すると、0.021 psia H_2S の値を得る。この値はもちろん前述のふくれの開始する H_2S 分圧の結果と正確に一致する。図 12 は本報の三つの試験の各試験片の表面 (500倍) を示している。A では試験片は割れが認められない場合である。表面は微細結晶構造の薄層に所々覆われている。B では比較的大きな晶子の散乱した硫化皮膜で一様に覆われている。この場合、 H_2S 濃度は 0.948 psia で五つの試験片の内、三つまで割れた。C は 6.7 psia H_2S の場合で、試験片は大きな晶子で完全におおわれ、100% 割れた。

図 12 これは硫化物応力割れ試験の三つの状態における N-80 鋼試験片の代表的な表面である。A は不規則な微細結晶で覆われた表面、B は大きな晶子が散乱している皮膜を示し、C は完全に大きな晶子で覆われた表面である

(500倍を290倍に縮小)

鉄、 H_2S 、 CO_2 および水系で、軟鋼および純鉄 (Armco 鉄) の腐食を測定し、腐食過程の特性中いくつかの興味ある点を認めた。試験法は静的試験と動的試験の二つである。静的試験は絶対気圧 1 気圧および 3 気圧で行なわれ、動的試験は 1 気圧の場合のみであった。

結 論

微量の H_2S が CO_2 -水系に加えられると、 H_2S が CO_2 に代って支配的な因子となるために腐食速度は低下する。金属表面における皮膜の物理的性質の非常に注目すべき変化が腐食現象とよく一致した。

鉄、 H_2S 、 CO_2 および水系で、軟鋼および純鉄 (Armco 鉄) の腐食を測定し、腐食過程の特性中いくつかの興味ある点を認めた。試験法は静的試験と動的試験の二つである。静的試験は絶対気圧 1 気圧および 3 気圧で行なわれ、動的試験は 1 気圧の場合のみであった。

これらの三つの試験の結果は次の点で一致した。水素ふくれが始まる H_2S の分圧はほぼ 0.02 psia である。腐食生成物による皮膜の生成とその性質の変化は各試験とも同じ H_2S 分圧で起こった。皮膜のこれらの変化が腐食速度とふくれの生成の変化と一致することから、皮膜の変化は腐食過程の機構の変化を正確に示している。硫化物応力割れはふくれの発生する H_2S 分圧に相当する分圧で起こり始めた。

文 献

- 1) 私信 Dr. J. B. Sardisco, Supervisor, Research Department, United Gas Corp., Shreveport, Louisiana.
- 2) D. C. Bond & G. A. Marsh: *Corrosion*, 6, 2 (1950)
- 3) S. P. Ewing: *Corrosion*, 11, 497 t (1955)
- 4) F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. McGlasson & J. D. Sudbury: *Corrosion*, 14, 109 t (1958)

普通アルミニウム青銅の海水中における耐食性*

B. Upton**

概 要

90/10 タイプのアルミニウム青銅の耐食性は β 相から $\alpha + \gamma_2$ への共析変態が防げれば良好である。 γ_2 が存在すれば、これは α 地に対して著しく陽極性となり急激な腐食が起こる。 β 相の保持は急速な冷却速度と高マンガンによって行なわれる。ニッケルと鉄はあまり重要ではなく、またアルミニウムの効果は存在する他元素のパー

セントに依存する。しかし一般には β の維持は低アルミニウムパーセントによって行なわれる。珪素添加は容易には $\alpha + \gamma_2$ に分解しない稠密六方の κ 相を生ぜしめる。Cu-Al-Si 合金の顕微鏡組織は冷却速度にはあまり敏感ではないという結果が出た。したがって信頼性のある耐食性が容易に得られる。

序

B. S. 2032 タイプのアルミニウム青銅*1は耐食性と延性を兼ね備えたものを必要とするものに対し、また従来は高力黄銅*2が使われていた部材に代るものとして英海軍によって次第に広く用いられてきている。この合金の実用成績は一般には満足されているが、 γ_2 相の脱アルミニウム現象によるきわめて激しい腐食の例があり、これらが部材の早期の破損を生ぜしめている。

* 訳者: 佐藤純一 (東京大学工学部大学院)

