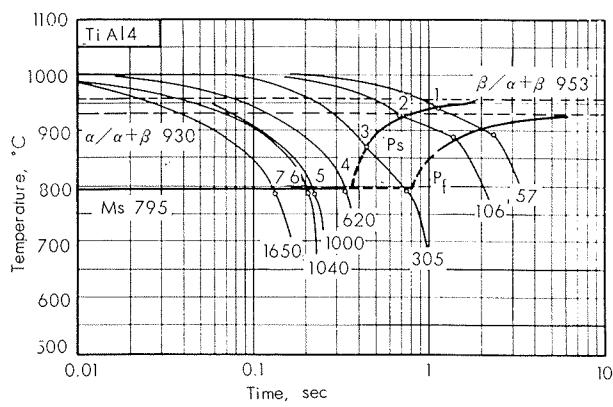


Fig. 76 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAl4 Alloy.

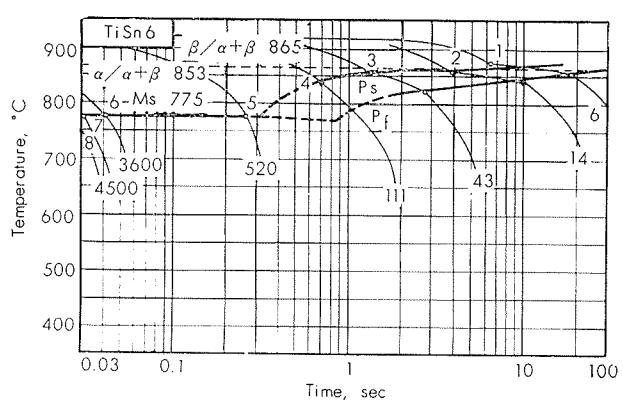


Fig. 80 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn6 Alloy.

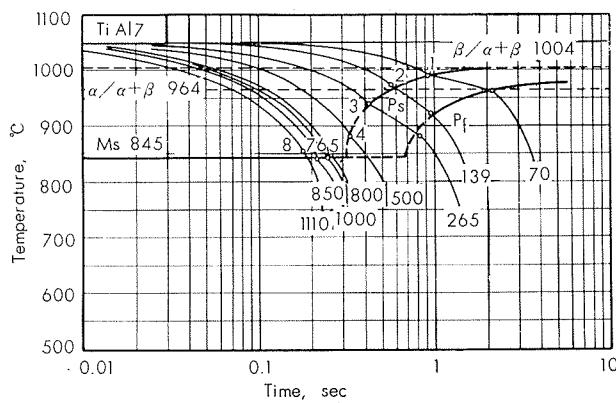


Fig. 77 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiAl7 Alloy.

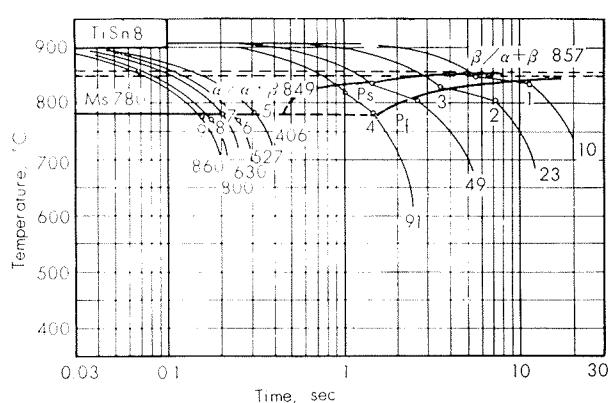


Fig. 81 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn8 Alloy.

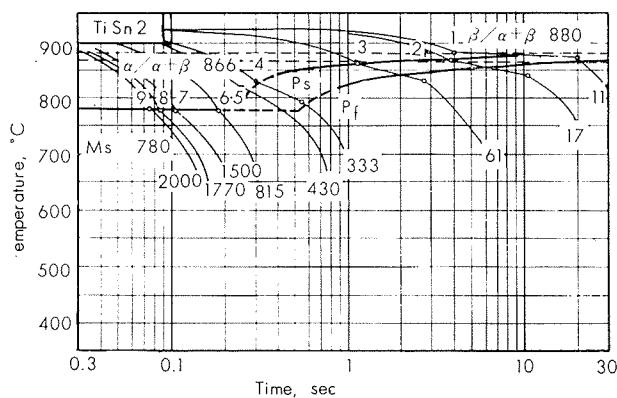


Fig. 78 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn2 Alloy.

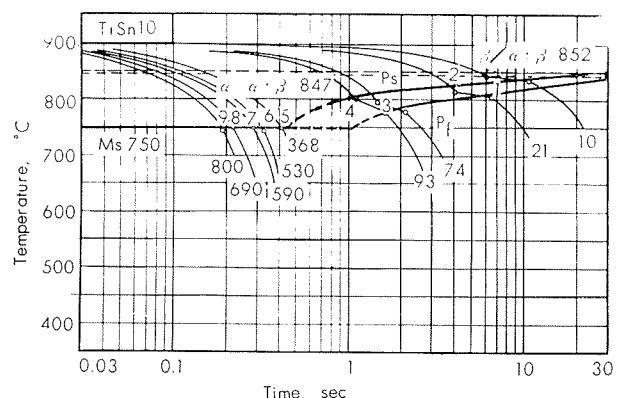


Fig. 82 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn10 Alloy.

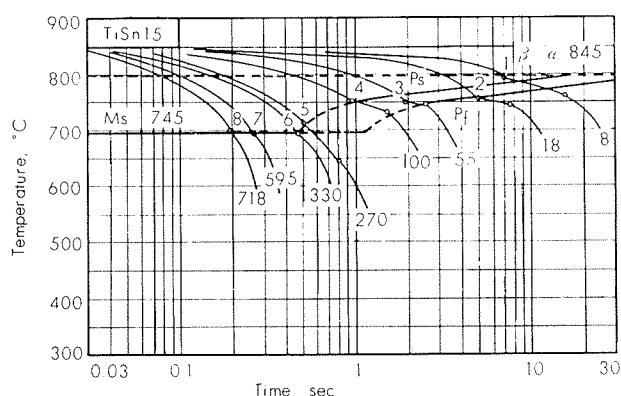


Fig. 83 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn15 Alloy.

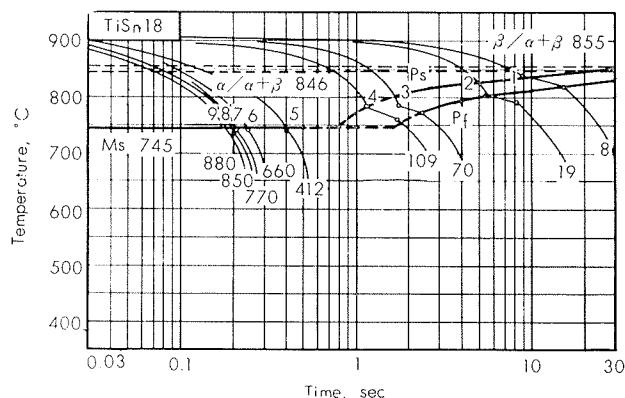


Fig. 84 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiSn18 Alloy.

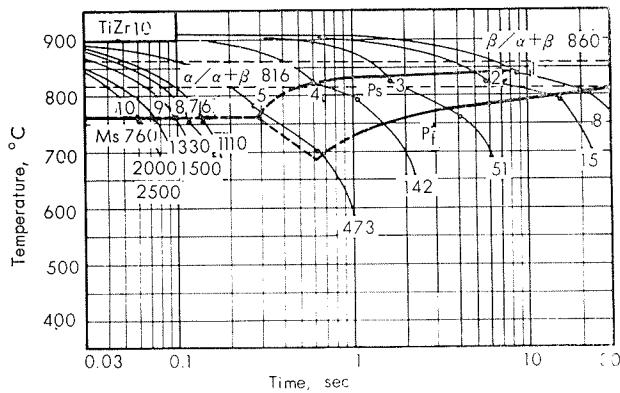


Fig. 85 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr10 Alloy.

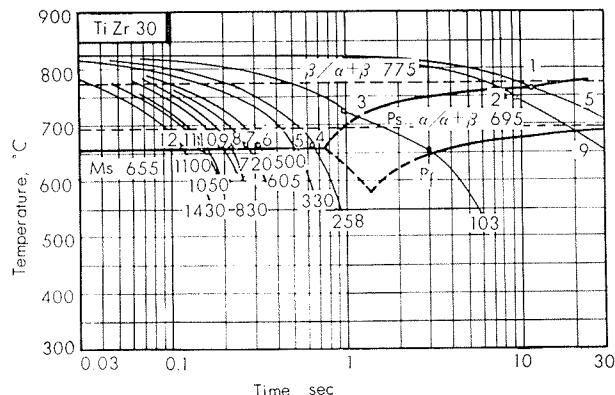


Fig. 86 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr30 Alloy.

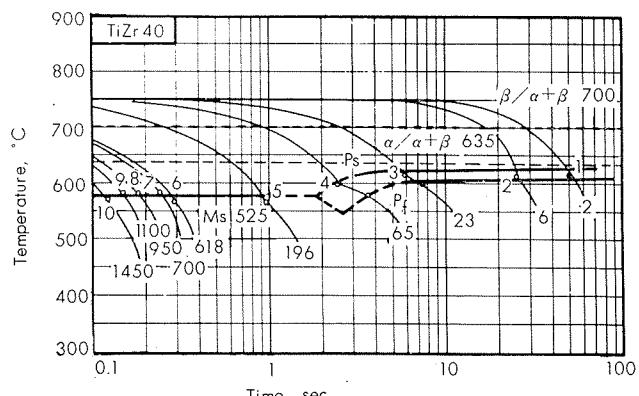


Fig. 87 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr40 Alloy.

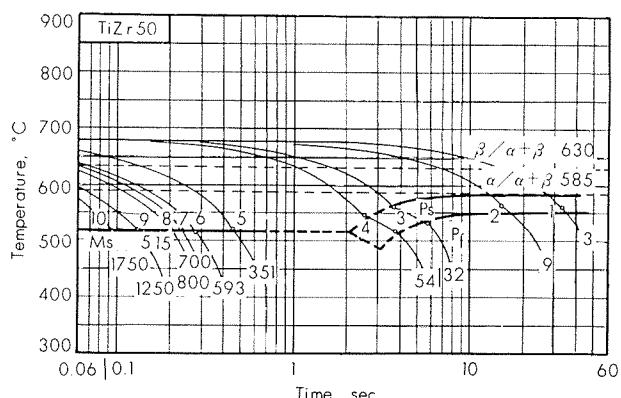


Fig. 88 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr50 Alloy.

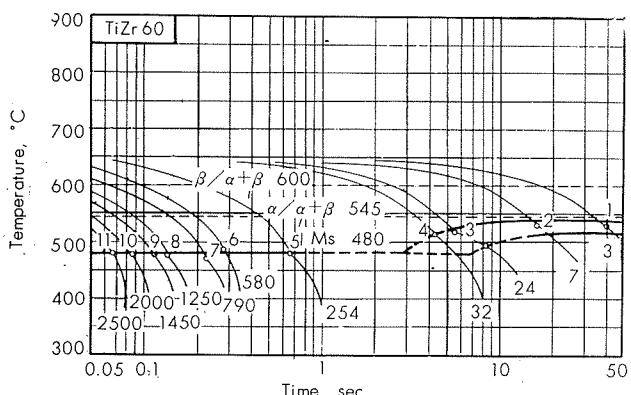


Fig. 89 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr60 Alloy.

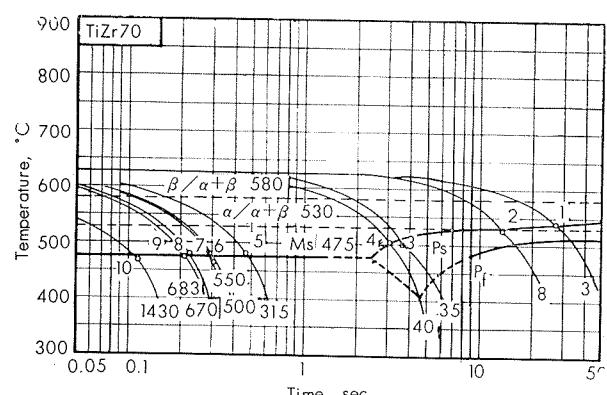


Fig. 90 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr70 Alloy.

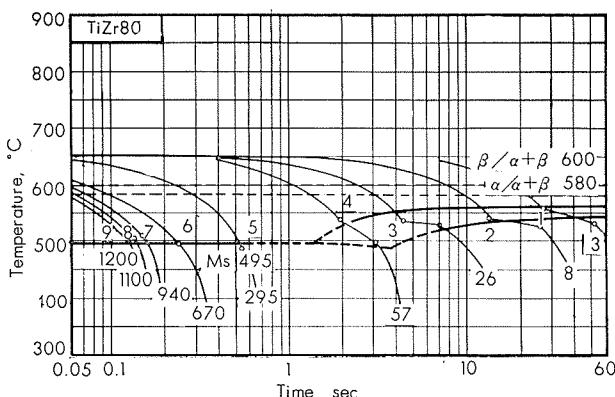


Fig. 91 Continuous-Cooling-Transformation Diagram of TiZr80 Alloy.

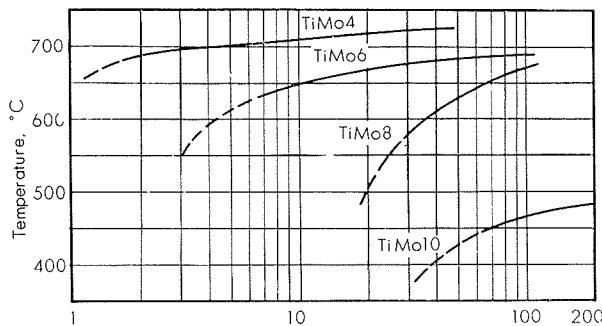


Fig. 92 Ps Curves of Ti-Mo Alloys.

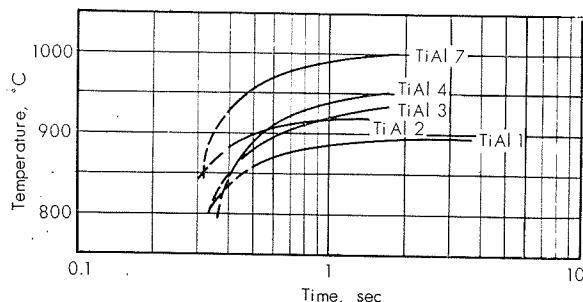


Fig. 93 Ps Curves of Ti-Al Alloys.

4. 考察

4.1 Ti の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度におよぼす合金元素の影響

以上 16 系の 2 元系 Ti 合金の各組成合金についてその連続冷却変態図を構成した。これより本研究の目的とした 1 課題、Ti の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度におよぼす合金元素の影響を明らかにする。それには各系合金の連続冷却変態図から P_s 曲線を整理し、それを比較してみる便法がある。これを行ってみると明らかに P_s 曲線が合金元素の添加に伴い著しく降下する合金系と、上昇する合金系に 2 大別される。前者の例として Ti-Mo 合金の結果を Fig. 92 に、また、後者の例として Ti-Al のそれを Fig. 93 に示した。この影響をさらに定量的に考察するために、これより各合金の上部臨界冷却速度を求めて比較検討した。²⁷⁾

この結果を一括して図示すれば Fig. 94 のごとくである。同図に示したように上部臨界冷却速度を遅くする合金元素は、

V, Cr, Mo, Nb, Pt, Co, Sn, Zr

一方これを速くする合金元素は、

Fe, Mn, Ni, Al, Cu, Bi, Pb, Ag,

物理的には合金の上部臨界冷却速度をおそくする合金元素は、 β 相中の Ti 原子の拡散速度を遅くし、よって β 相の変態を遅滞せしめる。一方これを速くする合金元素は β 相の Ti 原子の拡散速度を速くするものであって、 β 相の変態を促進されるものであると解釈できよう。

Fig. 94 は Ti 合金の β 相の安定性におよぼす合金元素の影響を示したものであって、これは合金の焼入性と関連する。しかし Ti 合金の焼入れによって生成する不平衡相の挙動は鉄鋼のそれと著しく相異する。よって従来の焼入性の概念をそのまま適用することはできない。²⁸⁾²⁹⁾

また共析型合金では、Ti-Ni, Ti-Cu 合金を除き、本実験でえられた最もおぞい冷却速度の範囲においても共析変態の進行を認めることができなかった。これは β 相中ににおける合金元素原子の拡散が極度におそいか、または金属間化合物の生成自由エネルギーが小さいかによるものであろう。

4.2 Ms 点におよぼす合金元素の影響

前述した各連続冷却変態図から各合金の M_s 点を整理して M_s 点におよぼす合金元素の影響は明らかにした。これを Fig. 95 に示したが図示したごとくその影響は各元素によって著しく相異する。その本質的な理由は各合金元素の β 相および α 相におよぼす熱力学的諸性質の影響の相異にもとづくものである。しかして合金の熱力学諸性質は合金元素の size factor および原子価の相異に大きく支配される故、本研究によってえられた結果にもみられるとおり size factor の大きい合金元素程 M_s 点降下に著しい影響を与えておる。これについてはすでに報告した通りである。³⁰⁾³¹⁾

なお 300°C 以下の M_s 点は M_s 曲線を延長して求めることができる。また合金の M_s 曲線はその合金の焼入状態図であって、これは合金の焼入組織を推測するのに寄与する。

5. 総括

本研究においては Ti 合金の開発およびその熱処理に関する基礎資料をうることを目的として、重要な工業用合金元素 16 種をとりあげ、主として特殊熱分析と組織観察を行って各合金の連続冷却変態図を構成した。実験においては合金の $\beta/\alpha+\beta$ 点から変態開始点までの平均冷却速度をもって冷却速度を表示し、3000°C/sec から 1°C/sec の広範囲に亘って冷却速度を変えて熱分析を行い、その結果より各合金の連続冷却変態図を構成した。これを解析して、Ti 合金の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度および、 M_s 点におよぼす合金元素の影響を明らかにし、その結果について考察を行った。

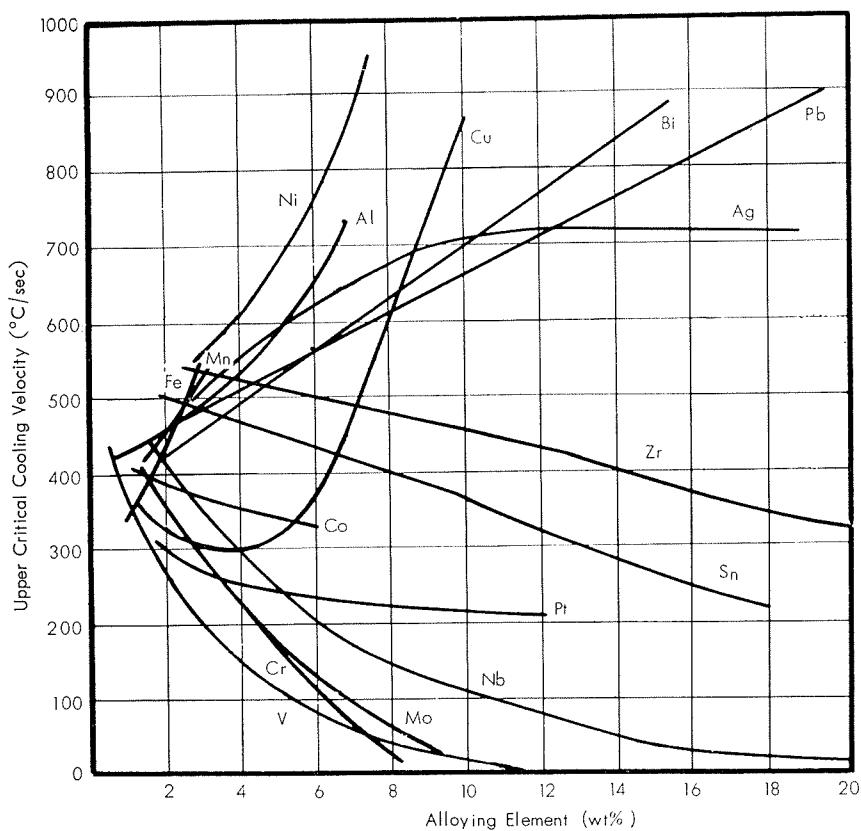


Fig. 94 Upper Critical Cooling Velocity for Ti-Binary Alloys.

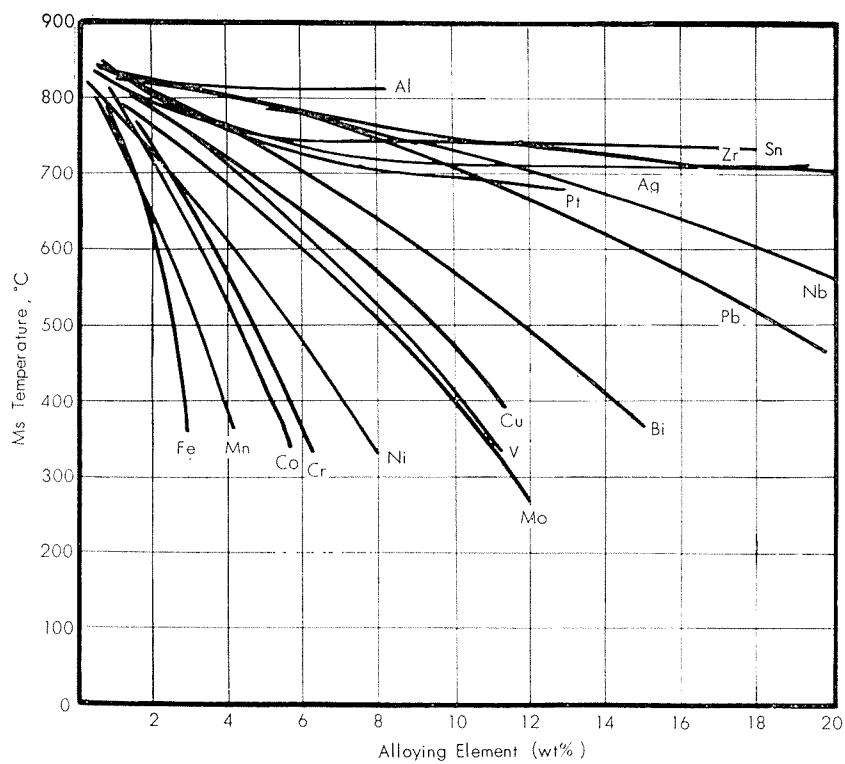


Fig. 95 Ms Curves for Ti-Binary Alloys.

