

## アルミニウム合金の時効現象と 格子欠陥に関する研究（第1報）

馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

# 論 文

## アルミニウム合金の時効現象と格子欠陥に関する研究

(第1報)

馬場義雄\*\*

Al-Zn 合金の低温時効におよぼす Fe, Si の影響\*

### On the Aging Phenomena and Lattice Defects in Aluminium Alloys (Rep. 1)

Influence of Fe, Si on the Pre-Precipitation in Al-Zn Alloy

by Yoshio Baba

The influence of addition of Fe ( $\leq 0.2$  at%) and Si ( $\leq 0.5$  at%) to Al-2.5at%Zn alloy on the pre-precipitation or clustering phenomenon has been investigated mainly by means of the resistivity measurement at the liquid nitrogen temperature. The results are as follows:

- (1) The rate of clustering of Zn atoms is influenced by the addition of Fe and Si, but general features of the pre-precipitation in these ternary alloys are not different from those in Al-2.5at%Zn binary alloy since the third elements do not interact with Zn atoms.
- (2) As to the influence of addition of Fe, it has been observed that the rate of clustering of Zn atoms is substantially reduced by the presence of Fe more than the solubility limit in Al. It may be considered that the increase in the area of the boundaries by grain refining and in dislocation density which would act as sinks result in the decrease in the concentration of quenched-in vacancies.
- (3) The addition of Si also decreases the rate of clustering of Zn atoms. The influence is not observed clearly for Si less than 0.04 at%, but remarkably with a higher content of Si atoms in the super-saturated solid solution of the alloy. This effect could be interpreted from the fact that the binding energy between Si atom and vacancy is greater than that between Zn atom and vacancy. However, alike the influence of the addition of Fe, it is probable that a number of dislocation loops stabilized by the addition of Si act as sinks to eliminate quenched-in vacancies.
- (4) It seems to be premature to explain the effect of third elements on the pre-precipitation of Al-Zn alloy in the light of the atomic radius or binding energy alone, and a more detailed investigations are required.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金の時効現象に関して古くから非常に多くの研究が行われてきたが、主に G. P. Zone や析出物の組成構造、マトリックスとの方位関係あるいはそれらが現れる温度範囲と順序が、物理的性質および機械的性質とのような対応をもっているかということであり、さらに時効硬化の機構についても若干の考察が行われてきた。こうした研究の方向は時効現象研究の大きな一つの流れであり、今後とも、新しい合金系についての研究やこれまでにかなりくわしく知られた合金についても、電子顕微鏡透過観察あるいは小傾角X線散乱などの新しい研究手段によっ

てさらに深く研究が進められよう。

一方、アルミニウム合金を実際に熱処理するときには、ある温度である時間という時効の kinetics のデータを必要としている。もちろん、従来からも現象論的な kinetics の研究、そしてそれを G. P. Zone や析出物と対応づけるという研究は広く行われており、熱処理条件の決定に十分役立ってきたわけであるが、この kinetics の原子論的な解釈、たとえば“なぜ G. P. Zone の形成が遅れるのかなぜ析出物の成長が速くなるのか”についての研究は比較的小ないようである。したがってこの意味での kinetics の研究は金属物理学としてはもちろん、実用材料の熱処理を考える上にも、今後ますます重要なものとなろう。

さて、近年急速な進歩をとげた格子欠陥の研究により、

\* 日本金属学会誌, 29 (1956), 1075に一部発表

\*\* 研究部

とくに時効現象に關係の深い原子空孔の基本的物理量、たとえば空孔の形成および移動のエネルギーやそのエントロピー、あるいは空孔同志や空孔と溶質原子との結合エネルギー、空孔の電気抵抗への寄与などが次第に明らかにされつつある。このような格子欠陥の知識を時効現象の中に導入することは、従来比較的手薄だった研究分野に一つの強力な手段を与えることになるが、現在のところ、ごく単純な合金系についてのみ、しかもその低温時効の kinetics および転位への優先析出の問題などが定量的に議論されているにすぎない。たとえば Al 合金中最もすぐれた時効硬化能を有し、とくに最近溶接構造材として注目されている Al-Zn-Mg 系合金の基礎をなすものとしても重要な Al-Zn 系合金の低温時効に関する研究を総括すると次のようである。

Panseri と Federighi <sup>3)</sup> が電気抵抗の測定より Al-10wt%Zn 合金の低温時効の挙動から Zn 原子の G. P. Zone 形成について詳細に検討して以来、Bartsch <sup>4)</sup> は第 3 添加元素の影響を調べ、Fe, Cu のように Al の原子半径との差が大きいものは G. P. Zone の形成速度を遅くすると報告している。一方 Ohta と Hashimoto <sup>5)</sup> によれば Al-Cu 合金の低温時効に対する Sn 添加の効果と同様、Al-Zn 合金においても Zn 原子の G. P. Zone 形成を遅らす第 3 元素は凍結空孔との結合エネルギーの大きな Sn, Si <sup>6), 7)</sup> などであり、逆に Al の原子半径との差は大きいが Cu および Mn の添加による影響はほとんどみられず、またこれら時効曲線から第 3 元素と空孔の結合エネルギーを推定している。上述のごとく、Al-Zn 合金の低温時効におよぼす微量元素添加の効果のごとき、一見単純な現象に関しても矛盾した結果あるいは未だ不明の点が多い。したがって本研究では、Al-Zn 合金の低温時効現象におよぼす微量元素の影響に関する研究の一環として、Al 中の主な不純物であり、しかも Zn 原子と相互作用を持たないと考えられる Fe, Si の微量の添加が、Al-Zn 合金の G. P. Zone 形成にいかなる影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

試料としては実験の容易さからいえば Zn 添加量の多いほどよいが、将来の Al-Zn-Mg 合金の研究を考慮にいれて Al-2.5at% (6wt%) Zn 合金を基礎とし、比較試料として他の研究者達に従来からも多く用いられてきた Al-4.5 at% (10wt%) Zn 合金をも使用した。99.998% Al および 99.999% Zn 地金を使用し、微量の添加元素としては、99.9% Fe および 99.9% Si 地金を使用し、小型鋳塊 ( $30 \times 200 \times 200$  mm) から  $450^{\circ}\text{C} \times 48\text{ hr}$  の均質加熱、 $420^{\circ}\text{C}$  で熱間圧延および冷間圧延の後 2 mm 厚板を作成した。これらの分析結果を Table 1 に示す。

電気抵抗測定用試料としては、上記 2 mm 厚板から角条

Table 1 Chemical compositions of Al-2.5at% Zn alloys.

Add. elements, at %	Compositions, wt %			
	Zn	Fe	Si	Cu
None	6.00	0.0012	0.0018	0.0012
Fe 0.01	6.05	0.018	0.002	0.001
Fe 0.03	6.05	0.063	0.002	0.001
Fe 0.20	6.03	0.40	0.002	0.001
Si 0.04	6.04	0.002	0.037	0.001
Si 0.20	5.97	0.002	0.22	0.001
Si 0.50	6.10	0.001	0.49	0.001

を切り取り、これを線引きしてリード線間の距離 400 mm、径 1.2 mm  $\phi$  の線を作成した。つぎに冷間加工の影響を取除くために  $500^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hr}$  (一部の試料については  $565^{\circ}\text{C} \times 16\text{ hr}$ ) 加熱し水冷後室温に 3 日間放置の予備処理を行い、さらにこれに種々の温度での溶体化処理を施した。溶体化処理は空気炉中で 20 min 加熱後  $0^{\circ}\text{C}$  の水に焼入レし、低温時効は  $-15 \sim +30^{\circ}\text{C}$  の食塩水中で 200 min 前後まで行った。電気抵抗変化は同一試料で実施した。焼入レあるいは時効処理後液体窒素浸漬までの時間は 2~3 sec である。

なお硬度測定には  $2 \times 5 \times 20$  mm の試験片を用い、 $20^{\circ}\text{C}$  で時効処理後ただちに室温 (約  $15^{\circ}\text{C}$ ) でビッカース硬度計で行った。また透過電子顕微鏡観察には、一部 2 mm 厚板をさらに冷間圧延して作成した薄膜を使用した。

## 3. 実験結果

Al-2.5at% Zn および Al-4.5at% Zn 2 元合金の各温度における等温時効曲線を Fig. 1 に示す。両者とも比抵

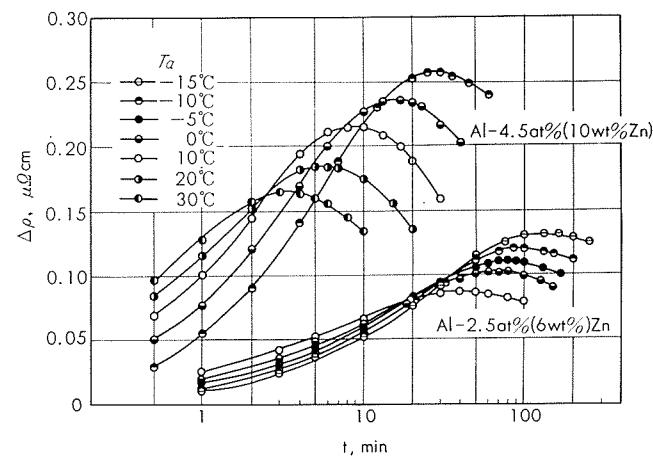


Fig. 1 Isothermal aging at temperatures of  $-15^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$  for Al-Zn alloys quenched from  $300^{\circ}\text{C}$ .

抗は焼入後時間の経過とともに増大し極大に達した後減少するが、Al-2.5at% Zn 合金の方が比抵抗増加量も少なく、極大に達するまでの時間が長い。Zn 原子の G. P. Zone 形成途上で比抵抗が極大に達する解釈は Mott <sup>8)</sup> によりなされている。また比抵抗増加量の極大値 ( $\Delta\rho_M$ ) は時効温度の低下とともに増大し、この値は時効温度 ( $T_a$ ) で

単位体積当たりに形成される G. P. Zone の数に比例することが推論される。<sup>3)</sup>

Fig. 2 に Fig. 1 のデータから時効温度の逆数と比抵抗

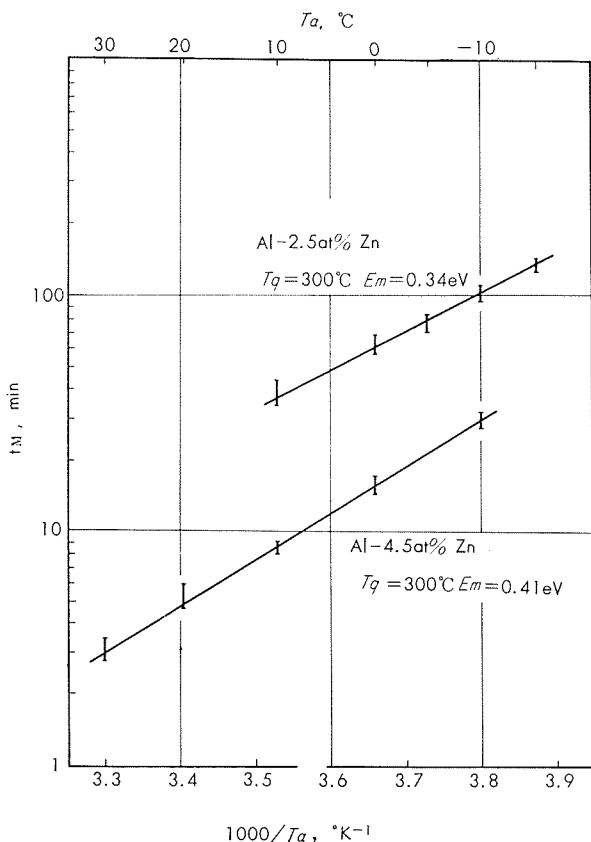


Fig. 2 Semilogarithmic plot of the time required for maximum resistivity versus the reciprocal of the absolute aging temperature.

抗の極大に達する時間の対数との関係を示す。いずれもほぼ直線関係にあり、したがって焼入温度300°Cにおけるこの現象の活性化エネルギーはAl-2.5at%Zn合金で $E_m=0.34\pm0.04\text{ eV}$ 、Al-4.5at%Zn合金で $E_m=0.41\pm0.04\text{ eV}$ である。Fig. 3 に Al-2.5at%Zn合金の0°Cにおける等温時効におよぼす焼入温度( $T_q=300\sim450^\circ\text{C}$ )の影響

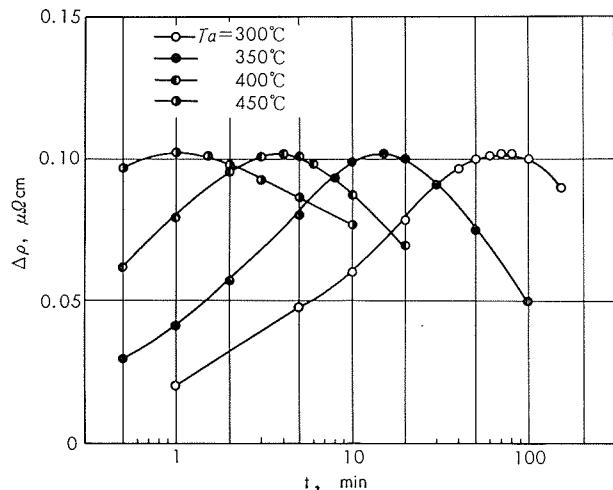


Fig. 3 Isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 300°C~450°C.

を示す。焼入温度が高いほど比抵抗の極大に達する時間( $t_M$ )は短かい、すなわち G. P. Zone の形成および成長が速い。この結果、少なくとも Al-Zn 合金における G. P. Zone 形成の速度は、主として凍結空孔の濃度により支配されることが明らかである。

Fig. 4 に Al-2.5at%Zn 合金の等温時効におよぼす Fe の影響を示す。曲線の形状および比抵抗の増加量も変わらないが、Fe 添加により比抵抗の極大に達する時間は長くなり、とくに Fe 0.03 at% 以上の添加でその影響が著しい。

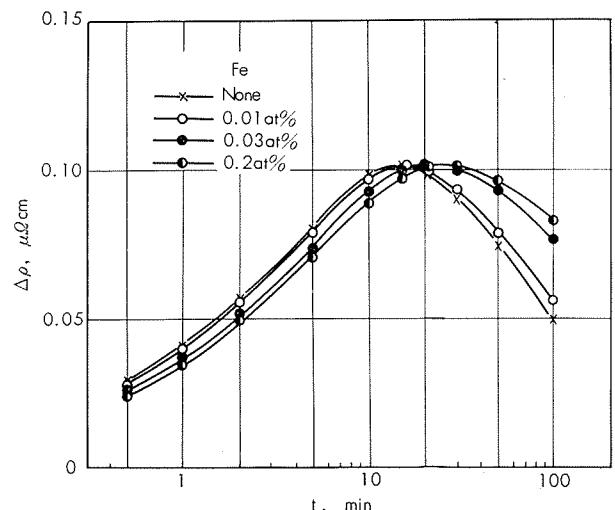


Fig. 4 Influence of Fe on the isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C.

Fig. 5 には Si の影響を示す。Si 0.04 at% ではその影響がほとんど認められないが 0.2 at% 以上、とくに Si 0.5 at% 添加したものは比抵抗の増大速度が非常に遅い。

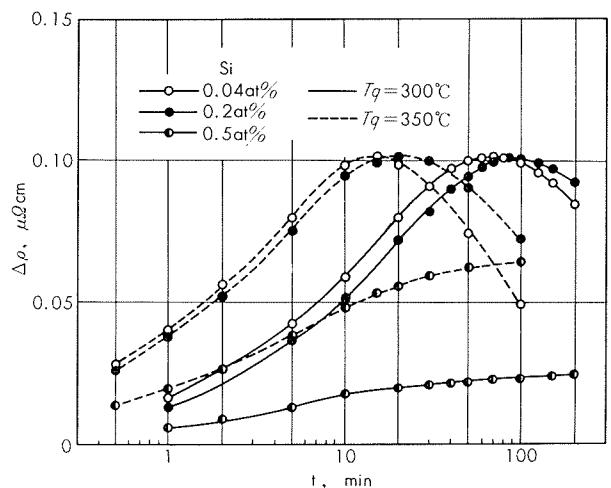


Fig. 5 Influence of Si on the isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 300°C and 350°C.

Fig. 6 に Al-2.5at%Zn 合金の 20°C 時効の場合の硬度変化におよぼす Fe, Si の影響を示す。比抵抗変化の場合とは異なり、焼入後 200 min まで硬度値は増大しつづけるが、いずれにしても Fe および Si の添加量を増すほど、とくに Fe 0.03 at%, Si 0.2 at% 以上では時効速度の遅くなるのが明らかに認められる。つぎに Al-Zn 合金に

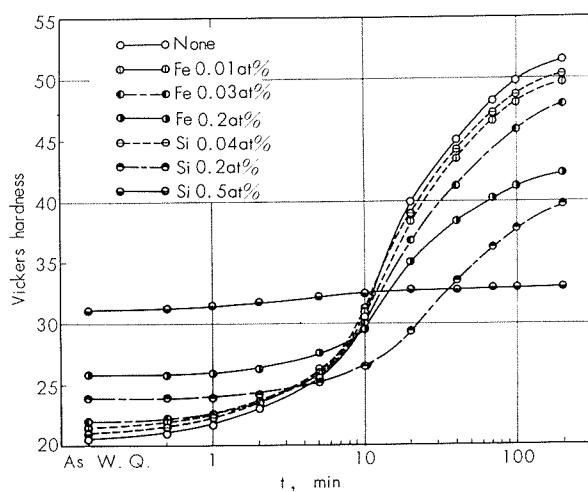


Fig. 6 Influence of Fe and Si on the age hardening at 20°C for Al-2.5at% Zn alloys quenched from 350°C.

過飽和に固溶した Si と析出した Si の時効速度におよぼす影響をしらべるために、Al-2.5at%Zn-0.5at%Si 合金を、予備処理として 565°C×16 hr 加熱後水冷の溶体化処理を行った後、400°C で 3, 30, 150 min と保持時間を変え水焼入レした場合の 0°C における等温時効曲線を Fig. 7 に示す。これによると保持時間が短いほど焼入直後の比

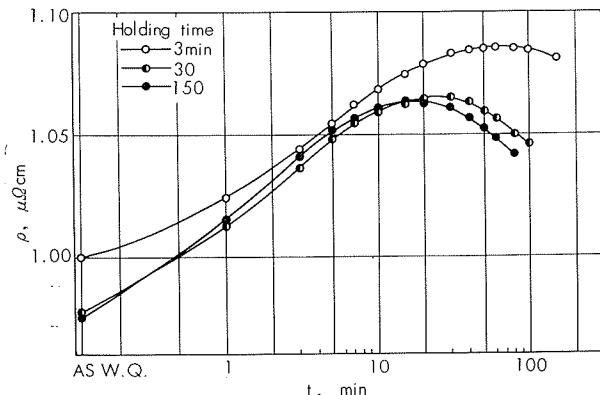


Fig. 7 Isothermal aging at 0°C for Al-2.5at%Zn-0.5at%Si alloy quenched from 400°C varying the holding time.

抵抗値は高く、また比抵抗の極大に達する時間が長くなる。Fig. 8 に上記の処理を施した場合の時効温度の逆数と比抵抗の極大に達する時間の対数との関係を示す。いずれもほぼ直線関係にあり、これから焼入温度 400°C における Al-2.5at%Zn-0.5at%Si 合金の活性化エネルギーは、保持時間 3min では  $E_m=0.51\text{ eV}$ 、保持時間 30 および 150 min ではいずれも  $E_m=0.35\text{ eV}$  である。すなわち過飽和に固溶した Si 量の多いほど、換言すれば Si の析出が少ないほど、比抵抗の極大に達する時間が長くなり、かつ  $E_m$  は増大するが、保持時間 30 min で Si の析出はほとんど完了していることを示しており、このことは Fig. 7 からも明らかである。

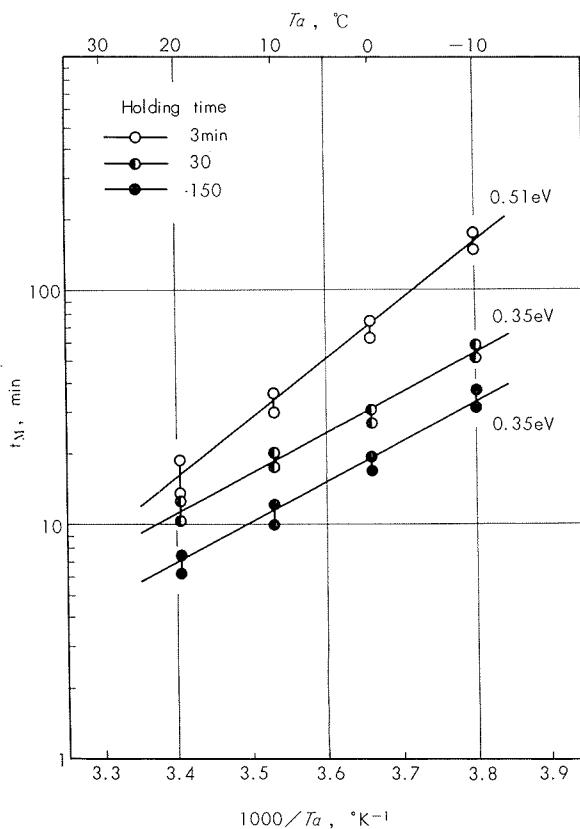


Fig. 8 Semilogarithmic plot of the time required for maximum resistivity versus the reciprocal of the absolute aging temperature for Al-2.5at%Zn-0.5at%Si alloy quenched from 400°C varying the holding time.

#### 4. 考察

高温から焼入レした Al-Zn 合金内部では凍結空孔の助けをかりて Zn 原子の G. P. Zone 形成が起る。これとともに硬度の増加、比抵抗の増大が認められるが、比抵抗の方は Zone の大きさがある一定の値  $8\sim10\text{\AA}$  で極大に達し以後減少する。したがって比抵抗の極大に達する時間から Zn 原子の G. P. Zone 形成速度が推定され得る。この場合、溶体化処理温度が 300°~400°C で比較的低いとき焼入後凍結空孔の消滅による電気抵抗への寄与は G. P. Zone 形成の寄与にくらべてはるかに小さいので無視しえよう。<sup>3)</sup>

さて Al-Zn 合金の低温時効におよぼす第 3 元素の影響のし方としては種々の原因が考えられるが、おおよそつぎのように大別できるであろう。

- (1) 第 3 元素が溶質原子の Zn と相互作用を持つかあるいは Zn とともに G. P. Zone 形成にあずかることにより時効現象に作用する。
- (2) 第 3 元素が Zn 原子とは直接関係しないが、凍結空孔と結合することにより Zn の拡散に影響を与える。
- (3) 第 3 元素の添加により凍結空孔の消滅場所、たとえば粒界面積、転位密度などを増加せしめ、その結果凍結空孔の量を減らして Zn の G. P. Zone 形成速度に影響を与える。

このうち(1)については、第3元素の濃度がZnの濃度と同程度であるかあるいはMgのごとくZnとともにG.P. Zoneを形成する場合のみ考慮する必要があるものと思われる。本実験で検討されたFe, Siについては $Fe < 0.2\text{at\%}$ ,  $Si < 0.2\text{at\%}$ の比較的添加量の少ない範囲では等温時効曲線がAl-Zn 2元合金とその形状はほとんど変らず、またSiについてはZnと全然金属間化合物を形成しない。<sup>10)</sup>したがってFe, Siでは(1)の影響は無視し得るので、(2)または(3)の原因を検討しよう。

まずFeの影響については、Al中のFe原子と空孔の結合エネルギーがわからないのでその影響する仕方については明言できないが、Al中におけるFeの固溶限が非常に小さく(600°Cで0.013at%), Fig. 4からもわかるごとく、Al-Zn合金のG.P. Zone形成を遅らせる効果は固溶限以上に、たとえば0.03at%Feを添加した際に顕著である。このことは(2)の効果があまりないことを示している。さて注目すべきことは、Fig. 9に示したごとく、固溶

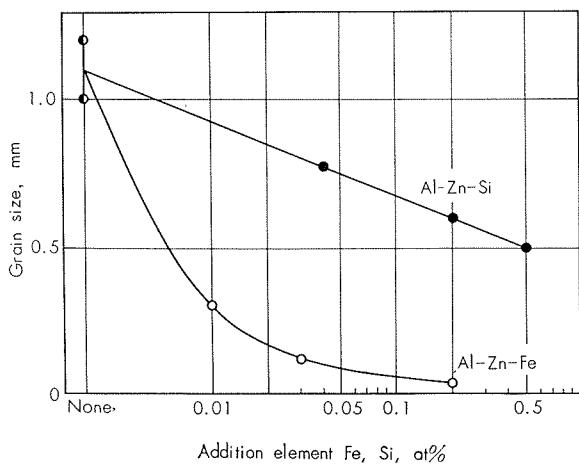


Fig. 9 Influence of Fe and Si on the grain size of Al-2.5 at% Zn alloys pre-treated at 500°C.

限以上にFeを添加した場合に顕著な結晶粒の微細化現象が認められることである。この結晶粒微細化による粒界面積の増大すなわち空孔消滅場所の密度の増大により、時効

中に凍結空孔の量が減少してZnのG.P. Zone形成速度が遅れることが十分考えられる。空孔が消滅場所に到達するまでにジャンプする回数は次式で表わされる。

$$n = A z \nu t \exp(-E_m/kT)$$

ここにAは空孔移動の活性化エントロピーによる係数、zは配位数、νは原子の振動数、tは空孔が消滅するまでの時間、 $E_m$ は空孔移動の活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは時効温度である。いまA=1, z=12, ν=10<sup>13</sup>/sec,  $E_m=0.3\sim0.4\text{eV}$ , T=273°Kとし、tを比抵抗の極大に到達するまでの時間10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>secとすればn=10<sup>10</sup>~10<sup>12</sup>となる。したがって消滅場所間の平均距離が10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>cmすなわち本実験で固溶限以上にFeを添加した場合の結晶粒度0.1~0.04mm程度以下ならば、かなりの凍結空孔が時効途上で粒界に消滅するためにZnのG.P. Zone形成速度が遅くなり、比抵抗の極大に達する時間が長くなると考えても妥当であろう。さらに上記の仮定を確認するために純Al-2.5at%Zn 2元合金について、500°Cにおける予備処理の有無により結晶粒度を調整し、200°Cおよび250°Cから焼入後の等温時効を行った結果をFig. 10に示す。両試料の結晶粒度はPhoto. 1のごとく、予備処理を行ったものは1mmあるいはそれ以上

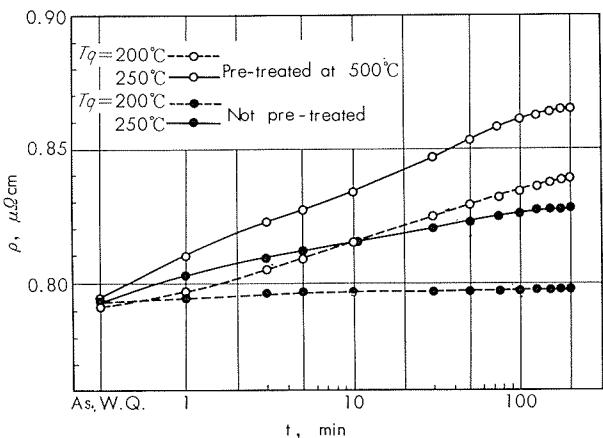


Fig. 10 Influence of pre-treatment on the isothermal aging at 15°C for Al-2.5at%Zn alloy quenched from 200°C and 250°C.

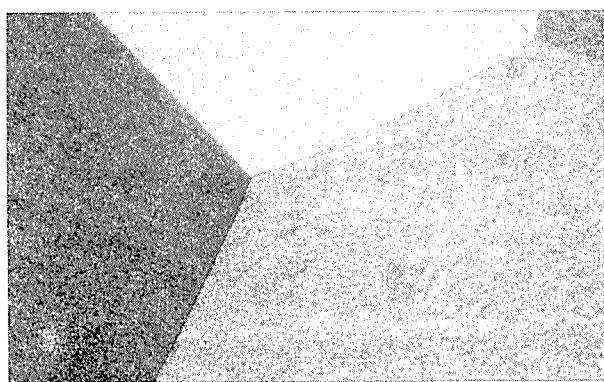


Photo. 1 Microstructures of Al-2.5at%Zn wire quenched from 250°C. ( $\times 100$ )



に対し、500°Cの予備処理を行わずに直接250°Cで20min溶体化処理後焼入レを行ったものは0.05mm程度の小さな再結晶粒、あるいはまだわずかに加工組織を残存する。すなわち加工により増殖された転位はまだ多く残っている状態である。この場合ZnのG.P.Zone形成速度は500°Cの予備処理を行い、結晶粒度を大きくしたものにくらべ著しく遅いのが認められる。

なおFeの影響としては、結晶粒の微細化による粒界面積の増大以外に、500°Cの予備処理ですでに析出している<sup>10)</sup> FeAl<sub>3</sub>のまわりに焼入時の熱応力により生じた転位密度の増大もまた凍結空孔の消滅を促進する働きをなすものと考えられる。

つぎにSiの影響については、Al中でのSi原子と空孔の結合エネルギー<sup>7)</sup>  $E_B = 0.26\text{ eV}$  (Takamura) はZn原子と空孔の結合エネルギー<sup>7)</sup>  $E_B = 0.06\text{ eV}$  (Panseri and Federighi)<sup>3)</sup>あるいは<sup>7)</sup>  $E_B = 0.19\text{ eV}$  (Takamura)よりも大きい。したがって(2)の効果、すなわちSiを添加することにより焼入後Zn原子と結合する凍結空孔の濃度が低くなるためにG.P.Zoneの形成速度が遅ることが考えられる。なるほどFig.7およびFig.8で明らかにされたごとく、Siの添加量が0.5at%のごとく比較的多い場合は固溶したSiが多いほどSi原子に捕捉される凍結空孔が多くなり、その結果Zn原子のG.P.Zone形成速度が遅くなっている。しかし一方Fig.4およびFig.5の結果によれば、Si添加量が300°CにおけるSiのAlに対する固溶限<sup>10)</sup> 0.06at%あるいは0.05at%以下ではその影響がほとんど認められない。したがってSi添加の影響も空孔との結合エネルギーの大小関係のみでは解釈され得ない。この場合には、Fig.8からも明らかなごとく結晶粒微細化による粒界面積増大の効果はほとんど期待できないが、やはりSiについても原子としてAl合金中に固溶している量が比較的少ない場合は、(3)の効果すなわち凍結空孔の消滅場所を増大することによる効果を検討する必要があろ

う。Photo.2にAl-2.5at%Zn合金およびAl-2.5at%Zn-0.2at%Si合金について、300°Cから焼入レした試料の電子顕微鏡写真を示す。これによるとSi 0.2at%添加したものに多数の転位ループが認められる。これは500°Cの予備処理後急冷により凍結された原子空孔が3日間の室温放置中に凝集してできた転位ループで、Siの優先析出により300°Cまで安定化されたものであろう。これらの転位ループは凍結空孔の消滅場所として作用し、その結果ZnのG.P.Zone形成速度が遅るものと考えられる。

以上のごとく、Al-Zn合金の低温時効現象におよぼす第3元素の添加の影響において凍結空孔の消滅を促進する転位密度の増大および結晶粒微細化による粒界面積増大の効果はかなり顕著であるが、その程度はFeおよびSiの添加量ならびに個々の熱処理により異なっている。したがって第3元素の影響を単に原子半径の差、あるいは空孔との結合エネルギーのみから統一的に解釈するのは時期尚早であろう。さらに個々の元素について詳細な検討が望まれる。

## 5. 結 言

Al-2.5at%Zn合金の低温時効すなわちZn原子のG.P.Zone形成におよぼすFe, Siの影響を検討した結果、

- (1) Fe, Siの添加はZn原子のG.P.Zone形成速度に影響を与えるが、Znと直接相互作用を持ったり、ZnとともにG.P.Zoneを形成することはない。
- (2) FeはZn原子のG.P.Zone形成を遅らすが、この効果は固溶限以上にFeを添加した場合に顕著である。これは凍結空孔の消滅場所の増大、すなわち結晶粒微細化による粒界面積の増大あるいは予備処理ですでに析出しているFeAl<sub>3</sub>のまわりに焼入時の熱応力により生じた転位密度の増大などにより空孔の量が減少し、その結果Znの拡散が遅るものと考えられる。
- (3) SiもZn原子のG.P.Zone形成を遅らせる。Si

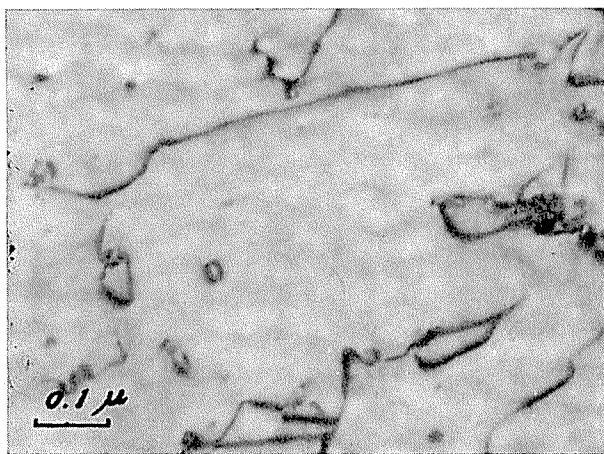
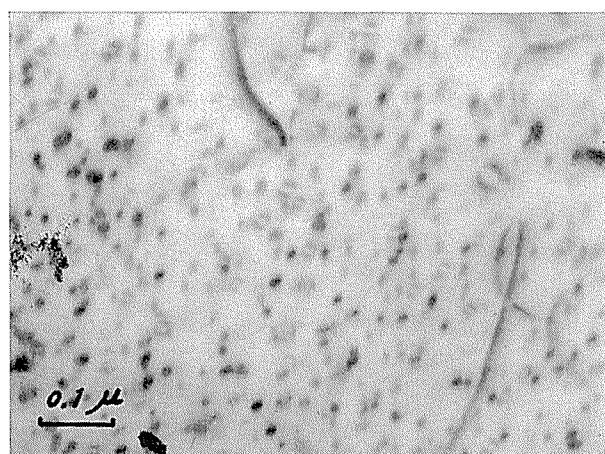


Photo. 2 Electro micro structures of Al-2.5at% Zn and Al-2.5at% Zn-0.2at% Si alloy quenched from 300°C after pre-treatment at 500°C.