** Central Dockyard Laboratory, H. M. Dockyard, Portsmouth, England.
(原文) Corrosion Resistance in Sea Water of Medium Strength Aluminum Bronzes. *Corrosion*, Vol. 19, No. 6, 204 t ~ 209 t (1963) June

*1 組成範囲, %: Al, 8.8~100; Fe+Ni, 最高 3.0; Mn, 最高 0.5; Cu, 残

*2 組成範囲, %: Zn, 36~42; Sn, 0.8~1.5; Mn, 0.2~2.0; Fe, 0.8~1.2; Al, 0.2~1.0; Cu, 残

耐 食 試 験

強度の腐食が γ_2 の選択的な脱アルミニウム現象によって起こされるという理論を確かめるために $3\text{ in} \times 1\text{ in} \times 0.15\text{ in}$ の三つ組の試験片が必要な熱処理を施こされ(表 1), Langston Harbor の海水中に通常の完全浸漬と隙間腐食の条件のもとで 12 ヶ月暴露された。隙間腐食の条件としては、過去に述べたような治具¹⁾ が用いられた。暴露の結果は表 1 に代表的な腐食材の顕微鏡写真は図 1, 2, 3 に示されている。腐食は腐食試験片からとられた断面の金属組織によって調べられた。

表 1 種々の熱処理後のアルミニウム青銅に関する腐食試験

熱 処 理	顕微鏡組織	耐 食 性
950°C から水焼入	針状 $\alpha + \beta$	一般的 β 相腐食だけ, 0.02 mpy 程度
700°C から水焼入	$\alpha + \beta$	局部的 β 腐食, 空洞条件で 0.03 mpy 程度
供試のままで の棒状試料	$\alpha + \gamma_2$	一般的 γ_2 相腐食, 0.03 mpy 程度。隙間条件では腐食はもっと大きくなり 0.15 mpy になる
炉冷, 950°C	$\alpha + \gamma_2$	γ_2 相が著しく腐食され, 隙間条件では脱アルミニウム現象が生じ 2.0 mpy 程度になる

* 組成, %: Al, 8.99; Fe, 1.75; Mn, 0.22; Cu, 残

図 1 アルミニウム青銅からとった顕微鏡組織

(表 1 に示した組成) 海水中に完全浸漬 80×

- (a) 水焼入れ, 950°C, 一般的 β 腐食, 0.02 mpy まで
(b) 水焼入れ, 700°C, 局部的 β 腐食, 0.03 mpy まで
(c) 供試のまま, γ_2 の脱アルミニウム, 孔食を生ずる
(d) 徐冷, 950°C, γ_2 の脱アルミが連続的網目状に全面にわたって生じている

図 2 熱交換器で 6 ヶ月使用後のリング・ナット 8×

図 3 海水中に 11 ヶ月暴露後の耐食性試験片 3×

顕微鏡組織に影響する因子

腐食試験の結果と実用成績とを併せて判断すると, 最大寿命が望まれる場合には連続的状态にある γ_2 は望ましくないという結論がでる。したがって β 相が $\alpha + \gamma_2$ への分解に影響する因子の研究が, 現在用いられている合金の限界を確かめるためと, 一層改良された合金を開発する可能性を求めめるために行なわれた。

実 験 方 法

900°C の鍛造温度から冷却された種々の合金の顕微鏡試験が実験の最良法として選ばれた。これは鍛造部材の顕微鏡組織的特性を示すのには T-T-T 図の慣習的方法よりもよいと判断された。これは γ_2 相の連続性を評価する場合に特に重要であると考えられた。これに加えて一軸を冷却速度とし, 他の軸を化学成分のような他の変数とした一つの図によって, その他の情報が表示できる。

合金の調製および熱処理

所要成分の合金が(表 2) 高周波炉で溶解され, チル铸造され, $1/2\text{ in} \times 3/16\text{ in}$ 断面に鍛造された。ほぼ $1/8\text{ in} \times 1/8\text{ in} \times 3/16\text{ in}$ の試料が 900°C に加熱され, 400