次にえられた結果を列挙する。

1. Ti合金の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態速度におよぼす影響をその上部臨界冷却速度におよぼす合金元素の影響でおきかえてみると、それを上昇するもの(Fe, Mn, Ni, Al, Cu, Bi, Pb, Ag)と、低下するもの(V, Cr, Mo, Nb, Pt, Co, Sn, Zr)とがある。

2. Ti合金の M_s 点は一般に合金元素の増加に伴って低下するが2~3の合金系(Ag, Al, Sn, Pt)では添加元素に無関係にはほぼ一定温度を示す。

3. 共析型合金の中、本実験の冷却速度の範囲で共析変態の進行が認められたのは、Ti-Ni, Ti-Cu 2合金系だけであった。残りの合金系は共析変態の進行がなく、従って見掛上同素変態型合金と同じ形状の連続冷却変態図が構成される。

終りに臨み、本研究を遂行するに当たり終始有益な助言と助力を与え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彰逸副社長、前研究部長深井誠吉博士および研究部長畠栄一博士に深甚な謝意を表する。

文 献

- 1) A. D. McQuillan : Proc. Roy. Soc., A204 (1950), 302.
- 2) R. I. Jaffee: "Prog. in Metal Phys." Pergamon Press, London, Vol. 7, page 65, 1958.
- 3) P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Doig, Jr. and C. M. Schwartz : Trans. A. S. M., 46 (1954), 231, 1056.
- 4) U. Zwicker : Z. Metallkde., 49 (1958), 4.
- 5) D. J. DeLazaro, M. Hansen, R. E. Riley and W. Rostocker : Trans. A. I. M. E., 194 (1952), 265.
- 6) D. J. DeLazaro and W. Rostocker : Acta Metall., 1 (1953), 674.
- 7) 佐藤, 深井, 黃, 鈴木 : 本誌 1 (1960), 173.
- 8) P. Duwez : Trans. A. S. M., 45 (1953), 934.
- 9) M. Cohen : "Phase Transformation in Solids" Chap. 17, John Wiley and Sons, New York, 1951.
- 10) 俵: 鉄と鋼, 23 (1937), 27.
- 11) 稲垣: 金属材料技術研究所報告, 3 (1960), 24.
- 12) M. Hansen, E. L. Kamen, H. D. Kessler and D. J. McPherson : Trans. A. I. M. E., 191 (1951), 881.
- 13) H. K. Adenstedt, T. R. Pequigmot and T. M. Raymen : Trans. A. S. M., 44 (1952), 990.
- 14) M. Hansen, D. J. McPherson and W. Rostocker : WADC. Tech. Rep., (Feb.-1953), 53-41.
- 15) D. J. Maykuth, H. R. Ogden and R. I. Jaffee : Trans. A. I. M. E., 194 (1952), 495.
- 16) F. B. Cuff, N. J. Grant and C. F. Floe : Trans. A. S. M., 44 (1952), 848.
- 17) F. L. Orell and M. G. Fontana : Trans. A. S. M., 47 (1955), 554.
- 18) I. Obinata, Y. Takeuchi and S. Saikawa : Trans. A. S. M. (1960).
- 19) P. Farrar and M. Margolin : Trans. A. I. M. E., 203 (1955), 101.
- 20) H. K. Adenstedt and W. R. Freeman Jr. : WADC. Tech. Rep., (July-1953), part 1.
- 21) 西村, 平松 : 日金誌, 21 (1957), 469.
- 22) H. Margolin, E. Ence and J. P. Nielson : Trans. A. I. M. E., 197 (1953), 243.
- 23) A. Joukainen, N. J. Grant and C. F. Floe : J. of Metals, 194 (1952), 776.
- 24) 佐藤, 黃, 近藤 : 日金誌, 23 (1959), 456.
- 25) H. W. Worner : J. Inst. Metals, 81 (1952-53), 521.
- 26) J. D. Fast : Rec. Trav. Chim. Pay-Bas., 58 (1939), 973.
- 27) Metal Handbook : A. S. M., (1948), 494.
- 28) 佐藤, 黃, 近藤 : 日金誌, 25 (1961), 683.
- 29) 村上, 円城 : 同誌, 22 (1958), 521.
- 30) L. Kaufman and M. Cohen : "Prog. in Metal Phys.", vol. 7, page 165, Pergamon Press, London (1958).
- 31) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor : "The Structure of Metals and Alloys" (1954).

P

68

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

純チタニウムにおける加工による孔の発生について

鈴木脩二郎

住友軽金属工業株式会社研究部

純チタニウムにおける加工による孔の発生について

鈴木脩二郎*

Strain-induced Porosity in Pure Titanium

by Shūjiro Suzuki

Investigation has been made on the strain-induced porosity of pure titanium. The experiments were conducted using the tensile specimens, and metallographic examination of the deformed areas near longitudinal section of the fracture was the method of estimating porosity in these specimens.

The results obtained were as follows.

- (1) The degree of porosity for a given amount of strain was found to be greatly dependent on the temperature at which deformation take place. Generally, the amount of porosity increase with increasing temperature to a maximum between 100°C - 300°C.
- (2) The strain-rate had an effect on the severity of porosity. The specimen tested at impact speeds had a little amount of the porosity near the fracture than the tensile specimen tested at a slow strain rate.
- (3) The strain-induced porosity appeared in the ductile material and the severity of the porosity appeared to be directly related to the amount of the strain.
- (4) The porosity is related to the amount of impurity in the metal and especially, hydrogen effected on the severity of the porosity.
- (5) The grain size had an effect on the severity of porosity, and the specimen with fine grain size had more amount of the porosity than the specimen with coarse grain size.

1. 緒 言

チタニウムおよびジルコニウムは成形加工すると加工条件によっては、肌アレやワレなどの問題を起すことがある。¹⁾ R.I. Jaffee らはチタニウムについて、F. Forscher はジルコニウムにおける strain-induced porosity について研究しており、成形加工における欠陥の原因探究に役立つものと考えられるので極めて興味深い。

なお、孔の発生は、チタニウムおよびジルコニウムの特有なものでなく、Al、黄銅、Cu なども発生することがクリープ試験片その他によって認められている。そこで、これらの金属について予備的に比較実験した結果をみると、純チタニウムが、最も良く孔の発生を観察し得た次第である。

R.I. Jaffee らは市販の純チタニウムについて実験を行っているが、含有水素量、結晶粒度、その他が、孔の発生に及ぼす影響についてもさらに実験する必要がある。そこで本報は、水素量、結晶粒度を変えた純チタニウムを行い、試験温度、ヒズミ速度が porosity の発生に及ぼす影響について検討した。

2. 試 料

チタニウムなどの活性な金属では、特に水素が軟性に及ぼすと云われているので、実験に供した試料は不純物の異

る2種類の地金を用い、さらに同一材質で水素量を変えるため、一方は真空中で、他方はアルゴン雰囲気中で、消耗電極二重アーケーク溶解方法により製作した。その化学成分は Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition and hardness of the specimens.

Specimen	Chemical composition, %						BHN	
	Fe	Si	C	N	O	H		
A 1	Vac. Melted	0.05	0.01	0.010	0.006	0.055	0.0013	107
A 2	Ar. Melted	0.05	0.01	0.010	0.006	0.072	0.0053	109
B 1	Vac. Melted	0.15	0.02	0.010	0.009	0.134	0.0018	142
B 2	Ar. Melted	0.15	0.02	0.011	0.009	0.131	0.0081	150

この鋳塊を次に記す工程により 14mmφ のロール棒とし、実験に供した。

すなわち、

鋳塊 (120mmφ) → 熱間鍛造 (850°C) → 40 mmφ → 表削 → 35 mmφ → 熱間圧延 (溝ロール、700°C) → 14mmφ → 焼鉋 (700°C) → 供試。

この試料の機械的性質**を Fig. 1～Fig. 4 に、金属組織を Photo. 1 に示した。その試料の結晶粒度は、ASTM E79-49T によって測定した結果、試料 A は 0.05mm、試料 B は 0.015mm であった。尚この 2種類の試料の特色は、試料 A は不純物少く、当社製品 ST-40 に準ずるもの、試料 B は試料 A より純度が劣り、特に鉄および酸素の稍々多く、強度の高い材質のものである。

3. 実 験 方 法

加工による孔の発生状況を引張試験後の試験片により調

* 研究部

** Fig. 1～Fig. 4 より判るように、引張速度の早い方 (ie: 1%/min) が耐力及び引張強さが僅かに高く出る傾向がある。このことは F. R. Schwartzberg⁶⁾ の実験結果と同様の傾向を示すものである。

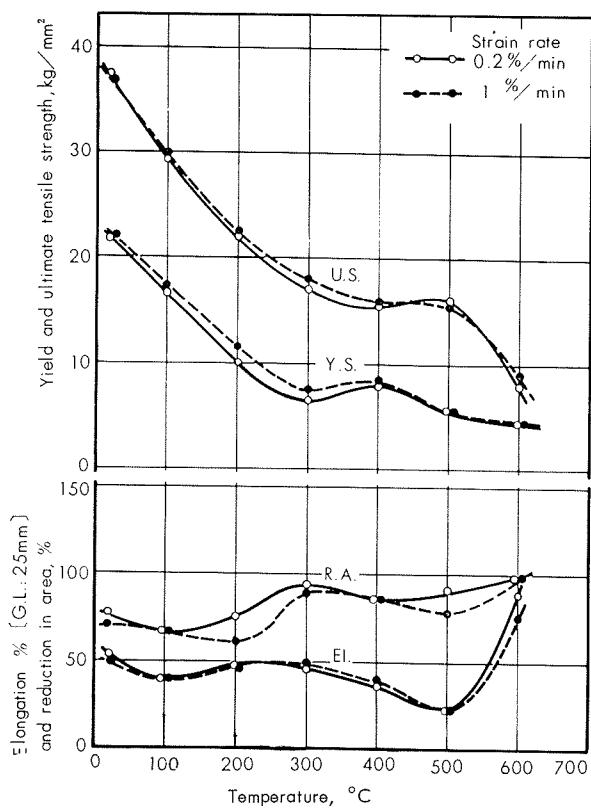


Fig. 1 Tensile properties of the specimen A-1.

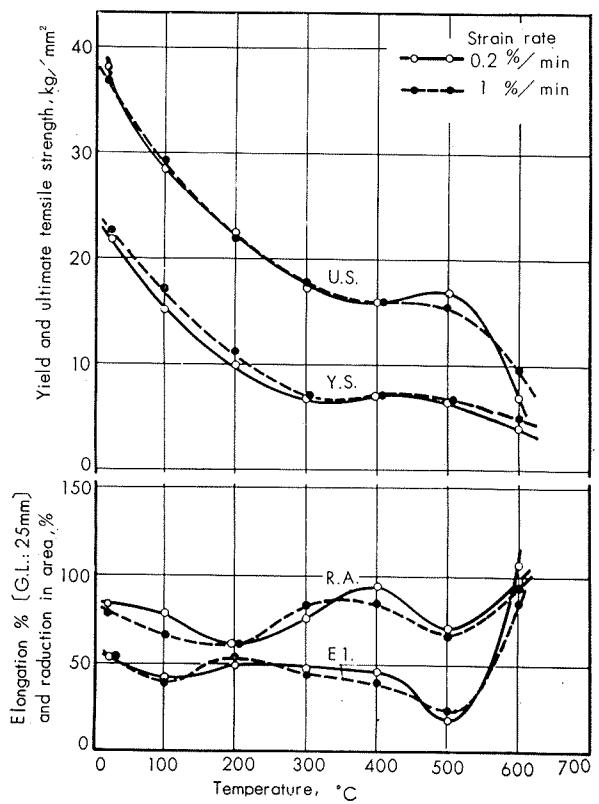


Fig. 2 Tensile properties of the specimen A-2.

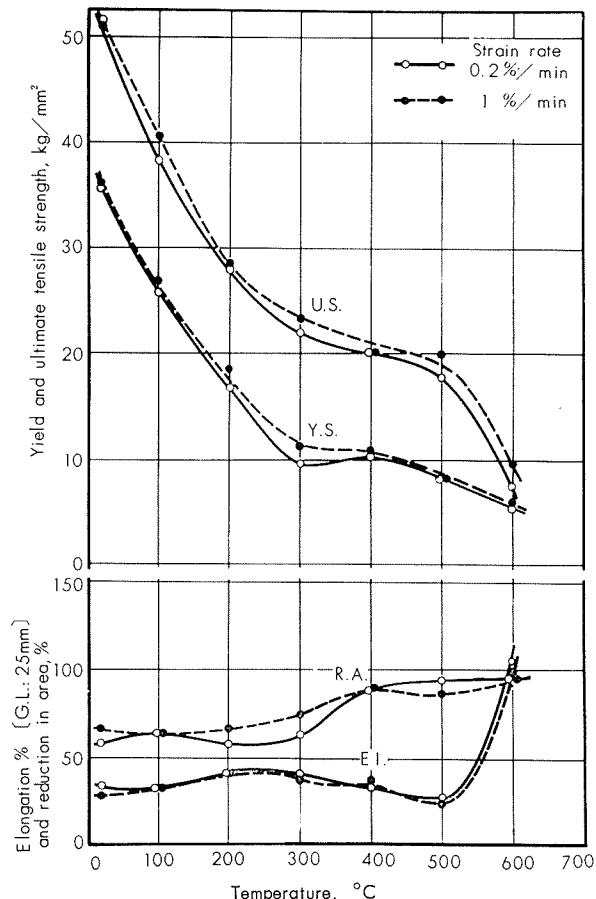


Fig. 3 Tensile properties of the specimen B-1.

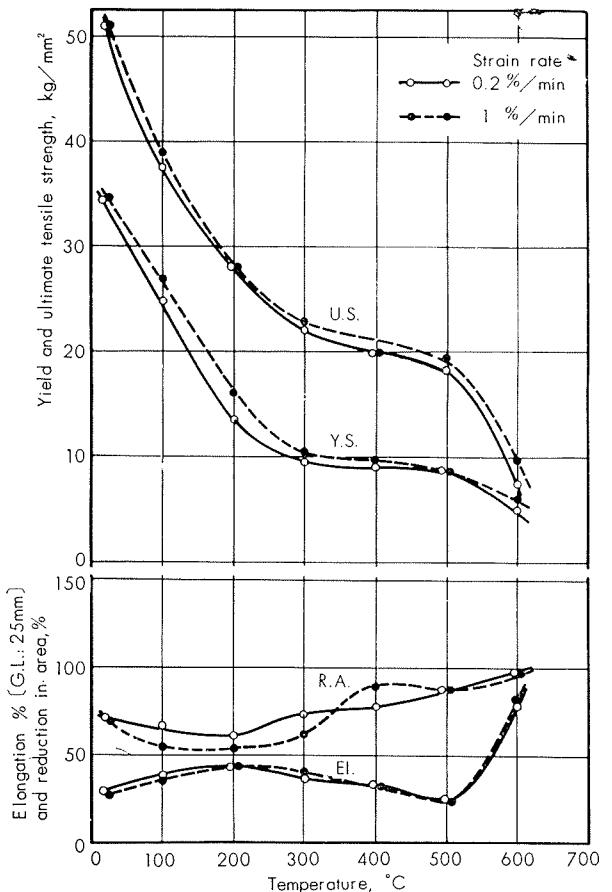
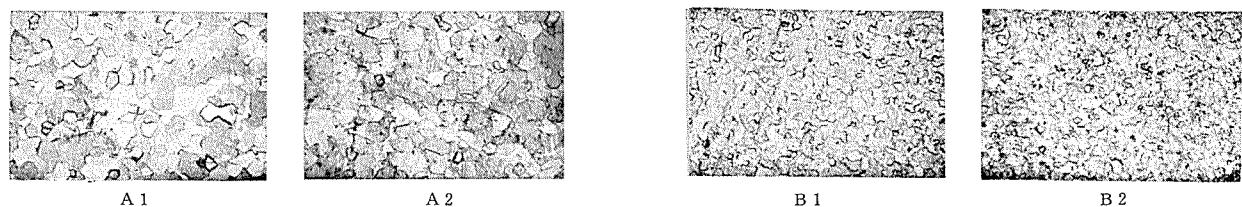
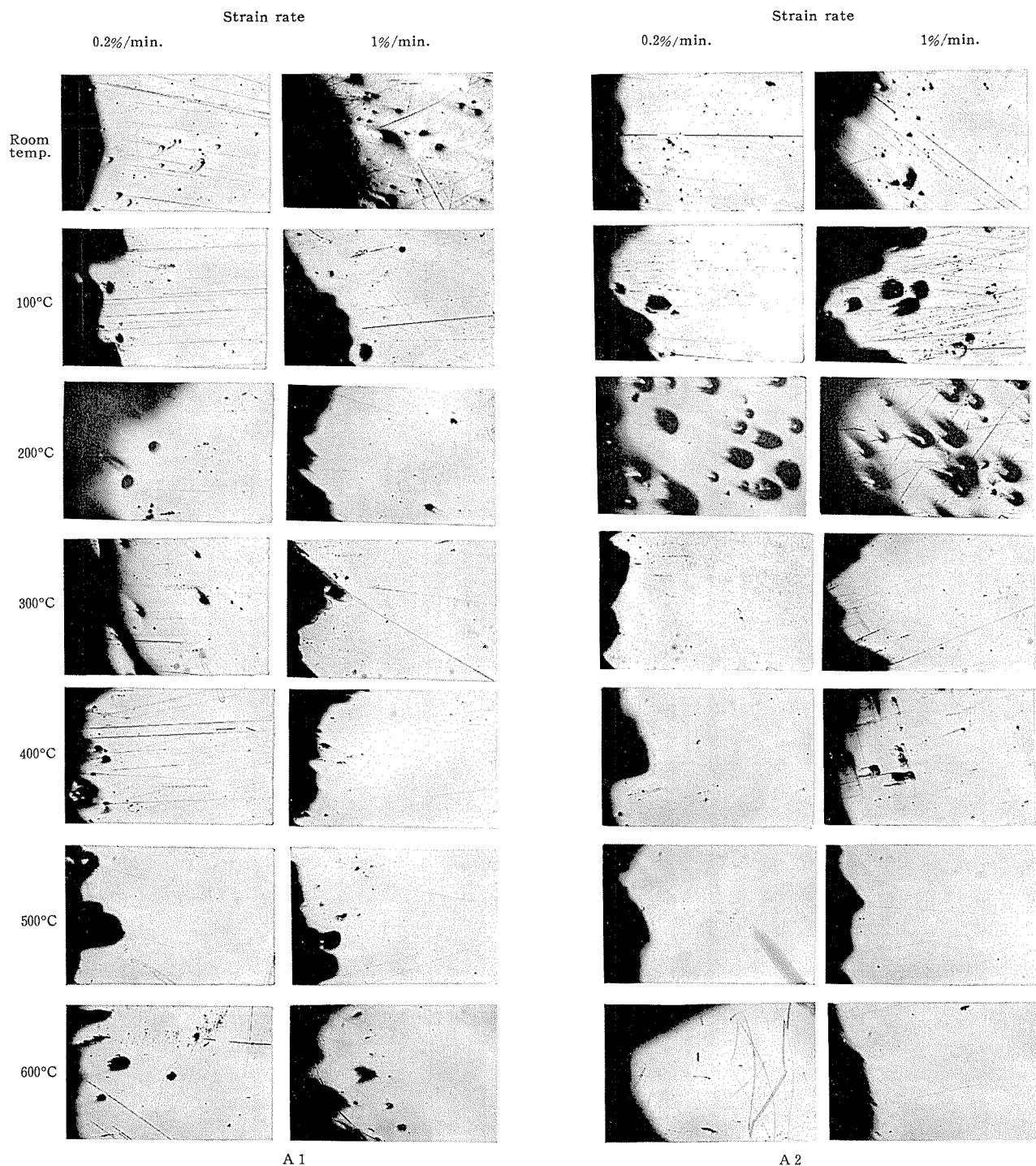


Fig. 4 Tensile properties of the specimen B-2.