添加量が 0.04at% 程度ではその影響が明らかではないが、 Si 添加量が 0.5 at% のごとく比較的多い場合は Al 合金中に過飽和に固溶する Si 原子の多いほど影響が大きい。Zn の拡散を遅らせる理由としては、 Si 原子と空孔の結合エネルギーが Zn 原子と空孔の結合エネルギーよりも大きいこと、および Si 添加により安定化された急冷転位ループが凍結空孔の有効な消滅場所として作用することなどが考えられる。

本研究を行うにあたり、有意義な御助言御指導をいただいた、京都大学村上陽太郎教授ならびに高村仁一教授に心からなる謝意を表する。

#### 文 献

- 1) A. Kelly and R.B. Nicholson: *Progress in Materials Science Vol. 10*, Editor: B. Chalmers, Pergamon Press Ltd., 1963, p.151 に総括されている。
- 2) J. Takamura : *Physical Metallurgy*, Editor : R.W. Cahn, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965, p. 681
- 3) C. Panseri and T. Federighi: *Acta Met.*, **8** (1960), 217
- 4) G. Bartsch: *Aluminium*, **40** (1964), 176
- 5) M. Ohta and F. Hashimoto: *Trans. JIM*, **6** (1965), 9
- 6) H. Kimura and R. Hasiguti: *Acta Met.*, **9** (1961), 1076
- 7) J. Takamura: *Lattice Defects in Quenched Metals*, R. M. J. Cotterill et al., Editors, Academic Press, New York, 1965, p. 521
- 8) N. F. Mott: *J. Inst. Metals*, **60** (1937), 267
- 9) M. Ohta and F. Hashimoto: *J. Phys. Japan*, **19** (1964), 1337
- 10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 1958

チタニウム合金中の金の吸光光度定量法  
 $M^{n+}-Sn^{2+}-Cl$  機構による呈色を利用する方法について

沢 田 敏 男  
加 藤 栄

住友軽金属工業株式会社

# チタニウム合金中の金の吸光光度定量法\*

$M^{n+} - Sn^{2+} - Cl$  機構による呈色を利用する方法について

沢田敏男\*\* 加藤栄\*\*

## Spectrophotometric Determination of Gold in Titanium Alloys

Method Using the Color-Reaction by  $M^{n+} - Sn^{2+} - Cl$  System

by Toshio Sawada and Sakae Kato

Gold gives a red-brown color which is as perfect as to use for the spectrophotometric purpose of its stannous method can be, by the reaction with stannous chloride under the developed conditions. As would be expected, this color would extended to provide a useful spectrophotometric method for gold, whereas the color varied depending upon the concentrations of stannous chloride as well as hydrochloric acid. With the concentrations of 1 to 2 N hydrochloric acid and 1 to 3 ml of 1 M stannous chloride solution per 50 ml the intensities of the developed color from up to 3.3 mg of gold were within the realm of probability for accuracy and were a function of gold concentration but not these reagents strengths at the wavelength of 500 m $\mu$ . Another factor affecting the accuracy and precision of the color-system was the temperature. The intensity of the color increased during the first few minutes and then remained constant for 5 to 90 min at 20 to 30°C.

An interesting application of the reaction was made successfully for the spectrophotometric determination of gold in titanium-gold alloys.

Transfer 0.500 g of the sample to a polyethylen-beaker if the expected gold content is less than 0.60%. Add 12.5 ml of 1 to 1 hydrochloric acid, 8 ml of 2 M citric acid solution and 3 ml of 11.5 N hydrofluoric acid, and heat to dissolve. When the reaction subsides, add 2 ml of 1 to 1 nitric acid and heat until the dissolution completed. Add 1.5 g of boric acid and 2 g of urea and dissolve. Cool the solution to room temperature, and transfer the solution to a 50 ml volumetric flask, and then adjust the temperature of the solution to 20 to 30°C. With well swirling of the solution, add 2.0 ml of 1 M stannous chloride-2 N hydrochloric acid solution, dilute to the mark with water and mix. Let stand 10 min, and obtain the absorbance of the solution at the wavelength of 500 m $\mu$  within 60 min.

Under these conditions the system confirms to Beer's law and the molecular extinction coefficient of gold is  $2828 \pm 28$ . All elements that would be normally found in titanium alloys cause no interference except for palladium, platinum, molybdenum, vanadium and silver. Matrix metal titanium upto the concentration of 1g causes no trouble in presence of urea.

The developed spectrophotometric method offered good accuracy and precision on analytical results for gold with respect to the synthetic titanium-gold alloys and titanium alloys of 0.01 to 5% gold level.

### 1. 緒 言

塩酸および硫酸を含む非酸化性溶液におけるチタニウム<sup>1)</sup>の耐食性の改善に関する研究の一環として、試作されたチタニウム・金合金中の少量の金の分析方法を確立するため検討を試みた。

金の定量方法には、重量法をはじめいろいろな試薬を用いた吸光光度法および発光分光分析法がある。しかし、これらの方<sup>2)</sup>法のほとんどは1950年前に開発された方法であつ

て、その後においても特に興味を与えられるような新しい方法は発表されていないようである。また、チタニウム合金中の金の定量方法に関する文献も今のところ発表されていないようと思われる。

著者らは、適用対象から吸光光度法に関する文献を調査して検討した結果、金の塩酸溶液に塩化第一スズ<sup>3)</sup>を加えたときに生成する黄色または紫色のコロイド状分散体を利用した金の吸光光度法は、その呈色反応が特殊であるとともにさらにこの方法を実験的に改良できることを確認した。そこで、この方法による金の吸光光度法をくわしく検討し

\* 1964年10月 日本金属学会富山大会に発表。

\*\* 研究部

た。実験の結果発色条件を改良して、コロイド状分散体を生ずることなく、赤カッ色に発色させて操作できる分析方法を確立した。確立した方法により、チタニウム合金中の少量の金を迅速にそして精度よく定量できた。また、確立した塩化第一スズによる吸光光度法は、この方法について今までの文献にのべられている利点よりも一そう優れた利点をもつことを確認した。<sup>3), 4)</sup> 以下これについて報告する。

## 2. 主な試薬と装置

### 2.1 主な試薬

標準金溶液：金属金（純度 99.9%）0.2000 g をビーカーにはかりとり、王水を加えて加熱溶解したのち、ひきつづき加熱してシロップ状に濃縮した。つぎに塩酸 8 ml と硝酸 2 ml および少量の水を加え、加熱して塩類を溶解したのち、室温に冷却し、正しく 1 l にうすめて 1 ml 中金 200 $\mu$ g を含む標準金溶液（0.09 N 塩酸—0.03 N 硝酸溶液）を調製して実験に用いた。

塩酸、フッ化水素酸（46%）、硝酸

クエン酸溶液（2 M）

ホウ酸（固体）、尿素（固体）

塩化第一スズ溶液（1 M）：塩化第一スズ  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  226 g をはかりとり、2 N 塩酸に溶解して 1 l にうすめ、1 M 塩化第一スズ・2 N 塩酸溶液を調製して実験に用いた。なお、この溶液は炭酸ガス霧囲気中で保存した。

その他の試薬は、すべて特級または同等品を用いた。

### 2.2 装置

日立分光光度計 EPU-2型 10-mm セル

## 3. 実験経過および考察

### 3.1 実験方法

予備実験の結果から立案したつぎの操作にしたがって諸条件を検討した。

金のみの溶液では標準金溶液の一定量をポリエチレンビーカーに分取したのち、またチタニウム合成試料では金属チタニウム 0.5 g をポリエチレンビーカーにはかりとり標準金溶液の一定量を添加したのち、つぎの操作を行う：

塩酸（1+1）12.5 ml とクエン酸溶液（2 M）8 ml およびフッ化水素酸 3 ml を加え、湯浴を用いて加熱分解する。硝酸 1 ml を加え、ひきつづき加熱して完全に溶解したのち、ホウ酸 1.5 g と尿素 2 g を加えて溶解する。約 20°C に冷却して 50 ml メスフラスコに移し、試験液をふりまぜながら塩化第一スズ溶液（1 M）2 ml を加えたのち、水で定器としよくふりまぜて発色させる。10 分後に波長 500 m $\mu$  で吸光度を測定する。

なお、この条件で発色した呈色体は、その反応の特殊さにちなんで、以後金・スズ呈色体と仮称する。

### 3.2 金・スズ呈色体の発色におよぼす塩酸濃度の影響と発色経過

金 0, 1.0, 2.0 および 3.0 mg を含む溶液を調製し、最終溶液量における塩酸濃度が 0.5~6 N になるように塩酸の

添加量を変化して操作し、発色 5 分後および 60 分後における各塩酸濃度の溶液の波長 360, 400, 460, 480, 500, および 550 m $\mu$  における吸光度を測定して、金・スズ呈色体の発色におよぼす塩酸濃度の影響を検討した。実験結果を Fig. 1 に示した。

また、金属チタニウム 0.5 g をはかりとり、標準金溶液は添加しないで、上記と同様に操作してマトリックス金属チタニウム濃度と塩酸濃度の関係を検討した。実験結果を Fig. 1 に併記した。

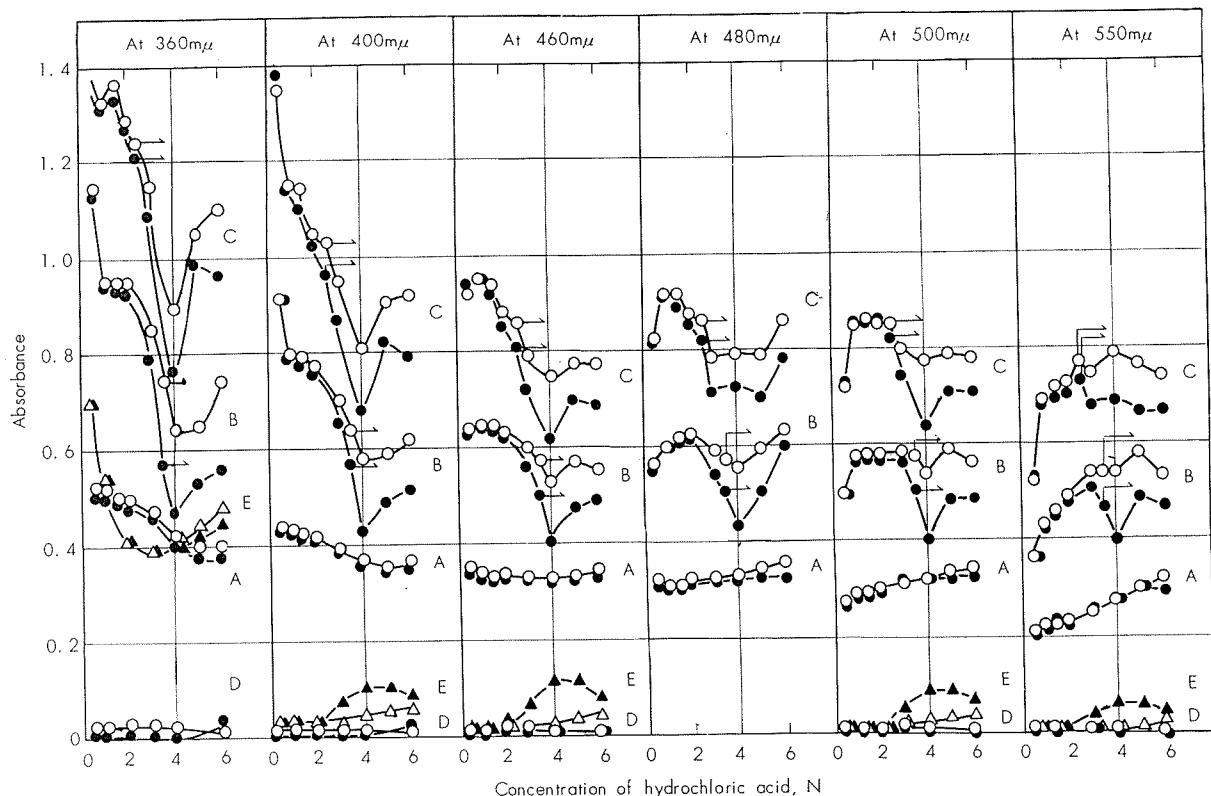
金・スズ呈色体の発色には、塩酸濃度が重要な役割をもっていることがわかった。すなわち、塩酸濃度によって呈色強度が異なるが、金濃度が 1 mg の溶液では 0.5~6 N 塩酸、2 mg の溶液では 0.5~3 N 塩酸、および 3 mg の溶液では 0.5~2 N 塩酸の各濃度で発色し、呈色はほぼ 1 時間一定した吸光度を与えた。しかし、金濃度が 2 mg の 3.5~6 N 塩酸溶液および 3 mg の 2.5~6 N 塩酸溶液では、発色と同時にコロイド状の沈殿を生成した。また、この金・スズ呈色体の 0.5~2 N 塩酸溶液における呈色強度を波長の関数としてみると、塩酸濃度によってかなり変化していることがわかる。そして、これらの金・スズ呈色体種の間には、等吸収点に相当する吸光が波長 500 m $\mu$  付近にあるよう、これより短波長部においては塩酸濃度の低い溶液ほど高い吸光度を与え、また逆に長波長部においては塩酸濃度に比例して高い吸光度を与えている。しかし、幸に 1~2 N 塩酸溶液では、発色した金・スズ呈色体種の波長 500 m $\mu$  付近における吸光度変化がごくわずかであることから、この範囲の塩酸濃度の変化による影響は無視できるものと考えられるので、この条件を利用して金の吸光光度定量が可能と思われる。

マトリックス金属の影響についてみると、チタニウムは 360 および 400 m $\mu$  の波長で大きな吸光を与えた。また、塩酸濃度が 2 N を越える濃度では、塩化第一スズにより 3 倍のチタンイオンに還元されて 460 m $\mu$  から 550 m $\mu$  の長波長域でもかなりの吸光を与えた。しかし、0.5~2 N 塩酸溶液では、460 m $\mu$  から 550 m $\mu$  の波長域における吸光は非常にわずかであり無視できることがわかった。

以上の結果から、最終溶液の塩酸濃度を 1.5±0.5 N として操作することにした。この条件では、金・スズ呈色体は 3 mg の金濃度まで良好に発色し、またマトリックス金属チタニウムの還元を生ずることなく操作できるのでその影響を無視できる。なお、この塩酸濃度は範囲がせまいので操作的に難点と考えられるが、後節でのべる実験結果からこのような考えはほとんど不要であることが確認された。

### 3.3 金・スズ呈色体種の吸収曲線と測定波長

金 0, 1.0, 2.0, および 3.0 mg のおのおの溶液に最終塩酸濃度がそれぞれ 0.5, 1.0, 1.5, および 2.0 N になるように塩酸を加えたのち、3.1 の操作を行って発色させ、発色 5 分後より 60 分間に波長 320~600 m $\mu$  における吸光度



Curve A, B, and C are the color from 1.0, 2.0, and 3.0 mg of gold per 50 ml respectively.

Curve D are the blank solutions against water as reference.

Curve E are the solutions contained 0.5g of titanium per 50ml against water as reference.

Plot :

Absorbances were obtained at the following time after the color developed, min: 5 to 10

60 to 70

The arrows indicate the range and the solution in which colloidal gold suspension were formed.

Fig. 1 Effect of the concentration of hydrochloric acid on the color development of gold by the reaction with stannous chloride.

を測定して作成した金・スズ呈色体種の吸収曲線を Fig. 2 に示した。

金・スズ呈色体種は短波長部より長波長部におよぶにしつたがって、なだらかな傾斜をもって吸光度が減少する吸収曲線を与えた。そして、その特徴と認められることは、塩酸濃度の変化によってあたかも色染指示薬-pH の関係についての吸収曲線およびある種の金属指示薬-金属イオン濃度の関係についての吸収曲線に認められる等吸収点に相当する吸収波長を有する吸収曲線を与えていることである。そして、この等吸収点は金濃度によっても少しづつ異なって、0.5~2.0 N 塩酸溶液 50 ml 中金 1.0 mg によって発色した金・スズ呈色体種は波長 470 mμ 付近に、1.0~2.0 N 塩酸溶液で金 2.0 mg によって発色した金・スズ呈色体種は 490 mμ 付近に、およびおなじ濃度範囲の塩酸溶液で金 3.0 mg によって発色した金・スズ呈色体種は 510 mμ 付近に認められた。また、金 2.0 および 3.0 mg の 0.5 N 塩酸溶液で発色した金・スズ呈色体の吸収曲線は、1.0~2.0 N 塩酸溶液で発色した金・スズ呈色体種のそれと比較してかなり異なっていることが認められた。しかし、1.0~2.0 N 塩酸溶液における金・スズ呈色体種の波長 500 mμ 付近における吸光度は、塩酸濃度の変化による影響がわずかであつ

て、金濃度の関数として読みとることができる。

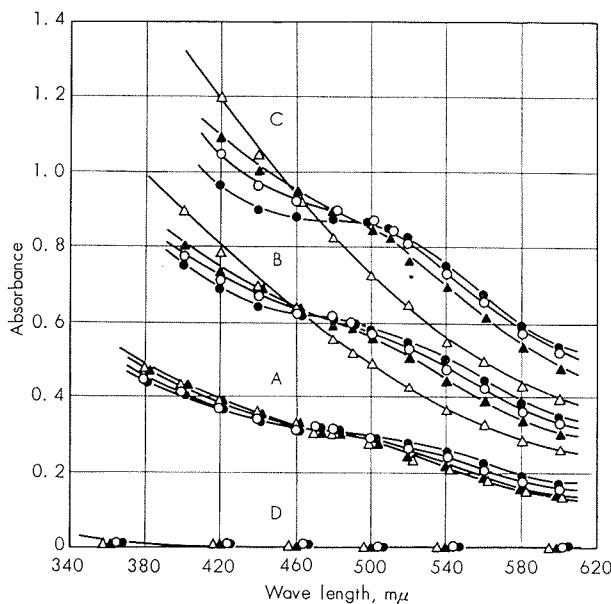
以上の結果から、測定主波長を 500 mμ とした。

#### 3・4 塩化第一スズ溶液の添加量と金・スズ呈色体の吸収曲線

金 0, 1.0, 2.0, および 3.0 mg を含む溶液を調製し、おのおのに塩酸を最終液量時の全塩酸濃度が 1.5 N になるように加え、またおのおの金溶液について塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量を 0.5~3.0 ml に変化して発色させて発色 5 分後より 60 分間に波長 360~600 mμ における吸光度を測定して、金・スズ呈色体の発色におよぼす塩化第一スズ濃度の影響を検討した。測定結果を Fig. 3 に示した。

また、金属チタニウム 0.5 g をはかりとり、標準金溶液は添加しないで操作して塩化第一スズ濃度の影響を検討した。測定結果を Fig. 3 に併記した。

測定結果から、金・スズ呈色体の吸収曲線は塩酸濃度の変化によって変化するのみならず、また塩化第一スズ濃度によってもかなり変化することがわかった。しかし、塩化第一スズ濃度が吸収曲線におよぼす影響は、塩酸のそれと類似はしているが、いくらくら異なって 1.0~3.0 mg の金溶液では金濃度にあまり関係なく等吸収点を波長 500 mμ 付近に与えた。塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量が 0.5 ml

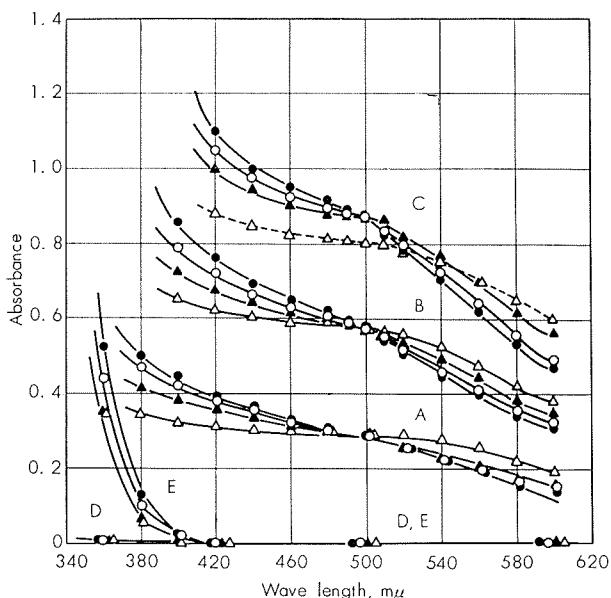


Curve A, B, and C are the color from 1.0, 2.0, and 3.0 mg of gold per 50ml respectively.

Curve D is the blank solutions against water as reference.

—△— : 0.5N HCl      —▲— : 1.0N HCl  
 —○— : 1.5N HCl      —●— : 2.0N HCl

Fig. 2 Absorption curves of the color of gold developed by the reaction with stannous chloride in 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 N hydrochloric acid solution.



Curve A, B, and C are the color from 1.0, 2.0, and 3.0 mg of gold per 50 ml respectively. (Broken line : colloidal gold suspension developed)

Curve D is the blank solutions.

Curve E are the solutions contained 0.5g of titanium per 50 ml.

All Curves were obtained against water as reference.

—△— : 0.5 ml of 1M SnCl<sub>2</sub>/50ml  
 —▲— : 1.0 ml of 1M SnCl<sub>2</sub>/50ml  
 —○— : 2.0 ml of 1M SnCl<sub>2</sub>/50ml  
 —●— : 3.0 ml of 1M SnCl<sub>2</sub>/50ml

Fig. 3 Absorption curves of the color of gold developed by the reaction with various amounts of stannous chloride in 1.5 N hydrochloric acid solution.

(以下) の金 3.0 mg を含む溶液では、発色と同時にコロイド状沈殿を生成した。この結果から、塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量が 1~3 ml の範囲のとき金 3 mg まで発色させることができて、波長 500 m $\mu$  における吸光度は金濃度に関して定量的にあつかうことができることがわかった。

しかし、発色した溶液のうちに確率は小さかったが、コロイド状沈殿を生成するものが認められた。そこで、この生因を明らかにするためにくわしく検討した結果、塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加操作に原因したものであることがわかった。すなわち、試験液中において局部的に塩化第一スズ濃度が高くなった溶液ではそのほとんどがコロイド状沈殿を生成したが、試験液をよくふりまぜながら塩化第一スズ溶液 (1 M) を加えたときには分光光度的に透明な発色溶液としてあつかうことができた。

なお、波長 500 m $\mu$  付近におけるチタニウム溶液の吸光度は、空試験溶液の吸光度と一致して小さく無視できるので、塩化第一スズ溶液 (1 M) 0.5~3.0 ml の添加量にもとづく影響はないものと考えてよいことがわかった。

以上の結果から、塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量を 2.0 ml とし、試験液をよくふりまぜながら加える。

### 3・5 ホウフッ酸および硫酸濃度

標準金溶液を分取して調製した溶液およびチタニウム合成試料を用いて、金・スズ呈色体の発色におよぼすホウフッ酸および硫酸濃度の影響を検討した。実験結果の一例を Table 1 に示した。

ホウフッ酸は、溶液 50 ml 中フッ化水素酸 (46%) として 5 ml およびホウ酸 2.5 g に相当する濃度まで影響を認めなかった。硫酸は 0.7 N まで許容できたが、この濃度を越えると吸光度が高くなる傾向が認められた。そして、金 2.0 mg の溶液では 3.5 N、また金 3.0 mg の溶液では 2.1 N の硫酸濃度になると発色と同時にコロイド状沈殿を生じたので注意する必要があった。なお、ホウフッ酸および硫酸とともに許容濃度範囲にあるときには、金・スズ呈色体の吸収曲線に全く影響しないことを確認した。

以上の結果から、チタニウム合金試料の分解にはフッ化水素酸を用いることができる。そして、このフッ化物錯イオンの生成定数が大きいために、金・スズ呈色体の発色に適切な遊離塩酸濃度に影響を与えることなく操作できることがわかった。

### 3・6 硝酸濃度の影響と尿素の添加効果

前の実験に用いたのとおなじ金溶液およびチタニウム合成試料を用いて、金・スズ呈色体の発色におよぼす硝酸濃度の影響と尿素の添加効果を検討した。また、金約 5 % を含むチタニウム・金合金試料によって、硝酸添加による試料の完全溶解の確認を行なった。実験結果を Table 2 および Fig. 4 に示した。

硝酸は 0.3 N まで影響を認めなかった。尿素は溶液 50 ml 中 3 g まで許容できた。また、硝酸-尿素系では溶液 50 ml 中硝酸 3 ml・尿素 3 g の濃度まで許容できた。そして、こ

**Table 1** Effects of concentrations of fluoboric acid and sulfuric acid on the development of red-brown color of gold by stannous chloride.

Gold added, mg/50 ml	Concentrations of acids			Absorbance at 500 m $\mu$ , $\times 10^{-3}$
	Hydrofluoric acid (46%), ml/50ml	Boric acid, g/50ml	Sulfuric acid, ml/50ml	
0	0	0	0	4
	5	2.5	0	4
1.0	0	0	0	290
	1	0.5	0	284
	3	1.5	0	284
	5	2.5	0	290
2.0	0	0	0	569
	1	0.5	0	569
	3	1.5	0	572
	5	2.5	0	577
3.0	0	0	0	863
	1	0.5	0	857
	3	1.5	0	857
	5	2.5	0	854
0	3	1.5	0	3
	3	1.5	5	3
1.0	3	1.5	1	285
	3	1.5	3	301
	3	1.5	5	310
2.0	3	1.5	1	577
	3	1.5	3	611
	3	1.5	5	620*
3.0	3	1.5	1	854
	3	1.5	3	863*
	3	1.5	5	772*

\*The colloidal precipitates of gold were formed in these solutions.

これらが金・スズ呈色体の吸収曲線におよぼす影響についてみると、硝酸は0.3Nまでほとんど影響しないことを確認したが、尿素（および硝酸-尿素系）はFig.4に示したように波長400～480m $\mu$ における吸光度を高くする傾向が認められた。しかし、測定主波長500m $\mu$ 付近ではその影響を無視できた。

Table 2に示したマトリックス金属のチタニウム溶液についてみると、尿素を全く添加しないで以後の操作を行った溶液では、塩化第一スズ溶液の添加によって3価のチタンイオンを一部生成して吸光し妨害した。しかし、尿素1gを加えた溶液ではチタニウム0.5gまでその影響を無視できた。また、0.01の吸光度差を生ずる濃度を許容範囲とするとときには、チタニウム1gまで寛容できるものと考えられる。

以上の結果および金約5%を含むチタニウム合金試料の溶解実験結果から、硝酸の添加量を1mlまたは尿素の添加量を2gとした。

**Table 2** Effects of concentrations of nitric acid and urea on the development of red-brown color of gold, and on the titanium solution by stannous chloride.

Matrix metal added, g/50ml	Gold added, mg/50ml	Nitric acid added, ml/50ml	Urea added, g/50ml	Stand time, min		
				5	30	60
	0	1.0	0	2		2
	0	1.0	1	3		2
	0	1.0	3	3		3
	0	3.0	3	2		1
	1.0	1.0	0	282		282
	1.0	1.0	1	282		282
	1.0	1.0	3	286		286
	1.0	2.0	2	283		284
	1.0	3.0	3	284		284
	2.0	1.0	0	567		567
	2.0	1.0	1	567		570
	2.0	1.0	3	567		572
	2.0	2.0	2	564		574
	2.0	3.0	3	569		574
	3.0	1.0	0	857		857
	3.0	1.0	1	854		854
	3.0	1.0	3	857		866
	3.0	2.0	2	854		854
	3.0	3.0	3	870		870
	0	1.0	0	64	28	15
0.5	0	1.0	1	4	4	4
	0	1.0	0	76	46	29
	0	1.0	1	7	9	11
1.0	0	1.0	2	9	11	11

### 3.7 錯形成剤の溶存

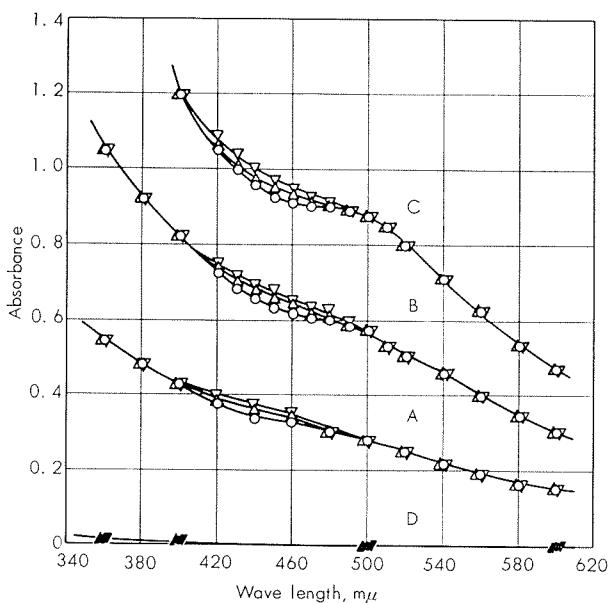
標準金溶液の一定量を分取して調製した溶液を用いて、金・スズ呈色体の発色におよぼすクエン酸およびEDTA濃度の影響を検討した。

実験の結果溶液50ml中クエン酸は2M溶液12mlまで、またEDTAは0.25M溶液5mlまで影響を認めなかった。なお、EDTAの添加量がさらに多い金2.0および3.0mgの溶液では、発色と同時にコロイド状沈殿を生成した。この原因の一つとして、操作条件ではEDTAの $\alpha_H$ 函数がかなり大きくなっていることから二ナトリウム塩として含まれているナトリウムが遊離してこれが電解質を形成するので、金・スズ呈色体の溶存状態に影響をおよぼしたのではないかと考えられる。

以上の結果から、試料分解時におけるチタニウムの加水分解反応を防止するために、クエン酸溶液(2M)8mlを加えることにした。

### 3.8 液温の影響と呈色の安定性

金溶液とチタニウム合成試料を用い、発色時の液温を10～40°Cに変化して、金・スズ呈色体の発色におよぼす液温の影響と呈色の安定性を検討した。実験結果をTable



Curve A, B, and C are the color from 1.0, 2.0, and 3.0 mg of gold per 50 ml respectively.

Curve D is the blank of reagents against water as reference.

—○—, —●— : Absence of urea  
—△—, —▲— : 1.0g of urea/50ml  
—▽—, —▼— : 3.0g of urea/50ml

Fig. 4 Effect of the concentration of urea on the absorption curves of the color of gold developed by the reaction with stannous chloride.

3に示した。

金・スズ呈色体の発色とその呈色の安定性におよぼす液温の影響は、金溶液とチタニウム合成試料溶液との間に大差はなく、どちらの溶液もよく一致した発色経過を与えた。発色におよぼす影響を発色5分後の吸光度について比較してみると、金・スズ呈色体は20~30°Cの溶液ではほぼしゅん間に発色するものと考えられよく一致した吸光度を与えた。しかし、10°Cの溶液ではやや低く、また40°Cの溶液ではやや高い吸光度を与えた。発色30分後を比較すると、10~30°Cの各溶液間の吸光度差は0.01以下となって液温の影響を無視できた。呈色の安定性についてみると、10°Cの溶液では発色30分後より2時間30分、20°Cでは発色直後より3時間、また30°Cでは金2mg以下の溶液では発色直後より2時間、そして3mgの溶液では約1時間安定であった。呈色の不安定性は液温が高くそして金濃度が高い溶液ほど大きく認められた。液温が40°Cになると金2mg以下の溶液では発色1時間後より、そして3mgの溶液では30分後より吸光度が減少し始めたので、この条件ではもはや定量的結果を得ることがむずかしいことがわかった。

チタニウム合成試料溶液についても同様な結果が得られた。

以上の結果から操作時の液温を10~30°Cとした。ただし、10°C付近で操作するときには発色30分後より60分以

内に測定し、また20~30°Cで操作するときには発色10分後より60分以内に測定を行う。なお、一そろ正確な結果を得るためにには、10~30°Cの一定温度で操作することが望まれる。

Table 3 Effect of temperature on the development of red-brown color of gold by stannous chloride and on the stability of the color.

Matrix metal added, g/50ml	Gold added, mg/50ml	Temperature of the test solution, °C	Stand time, min						
			Absorbance at 500 mμ, ×10 <sup>-3</sup>						
			5	30	60	90	120	150	180
Without matrix metal, or	0	10	4	3	4	4	5	4	2
	0	20	4	4	4	4	6	5	4
	0	30	3	4	4	4	4	2	4
	0	40	4	4	2	5	3	4	7
	1.0	10	282	283	283	282	283	283	280
	1.0	20	290	291	292	286	286	285	282
	1.0	30	288	290	291	292	288	282	276
	1.0	40	303	305	294	292	284	270	272
	2.0	10	558	561	565	565	565	565	562
	2.0	20	570	577	580	577	578	574	567
with titanium 0.5	2.0	30	570	577	565	560	541	527	520
	2.0	40	590	587	583	582	572	564	551
	3.0	10	827	854	860	854	854	854	851
	3.0	20	854	857	857	857	857	857	851
	3.0	30	860	866	870	870	863	851	836
	3.0	40	863	851	839	824	810	788	752
	0	10	7	7	9	11	10	11	13
	0	20	6	8	9	10	9	10	12
	0	30	6	12	14	14	14	15	14
	0	40	7	13	12	12	10	10	9
Titanium 1.0	1.0	10	276	284	284	284	284	284	286
	1.0	20	284	292	290	290	284	284	284
	1.0	30	284	286	288	286	288	276	276
	1.0	40	308	306	301	294	284	278	268
	2.0	10	553	570	574	574	574	577	574
	2.0	20	574	572	577	574	570	569	572
	2.0	30	574	577	574	569	561	553	554
	2.0	40	577	585	580	561	550	526	506
	3.0	10	821	857	857	860	857	863	857
	3.0	20	854	863	863	860	863	860	857
	3.0	30	857	863	857	840	818	796	790
	3.0	40	860	857	848	833	818	801	796

### 3.9 諸元素の影響

金1.0, 2.0, および3.0mgを含む金溶液および空試験溶液のおおのに諸元素溶液を各種液量添加して調製した試験溶液を用いて、金・スズ呈色体の発色および呈色の安定性におよぼす諸元素の影響を、発色5分後と60分後における吸光度を測定して検討した。実験結果をTable 4に示した。

**Table 4** Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of gold.

Element	Added as	Amount that did not interfere*, mg/50ml
Aluminium	AlCl <sub>3</sub>	50
Barium	BaCl <sub>2</sub>	5
Beryllium	BeSO <sub>4</sub>	5
Cadmium	CdCl <sub>2</sub>	5
Calcium	CaCl <sub>2</sub>	5
Chromium	CrCl <sub>3</sub>	3
Cobalt	CoCl <sub>2</sub>	3
Copper	CuSO <sub>4</sub>	5 (M.A.P.** at 2.0 mg gold level) 3 (M.A.P. at 3.0 mg gold level)
Iron	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10
Lead	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5
Magnesium	MgCl <sub>2</sub>	10
Manganese	MnSO <sub>4</sub>	10
Molybdenum	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.10 (M.A.P. at 2.0 mg gold level) 0.05 (M.A.P. at 3.0 mg gold level)
Nickel	NiCl <sub>2</sub>	10
Palladium	PdCl <sub>2</sub>	0.005 (M.A.P.)
Phosphorus	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3
Platinum	PtCl <sub>2</sub>	0.030 (M.A.P.)
Silicon	Ti-Si alloy	10
Silver	AgNO <sub>3</sub>	0.010 (M.A.P.)
Tin	SnCl <sub>4</sub>	300
Titanium	Metal	1000 (permissible amount)
Tungsten	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	5
Vanadium	Na <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0 (M.A.P.)
Zirconium	Metal	1000 (permissible amount)

\* Under the conditions of the determination at 5 to 60 min after the color of gold was developed by the addition of stannous chloride solution at the temperature range of 18 to 25°C.