表 2 図 4~10 に使用した合金の組成

%			
Al	Fe	Mn	Ni
8.6	—	—	—
8.76	—	—	—
9.07	—	—	—
9.24	—	—	—
9.40	—	—	—
8.73	—	0.46	—
8.53	—	0.67	—
8.80	—	0.94	—
9.17	—	1.09	—
9.44	—	1.19	—
9.17	—	1.40	—
8.40	—	1.66	—
9.24	—	1.87	—
9.00	—	1.93	—
9.80	—	2.07	—
9.85	1.08	—	—
9.10	1.13	—	—
8.95	1.81	—	—
9.27	2.17	—	—
9.05	2.81	—	—
9.24	3.17	—	—
8.79	—	—	1.03
9.16	—	—	1.03
8.84	—	—	1.96
9.24	—	—	1.96

(注) いずれにおいても Cu は残量。

°C まで放冷して水焼入れを行なわれた。冷却速度は 900°C から 400°C まで冷却する時間 (分) で表わされた。これら冷却速度はアルミニウム青銅の代表的鍛造温度として選ばれた 900°C に加熱する前に各試験片を包む断熱材の量を変えることによって得られた。冷却は

図 4 アルミニウム青銅に対するアルミニウム量と冷却速度の効果

図 5 第二相の連続性に対するアルミニウム量と冷却速度の効果

図 6 アルミニウム量、冷却速度、存在量およびその連続性の間の関係を示すために図 4 と図 5 を重ね合わせる

図 7 海水中の腐食挙動を示すために再調整した図 6

400°C で止められた。この温度より下では β 相分解が非常にゆっくり進行したからである。

金属組織

これらの合金の変態に対する種々の元素の効果が写真で示され、以下で各々につき議論される。いずれの場合にも α は面心立方の銅に富む最終的平衡固溶体で β は体心立方の中間的固溶体で共析晶の高平衡温度相であり、そして γ_2 は γ 黄銅組織をもつ複立方晶相である。

アルミニウム

二元 Cu-Al

合金に関する種々の冷却速度で見られる顕微鏡の構成が図 4 に示されており、同一合金における β または γ 相の連続性は図 5 に示され

ている。この二つの図を重ね合わせると図 6 に示されるような冷却速度、アルミニウム量、顕微鏡組織との関係が得られる。図 7 にはこの関係が海水中における同様の性状範囲を示すものに拡張されている。

腐食の観点から望ましい顕微鏡組織は β が維持されている場所または γ_2 が分離した状態にある場所に見出される。望ましくない組織は β 相の存在の有無を問わず、 γ_2 が連続的状态にある場所に見出される。二つの両極端の間では γ_2 が半連続的であり腐食の挙動の正確な説明は可能ではないが、このような顕微鏡組織は危険であると考へねばならない。

マンガン、鉄およびニッケル

これらの元素は同様に種々の図によって調べられた。三軸は冷却速度、Al パーセントおよび Mn, Fe, Ni パーセントである。危険および安全な顕微鏡組織の境界は三次元平面で得られた。これらの模型は図 8~10 に簡略化された。

珪素

珪素は英国規格 (B.S.) では大量には許容されていないが、ある種の ASTM 規格では認められており、英連邦内でも珪素を含有するアルミ

図 8 合金の腐食挙動に対するアルミニウムおよびマンガン量、および冷却速度の効果

図 9 合金の腐食挙動に対するアルミニウムおよび冷却速度の効果

図 10 合金の腐食挙動に対するアルミニウムおよびニッケル量および冷却速度の効果

図 11 900°C から徐冷後 Si-Al-Cu 合金に存在する相

ニウム青銅は使うことができる。

1.40 電子/原子の電子濃度を与えるように調整したアルミニウムを使用して 2.0% Si までの合金について行った予備実験によって、珪素は γ_2 形成を防げるのに効果があることが示された。この独創的な実験を進展させて Cu-Al-Si 系をより詳しく調査した結果が前と同様の方法で図 11 に示されているが、この場合は γ_2 析出が 400°C の温度が経過するまで始まらないような合金がいくつかあるので冷却は室温まで続けられた。注意すべきはもう一つの相、 κ が顕微鏡組織には存在し、このために腐食図は作成されなかった。 κ は稠密六方格子結晶構造を有しており、Cu-Si 二元系において見られる κ に類似している²⁾。

顕微鏡組織に対する化学組成の一般的影響

図 4~11 は、均熱および仕上げ温度、また β 粒の大きさなどのような諸条件により影響されるかもしれないが、 β 相分解への合金元素の影響については次のような結論が出されると考えられる。