Photo. 1 Microstructure of the testing specimens. $\times 50$ Photo. 2 Microstructure of the fracture region of the tensile specimens tested at various temperatures and two different strain rate. $\times 50$

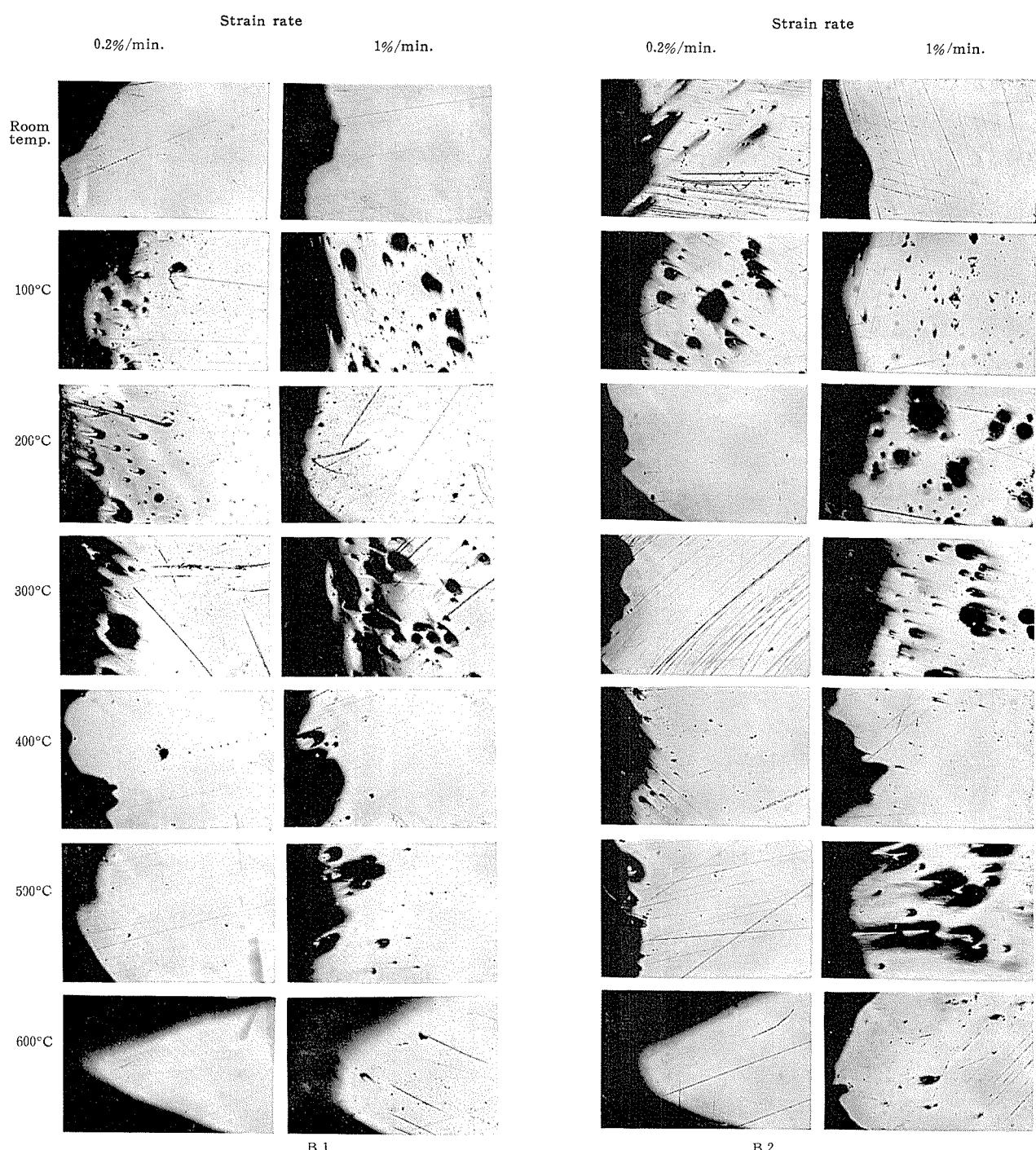


Photo. 3 Microstructure of the fracture region of the tensile specimens tested at various temperatures and two different strain rates. $\times 50$

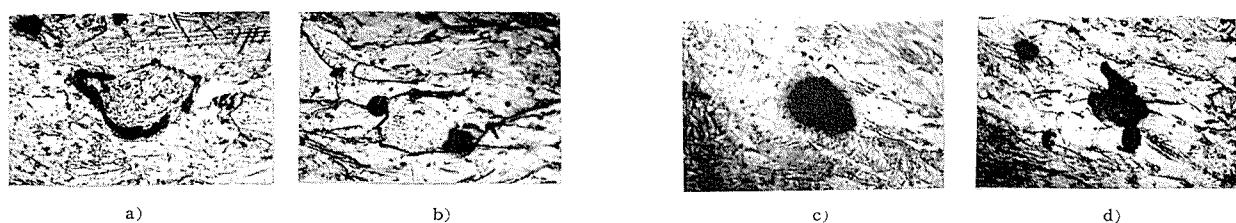


Photo. 4 Various shapes of the strain induced porosity. $\times 200$

べた。すなわち試料を常温、100°C、200°C、300°C、400°C、500°C および 600°C の温度に 10 分間保持後、引張速度を 0.2%/min、および 1%/min で引張試験を行い、破断後の試料の中央縦断面をエメリー研磨紙で研磨後、高純酸化アルミニウムの微粉末を含む研磨溶液を用いて充分バフ研磨し、光学顕微鏡によってその孔の大キサとその分布状況を調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 実験結果

上記引張試験を行った試料の破断部近傍の孔の発生状況は、Photo. 2 および Photo. 3 に示す通りであって、試片の変形量の大きい所に多く、変形量の少い部分では孔の発生は殆んど見られなかった。更に孔の形状を顕微鏡の倍率を上げて、観察してみると、Photo. 4 に示す如く (i) 組織の中に非常に小さい孔が連続して存在する場合 (Photo. 4. a) (ii) 結晶粒界に 10~20μ 程度の小孔がある場合 (Photo. 4. b) (iii) 完全な空孔として大きい凹の様に受けられる場合 (Photo. 4. c) (iv) その他、(i) (ii) の結合した様な場合 (Photo. 4. d) の如き状態で観察された。しかしこれらの形状は切断面の位置によって、その形状が多少異なるものと思われるが、概して、この様に引張試験によって出来た孔は丸ミを帶びており、その発生位置は結晶粒界と関係があるよう考えられる。

引張試験による本実験の結果を孔の大キサ、発生の多少を黒丸の大小および数で表わし、Table 2 の如くまとめ

た。

この結果を孔の発生におよぼす諸因子と考えられる。

(i) 温度、(ii) ヒズミ速度、(iii) 不純物、(iv) 結晶粒度について検討してみると次に記す通りである。

4.2 温度の影響

本実験の結果では、孔が多く発生する温度範囲は試料 A および B とも 100°C~300°C で、特に試料 A-2 では 200°C で孔の発生が最高になることを示した。その他の試料では、その最高になる温度は多少の相異はあるが、上記温度範囲内にあるものと考えられる。一方 Jaffee¹⁾ らの実験では 150~426°C の温度範囲に孔は多く見られ、特に一番多く孔の発生があるのは 315°C 前後であると報告されており、本実験結果より稍々温度が高い。又孔の発生は、常温或は 400°C 以上の温度になると、多少の例外はあるが、大へん少くなる傾向をもつから、温度は他の諸因子に比べて大なる影響をおよぼすものと考えられる。

4.3 ヒズミ速度の影響

本実験の如き、ヒズミ速度が 0.2%/min、1%/min の相異程度では、Table 2 に示す如く、孔の発生状況に大きい差はなかった。しかし、本実験では、ヒズミ速度が 0.2%/min の場合は 100~200°C に、1%/min の場合は 200~300°C の温度範囲に孔の発生量が多い様に観察され、ヒズミ速度によって孔の多量に発生する温度は多少変化するらしい。

そこで、ヒズミ速度の非常に速い場合として、試料 B-2 と同材質のものについて、上記の孔の発生の多い温度、すなわち、200°C に試料を加熱後直ちに衝撃試験を行い、その破断面近傍の孔の発生状況を観察した所、孔の大キサ

Table 2 Summary of experimental results.

Strain rate Temperature, °C Specimen condition	0.2% / min							1% / min						
	R.T.	100	200	300	400	500	600	R.T.	100	200	300	400	500	600
	Melt	Vac. Melted	Ar. Melted	Melt	Vac. Melted	Ar. Melted								
A 1	•	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
A 2	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
B 1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
B 2	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

Note: Size of porosity Amount of porosity
 • : <15μ • : <5
 ● : 15μ~30μ ● : 5~10
 ▲ : >30μ ▲ : >10(a large amount of porosity)

は極めて小さく（ $5\text{ }\mu$ 以下）又、その数も引張試験による試料に比べて非常に少なかった。それ故、R. I. Jaffee らが指摘する如く、ヒズミ速度が非常に速い場合は孔の発生は少なくなるものと考えてよい。

4・4 不純物の影響

一般に不純物の多い試料Bは、試料Aに比較して孔の発生が多い。特に試料Aでは真空熔解した試料A-1の方が、アルゴン熔解した試料A-2に比べて、孔が少く又その大キサも小さい傾向がある。すなわち水素量の少い程、孔の発生は少ないと云える。²⁾ F. Forscherは、純ジルコニウムについて同様の結果を得たことを報告しており、水素は孔の発生に影響をおよぼす重要な要素であると考えられる。しかし試料Bに於いては、熔解条件すなわち水素による影響がはっきり表われなかつた。これは試料BはAに比べて、

不純物が多いことに起因しているものかも知れない。

尚、鉄の影響を検討する目的で、鉄を1%添加したものについて、常温から 300°C にわたって上記同様の実験を試みた。その結果は Photo. 5 に示す如く、孔は 200°C および 300°C で最も多いため、孔の大キサは試料AおよびBのような純チタニウムの場合に比べて小さく、又その孔の位置も破断面に沿った位置に現れる結果を得た。このことは、孔の発生には材料の変形量が関係を有することを示すもので、この場合鉄が不純物としてより合金元素として、材料の強度を上げ、靭性を低下させたため、一様伸びの部分が少く、破断部近くのみが特に大きい変形をうけたため、その所に孔が集中する結果となったものと考えられる。又試料Bに水素を 1000ppm 以上吸収させ、水素化物の非常に多い試料について実験した。その結果は Photo. 6 に示すごとく、孔の発生をみるとなく非常に脆い破断を示し、試料が全然靭性を有しないことに起因するものと考えられ、鉄の添加の場合同様、孔の発生には、材料が靭性に富んでいることが必要条件である。

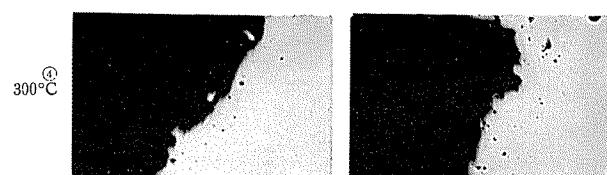
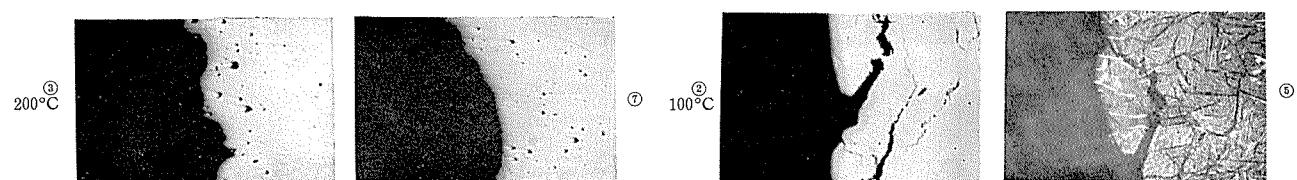
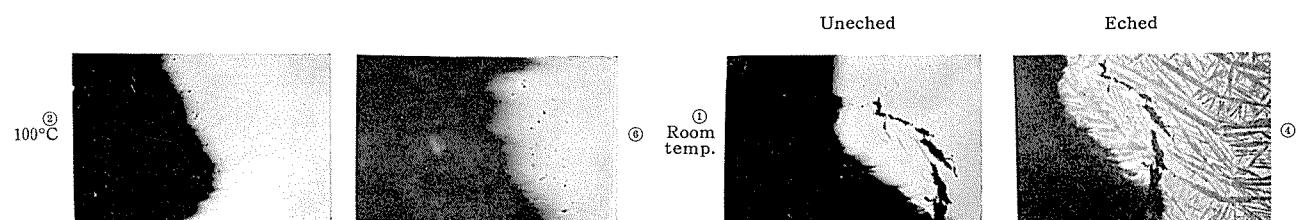
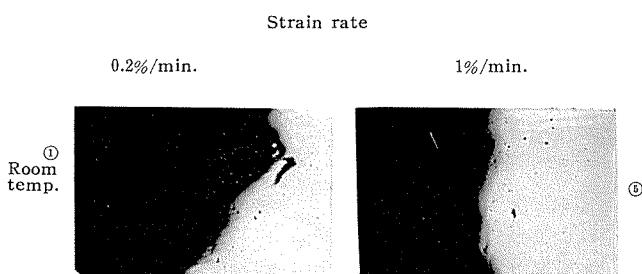


Photo. 5 Microstructure of the fracture region of Ti-Fe(1%) Alloy. $\times 50$

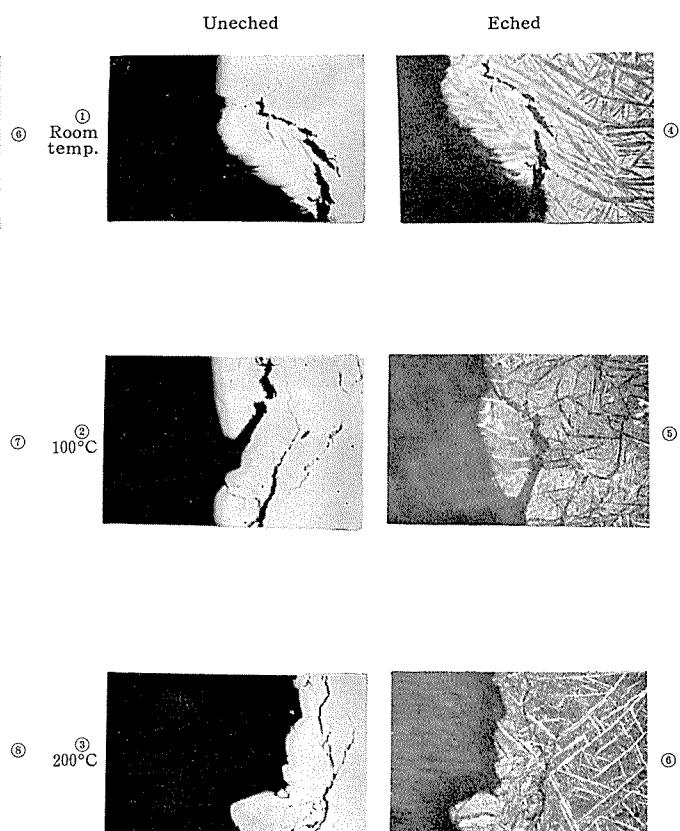


Photo. 6 Microstructure of the fracture region of the hydrogenized specimen. $\times 50$
(strain rate : $0.2\%/\text{min.}$)

4・5 結晶粒度の影響

結晶粒度の小さい方の試料Bは、Table 2の結果から明らかに孔の発生率が大である。しかし、試料Bは試料Aに比べて鉄等の不純物が多いことにより結晶粒度が細かくなつたため一概に論ずることは出来ない。そこで純度の良い試料Aの冷間圧延率を変えて、結晶粒度が異なる様に試料を作り、最も孔の発生の多い温度すなわち200°Cで実験を行つた。その結果は、Photo.7に示すごとく、結晶粒度の小さいもの(0.05mm)の方が、結晶粒度の大きいもの(0.1mm)のものより多く出る傾向を示し、結晶粒度の小さいものの方が孔の発生が大であることが判つた。²⁾このことはF. Forscherの報告と同じ結果で、結晶粒度も孔の発生に重要な役割を有するものであると考えられる。

(3) 加工による孔は、軟性に富んだ材料において、変形量の大なる部分に発生し易いと考えられる。

(4) 不純物の多いものの方が、孔は発生し易い。特に純度の高い試料においては、水素量の非常に少いもの程、孔は少なかつた。それ故、水素は孔の発生に大なる影響をおよぼす元素である。

(5) 結晶粒度の細かいものは、一般に孔が発生し易い傾向を有する。

(6) 加工による孔の発生場所は、結晶粒界と関係がある様に観察されたが、この点については更に検討する必要があろう。

文 献

- 1) R. A. Wood, D.N. Williams, H.R. Ogden and R.I. Jaffee : Trans. A.I.M.E., 215 (1959), 308.
- 2) F. Forscher : Trans. A.I.M.E., 206 (1956) 536.
- 3) B.J. Nield and A.G. Quarrell : J. Institute of Metals, 85 (1957), 480.
- 4) R. Resnick and L. Seigle : J. of Metals, Jan. 1957, 87.
- 5) H.C. Rogers : Trans. A.I.M.E., 218 (1960) 498.
- 6) F.R. Schwartzberg : Light Metal Age, Feb. 1959, 11.

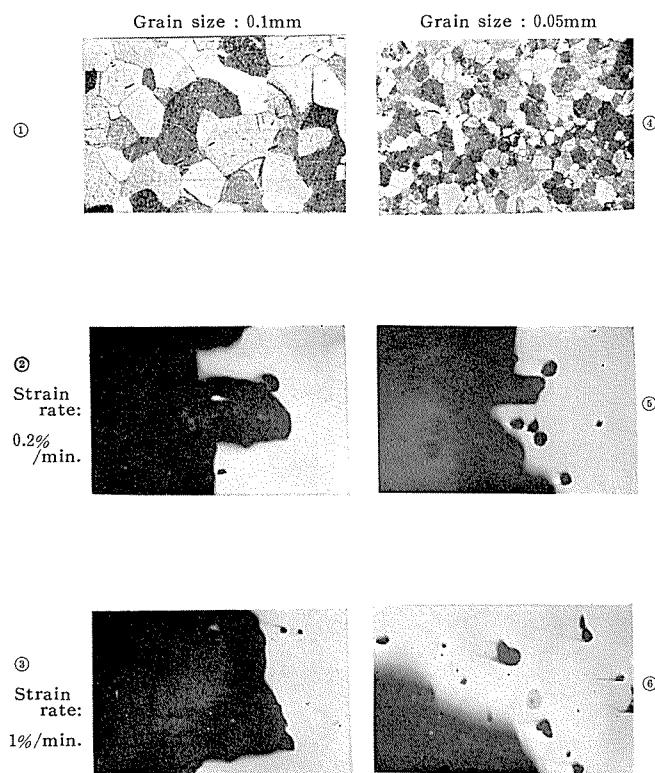


Photo. 7 Micrographs show effect of grain size on strain-induced porosity. (tested at 200°C)

5. 結 言

本報において、純チタニウムの加工による孔の発生について検討した。その実験結果をまとめてみると次の如くである。

(1) 加工による孔の発生に対し、温度は大なる影響を与える因子である。本実験では、孔の発生し易い温度範囲は、100°C～300°Cであった。

(2) 加工による孔の発生は、ヒズミ速度によつても異なる。ヒズミ速度が衝撃試験の如く大なる場合は、孔の発生は非常に少なくなる傾向を有する。

P
69

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

カントメーター分析の銅への応用

沢田敏男

住友軽金属工業株式会社研究部

カントメーター分析の銅への応用*

沢 田 敏 男**

Application of the Quantometer for the Analysis of Copper

by Toshio Sawada

Spectrographic analysis is now practical use for the determination of impurities in copper and copper rich alloys. Despite spectrography's advantage in speed over chemical method, it still did not produce a control analysis rapidly, and where large numbers of determinations are required the use of direct reading equipment has many advantages as the metallurgical analysis of aluminium alloys and steel. Experiments were carried out to study on the Quantometric determination of impurities (iron, lead, phosphor etc.) and small additional elements (0.01 - 0.2 percent of nickel, arsenic, lead, phosphor) in copper and copper rich alloys by using ARL's 1.5 m Quantometer.

The obtained results were as follows

- (1) For determination of impurities in copper, it was necessary to used a D.C. arc discharge ($L=360\mu H$, $C=60\mu F$, $R=40$ ohms) with following analytical conditions.
Arc current 6...amps. Lower electrode...negative, 3mm dia. pin sample. Upper electrode...positive, 90° pointed graphite rod. pre-arc period...20 sec. Gap length...3mm. Working curves for iron, lead, phosphor, arsenic, tin were obtained successfully, and analytical error from chemical determination was $\pm 0.005\%$ for under 0.025% phosphor. $\pm 0.003\%$ for under 0.01% iron and $\pm 0.002\%$ for under 0.008% lead by 70 determinations of routine analysis.
- (2) When using the low voltage spark discharge and low voltage are discharge, integrating time was decreased by increasing the contents of phosphor, arsenic, and working curves of phosphor, artenic could not be obtained by the difference of background intensity, but when using the D.C. arc method, it was no effect of phosphor, arsenic on the integrating time and satisfactory working curves were obtained and analytical error was $\pm 0.0031\%$ arsenic, $\pm 0.006\%$ for 0.045% lead in printing copper.
- (3) The determination of nickel (0.01 - 0.2%) in printing copper was carried out with point-to-plane method by using low voltage spark discharge ($L=360\mu H$, $C=10\mu F$, $R=3$ ohms). Satisfactory working curve was obtained with each kind of metal by reason of difference of integrating time due to phosphor, arsenic contents, and analytical error was $\pm 0.0026\%$ for 0.06 - 0.13% nickel.

1. 緒 言

銅中の微量成分の分析には、M. Milbourn¹⁾が不純物について報告しているように、古くから直流アーケ法が用いられてきた。しかしながら精度はあまりよくななく半定量分析の域にすぎなかつたが、その後に発光装置、測光装置の発達とともに、広く分光分析法が用いられるようになった。カントメーター分析の銅および銅製品への活用は、直流式分光分析法に関してA.R.L.の報告、また多くの実験者によって精度よく分析されていることをR.H. Price²⁾が述べているけれどもアルミニウム合金、銅合金、鉄鋼等の金属工業に広く利用されているわりに、銅分が正確に分析できないため、遅れているようである。

工場分析では、リン脱酸銅、印刷用銅、ナセンロール用銅のように微量添加されているリン、ヒ素、ニッケル、鉛の微量成分の確認、また熔解中の銅の不純物の管理等の迅

速分析が要求されてカントメーター分析が必要となる。本報では、カントメーター分析方法の諸条件について検討を加え、適当な分析条件を選定した。その実験結果について述べる。

2. 実験方法の概要

装置は A.R.L. 製の1.5米 P.C.Q. で、発光装置も同じ A.R.L. 製の High Precision Source Unit である。スペクトル線の選定の検討はスリットが固定式である関係上、できないので Table 1 に示したスペクトル線対を用いた。

励起方法には、マルチソースを用いることによって、スパーク法、アーケ法、直流アーケ法などの種々の条件を選択することができるが銅合金の分析の経験から Table 2 に示したように、一般銅合金に用いられている合金成分に適した case A と微量成分に適した case B と直流アーケ法の case C との3方法を選び、併せて表中に示した分析条件の試料の形状、極性、電流を変え、予備放電時間、検量線の形状、再現性等を検討した。

* 日本国金属学会昭和36年度第48回大会に一部発表した。

** 研究部

Table 1 Analytical line pair.

Element	Wave-length, Å	Concentration range, %
Cu	3108.6	Internal standard (spark discharge)
Cu	2766.4	Internal standard (arc discharge)
Fe	2739.5×2	0.005~0.1
Pb	2833.1×2	0.0005~0.1
Ni	3414.8	0.005~0.2
As	2349.8	0.005~0.2
P	2553.3	0.005~0.1
Sn	2840.0	0.005~0.1

Table 2 Excitation condition.