\*\* M.A.P. means maximum amount permissible.

チタニウムおよびジルコニウムはおののおの 0.5 g まで影響を認めなかった。また、0.01 の吸光度差を生じた濃度を許容範囲とするとき、それぞれ 1 g まで許容できた。

Cr<sup>3+</sup> および Co<sup>2+</sup> は、金・スズ呈色体の発色には影響しなくておののおの 3 mg まで許容できた。しかし、どちらも 3 mg 以上溶存するときには吸光して妨害するが、この場合にはそれれにもとづく吸光度を補正することによっておののおの 10 mg まで許容できることを確認した。Cu<sup>2+</sup> は金 2.0 mg の溶液では 5 mg まで、また 3.0 mg の溶液では 3 mg まで許容できた。銅濃度がさらに高い溶液では、金・スズ呈色体は発色と同時にコロイド状沈殿を生成した。Mo<sup>6+</sup> は、発色 5 分後より 15 分間に測定するときには 500 μg まで許容できた。しかし、測定を 60 分以内とするときには、金濃度によって異なり、金 2.0 mg の溶液では 100 μg また金 3.0 mg の溶液では 50 μg まで許容できた。以後時間が経過するにつれて呈色を褪色させ、そしてコロイド状沈殿を生成させて妨害した。Pd<sup>2+</sup> および Pt<sup>2+</sup> は、ともに Mn<sup>2+</sup>-Sn<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 機構において Pd<sup>2+</sup> は黄緑色<sup>5)</sup> また Pt<sup>2+</sup> は黄色錯イオンを生成するので吸光して妨害したが、Pd<sup>2+</sup> は 5 μg および Pt<sup>2+</sup> は 30 μg まで許容でき

た。なお、この場合 Pd<sup>2+</sup> が 10 μg 以上また Pt<sup>2+</sup> が 30 μg 以上溶存するときには、金・スズ呈色体の発色が著しく不完全になることが認められた。Ag<sup>+</sup> は 10 μg まで許容できた。この濃度を越えると金・スズ呈色体の溶存状態に影響を与えるようであり、金 1.0 mg の溶液では呈色が変化して高い吸光度を与える、また金 3.0 mg の溶液では呈色と同時にコロイド状沈殿を生成して低い吸光度を与えた。V<sup>4+</sup> は 1.0 mg まで許容できた。この濃度を越えると金・スズ呈色体の発色を妨害した。

なお、これら諸元素の許容量は、空試験および金溶液の吸光度と比較して 0.005 の吸光度差を生じた濃度で示した。その他の元素の許容量は、チタニウム合金中に通常含まれる合金元素および不純分の含有量以上であった。

### 3·10 金溶液について

標準金溶液および溶解して得られるチタニウム・金合金試料溶液中の金イオンの安定性を確認するために検討を試みた。試験溶液は、標準金溶液を金 8.0 mg 相当量分取し、これに無関係塩として塩化ナトリウムを 1 M/l になるように加えたのち、塩酸-酢酸ナトリウム-水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を 1 ~ 7 に調節して 100 ml メスフラスコに移し定容として調製した。これらの試験溶液は室温で静置して、一定時間ごとにおののの pH の金溶液 25 ml を分取し、3·1 の塩酸を添加する操作から以後の操作を行って発色させて吸光度を測定した。ただし、硝酸は添加しないで操作した。実験結果を Table 5 に示した。

**Table 5** Stability of aqueous solution of gold.

pH of original gold solution*	Stand time of original gold solution, hr		
	0.1	3	24
Gold found (as absorbance at 500 mμ)**			
1.0	0.582	0.572	0.582
2.0	0.583	0.572	0.583
3.0	0.583	0.577	0.585
4.0	0.582	0.583	0.582
5.0	0.585	0.585	0.585
6.0	0.585	0.582	0.582
7.0	0.582	0.582	0.572

\* Each solution was containing 8 mg of gold in total 100 ml of 1 M sodium chloride solution. The gold was provided from standard gold solution (200 μg of gold per ml) in 0.09 N hydrochloric-and 0.03 N nitric acid.

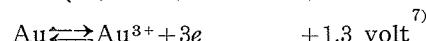
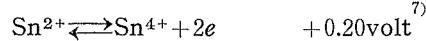
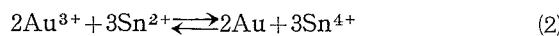
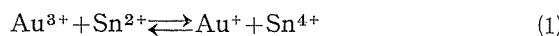
\*\* Absorbances were determined according to the developed procedure using 25 ml aliquots removed from respective original gold solution at different stand time.

塩酸-硝酸を溶媒とした金溶液は非常に安定であって、<sup>7)</sup> pH 7 においても全く加水分解しないことがわかった。この結果から、立案した操作条件では、金はイオンとして完全に溶存していることが確認できた。

### 3·11 金・スズ呈色体の発色機構と二、三の溶媒中への分配について

前節までの実験結果から、3·1 の操作条件における金イオンの発色が、Mn<sup>2+</sup>-Sn<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 機構による一連の特殊な呈色反応に属しているものであることは明らかである。こ

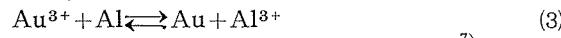
こで、この場合の呈色反応は単に金イオンの還元によるものであり、またその際の呈色が金イオンの還元反応のある律速過程における金の溶存状態に依存するものであると考えるならば、塩酸溶液におけるつきの酸化還元反応による金の呈色反応を仮定することによって――



類似の呈色または呈色過程を他の適切な還元剤と溶媒種および溶媒濃度を用いることによっても再現できるものと思われる。ここで、式(1)および(2)の反応の平衡定数をおのおの反応の標準酸化電位から求めると、式(1)に関しては  $K_{(1)} = [\text{Au}^+] [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Sn}^{2+}] = 6.0 \times 10^{33}$ 、また式(2)に関しては  $K_{(2)} = [\text{Sn}^{4+}]^3 / [\text{Au}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]^3 = 2.5 \times 10^{111}$  が得られる。

そこで、金溶液を用い、3・1 の操作で硝酸を加えないで、また塩化第一スズ溶液の代りに金属アルミニウム 0.1 g および有機還元剤：チオグリコール酸溶液 (1 M) 5 mL、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1 M) 5 mL、および塩酸ヒドラジン溶液 (1 M) 5 mL を用いて検討した。

実験の結果金属アルミニウムを用いた溶液で金の紫色微粒沈殿を生じたのみで、還元反応途上はもちろんのこと、全くなんらの呈色さえ観察されなかった。なお、この金属アルミニウムによる還元反応の平衡定数は式(3)についてつぎのようになる：



$$K_{(3)} = [\text{Al}^{3+}] / [\text{Au}^{3+}] = 1.7 \times 10^{150}$$

また、3・1 の操作のうちフッ化水素酸とホウ酸および塩酸を添加しないで、1.5 N 硫酸および 0.96 N 硝酸の金溶液を用い、硝酸溶液に対しては尿素添加量を 3 g とし、そして塩化第一スズ溶液は 2 N 硫酸溶液を用いて検討した。実験結果を Table 6 に示した。

硫酸および硝酸-尿素溶液においても 塩酸溶液と同様な金・スズ呈色体の発色が認められた。しかし、硫酸溶液では発色後比較的速かにコロイド状沈殿を生成した。また、硝酸-尿素溶液では発色速度がかなりおそく、そしてほぼ完全発色に近い吸光度を与える時間になるとコロイド状沈殿を生成して以後吸光度を減少することが認められた。なお、これら二種類の溶液中の全塩酸濃度は 0.1 N となるがこれは標準金溶液および塩化第一スズ溶液中に含まれていたものである。ゆえに、この場合の発色はこの塩酸濃度に依存しているものとも思われるが、この考え方によれば Fig. 1 に示した波長 500 m $\mu$  における測定結果と比較して金・スズ呈色体の呈色強度が高すぎることに矛盾がある。

なお、金・スズ呈色体は酢酸イソアミルを用いて抽出することができたが、抽出溶媒中における呈色の安定性は低

Table 6 Color development of gold in hydrochloric acid, sulfuric acid, and nitric acid-urea solution by stannous chloride at 25°C.

Gold solution	Gold added, mg/50 ml	Reagent and its amount added, mL/50mL	Stand time, min			Concentration of hydrochloric acid in final solution, N
			10	30	60	
1.5 N HCl	2.0	2.0 mL of 1 M SnCl <sub>2</sub> ·2N HCl solution	572	572	575	1.6
	2.0	SnCl <sub>2</sub> ·2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	577	582	583	1.6
1.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	2.0 mL of 1 M SnCl <sub>2</sub> ·2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	509	538	481*	0.10
	2.0	SnCl <sub>2</sub> ·2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	565*	572*	527*	0.10
0.96N HNO <sub>3</sub> added 3g of urea per 50 mL	2.0	2.0 mL of 1 M SnCl <sub>2</sub> ·2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	215	468	600*	0.10
	2.0	SnCl <sub>2</sub> ·2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	238	506	593	0.10

\* On standing the colored solutions, the colloidal precipitates of gold developed gradually.

くて速かに褪色した。その他、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、メチルエチルケトン、および酢酸エチルには全く抽出されなかつた。

以上の実験結果および Cassius test による purple がコロイド状の金と水酸化スズよりなるものとされていることから、3・1 の操作条件において発色する呈色体は  $\text{Au}^{3+} - \text{Sn}^{2+} - \text{Cl}^-$  機構において一そう定量的に発色する金およびスズよりなる化学種と考えられるが、本実験範囲からはその溶存組成に関するなんらの解決も見い出すことができなかつた。

### 3・12 金・スズ呈色体の分子吸光係数

各種濃度の金溶液と金属チタニウム 0.5 g に標準金溶液を各種液量添加して調製した合成試料を用い、「4. 分析方法」にしたがって発色させて吸光度を測定し、金添加量との関係で検量線を作成した。これを Fig. 5 に示した。

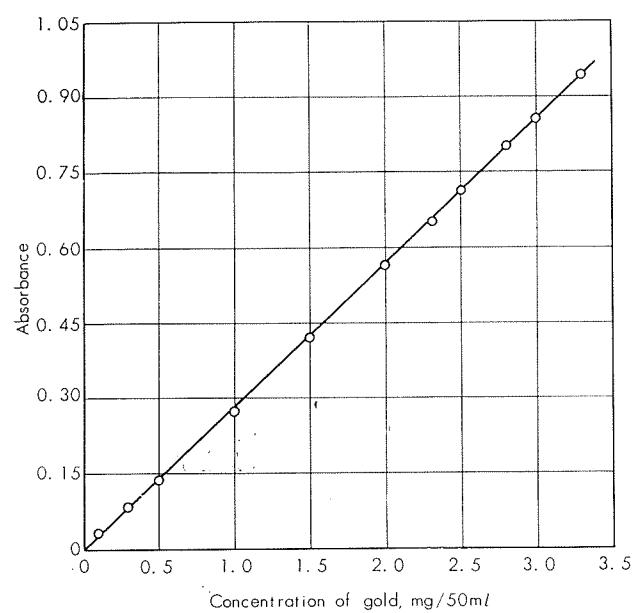


Fig. 5 Calibration curve for gold.

これらの二溶液系で得た同一金濃度の溶液の吸光度は、いずれもよく一致してそのバラツキは吸光度として 0.005 を越えなかつた。Fig. 5 から明らかなように、波長 500 m $\mu$  10-mm セルを用いて溶液 50 mL 中金 3.3 mg までは Beer の法則によくしたがうことが確認できた。金 0.5~3.3 mg の溶液で得られた吸光度から、金・スズ呈色体の金に関する分子吸光係数  $\epsilon_m$  を求め 2828 ( $\pm 28$ ) を得た。

なお、空試験溶液の吸光度は、この機構において反応する元素が含有されていることが通常稀であることから 0.005 を越えない。

#### 4. 分析方法

試料 0.5g<sup>(1)</sup> をポリエチレンビーカーにはかりとり、塩酸 (1+1)<sup>(1)</sup> 12.5 mL とクエン酸溶液 (2M)<sup>(1)</sup> 8 mL およびフッ化水素酸 3 mL<sup>(1)</sup> を加えて湯浴を用いて加熱分解したのち、硝酸 (1+1)<sup>(1)</sup> 2 mL を加えひきつづき加熱して完全に溶解する。つぎに、ホウ酸 1.5 g<sup>(2)</sup> と尿素 2 g を加えて溶解する。

室温に冷却後 50 mL メスフラスコに移し、液温を約 20°C に調節する。

試験溶液をよくふりまぜながら、塩化第一スズ溶液 (1 M)<sup>(3)</sup> 2.0 mL を加えたのち、水で定容としよくふりまぜて発色させる。<sup>(2)</sup>

10 分後に溶液の一部を 10-mm セルにとり、波長 500 m $\mu$ <sup>(4)</sup> で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差し引いたのち、あらかじめ作成してある検量線から試料の金含有量を求める。

[注] (1) 試料のはかりとり量と溶解に用いる酸の使用量は、つきの表に準ずる。

試料の金含有率, %	試料はかりとり量, g	溶解に用いる酸とその使用量			備考
		クエン酸溶液 (2M), mL	フッ化水素酸, mL	ホウ酸, g	
0.01~0.30	1.000	8	3	1.5	{[注](4) 参照}
0.02~0.60	0.500	8	3	1.5	
0.04~1.20	0.250	4	2	1.0	
0.1~3.0	0.100	4	1	0.5	
0.2~6.0	0.500	8	3	1.5	*

\* この操作によるとときには、溶解後の溶液を 250 mL メスフラスコに移し水で定容とする。つぎに、この溶液を正しく 25 mL 分取し

(II). Gold in titanium-gold alloys and titanium-zirconium-gold alloys.

Sample										
Ti-0.01%Au alloy	Ti-0.05%Au alloy	Ti-0.1%Au alloy	Ti-0.2%Au alloy	Ti-0.5%Au alloy	Ti-1%Au alloy	Ti-5%Au alloy	Ti-1%Zr-0.1%Au alloy	Ti-5%Zr-0.1%Au alloy	Ti-10%Zr-0.1%Au alloy	Ti-30%Zr-0.1%Au alloy
Gold found, %										
0.008	0.053	0.099	0.197	0.48 <sub>3</sub>	0.98 <sub>2</sub>	5.02	0.103	0.110	0.103	0.103
0.010	0.052	0.100	0.195	0.47 <sub>6</sub>	0.97 <sub>6</sub>	5.02	0.103	0.110	0.101	0.103
0.008	0.051	0.100	0.204	0.47 <sub>9</sub>	0.97 <sub>2</sub>	5.00	0.103	0.112	0.100	0.103
0.007	0.053	0.101	0.198	0.48 <sub>3</sub>	0.96 <sub>6</sub>	5.07	0.104	0.108	0.101	0.104
0.008	0.051	0.102	0.200	0.48 <sub>3</sub>	0.97 <sub>2</sub>	5.02	0.103	0.107	0.101	0.104
Gold found average, %										
0.008	0.052	0.100	0.199	0.481	0.974	5.03	0.103	0.109	0.101	0.103

3 ml を加えたのち 50 ml にうすめ 0.5~2 N 塩酸溶液とするとき、金 3 mg まで定量的に発色し、この呈色体の波長 500 m $\mu$  における吸光度は Beer の法則にしたがうものとみてよいので、この条件を利用して金を吸光光度定量できることがわかった。

i. 0.5~2 N 塩酸溶液で発色した呈色体の吸収曲線は、塩酸濃度によって変化し、金 1 mg の溶液では 470 m $\mu$  付近に、金 2 mg の溶液では 490 m $\mu$  付近に、および金 3 mg の溶液では 510 m $\mu$  付近に等吸収点を与えた。同様な現象が塩化第一スズ濃度の変化にともなって認められた。しかし、等吸収点は金濃度にほとんど無関係に 500 m $\mu$  付近に認められた。

ii. クエン酸溶液 (2 M) は 12 ml まで、ホウフッ酸は フッ化水素酸 5 ml + ホウ酸 2.5 g に相当する濃度まで、硫酸は 0.7 N まで、また硝酸は 0.3 N まで、および硝酸-尿素系では硝酸 3 ml + 尿素 3 g まで影響を認めなかった。なお、尿素の添加によって 3 倍のチタンイオンの生成にもとづく吸光妨害を防止できた。

iii. 呈色は、10°C では発色30分後より60分間、また 20~30°C では発色10分後より60分間最高で一定の吸光度を与えた。

iv. 諸元素のうち Mn<sup>n+</sup>-Sn<sup>2+</sup>-Cl 機構で反応する Pd<sup>2+</sup> および Pt<sup>2+</sup> は妨害した。Mo<sup>6+</sup> は呈色を褪色させ、また V<sup>4+</sup> は発色を妨害した。そして、Ag<sup>+</sup> も妨害した。しかし、これら元素の許容量は、いずれもチタニウム合金中の不純分の含有量以上であった。

v. 測定範囲は波長 500 m $\mu$  10-mm セルを用いて溶液 50 ml 中金 0.1~3.3 mg であった。この条件で求めた金の分子吸光係数は 2828±28 であった。

vi. 金の塩酸-硝酸溶液 ([NaCl]=1) は、pH 7 においても加水分解することなく非常に安定であることを確認した。呈色反応について二、三の検討を試みた結果、呈色体の溶存組成に関する知識を得ることはできなかつたが、その呈色反応は一連の Mn<sup>n+</sup>-Sn<sup>2+</sup>-Cl 機構に属する特殊反応と考えられ、Au<sup>3+</sup>-Sn<sup>2+</sup>-Cl 機構において一そう定量的に発色する金およびスズよりなる化学種であることを考察した。

(2) 分析方法を確立した。  
(3) 確立した方法により、Ti-Au 合金および Ti-Zr-Au 合金中の 0.01~5.0% の金を精度よく迅速に定量できた。

なお、確立した分析方法は、ジルコニウム合金中の金の定量にもそのまま適用できることを確認した。

#### 文 献

- 1) ALLUMINIO vol. XXIX, 7~8 (1960), 368
- 2) F.P.Treadwell, W.T.Hall : *Analytical Chemistry*, 9th ed., vol. II (1942)
- 3) E.B.Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, Inc., New York (1959)
- 4) F.E.Beamish : Anal. Chem., 33 (1961), 1059
- 5) 沢田敏男, 加藤栄 : 日本金属学会誌, 26 (1962), 190
- 6) 沢田敏男, 加藤栄 : 日本金属学会誌, 27 (1963), 42
- 7) F.P.Treadwell, W.T.Hall : *Analytical Chemistry*, 9th ed. vol. I (1959), 515

## 給水用配管の耐凍結割れ性について

廣沢 栄一\* 直江 正久\*

The Freeze-Cracking Resistance of Distributing Pipes

by Eiichi Hirosawa and Masahisa Naoe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 給水用配管の耐凍結割れ性について

広沢栄一\* 直江正久\*

## The Freeze-Cracking Resistance of Distributing Pipes

by Eiichi Hirosawa and Masahisa Naoe

Up to the present time, there have been many protections against freeze-cracking of distributing pipes, but very little work has been reported in the study about the cracking

In this paper the experimental investigation of the cracking for several materials (lead, steel, copper, polyvinyl chloride), and the study of plasticity on the problem are reported.

The results of this work are as follows.

- 1) Perfect freeze-cracking resistance is not obtained.
  - 2) Size effect on the resistance is little.
  - 3) Work-hardening and elongation increase the resistance.
  - 4) The order of freeze-cracking resistance is as follows ; copper (annealed), steel, lead, copper (work hardened), polyvinyl chloride.
  - 5) Defects on and in pipes reduce the resistance

## 1. 緒 言

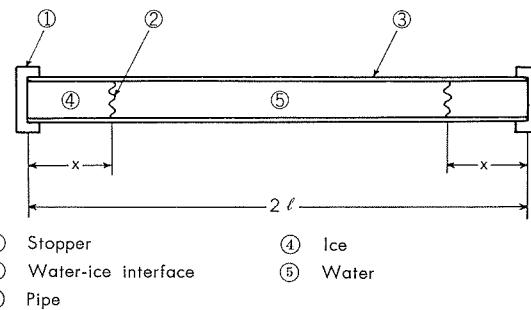
冬期における給水用配管の凍結割れは、とくに寒冷地においては、大きな問題である。凍結の防止方法はいくつか考えられ、実際に行われているが、今まで配水管の材質的な検討はほとんどされていない。現在、配水管として使われている材質は鉛、鋼、銅、また最近では硬質塩化ビニールがある。本報告はこれらの材質でできた各種の管について実際に水を封入し凍結させ、また同時に、いくつかの凍結のモデルを考え、塑性力学的に考察し各材質の持つ性質の何が凍結による割れ、すなわち、耐凍結割れ性にいかにについて検討したものである。

## 2. モ デ ル 1

## 2.1 管内の水の凍結による管内圧の上昇

まず簡単な凍結のモデルを考え耐凍結割れ性について検討してみる。実際の水の凍結による管内圧の上昇は、管の変形、熱膨脹による管、水、氷の体積変化があり、これらを考慮すると複雑になり、簡単には求めにくくなってくる。そこでこれらのこととは無視し、以下のような仮定のもとでモデル1を考えていくこととする。

- 1) Fig. 1 に示すごとく完全剛体でできた管内に水を封入したものとする。
  - 2) 熱膨脹による変化は無視する。
  - 3) 水は Fig. 1 のごとく左右から対称に凍結していくものとする。
  - 4) 水の凍結による体積増加は 9 % とする。
  - 5) 水の圧縮率は  $4.6 \times 10^{-5} / \text{atm}$  とする。
  - 6) 管は薄肉管としてあつかう。



**Fig. 1** Schematic illustration of freezing in the rigid body pipe.

また Fig. 1 に示したとおり管の全長を  $2l$  として左右から対称に凍結した部分の長さを  $x$  とする。このようにして水が凍結したことによって増加した体積はみな水の部分が圧縮されたとして管内圧の凍結による変化を求める(1)式のごとくなる。

ここで  $P$  は管内圧、 $\beta$  は水の圧縮率、 $\alpha$  は水の凍結による体積増加率、 $a = x/l$  である。(1)式に仮定 4), 5) の各値を入れると(2)式のごとくなる。

ここで(2)式で表わされる管内圧の凍結による変化をFig. 2に示しておく。

## 2.2 凍結によって管に加わる応力

いま述べてきた凍結にともなう管内圧の上昇によって管に加わる応力の変化を求めてみる。管の直径を20 mmとし肉厚を1 mmとして管の円周方向に加わる応力の凍結による変化は Fig. 3 に示すとくなる。この場合、管の軸方向に加わる応力は円周方向に加わる応力の半分になり、また半径方向には応力は加わらない。

\* 研究部

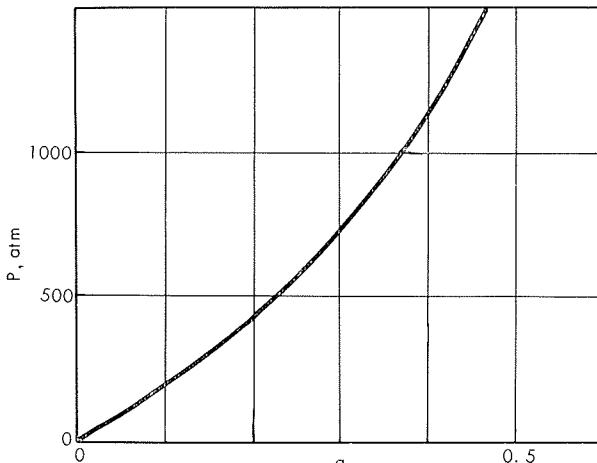


Fig. 2 The variation of pressure with freezing in the rigid body pipe.

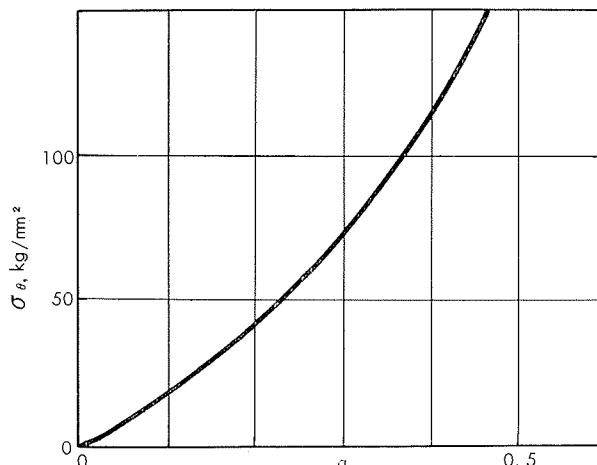


Fig. 3 The variation of hoop stress with freezing in the rigid body pipe.

Fig. 2, Fig. 3 からわかるとおり、凍結による管内圧の上昇は非常に大きく、また管に加わる応力も管内圧に比例し増加する。このことから一般に使われている材料では凍結によって管が塑性変化することが十分考えられる。すなわち凍結に対するモデルとしては、管内の水の凍結によって管が塑性変化を起すことを考慮に入れたものでなければならない。

### 3. モデル 2

#### 3・1 管内の水の凍結による管の変形

塑性変形が生じることを考慮して、モデル 2 を以下の仮定で考えていき、凍結による管の変形について検討する。

- 1) 熱膨脹は無視し管は薄肉管としてあつかう。
- 2) Fig. 4 に示すごとく加工硬化する塑性材料でできた管に水を封入したものとする。
- 3) 水は Fig. 4 に示すごとく左右から対称に凍結し、凍結による水の体積増加によって管が塑性変形するものとする。

- 4) 水の凍結による体積増加は 9 %とする。
- 5) 水の圧縮率は  $4.6 \times 10^{-5} / \text{atm}$  とし、加工硬化による管内圧の上昇のための水の圧縮は、管内圧 250 気圧の時の値で代表させ、また氷は圧縮されないものとする。

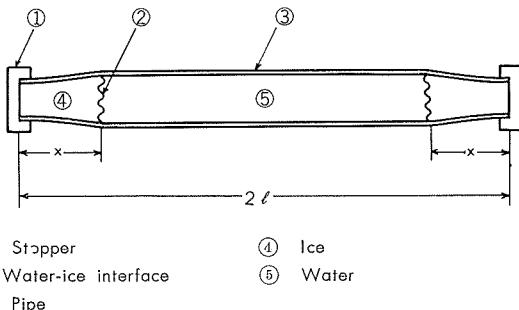


Fig. 4 Schematic illustration of freezing in the real plastic body pipe.

以上の仮定のもので Fig. 4 から凍結した割合  $\alpha$  と断面積  $S$  の関係を求めてみる。 $\alpha=0$  で  $S=S_0$  とし、また凍結によっておしおけられた水の凍結した部分に対する割合を  $\xi$  とし(3)式で表わす。

$$\xi = (1-\beta P) \cdot \alpha / (1+\alpha) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで仮定 4), 5)から  $\xi$  は 0.082 となり、またモデル 2において仮定から(4)式のごとき微分方程式が成り立つ。

$$\frac{dS}{da} = \xi S / (1-\alpha) \quad \dots \dots \dots (4)$$

この微分方程式をさきほどの初期条件のもとで解き、管の円周方向の歪み量  $\varepsilon_\theta$  を求めると(5)式のごとくなる。

$$\varepsilon_\theta = (\xi/2) \cdot \ln(1-\alpha)^{-1} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $\varepsilon_\theta$  と  $\alpha$  との関係を図で示す Fig. 5 のごとくなる。なお管内圧による管の変形では、管の軸方向の歪みは生じないので、 $\varepsilon_\theta$  と管の半径方向の歪み量  $\varepsilon_r$  との間には(6)式が成り立つ。

$$\varepsilon_\theta + \varepsilon_r = 0 \quad \dots \dots \dots (6)$$

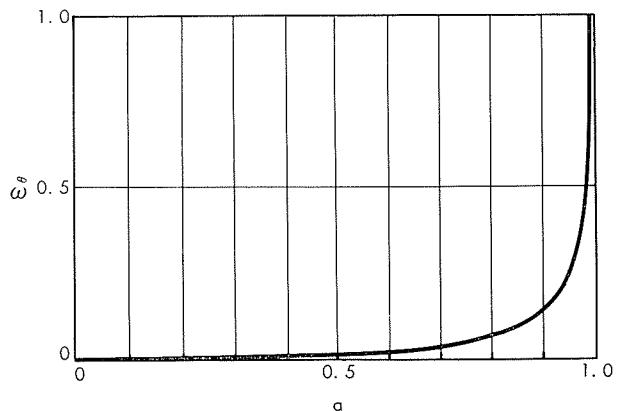


Fig. 5 The variation of hoop strain with freezing in the real plastic body pipe.

### 3・2 モデル 2 に対する考察

Fig. 5 からわかるとおり、モデル 2 では凍結の終了近くで歪み量が非常に大きくなり、管は中央で割れてしまうことが考えられ、伸びの大きな材料では幾つかは凍結割れは遅れると思われる。しかし、いかなる材料でも 1 回の凍結によって割れることとなり、とくに凍結終了における歪み量は実際とは違ったものとなっていると考えた方がよい。そこで次に実際に近い凍結のモデルを検討するために、管内に水を封入し凍結の実験を行う。

## 4. 実験

### 4・1 実験方法および測定項目

実験によって凍結のモデルの検討をし、さらに材料の持つ性質についても比較、検討するために、各種の材質、サイズの管を用いた。

実験に用いた管についての材質、サイズおよび機械的性質は Table 1 に示すとおりである。なお管の長さはすべて 2 m である。鋼管は一般にガスの配管に用いられているものであり、鉛管および硬質塩化ビニール管は家庭用の給水用配管として使われているものである。銅管は給水用配管として使われているものおよびその H 材、さらにその他各サイズの管である。管の一端にバルブを、他方の端には栓をそれぞれ取り付け、凍結ごとに水の入れ換えができるようにした。

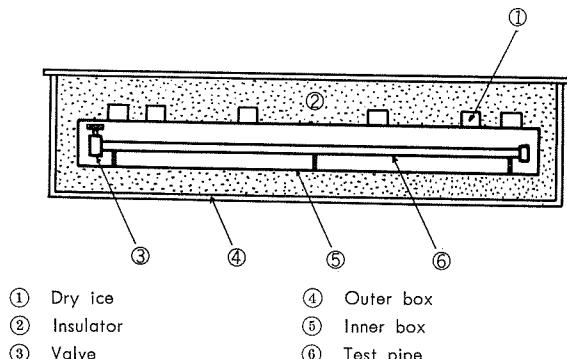


Fig. 6 Apparatus of freeze-cracking test.

凍結には Fig. 6 に示す冷却箱を用い、ドライアイスで冷却をした。凍結ができるだけ管の両端から生じるようにした。冷却箱の断熱材としてはおがくずを用い、外箱は木で、また内箱はアルミニウムでできている。

さてこの実験では以下に示す項目について測定を行うことにした。

- 1) 凍結ごとに管に封入する水の量からの凍結による管内の体積変化。
- 2) 凍結ごとの管の直径変化。(20ヶ所)
- 3) 凍結の際の管(各管 3ヶ所ずつ)および冷却箱内(3ヶ所)における温度変化。
- 4) 管に割れを生じるまでの凍結回数。
- 5) 割れの状態の観察。

なお冷却に用いたドライアイスは 1 回の凍結に 20kg である。また冷却箱には 5 本の管を入れることができる。

### 4・2 実験結果

測定項目の順に実験結果について述べていく。管に封入する水の量による凍結ごとの管内の体積変化は、鋼管、銅管 O 材では 5 % から 6 % であった。この値は水の凍結による体積増加の 9 % に比べ 3 % から 4 % 少ない値になっている。しかしこの差は管の弾性変形および氷の圧縮を考慮すると十分考えられる値である。Fig. 7 に凍結ごとの管の体積変化の一例を示す。

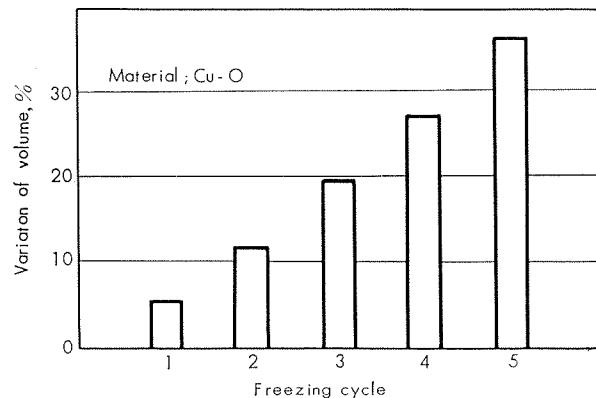


Fig. 7 The variation of volume of the pipe with freezing.

Table 1 Details of the specimens in experiment.

No	Material	Size of pipe		Tensile properties		
		Diameter, mm	Thickness, mm	Yield strength*, kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %
1	P.V.C.	18.0	2.5	—	—	—
2	Pb	19.8	3.4	—	—	—
3	Cu-H	15.0	0.85	—	44	9
4	Cu-O	15.0	0.85	5	25	51
5	Cu-O	24.8	2.6	5	24	58
6	Cu-O	21.7	2.8	5	24	55
7	Cu-O	21.7	2.8	5	24	55
8	Steel	21.7	2.8	26	40	40
9	Steel	21.7	2.8	26	40	40

\* 0.2% offset

Table 2 The deformation of pipe by freezing.

