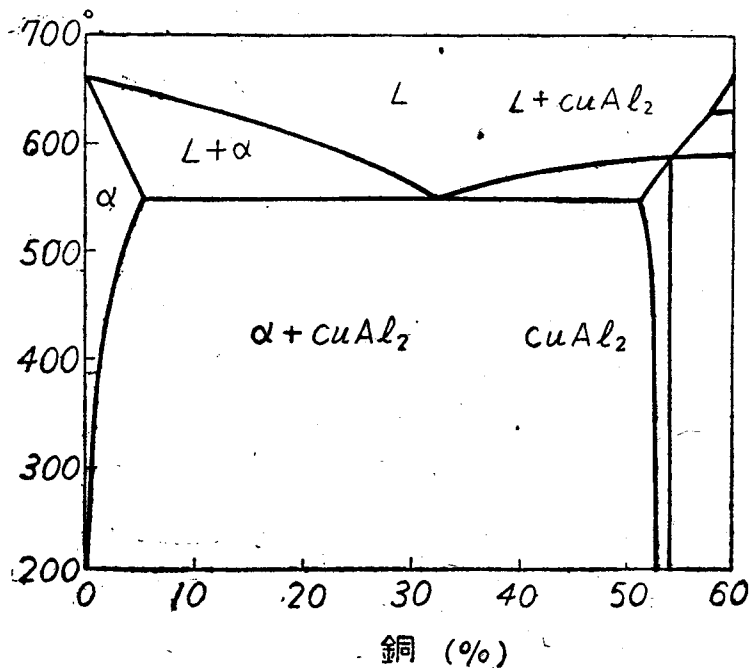


第十章 デュラルミンの状態圖及び組織

デュラルミンの組成は甚だ複雑で、添加される金属は銅、マグネシウム及びマンガン等であるが、この外にアルミニウム地金中より混入する鉄及び珪素等もあり、甚だ複雑なものとなる。先づこれ等金属元素が單獨にアルミニウムと合金した場合から考へる必要があらう。以下順を追つて説明を加えることとする。

(a) アルミニウム—銅系状態圖

第 96 圖に於てアルミニウムに銅を加えるとアルミニウムを主成分とする固溶體（銅 5.7%）と中間化合物 CuAl_2 （銅 54%）との共晶を 548° で作り、共晶の平均組成は銅 33% である。固體アルミニウム中への銅の溶解度は共晶温度で最大で温度の降下と共に急激に減少する。状態圖から共



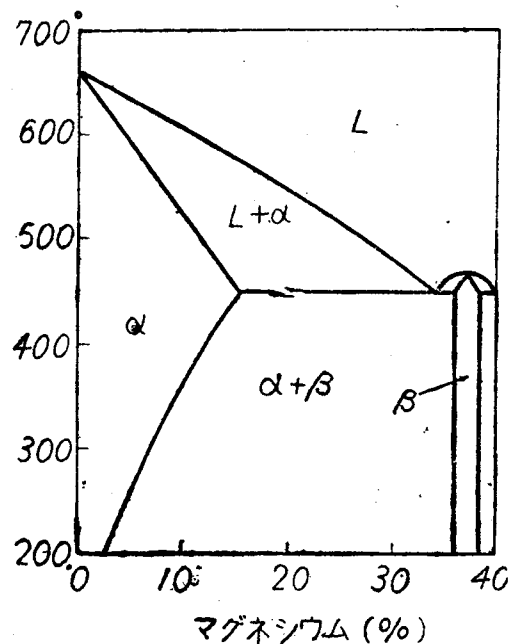
第 96 圖 アルミニウム—銅系状態圖

晶温度で 5.7%, 400° で 1.5%, 250° で 0.5% 固溶するが常温では固溶しない。従つて銅 4% を含むアルミニウム—銅合金を 500° 附近に加熱して充分銅を固溶せしめた後に急冷すれば、過飽和の状態となり、かゝる状態のものでは常温に放置しても過剰の銅分は CuAl_2 として析出する傾向がある。

従つて 500° 附近の温度に加熱急冷後放置したものは可及的に銅分を餘分に溶かした固溶體から過剰の CuAl_2 が析出しようとする状態にあるから、この合金は著しい時効硬化性をもつものである。デュラルミンの場合にも添加された銅の一部は CuAl_2 となつて時効硬化の要素をなすものである。

(b) アルミニウム—マグネシウム系状態圖

第 97 圖は本系状態圖で、アルミニウムに対するマグネシウムの溶解度

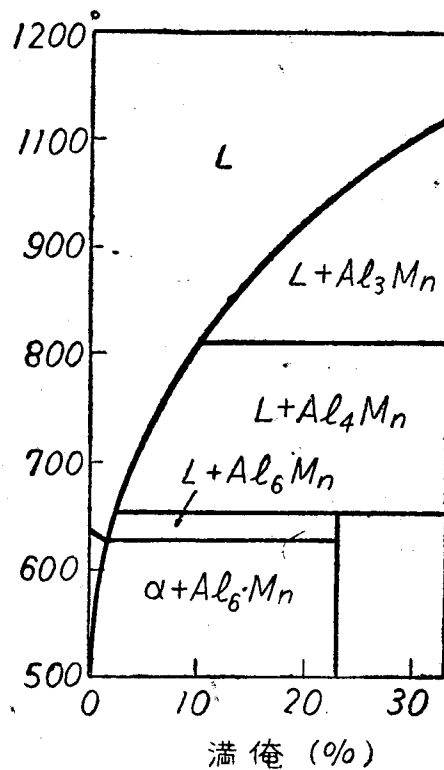


第97 図 アルミニウム—マグネシウム系状態圖

は、451° の共晶温度で約 15%、常温附近で 4% であるから焼入及び焼戻の處理に依て硬化する筈であるが、デュラルミンの場合のマグネシウムの添

加量は 0.5~1.5 % の範囲にあるから、単に二元系状態図から考へればアルミニウムに全く固溶するわけで硬化の現象を伴はぬ。従つてマグネシウムは單獨では時効硬化の要素をなすものではないが、アルミニウム地金中の珪素と結合して Mg_2Si となり、或は S 化合物生成に與つて、始めて効果を示すものである。

(c) アルミニウム—満俺系状態図

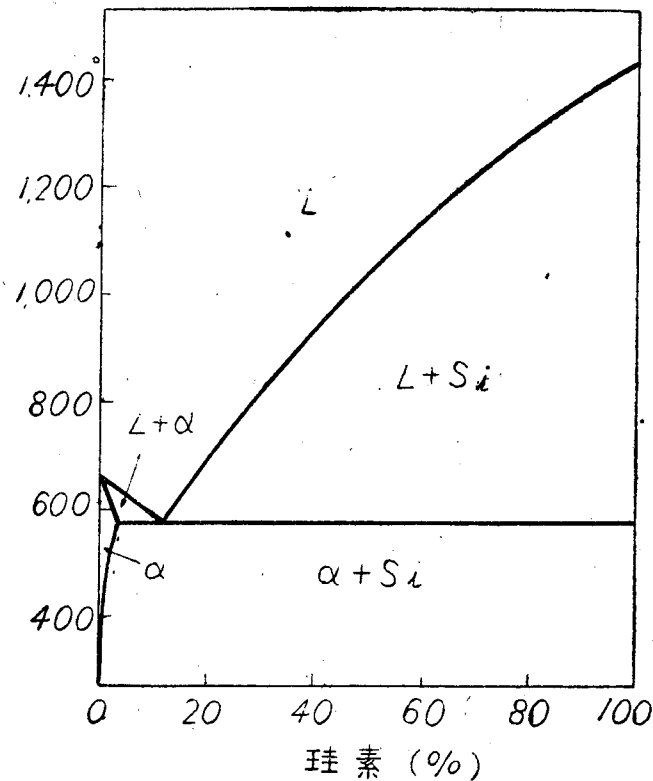


第98圖 アルミニウム—満俺状態図

第 98 圖に於てアルミニウムと Al_6Mn との間の共晶點は 1.95% で、アルミニウムに對する満俺の溶解度は共晶溫度で 1.82%、500° で 0.36% に減少してゐる。チュラルミン中に添加される満俺は時効硬化性に關與するものでなく、結晶の微細化と機械的性質の改善の意味で添加されるものと云ふのが從來の考へ方であるが、これ以外に別個の作用に役立つものと想

はれる。

(d) アルミニウム—珪素系状態圖

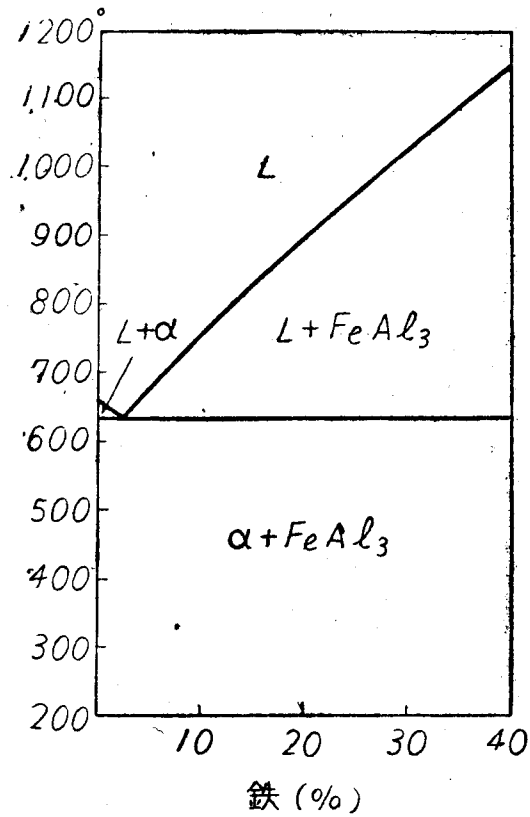


第 99 圖 アルミニウム—珪素系状態圖

第 99 圖に於てアルミニウムと珪素は單純な共晶を作り、共晶の組成は 11.7%、その溶解温度は 577° である。共晶は珪素 1.7% 内外を含むアルミニウム固溶體と珪素との混晶組織で、アルミニウムに對する珪素の溶解度温度と共に急に減少するからアルミニウム—銅合金に於ける如き時効硬化は生じない。従つてデュラルミン中の珪素の存在は前述のマグネシウムと共存して、始めてデュラルミンに時効性を與へるものである。然しながら珪素の多量の存在はデュラルミンの常温時効性を害することに就ては詳細に説明して置いた。

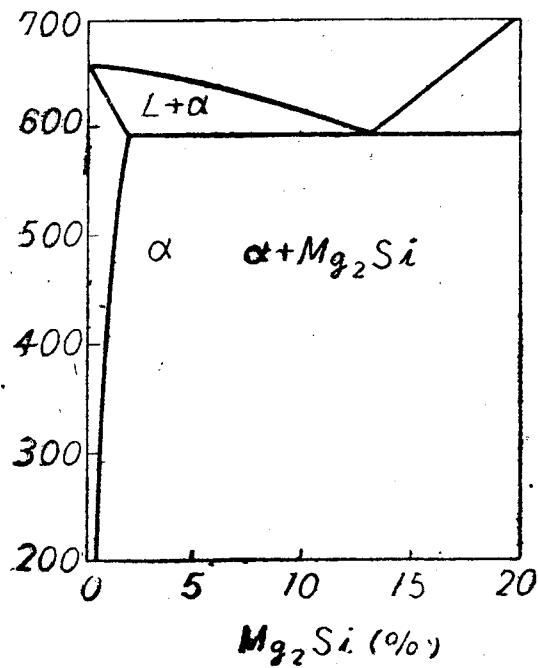
(e) アルミニウム—鐵系状態圖

第100圖に於てアルミニウムと Al_3Fe との間で、鐵 1.7%、温度 655°



第100圖 アルミニウム—鉄系状態図

で共晶点があり、鉄はアルミニウムに対して殆んど固溶しない。



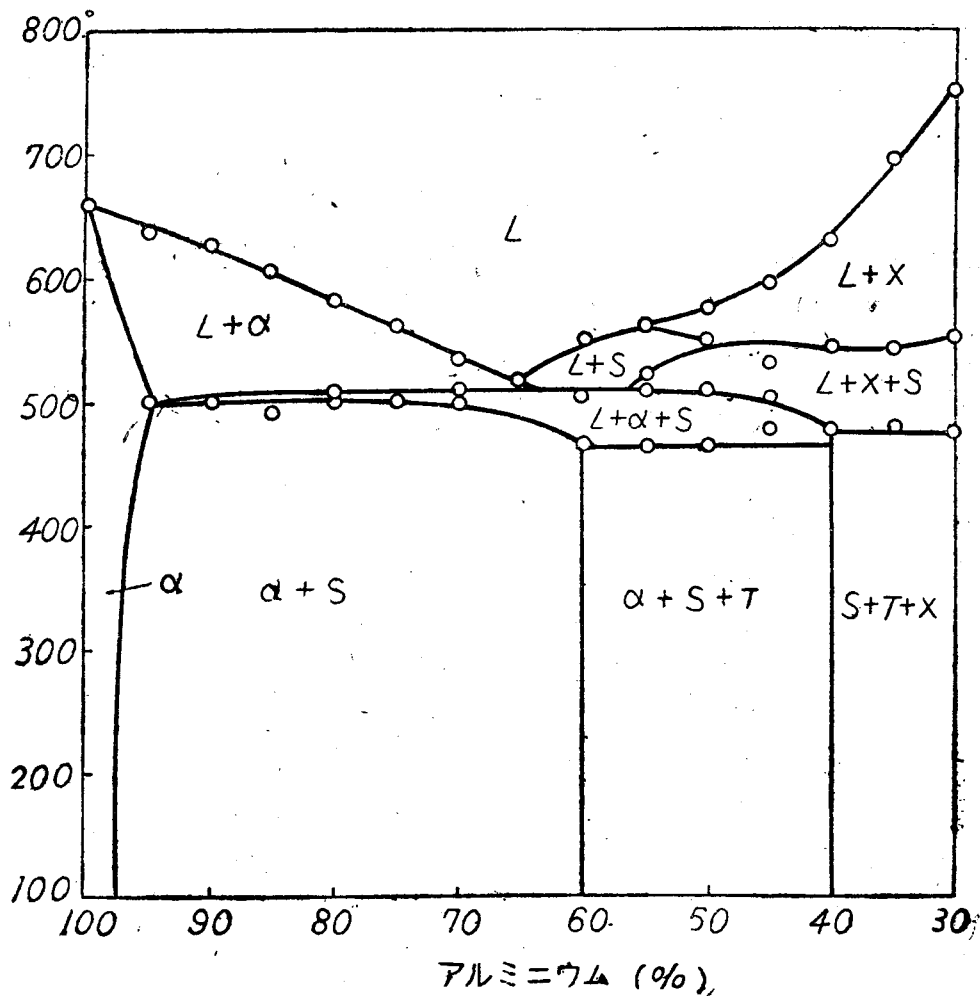
第101圖 アルミニウム—珪化
マグネシウム系状態図

鐵の多量の存在はデュラルミンの常温時効性を害することは前述の通りである。

(f) アルミニウム— Mg_2Si 系状態圖

第101圖に於て、アルミニウム中の珪素はマグネシウムと結合して Mg_2Si なる安定な化合物を作り、この化合物はアルミニウムに對して溶解度をもつてゐる。共晶温度 595° で、1.85%、 200° で 0.27% に減少する。