1) 他の合金元素の存在しない場合には共析 β の $\alpha + \gamma_2$ への分解は連続冷却の下ではアルミニウム敏感性である。

2) 現在の規格が許容するアルミニウム範囲では、すぐれた耐食性は鍛造温度からの急速な冷却速度によってのみ保証される。しかし、90% Al までは十分な性質が徐冷によって得られる。すなわちこのようにして形成される γ_2 は分離した状態にある。

3) いくつかの合金元素は同じアルミニウム量では、その感度を減少した。そして 2.0% Fe, 2.0% Ni または 1.5% Mn においてはアルミニウムはもはや β 維持における支配因子ではない。

4) 合金元素はまた β の分解に影響する。Mn は著しく、そして Ni および Fe はそれより少ないが、徐冷における β 相維持を助ける。9.0 Al % 以下では Fe が存在すると、 β を維持するには、より早い冷却速度を必要とする。

5) 珪素添加は、 β 相の $\alpha + \gamma_2$ への単純な分解を他相 κ を介入させることにより複雑化する。 κ の分解速度も γ_2 の形成に影響する。

耐食性に対する化学組成の一般的効果

$\alpha + \beta$ 顕微鏡組織が強度の腐食に対し安全であることは指摘したが β 相には腐食が起こらないとか、これが化学組成によって影響されないとかということが示されたわけではない。大量の 1 年間の暴露試験により次のような結果が示されている。

1) Al 百分率は、陽極と陰極の面積比には影響するけれども β 相腐食には重要な影響はもたず、約 0.03~0.05 mpy であった。

2) 鉄添加は β 相腐食には効果がないが、他相 δ を生ぜしめ、これは α 地に対してはわずかに陽極性であると考えられる。

3) マンガンは隙間条件下での β 相腐食に大きな影響を有する。5 種の合金についての試験により著しい β 相腐食が示され、これは Mn 量に比例して無 Mn 材の 0.03 mpy から 2% Mn の 0.8 mpy まで線型に変化した。通常の浸漬試験では 2% Mn 合金は $\alpha + \beta$ 状態の無 Mn 材と同様の耐食性を示す。

4) 珪素を含む合金においては β および κ 相は似ていて約 0.03~0.05 mpy 程度に一般腐食され同様な挙動を示すが、0.15 mm の深さにも及ぶ局部腐食が隙間条件下では観察された。

実 用 例

組成限界の広い B. S. 規格に合格するようにつくられた材料は鍛造または鑄放し状態では十分な耐食性が得られない。完全な耐食性を確保するには以下のような三つの方法がある。

1) β 維持を確保するために 650~700°C からの水焼入れ処理を与えるような文章を B. S. 規格中に設ける。このような処理は大断面のものには効果がないと思われる、また砂型鑄物には実用向きでないと思われる。

2) 9.2% に限られたアルミニウム量の新規格を設ける。このような規格は希望する機械的性質と耐食性とを平衡させるための妥協策と考えられる。

3) 冷却速度が相当大きく変化しても耐食性の害されない、つまり熱処理を必要とせず、また現在の B. S. 規格と少なくとも同様の機械的をもつような、別種合金の開発。

アルミニウム-珪素青銅

これらの合金の良好な耐食性は κ が $\alpha + \gamma_2$ へ変る反応の遅さに帰因され、これが冷却速度に対し比較的敏感でなくする。このために機械的性質、潰食抵抗、鑄造性等が十分であれば、Cu-Al-Si 系合金を基とした別種合金の開発も可能ではないかと考えられた。

最適合金

B. S. 2032 に等しい材料について得られるものと同様の

図 12 Si-Al-Cu 合金 (鍛造し放し) の機械的性質

の機械的性質が図 12 に示されるように広い化学組成範囲にわたって得られるが、耐食性を考慮するこの領域がもっと制限され

図 13 機械的性質と顕微鏡組織の最良の兼合いを示すために図 11 と図 12 を重ね合わせる

る。機械的性質と耐食性の両方の観点からの最適合金は図 11 と図 12 を重ね合わせることによって見出され、図 13 が与えられる。

満足なものとされた合金に関して Brownsdon and Bannister³⁾ 型改良装置を用いて噴流潰食試験を行なうことにより、アルミニウムが減少すると、潰食に対する抵抗が減少するという一般的傾向が示された(表 3)。これにより 6.5% Al, 2.0% Si, 残 Cu の組成が機械的性質と耐食性の最良の兼合いを備え、潰食抵抗も B. S. 2032 のものにわずかに劣るにすぎないことが明らかにされた。