Material ; Cu-O	Freezing cycles ; 5	Distance of each measurement point ; 100 mm	Diameter of pipe before freezing ; 24.8 mm							
Point number	1	2	3	4	5	6	7*	8	9	10
Diameter after freezing, mm	25.5	25.0	25.0	25.0	27.0	27.5	29.5	27.8	27.9	27.9
Point number	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Diameter after freezing, mm	28.0	28.0	28.2	28.6	28.0	27.9	27.6	27.4	27.0	26.6

Number 1 ; Valve side

Number 20 ; Stopper side

\* Break point

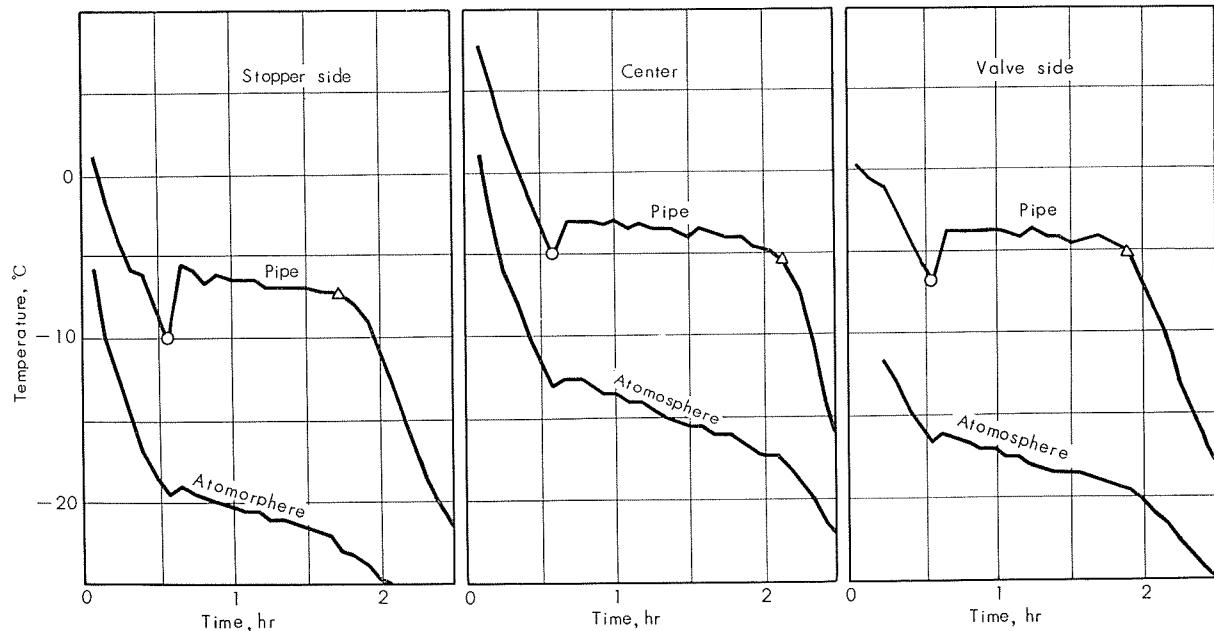
 $\triangle$  = End of freezing $\circ$  = Beginning of freezing

Fig. 8 The temperature of the test pipe and atmosphere.

同様にこの凍結後の管の体積変化の小さいことは、凍結後の管の直径の変化からもいえることである。銅管O材の場合、凍結5回の時の管の直径をTable 2に示しておく。Table 2での値からわかるように1回の凍結で管の体積が9%も増加していない。

さて凍結の際、管の中央および両端近く、またおのののまわりの空気の温度を5分おきに測定した。銅管O材について測定した結果についてFig. 8に示す。ほかの材質、サイズの管についてもほぼ同様な温度変化が見られた。温度の測定にはアルメル・クロメル熱電対を用いた。マイクロボルトメーターで電圧を読み取り、その値を温度に換算した。感度、精度とも一般の水銀温度計よりよい。この凍結の際の管および空気の温度変化から管内での水の凍結に対してもいえることを以下に示す。

- 1) 管内の水の凍結においても、他の物質の凝固にみられるように過冷却が起きている。
- 2) 実験における管内での水の凍結は過冷却後、管の全長にわたって同時に始まる。
- 3) 凍結は管のまわりの空気の温度の低い部分、すなわち管の両端から終っている。このため割れは管の中央で起ることになる。

Table 3 Freezing cycles and failure.

No.	Material	Freezing cycles at failure
1	P.V.C.	1
2	Pb	3
3	Cu-H	1
4	Cu-O	5
5	Cu-O	5
6	Cu-O	5
7	Cu-O	6
8	Steel	2
9	Steel	2

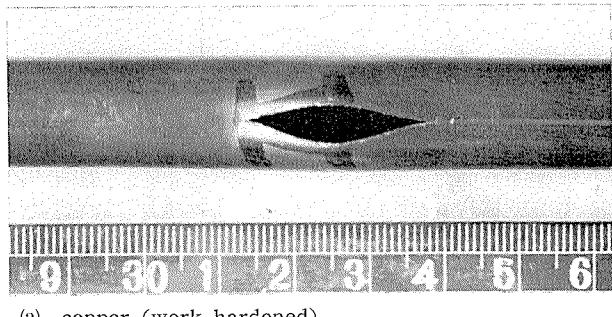
ここで各管の凍結によって割れが起るまでの凍結回数をTable 3に示す。モデル2による結論と同様、伸ビのない材質、たとえば銅H材、硬質塩化ビニールの管は1回の凍結で割れている。しかし伸ビのある材質でできた管での結果からみると、かならずしも伸ビのあることのみが凍結割れの起るのを遅らすことにはならないことがわかる。たとえば、鉛は伸ビの大きな材質でありながら銅O材の半分の凍結回数で割れを起している。鉛管の割れ口と銅管O材の割れ口の形からみると、鉛管の場合、割れ口の近くのみ

が非常に変形し、銅管O材の場合、割レロの近くに大きく変形しているが、それ以外も変形している。これは明らかに鉛管は銅管に比べ変形の際ネッキングが起りやすいことを示している。すなわち凍結による管の割れに対しては、ネッキングが伸びと同様重要なものであることがわかる。各管の凍結による割レロの状態を Photo. 1 に示す。銅H材、硬質塩化ビニールはほとんど変形せず割れている。鋼管は本来伸びのある材質でありながら、低温ゼイ性のためにあまり変形せず、少ない凍結回数によって割れたことがわかる。

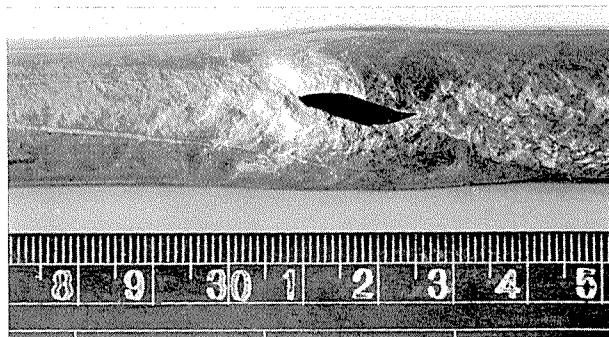
なお測定項目にはなかったが、凍結途中の氷の状態を調べたところ、管内部で管状になっていた。

ここで実験結果をまとめてみる。

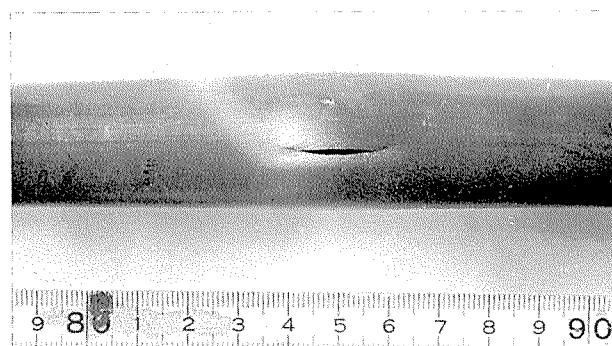
- 1) 水は2%ほど圧縮され凍結している。
- 2) 管内での水の凍結の際にも他の物質と同様、摂氏にして数度の過冷却がみられる。
- 3) 管内の水の凍結は、過冷却後、管の全長にわたって始まり、両端がまず全部凍結し、最後に中央で凍結終了している。このため割れは管の中央で起る。
- 4) 管の凍結による割れに対しては、伸びのあることと同様、ネッキングの起しにくいくることも重要である。
- 5) 管に封入した水は Fig. 9 に示す形まで過冷却後短い時間で凍結し、その後管の各部分で同心円的に外側から凍結していく。



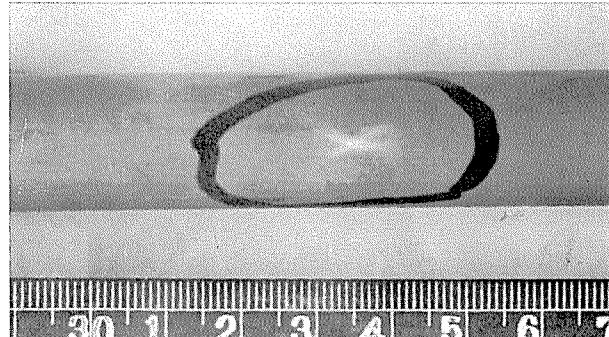
(a) copper (work hardened)



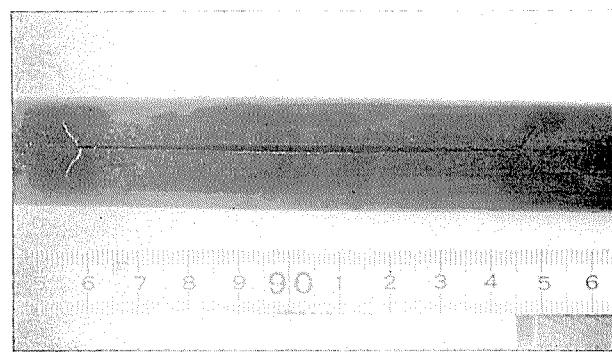
(d) lead



(b) copper (annealed),



(e) polyvinyl chloride



(c) steel

Photo. 1 (a)~(e) The crack of pipes at freezing.





R67

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 2 April 1966

---

## JIS 耐食アルミニウム合金 7種の MIG 溶接

杉山禎彦

住友軽金属工業株式会社

## JIS 耐食アルミニウム合金7種のMIG溶接\*

杉山禎彦\*\*

## MIG Welding of JIS A2P7 Aluminum Alloy

by Yoshihiko Sugiyama

In the U.S.A. the modified aluminum alloy filler metals such as 5183, 5356 and 5556 have been developed for welding Al-4~5% Mg base metals so that they may have their own uses for the specified base metals as seen in the examples of 5183 filler metal to 5083 alloy and 5556 filler metal to 5456 alloy, though in some cases they seem to be handled as a group because of their approximately equal Mg contents, while in the U.K. and Canada only NG 6 and Alcan 56 S filler metals are available respectively for welding these base metals.

This study has been made to compare the properties of welds in JIS A2P7 (A.A. 5083, B. S. N8) alloy made with 5083, 5183 (only for cracking test) 5056, Alcan 56S, AWCO NG 6, 5356 and 5556 filler metals.

The results obtained are summarized as follows.

(1) The chemical analyses of the deposited metals made on 99.85% Al plate showed that Mg loss increased with welding current and seemed to be affected by arc voltage. Mg loss estimated from weld metals in A2P7 alloy made with various filler wires was 5 to 8% of the Mg content in the wire. Regarding minor alloying elements, Ti seemed to be lost, but no Mn and Cr losses occurred.

(2) The fish-bone cracking tests for A2P7 and A2P1 (A.A. 5052) alloys indicated that A2P1 was apparently more susceptible to cracking than A2P7 alloy, but the cracking susceptibilities in both alloys were little affected by the filler rods used. Whether Ti is of any significance or not for cracking sensitivity remains to be investigated.

(3) There was little difference in the gas contents between the mechanically finished Alcan 56 S and the chemically finished AWCO NG 6, as well as the gas contents of their weld metals. Therefore, it is difficult to point out which type of filler metal is more desirable. But the chemically finished filler metals except NG 6 contained a large amount of gases. This means that care should be taken in performing the chemical cleaning method.

(4) The total gas and hydrogen contents of filler metals reduced to 4.82~6.49 cc/100g and to 1.35~2.33 cc/100 g in the weld metals respectively. These values of gas contents had no effect on the X-ray grade porosity.

(5) The mechanical properties of the welded joints were little affected with filler metals used.

## 1. はしがき

近年構造用アルミニウム合金として広く使用されるようになった A.A. 5083 合金 (B.S. N8, JIS 耐食アルミニウム合金 A2P7 相当) の溶接においては、従来は母材と同質のあるいは 5056 ワイヤが使用されていたが、最近になって、米国では Al-Mg 系合金とともに、各種のワイヤが開発され、Al-4~5% 合金のみでも 5183, 5356 および 5556 ワイヤなどが用いられるようになった。これらのワイヤは 5183 ワイヤが 5083 合金に、また 5556 ワイヤが 5456 合金に対するように、特定の材質に対して用途を有するが、他方では Mg の含有量が近接しているために、5183, 5356

および 5556 ワイヤでもよいというように一つのグループ<sup>2)</sup><sup>3)</sup><sup>4)</sup>としても取扱われている。また英国やカナダにおいては、4~5% の Mg を含むワイヤとしては一種類のみが使われている (Table 1 および Table 2)。いっぽうわが国においては、アルミニウムおよびその合金の溶接ワイヤに関する規格の制定が遅れていたこともあって、A2P7 合金の溶接には画一化されたワイヤが用いられず、一般には母材と同質のワイヤが多く使用されているようであるが、ごく最近になってようやく規格が制定され、Al-4.5~5% Mg 合金ワイヤとして、5183, 5356 および 5556 ワイヤが規格化された。これらのワイヤは Table 1 に示したように、化学成分が近接しているので、いずれのワイヤを用いても溶接部の性質に著しい差異が生ずるとは考えられないが、本実

\* 溶接学会昭和38年度秋季全国大会にて発表

\*\* 研究部

**Table 1** Chemical compositions of JIS A2P7, B.S. N8, A.A. 5083 alloys and various Al-Mg filler wires containing about 5% Mg.

Classification		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
Base metal	5083 (USA)	0.40	0.40	0.10	0.50~1.0	4.0~4.9	0.25	—	0.25	0.15	rem.
	N8 (UK)	0.40	0.40	0.10	0.50~1.0	4.0~4.9	0.25	—	0.20	0.15	rem.
	A2P7 (Japan)	0.40	0.40	0.10	0.30~1.0	3.8~4.8	0.50	—	0.10	0.20	rem.
Filler wire	5183 (USA)	0.40	0.40	0.10	0.50~1.0	4.3~5.2	0.05~0.25	—	0.25	0.15	rem.
	5356 (USA)	Si+Fe<0.50	—	0.10	0.05~0.02	4.5~5.5	0.05~0.20	—	0.10	0.06~0.20	rem.
	5556 (USA)	Si+Fe<0.40	—	0.10	0.50~1.0	4.7~5.5	0.05~0.20	—	0.25	0.05~0.20	rem.
	Alcan 56S (Canada)	0.30	0.40	0.10	0.05~0.20	4.5~5.6	0.05~0.20	—	0.10	—	rem.
	NG6 (UK)	0.6	0.7	0.10	1.0	4.5~5.5	0.5	—	0.10	0.20	rem.

Note: Single values shown are maximum percentage.

**Table 2** Recommended filler wires for welding 5083 or N8 alloy.

First choice	Second choice	Third choice	Remarks
5183	5556	5356	AWS A5.10-61T, ASTM B285-61T (USA)
NG6 (B.S. 2901)	—	—	B.S., A.D.A., B.W.R.A., AWCO (UK)
Alcan 56S	—	—	Alcan (Canada)
A5556	A56	—	Air Reduction (USA)
Oxweld No. 67 (5356)	—	—	Linde (USA)

Note: A.D.A.: Aluminium Development Association  
B.W.R.A.: British Welding Research Association  
AWCO: Aluminium Wire & Cable Co., Ltd.

験では A2P7 合金の MIG 溶接において、まずアーチ移行中の Mg を主とする含有成分の損失量を取上げ、ついで外国製ワイヤを含む各種の溶接ワイヤを用いて溶接割れ感受性および溶接部の機械的性質を比較し、あわせて外国製ワイヤの表面仕上げ方法が異なっていることから、溶接金属のガス含有量と X 線透過試験の結果についても若干調べてみた。

## 2. 実験の方法

### 2.1 アーク移行における合金成分の損失量の測定

板厚 6 mm の 99.85% Al 板上に後掲の Table 4 に示した直径 1.6 mm の 5083 ワイヤを用いて、溶接電流 200 A, アーク電圧 22 V, アルゴンガス流量 20 l/min の条件にて、半自動 MIG 溶接装置により多層肉盛溶接を行い、各層から分析試料を採取して、溶着金属の化学分析を行った。その結果第 3 層目の溶着金属において化学成分がほぼ安定することを確認したので、同じく半自動溶接装置を用いて溶接電流およびアーケ電圧を変えて、直径 1.6 および 2.4 mm の 5083 ワイヤにより同様に多層溶接を行い、第 3 層目の溶着金属から分析試料を採取して Mg を主とする合金成分のアーケ移行における損失量を測定した。

### 2.2 割れ試験

Al-Mg 系合金の割れ感受性は Mg 含有量によって異なり、たとえば Dowd<sup>6)</sup> により工業純度の Al-Mg 系合金においては 1~2% Mg でもっとも割れやすいと報告され

ていることからもわかるように、3.8~4.8% Mg を含有する A2P7 合金は Al-Mg 系合金の中では溶接割れの少ない材料に属する。したがってこのような割れ感受性の少ない合金に、母材と同程度あるいはそれ以上の Mg を含有するワイヤを組合せた場合には、溶接割れが問題になることはほとんどなく、また割れ感受性の比較も困難と思われたが、供試ワイヤには Mg 以外に少量の Ti あるいは Mn などが添加されたものも含まれているので、これらの合金<sup>7)</sup>成分が溶接割れに影響するか否かを fish-bone 形割れ試験によって調べてみた。試験片には板厚 2 mm の Fig. 1 に示す寸法の A2P7-H 材（実験室的な質別）を用い、直径 1.6 mm のタングステン電極により、溶接電流 85 A、溶接速度 22±1 sec/70 mm にて、Table 3 に示した供試ワイヤ（直径 2.4 mm）のおののおのについて 6 枚づつ溶接を行った。割れ感受性の判定には、コンパレータにより、溶接ビードの表あるいは裏面のうちで、長いほうの長さを測定

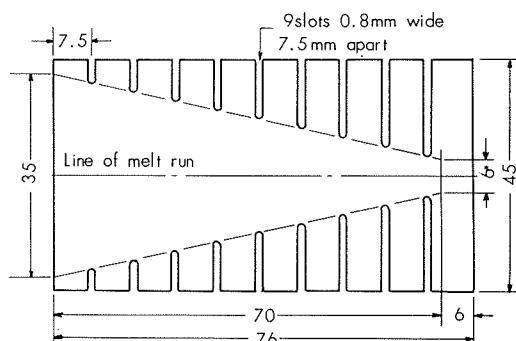


Fig. 1 Fish-bone cracking test specimen.

**Table 3** Chemical compositions of filler rods used for fish-bone cracking test.

Filler rod	Chemical composition, %								
	Cu	Cr	Si	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn	Al
5083	0.033	0.03	0.14	0.19	4.58	0.64	0.01	0.01	rem.
5183	0.06	0.09	0.18	0.29	4.79	0.74	0.01	0.05	rem.
5056	<0.01	0.09	0.006	<0.01	5.18	0.10	<0.01	<0.01	rem.
5356	0.04	0.11	0.09	0.13	4.85	0.14	0.10	0.10	rem.
5556	0.03	0.09	0.06	0.06	5.37	0.76	0.13	0.13	rem.

してその平均値をとった。なお比較のために試験片に Al-Mg 系合金の中でも比較的割れ感受性の大きい JIS A2P1 (A.A. 5052)-1/2H 材を加えた。

### 2・3 溶接部の比較

板厚 6 mm, 幅 125 mm, 長さ 500 mm の A2P7-0 材を化学洗浄してから、I 形開先で突合せ、直径 1.6 mm の 5083, 5056, Alcan 56S, AWCO NG 6, 5356 および 5556 ワイヤを用いて自動 MIG 溶接装置により溶接し、<sup>8)</sup> 海幕基準によって溶接部の X 線透過試験を行った後に、以下の項目について調査した。なお外国製ワイヤについては受入れのまま、その他のワイヤは化学洗浄後直ちに使用するようにした。母材および供試ワイヤの化学成分を Table 4 に溶接条件を Table 5 にそれぞれ示す。

#### (1) 溶接金属の化学分析

各供試ワイヤによる溶接金属の化学分析を行い、溶接部の断面から母材による希釈率を測定して、Mg を主とする合金成分についてアーケ移行中の合金成分の損失量を推定した。

#### (2) 溶接金属のガス分析

実験に用いたワイヤには表面の仕上げ方法の異なるワイヤが含まれているので、供試ワイヤとともにそれぞれの溶接金属のガス含有量を定容測定式真空溶融抽出装置により分析して、ガス含有量と X 線透過試験結果との関係を調べた。分析に際しては外国製ワイヤは受入れのまま、その他のワイヤは洗浄後すみやかにいずれも脱脂のみを行って試験に供し、溶接金属については、従来は溶接金属の中央部から分析試料がとられているようであるが、溶接部の気泡は一般にビードの頂部に多くみられるので、本実験では溶接金属に隣接した母材部分およびビードの裏波部を削除して、ビードの表面を含んだ状態で分析試料を採取した。

#### (3) 機械的性質

Table 4 Chemical compositions of base metal and filler wires used for measurements of element losses and mechanical properties of welds.

Material	Chemical composition, %								Remarks*	
	Cu	Cr	Si	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn		
Base metal	0.03	0.22	0.15	0.23	4.44	0.69	0.01	0.05	rem.	JIS A2P7, A.A. 5083, B.S. N8
Filler wire	5083	0.033	0.03	0.14	0.18	4.58	0.62	0.01	0.01	rem.
	5056	0.026	0.09	0.13	0.17	5.11	0.10	0.01	0.01	rem.
	Alcan 56S	0.010	0.10	0.08	0.13	5.14	0.16	0.02	0.03	rem.
	AWCO NG6	<0.01	0.11	0.09	0.22	4.81	0.15	0.04	0.08	rem.
	5356	<0.01	0.15	0.13	0.22	5.15	0.14	0.16	<0.01	rem.
	5556	<0.01	0.15	0.10	0.19	5.03	0.67	0.15	0.03	rem.

\* C.F. : Chemically

Table 5 Welding condition for mechanized MIG welding of JIS A2P7 test panels.

Thickness, mm	Joint design	Joint Spacing, mm	Pass no.	Wire diam., mm	Welding current, A	Arc voltage, V	Travel speed, cm/min	Argon flow, l/min	Torch angle, degrees
6	Square butt	1	1	1.6	310~320	20~22	80	28	45 (Leading)

溶接継手から JIS 5 号および溶接 1 号 (JISZ 3121) 引張試験片、表および裏曲げ試験片ならびにカタサ試験片を採取して、溶接部の機械的性質を比較した。

### 3. 実験結果

#### 3・1 アーク移行中における合金成分の損失量

直径 1.6 および 2.4 mm の 5083 ワイヤを用い、溶接電流およびアーケ電圧をかえて、99.85% Al 板上に半自動 MIG 溶接装置により多層肉盛溶接した場合の溶着金属（第 3 層目）における Mg 含有量と溶接電流およびアーケ電圧との関係をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。図から明ら

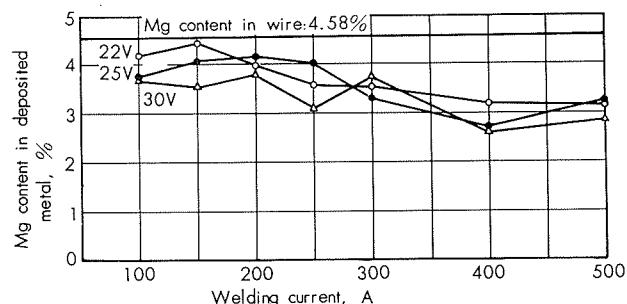


Fig. 2 Effects of welding current and arc voltage on the Mg content in deposited metal made on 99.85% Al plate with 1.6 mm dia. 5083 filler wire.

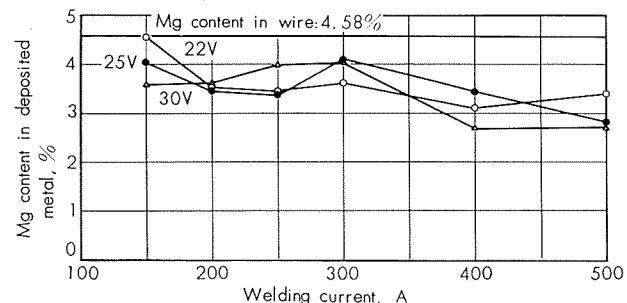


Fig. 3 Effects of welding current and arc voltage on the Mg content in deposited metal made on 99.85% Al plate with 2.4 mm dia. 5083 filler wire.

Table 4 Chemical compositions of base metal and filler wires used for measurements of element losses and mechanical properties of welds.

かのように、いずれのワイヤを使用した場合も、溶接金属中の Mg 量は溶接電流の増加とともに減少し、アーチ移行中に Mg が若干損失されていることがわかる。たとえば直径 1.6 mm のワイヤによる場合、アーチ電圧が 22 V では、溶接金属中の Mg 量は電流 150 Aにおいて 4.44% および 300 A では 3.54% であって、それぞれワイヤに含まれる Mg 量の約 3% および 23% が損失している。そしてワイヤ径が異なっても、各溶接電流における損失量にはほとんど差がみられない。なお、溶接電流 400 A 以上では、直径 1.6 および 2.4 mm のいずれのワイヤを用いた場合も溶接金属中の Mg 量が急に減少しているが、後掲の Fig. 5 にもみられるように、溶接金属中の Mn, Cr および Fe なども、400 A のところでは減少しているので、高電流域では母材の希釈の影響を受けたものと考えられる。Mg の損失量とアーチ電圧との関係については、本実験には半自動溶接装置を用いたので、溶接前にあらかじめ条件を設定しても、溶接中におけるアーチ電圧の変動さらにアーチ電圧の変動に伴なう溶接電流の増減などの影響のため、溶接条件を一定に保つのは困難であり、したがって両者の関係を求めるのはほとんど不可能であるが、図から強いて傾向を求めるならばアーチ電圧が高いほど損失量も大きいようみられる。

溶接金属中の Mg 量と電流密度の関係を直径 1.6 および 2.4 mm ワイヤについて求めると Fig. 4 のようになり、アーチ移行中における Mg の損失量は電流密度の増加とともに多くなるが、同一電流密度では直径 1.6 mm のワイヤを使用したほうが、直径 2.4 mm のワイヤを使用した場合より損失量がやや少ない傾向が認められる。

Mg 以外の含有成分についてはいずれも含有量が少ないので正確には損失量を求めたいが、直径 1.6 mm のワイヤを用いた場合を図に示すと Fig. 5 のようになる。Mn も Mg と同様溶接電流の増加とともに若干損失するようみられるが、溶接電流 400 A のところでは母材の希釈の影響を受けているとみられ、含有量にも増減があるところから、アーチ移行中にはほとんど損失しないとみるべきであろう。その他 Cr, Fe および Si などの合金成分あるい

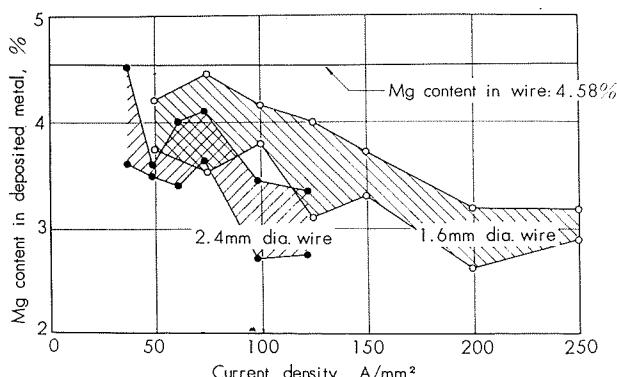


Fig. 4 Effect of current density on the Mg content in deposited metals made on 99.85% Al plates made with 1.6 and 2.4 mm diam. filler wires.

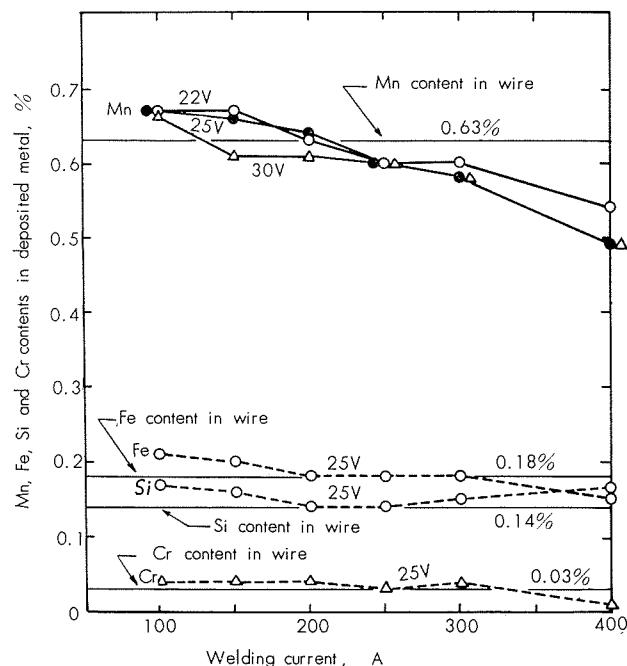


Fig. 5 Effects of welding current and arc voltage on the Mn, Fe, Si and Cr contents in deposited metal made on 99.85% Al plate made with 1.6 mm diam. 5083 filler wire.

は不純物は実験に用いた程度に含有量が少なければ、溶接条件によってほとんど影響されず、アーチ移行中における損失はほとんどないものと思われる。

以上の結果から A2P7 などの Al-Mg 系合金の MIG 溶接においては、アーチ移行時の Mg の損失を償うために、一般的には少なくとも母材よりやや Mg 含有量の多い溶接ワイヤを使用することが望ましいと考えられる。

### 3・2 割レ感受性

試験片に A2P7 および A2P1(A.A. 5052 直当)を用いて、fish-bone 形割レ試験により各種ワイヤの割レ感受性を調べた結果を Fig. 6 に示す。割レはワイヤの種類に関係なくすべて溶接金属内のタテ割レで、その長さは試験片が A2P7 合金においては、いずれも平均 10 mm 以下を示し、Houldcroft<sup>7)</sup>のいう completely weldable の領域に入る。いずれのワイヤを用いてもワイヤを用いないで溶接

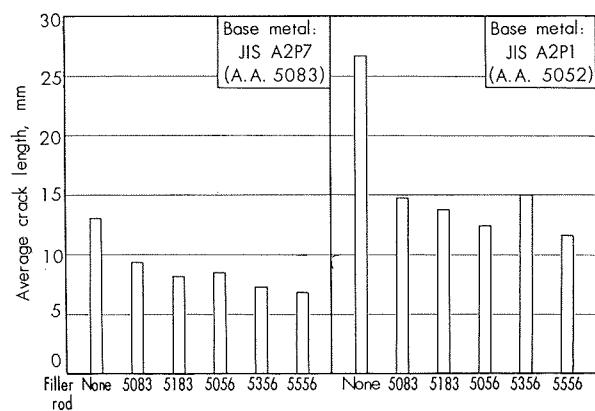


Fig. 6 Results of fish-bone cracking tests for JIS A2P7 (A.A. 5083) and A2P1 (A.A. 5052) alloys.

した母材のみの割れの長さに比較すれば、割れの長さは減少し、A2P7 の試験片では 5083 ワイヤより Mg 含有量の多い 5183 ワイヤのほうが割れが少なく、また 5183 ワイヤと同程度の Mg 量にさらに Ti の添加されている 5356 および 5556 ワイヤでは、5056 あるいは 5183 ワイヤより割れが少なくなっているが、いっぽう A2P1 の試験片においては、必ずしもそうした傾向が現れていない。試験結果には比較的バラツキも大きく、また母材からの希釈を受けていたる溶接金属も化学成分的にはかなり近接していると考えられるので、fish-bone 形割れ試験では、A2P7 と A2P1 合金のように成分的にはっきりした差異のある材料の割れ感受性を比較することができても、きわめて微量な添加元素の影響を比較するのは困難であると思われる。Ti の添加されたワイヤにおいては溶接金属の組織が微細化される結果として、割れ感受性の改善が期待されたけれども、本実験の結果からは、いずれのワイヤについても割れ感受性にはほとんど差がなかったとみるべきであろう。

### 3・3 溶接金属の化学成分

各溶接ワイヤによる突合セ継手から採取した溶接金属の化学成分を Table 6 に示す。ワイヤの化学成分によって若干の差異は認められるが、いずれの溶接ワイヤによる化学成分も含有成分のすべてについて A2P7 の規格に入っている。しかし Mg 量が 4.58% と比較的少なかった 5083 ワイヤによる溶接金属の Mg 含有量 (4.38%) は母材の Mg 量 (4.44%) よりやや低く、また 5% 以上の Mg を含んでいた 5056, Alcan 56S, 5356 および 5556 ワイヤによる溶接金属の Mg 量も 4.50~4.65% と低くなっている、アーチ移行中に Mg が若干損失したことを示している。すなわち 5083 および 5356 ワイヤを例にとってそれぞれのワイヤの Mg 量と母材の Mg 量を直線で結び、希釈率との関係を図示すると Fig. 7 のようになり、もしアーチ移行中に Mg の損失がないとすれば、溶接金属中の Mg 量はある定まった希釈率においてワイヤの Mg 量と母材のそれを結ぶ直線上になければならないが、5083 ワイヤを用いた場合には、溶接金属の Mg 量が母材よりも低くなっているために、直線から外れている。また 5356 ワイヤによる溶接金属中の Mg 量は 4.62% であって希釈率が約 75% のところで直線と交わっている。しかし溶接金属の断面から希

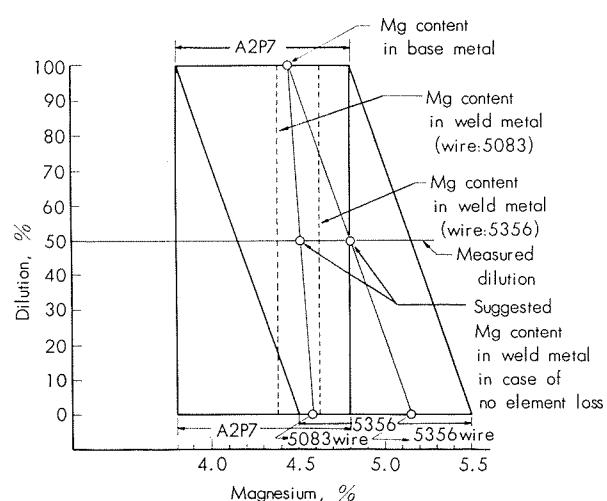


Fig. 7 Mg contents in the weld metals in JIS A2P7 (A.A. 5083) alloy made with 5083 and 5356 filler wires.