かくの如く溶解度が高温より低温に減少するために、時効硬化性を有し、このためにデュラルミンの時効硬化の原因を Mg_2Si の析出に依るものとしたのも無理からぬことと想はれる。



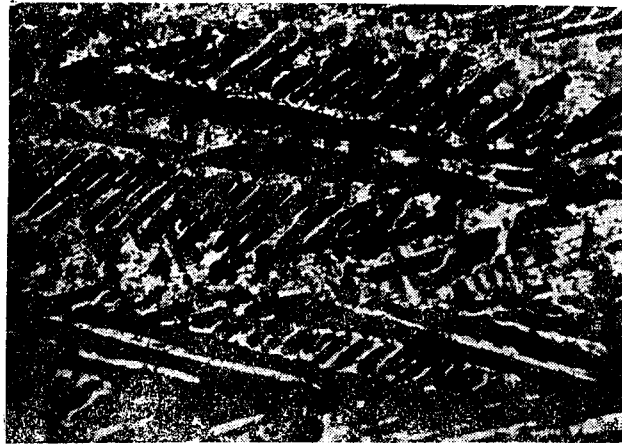
第102圖 アルミニウム—S系状態圖

(g) アルミニウム-S系状態圖

第102圖はアルミニウムとS化合物との擬二元系状態圖である。S化合物もアルミニウムに對して溶解度をもつて居り、X線的に求めた結果は第21表⁽⁵⁸⁾の如くである。表から明かな如くに溶解度は高温より低温に減少

第21表 アルミニウムに對するSの溶解度

温度	S %
500°	5.00
450°	3.95
400°	3.32
300°	2.40
200°	1.74



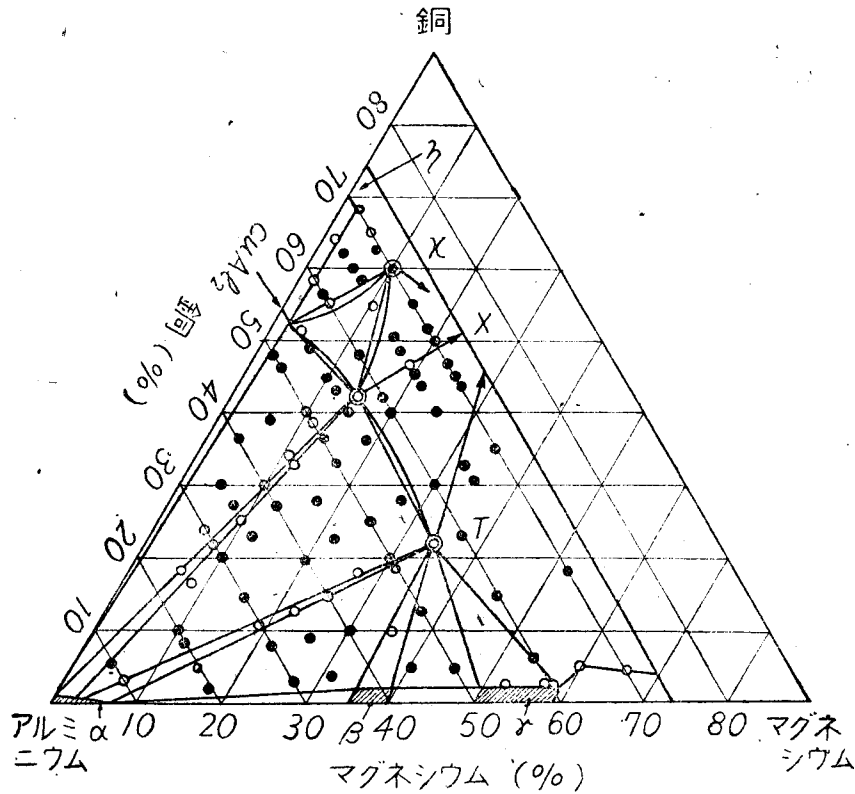
第103圖 初晶としてのS化合物
 爐中冷却 硝酸水溶液 ×100

するために時効硬化性を有することは明かで、従來のデュラルミンの硬化素と考へられてゐた Mg_2Si 及び $CuAl_2$ の外に S 化合物も又重要な硬化素の一つとして認められる様になつた。⁽⁵⁹⁾第103圖は、初晶としてのS化合物の晶出した状態を示し、樹枝狀の黑色部分がS化合物である。S化合物は腐蝕しないときは淡青色を示し、硫酸及び硝酸の水溶液で暗褐色を呈し、鹽化第二鐵の水溶液では暗灰色に腐蝕される。地時 α (固溶體), Cu

Al₂ (中間色) 及び S 化合物の三元共晶組織である。

(h) アルミニウム—銅—マグネシウム系状態図

常温に於ける等温断面を示せば第 104 圖⁽⁶⁰⁾ の如くである。常温で安定



第 104 圖 アルミニウム—銅—マグネシウム系状態図
(常温等温断面)

な相は α (三元固溶體), CuAl_2 , η , S, K, T, X, β , γ 及び ϵ 等である。アルミニウム—銅系合金側では, α と CuAl_2 及び CuAl_2 と η を結ぶ狭い範囲に, $\alpha + \text{CuAl}_2$ 及び $\text{CuAl}_2 + \eta$ の相が存在する。 α , CuAl_2 及び S を結ぶ三角形内は $\alpha + \text{CuAl}_2 + \text{S}$ の三相が共存し, それよりマグネシウム側に $\alpha + \text{S}$ の二相がある。デュラルミンの組成範囲で認められ組織の主なるものである。

第 105 圖はデュラルミンの 爐中冷却したものゝ組織で, その組成は銅 3.19%, マグネシウム 1.09% 及び 満庵 0.47% である。



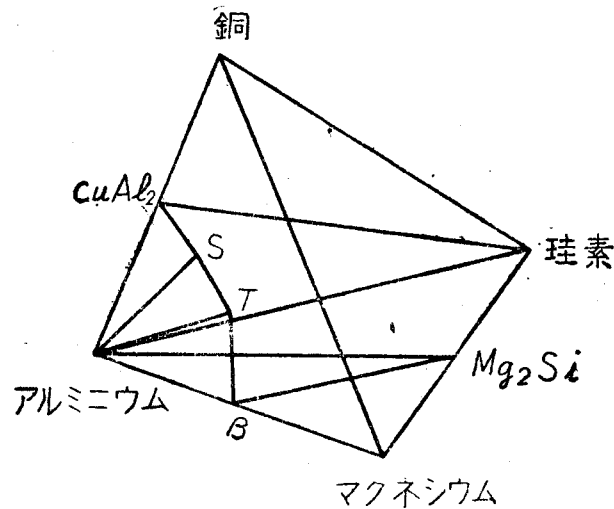
第 105 圖 ゼニラルミンの組織
 爐中冷却 硫酸水溶液 $\times 100$

地の白色部分は初晶とし晶出した α 相で、結晶粒界の中間色は CuAl_2 、
 黒色部分は S 化合物である。

再び第 104 圖に於て S 化合物の晶出範圍を超えて銅に富む側に移動する
 と、さらに二つの化合物 K 及び X が存在し、これ等の二つの化合物が S
 及び T と組合されて、二相或は三相の複雑な共存範圍を示すことが判る。
 アルミニウム—マグネシウム系合金側に於てもアルミニウム—銅系合金側
 と同様に狭い範圍に、 $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$, γ 及び $\gamma+\epsilon$ 等の各相が存在し、
 さらに S, T 及び X 等の間に $\alpha+S+T$, $\alpha+T$, $\alpha+T+\beta$, $\beta+T$, $\beta+$
 $T+\gamma$, $\gamma+T$ 及び $X+T+\gamma$ 等の各相があるわけである。

(i) アルミニウム—銅—マグネシウム—珪素系状態圖

實際の場合には珪素及び鐵の存在を考へなければならぬ。前述の如く鐵
 は時効硬化に直接關與しないから別個に取扱ふこととし珪素のみの存在を
 考へに入れて四元系状態圖を構成すれば第 106 圖の如くである。圖に於て
 アルミニウムと共存し得る相は CuAl_2 , S, T, β , Mg_2Si 及び珪素等であ



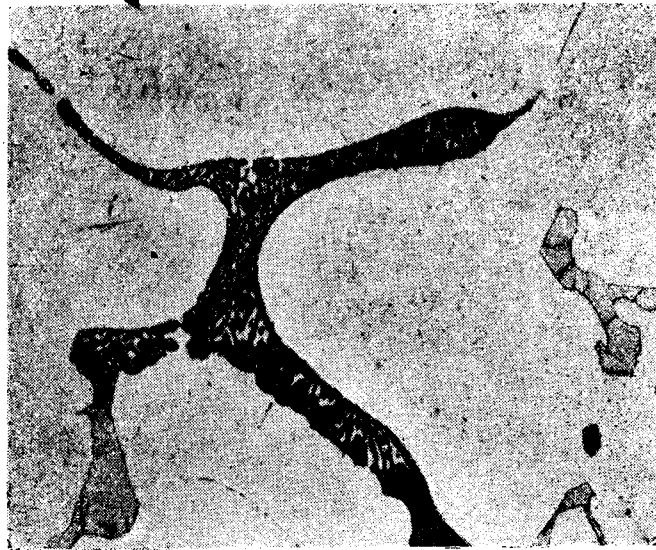
第 106 圖

る。これ等の各化合物及び珪素との組合せは次の如くなる。

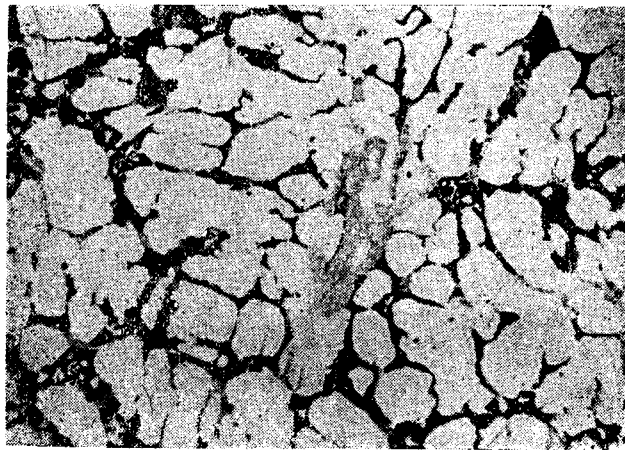
- a. $\alpha + T + \beta + Mg_2Si$
- b. $\alpha + S + T + Si$
- c. $\alpha + S + T + Mg_2Si$
- d. $\alpha + CuAl_2 + S + Si$
- e. $\alpha + CuAl_2 + Mg_2Si + Si$
- f. $\alpha + CuAl + S + Si$
- g. $\alpha + S + Mg_2Si + Si$

従つて普通デュラルミンの硬化素は $CuAl_2$ 及び Mg_2Si が主で、超デュラルミンの場合には $CuAl_2$, Mg_2Si 及び S 化合物が硬化素である。この外に満俺が添加されるが、實用合金範囲では添加された満俺はアルミニウム中に固溶して組織には現はれない。第107圖は超デュラルミンの爐中冷却したものゝ組織である。地の白色部分は α で、この α 中に分散する細い組織は Mg_2Si である。結晶粒界の黒色部前は S 化合物にして、中間色の多角形組織は $CuAl_2$ である。

第108圖は満俺約2%程度を含むアルミニウム—銅—マグネシウム系合



第107圖 超デュラルミンの組織
 爐中冷却 硫酸水溶液 ×300



第108圖 Al_6Mn の晶出せる組織
 爐中冷却硝酸水溶液 ×100

金の組織である。白色の初晶は α ，地は $\alpha + CuAl_2 + S$ の三元共晶組織であつて，初晶 α 中に認められる中間色の多角形の組織は Al_6Mn である。