Case	A	B	C
Discharge type	Oscillating	Over damped	D.C. Arc.
Inductance, μH	360	360	360
Capacitance, μF	10	65	60
Resistance, Ω	3	20	40
Electrode gap, mm	3	3	3
Out-put voltage, V	1000	1000	
Out-put current, A	1.6	2.8	6
Sample polarity	+	—	—
Counter-electrode	120° cone national special graphite carbon		

分析試料には、化学処理して溶液あるいは粉末とする方法があつて、共存元素の影響が無視できることから標準試料の製作上に便利であるが迅速分析方法としては満足な方法ではないので金属試料を用いることにした。標準試料は実験用高周波炉を用いて $65\text{mm}\phi \times 200\text{mm}$ の金型鋳物を作り、湯口、底部を除去し、化学分析を行つて含有量を決定した。またこの一部を鍛造、抽伸加工を施して $6\text{mm}\phi$ の棒状、更に加工して $3\text{mm}\phi$ の線にして、平面試料、ピン試料の標準試料および実験試料とした。また実際の分析試料には Fig. 1 に示した金型鋳物を採取し、円形の部分を下面の表面を旋削して平面試料に、2本の足の部分を $3\text{mm}\phi \times 15\text{mm}$ に成形し、あるいはそのまま断面を旋盤仕上げしてピン試料として分析した。ピン試料の場合の不純物の定量には、異物の付着、汚染を除去するために硝酸(1+3)、水で洗浄し、アルコールで乾燥して分析するようにした。

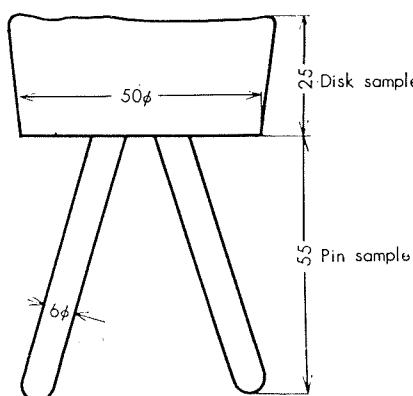


Fig. 1 Form of test piece.

3. 低圧スパーク法の実験結果と検討

励起条件 case A の低圧スパーク法は感度が低く純銅中の不純物の定量には不適当であるが印刷用銅中の 0.2% 以下のニッケル、ナセンロール用銅中の 0.1% 程度のヒ素、鉛の定量について実験した。予備放電時間を選ぶためにスペクトル線の瞬間強度と時間との関係を調べたが銅合金と同じく 15 秒でよいことがわかったので Table 2 の case A の分析条件に基づいて標準試料を放電したところ個々の標準試料の積分時間に大きな差がみられた。すなわち銅スペクトル線光量が一定値になるまでの時間が違うことで放電光の強度に差がある。そこで Table 3 に示したように全成分の含有量が変化している QA 系列、ニッケルのみ、ヒ素のみが変化している QB、QC 系列、リンが違っている系列の標準試料を作り積分時間と共存元素の含有量との関係を調べた。その結果 Fig. 2 に示したようにリン、ヒ素の含有量が増すにつれて積分時間は短かくなり、その関係は大体直線的となった。ニッケルも QB 系列の標準試料で同じ傾向を示したがリン、ヒ素のように数秒も違うことはなく 2 秒程の差があるのみであった。Fig. 2 の TA 系列の標準試料からもニッケル含有量による差はない、リン、ヒ素の影響が激しく、リン、ヒ素、鉛のカントメーター読みと含有量との関係曲線は感度の悪いことを併せて、バックグラウンドの積分量が違ってくるため求めることができなかった。

Table 3 Chemical composition of copper rich alloys.

Mark No.	Chemical composition, %					
	Cu	Ni	Pb	Fe	As	P
QA 1	99.64	0.148	0.190	0.002	0.017	—
	99.76	0.100	0.126	0.003	0.074	—
	99.73	0.073	0.076	0.002	0.115	—
	99.71	0.063	0.057	0.002	0.166	—
	99.71	0.030	0.018	0.003	0.240	—
QB 1	99.79	0.027	0.070	0.002	0.096	—
	99.70	0.084	0.048	0.002	0.100	—
	99.73	0.124	0.050	0.002	0.092	—
	99.75	0.117	0.028	0.002	0.094	—
QC 1	99.87	0.066	0.044	0.002	0.016	—
	99.81	0.067	0.044	0.002	0.058	—
	99.77	0.066	0.045	0.002	0.107	—
	99.68	0.067	0.047	0.003	0.195	—
TA 1	99.90	0.085	0.005	0.002	—	0.004
	99.85	0.120	0.006	0.002	—	0.002
	99.81	0.174	0.005	0.002	—	0.004
	99.78	0.210	0.004	0.002	—	0.003
TP 1	99.78	0.158	0.003	0.005	—	0.050
	99.71	0.161	0.003	0.004	—	0.118
	99.67	0.142	0.003	0.005	—	0.174
	99.76	0.083	0.003	0.005	—	0.064

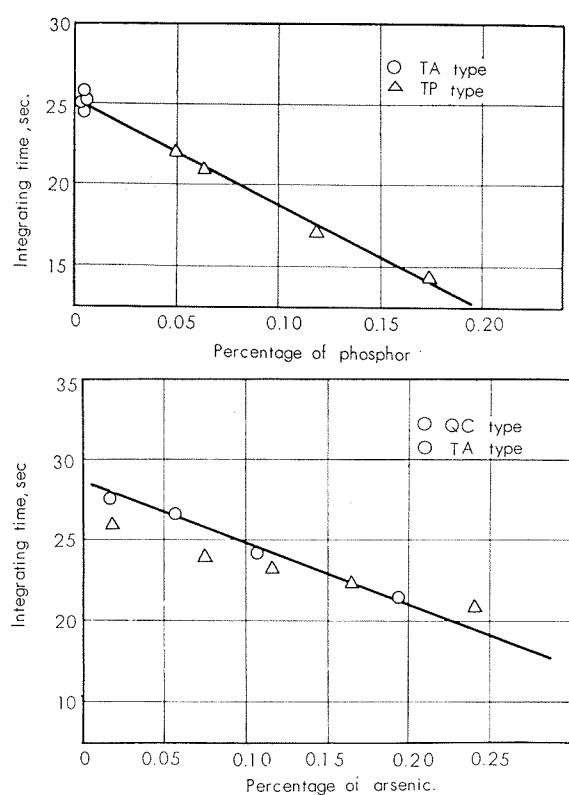


Fig. 2 Effect of phosphor, arsenic on the integrating time.

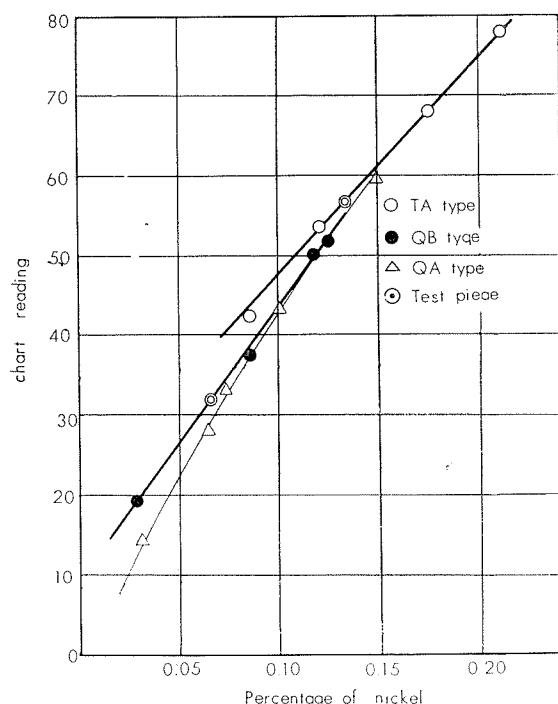


Fig. 3 Working curve for nickel in printing copper by L.V.S. excitation.

Fig. 3 にニッケルの検量線を示した。積分時間が違うために標準試料によって検量線が違ってくる。しかし積分時間にあまり差のない TA 系、QB 系内の標準試料では直線上に乗って、満足な検量線を得ることができた。標準試料の製作には充分、共存元素すなわちリン、ヒ素の含有量に

注意して成分配合を考えなければならない。リンを含む印刷用銅とヒ素、鉛を含むナセンロール銅とのニッケル検量線は別々になって、分析試料も夫々の検量線上に乗ることを確めた。

以上の実験は平面試料を用いて行なったのであるが、6 mmφ のピン試料を用いても実験結果は同じであった。このスパーク法では、一応、ニッケル検量線は共存元素の含有量を一定にして作図することができたが他成分のヒ素、鉛、リンの検量線は積分時間の相異によって作図することができない。分析は不可能であった。

4. 低圧アーク法の実験結果と検討

4.1 スペクトル線強度

銅の平面試料を励起条件 case B に基いて放電したところ初期のうちは銅による緑色の光がみられず放電時間がたっても緑色の光を呈する傾向がみられなかった。試料も 6 mmφ の棒状に変えると初期のうちは同様に緑色の光はみられないが 20~30 秒後に光が緑色を呈するようになってくる。またピン試料の極性を陽極に変えて放電すると放電時間がたっても光は緑色にならなかった。6 mmφ のピン試料を陰極として瞬間強度と放電時間との関係曲線を調べて、スペクトル線の安定性をみたが銅のスペクトル線の強度は 30 秒まで上昇して以後も徐々に上昇傾向をたどるけれども安定とみなしえた。鉄のスペクトル線強度は初期に大きな強度を示し急に下降して 10 秒以後では安定な状態となつた。リン、ヒ素、鉛のスペクトル線強度はこの放電条件でも弱く銅合金の場合と異なっている。放電跡をみても銅合金の場合と異なって、あまりおかされていないのでアーク柱に飛び込む量（原子数）が少なく、全体としてスペクトル線が合金の場合よりも非常に弱い。

ナセンロール用銅のようにニッケル、ヒ素、鉛が含まれてくると平面試料でも初期から放電光が緑色を呈して放電光も強くなる。Fig. 4 に平面試料による瞬間強度と放電時間との関係曲線を銅、ニッケル、ヒ素、鉛のスペクトル線について示した。銅のスペクトル線強度は銅試料の場合と同様で試料が陰極のとき 30 秒後に安定状態となり、陽極のときは初期から安定であるがこれはバックグランドによる強度と考えられる。ニッケル、ヒ素のスペクトル線強度も大体、銅スペクトル線強度と同じ傾向を示した。鉛スペクトル線強度は初期からある強度を示し時間による変化はみられなかった。また鉛のスペクトルと線強度は他の元素とは違って試料極性が変わっても同じ強度を示した。含有量 0.0% すなわち純銅のスペクトル線強度と比較したが、ある強度を示しスペクトルのバックグランドの強度を示すものと考えてもよい。ニッケル、ヒ素、鉛の何れのスペクトル線も相当のバックグランドがあることがわかる。

スペクトル線強度は試料を陰極にしたとき強く、放電後約 30 秒後に安定状態となる。しかし 1 分以上も放電をつづけると対電極の黒鉛棒の消耗による放電面の状態、間隙、放電熱のためバラッキが大きくなる傾向がみられ、予備放電時間には 30 秒、出時間約 20 秒を選定した。

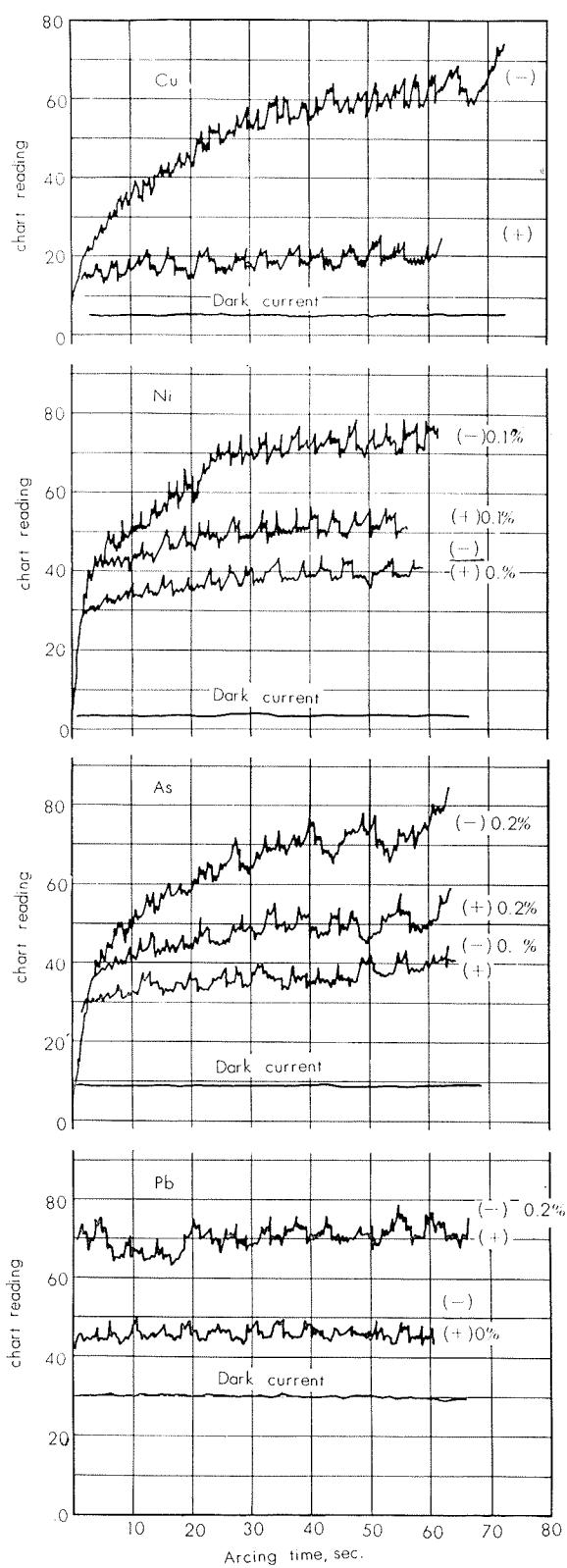


Fig. 4 Intensity-Time diagram of copper, nickel, arsenic, lead in the L.V.A. excitation.

4・2 積分時間について

スパーク法で共存元素の影響がみられ、特にヒ素、リンの影響の大きいことを述べたがアーカ法の条件における積

分時間の問題について調べた。スパーク法で実験した Fig.2, Fig.3と同じ実験を行ったが、スパーク法の場合よりも影響が大きくあらわれた。Fig.4 からもわかるようにアーカ法ではバックグランドが相当にあるため積分時間の差があることは分析が不可能になることであって、カントメーター分析では重要な問題となる。

銅試料の場合、リンの含有量が0.003%のときの積分時間が31秒であるのが0.09%のリンを含む試料になると17秒となって、鉄、鉛のカントメーターの読みをみると鉄の含有量に差があるにも拘らず読みに差がなく、鉛のようにバックグランドの大きい元素では逆の結果となった。感度のよいアーカ法が積分時間の影響によって微量分析に適用できないと云う結果になった。

4・3 検量線について

銅中の鉄のスペクトル線強度はバックグランドの強度に比して大きい。すなわち S/N 比が大きいので 6 mm ϕ のピン試料を用いた場合の検量線を求めることができた。検量線を Fig. 5 に示した。図中に各標準試料の標準偏差を示したが鉄の0.04%以下で標準偏差 $\pm 0.0008 \sim 0.0024\%$ となり検量線の形も直線になった。

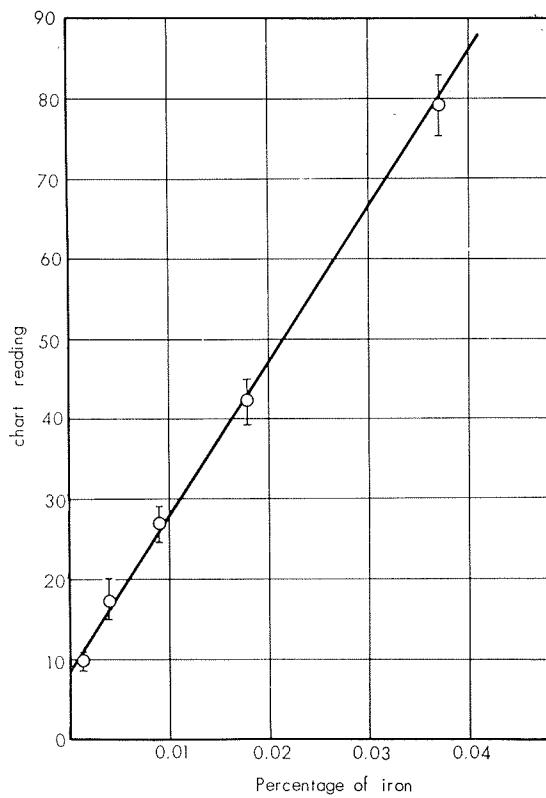


Fig. 5 Working curve of iron by L.V.A. excitation with pin sample.

印刷用銅、ナセンロール銅のニッケル、ヒ素、鉛は積分時間の影響によって検量線が求められない。このことはカントメーターの読みはスペクトル線強度に暗電流、バックグランドの強度が加わって真のスペクトル線強度を示していない。字真分光分析方法のバックグランドの補正する方法をカントメーターで実験し、リン、ヒ素の影響か、積分時間のみの影響かを調べた。カントメーター分析ではバックグランドを補正することができないので、フレームを移動させて受光スリットの位置を変えてスリットの位置と瞬間強度との関係を調べた結果をFig. 6に示した。銅、ニッケル、ヒ素の受光スリットは同一フレームに入っているが、鉛が別のフレームになっている。スペクトル線強度の最高のスリットの位置は同一フレームでは同じである。スリットを移動させることによってスリットとスペクトル線の光軸が外れて強度は低下する。隣接に他のスペクトル線がなければ強度は一定になりバックグランドの強度を示すことになる。Fig. 6から銅、ニッケル、ヒ素の場合にフレームの1.5の位置は大体、一定強度となって、フレーム位置7.3のスペクトル線に合せたときの強度から差引いた強度差は真のスペクトル線強度を示すことになる。スリットの位置をスペクトル線の位置に合せ、露出時間を20秒の一定として分析し、銅および他の元素の読みを測定する。更に同一試料をスリットの位置をバックグランドの位置に変えて分析し、読みを測定して、両者の読みの差からスペクトル線の強度を求め、銅とニッケル、銅とヒ素のスペクトル線強度比と含有量との関係線をFig. 7に示した。図からわかるように、スパーク法、アーク法で検量線が分かれていたニッケルは一本の直線上に乗ってヒ素の含有量の影響はみられない。またリンを含む試料も同一検量線上に乗った。ヒ素も満足な検量線を求めることができた。同様にして鉛も満足な検量線を求め得た。実際の分析操作としては面倒であり、またバックグランドの強度はスペクトル線強度と同じスペクトルではなく別々の放電から求める関係上、誤差が生ずるのでこの方法、また露出時間を一定にして、夫々の元素の強度のみで求める方法は実用困難である。

5. 直線アーク法の実験結果と検討

5.1 スペクトル線強度と放電時間の関係

予備放電時間を定めるために、 $3\text{ mm}\phi$ ピン試料を用いて、励起条件case Bに基いて放電し、スペクトル線の瞬間強度と放電時間との関係を調べ、銅、鉄、ヒ素、ニッケルの結果をFig. 8に示した。放電の状態を観察すると放電の初期では電極の端の局部からアーキが飛んで時々、その位置を変えているが約15秒以降では放電面全体から円滑にアーキがとんで熔融状態となっていた。Fig. 8からも銅のスペクトル線強度は15秒まで急に上昇して以降は安定なアーキ

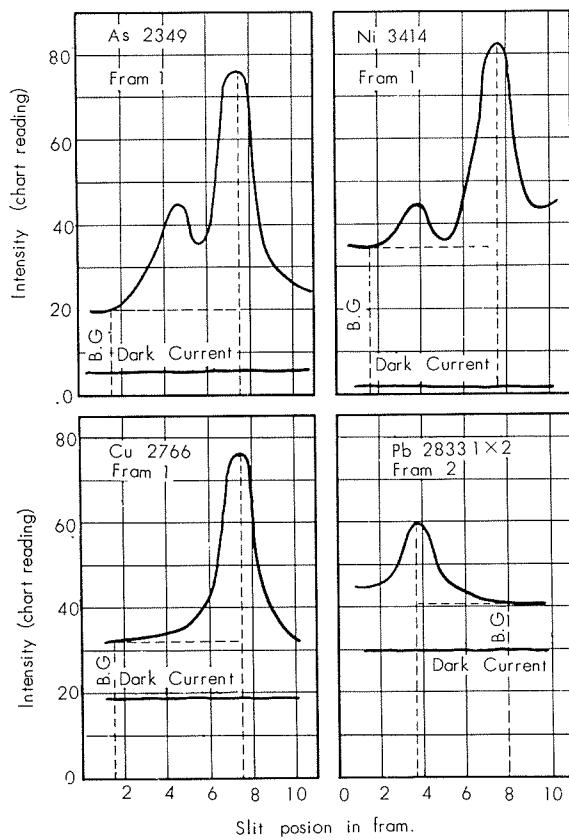


Fig. 6 Relation between slit position and intensity.

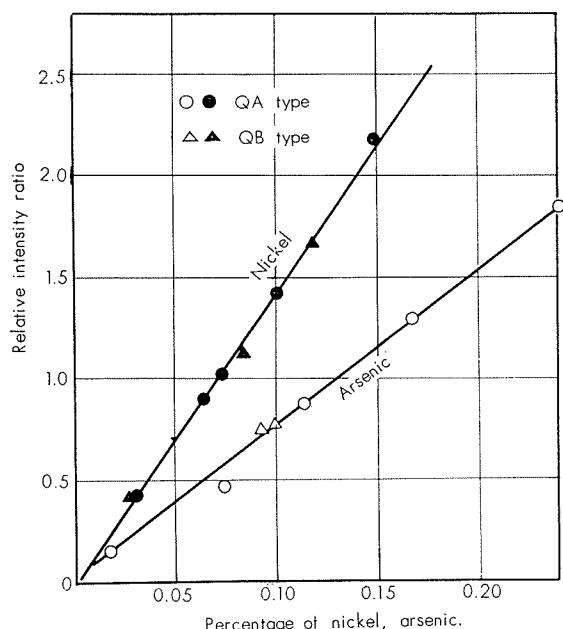


Fig. 7 Intensity ratio-concentration curve for nickel, arsenic by L.V.A. excitation.