釈率を測定すると約 50% であって、もしアーチ移行中に Mg の損失がなければ、溶接金属には 4.8% ほどの Mg が含まれていなければならないことになるが、実際には 4.62% であって、アーチ移行中に Mg が損失していることを示している。いま母材による希釈率を  $D$ 、母材、溶接ワイヤおよび溶接金属中の Mg 量をそれぞれ  $C_p$ ,  $C_f$  および  $C_w$  とすると、アーチ移行中の Mg の損失率  $\alpha$  (%) は次式で与えられる。

$$\alpha = 100 [1 - (100 C_w - D \cdot C_p) / C_f (100 - D)]$$

$D$  は用いられる継手によって異なり、一般にはスミ肉溶接において 25~40%, V 型突合セ一層溶接で 55~65%, I 型突合セ溶接で 54(薄板)~90(厚板)% ほどとみなされているようであるが、本実験では I 型突合セ溶接で 1 mm の間隙をとり、また溝の大きな裏当てを使用したために、希釈率は比較的小さく、各溶接部について測定したところでは、50~51% であった。したがって上式において  $D=50$  としてアーチ移行中の Mg の損失率を求めるとき、Table 7 のごとく 5~8% になる。これらの結果から、A2P7 合金あるいはこれに相当する B.S. の N8 あるいは A.A. 5083 合金の MIG 接溶においては、たとえば N8 合金では Mg の範囲が Table 1 に示したように、3.5~5.5% とかなり広くとられているので、とくに下限に近い Mg 量を含むよう

Table 6 Chemical compositions of weld metals in JIS A2P7 alloy made with various filler wires.

Filler wire used	Chemical composition, %								
	Cu	Cr	Si	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn	Al
5083	0.02	0.17	0.13	0.21	4.38	0.68	0.00	0.05	rem.
5056	0.03	0.18	0.13	0.21	4.65	0.50	0.01	0.05	rem.
Alcan 56S	0.02	0.19	0.11	0.19	4.58	0.52	0.01	0.05	rem.
AWCO NG 6	0.03	0.18	0.13	0.21	4.50	0.50	0.02	0.05	rem.
5356	0.01	0.20	0.12	0.19	4.62	0.48	0.06	0.05	rem.
5556	0.02	0.19	0.11	0.21	4.59	0.68	0.05	0.05	rem.

Table 7 Estimated Mg losses during MIG welding of JIS A2P7 alloy.

Filler wire used	Mg loss, % *
5083	6
5056	5
Alcan 56S	8
AWCO NG 6	5
5356	7
5556	6

\* Mg loss was calculated assuming that the average dilution was 50% which had been measured from the cross-sectional area of each weld.

な母材と同材質のワイヤを使用した場合には、溶接金属の量が母材の Mg に対する規格値より低くなることもありうる。このため強度および割れなどの点から少なくとも 4.4% 程度の Mg を含有したワイヤが望ましいといえる。逆に Mg 量が多過ぎると、応力腐食のおそれがあるので、ワイヤ中の Mg 量の上限は、ASTM にも規定されているように、5.5% 程度が適当と思われる。

Mn および Cr について  $D=50$  として、アーチ移行中の損失率を求めるとき、Mn はほぼ 0 あるいは負の値となって損失はほとんどなく、Cr も Mn と同様の傾向を示した。

故意に Ti の添加されている 5356 および 5556 ワイヤについて、やはり  $D=50$  として Ti の損失量を求めるとき、前者では約 30%，後者では 40% となり、正しくはさらに Ti を多く含ませたワイヤについて検討する必要があろうが、本実験の結果では、Ti はアーチ移行中に損失する傾向がみられた。これらの Ti の添加されたワイヤによる溶接金属は Photo. 1 に示すように他のワイヤによる溶接金属に比べてマクロ組織が微細化されており、Ti の効果が現われているが、割れ感受性にほとんど差がみられなかつたのは前述のとおりである。5083, 5056, 5356 および 5556 ワイヤによる溶接金属中央部の顕微鏡組織をそれぞれ Photo. 2 に示す。写真にみられるようにそれぞれの組織にはほとんど差異がみられない。

### 3・4 溶接金属のガス含有量

ワイヤおよび溶接金属中のガス含有量と海幕基準による溶接部の X 線検査結果との比較を Table 8 に示す。ワイヤ中の全ガス量は機械的に処理された Alcan 56S および化学的に処理された AWCO NG6 ワイヤでは、全体としてみると比較的少ないが、その他のワイヤではいずれも 10cc/100g を越え、中でも 5556 ワイヤには 30cc/100g あまりのガスが含まれている。そして全ガス量の多いワイヤでは水素量も多く、全ガス量と水素量とはほぼ対応している。筆者らのこれまでの試験結果などからは、化学的に処理されたワイヤの全ガス量は、処理後に日数を経ていなければ、5~6cc/100g 以下、日数を経たものでも、10cc/100g 程度と考えられるが、実験に用いたワイヤが外国製のもの

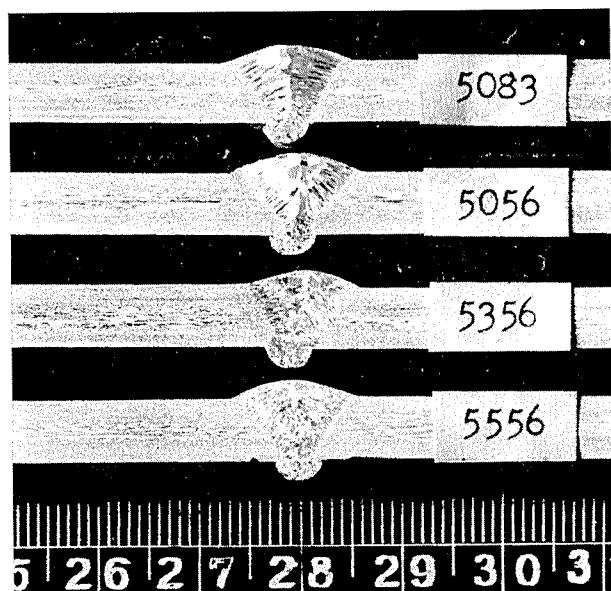


Photo. 1 Macro sections of welds in JIS A2P7 alloy made with various filler wires. The marks on the samples show the filler wires used.

Table 8 Results of gas analysis of filler wires and weld metals and porosity ratings of welds.

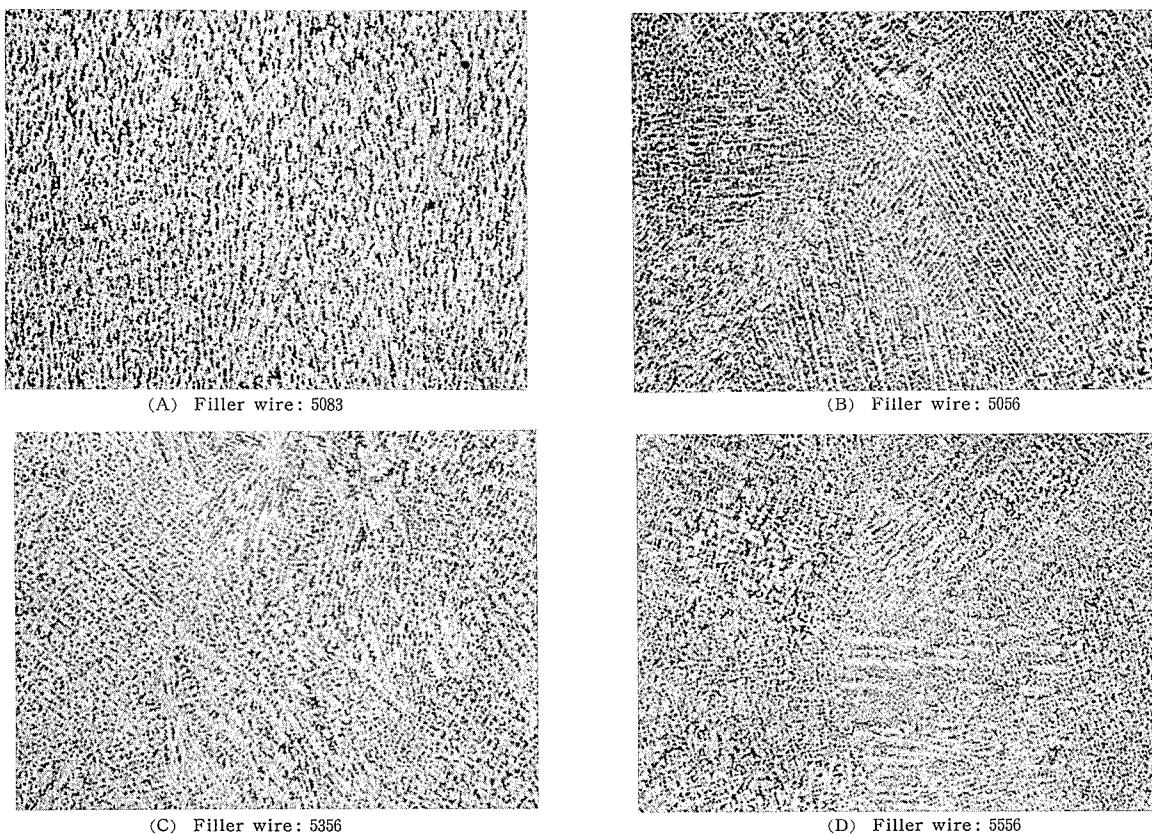
Filler wire used	Filler wire		Weld metal		Porosity * rating
	Total gas, cc/100g	H <sub>2</sub> , cc/100g	Total gas, cc/100g	H <sub>2</sub> , cc/100g	
5083	12.25	4.94	5.62	1.88	A
5056	18.47	5.33	5.23	1.86	A
Alcan 56 S	8.74	4.63	5.15	1.35	A
AWCO NG 6	7.81	4.79	4.82	1.55	A
5356	27.17	6.99	6.42	2.31	A
5556	30.51	9.16	6.49	2.33	A

\* Results were based on the standard specified by the Maritime Technical Department.

以外は、すべて処理後ただちに試験に供したのにもかかわらず、ガス量の多い結果になったのは、化学処理における中和の工程が適正を欠いたために、かえってワイヤ表面の酸化が促進されたのではないかと考えている。

表にみられるように、いずれのワイヤを使用した場合でも、ワイヤ中にかなり多量に含まれ、かつワイヤによって含有量の差の著しかった全ガスおよび水素のいずれもが、溶接による溶融凝固の過程で、前者では約  $\frac{1}{2}$  ~  $\frac{1}{4}$ 、また後者では約  $\frac{1}{3}$  ~  $\frac{1}{4}$  に減少し、溶接金属においては、ワイヤにみられたほどの差がなくなっている。しかし全ガス量および水素量の多いワイヤによる溶接金属では、それぞれの含有量の少ないワイヤによる溶接金属よりも含有ガスが多く、ワイヤのガス量と溶接金属のそれとは対応しているようにみられる。したがって当然のことではあるが、溶接金属のガス量を少なくするためには、ガス含有量の少ない溶接ワイヤを用うることが望ましい。

アルミニウムに対する水素の溶解度がその凝固前後において著しく変化しているために、アルミニウムおよびアルミニウム合金の溶接金属には、一般に過飽和状態に水素が



**Photo. 2** Photomicrographs of weld metals in JIS A2P7 alloy made with various filler wires. ( $\times 100$ )

含まれ、この過剰に含まれた水素が溶接部の気泡に原因すると考えられている。本実験では溶接金属中の水素量は Table 8 に示したように、用いたワイヤの種類によって 1.35~2.33cc/100g の範囲にあって固溶限以上にかなりの量になっている。しかし溶接部の X 線透過試験の結果では、いずれの溶接部も A 級に入り、良好な溶接部が得られた。したがって本実験の結果からは、水素量に関しては、たとえワイヤに 5~9cc/100g 程度の水素が含まれていても、溶接金属中の水素量はワイヤにおけるよりも少なくなり、溶接金属の水素量が 1.35~2.33cc/100g ほどでは、X 線透過試験によって検出される気泡にはほとんど影響しないものと考えられる。

ワイヤの表面仕上げ状態について比較してみると、溶接部の X 線透過試験結果からは差が認められなかったが、ガス分析の結果では、機械的に仕上げられた Alcan 56S と化学的に処理された NG6 ワイヤの間にはほとんど差がないので、いずれの処理法が適当であるかは判定できない。しかしそ他の化学処理されたワイヤのガス量がかなり多量であることからみて、化学的な処理法には十分注意する必要があると思われる。また本実験では好条件で溶接が行われているので、供試ワイヤによる溶接部に著しい差が生じなかつたことも考えられ、さらに詳しくは、たとえば上向溶接におけるように、よりきびしい条件での比較が必要であろう。

一般にはアルミニウム中の全ガス量に対する水素量の割合は 70~80% 程度とみなされているようであるが、本実験

ではワイヤおよび溶接金属における全ガス量に対する水素量の割合は前者で約 26~61% 後者で 26~36% ほどあって、水素量の割合に全ガス量が多くなっている。今回の実験では、溶接金属からビード表面を含ませた分析試料を採取したので、表面に吸着したガス源が影響していることも考えられるが、水素以外のガスの挙動についても、検討する必要があるように思われる。

### 3・5 溶接部の機械的性質

各種のワイヤによる溶接部について、余盛のあるままおよび余盛を除去した JIS 5 号引張試験片により、継手の機械的性質を比較した結果を Table 9 に示す。母材には軟質材を用いたために、溶接による強度低下は認められず、余盛のついた試験片では、すべて母材部で切断して、 $32.0 \sim 32.5 \text{ kg/mm}^2$  の引張強さを示し、また余盛を除去した試験片では、いずれも溶接金属で破断したが、引張強さは  $30.1 \sim 30.9 \text{ kg/mm}^2$  の範囲にあって、溶接ワイヤによる差異は認められなかった。これらのことからは前述のごとく、溶接金属の化学成分にはほとんど差がないことから、当然のことであろう。なお JIS Z 3121 による 1 号引張試験片によても、強度を比較してみたが、同様の結果が得られた。余盛を除去した JIS 5 号試験片の試験後の一例を Photo. 3 に示す。

また溶接継手について、曲げ半径を  $2T$  ( $T$  は母材の板厚) にとって、型曲げにより表曲げおよび裏曲げ試験を行ったが、いずれも欠陥を生ずることなく、 $180^\circ$  に曲り、ワイヤによる差異は認められなかった。曲げ試験片の一例

を Photo. 4 に示す。

溶接部のカタサ分布においても、Fig. 8 に示すとく、溶接ワイヤによってほとんど差異は認められない。

以上の結果からいずれのワイヤを用いても、溶接部の機械的性質には差異がないとみなされる。

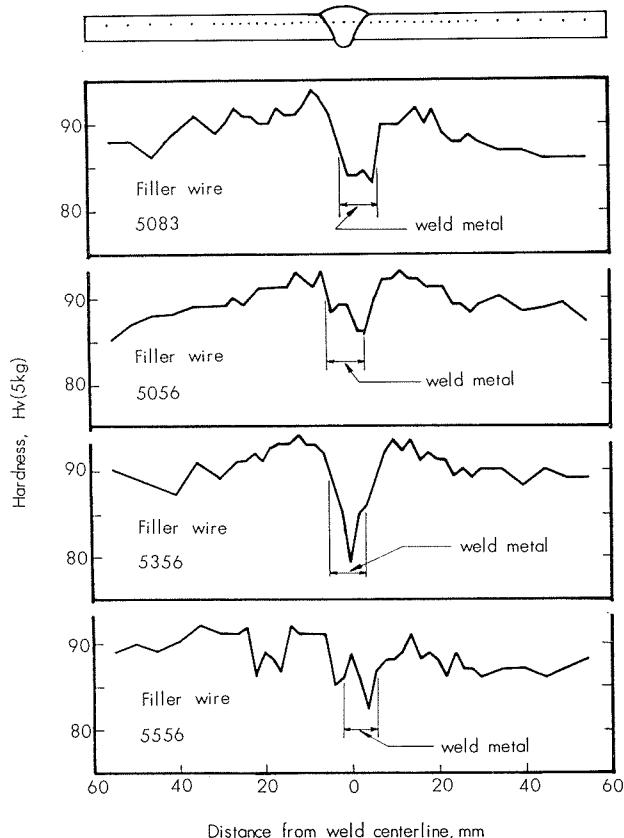


Fig. 8 Hardness distributions of welds in JIS A2P7 (A.A. 5083)-O made with various filler wires.

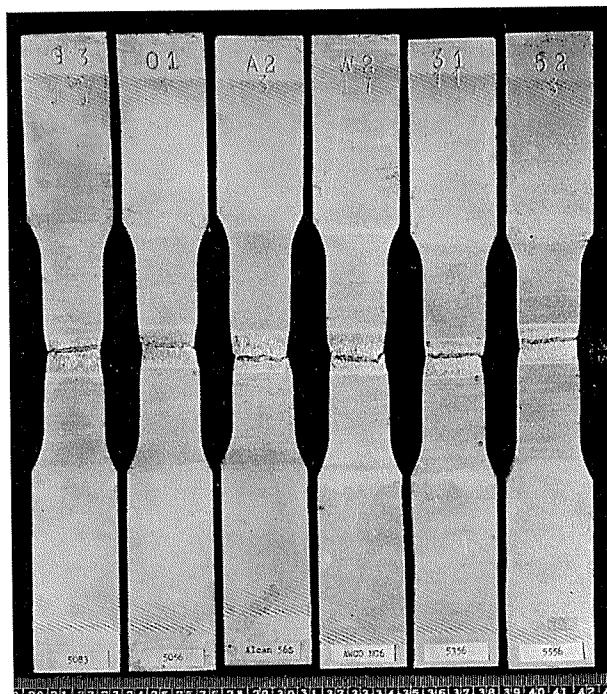


Photo. 3 Fractured tensile specimens of welds without reinforcements in JIS A2P7 alloy made with various filler wires.

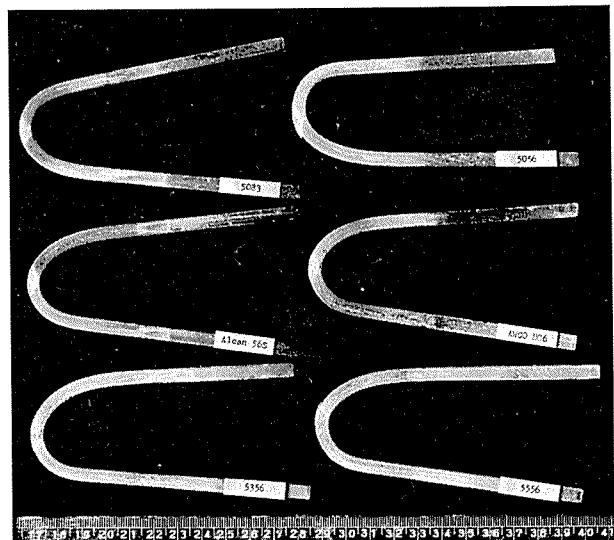


Photo. 4 Typical face bend specimens of welds in JIS A2P7 alloy made with various filler wires. (Bend radius: 2T)

Table 9 Mechanical properties of welds in JIS A2P7 alloy made with various filler wires.

Filler wire used	Undressed*			Dressed **		
	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %	Tensile strength, kg/mm <sup>2</sup>	Yield strength (0.2% offset), kg/mm <sup>2</sup>	Elongation, %
5083	32.0	15.4	18.5	30.6	15.5	15.8
5056	32.3	15.2	18.3	30.7	15.1	17.5
Alcan 56S	32.1	15.3	18.8	30.2	15.2	16.8
AWCO NG6	32.0	15.2	19.5	30.3	15.0	16.3
5356	32.1	15.4	17.8	30.1	15.2	14.8
5556	32.5	15.3	20.3	30.9	15.2	15.8

\* Fractured in the base metal.

\*\* Fractured in the weld metal.

The tensile strength, yield strength and elongation of the base metal were 32.3 kg/mm<sup>2</sup>, 14.9 kg/mm<sup>2</sup> and 23% respectively.

#### 4. 結論

JIS 耐食アルミニウム合金 A2P7-O 材の MIG 溶接に、外国製ワイヤを含む各種の Al-4~5% Mg ワイヤ、すなわち 5083, 5056, Alcan 56S, AWCO NG6, 5356 および 5556 ワイヤを用い、つぎの結論を得た。

(1) ワイヤ中の Mg はアーカー移行時に損失し、その損失量は溶接電流の増加とともに大きくなる。アーカー電圧も損失量に影響するとみられるが、半自動溶接においてははっきりした傾向が見出されなかった。突合セ溶接された溶接金属について損失量を求めるとき、アーカー移行中にワイヤ中の Mg 量の 5~8%が損失し、その他の含有成分については、Ti は若干の損失が認められたが、Mn および Cr はほとんど損失しないものと思われる。

(2) 参考のために A2P1 (A.A. 5052 相当) 合金を加えて行った fish-bone 形割レ試験によれば、A2P7 および A2P1 合金の間の割レ感受性には差が認められたが、各種のワイヤ間にはほとんど差異が認められなかった。微量の Ti が添加されたワイヤによる溶接金属のマクロ組織は Ti を含まないワイヤによる溶接金属よりも細かくなっているが、fish-bone 形割レ試験によって、微量添加元素の影響をみるのは困難と思われる。

(3) 溶接ワイヤおよび溶接金属のガス分析によれば機械的および化学的に処理されたワイヤにはほとんど差がない、いずれのワイヤが適当であるかは今回の実験結果のみでは判定できなかった。しかし化学的に処理されたワイヤの中にはガス量が相当に多いものがみられたことから、処理には十分に注意する必要があると思われる。

(4) 溶接ワイヤに含まれる全ガス量および水素量は、溶接金属中では減少しており、全ガス量については 4.82~6.49cc/100g、水素量については 1.35~2.33cc/100g が含まれていても、X線透過試験による気泡には影響しない。

(5) いずれのワイヤによる溶接金属も化学成分にはほとんど差がないので当然のことと思われるが、引張試験、曲げ試験およびカタサ分布の測定の結果では、ワイヤによる機械的性質の差異は認められなかった。

#### 文 献

- 1) たとえば、L. A. Cook, S. L. Channon, A. R. Hard: Weld. J., 34-2 (1955-2), 112
- 2) AWS A 5. 10-61T, ASTM B285-61T: *Aluminum and Aluminum-Alloy Welding Rods and Bare Electrodes*, (1961)
- 3) B.S. 2901, Part 2: *Filler Rods and Wires for Inert-Gas Arc Welding*, (1960)
- 4) ALCAN 社: *Aluminum Welding and Allied Process*, (1956), 1-1-11
- 5) JIS Z 3232: アルミニウムおよびアルミニウム合金溶接棒ならびに電極線, (1964)
- 6) J.D. Dowd: Weld. J., 31-10 (1952-10), 448s
- 7) P.T. Houldcroft: British W.J., 2-10 (1955-10), 471
- 8) 防衛庁海軍技術部: アルミニウム合金溶接部線検査基準(1960)

R68

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 2 April 1966

---

## ニッケル銅合金の高温強度と腐食疲労強度について

竹内勝治  
田中英司

住友軽金属工業株式会社

# ニッケル銅合金の高温強度と 腐食疲労強度について

竹内勝治\* 田中英司\*\*

## 1. はじめに

蒸気原動機の給水加熱器管および化学工業用の熱交換器管の材質は高温高圧化するのにともなってニッケル銅合金(商品名モネル)が最近用いられるようになった。したがって、その高温強度を究明する必要があり、本資料はニッケル銅合金軟質および応力除去材の高温における引張性質、クリープ強度、疲労強度について検討した結果と、水道水ならびに3%食塩水中における腐食疲労試験結果をまとめたものである。

## 2. 供 試 材

供試材は鋳塊の異なる試材AとBをえらび、その化学成分を第1表に示す。いずれも20mm $\phi$ 圧延棒であり、815°C

C×3 hr 焼鈍(軟質)、または、630°C×0.5 hr 焼鈍(応力除去材)して実験に供した。機械的性質は第2表に、顕微鏡組織を写真1にそれぞれ示す。

## 3. 高温引張性質

100ないし1000°Cにおける高温引張性質(平行部直径6.4mm $\phi$ 、標点距離25mm、保持時間は30min、ただし、700°C以上のそれは10min)は第3表に示し、温度との関係において第1~2図に掲げた。

軟質の耐力、引張強さは温度の上昇につれて低下する傾向をもつが、引張強さは200°Cをこえると若干向上した後400°C以上で再び低下の割合が著しくなる。応力除去材も軟質と類似であるが200~300°Cにおける引張強さの向上がなく、耐力は500°C、引張強さは400°Cをこえるといず

第1表 供試材の化学成分

試材	化成分、%												
	Ni	Cu	Mn	Fe	C	Si	S	Pb	Mg	Al	Zn	Co	P
ASTM B163-61T	63.0~70.0	残	<1.25	<2.5	<0.3	<0.5	<0.024	—	—	—	—	—	—
JIS H3661	63.0~70.0	残	<1.25	<2.5	<0.3	<0.5	<0.024	—	—	—	—	—	—
試材 A	66.986	30.55	1.03	0.93	0.06	0.16	0.006	0.003	0.03	0.01	0.09	0.14	0.005
試材 B	66.724	30.65	0.99	0.95	0.09	0.24	0.008	0.003	0.09	0.03	0.10	0.12	0.005

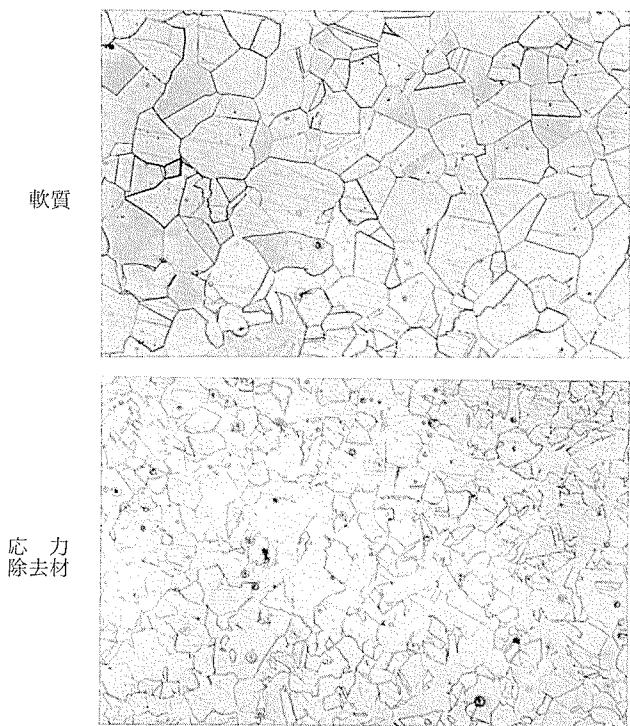
第2表 機械的性質

試材	引張性質						力 タ サ			シャルピー衝撃値(JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
	弾性限, kg/mm <sup>2</sup>	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	絞り, %	ブリネル, 10/1000/30	ピッカース, 10 kg	ロックウェル, Bスケール	
軟質	ASTM B163-61T(管)	—	>19.7	>49.2	—	>85	—	—	—	<75
	ASTM B164-61(棒)	—	>17.6	>49.2	—	>85	—	—	—	—
	JIS H3661(管)	—	—	>49	—	>85	—	—	—	—
	試材 A(20mm $\phi$ 棒) <sup>(1)</sup>	17.7	19.9	51.1	132.1	49	77	101	133	62
応力除去材	試材 B(20mm $\phi$ 棒) <sup>(1)</sup>	—	21.7	54.0	143.3	48	77	111	146	68
	ASTM B163-61T(管)	—	>38.7	>63.3	—	>20	—	—	—	85~97
	ASTM B164-61(棒)	—	>42.2	>61.1	—	>22	—	—	—	—
	JIS H3661(管)	—	—	>60	—	>15	—	—	—	—
	試材 A(20mm $\phi$ 棒) <sup>(2)</sup>	43.2	52.4	66.0	138.3	28	72	171	203	91
	試材 B(20mm $\phi$ 棒) <sup>(2)</sup>	—	54.6	70.0	146.4	28	70	186	214	93

(1) 815°C×3 hr 焼鈍。 (2) 630°C×0.5 hr 焼鈍。 (3) 破断せず。

\* 研究部 工学博士

\*\* 研究部



れも急激に低下し始める。なお、 $700^{\circ}\text{C}$ 付近までは軟質より応力除去材の方が高い引張強度をもつ。

伸ビは温度の上昇につれてしだいに減少するが、軟質は $350^{\circ}\text{C}$ 、応力除去材は $500^{\circ}\text{C}$ をこえるといずれも増加して $700^{\circ}\text{C}$ 付近で最高値に達したのち、再び減少する。

#### 4. 高温クリープ強度

実験は 3 ton 構造型クリープ試験機（試験片平行部直径 $10\text{mm}\phi$ 、標点距離 $50\text{mm}$ ）を用いて行ない、試験温度 $300$ ないし $600^{\circ}\text{C}$ にわたり各応力で $1100\text{hr}$ 負荷した場合の応力—クリープ速度線図を第 3～4 図に示す。クリープ強度（ $0.1\%/1000\text{hr}$  および  $0.01\%/1000\text{hr}$ ）は第 4 表に示し、温度との関係において第 5～6 図に $10\%$ および $30\%$ キュプロ・ニッケルのクリープ強度も含めて図示した。<sup>1)</sup>

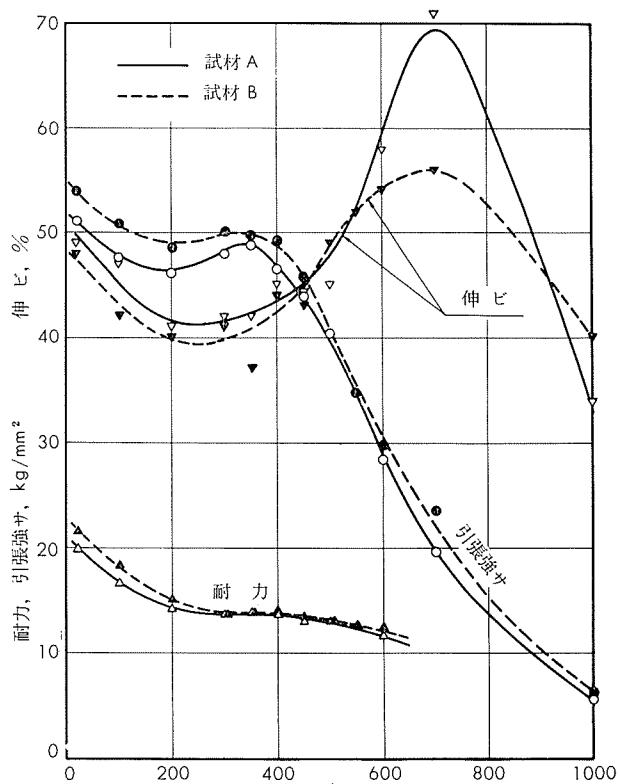
クリープ強度は $300^{\circ}\text{C}$ 付近より温度の上昇につれて急激に低下する。軟質は応力除去材より低いクリープ強度をもつが、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上になると両者間に差がほとんどない。また、第 5～6 図からわかるようにキュプロ・ニッケルと比べてニッケル銅合金は格段とすぐれたクリープ強度をもつ。

なお、軟質についての実験結果は米国 INCO 社の B.B. Betty らのそれとかなりよく一致している。<sup>2)</sup>

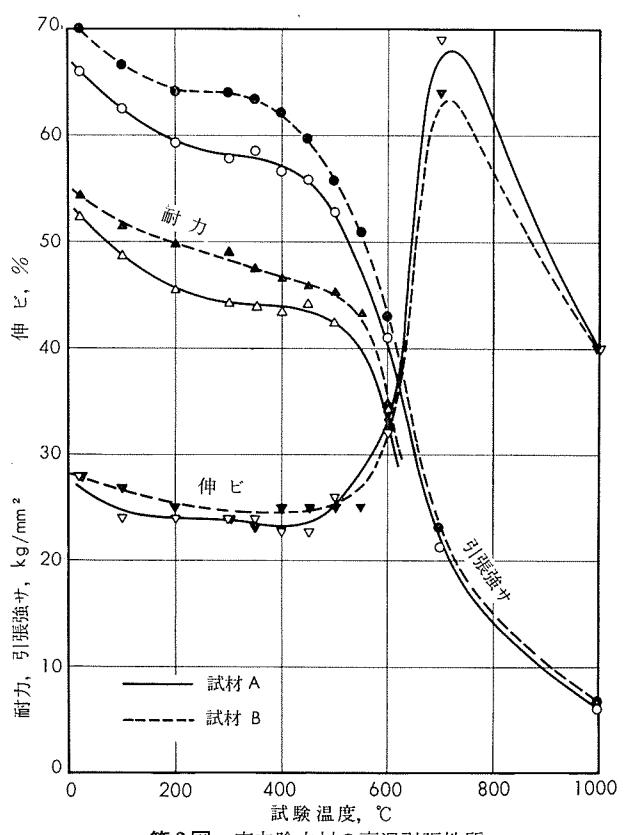
#### 5. 高温疲労強度

高温小野式疲労試験機 IV 型（試験片直径 $8\text{mm}\phi$ 、 $3000\text{rpm}$ ）を用い、実験は常温ないし $500^{\circ}\text{C}$ にわたって行なった。S-N 曲線は第 7～8 図に、疲労強度（繰り返し数 $10^7$ ）を第 9 表にそれぞれ示す。第 9 図は試験温度との関係にお