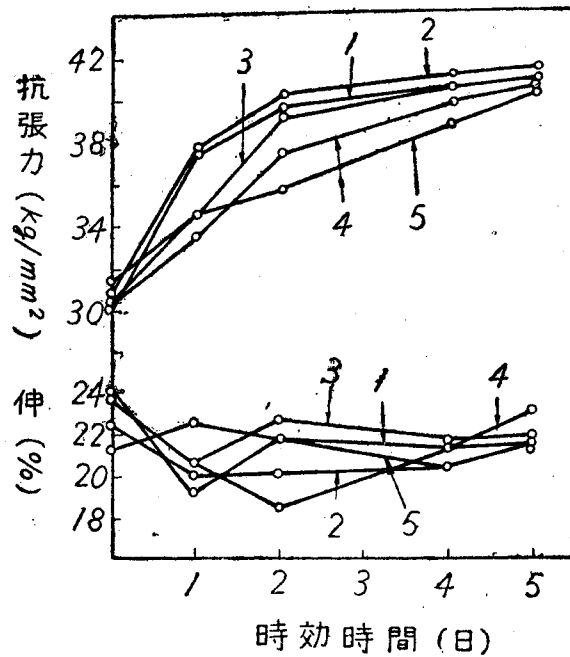
第十一章 デュラルミンの機械的性質

(1) 添加金属元素の影響

普通デュラルミンに第 22 表に示す如き金属元素を添加して機械的性質の改善を試みた。⁽⁴⁹⁾以下各元素毎に、その影響を検討して見よう。

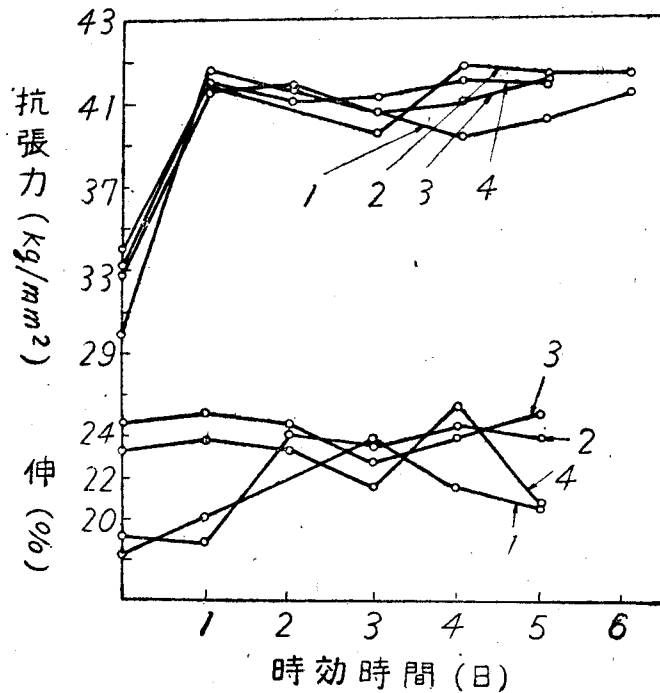
第 22 表 分析結果

添加金属	添加量 %	添加金属	添加量 %	添加金属	添加量 %
銀		クローム		アンチモン	
1	0.09	1	0.11	1	0.08
2	0.23	2	0.31	2	0.27
3	0.48	3	0.64	3	0.48
4	0.67	4	—	4	0.63
5	0.98			錫	
蒼鉛		モリブデン		1	0.18
1	0.14	1	0.12	2	0.27
2	0.30	2	0.33	3	0.45
3	0.45	3	0.52	4	0.71
4	0.71	4	0.75	タンゲステン	
カドミウム		ニッケル		1	0.11
1	0.11	1	0.10	2	0.32
2	0.33	2	0.32	3	0.52
3	0.54	3	—	4	0.69
4	0.76	4	0.76		
コバルト		鉛			
1	0.10	1	0.26		
2	0.29	2	0.48		
3	0.49	3	0.67		
4	0.67				



第109圖 銀の影響

第109圖に於て、銀が増加すると抗張力は一般に低下し、銀0.98%を含む(5)になると抗張力の減少は甚しい。時効に依る抗張力の變化も緩慢である。然しながら銀の添加に依り伸は害されない。



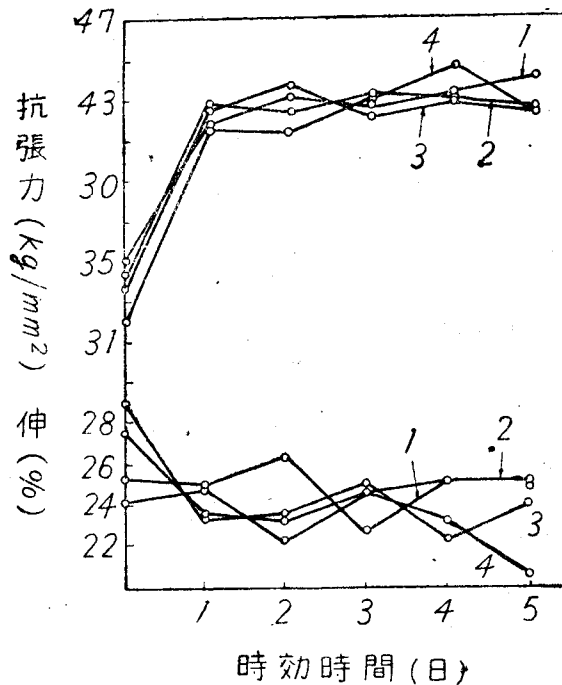
第110圖 蒼鉛の影響

(a) 蒼鉛の影響

第110圖に於て、この範圍の添加量では殆んど機械的性質は殆んど改善されない。時効1日後に略々最大抗張力に達するも、焼入直後の抗張力は蒼鉛0.14%を含む(1)が一番低く、添加量が増すに従つて上昇を示してゐる。

(b) カドミウムの影響

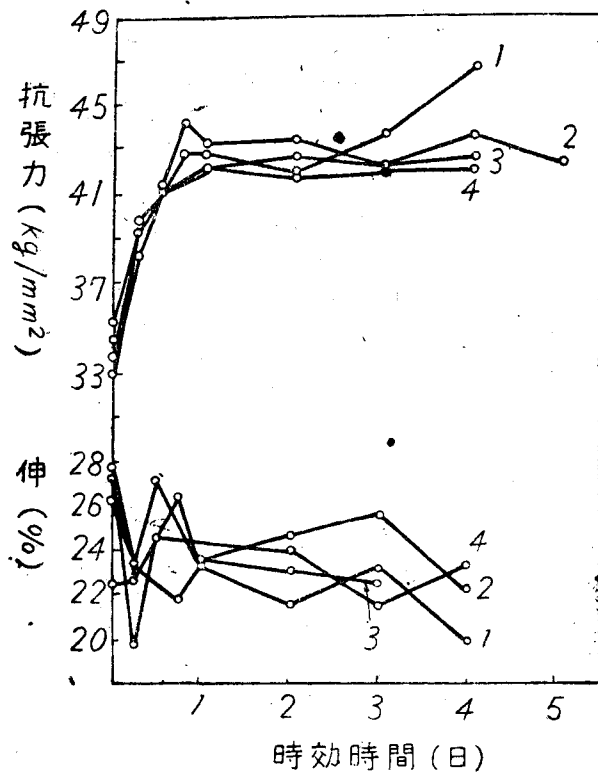
第111圖に示す如く、幾分機械的性質は改善される。カドミウム0.11%を含むものは、伸の低下も少く比較的良好な結果を示してゐる。



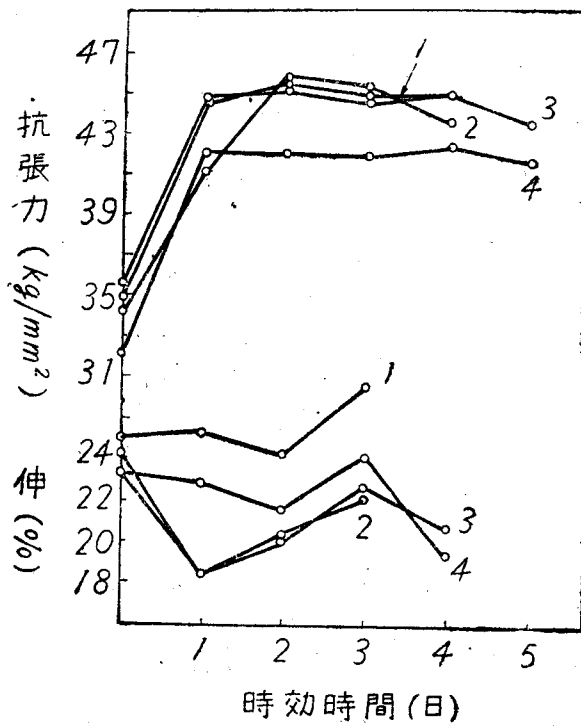
第111圖 カドミウムの影響

(c) コバルトの影響

第112圖に於て、コバルトの添加は有効で、殊にコバルト0.1~0.3%内外の添加が良い結果を示してゐる。但し伸は多少減少するも22%附近に止まる様である。時効性もコバルトの添加に依り害されないが、焼入直後の抗張力が比較的高いから硬化率は決して大きいとは云へない。



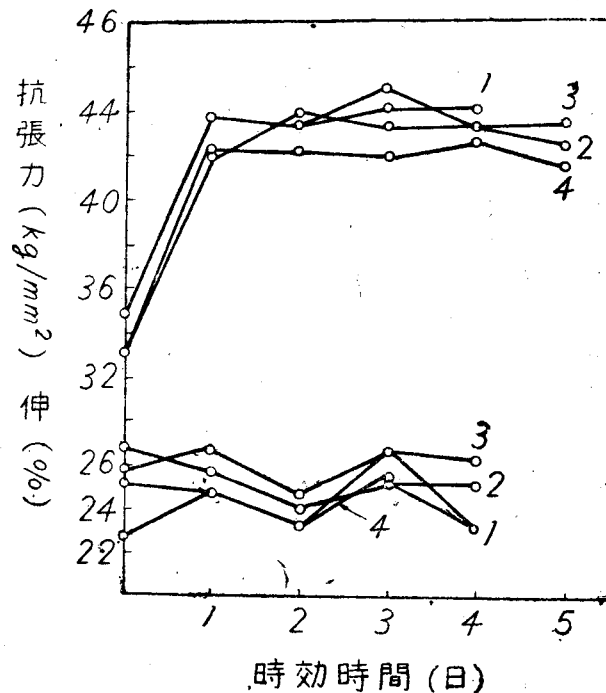
第112圖 コバルトの影響



第113圖 クロームの影響

(d) クロームの影響

第113圖からクロームの添加量が約0.6%迄は抗張力は著しく改善され45kg/mm²に達してゐる。(4)はクロームの分析結果は不明であるが良い結果を示さない。クロームが満俺と共存する場合はクロームの添加量が0.7%以上になると却て抗張力を減少せしめる傾向がある。この場合には満俺の代りにクロームヲ添加することも考へられるが、單に機械的性質の改善の意味のみなら敢て満俺の代用に使用するの不得策であらう。伸はクロームの増加に比例して低下して來る。



第114圖 モリブデンの影響

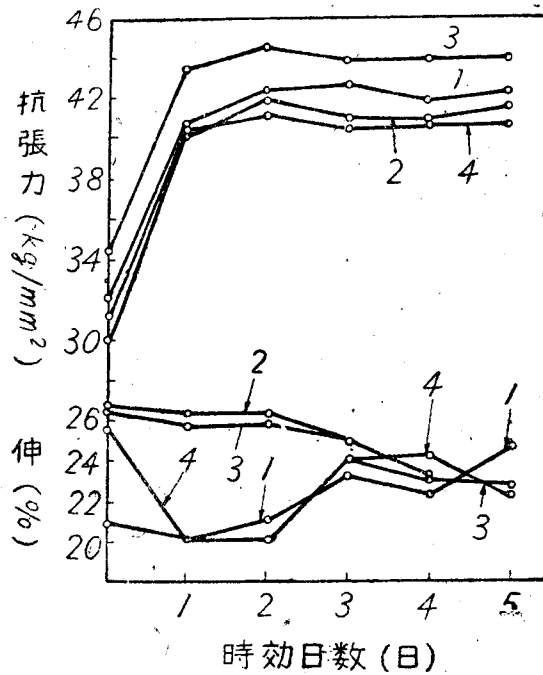
(e) モリブデンの影響

第114圖に於て、モリブデンを少量含むものは、機械的性質を改善する。クローム同様に或限度があり、正確な所は不明であるが、0.5%以下と見て差支へない。モリブデンの特徴は伸を害さぬことで、又時効中に電気抵抗を測定すると比抵抗の増加が著しく少く、比抵抗は時間の経過と共に

減少し、時効後には略々焼入直後の値に近づくことである。これと同様な傾向を示すものには後述するタングステンもあるが、他の添加金属元素の場合と全く相反する傾向である。

(f) ニッケルの影響

第115圖に於て、この程度のニッケルの添加では著しい効果は現はれない。抗張力 $40\sim 43\text{kg/mm}^2$ の範囲で、伸には悪影響を與へない様である。



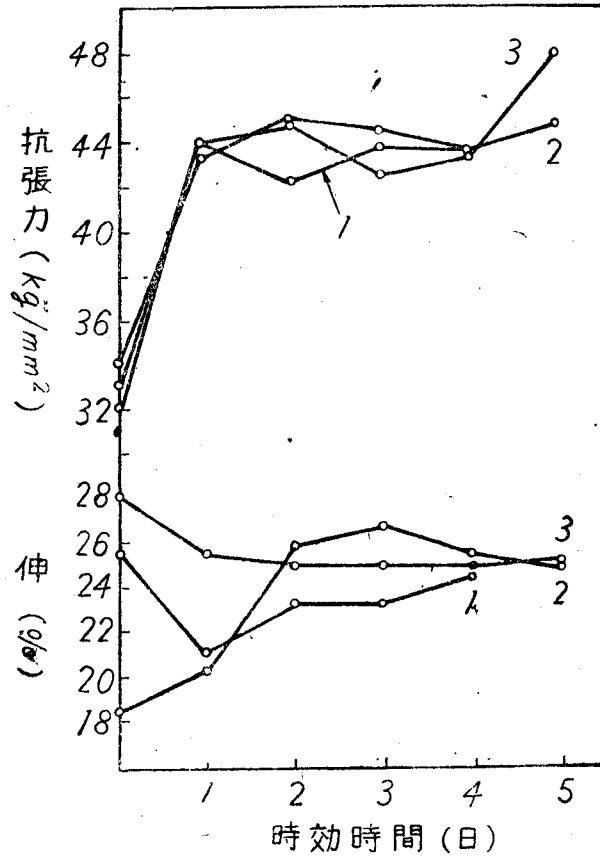
第115圖 ニッケルの影響

(g) 鉛の影響

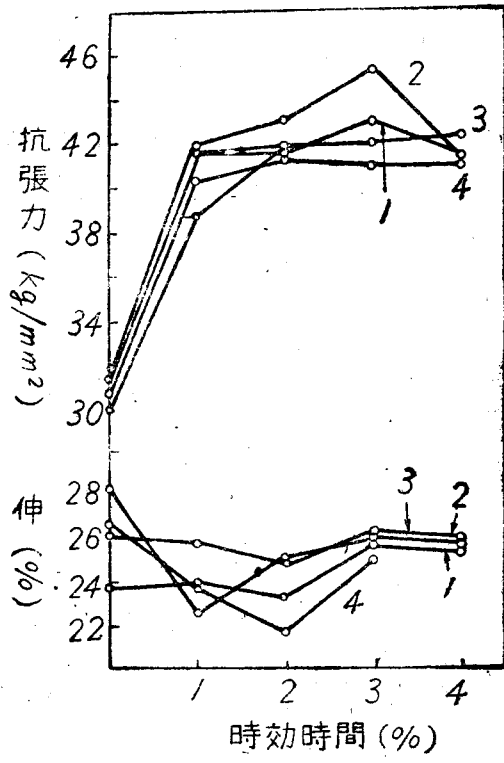
第116圖に於て、鉛の添加に依り機械的性質は改善される。即ち鉛の添加量が増加すると抗張力は増加するが、伸は害されない特徴がある。