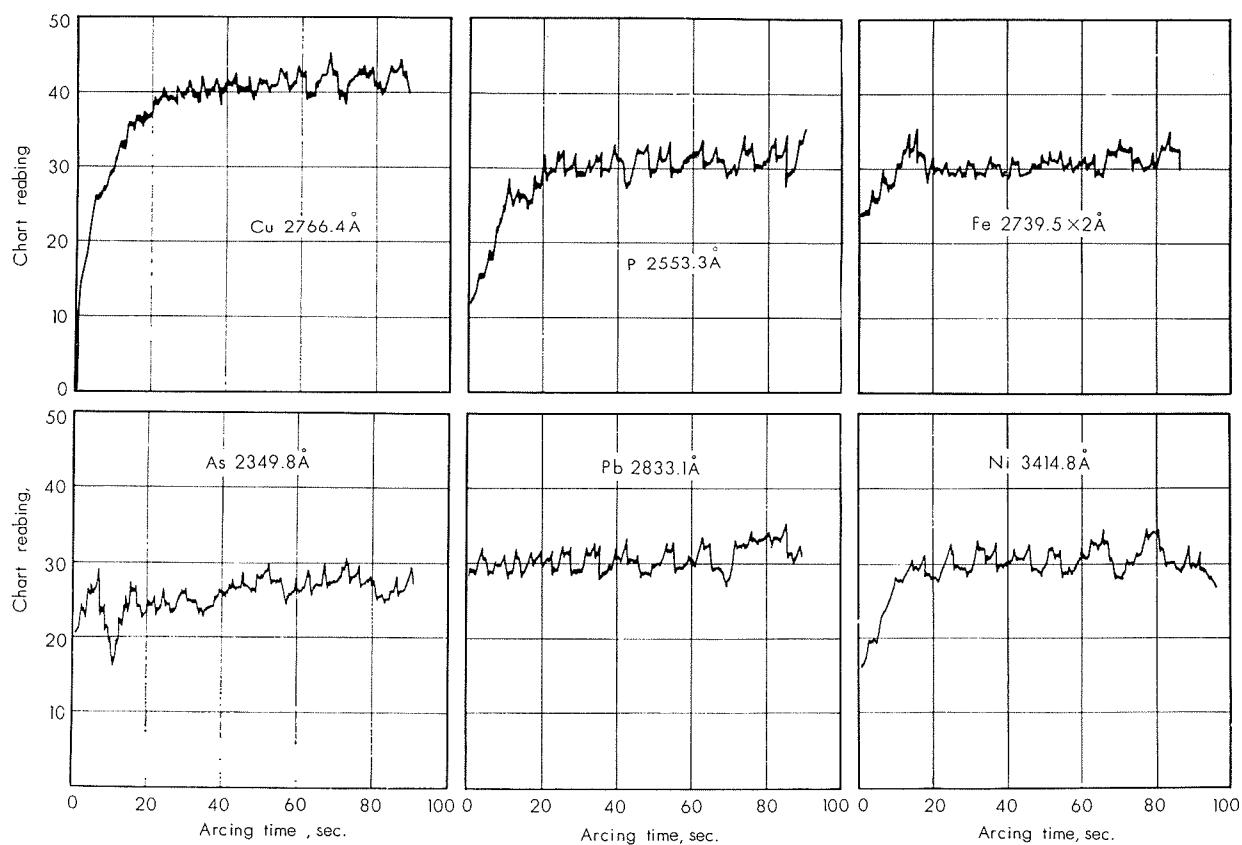


Fig. 8 Intensity-Time diagram of copper, phosphor, iron, arsenic, lead, nickel in the D.C. arc excitation.

状態が続いた。1分以上もアークが続くとアーク熱によってバラッキが大きくなつた。リン、ニッケルのスペクトル線強度も銅スペクトル線強度と同じような傾向となって約20秒以降は安定な状態で、鉛は初期から安定なアーク状態であった。

6 mm ϕ のピン試料の場合には先端を120°の円錐状にして放電したが初期から一定な強度を示したが強度は低い。アーク中に放電面は熔融状態になるが試料が太くなつて先端が光っているため放電面が狭いためと考える。6 mm ϕ の平面にするとアークが端のみとんでアークが移動し、バラッキが大となる。6 mm ϕ の試料ではリンのスペクトル線は非常に弱くなつて分析困難であった。また極性を変えて試料を陽極にするとスペクトル線強度は弱くなつた。予備放電時間には20秒を選定した。

5・2 試料電極の形状と強度との関係

試料電極の径が細いとアーク熱のために熔解したり、その程度によっては電極間隙の差が生じたり、またglobule方法に類似した放電となって強度が増加したり、スペクトル線強度の再現性が乏しくなる。対電極の種類にも影響されることが考えられるので直径3 mmと6 mmの2種の試料に、対電極の6 mm ϕ 純黒鉛棒と純銅棒および試料棒を組合せて、予備放電時間20秒、アーク電流6アンペア

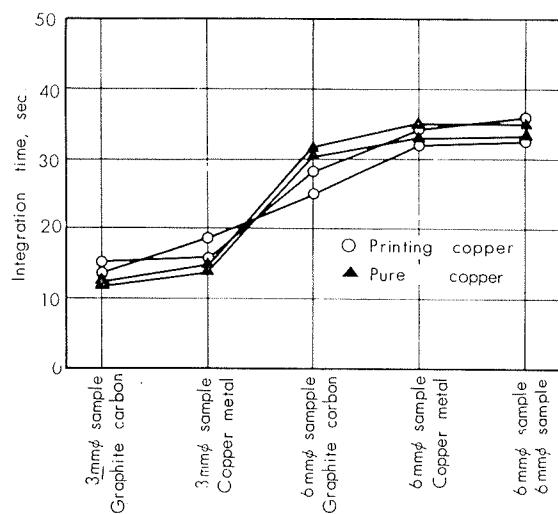


Fig. 9 Effect of electrode pair on the integrating time.

、試料極を陰極にした場合の電極間の組合とスペクトル線強度との関係を調べた。まずFig. 9に各電極の組合における銅スペクトル線の強度を表わす積分時間を示した。3 mm ϕ の試料の方が6 mm ϕ の太い試料より積分時間は短かく、対電極の純黒鉛棒と純銅との比較ではありません差はない。傾向としては純黒鉛棒の方が短くなる。両極

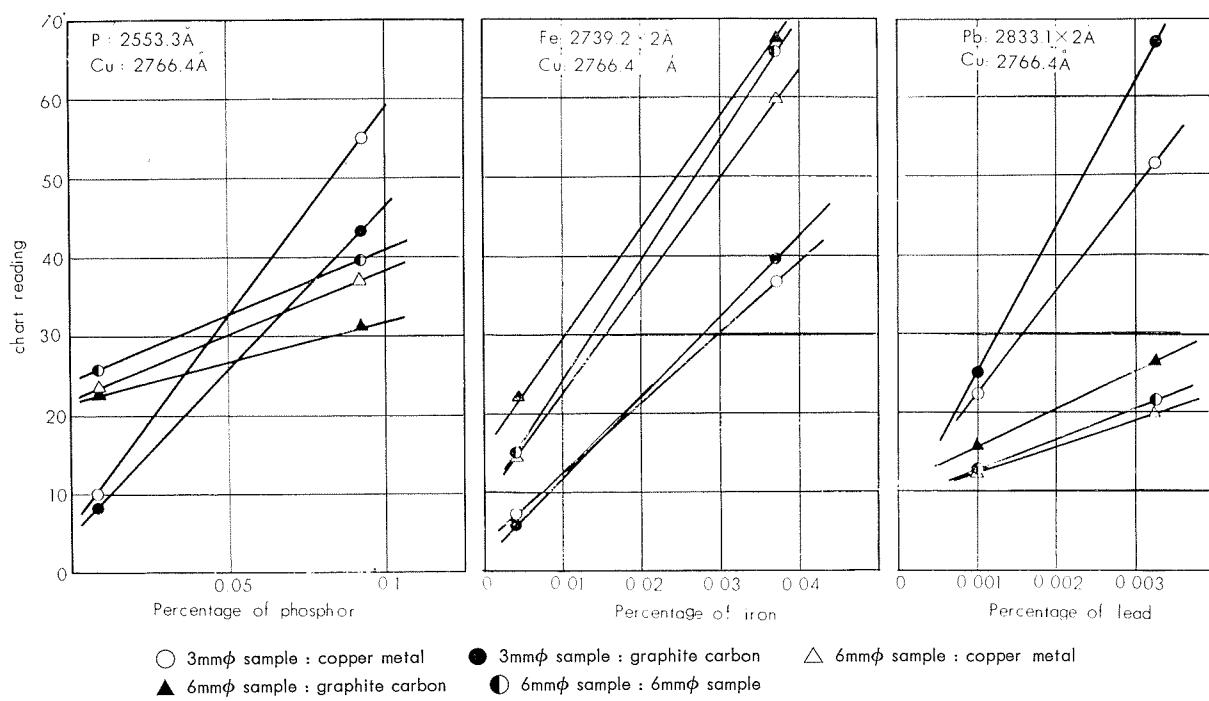


Fig. 10 Effect of electrode pair on the intensity.

ともに金属のときは銅のスペクトル線が強くなるように考えられるが実際にこのようにかえって弱くなったことはアーケ柱にとび込む銅は陰極の方が主であってしかも空気中の放電のために放電面が酸化されるためであろう。黒鉛棒の場合には、アーケ柱が還元性雰囲気に囲まれて酸化反応が抑制されたため逆に強度が強くなると考える。

Fig. 10に銅中のリン、鉄、鉛のスペクトル線強度との関係を濃度の変った2個の試料の勾配によって示したが、リンの場合には、3mmφの細い試料の方が6mmφの太い試料よりも大きくなる。対極は黒鉛棒よりも金属極の方が大きくなつたが理由は不明である。鉄の場合には6mmφの太い試料の方が3mmφの細い試料よりも大きく対電極の差は認められない。鉛の場合には3mmφの細い試料の方が大きく対電極に純黒鉛棒を用いた方がよい結果となつた。含有量の低い試料で6mmφの太い試料が大きな読みを示すのは積分時間が長いためにバックグランドの影響によるものである。

ナセントロール用銅のヒ素、鉛、ニッケルおよびリンも3mmの細い試料の方が感度がよく純銅と同じ傾向である。ナセントロール用銅、印刷用銅の成分は0.1%ほど含まれているので3mmφの試料ではあまり感度が高すぎるとも考えられるが6mmφの試料になると、アーケ電流の強さにも関係するけれども低圧アーケ法にみられたリン、ヒ素による積分時間の異なる現象がみられたので電極の形状は3mmφの細い試料を用いるのがよい。

以上電極の組合せは分析元素によって異なる。最も分析し難いリンを対象として考えれば、3mmφの細い試料を

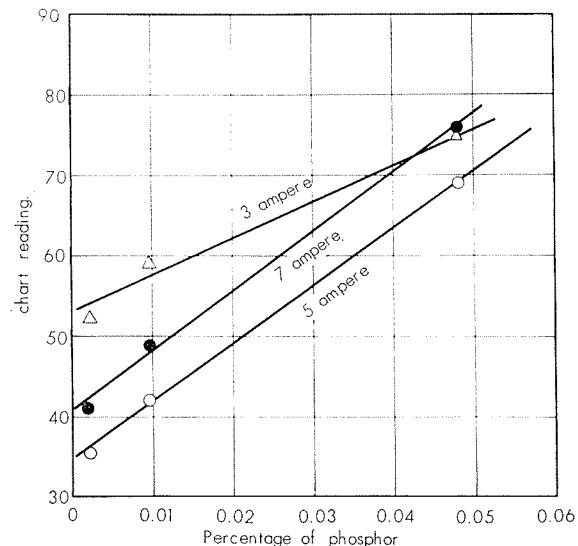


Fig. 11 Effect of D.C. arc current on the intensity of phosphor.

用い対電極に純銅極を用いのがよいが全般的に考えて3mmφの細い試料と純黒鉛棒との電極を用いることにした。

5・3 アーケ電流について

アーケ電流を増加すると当然、スペクトル線強度も増加し、バックグランドの強度も増加する。またアーケ電流を大きくするとアーケ放電の安定性も悪くなつてその限界がある。最も定量し難いリンについて0.002、0.01、0.05%の3個の試料に、夫々3、5、7アンペアを流し、カントメーター読みと含有量との関係線を求めて電流と強度比との関係を調べた。Fig. 11に示したように3アンペアの電

流では、関係線の勾配が小さく、5アンペアに増すと勾配が大きくなつた。さらに7アンペアに増加したが勾配は5アンペアと変わらなかつた。

積分時間は電流3アンペアのとき55秒、5アンペアのとき20秒、7アンペアのとき10秒となって、大きな差があつたリンの0%すなわちバックグラウンドの読みは、積分時間の長い3アンペアの場合が高く、7アンペア、5アンペアの順に低くなつて、リン、バックグラウンドの強度は電流とともに増大し、バックグラウンドの程度が相当に大きいことを確めた。最適なアーケ電流をつかむには実験の足らない点もあるが、一応積分時間と電流が変つても、5アンペアと7アンペアとのリンの関係曲線の勾配には差がなかつたのでアーケ電流に6アンペアと7アンペアでは、関係線の勾配が変わることからアーケ電流として6アンペアを選定した。

5・4 検量線

検討を加えてきた分析条件に基いて銅中の鉄、リン、ヒ素の検量線をFig.12-1に、鉛、スズをFig.12-2に示した。何れの直線に近い満足な曲線となつた。印刷用銅、ナセンロール銅中の0.02~0.15%のニッケル、ヒ素、鉛、リンの検量線をFig.13に示した。

6. 再現性および分析結果

リン脱酸銅の1個の試料を直流アーケ法で10回分析を行つた結果をTable 4に示した。標準偏差率はリン0.01%の含有量に対して±10%、鉄は0.007%の含有量で±15%、

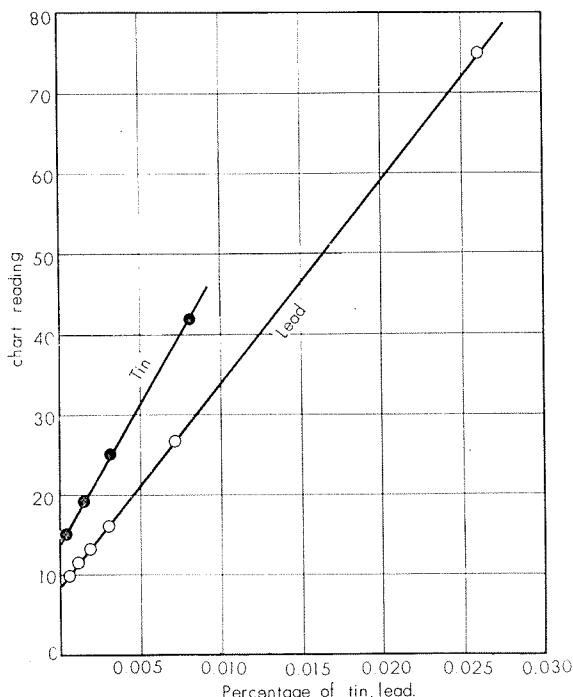


Fig. 12-2 Working curve for impurity (tin, lead) in copper.

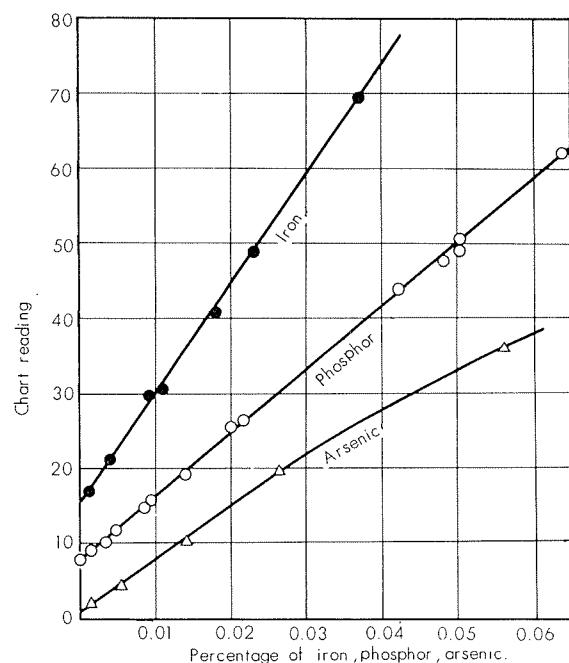


Fig. 12-1 Working curve for impurity (iron, phosphor, arsenic) in copper.

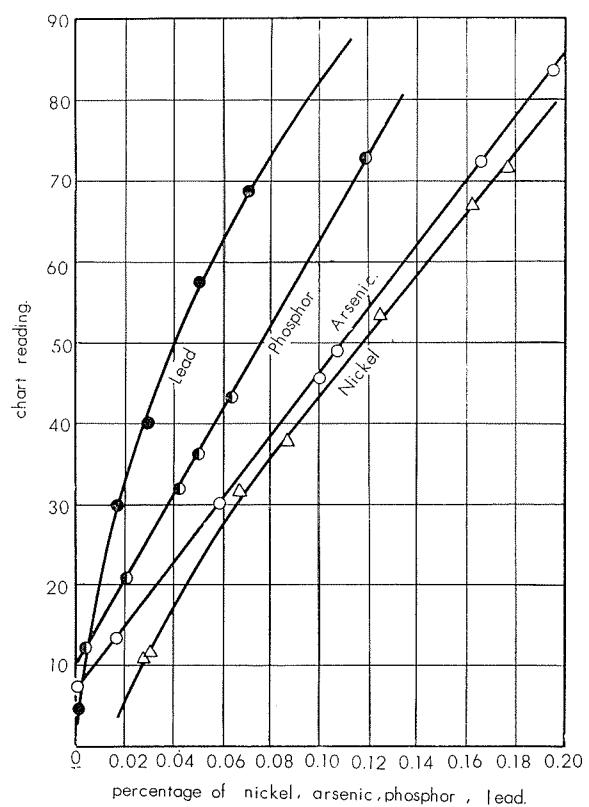


Fig. 13 Working curve for nickel, arsenic, phosphor, lead in printing copper.

鉛は 0.004% の含有量で ±14% の値となった。Table 5 には化学分析値との比較の一例を示した。また日常分析値 70 個の値から 2σ を定量下限とするとリンは 0.1%、鉄は 0.006、鉛は 0.004% となる。

Table 6、Table 7 には印刷用銅、ナセンロール銅のニッケル、リン、ヒ素、鉛の定量結果の一例を示した。15 個の分析試料からニッケルは平面試料のスパーク法、リン、ヒ素、鉛はピン試料の直流アーク法で定量してカントメーター例を示した。15 個の分析試料をニッケルには平面試料

のスパーク法で、リン、ヒ素、鉛、(ニッケル)にはピン試料の直流アーク法で定量した。カントメーターの分析値は同一試料を 3 点定量して平均値で示すようにしたので 3 点の定量値の差から標準偏差を求める Fig. 6 に示した。

ニッケルはスパーク法とアーク法の両者を比較したがスパーク法の方が標準偏差 $\pm 0.003\%$ となって精度がよい。化学分析値との誤差は標準偏差としてニッケルは 0.06~0.13% の含有率で ±0.0026%、リンは 0.02% の含有率で ±0.0045%、ヒ素は 0.06% の含有率で ±0.0031%、鉛は 0.04% の含有率で ±0.006% であった。定量下限として 2σ をとればリンは 0.1%、鉄は 0.006%、鉛 0.004% となって、純銅以下の銅製品の溶湯管理、工業分析として満足な結果が得られた。

Table 4 Reproducibility results of iron, phosphor, lead.

No.	P, %	Fe, %		Pb, %	
1	0.010		0.008		0.0042
2	0.008		0.007		0.0050
3	0.011		0.006		0.0045
4	0.009		0.010		0.0038
5	0.010		0.007		0.0040
6	0.011		0.007		0.0050
7	0.010		0.007		0.0060
8	0.011		0.008		0.0045
9	0.010		0.007		0.0052
10	0.11		0.007		0.0050
Av.	0.010		0.0074		0.0047 ^a
std. dev. (σ)	±0.0010		±0.0011		±0.0065

Table 5 Results of determination of phosphor, iron, lead in copper metal.

Sample No	P, %			Fe, %			Pb, %		
	Q.A	C.A	△	Q.A	C.A	△	Q.A	C.A	△
1	0.017	0.021	-0.004	0.009	0.006	+0.003	0.004	0.003	+0.001
2	0.011	0.017	-0.006	0.007	0.009	-0.002	0.002	0.002	0
3	0.012	0.015	-0.003	0.007	0.008	-0.001	0.001	0.002	-0.001
4	0.022	0.022	0	0.011	0.011	0	0.006	0.005	+0.001
5	0.018	0.024	-0.006	0.006	0.005	+0.001	0.002	0.002	0
6	0.021	0.026	-0.005	0.009	0.010	-0.001	0.003	0.003	0
7	0.017	0.023	-0.006	0.005	0.005	0	0.003	0.002	+0.001
8	0.018	0.016	+0.002	0.012	0.012	0	0.007	0.005	+0.002
9	0.019	0.020	-0.001	0.008	0.009	-0.001	0.003	0.005	-0.002
10	0.019	0.021	-0.002	0.008	0.008	0	0.006	0.006	0

Q.A=Quantometric analysis

C.A=Chemical analysis

△=Difference

Table 6 Reproducibility results of nickel, phosphor arsenic, lead.

Element	Difference among triplicate values, %				
	Ni	Ni	P*	As	Pb
Excitation	L.V.S	D.C Arc	D.C Arc	D.C Arc	D.C Arc
Concentration	0.06~0.13	0.06~0.13	0.009~0.03	0.06	0.05
1	0.004	0.011	0.002	0.009	0.013
2	0.004	0.006	0.003	0.005	0.007
3	0.003	0.007	0	0.009	0.005
4	0.003	0.013	0.005	0.018	0.004
5	0.011	0.007	0	0.012	0.019
6	0.012	0.016	0.003	0.015	0.007
7	0.002	0.007	0.003	0.003	0.003
8	0.009	0.007	0.001	0.002	0.011
9	0.001	0.006	0.004	0.005	0.007
10	0.010	0.006	0.001	0.007	0.009
11	0.005	0.022	0.002	0.010	0.006
12	0.001	0.011	0.003	0.004	0.016
13	0.008	0.017	0.002	0.006	0.010
14	0.001	0.018	0.002	0.010	0.009
15	0.002	0.003	0.001	0.007	0.012
Av.(R)	0.005 ^a	0.010 ^b	0.002 ^c	0.008 ^d	0.009 ^e
std. dev. (** σ)	0.0030	0.0062	0.0019	0.0048	0.0054

* Difference between duplicate values.

** Standard deviation... \bar{R}/d_2

1/d₂...0.8865 at duplicate values, 0.5907 at triplicate values.

Table 7 Results of determination of nickel, phosphor, arsenic, lead in printing copper.