いて疲労強度を示し、純銅ならびにキュプロ・ニッケルについての実験結果も含めて掲げた。



第1図 軟質の高温引張性質

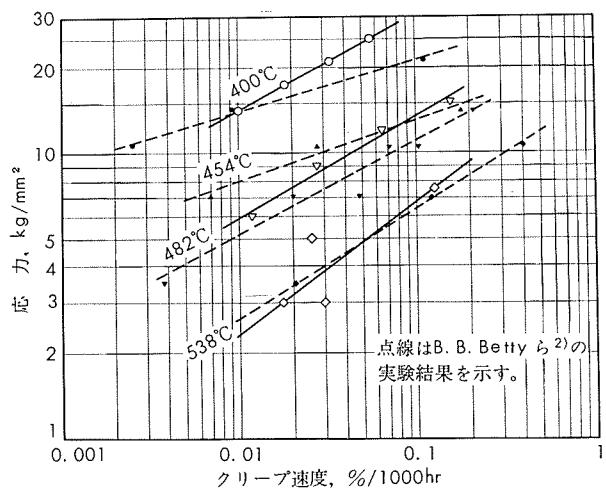


第2図 応力除去材の高温引張性質

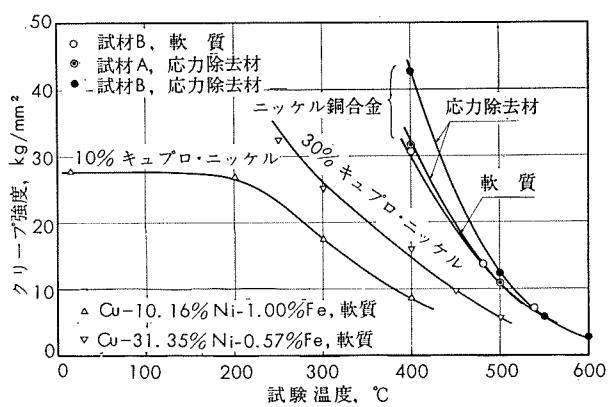
第3表 高温引張性質<sup>(1)</sup>

試験 温度 °C	試材 A						試材 B					
	軟質			応力除去材			軟質			応力除去材		
	耐力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸び, %									
100	16.8	47.6	47	48.6	62.4	24	18.3	50.8	42	51.5	66.6	27
200	14.2	46.2	41	45.4	59.3	24	15.1	48.5	40	49.9	64.1	25
300	13.7	47.9	42	44.3	57.7	24	13.7	50.0	41	49.1	64.0	24
350	13.8	48.7	42	44.0	58.5	23	13.8	49.7	37	47.8	63.3	23
400	13.7	46.4	45	43.6	56.6	22	14.1	49.3	44	46.8	62.2	25
450	13.0	43.9	44	44.2	55.8	22	13.6	45.8	43	45.8	59.7	25
500	13.0	40.3	45	42.5	52.7	26	13.0	40.1	49	45.3	55.7	25
600	11.6	28.3	58	34.3	41.0	32	12.5	29.8	54	34.9	43.1	33
700	—	19.6	71	—	21.3	69	—	23.6	56	—	23.1	64
1000	—	5.5	34	—	5.6	40	—	6.3	40	—	6.7	40

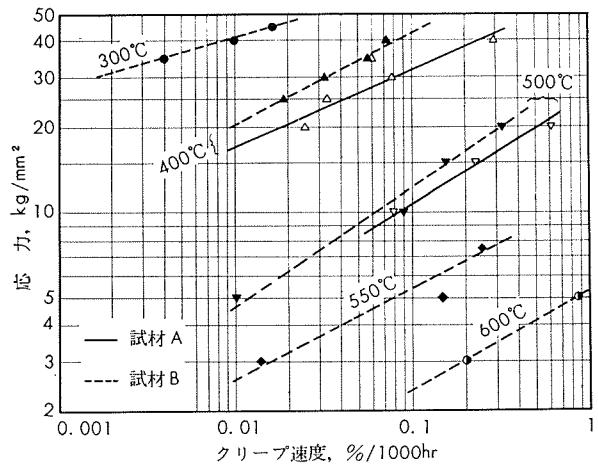
(1) 100~600°C は保持時間 30 min, 他は 10 min である。



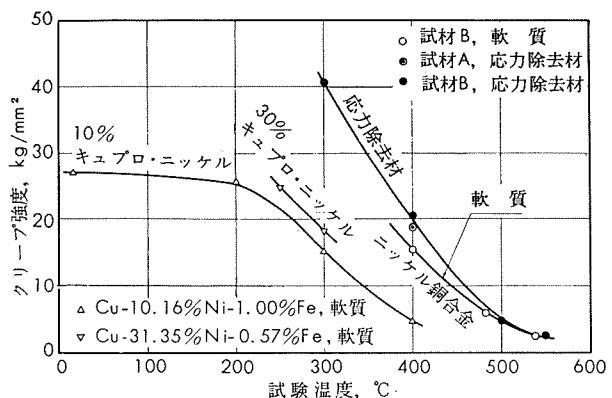
第3図 軟質の応力一最小クリープ速度線図（試材 B）



第5図 温度とクリープ強度の関係 (0.1%/1000hr)



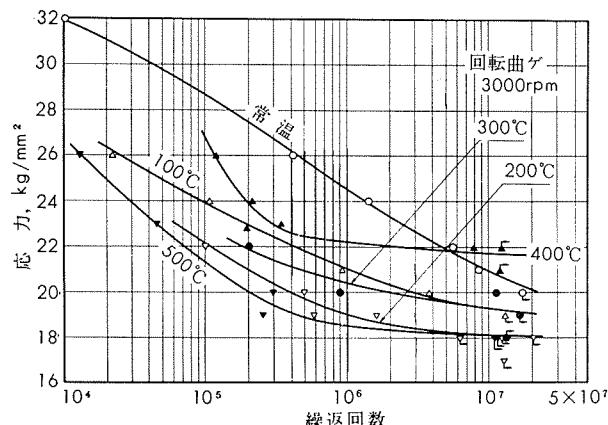
第4図 応力除去材の応力一最小クリープ速度線図



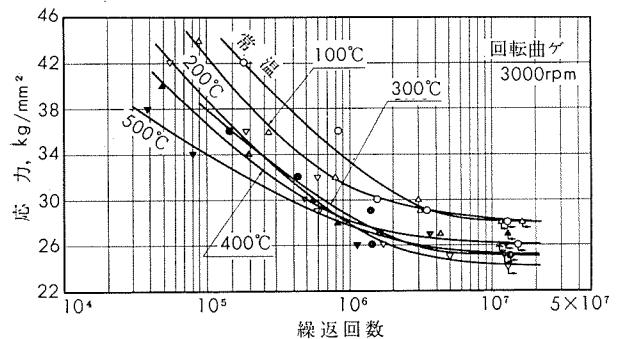
第6図 温度とクリープ強度の関係 (0.01%/1000hr)

第4表 クリープ強度

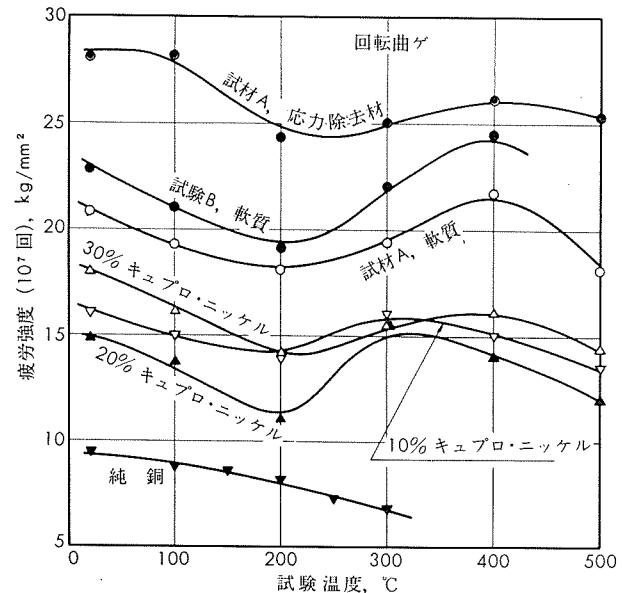
試材	試験温度 °C	クリープ強度, kg/mm <sup>2</sup>	
		0.01%/1000 hr	0.1%/1000 hr
試材 A	応力除去材	400	17.0
		500	—
	軟質	400	14.1
		482	5.9
		538	2.3
	試材 B	300	40.5
		400	20.5
		500	4.7
		550	2.6
		600	—
			2.4



第7図 試材A, 軟質のS-N曲線



第8図 試材A, 応力除去材のS-N曲線

第9図 試験温度と疲労強度の関係  
(ニッケル銅合金と純銅は3000rpm, 他は1700rpm)

第5表 高温疲労強度および減少率

試材	試験温度 °C	軟質			応力除去材			疲労強度の減少率 (10 <sup>7</sup> 回), %		
		10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	軟質	応力除去材	
試材 A	常温	28.6	24.5	20.9	—	33.3	28.1	0	0	
	100	23.9	21.0	19.3	42.5	31.1	28.2	7.7	— 0.4	
	200	22.1	19.0	18.1	38.8	27.9	24.3	13.4	13.5	
	300	—	20.4	19.4	38.0	28.5	25.1	7.2	10.7	
	400	26.7	22.2	21.7	36.7	28.2	26.2	— 3.8	6.8	
	500	21.3	18.5	18.1	34.1	27.8	25.3	13.4	10.0	
試材 B	常温	26.1	23.8	22.8	—	—	—	0	—	
	100	25.6	22.6	21.1	—	—	—	7.5	—	
	200	24.5	20.6	19.1	—	—	—	16.2	—	
	300	27.2	23.3	22.1	—	—	—	3.1	—	
	400	28.5	24.8	24.5	—	—	—	— 7.5	—	

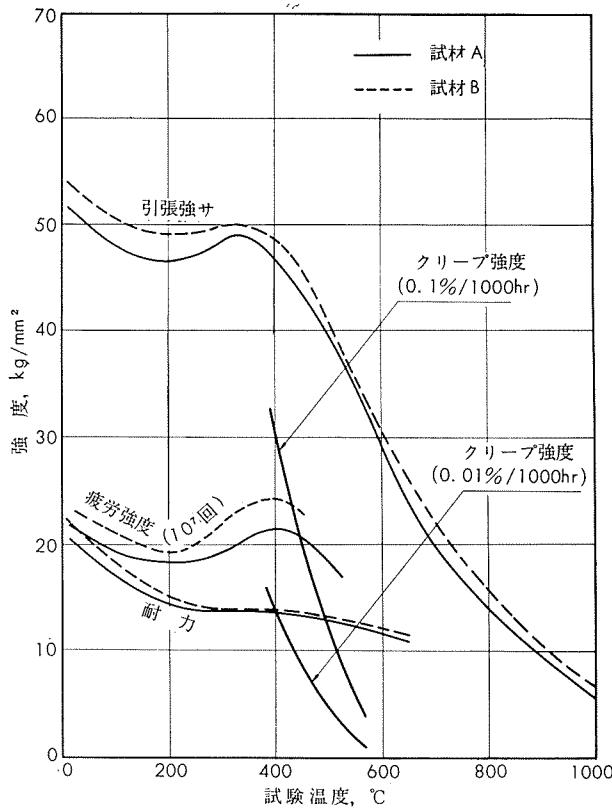
疲労強度は軟質、応力除去材とも温度の上昇につれて低下するが200°Cをこえると逆に向上し、400°C付近で最高値に達したのち再び低下した。この傾向はキュプロ・ニッケルの場合と全く類似であり、Feを含有しないものは<sup>3)</sup>ないし300°Cにおける疲労強度の向上が見受けられない。

で、ニッケル銅合金においても前述の現象はFeその他の析出と関係があるかもしれない。

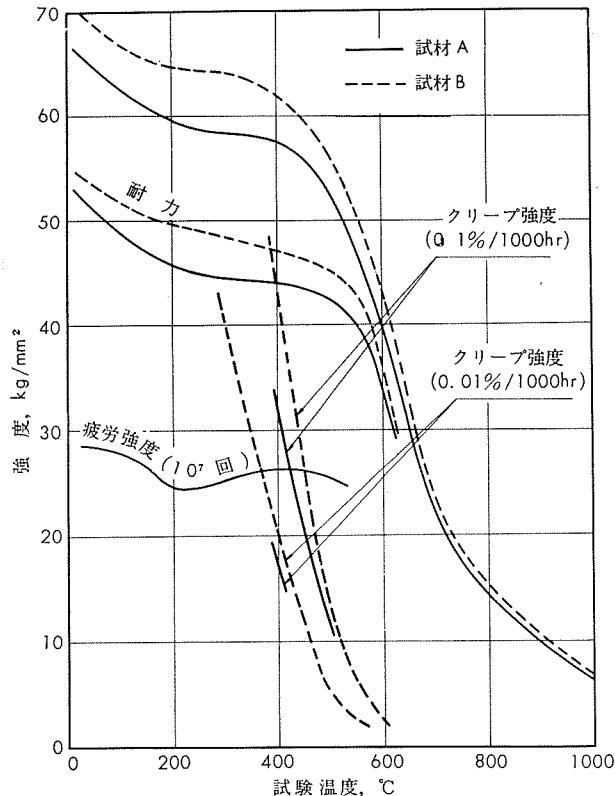
なお、疲労強度を比べると、常温ないし500°Cにわたり軟質は応力除去材よりもおよそ6 kg/mm<sup>2</sup>程度ほど低く、30%キュプロ・ニッケルより5 kg/mm<sup>2</sup>ほど高い値をもつ。

## 6. 高温強度のまとめ

以上の各実験の結果、すなわち、引張強度、クリープおよび疲労強度をまとめ、温度との関係において第10図に軟質を、第11図に応力除去材についてそれぞれ示す。



第10図 軟質の高温強度のまとめ

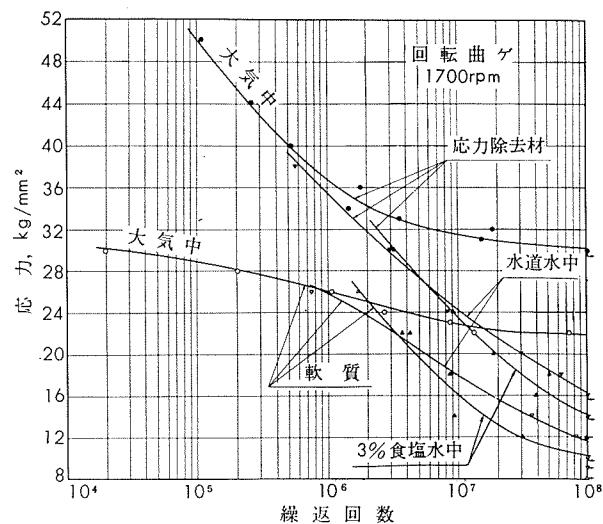


第11図 応力除去材の高温強度のまとめ

これらについて検討すると、軟質は400°Cまで耐力を、応力除去材は350°Cまで疲労強度をそれぞれ許容応力算出の目安とすることが望ましく、それ以上の温度ではクリープ強度を考慮しなければなるまい。また、軟質と応力除去材を比べると、後者の方がすぐれている。

## 7. 腐食疲労強度

実験は小野式疲労試験機（試験片直径10mmφ, 1700 rpm）を用い、水道水および3%食塩水中で腐食疲労試験（流下式、300cc/min）を行なった。S-N曲線は第12図に、疲労強度（繰り返し数10<sup>8</sup>）と減少率を第6表にそれぞれ示す。



第12図 試材BのS-N曲線

第6表 疲労強度および減少率（試材B）

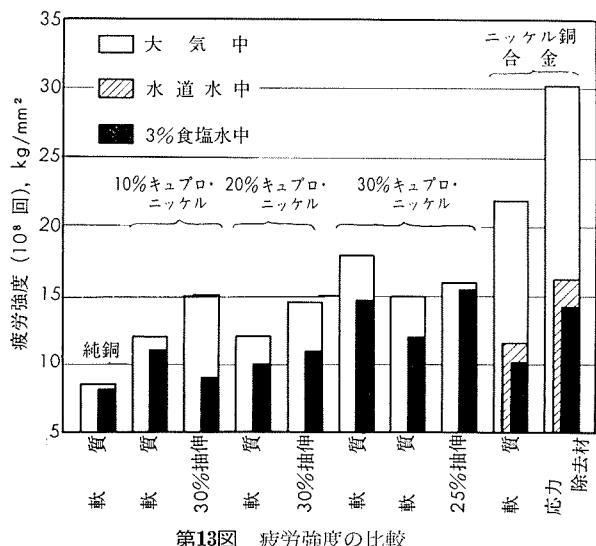
質別	条件	疲労強度, kg/mm²			減少率 (10 <sup>8</sup> 回) %
		10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>8</sup> 回	
軟質	大気中	26.0	22.8	21.9	0
	水道水中(1)	25.8	17.9	11.6	47.0
	3%食塩水中(1)	—	16.0	10.2	53.4
応力除去材	大気中	36.7	31.6	30.2	0
	水道水中(1)	35.4	24.2	16.2	46.4
	3%食塩水中(1)	—	23.3	14.2	53.0

(1) 流量 300 cc/min.

腐食の影響は繰り返し数10<sup>6</sup>付近より現れ、繰り返し数10<sup>8</sup>における疲労強度は軟質、応力除去材とも大気中の値より水道水中で47%程度、3%食塩水中で53%ほど低下した。McAdam Jr. が軟質および低温焼鈍材について行なった<sup>4)</sup>実験では、いずれも水中における方が稀塩水中よりおよそ2 kg/mm<sup>2</sup>ほど低い疲労強度を示したが、本実験ではそのようにならなかった。

第13図は純銅、キュプロ・ニッケルなどの腐食疲労強度をニッケル銅合金と比べて図示したものである。ニッケル

銅合金の3%食塩水中における腐食疲労強度は30%キュプロ・ニッケルと同等、もしくは若干劣るようである。



第13図 疲労強度の比較

## 8. 結　　び

ニッケル銅合金の高温強度ならびに腐食疲労強度を明らかにした。得られた結果を要約するとつきのようである。

(1) 軟質は400°Cまで耐力を、応力除去材は350°Cまで疲労強度をそれぞれ許容応力算出の目安とするのが望ましく、それ以上の温度ではクリープ強度から許容応力を考える必要があろう。

(2) 応力除去材は軟質よりすぐれた機械的諸性質をもつ。

(3) 腐食疲労強度は繰返回数 $10^8$ において大気中の値より水道水中で47%，3%食塩水中で53%ほどいずれも低下した。

以上の結果が使用上の参考となれば幸甚である。なお、実験方法の詳細は省略したので、別の文献を参考いただきたい。<sup>6)</sup>

## 文　　献

- 1) 竹内、田中：未公表
- 2) B.B.Betty, H.L.Eiselstein, F.P.Huston, Jr. : AIME, Trans., 161(1945), Inst. Metal Div., 441
- 3) 深井、竹内：本誌, 1-2(1960-4), 153, および竹内：材料試験, 10-96(1961-9), 723
- 4) D.J. McAdam, Jr. : ASTM Proc., 27-II(1927), 102
- 5) 竹内：材料試験, 7-52(1958-1), 39
- 6) 深井、竹内、田中：本誌, 1-4(1960-10), 284

## 純アルミニウムの電子顕微鏡による冷間加工組織の観察

広 沢 栄 一

住友軽金属工業株式会社

# 純アルミニウムの電子顕微鏡による冷間加工組織の観察

\*広沢 栄一

## 1. 緒 言

金属の塑性変形あるいは熱処理に伴って起る種々の性質や組織の変化は実用上の問題とも相まって古くから調べられ、現象的には色々なことがわかっているが、それら変化の機構については未だ不明確な点が多くあった。このことは結晶の内部構造の変化を知る有力な武器としてはこれまでX線以外にはあまりなく、これとてもX線だけでは限られた知識しか得られなかつたためである。しかし最近透過電子顕微鏡を用いることにより、金属実体の内部構造を直接観察できるようになったため、加工や再結晶の機構についても構造的に詳細なことを知り得るようになってきた。

すなわち完全に焼鈍した金属に塑性変形を与えると、転位が滑り面に沿って運動を始め、変形の増加と共に転位の数も増加し、粒界などの障害物に転位の堆積が生ずる一方、他の二次滑り系の活動も始り、転位間の相互作用が行われ jog の形成や cross slip 等も起り、次第に加工硬化していく。Al では加工が進むと転位のもつれから cell 構造の形成へと発達して行くことが知られている。変形組織についてはかのように一応の知見が得られてはいるが、再結晶については不明確な点が多く、特に核形成の問題は色々と調べられているにもかかわらず未だ定説はない。

それゆえ本報では再結晶機構の様相を明らかにするに当たり、順序としてまず冷間加工組織の形成のありさまを観察した。引続いて実用的見地からも問題の多い温間加工あるいは熱間加工組織も調べ、更にはこれら種々の加工組織の回復並びに再結晶組織も取り上げる予定である。

## 2. 試料作製法

Al の再結晶現象は不純物の存在状態に大きく左右されることが知られているが、加工組織そのものは純度でほとんど差異がないとされている。ここでは試料としては工業用純 Al (純度 99.8%) を用いた。すなわち工場製の 3 mm 板を元板として、これを 0.1mm まで圧延し、 $350^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$  焼鈍処理後 5, 10, 20, 50, 70, 90% の冷間圧延を行った。これら各圧延材に対して光学顕微鏡並びに電子顕微鏡により組織の観察を行ったが、電子顕微鏡用として各圧延材より  $20 \times 40\text{ mm}$  の試片を採取し、Window 法により 10% 過塩素酸 + 90% メチルアルコール液中にて両側より  $10\text{ V} \times 0.3\text{ A}/\text{cm}^2$  の条件で電解研磨を行い、透過観察用試料を作成した。また光学顕微鏡試料としては  $20 \times 30\text{ mm}$  の試片を採取し、同じ電解液にて電解研磨した。

## 3. 組織観察結果

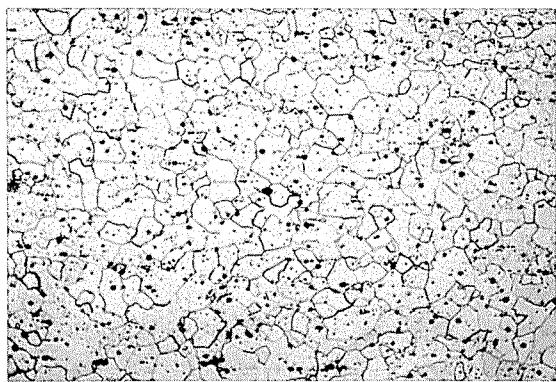
焼鈍のままおよび冷間圧延された試料の光学顕微鏡によるミクロ組織を Photo. 1 に示す。焼鈍のままのミクロ組織はやや不規則な形をした粒度  $0.01 \sim 0.03\text{ mm}$  の結晶粒から成っている。組織中には Fe などの不純物あるいはそれに起因するピットがかなり見られる。冷間加工を行ってもミクロ組織は 20% 程度まではあまり変化が見られないが、それ以上になると結晶粒は次第に圧延方向に伸びてくる。加工度 50% では未だ焼鈍時の結晶粒界が一部残っているのが見られるが、90% 圧延では全面加工組織となる。

つぎに電子顕微鏡による組織を示すこととする。Photo. 2 は焼鈍のままの組織である。きれいに再結晶した組織で、b 印は粒界であるが、干渉線の見えることから粒界は試料膜面に対して少し傾いていることがわかる。また左下の結晶粒は他の二つの結晶粒とコントラストが著しく異っているが、これはこの結晶粒が、ちょうど Bragg 反射の条件を満足したため透過電子線の強度が減少したことによる。結晶粒内に見える d<sub>1</sub> 印は転位線である。この試料は完全に焼鈍されているため転位が少なく、転位密度は  $3 \times 10^7/\text{cm}^2$  程度である。Photo. 3 は 5% 加工した組織である。一部に転位線のもつれが見える。大部分の転位は膜面にほぼ平行に存在しているが、他方膜面に対して傾いた滑り面上にあるものも見受けられる。このような転位は動力学的効果により、転位線が点状に切れており連続していない。また矢印の転位は転位線の中央部が膜面に平行な滑り面上にあるが、両端は cross slip を起して別な滑り面上にあることがわかる。また写真中に比較的太い線が走っているが、これは等傾角干渉縞 (Extinction contour) で、試料が屈曲していてその部分だけちょうど Bragg 反射を起して回折コントラストを生じたものである。Photo. 2 の焼鈍材と比べて、5% の加工で転位がかなり増加しているのがわかる。転位密度は約  $4 \times 10^8/\text{cm}^2$  である。

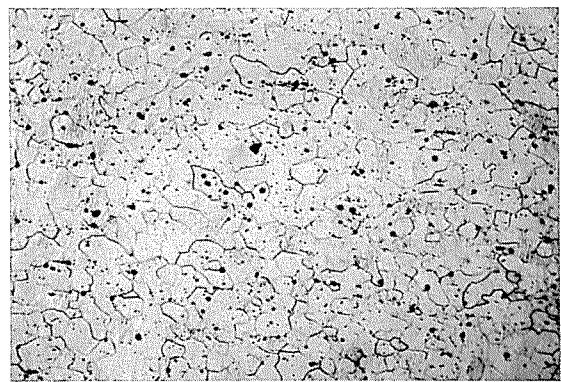
Photo. 4 は 10% 加工したものである。転位の不規則なものから、一部には d<sub>2</sub> 印のごとく cell 形成の段階に入っていることがわかる。転位密度は  $3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  程度であるが、この段階では未だ旧結晶粒界は b 印のごとくはっきりと存在している。

Photo. 5 は 20% 加工のものである。この段階になると、ほぼ cell 形成が完成に近づき、cell size は  $1\mu$  前後となる。ただし一部には cell 境界形成途上のものも見受けられる。転位は cell 境界に集中するため、cell 内部には転位が極めて少くなり  $3 \times 10^8 \sim 10^9/\text{cm}^2$  程度である。

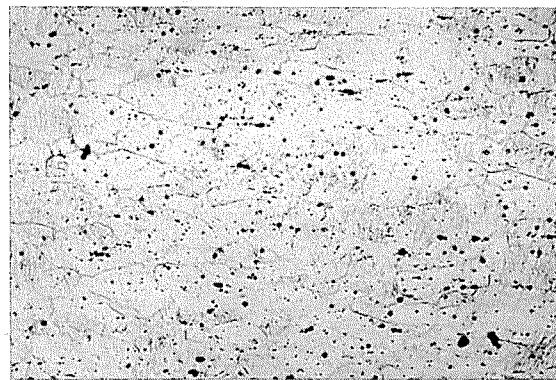
\* 研究部



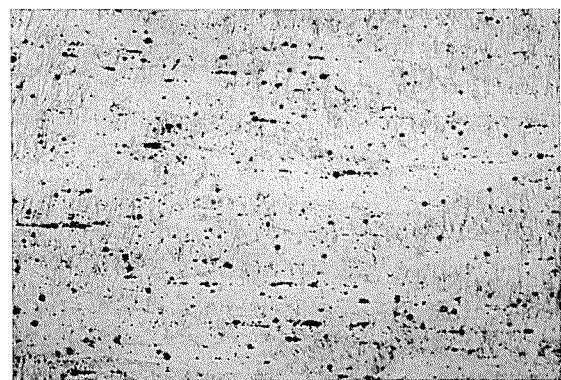
a) 焼鈍のまま



b) 20% 圧延



c) 50% 圧延



d) 90% 圧延

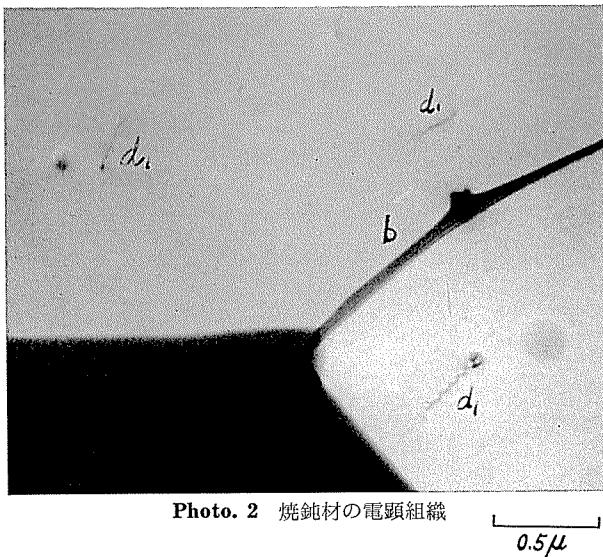
Photo. 1 Al 圧延材のミクロ組織 ( $\times 100$ )

Photo. 2 焼鈍材の電顕組織

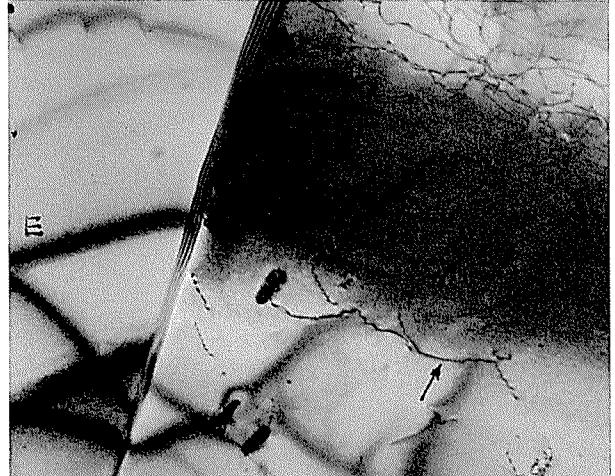
 $0.5\mu$ 

Photo. 3 5%圧延材の電顕組織

 $0.5\mu$ 

Photo. 6 は50%加工材を示す。cell structure は完成し cell size は  $1\mu$  前後となるが、一部 cell 境界には N 印のごとき転位網が見られる。cell 内部は転位は少ないが、一部転位線の現れている所もある。これら cell 内の転位密度は  $3 \times 10^8 / \text{cm}^2$  程度である。

Photo. 7 は70%加工材を示す。Bragg 反射による等傾角干渉縞 (E印) がたくさん存在している。cell size は  $1\mu$  程度で、50%加工材とほぼ同じだが、cell 境界に変化が見られ、転位網よりなる部分が多い。cell 内部の転位密度は比較的少なく  $2 \times 10^8 / \text{cm}^2$  である。

Photo. 8 は90%加工の組織である。cell 径はこれまでのものと比較してやや小さく  $0.3 \sim 1\mu$  であり、その境界は転位網 (N印) の外に干渉縞のある sharp な sub-boundary がかなり存在する。これら sharp な boundary は転位網の境界から発展したものと思われる。cell 内部は転位は極めて少ないが、中には grain A のごとく内部に転位の存在するものもある。これなどは cell boundary 形成後に新たに生じた転位であろう。90%加工材の組織はほとんどが Photo. 8 のごとくであるが、一部には Photo. 9 に示した組織も見られた。これは Photo. 8 と異なり

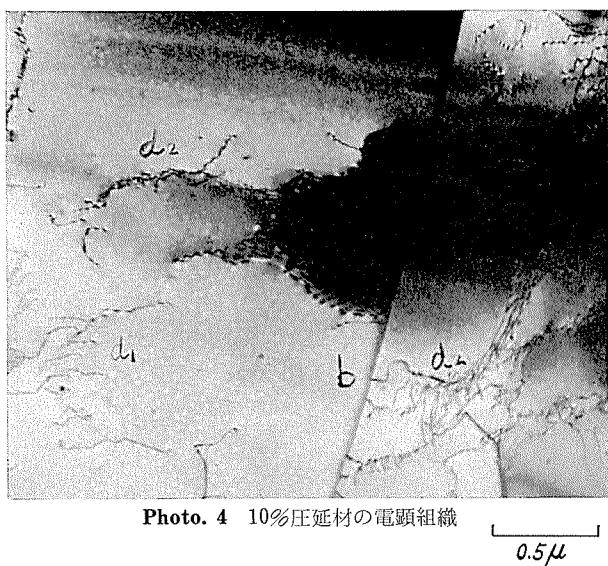


Photo. 4 10%圧延材の電顕組織

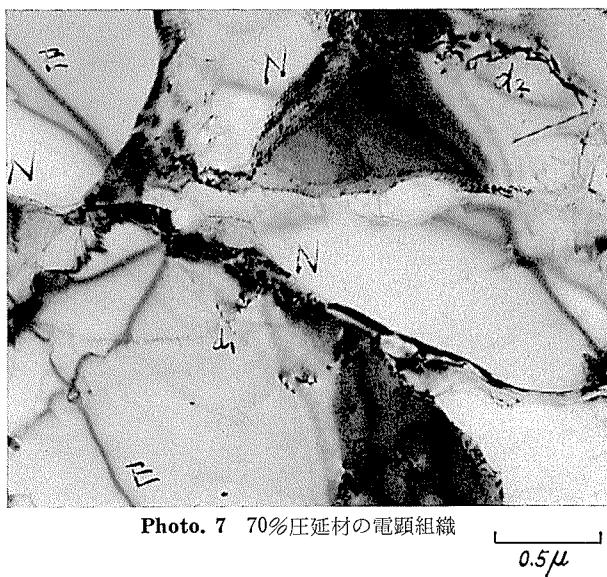


Photo. 7 70%圧延材の電顕組織

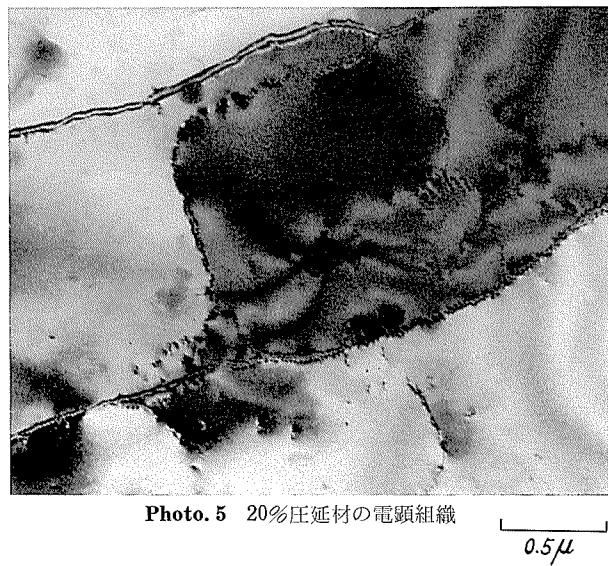


Photo. 5 20%圧延材の電顕組織

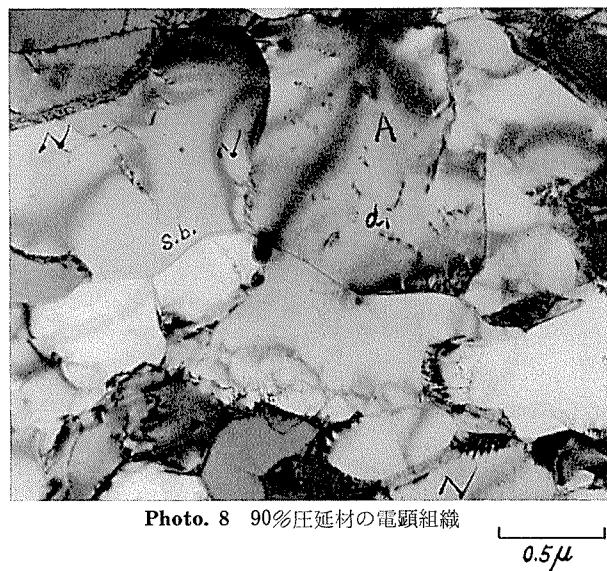


Photo. 8 90%圧延材の電顕組織

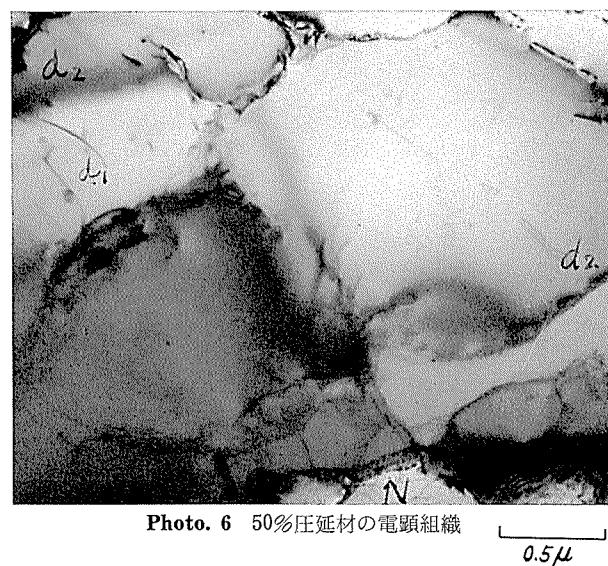


Photo. 6 50%圧延材の電顕組織

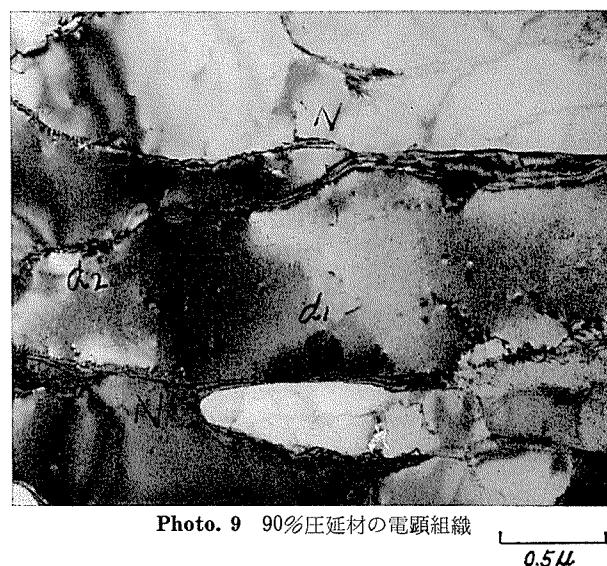


Photo. 9 90%圧延材の電顕組織

sharp な subboundary は見当らず、転位網よりなる boundary も限られており、全体として、cell が圧延方向に伸びており、cell size は幅  $0.8 \times$  長さ  $1.5 \sim 3\mu$  位である。これらのことから Photo. 9 は Photo. 8 の組織より純粋な加工組織を示すものと思われる。