(h) アンチモンの影響

第117圖に於て、アンチモンの添加量の少ない間は抗張力及び伸は改善される。アンチモンの効果は機械的性質の改善よりも寧ろ後に述べる如くチュラルミンの耐蝕性の改善に役立つ。



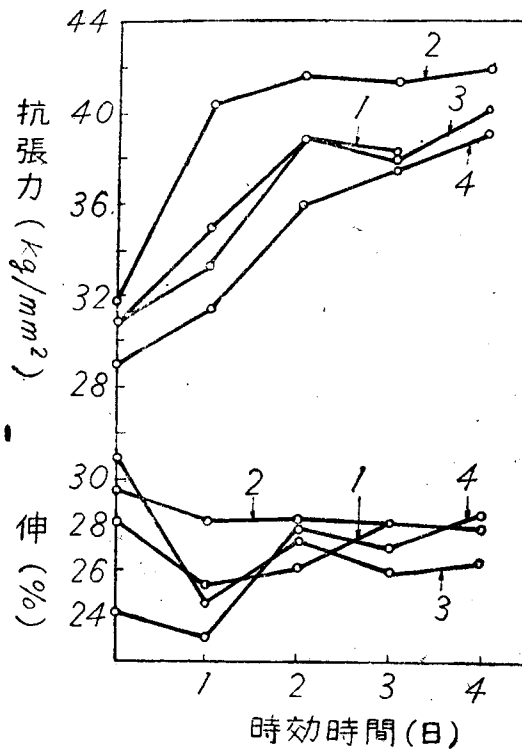
第116圖 鉛 の 影 響



第117圖 アンチモンの影響

(i) 錫の影響

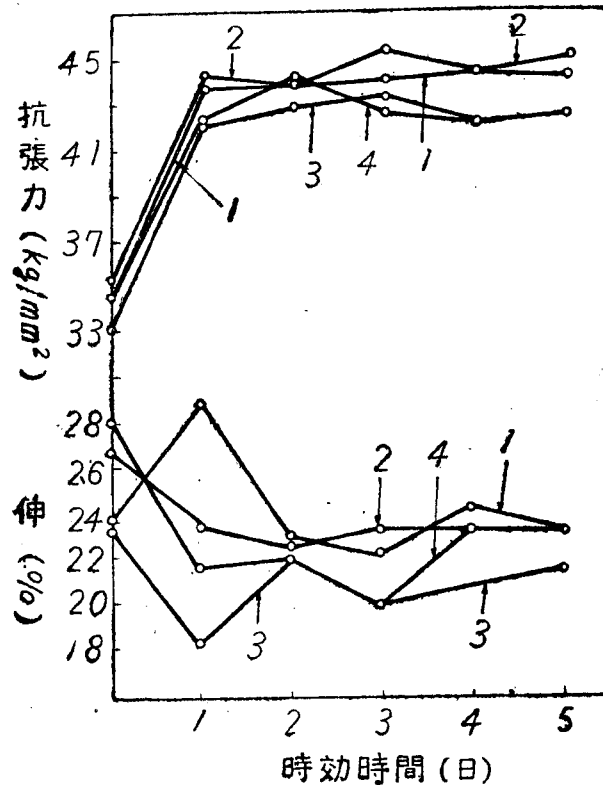
第118圖に示す如く、抗張力の増加は非常に緩慢である。(2)は錫0.27%を含むものであるが、これは他のものに比して良好な結果を示してゐる。伸は錫の添加に依て著しく改善される傾向がある。



第118圖 錫の影響

(j) タングステンの影響

第119圖にタングステン0.32%以下の添加量に於ては抗張力は幾分改善されるが、添加量を増加しても差程の効果は認められない。以上の結果から機械的性質の改善に役立つ金属元素はカドミウム、コバルト(0.5%以下)、クロム(0.6%以下)、モリブデン(0.5%以下)、鉛及びタングステン(0.3%以下)等が挙げられる。



第119圖 タングステンの影H

(2) 常温加工の影響

デュラルミンを焼入後常温加工を加えると、その後の常温時効に依る硬度の上昇は加工度の大きい程大であるが、この場合の常温時効に依る硬化率は加工度の大きい程小さいことが認められてゐる。これに反し焼入後常温時効させたものに加工を與へると、加工度の大きい程硬度は高くなる。これを放置すると硬度は少しく高くなる傾向が認められ、この現象を *Nachhärtung* と稱す。この *Nachhärtung* は加工度の相違に依る影響は少ないと云はれてゐる。

次に以上の如き二種類の加工方法に依るデュラルミンの機械的性質の變化を具体的に列挙すれば次の如くである。

(a) 焼入直後常温加工を與へた場合

- i) 加工直後の硬度の増加は加工度に比例する。
- ii) 時効硬化の程度は、焼入直後の加工に影響されぬ。加工を與へた試験片の硬化は事実上加工を與へないものより速かに完了する。
- iii) 降伏點は相當増加するも、抗張力及び剪斷應力は減少するが加工度とは見掛上無關係である。
- iv) 伸の減少は加工度に比例する。

(b) 焼入常溫時効後に加工を與へた場合

- i) 加工直後の硬度の増加は加工度に比例し、その増加は事實上安定で、その量は焼入直後に加工したものより小さい。
- ii) 降伏點は著しく増加するも、抗張力の増加は僅少である。これ等の性質の變化は加工度に比例する。
- iii) 伸の減少は加工度に比例する。

以上の結果からチュラルミンを構成材料として使用する場合には充分に常溫時効せしめて常溫加工を與へるのが良い機械的性質を與へることになる。

實際に超チュラルミンを焼入時効後壓延加工を與へると極めて強くなるが、伸が著しく低下して來る。この處理に依て得られた抗張力の増加をそのまま保持し、伸の著しい減少を防ぐために次の如き方法が行はれてゐる。即ち焼入時効後の超チュラルミンに加工を加え、このものを低溫度(100~

第 23 表 低溫軟化所理

處 理 法	抗張力 kg/mm ²	伸 %
焼 入 時 効 超チュラルミン	46.4	20
焼入時効後加工	63.2	3
同上低溫軟化	63.0	10

160°) で數十時間低温軟化処理を行ふと第 22 表⁽⁶¹⁾に示す如く、伸の減少は比較的少く、尙優秀な抗張性を保持せしめ得るのである。

(3) DM31 の機械的性質

獨逸で使用される最強力輕合で、その性能は超デュラルミン R 材に匹敵するものである。この合金の時効速度は普通のデュラルミンより速く、焼入後 2 日間位で完全に時効硬化を完了する。その組成は第 23 表の如くで

第 23 表 DM31 の組成

厚 mm	Cu %	Mg %	Mn %	Si %	Fe %
0.5	3.43	1.35	1.15	0.70	0.34
1.0	3.48	1.43	1.21	0.69	0.26
2.0	3.85	1.40	1.15	0.63	0.28
3.0	3.87	1.34	1.16	0.56	0.30

第 24 表 DM31 の機械的性質

厚 mm	方 向	抗 張 力 kg/mm ²	降 伏 點 kg/m ²	伸 %
0.5	縦	44.6	33.5	17
	横	44.0	32.6	17
1.0	縦	46.8	35.0	16
	横	45.6	33.4	16
2.0	縦	50.1	37.4	17
	横	49.8	33.5	16
3.0	縦	47.8	32.0	18
	横	47.1	30.0	18

ある。表から明かな様に超デュラルミンに比して銅の含有量が比較的少く、満俺量が多いことである。今一つの特徴は珪素が約 0.7% が含まれてゐる

ことである。機械的性質は第 24 表の如くで、我國の超デュラルミン R 材と略々等しい機械的性質を示す。

R 材；焼入常温時効後加工

(4) 超々デュラルミンの機械的性質

デュラルミン系合金と同程度の強度を有し、加工性も相當優秀であることは Sander 合金、ToM 合金及び E 合金等として古くから知られてゐたが時期割れ等の缺點があつて實用に供されるに至らなかつた。然しながら時期割れ防止の方法が講ぜられ、それ等の中のあるものは既に若干實用に供せられてゐる。即ち ESD 及び RR77 なる合金がこれに屬すべきもので、代表的の組成を示せば第 25 表の如くである。表から明かな如く時期割れの

第 25 表 ESD 及び RR77 の組成

合金	銅 %	亜鉛 %	マグネシウム %	満 俺 %	ニッケル %	クローム %	其 他 %
ESD	1.5~2.5	6.0~9.0	1.2~1.8	0.3~1.0		0.1~0.4	
RR77	1.5~3.0	4.0~6.0	2.0~4.0		<1.0		Ti<0.3 Si<0.6

防止して ESD には満俺及びクロームが添加され、これ等の添加金属元素は結晶とは全く關係なく全面的に析出して、粒間腐蝕を全面腐蝕に變へるものであると云はれてゐる。要するにかゝる金属元素の添加に依り時期割れが防止されることは事實である。機械的性質を示せば第 26 表の如くで

第 26 表 超々デュラルミンの機械的性質

合金	抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	伸 %	疲労強度 kg/mm ²
ESD	>58.0	>50.0	> 5	20
RR77	52~60	44~52	16~10	19.7~20.5

ある。機械的性質は我國の ESD と略々同等であるが、時期割れの點に於ては ESD の方が優秀な結果が得られてゐる。

時期割れは結晶粒界を通るのが普通の現はれ方である。内力が存在するときは結晶粒界が局部腐蝕をうけて内力集中を起すため、苛性曹達のアルミニウムに於ける様に、一様に腐蝕する場合は割れ難いのである。

超々デュラルミンの内力と時期割れとの關係を示せば第 27 表の如くで、その組成は銅 2.5 %、亜鉛 10 %、錳 0.5 % 及びマグネシウム 1.5 % である。

第 27 表 超々デュラルミンの内外と時期割れとの關係 (0.1mm 鋳)

内 力 kg/mm ²	割れるまでの時間 min
52.2	3
42.2	15
32.2	30
22.2	63
20.2	240
18.2	3240
16.2	14400 以上

前と同一組成の超々デュラルミンの 0.5mm 鋳を屈曲して、各種の媒質に放置した場合の結果は第 28 表の如くで、時期割れは内力のみに起因するものでないことが判る。

超々デュラルミンを成形加工を行ふ場合に軟化する場合があるが、その際に軟化が不均一になつて完全軟化がむつかしい缺點がある。この點に就て五十嵐博士及び河内氏⁽⁶²⁾の研究がある。先づ各加工度の鋳を 300° で軟化したときの機械的性質は第 29 表の如くで、冷間加工 50 %迄は壓延

第 28 表 超々チュラルミンの媒質と時期割れの関係

媒 質	割れるまでの時間 (min)	媒 質	割れるまでの時間 (min)
大 気 中	30	油	135
デシケーター内	180~300	2.5 % 鹽 酸	8
酸 素	75	2.5 % 硫 酸	81
窒 素	180~210	2.5 % 硝 酸	240
水 素	80~210	2.5 % 苛性曹達	不 割
水	15~18	水 蒸 氣	3~6
3 % 食 鹽 水	7~9	眞 空 中	14400 以上
ア ル コ ー ル	73		

度の大きくなる程、抗張力及び降伏點は上昇し、伸及びエリクセン値は減少する。これ以上の冷間加工に於ては全く逆の結果となつてゐる。前同様な加工度に對して加熱溫度を變化して見ると、加工度が大きくなる程、軟化溫度は低くなつて來て、大體の傾向は第 30 表に示す如くなる。

第 29 表 超々チュラルミンの加工度と軟化との関係

加 工 度 %	抗 張 力 kg/mm ²	降 伏 點 kg/mm ²	伸 %	デエリクセン 値	値所理溫度 及び時間
10	25.5	15.5	14.5	5.82	300
20	27.0	18.6	12.0	5.62	1 時間
30	27.9	21.2	10.5	5.12	
40	28.7	22.8	10.0	4.97	
50	29.3	22.8	10.0	5.19	
60	27.5	16.9	12.5	5.45	
70	27.2	14.6	12.2	5.94	
80	26.7	12.2	15.0	6.17	

第 30 表 超々ヂュラルミンの加工度
軟化温度との関係

加工度 %	軟化温度
10	450° 充分でない
20	380°
50	360°
80	320°

冷却条件は爐中冷却を必要とする。

第十二章 デュラルミンの防蝕法

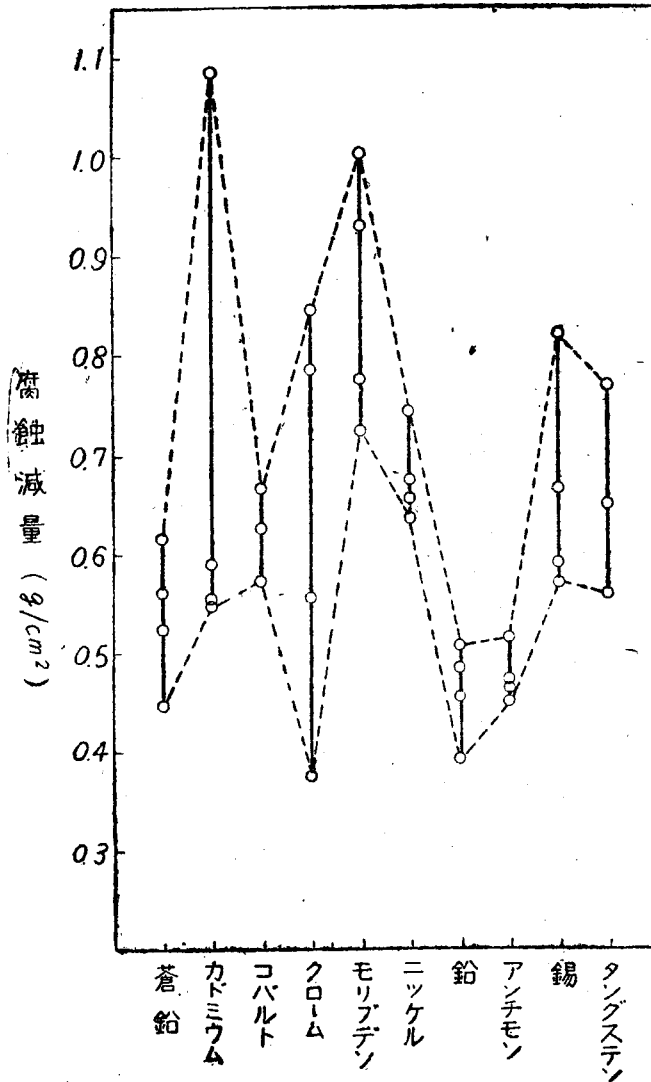
デュラルミン系合金は強力であると共に、高度の耐蝕性が要求されて来た。蓋しデュラルミンは海水に依て腐蝕され所謂粒間腐蝕をうけて機械的性質は著しく低下し、荷重されてゐる場合は荷重に比例して腐蝕率は大となるから疲労限度もまた腐蝕に依て低下するからである。