Sample	Ni, %			P, %			As, %			Pb, %		
	Q.A	C.A	△	Q.A	C.A	△	C.A	C.A	△	Q.A	C.A	△
1	0.124	0.124	0	0.018	0.016	+0.002	0.057	0.060	-0.003	0.041	0.044	-0.003
2	0.134	0.133	+0.001	0.018	0.019	-0.001	0.061	0.062	-0.001	0.042	0.047	-0.005
3	0.136	0.134	+0.002	0.018	0.014	+0.004	0.061	0.059	+0.002	0.042	0.040	+0.002
4	0.131	0.134	-0.003	0.020	0.020	0	0.065	0.062	+0.003	0.047	0.047	0
5	0.134	0.132	+0.002	0.030	0.025	+0.005	0.063	0.058	+0.005	0.039	0.041	-0.002
6	0.130	0.133	-0.003	0.020	0.024	-0.004	0.055	0.059	-0.004	0.033	0.043	-0.010
7	0.134	0.134	0	0.008	0.005	+0.003	0.059	0.057	+0.002	0.035	0.043	-0.008
8	0.074	0.070	+0.004	0.024	0.026	-0.002	0.056	0.059	-0.003	0.046	0.043	+0.003
9	0.068	0.070	-0.002	0.032	0.023	+0.009	0.060	0.059	+0.001	0.038	0.043	-0.005
10	0.063	0.060	+0.003	0.024	0.018	+0.006	0.064	0.059	+0.005	0.037	0.044	0.007
11	0.065	0.065	0	0.016	0.020	-0.004	0.068	0.064	+0.004	0.055	0.048	+0.007
12	0.063	0.065	-0.002	0.028	0.020	+0.008	0.064	0.063	+0.001	0.042	0.050	-0.008
13	0.070	0.066	+0.004	0.015	0.015	0	0.062	0.062	0	0.043	0.047	-0.004
14	0.066	0.065	+0.001	0.022	0.018	+0.004	0.061	0.062	-0.001	0.041	0.047	-0.006
15	0.068	0.065	+0.003	0.018	0.019	-0.001	0.056	0.063	+0.003	0.040	0.047	-0.007

Q.A=Quantometric analysis.

C.A=Chemical analysis

△=Difference refers to the result of chemical analysis.

7. 結 言

銅中の不純物の鉄、リン、鉛および印刷用銅、ナセンロール銅中の微量添加元素のニッケル、ヒ素、鉛、リンの定量方法について、スパーク法、低圧アーク法、直流アーク法の諸条件を検討して、適当な分析条件を選出し工業分析として満足な分析結果が得られた。実験結果を要約するとつぎのようである。

(1) 銅中の不純物の定量には、 $3\text{ mm}\phi$ の試料(陰極)と純黒鉛棒を対極として電流 6 アンペアを用いる。case C の直流アーク法が良い結果を得た。標準偏差率 10~15% の再現性が得られ、化学分析値との差はリン 0.007~0.025% の含有率で $\pm 0.005\%$ 、鉄 0.001~0.01% の含有率で $\pm 0.003\%$ 鉛 0.001~0.008% の含有率で $\pm 0.0019\%$ の結果を得た。

(2) スパーク法、低圧アーク法では、リン、ヒ素の含有量によって積分時間が異なり、含有量の増加にともなって時間は短くなる。そのため検量線は作図できない。しかし直流アーク法の場合には影響がなくなって、リン、ヒ素、鉛の定量には、直流アーク法がよい。

(3) ニッケル(含有率 0.02~0.2%) の定量には、共存元素(リン、ヒ素)の一定な標準試料を用い、スパーク法によって標準偏差率 5% 以下の精度のよい定量結果が得られた。

文 献

- 1) M. Milbourn.: J. Inst. Metals, 55(1934)275, 69(1943), 441.
- 2) R.H. Price: Metal industry, 26(1960), 167.

P
70

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

AI - Zn - Mg - Cu 系の熱間加工性におよぼす カルシウム添加の効果について

寺 井 士 郎
高 島 章

住友軽金属工業株式会社研究部

Al-Zn-Mg-Cu 系の熱間加工性におよぼす カルシウム添加の効果について

寺 井 士 郎* 高 島 章**

Effect of The Calcium Addition on The Hot Workability of Al-Zn-Mg-Cu Alloy

by Shiro Terai and Akira Takashima

To obtain better hot workability, the hot extruding quality, elevated temperature impact compressibility and mechanical properties of Al-1.8% Mg - 5.5% Zn - 0.25% Cr alloy with or without copper and 7075 alloy were studied.

The results obtained were as follows.

- (1) The extruding speed of Al-1.5% Mg - 5.5% Zn - 0.25% Cr alloy with small amount of copper was increased by the addition of small amount of calcium and the best result was obtained by the 0.3-0.4% calcium addition in this study.
- (2) The result of elevated temperature impact compressibility test was as same as that of above described hot extruding one. The elevated temperature impact compressibility of the test alloy containing copper changed for the better by the 0.3-0.4% calcium addition.
- (3) Mechanical properties of test alloy containing copper more than 0.8% were decreased with the calcium addition, but those of containing copper less than 0.8% were not affected by the small amount calcium addition.

1. 緒 言

現在、主として航空機材として使用されている7075合金のスクラップ利用を考える場合、ある程度、強度をギセイにしても、加工性のよい材料にしたいわけである。7075合金の標準成分は、2.5% Mg、5.6% Zn、1.6% Cu、0.3% Crであり、加工性、特に、押出加工性を低下させている元素¹⁾は銅であると云われている。この銅の影響を少なくすることは、比較的困難であるが、固溶体として存在している銅が、加工中の変形抵抗を高め、押出加工性を低下させるものと考えれば、この銅と金属間化合物をつくる様な元素を添加し、しかもその金属間化合物がアルミニウム基質に対する固溶度が少ないものであるならば、比較的加工は容易になるのではなかろうか。

そこで、銅と金属間化合物を作成し、しかもアルミニウム基質に対する溶解度の少ない添加元素に適當なものがないかと文献を調査したところ、M. Tourmaize および M. Renouard 両氏は、Al-Cu 合金にカルシウムを添加した場合、カルシウム、および 935°C で生成する安定な化合物 CaCu₄ は、アルミニウムに固溶しないことを報告して²⁾おり、又、前田氏もアルミニウム中の不純物としての銅は、カルシウムの添加によって、アルミニウムに固溶度をもたない金属間化合物の生成により、アルミニウム基質を浄化することができると述べている。³⁾

我々は、以上述べた理由により、Al-Mg-Zn-Cu 系合金の加工性の改善に主体をおいて、本実験を行なった次第である。

2. 実験材料および装置

2.1 実験材料

実験材料には、Table 1 に示す、純度 99.75% のアルミニウム、純度 99.99% のマグネシウム、純度 99.2% のカルシウム、純度 99.98% の亜鉛、ならびに Al-6% Cr 母合金、Al-7% Mn 母合金、Al-50% Cu 母合金をそれぞれ用いて、ガス溶解炉で、溶解温度が 780°C を越えない様注意して溶製した。塩素処理は、6 kg の溶湯に対し、720°C で約 1 分間行ない、鋳造温度 720°C で 70mmφ × 200mmh の金型に傾注法によって、Table 2 に示す条件で鋳造して得た 2 kg × 3 本の押出用鋳塊に、予備加熱処理を施さず、鋳塊偏析を除くため、表皮 1.5mm の厚さの皮むきを行ない、最終 67mmφ × 170mm l の押出用ビレットに加工した。試料の分析値を Table 3 に示した。

Table 1 Chemical composition of virgin metals and mother alloys used in experiment.

	Chemical composition, %											
	Fe	Si	Zn	Mg	Mn	Cr	Ti	Cu	Pb	Cd	Ca	Al
99.75% Al	0.154	0.064	0.012	0.004	0.003	Tr	Tr	0.003	—	—	—	Bal
99.99% Mg	0.001	0.007	—	Bal	—	—	—	—	—	—	—	—
99.98% Zn	0.004	—	Bal	—	—	—	—	—	0.008	0.002	—	—
99.2% Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.2	—
Al-50% Cu	0.007	0.002	—	—	—	—	—	50.01	—	—	—	Bal
Al-6% Cr	0.34	0.20	—	—	—	6.12	—	—	—	—	—	Bal
Al-7% Mn	0.40	0.14	—	—	6.95	—	—	—	—	—	—	Bal

*研究部 工学博士

**研究部

Table 2 Condition of casting.

Temperature of melting, °C	760±20
Time of chlorination, min.	1
Temperature of casting, °C	720±15
Temperature of metallic mold, °C	100±20

Table 3 Chemical composition of test specimens.

Alloy	Mark	Ingot analysis								Chemical composition, %							
		Cu	Mg	Zn	Cr	Mn	Fe	Si	Ca	Cu	Mg	Zn	Cr	Mn	Fe	Si	Ca
Mg	1.8%	A	0.04	1.76	5.47	0.25	Tr	0.10	0.06	0							
Zn	5.5%																
Cr	0.25%	B	0.43	1.87	5.73	0.25	Tr	0.11	0.06	0							
Cu	0~1.2%	C	0.85	1.76	5.64	0.23	Tr	0.11	0.07	0							
Ca	0%																
Al	Bal.	D	1.21	1.54	5.64	0.26	Tr	0.11	0.07	0							
Mg	1.8%	E	0.04	1.83	5.83	0.25	Tr	0.11	0.06	0.16							
Zn	5.5%	F	0.45	1.77	5.58	0.25	Tr	0.11	0.08	0.15							
Cr	0.25%	G	0.83	1.74	5.64	0.23	Tr	0.10	0.06	0.18							
Cu	0~1.2%	H	1.25	1.72	5.71	0.25	Tr	0.11	0.07	0.19							
Mg	1.8%	I	0.04	1.80	5.62	0.24	Tr	0.11	0.07	0.40							
Zn	5.5%	J	0.45	1.95	5.67	0.26	Tr	0.10	0.06	0.30							
Cr	0.25%	K	0.82	1.83	5.73	0.23	Tr	0.11	0.09	0.38							
Cu	0~1.2%	L	1.26	1.91	5.76	0.24	Tr	0.11	0.07	0.41							
7075	M	1.65	2.58	5.79	0.29	Tr	0.12	0.07	0								
	N	1.70	2.52	5.75	0.28	Tr	0.12	0.07	0.16								
	O	1.66	2.51	5.72	0.28	Tr	0.12	0.07	0.41								

Table 4 Extruding condition of test ingots.

Rate of extruding, m/min	3±1, 7±1, 13±2
Temperature of billet, °C	420±20
Temperature of container, °C	380±20
Diameter of extruded specimen, mm	20
Type of extrusion die	Flat

2・2 実験装置

高温加工性を調べるため、次の2つの装置を用いた。1つは、押出加工性を調べるためのもので、Fig.1に概略図を示した。1つは高温鍛造性を調べるためのもので、Fig.2に、その概略図を示した。

3. 実験方法

押出加工性の試験には、Fig.1の水平型押出機(300 ton)を用い、コンテナー温度380±20°C、押出温度420±20°Cで、20mmφ×1孔の平ダイスを用いて押出した。押出時、コンテナー内部、ならびにダイスには鱗状黒鉛をシリンドラ油に溶かした潤滑剤を充分に塗付した。試料の、押出可能な範囲は、押出機の能力、押出条件(押出温度、押出速度、コンテナーの温度等)押出材の形状等に左右されるものであるが、本実験の場合は、Table 4に示したごとく、

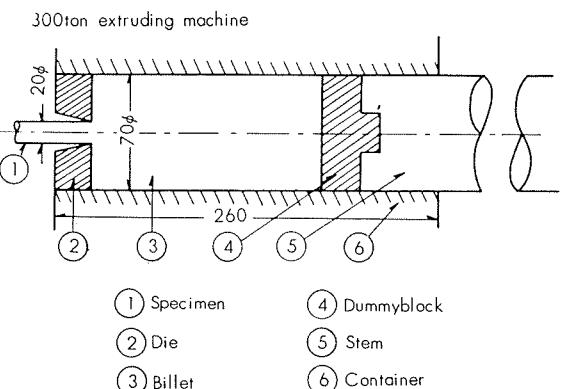


Fig. 1 Schematic diagram of extruding test.

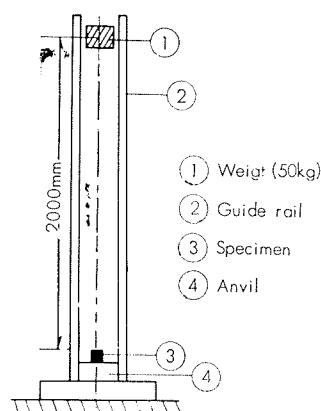


Fig. 2 Schematic diagram of impact compressive test.

押出温度、コンテナーの状態を一定にし、押出速度3±1m/min、7±1m/min、および13±2m/minの3条件の押出速度について、ワレが発生し始める押出速度を求め、押出加工性を知ることにした。

熱間鍛造性の試験には、押出速度3±1m/minにして押出せる健全な20mmφ×1700mmℓの押出棒より、17mmφ×20mmℓの高温衝撃圧縮試験用の試験片を削りだし、試験前に滲透液試験法(株式会社島津製作所製ダイマーク液)によって、ワレ、その他の欠陥のない事を確認し、高温衝撃圧縮試験機のすぐ隣りに設置した、ニクロム線使用の電気抵抗炉で、350°C、400°C、460°C、480°C、500°Cに加熱し、各温度で30分間保存した後、炉からとりだし5秒以内に50kgの重錘を2mの高さから落下せしめて衝撃圧縮を行ない、表面のワレ状況と変形量を求めた。

* ピレットが、ダイスよりで行く速さで、押出後の試験材の全長をℓ、押出しに要した時間をtとした時、

$$\text{押出速度 (m/min)} = \ell/t$$

** 変形量は試験の圧縮前の高さをh₀、圧縮後の高さをh₁とした場合、次の算式により計算した。

$$\text{変形量 (\%)} = (h_0 - h_1)/h_0 \times 100$$

4. 実験結果ならびに考察

4・1 热間押出加工性

Fig 3 に示す様に、押出加工後の試材 ($20\text{mm}\phi \times 1700\text{mm}\ell$) の中央部にて、ワレの有無を調べ、その程度を 6 階級に分け、カルシウム添加と、熱間押出加工性の関係を調べた結果を、Table 5 に示した。Table 5 によると、押出速度 $3 \pm 1\text{ m/min}$ では、わずかに 7075 合金に微細なワレが発生した程度であり、他の Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu 系合金は、カルシウム含有の有無、銅含有量の多少を問わず、表面状態に異常は認められなかつた。7075 合金にカルシウムを添加したものは、含有量 0.16% 以上で、熱間押出加工性の改善が認められた。押出速度が、 $7 \pm 1\text{ m/min}$ では、Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu 系は前述同様、各試料共、押出後の試料の表面状態に異常は認められなかつた。7075 合金、および 7075 合金にカルシウム 0.16% 参加した試料にはワレが認められたが、カルシウム添加量を 0.41% と多くした試料にはワレが認められなかつた。押出速度を、 $13 \pm 2\text{ m/min}$ とした場合には、7075 合金は勿論、7075 合金よりも銅含有量の少ない、Al-1.8%, Mg-5.5%, Zn-0.25%, Cr-0.4%, 0.8%, 1.2% Cu 系合金においても、銅含有量が多くなるにつれて、ワレが認められる様になるが、前述のごとく、カルシウム添加量が多くなるにしたがって、加工性がより改良されることを認めた。7075 合金にカルシウムを添加した場合も同様の傾向を認めたが、押出速度がこの様に早くなると、カルシウムの添加量を 0.41% と多くしても、局部的に細かいワレの発生を防ぐことはできなかつた。

本実験においては、押出機の性能によって、押出速度を細かく調節することができず、各試材の限界押出速度を求めることはできなかつたが、本実験の範囲では、カルシウム添加によって、Al-Mg-Zn-Cu 系合金の熱間押出加工性の改善は、予期したごとく、かなり明らかに認められた。

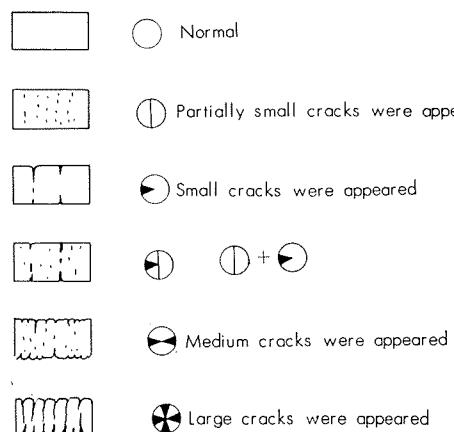


Fig. 3 Relation between classified figure of surface cracking and that of actual one after extruding test.

Table 5 Results of extruding test on the Al-1.8% Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu alloy and 7075 alloy with or without calcium.

Mark Alloy	Cu, Ca content, %		Extruding rate, m/min			
	Cu	Ca	3	7	13	
Mg 1.8% Zn 5.5% Cr 0.25% Cu 0~1.2% Ca 0% Al Bal	A	0.04	0	○	○	○*
	B	0.43	0	○	○	○
	C	0.85	0	○	○	●
	D	1.21	0	○	○	●
Mg 1.8% Zn 5.5% Cr 0.25% Cu 0~1.2% Ca 0.2% Al Bal	E	0.04	0.16	○	○	○
	F	0.45	0.15	○	○	○
	G	0.83	0.18	○	○	●
	H	1.25	0.19	○	○	○
7075	I	0.04	0.40	○	○	○
	J	0.45	0.30	○	○	○
	K	0.82	0.38	○	○	○
	L	1.26	0.41	○	○	○
7075	M	1.65	0	○	●	●
	N	1.70	0.16	○	●	●
	O	1.66	0.41	○	○	●

* Conf. Photo. 1.

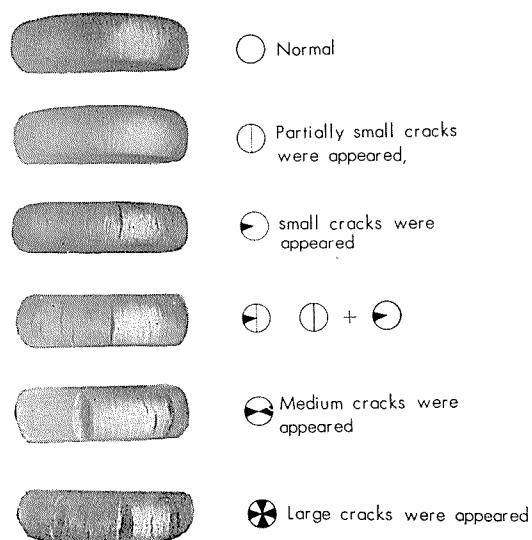


Photo 1 Relation between classified figure of surface cracking and that of actual one after impact compressive test.

4・2 熱間鍛造性

Photo. 1 は、高温衝撃圧縮試験により、試料に発生した、表面ワレの程度を、代表的な階級に分けた場合の写真で、ワレの程度に応じて、写真の右に示す様な記号をつけ、Fig. 4 および Fig. 5 に、それぞれの記号を用いて、圧縮変形量および変形の際のワレの程度を示した。Fig. 4 に示す Al-1.8% Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu 系合金においては、加工温度350°Cでは銅含有量の多少、カルシウム添加の有無にかかわらず、全ての試料にワレは認められない。加工温度が 400°C 以上になると、カルシウムを添加していない試料の表面にワレが認められ、加工温度の上昇とともに、その程度はいちじるしい。しかし、カルシウムを添加することによって、これら熱間鍛造性は、かなり改良され、特にカルシウム含有量が 0.30~0.41% のものは 1.2%Cu 系の合金においても、加工温度 500°C でもワレは発生しない。この傾向は、Fig. 5 に示した 7075 合金においても認められる。

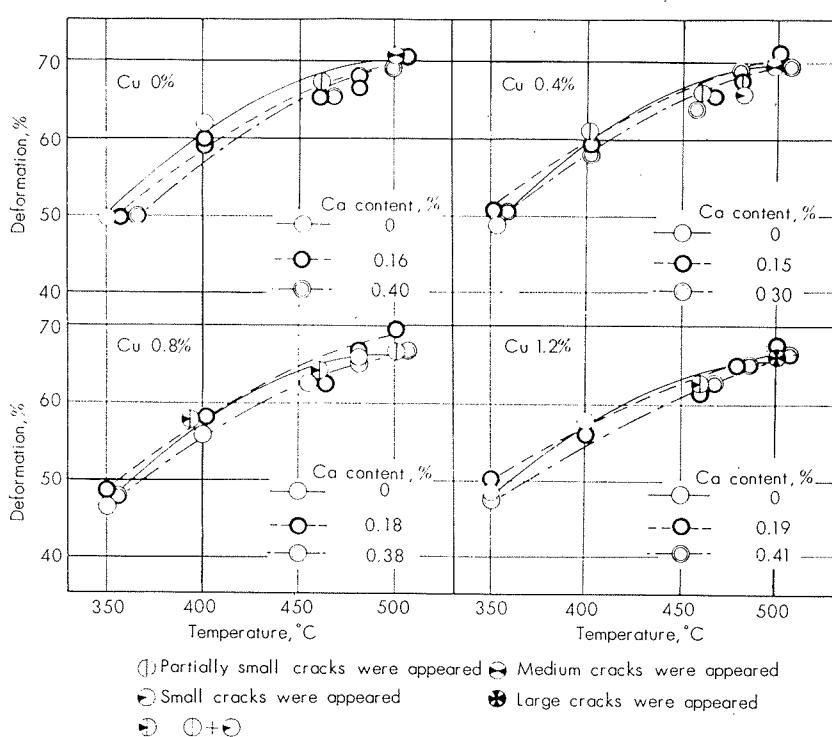


Fig. 4 Results of elevated temperature impact compressive test on the Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu alloy specimens with or without calcium.