表 3 Al-Si 青銅への 600 時間の噴流潰食試験

組 成 (%)		条 件	潰食深度 mm
Al	Si		
8.87	—	650°C 水焼入れ	0.095
6.48	2.15	鍛造のまま	0.100
5.83	2.57	鍛造のまま	0.110
4.98	2.77	鍛造のまま	0.125
4.23	3.21	鍛造のまま	0.140
砲 金 88/10/2		鑄 放 し	0.020

いずれも Cu は残量

結 論

普通アルミニウム青銅の海水中の腐食の挙動は存在する顕微鏡的成分とその形状に著しく影響され、耐食性は連続状態の γ_2 が存在しない場合に良好である。

γ_2 形成に影響する因子は $\alpha + \beta$ 領域からの冷却速度と化学組成である。 β 相維持、したがって良好な耐食性は急速な冷却速度と高マンガン量によって向上される。ニッケルも β 維持を向上させるが、マンガンより弱い鉄の効果は一定でなく、Al % による。合金元素の存在しない場合には β 分解はアルミニウム敏感性で高アルミニウム量では早い。

珪素添加は Al 青銅の耐食性に有益な効果を有する。これは κ 相が $\alpha + \gamma_2$ へ変る反応を遅くすることに帰せられ、合金を $\alpha + \beta$ 領域からの冷却速度の変化に対し比較的敏感でなくする。この点については κ が通常の冷却速度では変態しない Cu-Si 二元合金⁴⁾ に似ている。この冷却速度に対する鈍感性は十分な機械的性質と耐海水性を備えており、B. S. 2032 に代る合金を開発すべき基礎を提供することができる。試験の規格としては以下のようなものが提出される。

Al	6.0~6.4%
Si	2.0~2.4
Fe	0.8~1.0
Cu	残

謝 辞

この論文は英国海軍の許可を受けて公表されたものであるが、記述されている見解は著者個人のものである。C. D. Lawrence 博士, J. N. Bradley 氏 (Central Dockyard Laboratory, H. M. Dockyard, Portsmouth, England) の諸氏から与えられた助言と激励に深く感謝する。

文 献

- 1) J. C. Rowlands: *Corr. Technol.*, (1959) Dec.
- 2) F. W. Wilson: *A. I. M. M. E. Technical Publication*, No. 2329
- 3) Brownsdon & Banister: *J. Institute Metals*, 49, 123 (1932)
- 4) W. R. Hibbard, Jr. & G. H. Eichelman, Jr.: *AIMME, Technical Publication* No. 2441

新刊紹介

L. L. Shreir (editor): "Corrosion" (in 2 volumes)
Vol. 1 Corrosion of Metals and Alloys.
Vol. 2 Corrosion Control
1936 pp., 1963, 12 gns

発行所: G. Newnes Ltd., Tower House, Southampton Str., London, W. C. 2.

本書は金属の腐食と防食に関する理論と応用の全般にわたり英国と北米の専門家 100 名の分担執筆により解説的に執筆された参考図書である。内容は次の 22 章より構

成されている。

[1 巻, 1072 pp.] (1) 腐食と酸化の原理, (2) 環境, (3) 鉄系金属合金, (4) 非鉄金属合金, (5) 希金属類, (6) 貴金属類, (7) 高温腐食, (8) 腐食に及ぼす機械的因子の影響, (9) 大型ボイラの腐食。

[2 巻, 864 pp.] (10) 設計と腐食, (11) 陰極防食, (12) 表面処理の準備と計画, (13) 金属被覆の適用方法, (14) 金属被覆による防食, (15) ペイント塗装, (16) 化成皮膜, (17) 各種の被覆方法, (18) 環境の処理, (19) 非金属被覆, (20) 腐食試験, (21) 諸表, (22) 用語集, 記号等。
(H. S.)