これが対策としては合金成分を變化して耐蝕性を改善する方法、デュラルミン材に陽極酸化を施し、その上に適當な塗料を塗る方法、根本的の方法としてはデュラルミンを心材として耐蝕性に富む金屬、或は合金を被覆する所謂合せ鍍が採用される様になつた。以下順序としてデュラルミン自體に種々の金屬元素を添加した場合の影響から記述する。

(1) 添加金屬元素の影響

デュラルミン材に第22表に示した如き金屬元素を添加し、3%食鹽水に3%過酸化水素を加えた水溶液中に15分間浸漬し、15分間は乾燥する乾燥法に依る實驗を試みた。⁽⁶²⁾ 結果を總括すると第120圖の如くである。縦軸は腐蝕減量を示し、横軸に添加金屬元素名を列べる。

圖に於て耐蝕性を改善する添加元素はクロームを含むNo.2(0.31%)とアンチモンを添加したものの僅かに二種類に止る。クロームは添加量が0.31%附近のみが耐蝕性が改善される様である。アンチモンは全面的に良好な結果を示してゐる。鉛の添加もアンチモンと同様な結果が認められるが、結晶粒界の腐蝕の結果を併せ考へると耐蝕性を改善する金屬元素とは云へ



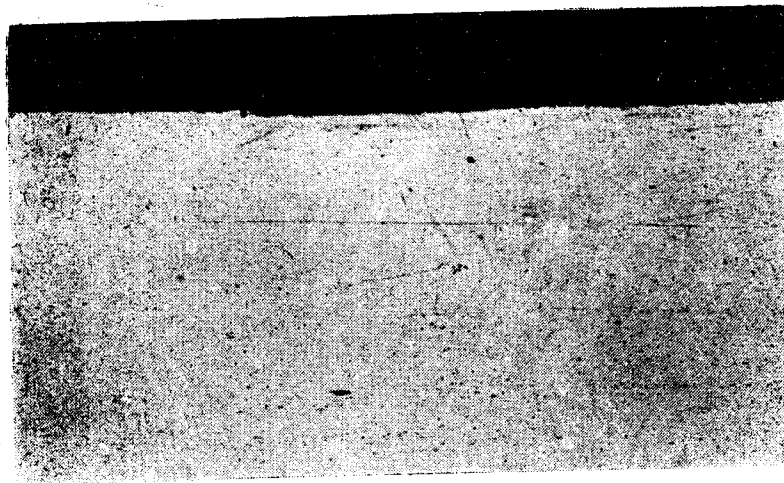
第120圖 耐蝕性と添加金属元素の関係

ない。これに亞いでやゝ有効と考へられるものは、蒼鉛を含む No. 3 (0.45%) 及び錫 (0.7%) を含むもの等である。耐蝕性を害するものは、カドミウム、コバルト、モリブデン、ニッケル、錫及びタングステン等で、何れも結晶粒界の腐蝕を起してゐる。第 121~124 圖は腐蝕進行状況の例を示すものである。

特にクロームを添加した場合に就ての耐海水性を調べたのでそれ等の結果を總括して見よう。(63) 試験片の分析結果は第 27 表の如くである。大

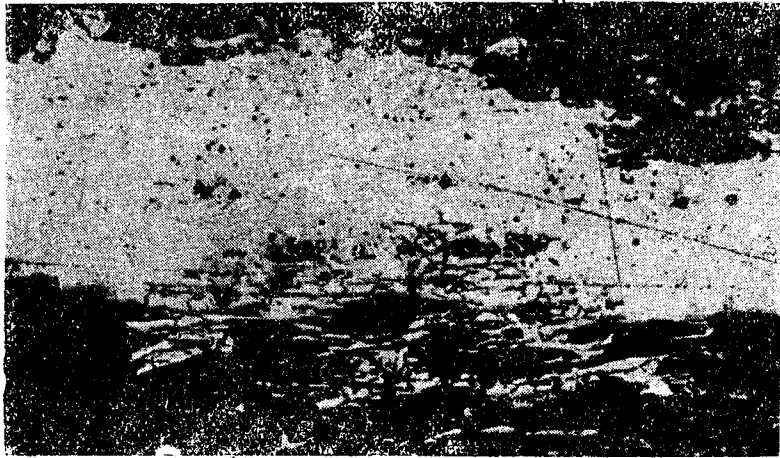


第121圖 アンチモンの影響
(アンチモン 0.63%)



第122圖 鉛の影響
(鉛 0.45%)

體の標準は銅3%，マグネシウム1.2%，滿俺0.5%及び滿俺を含まぬものと、銅4%，マグネシウム1.5%，滿俺0.5%及び滿俺を含まぬものにクロームを1%以下の添加になつてゐる。



第 123 圖 モリブデンの影響

モリブデン 0.75%



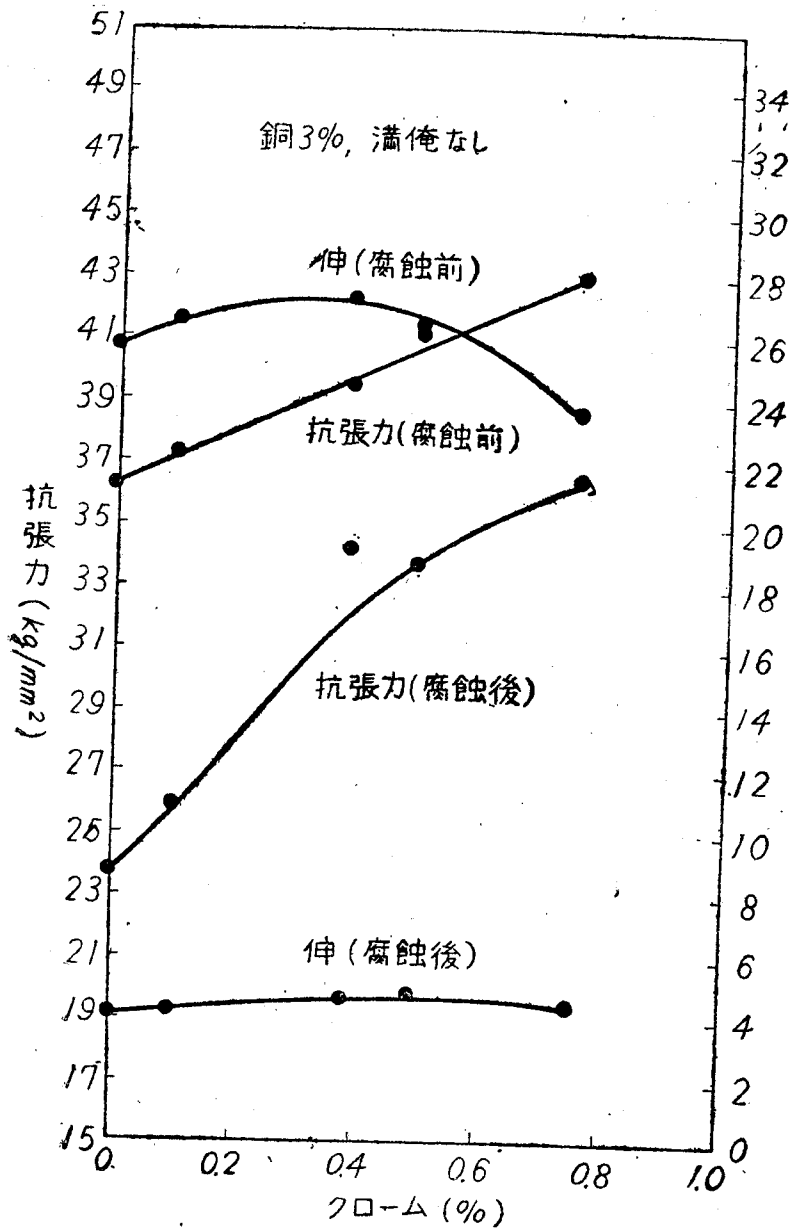
第 124 圖 タングステンの影響

タングステン 0.69%

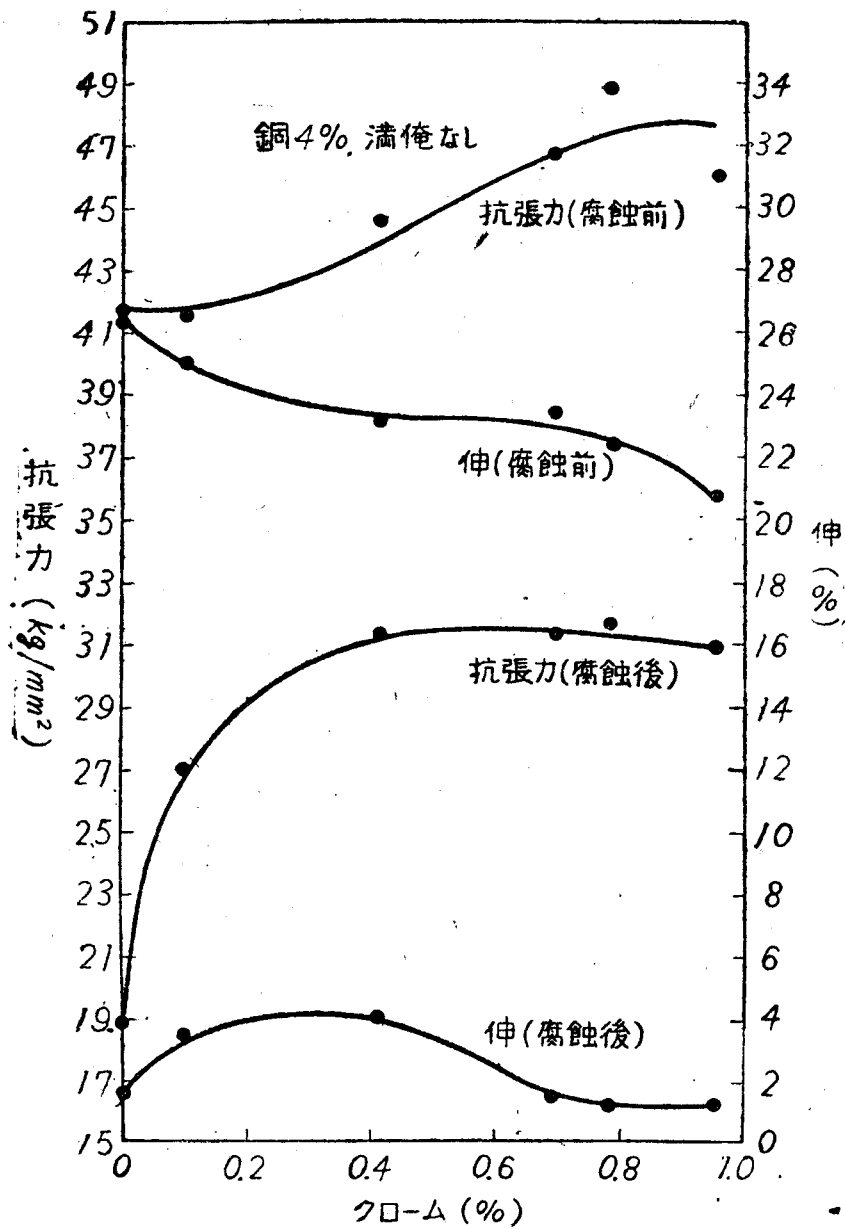
第 125 圖及び第 126 圖に於て、腐蝕前の抗張力はクロームの添加量に比例して増加するが、伸は多少減少する。腐蝕後の抗張力は何れも低下するが、腐蝕前の抗張力の傾向と同様であつて、クローム量の多い程抗張力の減少は少ない。銅量の點から見ると銅量の少ない方が耐蝕性は良好である。伸は全面的に著しく低下し、クロームの添加量の相違に依る差は殆んど認められない。

第31表 分析結果

記 號	銅 %	マグネシウム %	満 俺 %	クローム %
C 13	2.93	1.15	—	—
14	2.98	1.19	—	0.10
15	3.13	1.22	—	0.38
16	3.12	1.16	—	0.59
17	3.24	1.22	—	0.75
18	3.01	1.16	—	0.96
19	3.65	1.48	—	—
20	3.71	1.50	—	0.10
21	3.76	1.57	—	0.41
22	3.78	1.56	—	0.69
23	4.06	1.53	—	0.78
24	4.21	1.50	—	0.95
S.C 13	2.87	1.18	0.48	—
14	3.21	1.18	0.57	0.08
15	3.23	1.19	0.64	0.21
16	3.22	1.13	0.63	0.40
17	3.15	1.17	0.63	0.57
18	3.18	1.11	0.58	0.83
19	4.00	1.44	0.56	—
20	3.91	1.39	0.50	0.07
21	4.15	1.57	0.64	0.21
22	4.16	1.55	0.70	0.26
23	4.10	1.51	0.65	0.59
24	4.10	1.51	0.58	0.79