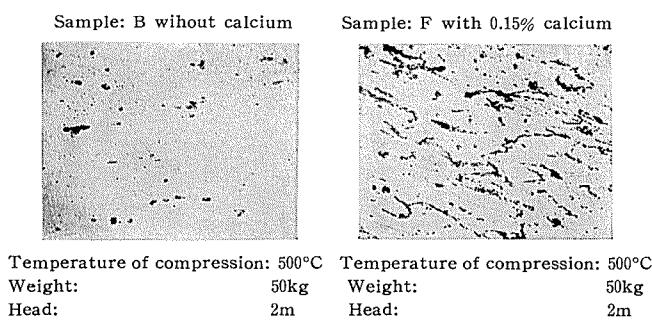


Photo 2 Micro structure of Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0.4%Cu alloy specimens after impact compressive test at 500°C. ×400

4・3 顕微鏡組織

Photo. 2 に、試料 B (Al-1.87%Mg-5.73%Zn-0.25%Cr-0.43%Cu-0%Ca) 試料 F (Al-1.77% Mg-5.58% Zn-0.25% Cr-0.45% Cu-0.15% Ca) の 500°C における衝撃圧縮試験後の顕微鏡組織を示した。試料 B は試料 F よりも化合物の存在は少ない。

4・4 機械的性質

高温衝撃圧縮試験を用いたのと同一の押出材より、JIS 4 号試験片を採取し、460°C で 1 時間の溶体化処理を行なった後、1 週間室温で時効させた材料と同様の温度で溶体

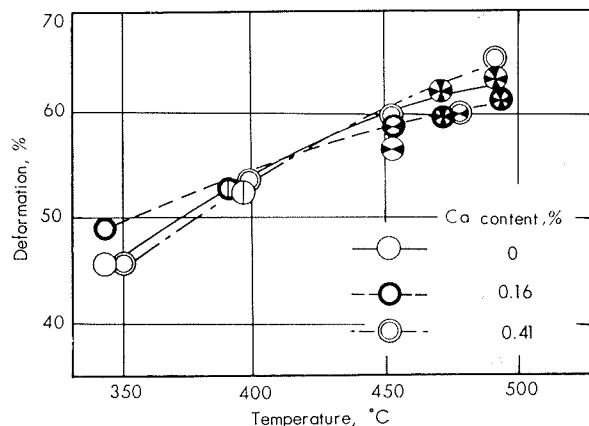


Fig. 5 Result of elevated temperature impact compressive test on 7075 alloy specimens with or without calcium.

化処理を行なった後、ただちに120°Cで24時間の高温時効処理を実施したものについて、耐力、引張強さ、伸びならびにブリネルカタサを測定した結果をFig.6、Fig.7に示した。Al-1.8% Mg-5.5% Zn-0.25% Cr 試料と、それに銅を0.4% 加えた試料は、カルシウム0.2~0.4%の添加によって、機械的性質は低下せず、むしろ、ごくわずかではあるが向上する傾向さえあるが、0.8% Cu、1.2% Cu 系合金では、カルシウム含有量が多くなるにつれて、機械的性質の低下する傾向が認められる。上述の試料より銅含有量の多い7075 合金ではさらに、いちじるしく機械的性質が低下し、カルシウム0.4%の添加によって、室温時効材で、引張強さにおいて約10kg/mm²、高温時効材において、約7kg/mm² 程度低下するのが認められた。

4・5 考 察

以上実験の結果、Al-Mg-Zn-Cu 系合金の熱間加工性はカルシウム添加により改良されることが明らかとなった。

その原因について若干の考察を行ってみよう。今回実験の7075合金試料以外は、成分的にはややマグネシウムが過剰となった MgZn₂ (6.5%) - Al 合金で、Al-MgZn₂ と疑2元状態図より考えて、350°C以上の本実験にとりあげた加工温度範囲内では全て固溶しているものと考へてよい。Al-MgZn₂ の固液体の、熱間加工性が良好なことはこの系合金に属する H.D 合金の押出加工性が良好な点よりも明らかである。

このAl-MgZn₂系にさらに銅が添加された場合、1.6%程度の銅は、本実験に用いた熱間加工温度範囲では、これも固溶体内に入っていると考えられる。したがって、Al-Mg-Zn 系の合金の熱間加工性の銅による低下は、銅が固溶体に入ることにより、更に熱間変形抵抗を高めているものと考え、Fig.4、Fig.5 に示した高温衝撃圧縮のデータで、銅を含有した試料で表面にワレの入っていないものと比較してみると、350°C程度では、僅かの差しか認められず、400°C以上で圧縮した試料では、銅を含有したものにはワレの発生を伴い、変形抵抗を特に高くしているかどうかが明確には把握できない。

しかし、Photo.2 に示した Al-Mg-Zn-Cu 系試料とそれにカルシウムを添加した試料においては、500°Cの加工温度で、カルシウムを添加していない試料に比較し、カルシウムを添加した試料には、M. Tourmaize および M. Renouard 両氏によつて報告されている CaCu₄ と考えられる析出物が多量に析出しているのが認められ、銅の Al-Mg-Zn 系合金に対する固溶度を減じていることも事実である。

以上の諸点については今回の実験範囲内では、解明が出来ないので、詳しい熱間加工性の改善機構については次の機会にゆづりたいと思う。

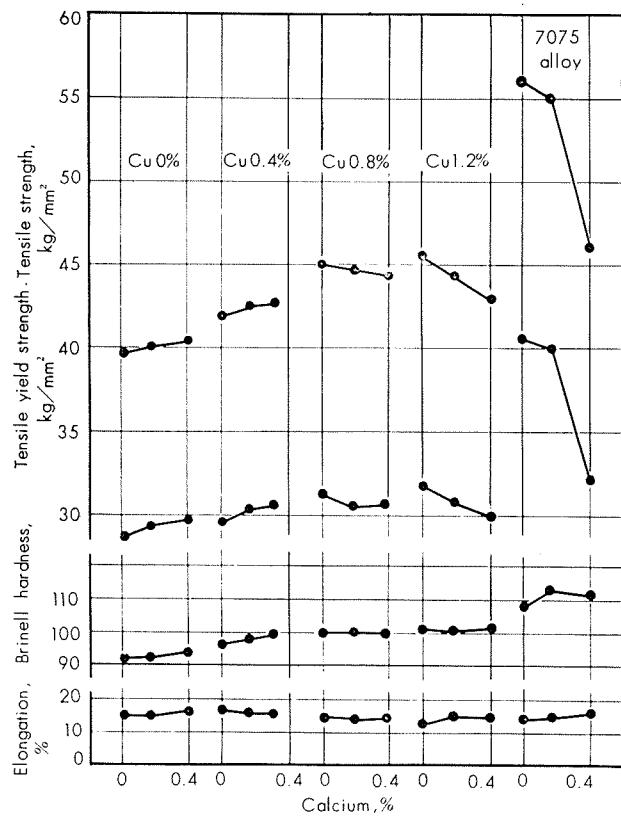


Fig. 6 Effect of calcium contents on the mechanical properties of Al-1.8% Mg-5.5% Zn-0.25% Cr-0, 0.4, 0.8, 1.2% Cu alloy and 7075 alloy specimens, solution heat treated at 460°C for 1hr and naturally aged for 170 hrs.

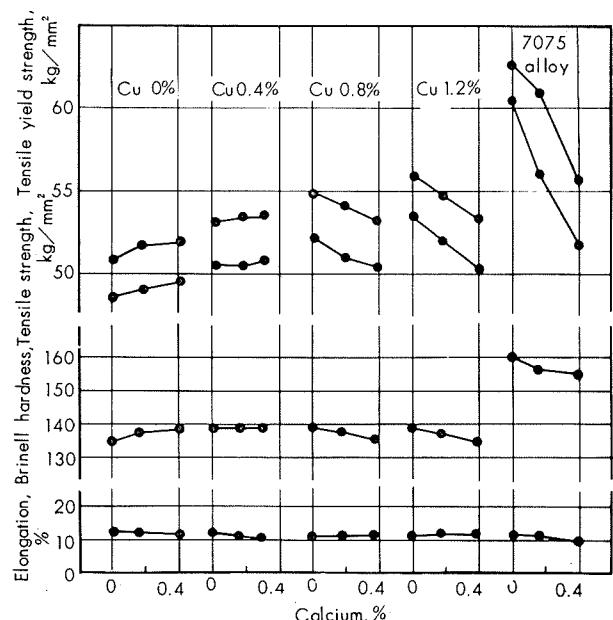


Fig. 7 Effect of calcium contents on the mechanical properties of Al-1.8% Mg-5.5% Zn-0.25% Cr-0, 0.4, 0.8, 1.2% Cu alloy and 7075 alloy specimens, solution heat treated at 460°C for 1hr and precipitated at 120°C for 24 hrs.

5. 結　　び

Al-Mg-Zn-Cu 系合金の高温加工性を改善する目的で、 Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr 合金に銅を最大 1.2% 添加した試料ならびに、7075合金を基材として、それぞれにカルシウムを 0~0.4% の範囲で添加した試料について熱間押出加工性、高温衝撃圧縮ならびに機械的性質等を調べ次のとおり結果を得た。

- 1) Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0~1.2%Cu 合金、および7075合金とも、カルシウムの添加によって押出速度を向上させることができたが、本実験範囲では、カルシウム添加量 0.3~0.4% のものが、その効果顕著であった。
- 2) 高温衝撃圧縮試験によって、熱間鍛造性を調べたが、
1) の場合と同様、カルシウムの添加によって、熱間鍛造性の向上が認められた。例えば、加工温度 500°C において、カルシウムを含有しない 7075 合金は、極端に大きい表面ワレを生じたのに対し、カルシウム 0.4% 含有せる 7075 合金には欠陥は全く認められなかった。
- 3) 機械的性質に関しては、Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0.4%Cu 系ではカルシウムの添加によって、機械的性質は殆んど低下せず、むしろ、若干、上昇する傾向さえあるが、銅含有量の多い、Al-1.8%Mg-5.5%Zn-0.25%Cr-0.8、1.2%Cu 系、ならびに 7075 合金では、カルシウムの添加によって性能が低下することを認めた。

文　　献

- 1) 河内利平：軽金属、4 (1951), 1.
- 2) M. Tourmaize, m. Renouard :
Revue de metallurgie, 16 (1959), 435.
- 3) 前田新平：軽金属、49 (1961), 17.

R-21

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 3, No. 4, Oct. 1962

アルミニウム合金 5083 および 5086 の
機械的性質（データシート）

竹内勝治司
田中英司

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET (3-4. 1)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (1)

本資料はアルミニウム合金5083および5086の2材質について機械的性質、すなわち、引張性質、カタサ、衝撃値、セン断力、疲労強度、180°曲げ試験内側半径およびエリクセン値などを測定した結果をまとめたものである。

棒材は大型鋳塊より製造したものであり、板材は小型鋳塊(2 kg)を圧延して製作した。各機械的性質の測定方法は主としてJIS規格によるものであり、疲労強度は小野式

回転曲げ疲労試験機を用いて測定した。各表における疲労強度以外の機械的性質は試験片各5本の平均値であり、各応力一伸び線図は1例を示した。なお、板材についてカタサを測定すると、試験の種別によっては厚さが充分でないため試験片の裏面に圧痕の影響が認められたものもある。それらは参考値として示した。

1. 棒

第1表 化学成分¹⁾

材質		化成分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Fe	Si	Ti	Zn	Al
5083	成分範囲	4.0~4.9	0.3~1.0	0.05~0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.15	<0.25	残
	試材	4.53	0.67	0.12	0.03	0.27	0.17	0.02	0.05	残
5086	成分範囲	3.5~4.5	0.20~0.7	0.05~0.25	<0.10	<0.50	<0.40	<0.15	<0.25	残
	試材	3.93	0.45	0.13	0.03	0.30	0.16	0.01	0.03	残

1) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book (1959) に示されている押出材の各値を示す。

第2表 引張性質

材質	寸法, mm ^φ	処理	引張性質 ¹⁾						
			伸び限, kg/mm ²	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	
5083	製出のまま	18	押出のまま	12.3	17.8	35.2	47.7	19	35
	(一) 軟質	16	(一) 21%抽伸後 360°C焼純	(一) 11.1	(一) 13.8	(一) 31.7	(一) 49.0	(一) 29	(一) 48
5086	製出のまま	18	押出のまま	9.4	14.7	29.0	49.6	28	54
	軟質	16	21%抽伸後 360°C焼純	7.7	13.5	29.1	48.5	28	53

1) JISZ2201.4号試験片

第3表 カタサ、衝撃値およびセン断力

材質	処理	カタサ ¹⁾					シャルビー 衝撃値, (JIS 3号) kg-m/cm ²	セン断力 ²⁾ (13mm ^φ) kg/mm ²
		ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10 kg	ロックウェル, Bスケール	ロックウェル, Fスケール	ショアA (参考値)		
5083	製出のまま	押出のまま	70	81	28	75	(18)	7.9
	軟質	21%抽伸後 360°C焼純	64	79	24	73	(17)	6.7
5086	製出のまま	押出のまま	61	71	16	67	(16)	9.6
	軟質	21%抽伸後 360°C焼純	61	74	16	70	(16)	8.2

1) 断面のカタサを示す。

2) セン断ジグは JIS H4167, 2面セン断ジグに準じるもの用いた。

TECHNICAL DATA SHEET

(3-4. 2)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (2)

第 4 表 切欠疲労強度、切欠係数および 3% 食塩水中の腐食疲労強度

材質	切欠底の丸み r, mm	形状係数 α_k	疲労強度 ¹⁾ , kg/mm^2			切欠係数			3% 食塩水中の疲労強度 ^{1), 5)} , kg/mm^2		
			10^6 回	10^8 回	10^7 回	10^5 回	10^6 回	10^7 回	10^5 回	10^6 回	10^7 回
5083	製出のまま	∞	1 ²⁾	21.3	15.8	14.7	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.4	11.1	10.2	1.59	1.42	1.44	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	11.5	8.6	8.1	1.85	1.84	1.82	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	20.7	16.8	15.0	1	1	14.4 (30.4)	6.8 (59.5)	2.8 (81.3)
		1.25	1.77 ³⁾	12.8	10.1	8.9	1.62	1.66	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.8	6.8	6.2	2.11	2.47	—	—	—
5086	製出のまま	∞	1 ²⁾	19.5	15.5	14.3	1	1	—	—	—
		1.25	1.77 ³⁾	13.4	10.6	9.1	1.46	1.46	—	—	—
		0.30	3.00	11.6	8.9	7.3	1.68	1.74	1.96	—	—
	軟質	∞	1 ²⁾	20.3	15.5	14.2	1	1	13.7 (32.5)	6.5 (55.5)	2.5 (82.5)
		1.25	1.77 ³⁾	12.8	9.9	8.3	1.59	1.57	—	—	—
		0.30	3.00 ⁴⁾	9.7	6.8	5.4	2.09	2.28	—	—	—

1) 小野式回転曲げ疲労試験機 (1,700 rpm) による。

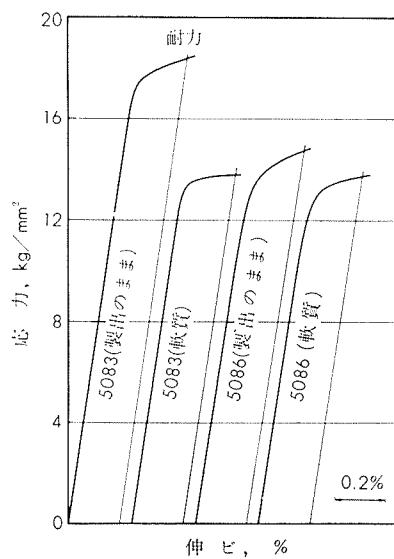
2) $10 \text{ mm}\phi$ 標準試験片

3) 半円型環状切欠試験片 ($D=12.5 \text{ mm}\phi, d=10 \text{ mm}\phi, t=1.25 \text{ mm}$)

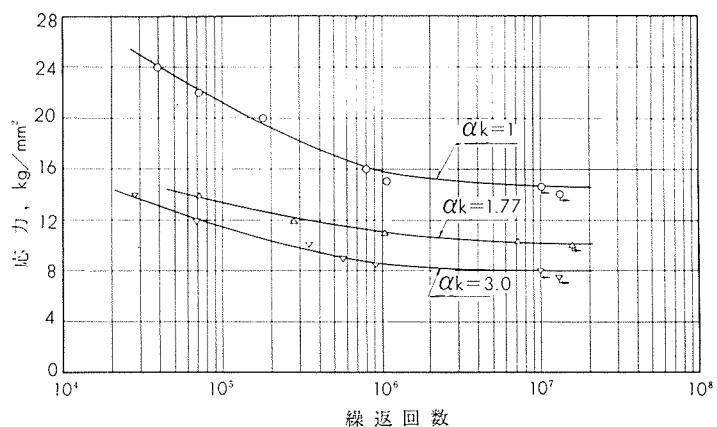
4) $60^\circ\text{-V型環状切欠試験片 (同上)}$

5) 3%人造食塩水 (比重 1.02~1.03), 流量は 150~250 cc/mn。

() 内の数値は大気中の疲労強度と比較した場合の減少率を示す。



第 1 図 応力一伸び線図



第 2 図 5083 (製出のまま) の S-N 曲線

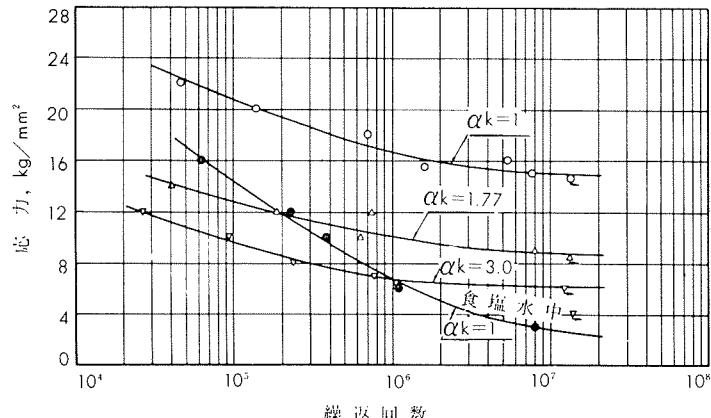
(昭和37年10月)

住友軽金属工業株式会社

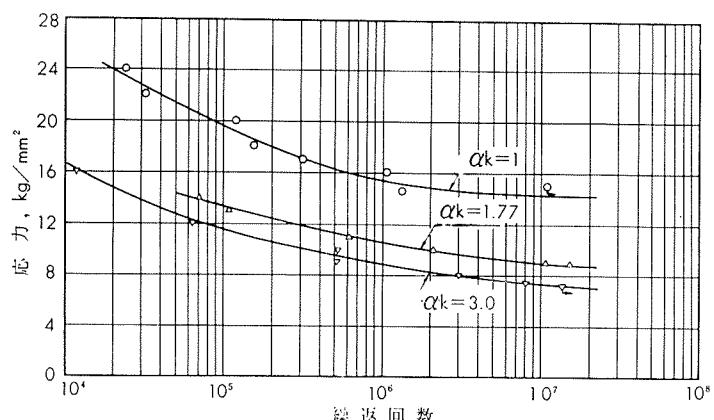
竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (3-4. 3)

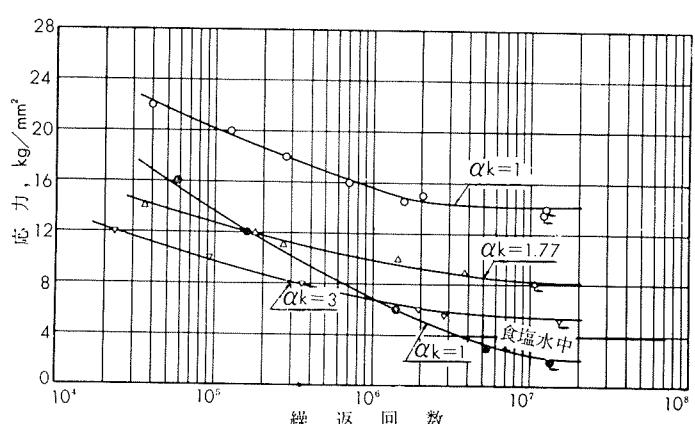
アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (3)



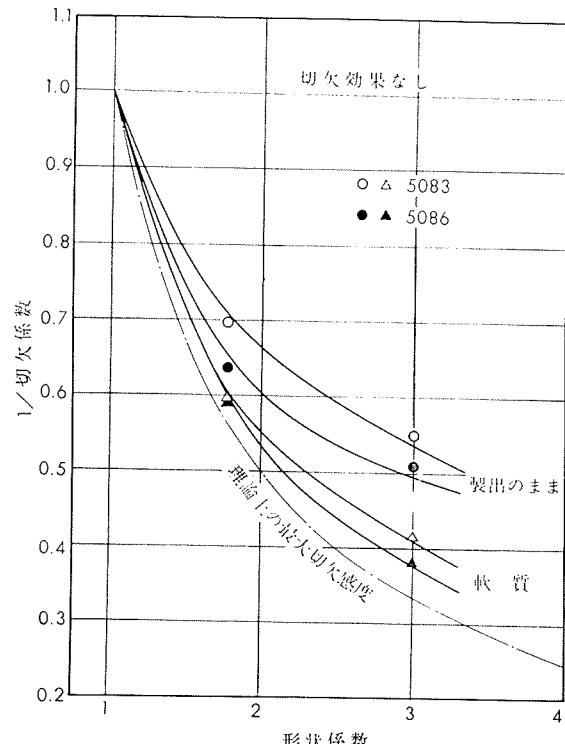
第3図 5083(軟質)のS-N曲線



第4図 5086(製出のまま)のS-N曲線



第5図 5086(軟質)のS-N曲線



第6図 切欠感度の比較(線返数 10^7)

TECHNICAL DATA SHEET

(3-4. 4)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (4)

2. 板(軟質板、冷間圧延板、安定化処理板、厚さ各 1 mm)

第 5 表 化学成分¹⁾

材質	成 分 範 囲	化 学 成 分, %								
		Mg	Mn	Cr	Cu	Fe	Si	Ti	Zn	Al
5083	成 分 範 囲	4.0~4.9	0.50~1.0	<0.25	<0.10	<0.40	<0.40	<0.15	<0.25	残
	試材, A 試材, B	4.56 4.65	0.59 0.75	0.02 0.16	0.03 0.06	0.25 0.28	0.13 0.15	0.02 0.01	0.02 0.01	残
5086	成 分 範 囲	3.5~4.5	0.20~0.7	<0.25	<0.10	<0.50	<0.40	—	<0.25	残
	試材, A 試材, B	4.02 3.99	0.58 0.47	0.01 0.12	0.03 痕跡	0.27 0.10	0.16 0.10	0.01 —	0.02 —	残