#### 4. 考 察

電子顕微鏡組織の観察結果から純 Al の圧延加工組織の形成はつぎのようにして進行することがわかる。すなはち、5% 加工で転位のもつれが現れ、10%から20% 加工度にかけて cell 構造の形成が進み、20%～50% 加工で cell 構造が完成して約  $1\mu$  の cell size となる。このことは光顕ミクロ組織で焼鈍時の結晶粒が約50%の加工でこわされ、加工組織が生ずるのとほぼ一致しているが、幾分 cell 構造形成の方が早く完成するようである。ところでこのような cell 構造の形成は機械的強度やX線回折から得られる結果とどのような関係にあるのであろうか？ Fig. 1 は各加工度における機械的性質を示したもので、いわゆる加工硬化曲線といわれるものである。これによると引張強度  $\sigma_B$  は加工度に比例して増大しており、90% 加工度までは加工による強度の飽和はない。また耐力  $\sigma_{0.2}$  は5% 加工で急速に上昇し10%加工以後は引張強さと平行して大きくなる。耐力が低加工度（5%以下）で急速に大きくなるのは転位の増殖と転位のもつれの結果と思われる。10%以後の加工による耐力や引張強度の増加は cell 構造の形成も影響してはいるが、加工度による cell size の変化はあまりないことから、加工硬化はもっぱら cell boundary における転位密度の増大と boundary の鮮銳化により示され

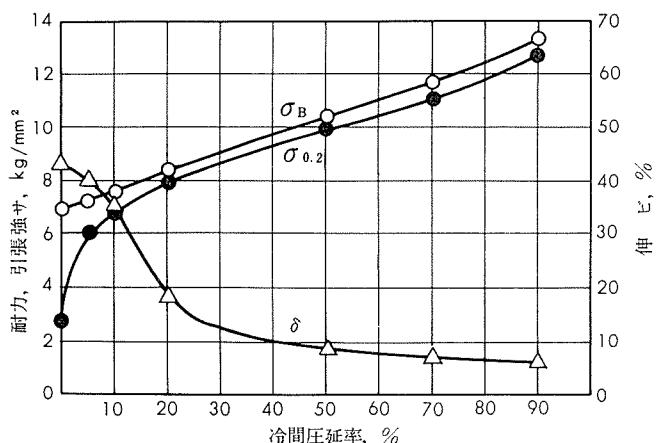


Fig. 1 純 Al の圧延による加工硬化

る low angle boundary から high angle boundary への進行によるものと思われる。cell 構造形成の影響はむしろ伸びに現れているようで、cell 構造の形成と共に伸びは急激に低下し、cell 構造の完成と共に伸びの低下率も低くなる。

Photo. 10 は各加工度における透過X線回折写真である。X線は試料板に垂直に入射され、写真上方が圧延方向で、内側の回折 ring は(111)、外側が(200)面を示す。焼鈍のままでは ring は spotty となっており、完全な再結晶組織を示している。5%の加工度で斑点がくずれて見え、軽い塑性変形の行われたことを示す。10%加工では斑点はかなり連続化してくるが、これは cell 形成の始まりに対応している。電顕組織では cell 構造は加工度20%でほぼでき上ってくるが、これはX線では20%での回折 ring の一様化で示され、cell 構造の全体的な完成は加工

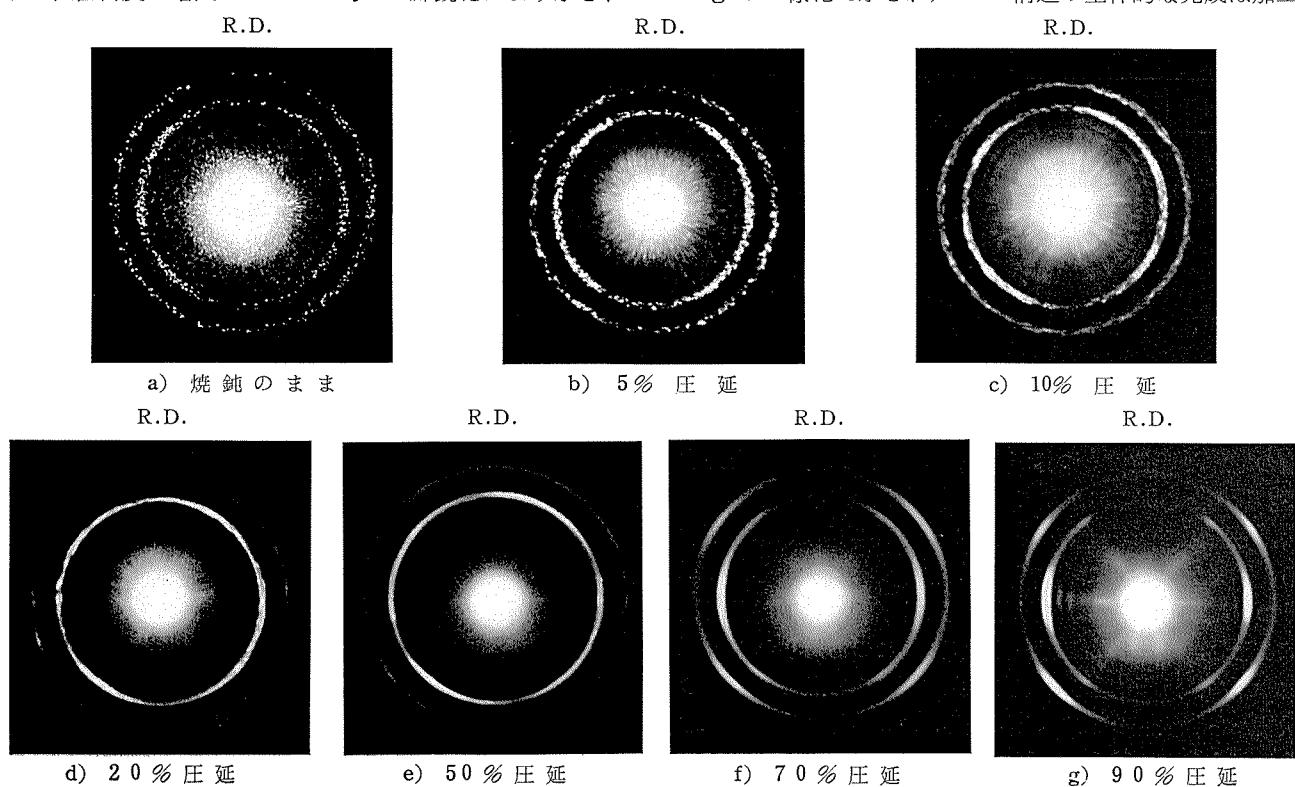


Photo. 10 Al 圧延板の透過 X 線回折写真

度50%での sharp な回折 ring と一致している。すなわち加工度 50% で焼鈍時の旧結晶組織は完全にこわされて、新たに cell 構造が完成し完全に加工組織になることがわかる。しかしこの状態では未だ集合組織の発達は見られず、結晶方位の点から見ると random な状態である。さらに加工度を高めると、70%程度から回折 ring の強度分布に変化が起り、(111) ring の水平方向と (200) ring の 45° 方向の位置に強度の集積が始まっているのが認められる。これは圧延集合組織の形成を意味するもので、90% ではさらに集合組織が鮮鋭化している。このことは電顕組織では cell が圧延方向に伸びてくることに対応している。また90%加工の場合 Photo. 8 に見るごとく sharp な subboundary を形成している所もあり、cell size も幾分小さくなっているが、これは加工熱による回復が多少行われたものと思われる。ただしこの程度の cell boundary の変化は強度にはその影響は現れていない。Fig. 2 は X-ray Diffractometer により (422) 回折線の半価巾を測定した結果で、これは結晶格子の歪と cell size に関係するが、加工度20%までは半価巾は加工度に比例して増加しており、cell の形成に対応している。20%以降はほとんど変わらないが、90%加工で多少下っており、上記の回復による歪の減少を示すものと思われる。

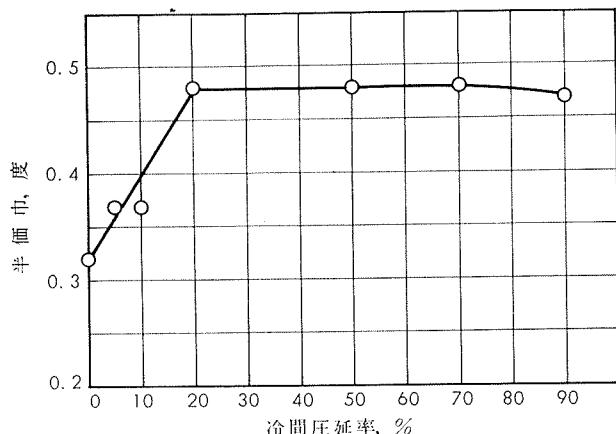


Fig. 2 (422) 線の半価巾の変化

## 5. 結び

純 Al を圧延加工していく場合、加工組織の形成はつぎのようにして行われる。すなわち 5%程度の加工で転位密度の増加と転位のもつれが始まり、耐力は急激に上昇する。10%から20%にかけて cell 構造の形成が進行し、耐力、引張強さが一様に上昇する一方伸びは急激に低下する。20%から50%にかけて cell 構造がほぼ完成し、cell size は約  $1\mu$  となり X 線的に見ても焼鈍時の旧結晶組織はこわれ、完全に加工組織となる。このあたりから cell boundary は転位密度の増加と共に単なる転位のもつれの状態から転位網の形成へと発達し、low angle boundary から high angle boundary へと移行して行く。しかし cell size の変化はほとんど起らない。このことから強度

の増加は cell boundary での転位密度と boundary の構造変化に依存しているものと思われる。さらに加工が進むと、70%程度から圧延集合組織の形成が始まり、90%加工になると cell は圧延方向に長く伸び圧延集合組織も鮮鋭化してくる。また cell boundary も単純な転位網以外に sharp な subboundary も現れてくる。このような cell boundary の変化の影響は強度には現れてこないが、X 線による半価巾の減少から加工熱による回復が起っているものと思われる。

6

R70

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 7 No. 2 April 1966

## 溶接構造用アルミニウム合金ZQ50の機械的性質について

寺 井 士 郎 竹 内 勝 治  
田 中 英 司 馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

# 溶接構造用アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質について

寺井士郎\* 竹内勝治\*  
田中英司\*\* 馬場義雄\*\*

## 1. はじめに

最近, Al-Zn-Mg 系合金が車輌, 橋梁, 起重機などの大型溶接構造物に用いられるようになったが, その化学組成ならびに性能は諸外国および本邦でも各社まちまちであり,<sup>1)</sup> まだ十分なものとは考えられず, さらに高性能の新合金の開発が期待されていた。ここに述べる ZQ50 合金(特許<sup>2)</sup>460562)は当社独自の研究によって新たに開発したものであり, 溶接構造用材として非常にすぐれた性能をもっている。

ZQ50 合金の標準化学成分は Al-5%Zn-2%Mg-0.21%Zr-0.15%Ag である。すなわち, Al-Zn-Mg 基合金に Zr と Ag を同時に添加した組成のもので, 溶接性および応力腐食割れ性の改善に効果を有する Zr と, これらの効果以外にさらに時効特性に顕著な効果を発揮する Ag を含有するため, 機械的諸性質はもちろんのこと, 溶接性と耐応力腐食割れ性が他の Al-Zn-Mg 系合金と比べてすぐれている。

本資料は ZQ50 合金について熱処理特性, 機械的諸性質をまとめたものであり, 実験は研究部で製作した板材, 押出棒, 押出形材について行なった。

## 2. 热処理特性および機械的諸性質

実験結果は項目別にデータ・シートとして次頁以下に示す。これらの結果を要約するとつぎのようである。

- (1) ZQ50 合金の冷却速度に対する感受性は ZG43 合金より若干敏感であるが, Cr を含む他の Al-Zn-Mg 系合金に比べると鈍い。また, 高温時効硬化に対する室温における予備時効の影響(いわゆる, Split aging の影響)が少ないので, 焼入れ後ただちに焼戻しすることも可能である。
- (2) 代表的な機械的性質は第 2 表に示す。この値は押出棒, 押出形材, 板などについての実験値の平均をとったものであり,<sup>3)</sup> ZG43 合金よりも強度が高く, 高力アルミニウム合金第 4 種(2024)とほぼ同等の値とみなされる。
- (3) T6 処理材の切欠疲労強度は 5083-0, ZG43-T6 合金よりも高いが, 切欠係数は形状係数 4・1 未満では ZG43-T6 合金より若干大きな値をもつ。

- (4) 長時間加熱後の T6 処理材の高温引張強度は 100°C をこえると急激に低下し, T4 処理材も類似な傾向をもつが, 100°C 付近で析出硬化現象をおこす。
- (5) 低温における引張強度および衝撃値は温度が低くなるにつれて向上し, 伸びは常温の値とあまり変わらない。
- (6) Tear test における最高荷重は -75°C まで常温の値と大差ないが, T6 処理材のそれは -196°C になると減少する。Tear が発生するのに要するエネルギー  $W_1$  および Tear が伝播するのに要したエネルギー  $W_2$  は温度の低下と共に減少し, とくに  $W_2$  の減少の割合は T6 処理材が著しい。

## 3. 結び

溶接構造用アルミニウム合金 ZQ50 の熱処理特性, 機械的諸性質を明らかにした。本合金は ZG43 合金より強度を必要とする用途に対してお薦めするしだいである。なお, 本資料では省略したが, 耐食性は耐食アルミニウム合金第 4 種(6061)と同等であることを付記する。

## 文 献

- 1) たとえば 小林: 日金会報, 3-10 (1964-10), 540; 竹内: 本誌, 7-1 (1966-1), 39などを参照されたい。
- 2) 寺井, 馬場: 特許番号第460562 (1965)
- 3) 竹内, 田中: 本誌, 6-3 (1965-7), 209

\* 研究部 工学博士

\*\* 研究部

# TECHNICAL DATA SHEET

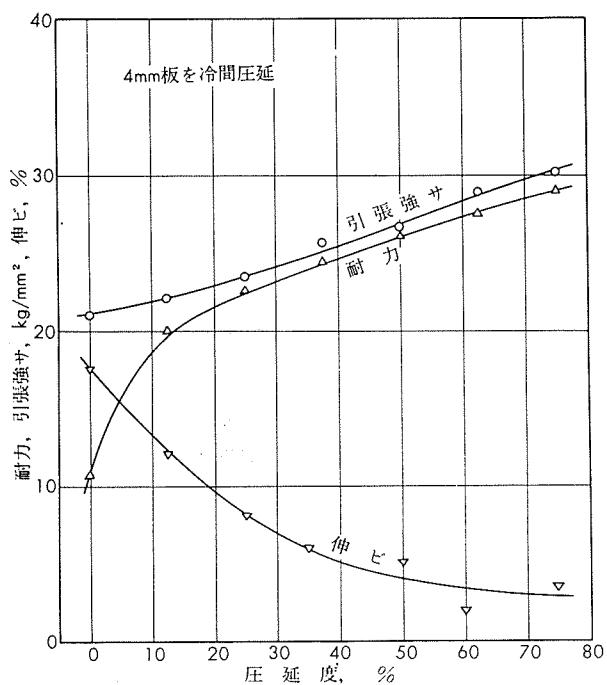
(7-2.1)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (1)

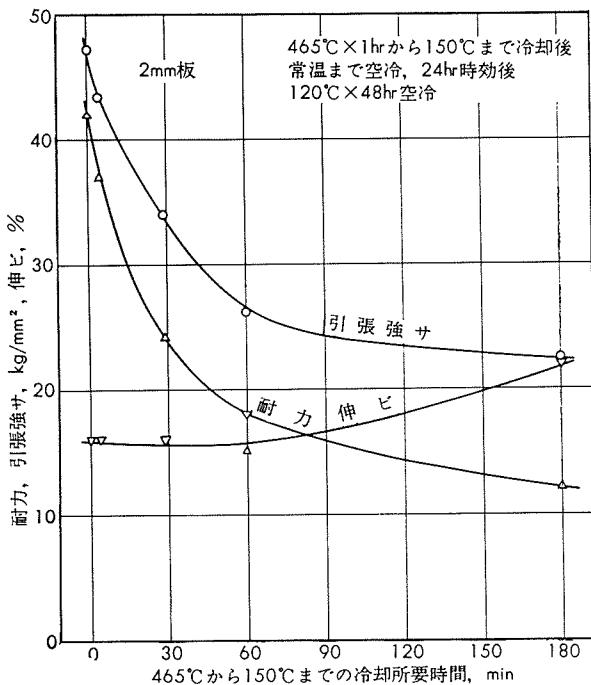
### 1) 圧延曲線および熱処理特性 (板)

第1表 供試材の化学成分

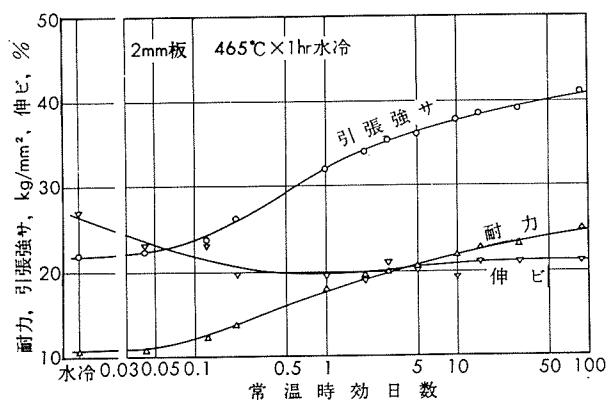
試材	化成分, %										
	Zn	Mg	Zr	Ag	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Al
標準	5.0	2.0	0.21	0.15	—	—	—	—	—	—	残
試材	5.00	1.97	0.18	0.14	0.01	0.08	0.22	<0.01	<0.01	0.03	残



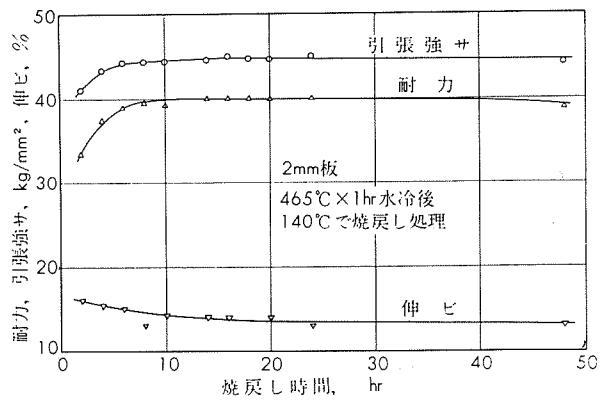
第1図 圧延度と引張性質の関係



第2図 引張性質に及ぼす焼入速度の影響



第3図 常温時効曲線 (20°C)



第4図 高温時効曲線 (140°C)

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

寺井, 竹内  
研究部  
田中, 馬場

# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.2)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (2)

### 2) 引張性質, カタサ, セン断力, 衝撃値, 曲げ試験内側半径

第2表 代表的な機械的性質

質別	引張性質				ブリネル カタサ, 10/500/30	シャルビー 衝撃値 (JIS3号), kg-m/cm <sup>2</sup>	疲労強度(10 <sup>7</sup> 回), kg/mm <sup>2</sup>		
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	弾性率 kg/mm <sup>2</sup>			回転曲げ (小野式)	平面曲げ(シェンク型) 圧延のまま	ペーパ仕上
T 4	34	47	14	7100	105	5	16	11	14
T 6	50	53	14		130	2.5	17	10	14.5

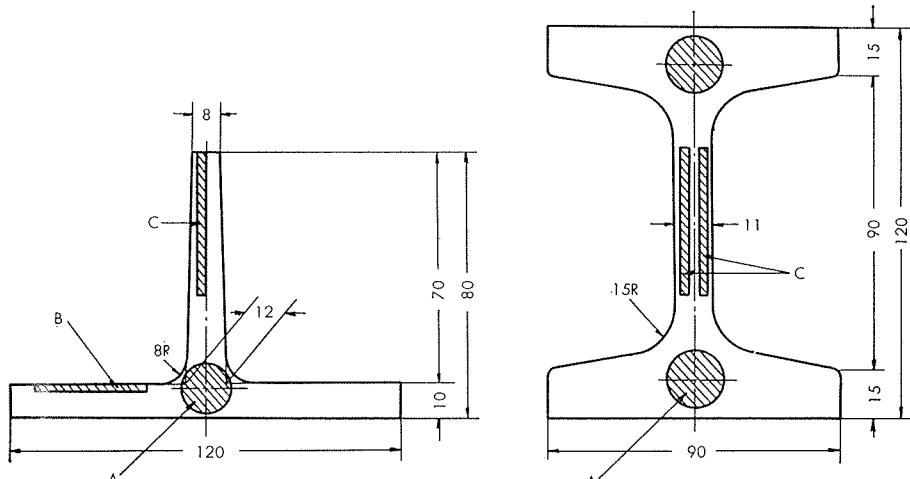
第3表 供試材の化学成分

試材	化 学 成 分, %										
	Zn	Mg	Zr	Ag	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Al
標準	5.0	2.0	0.21	0.15	—	—	—	—	—	—	残
20mmφ押出棒	試材 A	5.15	1.99	0.26	0.20	0.02	0.12	0.29	0.01	<0.01	—
	試材 B	5.22	2.09	0.23	0.21	0.02	0.04	0.08	<0.01	0.01	—
T型押出形材	5.11	2.02	0.19	0.17	0.01	0.10	0.24	<0.01	<0.01	0.01	残
I型押出形材	5.16	1.97	0.19	0.16	痕跡	0.10	0.23	痕跡	痕跡	—	残
4 mm圧延板	T4処理材	4.80	2.02	0.18	0.14	0.02	0.06	0.23	0.01	<0.01	0.06
	T6処理材	4.74	2.00	0.18	0.14	0.02	0.06	0.22	0.01	<0.01	0.06

A : 引張試験片 (JIS4号)  
および小野式疲労試験片

B : 引張試験片 (JIS5号)

C : 引張試験片 (JIS5号)  
およびシェンク型疲労試験片



第5図 押出型材の寸法および試験片採取位置

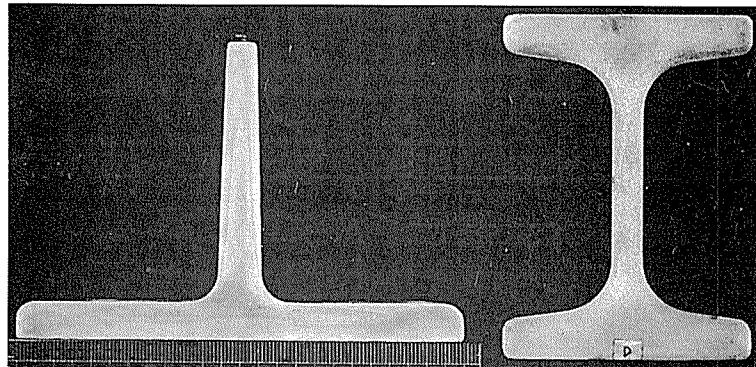


写真 1 押出形材の肉眼組織

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

寺井, 竹内  
田中, 馬場

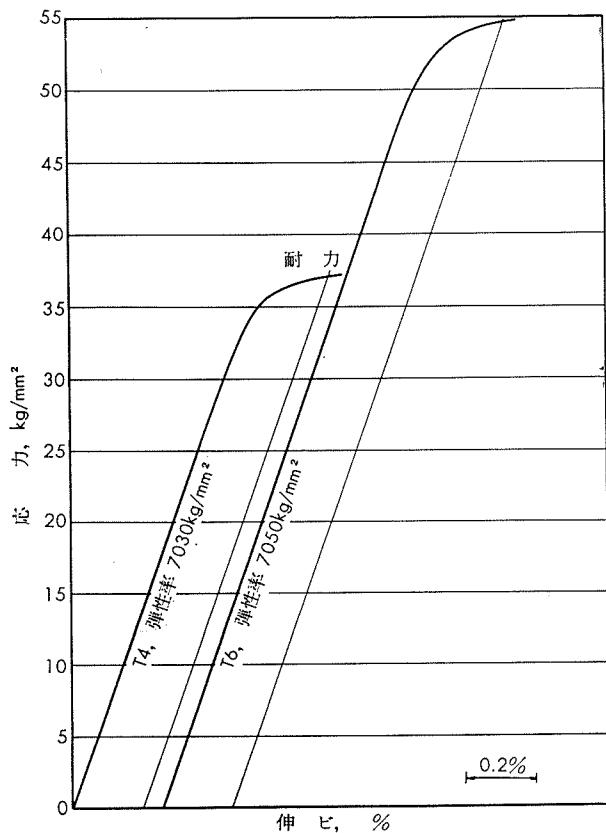
# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.3)

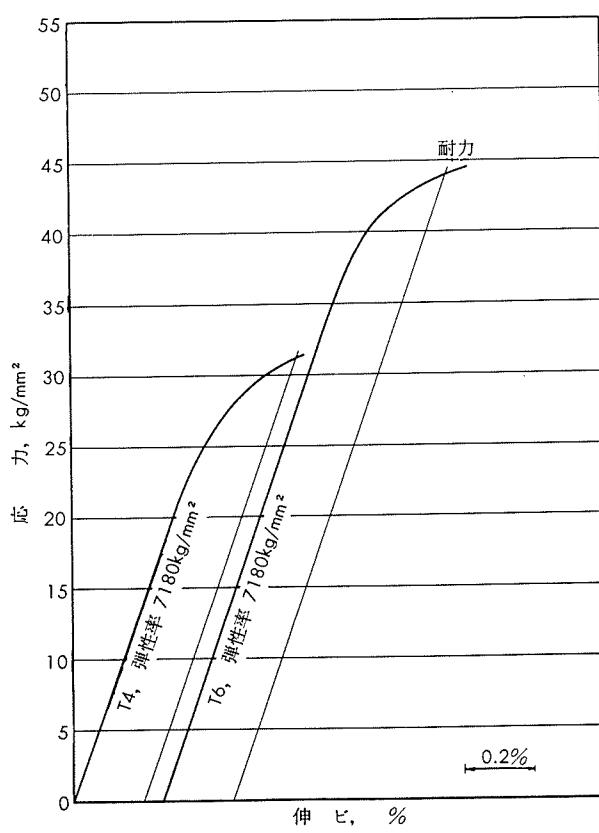
## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (3)

第4表 引張性質

試材	質別	熱処理	引張性質				
			耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	真破断強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸ビ, %	絞り, %
20mmφ押出棒	試材 A	T 4	465°C × 1hr 水冷後 30 日間時効	37.9	51.6	57.5	10
		T 6	465°C × 1hr 水冷, 14 日間時効後 120°C × 48hr 空冷	54.7	57.4	66.2	12
	試材 B	T 4	465°C × 1hr 水冷後 90 日間時効	36.2	49.7	54.5	11
		T 6	465°C × 1hr 水冷, 14 日間時効後 120°C × 48hr 空冷	54.9	57.0	65.6	16
T型押出形材	採取位置 A	T 6	465°C × 1hr 水冷, 7 日間時効後	53.2	55.5	71.8	13
	採取位置 B	T 6	465°C × 1hr 水冷, 14 日間時効後 120°C × 48hr 空冷	46.7	51.3	—	16
	採取位置 C			49.1	51.9	—	13
I型押出形材	採取位置 A	T 6	465°C × 1hr 水冷, 7 日間時効後	53.1	54.7	—	14
	採取位置 C		120°C × 48hr 空冷	46.7	50.8	—	12
4 mm 壓延板	圧延方向に平行	T 4	465°C × 1hr 水冷後 30 日間時効	32.4	42.8	—	18
	圧延方向に直角			31.1	42.9	—	16
	圧延方向に平行	T 6	465°C × 1hr 水冷, 7 日間時効後	44.1	48.2	—	17
	圧延方向に直角		120°C × 48hr 空冷	43.6	48.9	—	15



第6図 20mmφ 押出棒(試材A)の応力一伸び線図



第7図 4 mm 壓延板の応力一伸び線図(圧延方向に直角)

(昭和41年4月)

◆ 住友軽金属工業株式会社

寺井, 竹内  
研究部  
田中, 馬場

# TECHNICAL DATA SHEET

(72.4)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (4)

第5表 カタサ, セン断力, 衝撃値および180°曲げ試験内側半径

試 材	質 別	カ タ サ			セン断力 <sup>(1)</sup> (13mmφ), kg/mm <sup>2</sup>	シャルピー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>	180° 曲げ試験 内側半径
		ブリネル, 10/500/30	ピッカース, 10kg	ロックウェル, Bスケール			
20 mmφ 押出棒	試材 A	T 4	101	124	67	22.7	4.6
		T 6	130	164	83	27.6	2.3
	試材 B	T 4	101	121	65	—	5.8
		T 6	130	161	83	—	3.7
T型 押出形材	採取位置 A	T 6	—	—	—	—	2.3
I型 押出形材	採取位置 A	T 6	—	—	—	—	2.3
	採取位置 C		—	—	—	—	2.8
4 mm 压延板	T 4	109	125	68	—	—	厚さの1.5倍
	T 6	132	156	82	—	—	厚さの2.5倍

(1) セン断ジグは JIS H 4167, 2面セン断ジグに準じるもの用いた。

## 3) 疲労強度

第6表 疲労強度

区分	試 材	質 別	試 験 片 <sup>(1)</sup>	疲労強度, kg/mm <sup>2</sup>			疲労比 <sup>(2)</sup> (10 <sup>7</sup> 回)
				10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	
回転曲げ (小野式) (1700rpm)	20mmφ 押出棒 (試材 A)	T 4	10 mmφ, ベーバ仕上	—	19.3	16.3	0.32
		T 6	10 mmφ, ベーバ仕上	—	21.0	17.3	0.30
		T 6	同上, 3%食塩水中(150~250cc/min)	—	12.2	6.8	0.12
	T型 押出形材	T 6	10 mmφ, ベーバ仕上	—	19.0	15.7	0.28
平面曲げ (シェンク型) (3500cpm)	I型 押出形材	T 6	10 mmφ, ベーバ仕上	—	21.0	19.2	0.35
	T型 押出形材	T 6	押出方向に平行, 厚さ3mm, ベーバ仕上	—	15.7	13.2	0.25
	I型 押出形材	T 6	押出方向に平行, 厚さ3mm, ベーバ仕上	—	17.7	15.8	0.31
	4 mm 压延板	T 4	圧延方向に平行	ベーバ仕上	22.3	17.2	0.32
		T 6	圧延方向に平行	ベーバ仕上	25.4	18.7	0.29
				圧延のまま	21.7	15.5	0.26
		T 6	圧延方向に平行	ベーバ仕上	25.2	15.0	0.20
				圧延のまま	25.4	14.2	

(1) ベーバ仕上は理研カーボランダム研磨紙 #400仕上。

(2) 疲労比=疲労強度 / 引張強度

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部

寺井, 竹内  
田中, 馬場

# TECHNICAL DATA SHEET

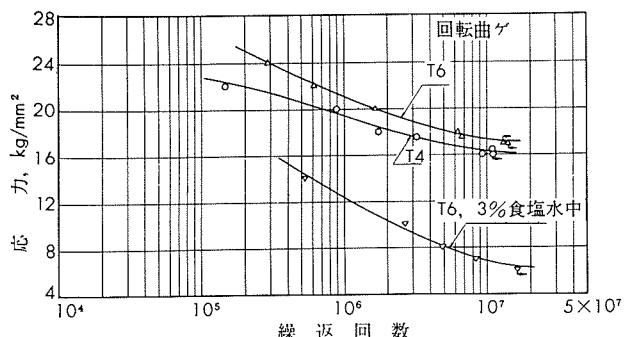
(7-2.5)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (5)

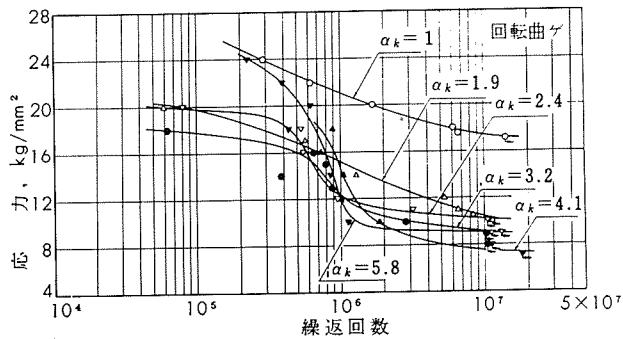
第7表 20 mmφ 押出棒 (試材 A, T6 处理材) の切欠疲労強度<sup>(1)</sup> および切欠係数