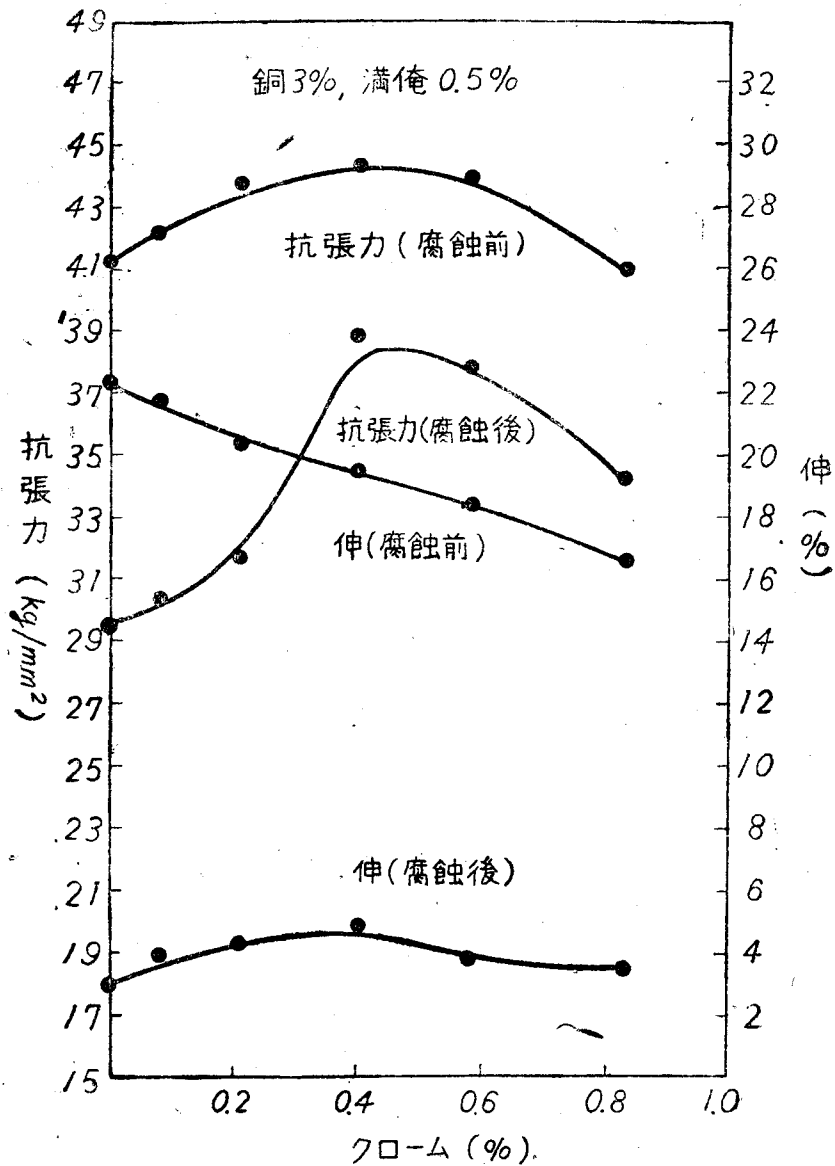
第 125 圖



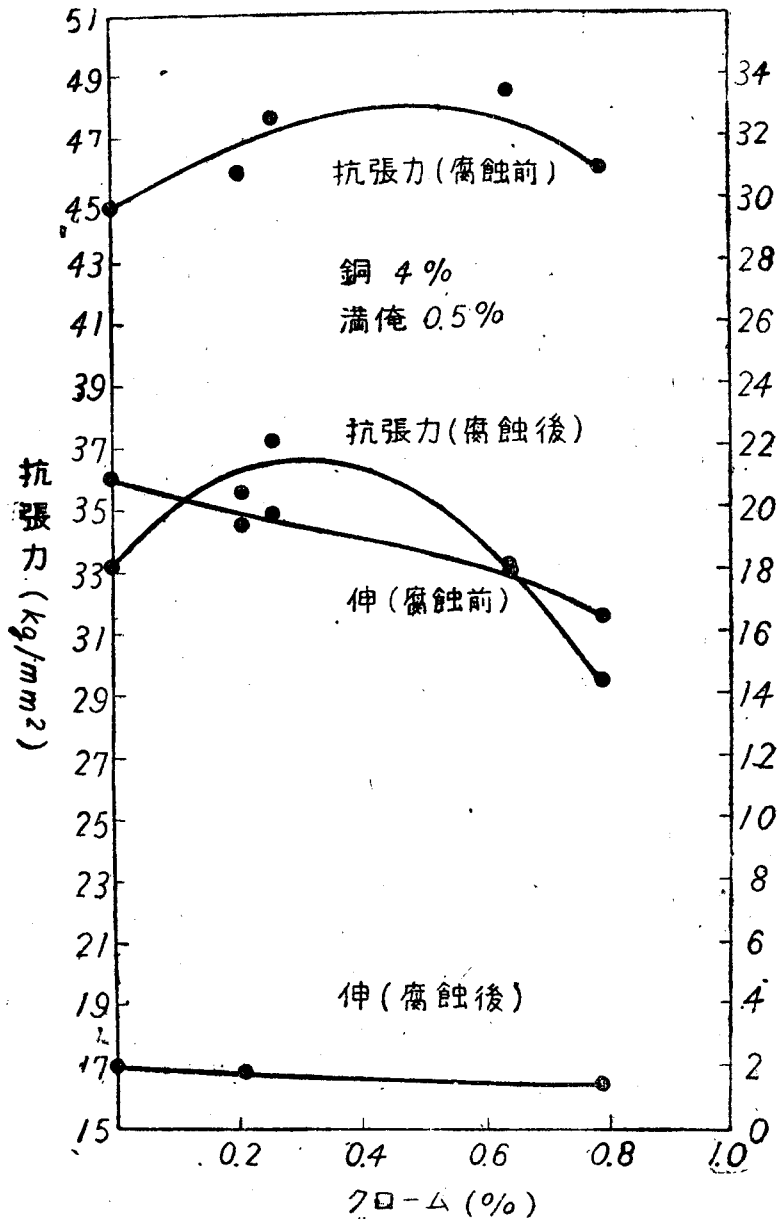
第 126 圖

満俺とクロムとを共存せしめた場合の結果は第 127 圖及び第 128 圖の如くである。腐蝕前の抗張力はクロム量と共に増加するが、クロム量約 0.4% 附近に極大點が存在し、伸は前同様にクロムの添加量に比例して減少する。腐蝕後の抗張力は一様に減少するが、クロム量 0.4% 附近に極大點があり、これは腐蝕前の抗張力曲線の傾向と良く一致する。伸の

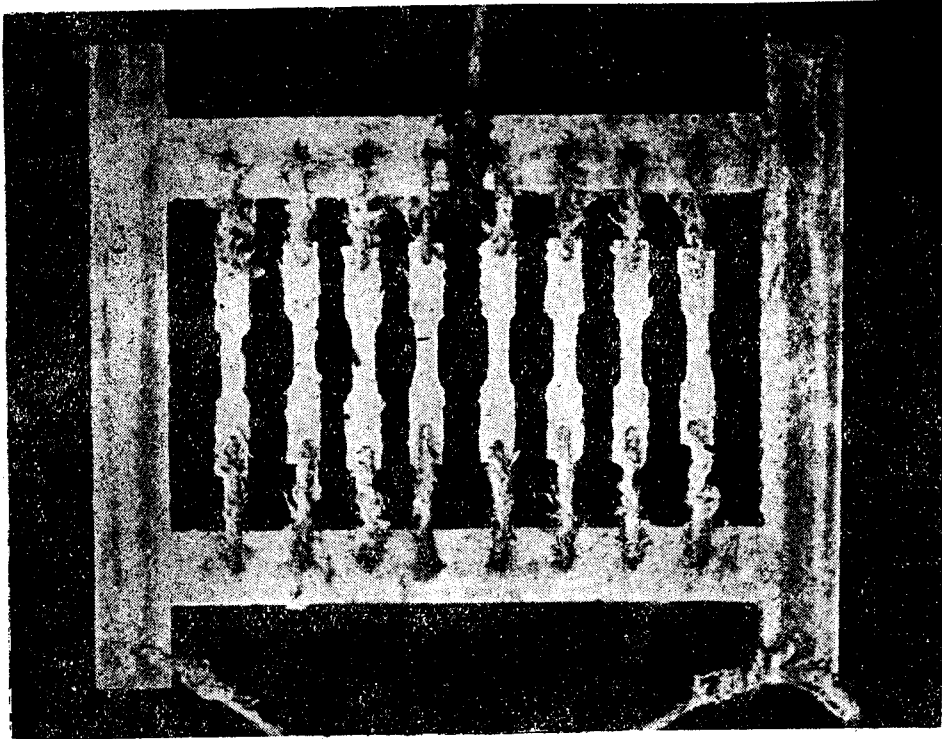
減少は著しく、クロームの添加量の相違に依る差は認められない。以上の結果から満俺を添加しないもの及び満俺とクロームとを共存せしめた場合クロームの添加量には或限度があつて、大體約 0.4% 程度の添加が有効である。第 129 圖は試験片の取付け状態を示し、試験片の表面状態の變化を第 130~132 圖に示して置。