1) 成分範囲は Reynolds 社の Al Data Book (1959) に示されている値を示す。

第 6 表 軟質および冷間圧延板の引張性質¹⁾, 180°曲げ性質²⁾ およびエリクセン値³⁾

質別	圧延度, %	5083					5086					
		引張性質			180°曲げ試験 内側半径	エリクセン値	引張性質			180°曲げ試験 内側半径	エリクセン値	
		耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %			
軟質	試材, A 試材, B	(焼鈍)	(>12.7) 17.5 18.2	(>28.1) 30.2 33.7	(>16) 23 20	(—) 厚さの 1 倍 厚さの 1 倍	(—) 8.6 7.6	(>9.8) 14.0 14.6	24.6~29.5 27.5 28.0	(>15) 22 22	(—) 厚さの 1 倍 厚さの 1 倍	(—) 8.6 8.4
		15 30 50 70	28.5 33.7 37.6 41.3	34.3 37.9 40.7 43.2	9 6 5 3	厚さの 2.5 倍 厚さの 3 倍 厚さの 5 倍 厚さの 7 倍	6.6 5.6 3.4 2.9	25.0 31.7 34.7 36.3	30.3 34.5 37.3 39.1	11 5 4 4	厚さの 2 倍 厚さの 3 倍 厚さの 5 倍 厚さの 6 倍	6.7 5.6 3.7 3.5
圧延	試材, A 試材, B	20 40 60 70 80	34.0 38.1 41.6 — 46.3	40.0 42.3 45.3 — 49.1	13 5 5 — 3	厚さの 2.5 倍 厚さの 4 倍 厚さの 6 倍 — 厚さの 8 倍	5.6 3.8 2.5 — 2.1	28.0 34.0 36.0 37.9 39.7	32.6 36.9 38.4 39.1 41.7	6 6 5 5 4	厚さの 2.5 倍 厚さの 3.5 倍 厚さの 6 倍 厚さの 6 倍 厚さの 6.5 倍	— 5.8 3.3 2.7 2.9

1) 試験片は FED. TEST METHOD STD. No. 151 の Method 211, F2 (平行部幅 0.5", 標点距離 2"), 圧延方向に平行に採取した。

2) JISZ2204, 4号試験片, (圧延方向)

3) JISB7777, 2号試験片

第 7 表 5083軟質および冷間圧延板のカタサ

質別	圧延度, %	ビックカース, 5kg	カタサ							
			ロツクウェル ¹⁾				スーパーヒシャルロックウェル ¹⁾			
			Bスケール	Eスケール	Fスケール	Hスケール	15Tスケール	30Tスケール	45Tスケール	
軟質	試材, A 試材, B	(焼鈍)	72 88	22 —	74 81	71 78	98 101	72 ¹⁾ 76 ¹⁾	35 ¹⁾ —	—
圧延	試材, A	15 30 50 70	103 117 127 133	48 58 65 69	89 94 97 99	86 92 95 98	107 — — —	81 83 85 86	56 62 65 67	29 39 44 48
		20 40 60 80	123 132 139 152	— — 100 —	95 98 100 103	93 97 99 102	111 — — —	84 86 86 87	— — — —	— — — —

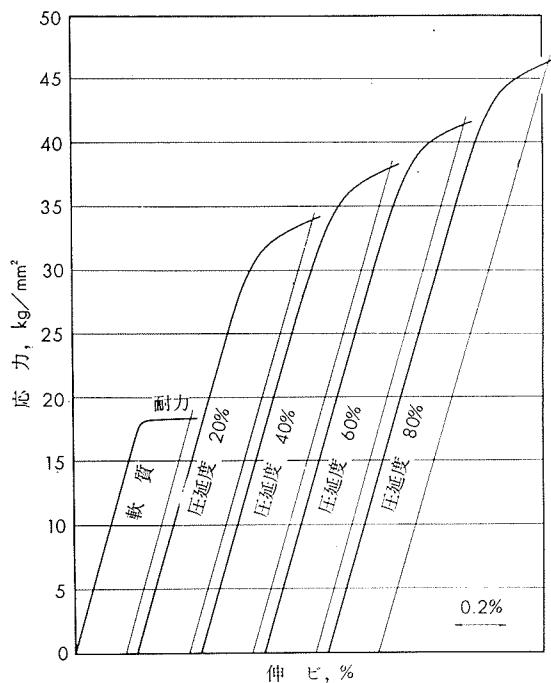
1) 参考値

(昭和37年10月)

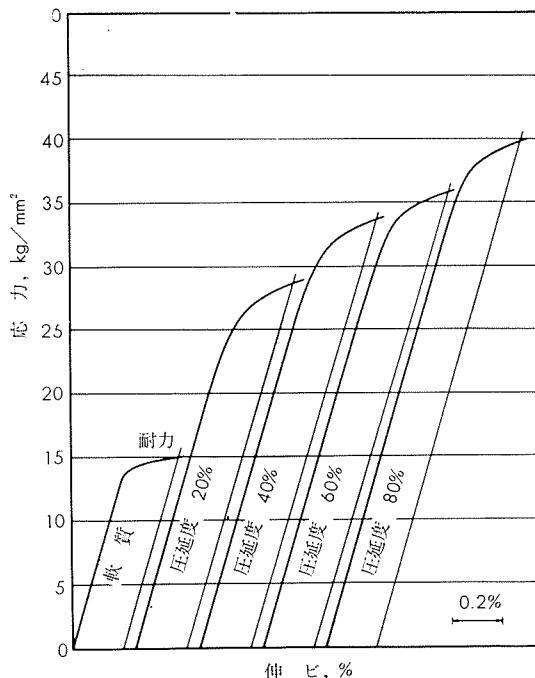
住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
田中英司
研究部

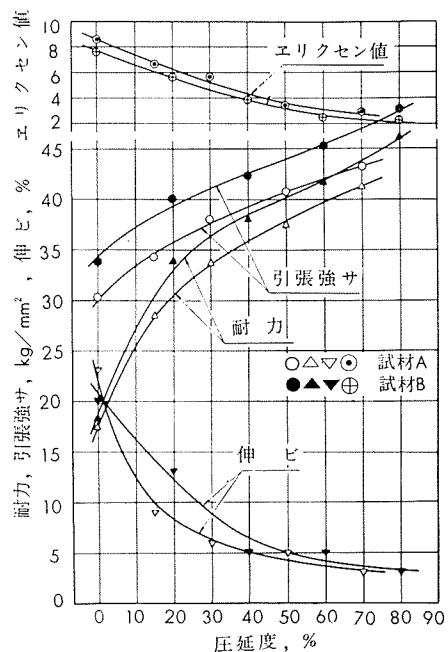
アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (5)



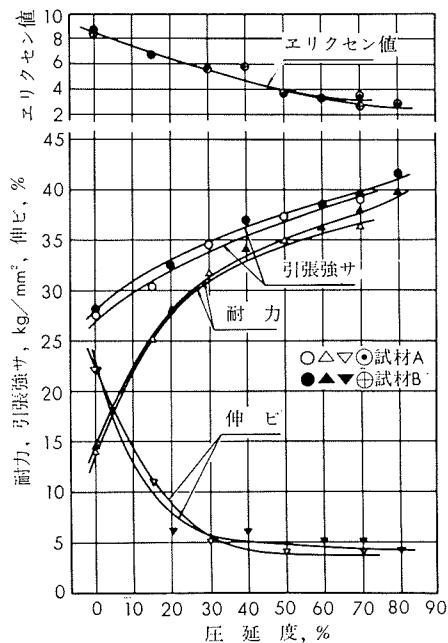
第7図 5083軟質および冷間圧延板（試材、B）の応力一伸び線図



第8図 5086軟質および冷間圧延板（試材、B）の応力一伸び線図



第9図 5083板の圧延度と機械的性質の関係



第10図 5086板の圧延度と機械的性質

TECHNICAL DATA SHEET

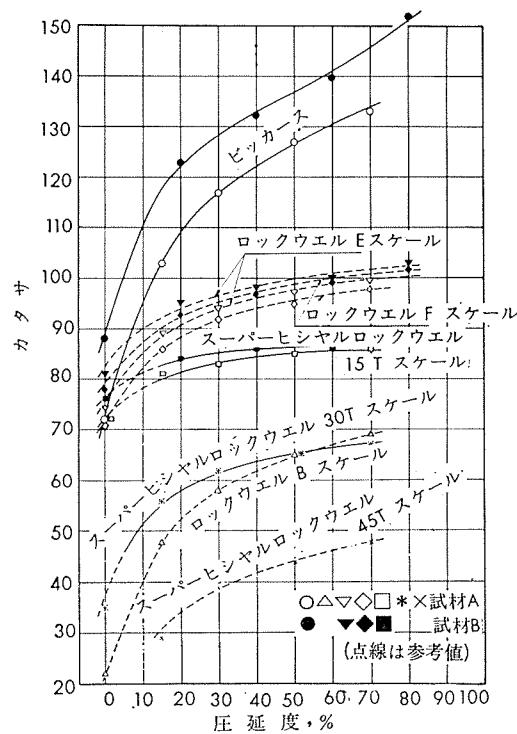
(3-4. 6)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (6)

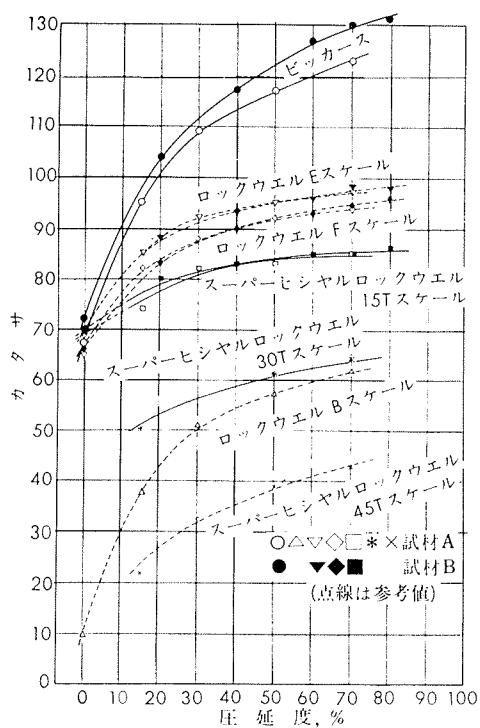
第 8 表 5086軟質および冷間圧延板のカタサ

質	別	圧延度, %	ビックカース, 5kg	カタサ							
				ロックウェル 1)				スーパー・ヒヤル・ロックウェル			
				Bスケール	Eスケール	Fスケール	Hスケール	15Tスケール	30Tスケール	45Tスケール	
軟質	試材 A 試材 B	(焼 鈍)	67 72	10 —	68 70	65 66	95 —	69 ¹⁾ 69 ¹⁾	— —	— —	
圧延	試材 A	15	95	38	85	82	105	74	50	22	
		30	109	51	92	88	109	82	57	33	
		50	117	57	95	92	—	83	61	39	
		70	123	62	97	94	—	85	64	43	
	試材 B	20	104	—	88	83	—	80	—	—	
		40	117	—	93	90	—	83	—	—	
		60	127	—	96	93	—	85	—	—	
		70	130	—	98	94	—	85	—	—	
		80	131	—	98	96	—	86	—	—	

1) 参考値



第 11 図 5083板の圧延度とカタサの関係



第 12 図 5086板の圧延度とカタサの関係

(昭和37年10月)

住友軽金属工業株式会社

竹内勝治
研究部
田中英司

TECHNICAL DATA SHEET (3-4.7)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (7)

第 9 表 5083 安定化処理板 (試材, B) の機械的性質

処理温度, °C × 3h	処理前圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ 試験内 ²⁾ 側半径	エリクセン値 ³⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸率, %	ピッカース, 5kg	ロックウェル Fスケール	スーパーヒューリック ウェル 15Tスケール		
(焼 鈍)	—	(軟 質)	(18.2)	(33.7)	(20)	(88)	(78)	(76) ⁴⁾	(厚さの 1倍)	(7.6)
125	20	—	25.6	37.0	13	114	90	83	厚さの 1.5倍	6.5
	40	—	31.7	39.3	10	122	93	84	厚さの 2.5倍	5.4
	60	—	35.2	42.7	9	129	95	86	厚さの 2.5倍	3.2
	80	—	39.2	45.6	7	140	99	86	厚さの 3.5倍	2.7
150	20	—	27.2	38.1	12	111	88	82	厚さの 1.5倍	6.5
	40	—	30.6	39.6	10	118	92	83	厚さの 2.5倍	5.6
	60	—	33.4	41.3	9	126	94	85	厚さの 2.5倍	3.9
	80	—	37.3	44.6	7	135	97	86	厚さの 3 倍	2.9
175	20	—	27.0	38.4	13	109	88	82	厚さの 1.5倍	6.6
	40	—	28.7	39.2	12	116	91	83	厚さの 2.5倍	5.6
	60	—	32.7	40.9	9	122	93	84	厚さの 2.5倍	4.5
	80	—	35.9	43.4	8	130	96	85	厚さの 3 倍	3.4

1) 試験片は FED. TEST METHOD STD. No.151 の Method 211, F2 (平行部巾 0.5", 標点距離 2"), 圧延方向に平行に採取した。

2) JIS Z2204, 4号試験片 (圧延方向)

3) JIS B7777, 2号試験片

4) 参考値

第 10 表 5086 安定化処理板 (試材, B) の機械的性質

処理温度, °C × 3h	処理前圧延度, %	質別	引張性質 ¹⁾			カタサ			180°曲げ 試験内 ²⁾ 側半径	エリクセン値 ³⁾
			耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	伸率, %	ピッカース, 5kg	ロックウェル Fスケール	スーパーヒューリック ウェル 15Tスケール		
(焼 鈍)	—	(軟質)	(14.6)	(28.0)	(22)	(72)	(66)	(69) ⁴⁾	(厚さの 1倍)	(8.4)
125	20	H32	23.6	32.6	12	98	82	79	厚さの 1.5倍	5.8
	40	H34	28.2	34.7	8	111	87	82	厚さの 2.5倍	5.7
	60	H36	30.3	36.9	8	117	90	83	厚さの 3 倍	4.4
	70	—	32.4	37.6	6	121	91	83	厚さの 3.5倍	3.9
	80	—	33.9	38.8	7	124	93	84	厚さの 3.5倍	2.9
150	20	H32	22.9	30.9	11	94	79	78	—	5.5
	40	H34	28.5	34.0	8	105	86	81	—	5.3
	60	H36	31.1	36.9	7	115	90	83	—	4.2
	70	—	33.0	37.3	6	118	91	83	—	4.0
	80	—	34.8	39.6	7	123	94	84	—	3.3
175	20	H32	21.4	30.6	15	89	78	77	厚さの 2 倍	6.2
	40	H34	26.1	34.8	11	103	85	81	厚さの 2.5倍	5.9
	60	H36	28.4	35.2	9	109	88	82	厚さの 2.5倍	5.3
	70	—	30.1	36.4	8	113	89	83	厚さの 3 倍	5.0
	80	—	31.3	37.2	8	115	92	83	厚さの 3.5倍	3.8

1) 試験片は FED. TEST METHOD STD. No.151 の Method 211, F2 (平行部巾 0.5", 標点距離 2"), 圧延方向に平行に採取した。

2) JIS Z2204, 4号試験片 (圧延方向)

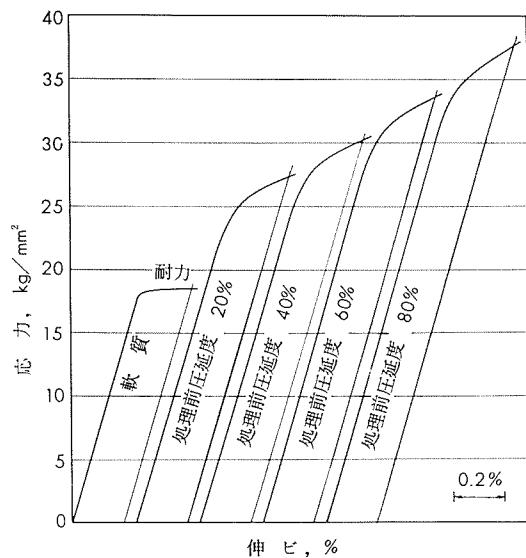
3) JIS B7777, 2号試験片

4) 参考値

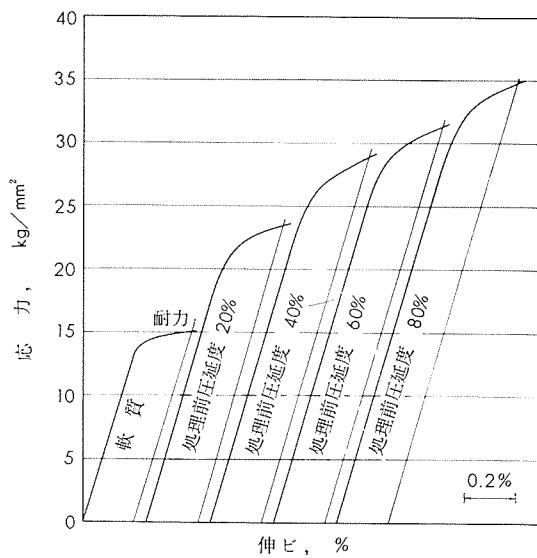
TECHNICAL DATA SHEET (3-4. 8)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の

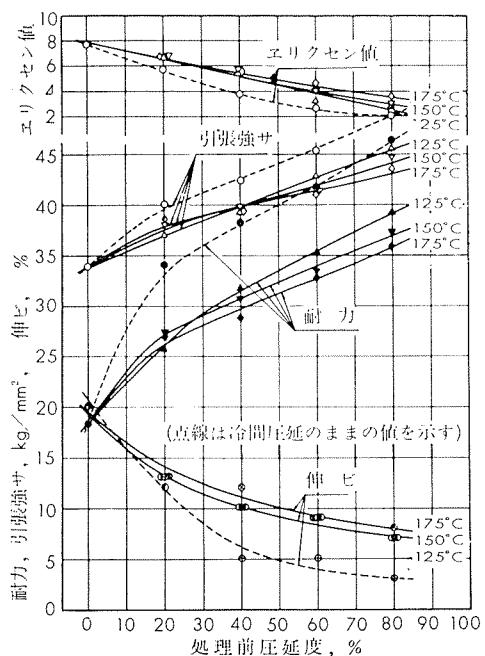
機械的性質 (8)



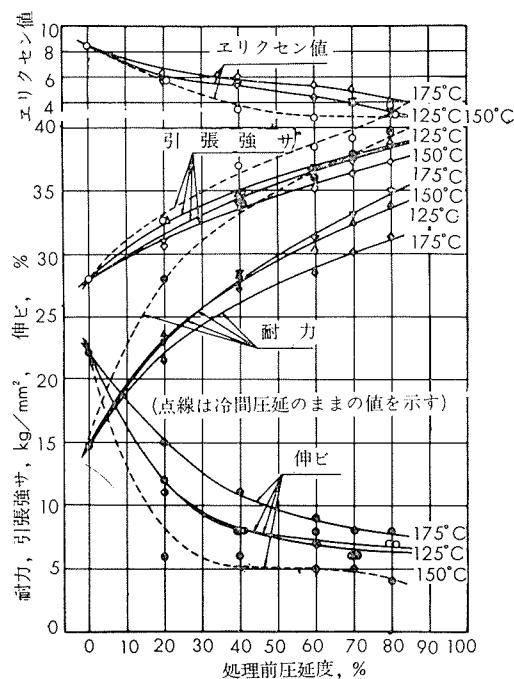
第 13 図 5083 安定化処理板（試材 B、150°C × 3h）の応力一伸び線図



第 14 図 5086 安定化処理板（試材 B、150°C × 3h）の応力一伸び線図



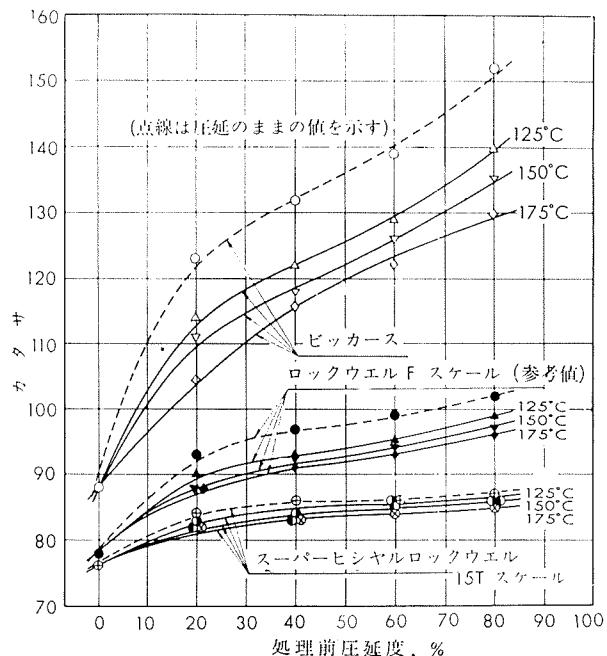
第 15 図 5083 板（試材 B）の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係



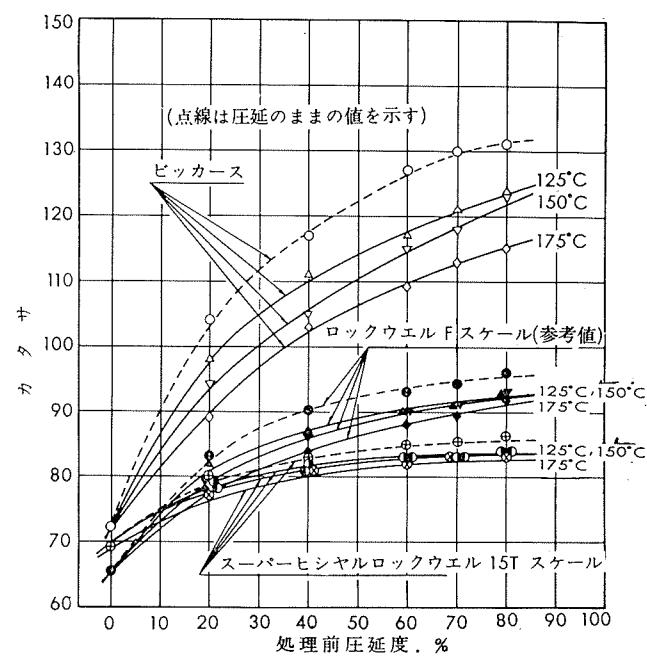
第 16 図 5086 板（試材 B）の安定化処理前圧延度と機械的性質の関係

TECHNICAL DATA SHEET (3-4. 9)

アルミニウム合金 5083 および 5086 の 機械的性質 (9)



第 17 図 5083 安定化処理板（試材、B）の
処理前圧延度とカタサの関係



第 18 図 5086 安定化処理板（試材、B）の
処理前圧延度とカタサの関係