切欠底の丸み, $\rho$ , mm	形状係数, $\alpha_k$	疲 労 強 度, kg/mm <sup>2</sup>			切 欠 係 数 $\beta_k$			$1/\beta_k$ (10 <sup>7</sup> 回)
		10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	10 <sup>5</sup> 回	10 <sup>6</sup> 回	10 <sup>7</sup> 回	
(∞)	(1)	(—)	(21.0)	(17.3)	(—)	(1)	(1)	(1)
1	1.9	19.7	15.1	10.4	—	1.39	1.66	0.60
0.5	2.4	19.8	12.1	10.2	—	1.74	1.70	0.59
0.25	3.2	17.8	12.2	9.2	—	1.72	1.88	0.53
0.125	4.1	—	14.8	7.4	—	1.42	2.34	0.43
0.06	5.8	—	11.3	9.1	—	1.86	1.90	0.53

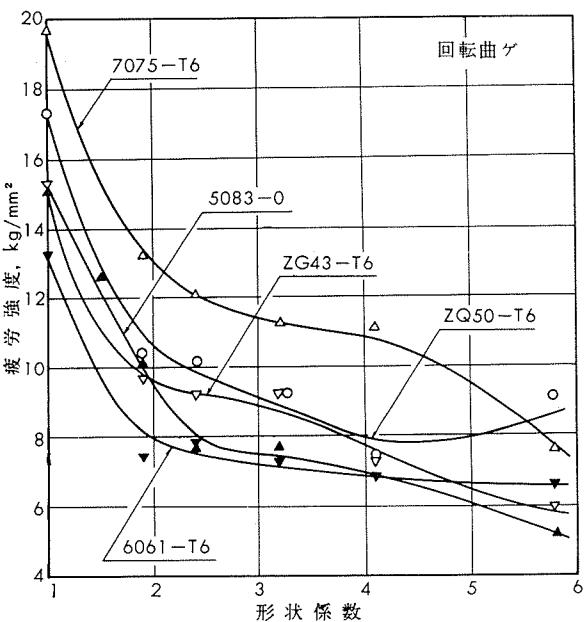
(1) D=12 mmφ, d=10 mmφ, t=1 mm,  $\rho=1$  mm は半円型環状切欠, 他は 60°-V 型環状切欠。



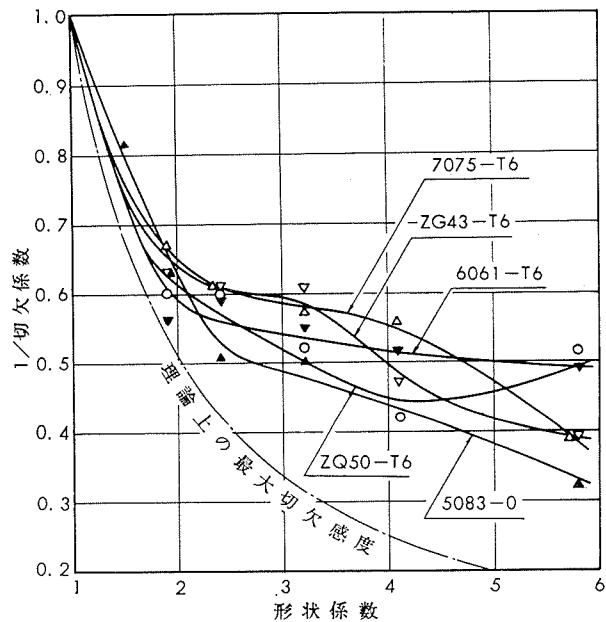
第8図 20 mmφ 押出棒 (試材A) S-N曲線



第9図 20 mmφ 押出棒 (試材A, T6処理材) のS-N曲線



第10図 切欠疲労強度の比較 (10<sup>7</sup>回)



第11図 切欠感度の比較 (10<sup>7</sup>回)

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

寺井, 竹内  
研究部  
田中, 馬場

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (6)

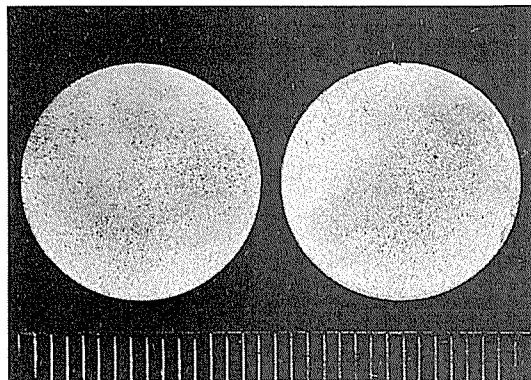


写真 2 T型押出形材疲労試験片（採取位置A）の肉眼組織

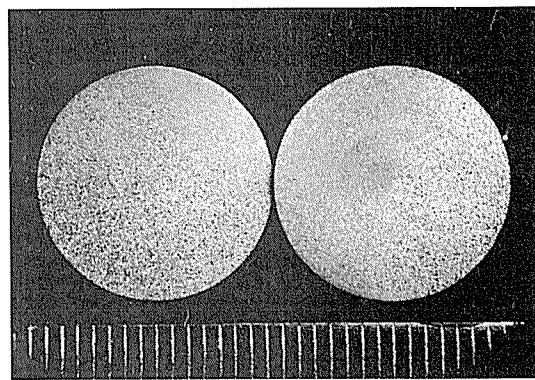
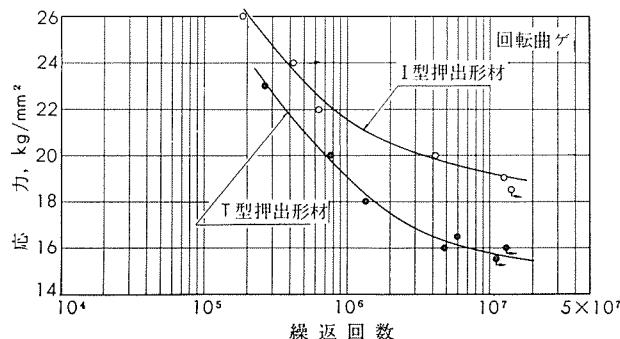
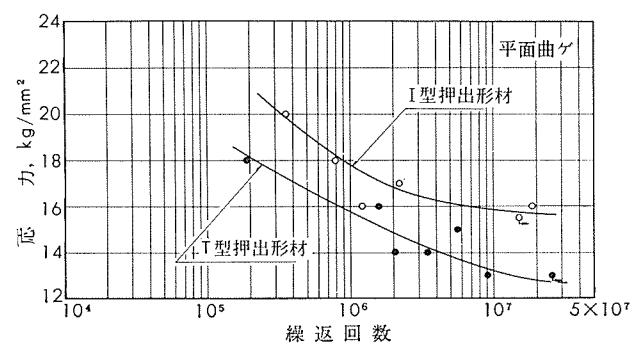


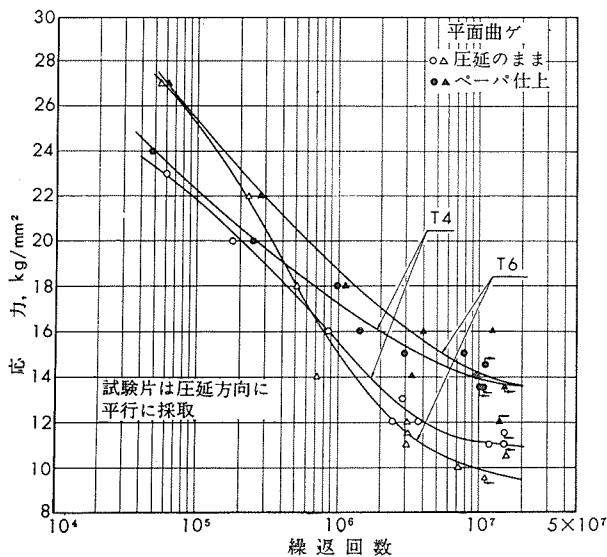
写真 3 I型押出形材疲労試験片（採取位置A）の肉眼組織



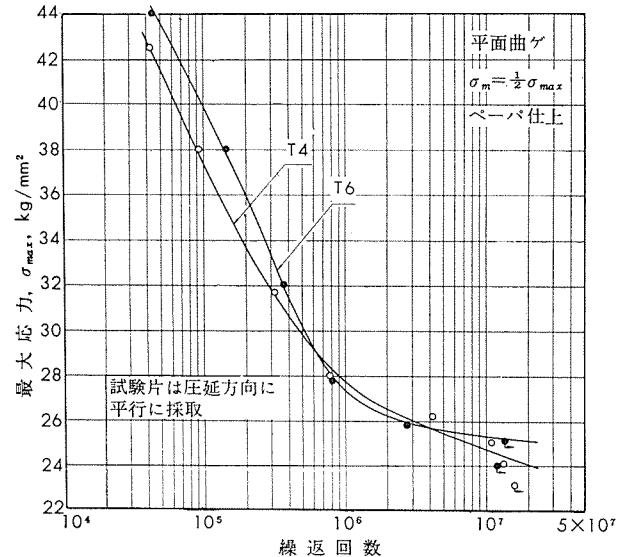
第12図 押出形材から採取した試験片（採取位置A）のS-N曲線



第13図 押出形材から採取した試験片（採取位置C）のS-N曲線



第14図 4 mm 圧延板のS-N曲線（両振り）



第15図 4 mm 圧延板のS-N曲線（片面振り）

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

研究部  
寺井, 竹内  
田中, 馬場

# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.7)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (7)

### 4) 高温、低温における引張性質と衝撃値

第8表 20 mmφ 押出棒 (試材B) の高温引張性質<sup>(1)</sup>

試験 質別 温度 °C	1 hr 保 持			100 hr 保 持			500 hr 保 持			1000 hr 保 持			
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %										
T 4	100	33.0	44.2	18	45.9	49.2	20	51.0	52.4	17	50.2	51.6	17
	150	38.7	40.6	29	31.8	32.5	26	25.7	26.0	25	24.0	24.8	27
	200	24.7	25.8	29	15.0	15.8	39	11.5	12.5	46	10.8	12.3	52
	250	13.5	14.3	36	7.8	8.4	70	7.0	7.9	74	6.7	8.0	76
	300	7.1	7.7	64	5.2	6.0	100	5.0	5.7	—	4.9	5.9	82
	350	3.9	4.5	84	3.8	4.1	154	3.5	4.0	144	3.3	3.9	134
T 6	100	47.3	48.7	20	48.6	49.8	21	50.5	51.8	18	50.5	51.1	19
	150	41.2	41.9	27	35.8	36.2	26	27.2	27.8	25	24.5	25.0	25
	200	25.2	25.6	30	15.6	16.0	42	11.8	12.9	55	10.8	12.4	50
	250	13.1	13.6	36	8.0	8.9	73	7.0	8.0	60	6.6	7.7	66
	300	6.9	7.6	72	5.9	6.3	76	5.2	6.0	84	4.9	5.7	76
	350	4.0	4.8	116	4.1	4.7	136	4.1	4.6	120	3.0	3.7	100

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4 mmφ, 標点距離 25 mm)。

第9表 20 mmφ 押出棒 (試材B) の高温衝撃値<sup>(1)</sup>

試験 温 度 °C	シャルビー 衝撃値, kg·m/cm <sup>2</sup>							
	T 4 处理材				T 6 处理材			
	1 hr 保 持	100 hr 保 持	500 hr 保 持	1000 hr 保 持	1 hr 保 持	100 hr 保 持	500 hr 保 持	1000 hr 保 持
100	8.0	5.1	3.8	4.0	4.1	3.7	3.7	4.0
150	8.7	8.9	10.0	11.0	6.3	9.0	10.2	10.5
200	9.7 (12.4)	(12.0)	(11.6)	9.4 (14.4)	(14.4) (14.7)	(14.7)	(14.3)	
250	(14.5) (13.9)	(12.3)	(12.3)	(15.8) (13.4)	(13.4) (12.0)	(12.0)	(11.3)	
300	(13.5) (12.7)	(12.2)	(12.0)	(13.9) (12.4)	(12.4) (11.7)	(11.7)	(11.4)	
350	(13.8) (12.7)	(12.0)	(11.8)	(12.9) (12.4)	(12.4) (12.4)	(12.4)	(12.2)	

(1) 試験片は JIS 3号試験片。

(2) ( ) 内は破断せず。

第10表 20 mmφ 押出棒 (試材B) の低温における機械的性質<sup>(1)</sup>

試験 温 度 °C	T 4 处理材				T 6 处理材			
	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	シャルビー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>	耐力, kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ, kg/mm <sup>2</sup>	伸び, %	シャルビー 衝撃値 (JIS 3号), kg·m/cm <sup>2</sup>
(常温)	(37.6)	(48.9)	(13)	(5.8)	(55.6)	(57.5)	(11)	(3.7)
-75	43.6	53.0	10	6.0	58.5	62.1	9	5.8
-196	49.0	65.2	10	8.9	70.7	74.5	10	7.5

(1) 小型試験片 (平行部直径 6.4 mmφ, 標点距離 25 mm)

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

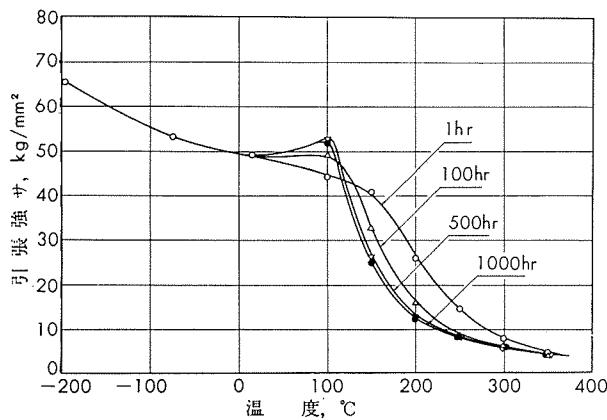
研究部

寺井, 竹内  
田中, 馬場

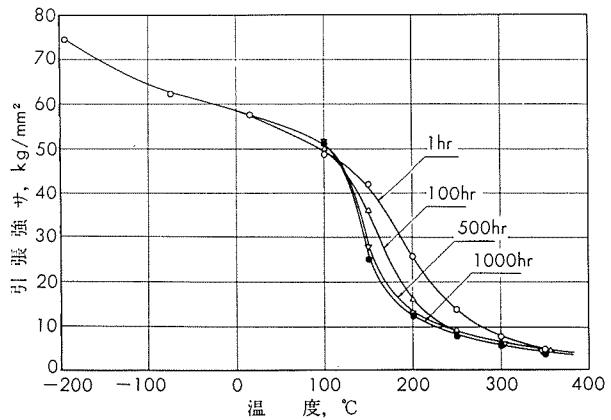
# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.8)

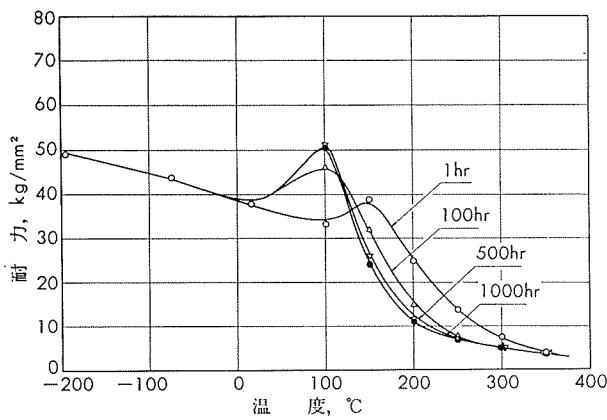
## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (8)



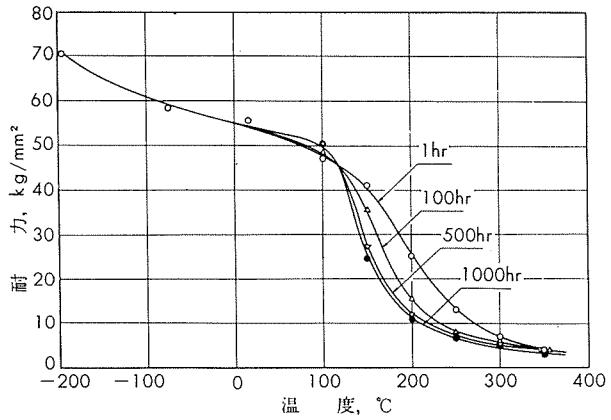
第16図 20 mmφ 押出棒（試材B, T4処理材）の  
温度と引張強さの関係



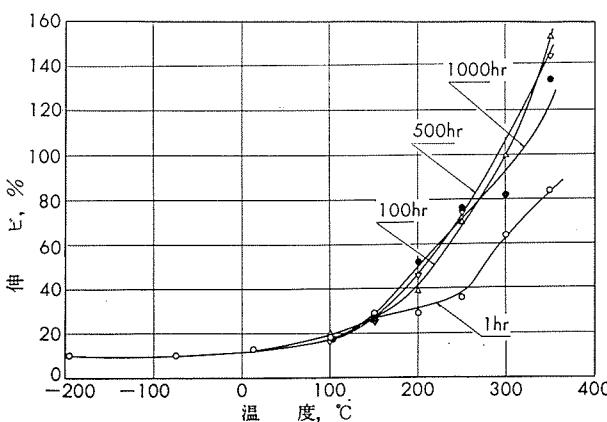
第19図 20 mmφ 押出棒（試材B, T6処理材）の温  
度と引張強さの関係



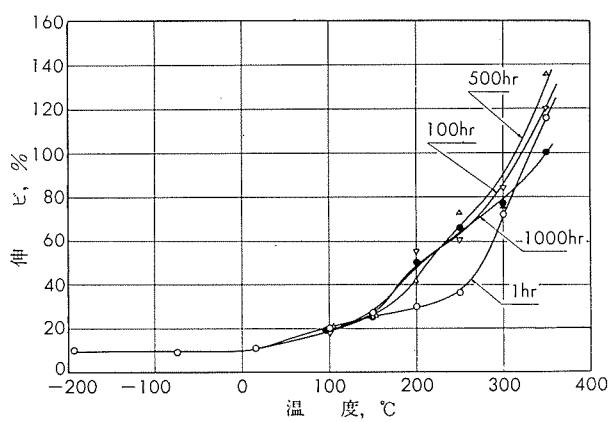
第17図 20 mmφ 押出棒（試材B, T4処理材）の温  
度と耐力の関係



第20図 20 mmφ 押出棒（試材B, T6処理材）の  
温度と耐力の関係



第18図 20 mmφ 押出棒（試材B, T4処理材）の温度と  
伸びの関係



第21図 20 mmφ 押出棒（試材B, T6処理材）の  
温度と伸びの関係

(昭和41年4月)



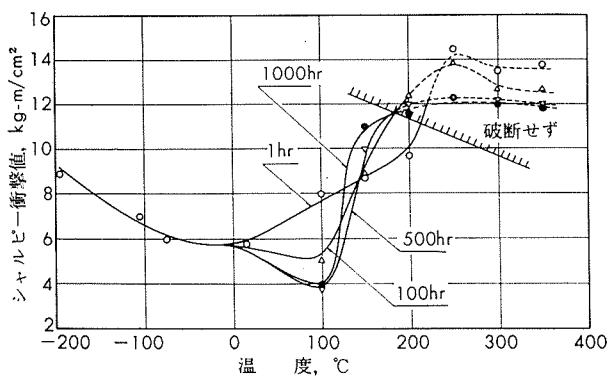
住友軽金属工業株式会社

寺井, 竹内  
研究部  
田中, 馬場

# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.9)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (9)



第22図 20 mmφ 押出棒（試材B, T4処理材）の  
温度と衝撃値の関係

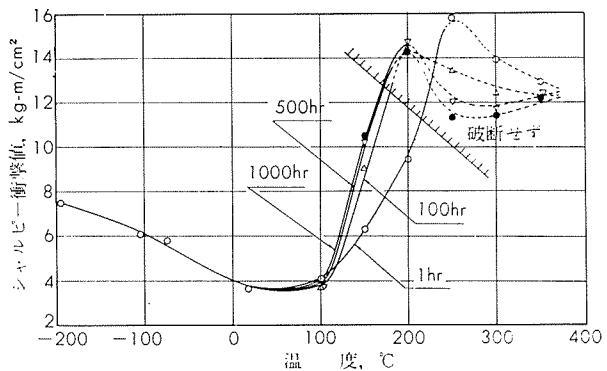
第11表 4 mm圧延板の低温および高温における引張性質<sup>(1)</sup>

質別	試験 温 度, °C	引張性質		
		耐力, kg/mm²	引張強さ, kg/mm²	伸 び, %
T 4	- 196 <sup>(2)</sup>	36.7	55.0	20
	- 75 <sup>(2)</sup>	34.1	44.4	18
	常温	30.1	42.5	17
	100 <sup>(3)</sup>	25.1	33.0	26
	150 <sup>(3)</sup>	29.4	33.1	23
	200 <sup>(3)</sup>	18.9	19.6	27
	250 <sup>(3)</sup>	11.6	12.7	37
	300 <sup>(3)</sup>	7.4	8.1	70
	400 <sup>(3)</sup>	2.2	2.9	64
T 6	- 196 <sup>(2)</sup>	50.7	61.7	13
	- 75 <sup>(2)</sup>	47.4	52.6	18
	常温	43.7	48.9	14
	100 <sup>(3)</sup>	37.7	42.5	18
	150 <sup>(3)</sup>	33.5	36.4	22
	200 <sup>(3)</sup>	21.1	22.7	27
	250 <sup>(3)</sup>	12.0	12.7	40
	300 <sup>(3)</sup>	6.5	7.1	74
	400 <sup>(3)</sup>	2.0	2.7	116

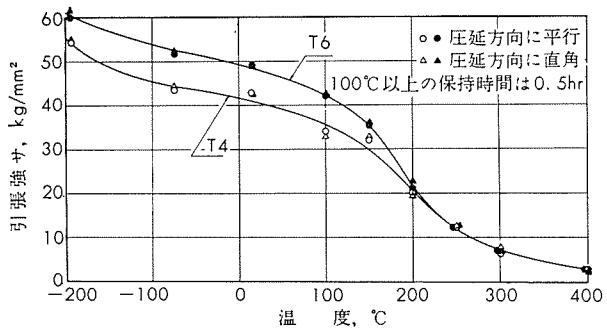
(1) 圧延方向に直角に採取。平行部の幅 12.7 mm, 標点距離 25 mm。

(2) 10 min 保持。

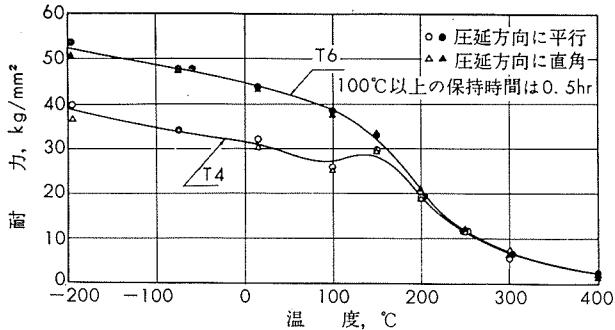
(3) 30 min 保持。



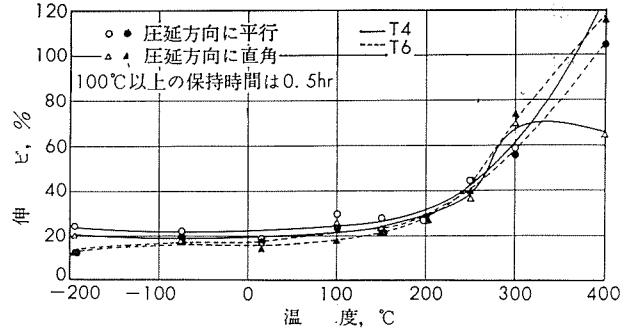
第23図 20 mmφ 押出棒（試材B, T6処理材）の  
温度と衝撃値の関係



第24図 4 mm 圧延板の温度と引張強さの関係



第25図 4 mm 圧延板の温度と耐力の関係



第26図 4 mm 圧延板の温度と伸びの関係

# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.10)

## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (10)

### 5) Tear test (4 mm 压延板)

第12表 Tear test の結果

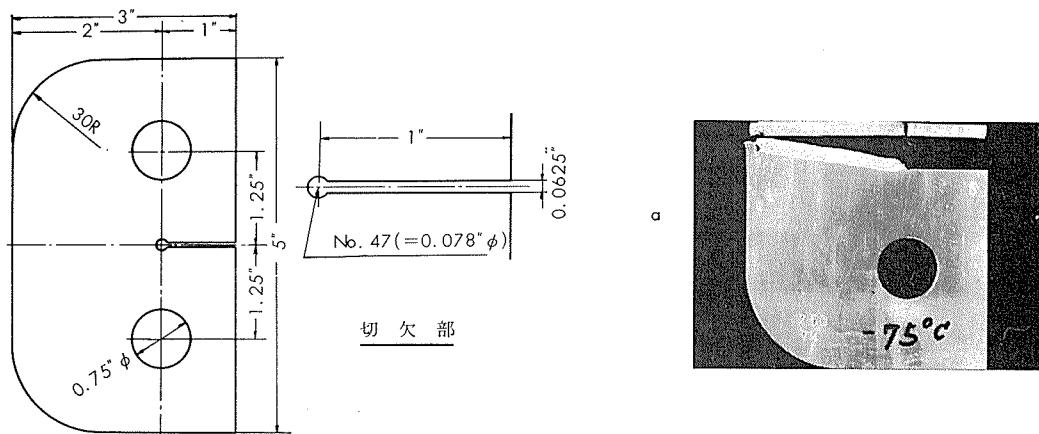
質別	試験温度, °C	負荷方向	最高荷重, ton	W <sub>1</sub> , (1) ton-mm		W <sub>2</sub> , (2) ton-mm		W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> , ton-mm		$\frac{W_2}{W_1+W_2}$ (補正值), %	破面状
				測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值		
T 4	8	圧延方向	2.98	7.29	4.25	6.65	7.06	13.94	11.31	62.4	a
		直角方向	2.98	5.35	2.31	3.22	3.45	8.57	5.76	59.9	a, b, a
	-75	圧延方向	2.96	5.83	2.86	4.18	4.65	10.01	7.51	61.9	a
		直角方向	2.92	5.64	2.80	3.04	3.25	8.68	6.05	53.7	a
	-196	圧延方向	3.27	5.48	0.83	1.48	1.56	6.96	2.39	65.3	d
		直角方向	3.20	4.98	0.84	0.43	0.45	5.41	1.29	34.9	d
T 6	8	圧延方向	3.75	7.68	3.51	0	0	7.68	3.51	0	a
		直角方向	3.67	6.98	3.02	0	0	6.98	3.02	0	a
	-75	圧延方向	3.74	8.12	3.97	0	0	8.12	3.97	0	d
		直角方向	3.58	7.04	3.32	0	0	7.04	3.32	0	d
	-196	圧延方向	2.81	2.79	0.57	0	0	2.79	0.57	0	d
		直角方向	2.83	2.73	0.50	0	0	2.73	0.50	0	d

(1) き裂が発生するまでに要するエネルギー。

(3) 写真4参照。

(2) き裂が伝播するのに要するエネルギー。

(4) 試験方法の詳細は、田中：本誌、5-2（昭39-4）、151 参照。



第27図 Tear test 試験片の形状

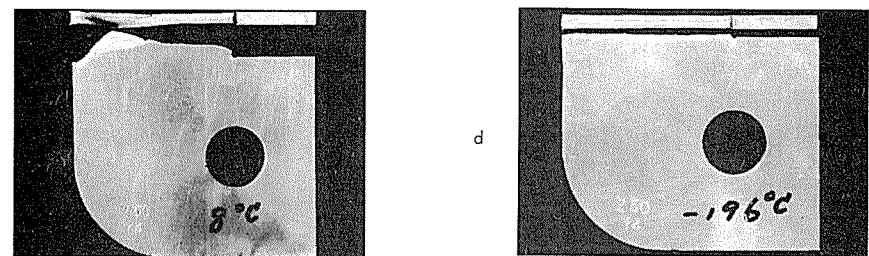


写真 4 破面の形状

(昭和41年4月)

住友軽金属工業株式会社

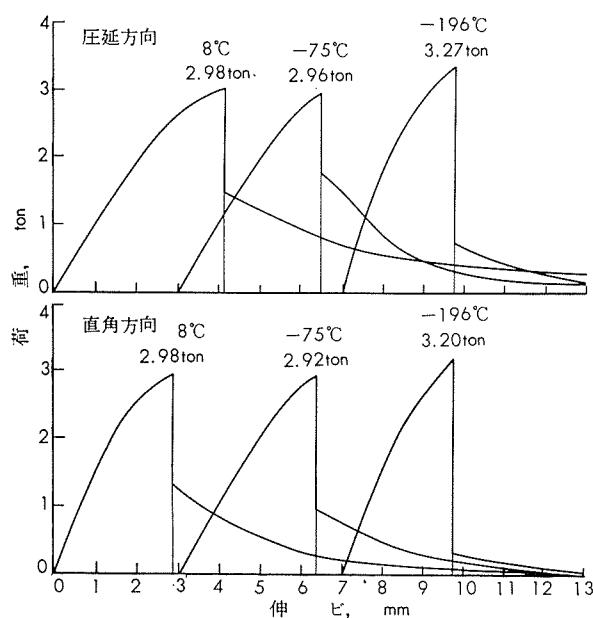
研究部

寺井, 竹内  
田中, 馬場

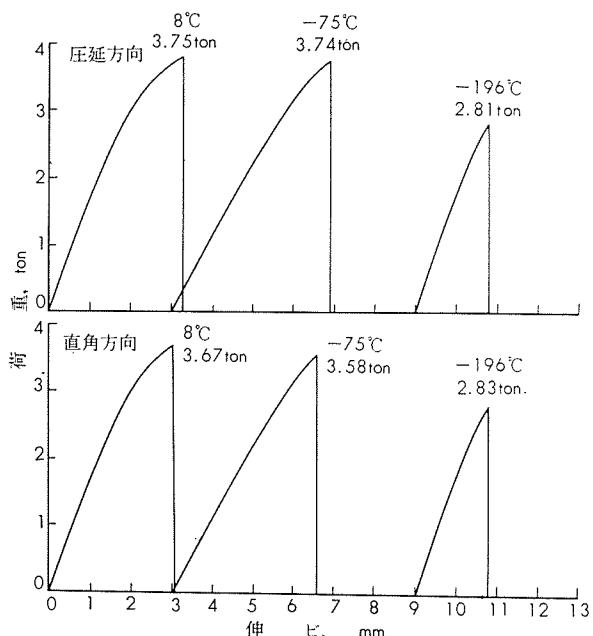
# TECHNICAL DATA SHEET

(7-2.11)

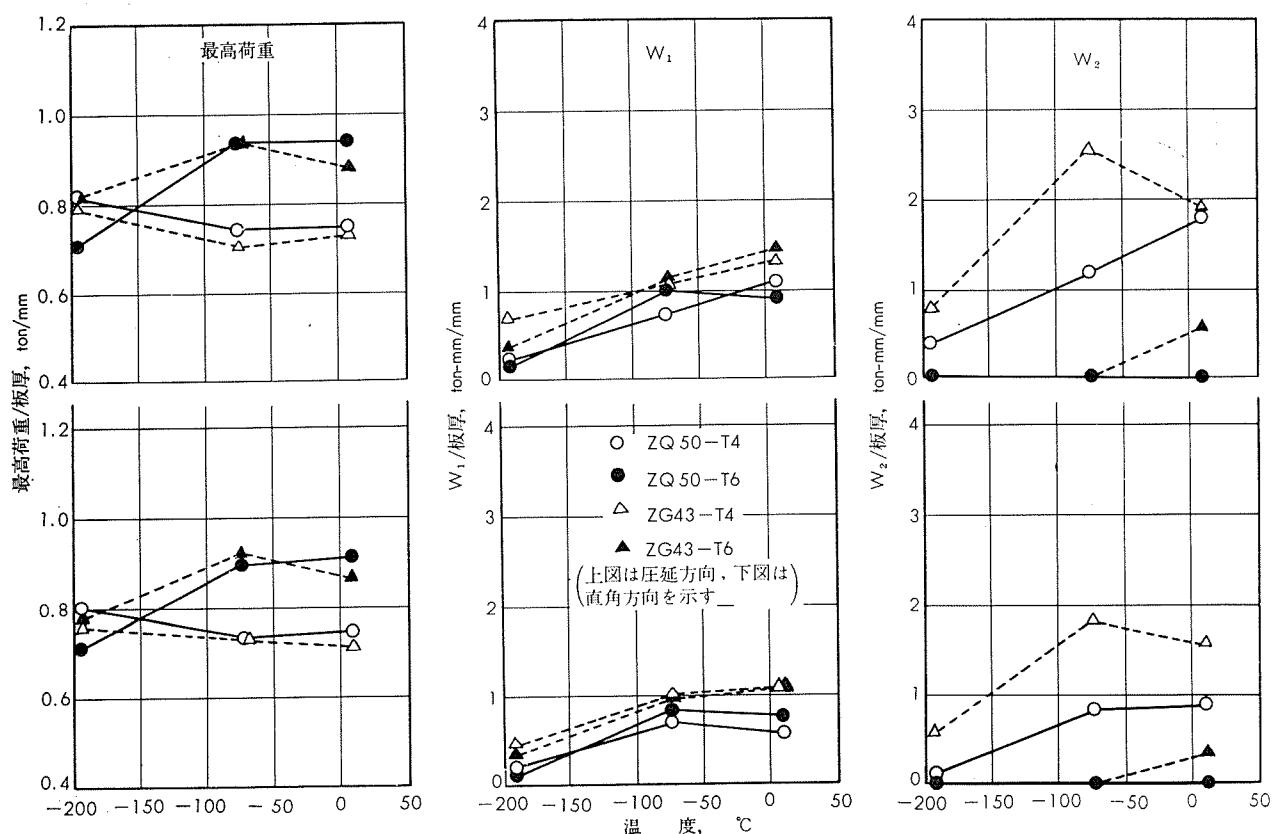
## アルミニウム合金 ZQ50 の機械的性質 (11)



第28図 4 mm 壓延板T4 処理材の Tear test における荷重一伸び線図



第29図 4 mm 壓延板 T6 処理材の Tear test における荷重一伸び線図



第 30 図 Tear test の結果

(昭和41年4月)



住友軽金属工業株式会社

研究部

寺井, 竹内  
田中, 馬場