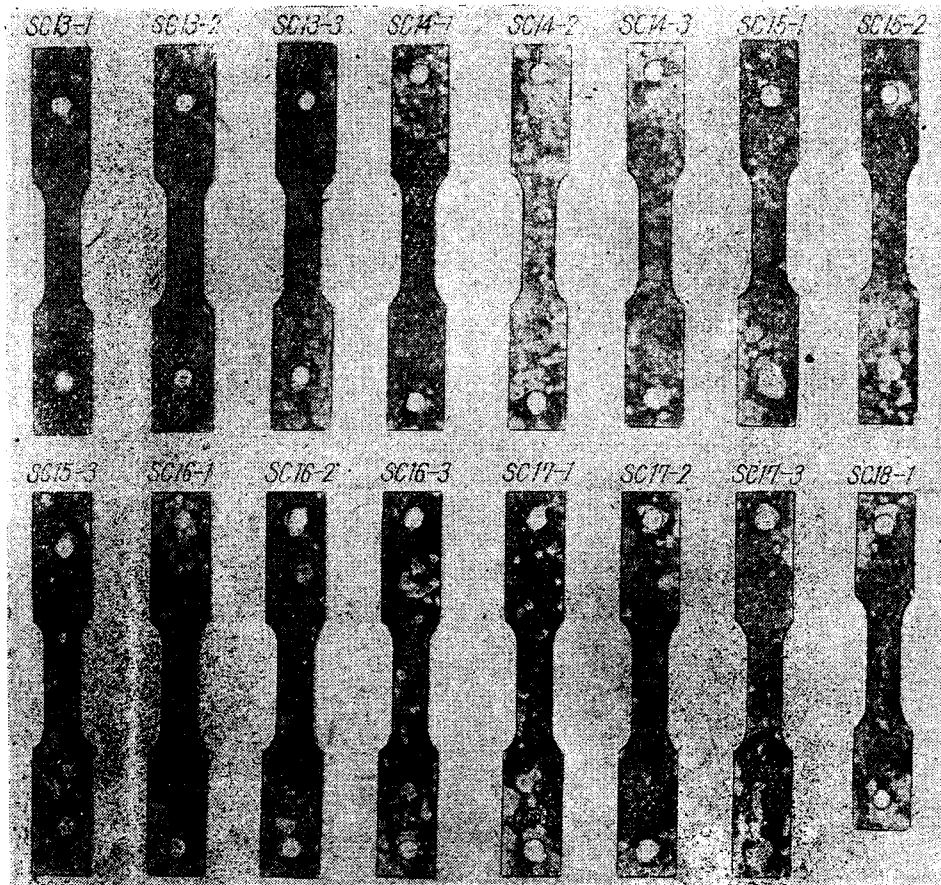
第 127 圖 海水浸漬腐蝕に依る抗張力と伸の變化



第 128 圖 海水浸漬腐蝕に依る抗張力と伸の變化

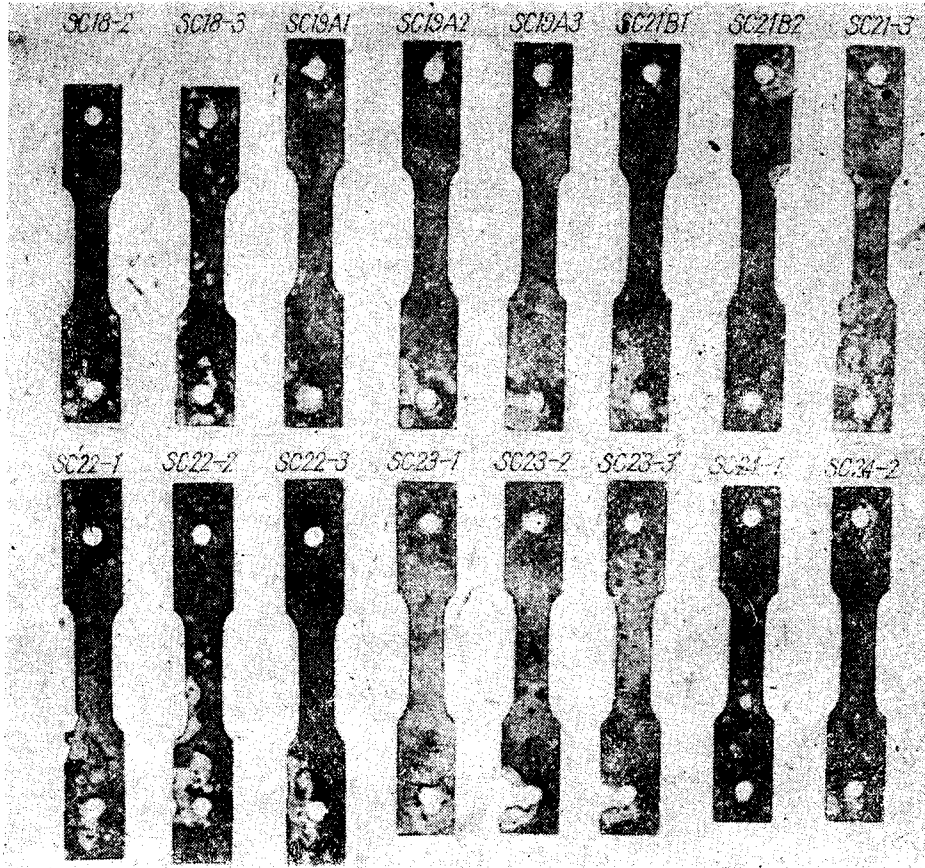


第 129 圖 試験片の取付状態



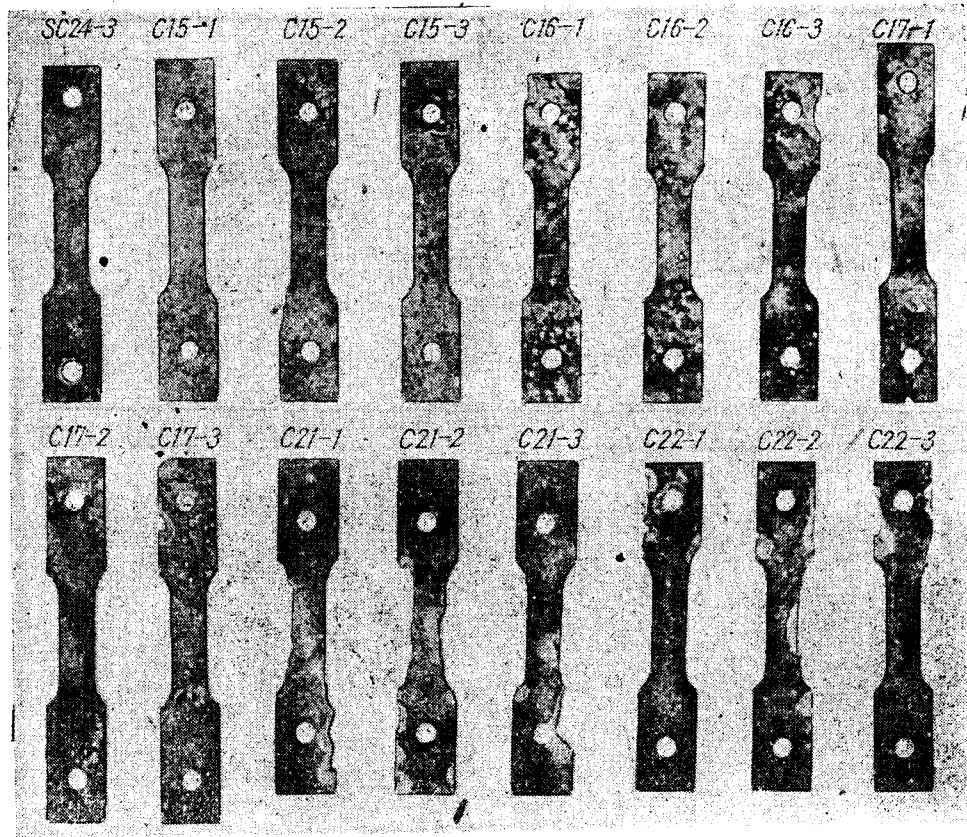
海水浸漬 100日目

第 130 圖 試験片の表面状態



海水漬浸 100 日目

第 131 圖 試験片の表面状態



海水浸漬 100 日目

第 132 圖 試験片の表面状態

(2) 合 せ 鋳

化学的に防蝕被膜を生成せしめる方法は省略して、デュラルミン系合金を心材として、これに純アルミニウム、或は耐蝕性合金を被覆した合せ鋳に就て述べよう。この方法が考案されたのは 1898 年頃であるが、製造方法が不完全で十分な結果が得られなかつた。1926年に Leichtmetallwerke に於て製造方法が確立されて、ラウタルの表面に純アルミニウムを被覆した All-antal が製品として市場に現はれた。その後 Dürner Metallwerke に於ては、デュラルミン鋳の両側に、耐蝕性合金鋳を被覆した Duralplat を市場に送り出してゐる。米國では 1932 年に米國式合せ鋳の製造方法の

發明があつて、工業的旺んに製造を開始した。Alcoa の Alclad 17S, Alclad 24S 等がこれである。最初被覆材として純アルミニウムを使用し、アルミニウムの純度の高い程耐蝕性は良いのであるが、表面に疵が出来易い缺點がある。耐蝕性輕合金の發達と共に、これ等の耐蝕性に富む合金を被覆材として使用するアルミニウム合金被覆が出現し、我國に於ても超デュラルクラッド及び古河輕合金第 35 號等がこれに相當するものである。従來行はれて來た合せ鋅の種類及び製造會社名を總括すると第 32 表の如くである。

第 32 表 合せ鋅の種類

名 稱	説 明	製 造 會 社
Alclad	デュラルミン系合金鋅の両面に純アルミニウム板を被覆したもの	Alcoa (米)
Alclad	デュラルミン系合金鋅の両面に 3S 合金 (1.3% 満俺, アルミニウム残り) を被覆したもの	Alcoa (米)
Albondur	Bond r 鋅の両面に純アルミニウム鋅 (99.5% 以上) にて被覆したもの	V.L.W. (獨)
Allautal	Lautal 鋅の両面に前記の方法を施せるもの	V.L.W. (獨)
Duralplat	含銅デュラルミン鋅の両側に耐蝕性合金鋅を被覆したもの	Dürener Metallwerk (獨)
Vedal	デュラルミン鋅の両面に純アルミニウム鋅を被覆したもの	A.F.C. (佛)
Aludural	デュラルミン鋅の両面に前記の方法を施せるもの	J.Booth & Co. (英)
Chitonal	Auional 鋅の両面に前記の方法を施せるもの	L.L.L. (伊)
超デュラルクラッド	超デュラルミン鋅に SA ₃ 合金鋅を被覆したもの	住 友
古河輕合金第 35 號	心材に古河輕合金第 6 號を被覆材に古河輕合金第 13 號を使用	古 河

(a) 製造方法の概要

製造方法には鑄造法及び壓延法の二種類が行はれ、前者は被覆材の内部に心材を鑄造して熔着せしめた後に壓延するもので、米國式製造法がこれである。この方法では被覆材の附近に銅及びマグネシウムが偏析集中して

これが熱間圧延及び熱処理に良い結果を與へないことも考へられるが、我國に於ては概ねこの方法が行はれてゐると云ふ。後者は適當の厚さの心材に被覆材を合せて壓延するもので、獨逸式製造法がこれである。この方法では心材の面削りを行ひ偏析部分を除去するから、熱間圧延及び熱処理工程中に起る銅及びマグネシウムの擴散は、前者の方法に比して少ないが、壓延に依る被覆が稍困難であるから壓延方法を適當に考へるべきである。

鑄造法に依る場合、心材と被覆材の熔着面に夾雜物が存在すると、被覆材の剝離の原因となり、耐蝕性を害する懼れがあるから被覆材の酸洗ひを行ふ必要がある。効果的な處理液を示せば第 33 表の如くである。表に示した如き處理液を用ひた場合の結果の良否は、(4)が最も有效の様で處理操作も簡單である。他は殆んど優劣が認められない。

第 33 表 表 面 處 理 液

No.	液 の 組 成	處 理 方 法
1.	a. H_2SO_4 100cc HF 10g H_2O 1000cc	(a) と (b) の兩液に數分間浸漬して良く水洗する
	b. HNO_3 50%	
2.	a. $NaOH$ 20%	同 上
	b. HNO_3 50% HF 數滴	
3.	a. $NaOH$ 20%	(a) に常溫で數分間浸漬, (b) 沸騰液中に數分間浸漬, 最後に (c) に浸漬して良く水洗する
	b. CaO 5% K_2CrO_4 1.5%	
	c. HNO_3 50% HF 數滴	
4.	NH_4Cl 20~25%	試料を 150~200° に豫熱し, 浸漬後水洗する

(b) 被覆材の組成

被覆材と心材との関係は、被覆材の方が卑であることに依り心材が電氣化學的に保護されることで、この作用のために被覆材に孔蝕が始まっても、腐蝕が心材に達すると停止して心材が保護される効果をなすものである。又二次的には熱間圧延及び熱處理に依り心材組織中の銅及びマグネシウム等の擴散を防止し得る様な性質を持つものでなければならぬ。被覆材としては古くは純アルミニウムが主として使用されてゐたが、耐蝕性合金の發達に伴つて種々の合金被覆材が實用化されてゐる。

第 34 表は輕合金被覆材の化學組成を示すものである。表中の二、三の被覆材を 495° より焼入して常溫時効せしめた後の機械的性質を示せば第 35 表の如くである。

第 34 表 被覆材の組成

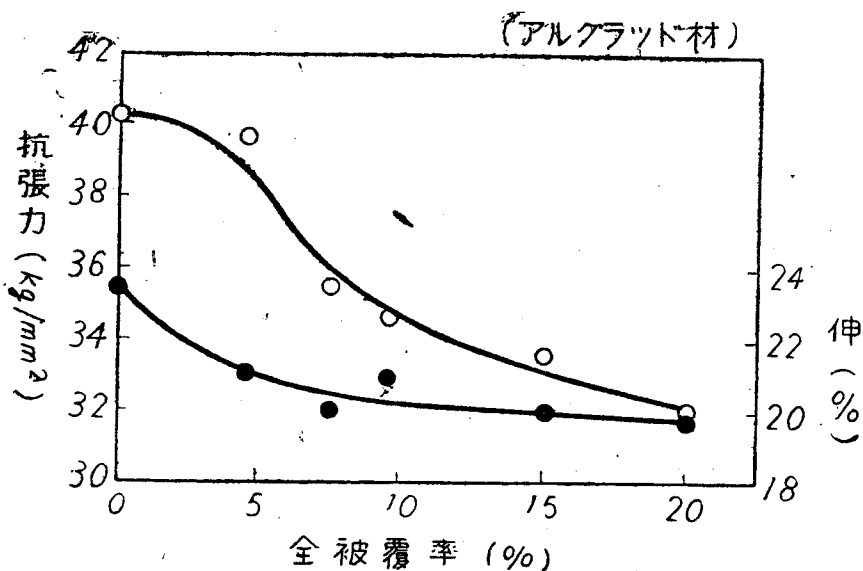
合 金	Mg %	Mn %	Zn %	Si %	Fe %	Cr %	Al %
Al							99.7
3 S		1.23		0.21	0.20		残り
52S	2.46			0.11	0.28	0.26	"
4 S	1.05	1.27		0.10	0.20		"
MG7 /	6.83	0.24		0.15	0.30		"
Z ₁			1.07	0.12	0.27		"
3SZ		1.43	1.11	0.13	0.17		"
Z ₁ C			1.00	0.12	0.27	0.11	"
Z ₂			2.00			0.25	"
SA ₃	0.44	1.18		0.18	0.15		"
Ald	0.60			0.50	0.18		"

第 35 表 被覆材の機械的性質 (縦材)

合 金	抗 張 力 kg/mm ²	伸 %	ピツカーズ 硬度 (5kg)
52S	20.9	26.7	54
4 S	18.5	21.4	54
MG7	32.7	29.4	79
SA ₃	14.8	27.8	45
Ald	17.6	29.4	49

(c) 心材元素の被覆材への擴散

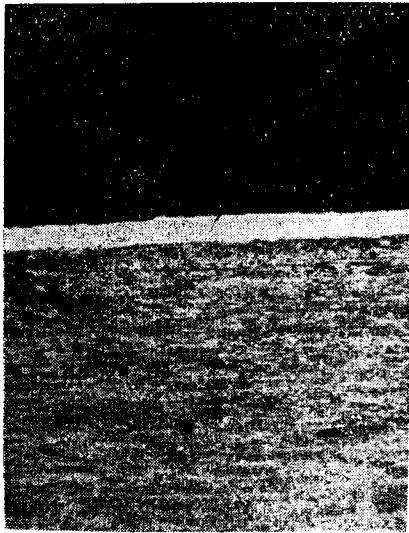
合せ鋳は熱間壓延及び熱處理中に心材より被覆材に擴散が行はれる。この擴散狀況には結晶粒内を均一に擴散するもの (結晶粒内の擴散) と、結晶粒界に沿つて起る擴散 (結晶粒界の擴散) 等の二種類がある。何れの場合に於ても擴散が進行すれば耐蝕性は低下する。従つて耐蝕性の點のみから考へれば、被覆材の厚さを大にすれば良いのであるが、被覆材の厚さが増すと機械的強度が減少して來る。第 133 圖は被覆材の厚さと抗張性の關係を示す。



第 133 圖 被覆材の厚さと抗張性との關係 (アルクラッド材)

被覆材の厚さが増加すると抗張力は減少する。伸も同様な傾向を示すも或る被覆率に達すると略々一定となる。第 134 圖は各被覆率の相違する場合の被覆状態を示す。心材デュラルミン中の銅及びマグネシウムがアルミニウム中に擴散を起すに必要な擴散熱は銅 34,900 cal/mol, マグネシウム 38,500 cal/mol である。擴散の理論から擴散熱の大きい程擴散し難いから銅はマグネシウムに比して擴散し易いのである。500°の加熱で心材の銅が

第 134 圖



被 覆 4.5%

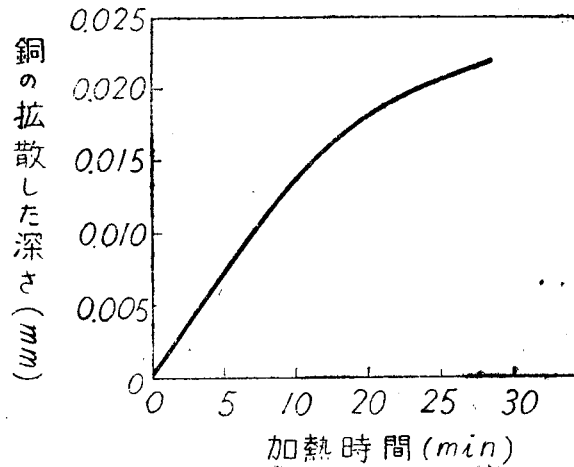


被 覆 10%



被 覆 15%

被覆材のアルミニウムに拡散する程度は加熱時間と共に増加することは第135圖⁽⁶³⁾の如くである。



第135圖 アルミニウム被覆材に対する
(ca)銅の拡散(500°)

次に加熱温度と拡散との関係であるが、加熱温度の高い程拡散は旺んになる。アルミニウム中に銅の拡散する場合を計算すると次の如くなる。

$$Q=34,900\text{cal/mol}$$

$$T_1=500^\circ(773^\circ\text{k})$$

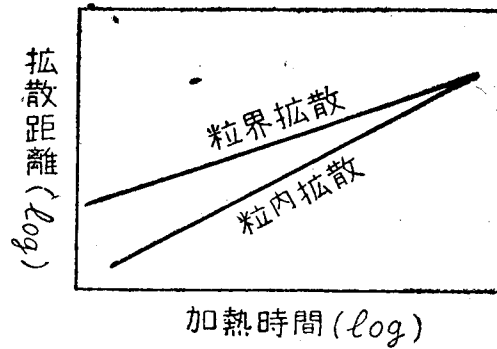
$$T_2=450^\circ(723^\circ\text{k})$$

以上の数値を $\ln t = \frac{Q}{Rt} + c$ に代入すると、

$$\ln t \frac{t_1}{t_2} = 1.57$$

故に $t_1 = 4.8t_2$ となる。

従つて 450° で5時間加熱した場合より 500° で1時間加熱した方が拡散が旺んであることが判る。加熱温度を變化した場合の結果は第136圖⁽⁶⁵⁾の如くなる。この圖から結晶粒内と粒界とでは拡散距離が相違する。又これから實驗式を求めると次式の如くなり、粒界の表面は粒内に比して一層高次の拋物線となる。結晶粒界の拡散と結晶粒内の拡散とが何れが先



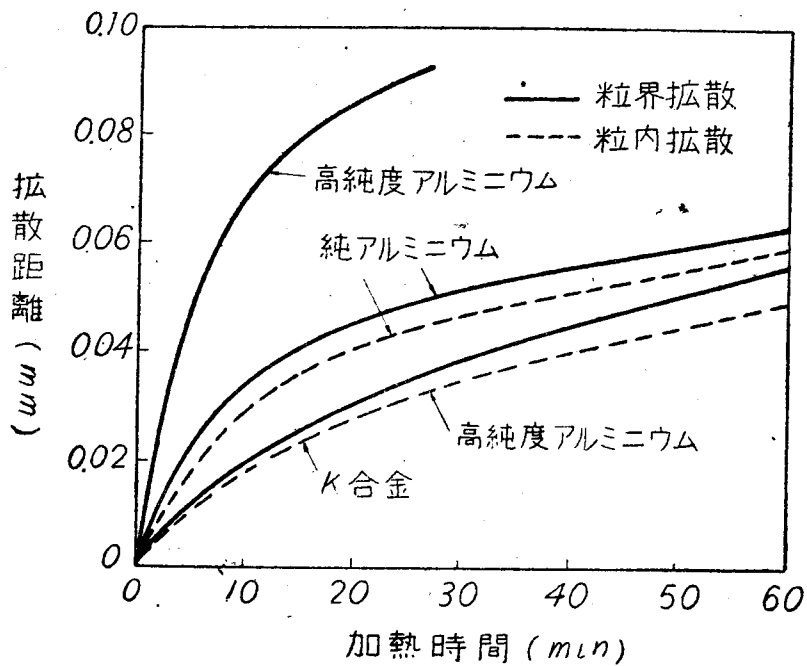
第136圖 超デュラルミン合せ鉄の加熱時間と擴散距離(510°)

行するかの問題であるが、圖から明かな如く結晶粒界の擴散は粒内の擴散より早く進行するものである。

粒内 $x1.85=19.1t+114$

粒界 $x2.86=2.56t+15,400$

擴散速度は被覆材の組織に影響されるもので、可及的に擴散速度の小さい被覆材を撰ばねばならぬ。第137圖⁽⁶⁶⁾は超デュラルミンを心材とし、



第137圖 各被覆材への銅の擴散(510°)

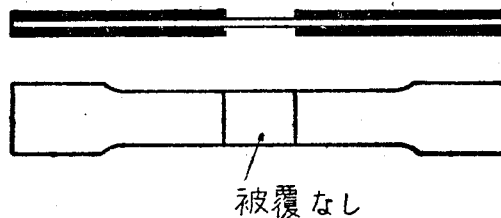
最純アルミニウム (99.98%), 純アルミニウム (99.7%) 及び K合金 (満俺 1.04%, マグネシウム 0.48%) 等を被覆材とした鋁材に就て加熱時間を變化した場合の被覆材への銅の擴散の程度を求めた結果である。高純度アルミニウムの場合には, 結晶粒界の擴散と結晶粒内の擴散との開きが大きく, この傾向は純度が低くなると両者が接近して来る。

K合金は兩者を區別することは出来ないが, 最純アルミニウムの粒内擴散と純アルミニウムの粒内擴散との中間の速さである。この原因に就ては次の如く説明してゐる。即ちアルミニウムは純度の良い程結晶粒が粗大で, この結晶粒界は被覆材と心材との接觸面に直角に延びてゐるために, 最純アルミニウムは粒界に銅の擴散溝が出来易いがK合金にはかゝる現象は起り難いと述べてゐる。被覆材に心材の銅が擴散すれば耐蝕性は減少するが, この傾向は加熱時間が長くなる程顯著となる。これ等の懸念を除去するために, 先づ純アルミニウムの約 0.01 mm 程度の薄層を被覆し, 熱處理に依り心材中の銅及びマグネシウムを擴散せしむる方法で, 機械的性質は心材と殆んど變らず, 且つ耐蝕性は良好である。

他の方法としては心材と被覆材との中間にアルミナ, カドミウム, 鉛及び錫の薄層を置いて, 銅及びマグネシウムの擴散を防ぐものである。

(d) 合せ鋁の保護作用

被覆材の保護作用が, どの程度有效であるかに就ては P. Brenner⁽⁶⁷⁾ の



第 138 圖 腐蝕試験片

研究がある。デュラルミン合せ鋼 1mm 材より、その被覆材を苛性曹達水溶液で第 138 圖の如くに腐蝕して、長さ 0, 2, 10, 20 及び 50 mm, さらに全部を除去し 505° より焼入して常温時効後及び 140° に 1 日間焼戻したものに就て腐蝕試験を行つてゐる。かゝる方法で腐蝕の進行の程度を抗張力試験に依て求めた結果は第 36 表及び第 37 表の如くである。

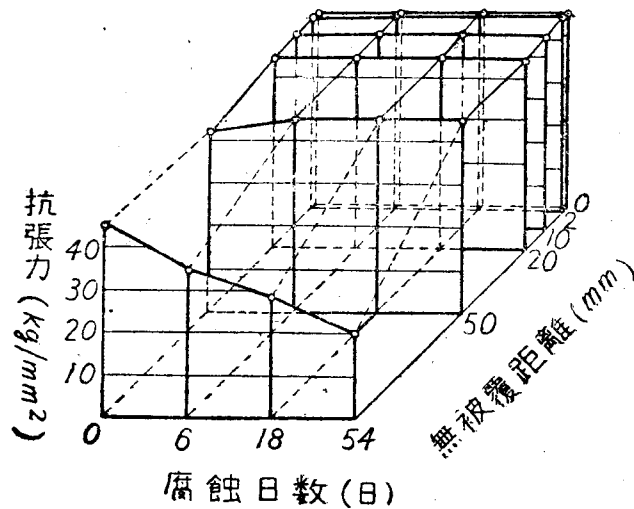
第 36 表 各種試験片に対する抗張力の變化 (常温時効)

無被覆距離 mm	腐 蝕 日 數 (日)			
	0	6	18	54
0	43.8	43.8	43.3	43.4
	43.9	43.1	43.9	43.9
	43.5	42.2	43.6	43.6
2	46.6	46.2	46.6	44.8
	47.2	46.6	46.6	44.8
	43.2	45.7	46.4	44.1
10	45.9	46.1	46.1	44.6
	46.1	46.3	46.0	44.6
	46.2	45.3	46.5	45.4
20	45.6	45.3	45.6	44.0
	42.6	44.9	45.0	44.6
	46.2	45.3	45.8	44.5
50	45.1	45.0	45.6	44.3
	41.8	43.0	45.6	44.3
	43.0	44.2	45.6	45.2
α	45.3	35.4	28.5	17.6
	44.6	36.2	29.0	20.1
	45.0	37.2	28.8	20.9
	45.1	35.9	28.9	20.5

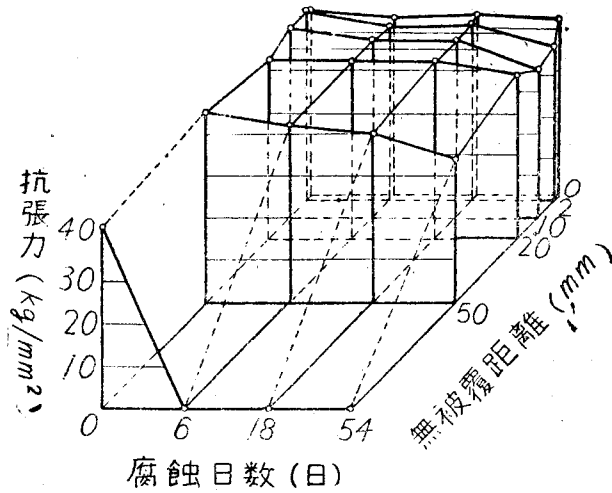
第 37 表 各種試験片に対する抗張力の變化 (焼戻時効)

無被覆距離 mm	腐 蝕 日 数 (日)			
	0	6	18	54
0	42.2	35.6	42.0	40.6
	42.8	42.0	41.7	40.8
	42.3	41.4	41.3	41.0
2	45.4	41.2	43.5	36.4
	44.8	44.4	43.8	38.2
	44.2	40.3	44.2	—
10	43.5	42.1	43.5	28.4
	44.2	43.4	43.8	35.6
	44.2	42.5	43.0	40.8
20	41.0	42.6	43.0	38.0
	44.2	43.2	43.0	38.2
	43.6	42.5	43.7	35.8
50	44.0	43.2	40.4	30.5
	44.1	42.3	42.5	34.5
	43.6	43.0	41.7	38.8
∞	41.0	0	0	0
	42.5	0	0	0
	42.0	0	0	0

以上の結果を圖示すると第 139 圖及び第 140 圖の如くなる。無被覆距離が 50mm 以下の場合には、54日腐蝕後も抗張力の低下は認められない



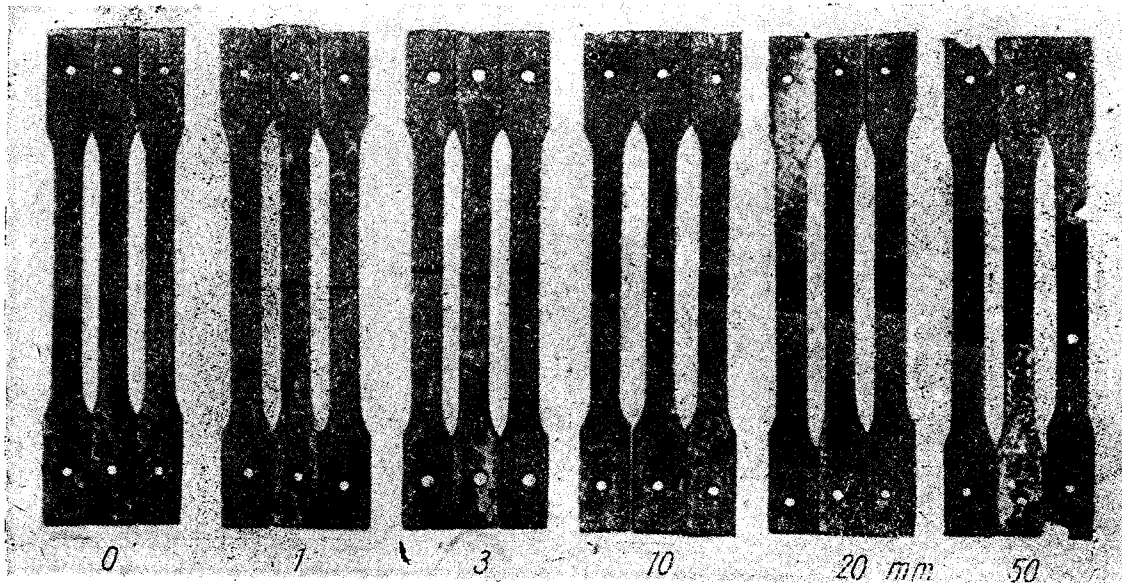
第 139 圖



第140圖 各種試験片に対する抗張力の變化(焼戻時効)

が、無被覆材では 54 日後の抗張力の低下は著しい。

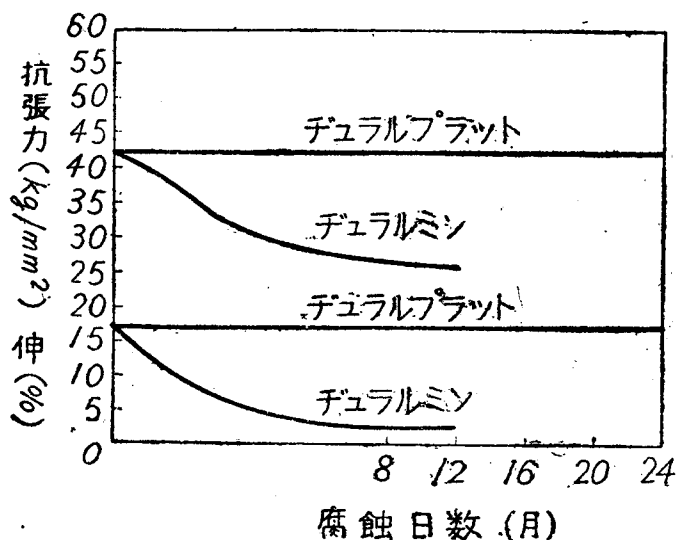
殊に低下の程度は 140° で 1 日間焼戻したものが著しくなつてゐる。第 141 圖は腐蝕試験片の被覆材の除去状態と腐蝕の進行の程度を示すものである。



第141圖 試験片の形状と腐蝕進行状況

海水中に於ける合せ鋳と無被覆鋳の耐蝕性を示せば第 142 圖の如くで、二ヶ年後に於ても、デュラルプラットは初期のままの抗張力及び伸を有す

るも、無被覆のデュラルミンは数ヶ月にして著しい抗張力及び伸の減少を示してゐる。以上の実験結果から被覆材の保護作用を求めることが出来る。



第 142 圖 海水中に於けるデュラルプラットの耐蝕性 (5%被覆 1mm 鋅)

その他の処理法を總括すると第 38 表の如くなる。

第 38 表 処理法の種類の總括と表層の特性

処理法の種類	表 層 の 特 性
化學的酸化法 例. MBV 法 EW 法 LW 法	厚さは 0.002mm 程度で磨耗性に乏しい。MBV 法はスレート青色から綠色、EW 法及び LW 法では無色。特殊ペンキ及び銅鍍金可能。塗料の下地に適す。
電氣的酸化法 例. Eloxal 法	厚さ 0.010~0.025mm 程度で磨耗性大である。被膜の色は無色透明。化學的に強く金屬面保護する力が大きい。熱の輻射能、吸收能大。特に UV 線を良く反射し、乾燥状態では電氣的に高い絶縁性を有す。
浸 漬 法	厚さ及び耐磨耗性及び緻密度は小さい。
鍍 金 法	厚さ 0.03mm 程度で、耐磨耗性は比較的良好。
合 せ 鋅	母材の厚さの 10~15%、緻密度非常に良好。表材が破れても、その部分は電池保護作用をうける。
噴 射 法	被覆率は任意であるが、多孔性であるから少くも十分の数 mm 程度が必要である。
非金屬材料被覆法	表材の性質に依る。ペニヤ板、ねりもの及びゴム等がこれに屬する。
顔料、ラック及び絶縁塗料法	適當な顔料及び方法を撰擇すれば耐蝕性を改善することが出来る。