造船用アルミニウム—マグネシウム合金系 板材の諸性質に対する添加元素の影響

THE EFFECT OF THE ALLOYING ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY, TO BE USED IN SHEET FOR SHIPBUILDING

三 島 良 績*
YOSHITSUGU MISHIMA*

The effect of the alloying elements upon the mechanical and chemical properties of Al-Mg alloy sheet, to be used in shipbuilding industry was studied in 50% cold-rolled condition. Sheet of 1 mm thickness was used for the tests; tensile testing, corrosion test in 3% NaCl aqueous solution and stress corrosion test in 3% NaCl solution with hydrogen peroxide.

Al-Mg alloys, containing 3 or 5% Mg, respectively, were considered, when either of Manganese or Zinc was added up to 1.2%. Manganese could improve strength slightly, but its effect on corrosion resistance was proved to be good. On the other hand, Zinc was found to be harmful for corrosion resistance, particularly in stress corrosion phenomena, though strength could be enhanced to some extent.

Chromium up to 0.6% was then added to Al-3 or 5% Mg-0.6% Mn alloy with or without Zinc addition of 0.8%. It was found that Chromium could strengthen the alloy until its tensile strength would exceed 40 kg/mm² and that its effect was more remarkable when Zinc was not contained. Amount of corrosion in NaCl solution could be reduced when Cr was added, unless Al-Cr compound would appear in micro-structure. Stress corrosion could also be prevented. In Al-Mg alloy, containing Zn, stress corrosion characteristics were much improved by the addition of Cr.

In conclusion, Cr seems to be the most appropriate, Mn follows, and Zn will be the least suitable, for an alloying element in Al-Mg alloy system, when used for ship building purposes. When formability must be taken into consideration, Al-3Mg-0.6Mn-0.6 Cr alloy seems to be the best among the alloys considered, which has tensile strength of 35.8 kg/mm² in 50% cold-rolled state. More strength can be obtained in Al-5Mg-0.6Mn-0.4 Cr alloy, but elongation value becomes less. Resistance to both corrosion and stress corrosion attack in these two alloys seems to be satisfiable.

1 緒 言

最近造船用材及建築用材として Al-Mg 系を主体とする合金が広く用いられる様になり、これに関する研究発表も盛況を極めて居るが、現在造船用に用いられている合金系は 3~5% の Mg を含有する Al-Mg 系と、Al-Mg₀ Si 二元系との二系統に大別される。然し Mg5% の Al-Mg 合金の圧延性は余り香しくない為、最近では Mg₂ を 4% に減じ、Mn 0.8% を加えたものが実用に供されていて、英国では NP 516、米国では 61 S— がこれに相当している。押出性は Al-Mg₀ Si の方が優良であるが、板材としては Al-Mg 系又は上述の如くこれに Mn を加えたものが現用されている。本稿に報告するデータは、昭和25年中に著者の研究室で Al-Mg 系合金に対する合金元素の影響について行つた実験の結果であるから、一部は其後他の研究者によつて発表されているものと重複する場合もあると思われるが、茲に報告する次

方である。

Al-Mg 系合金板材を造船用に使う場合に、熱処理を施して使用するか、施さないで使用するかについては尙論議の余地がある様であつて、英国海軍のみが艦船の火災後に強度が低下するという理由で非熱処理使用を主張している様である。本稿に述べる研究ではこれとは別に全部冷間圧延のままの性質を以て比較する事とした。従つて焼鈍した場合は、これより弱くなる事勿論である。

2 第三元素の添加

a. 試片の作成

Mg 3 及 5% の現用 2 種の Al-Mg 合金に対して、先づ Zn, Mn を添加して影響を見た。試片は才 1 表に示す 22 種を熔製した。Zn は 99.99 の金属、Mn は 99.9% の金属 Mn と高純 Al によつて別に熔製した Al-20% の母合金を使用し、黒鉛坩堝中で最高加熱温度 800°C で溶解した後合金元素を添加した。次に重力偏析を避け

*東京大学助教授、東京大学工学部 総合試験所

*Assist. Prof., Engineering Research Institute, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo

る為に同じ炉中に置いた空の黒鉛坩堝に一旦注ぎ込み、十分に炭素棒で攪拌する。此処で燃焼損失を見越して夫々 3.5, 5.5% 量の Mg を加えた後、鑄鉄製の鑄型に注湯して 12mm 厚のスラブとし、面削りして 10mm 厚とした後 360°C で十分焼鈍し、熱間圧延で 10% 圧減する。次に再び 360°C で 1 時間焼鈍して 2mm 熱延し三度び 360°C で 1 時間焼鈍した後、冷間で 1mm に圧延し、50% 加工率の 1mm 板の状態を試験に供した。

第一表 試料合金の成分

基 本 系	合 金 元 素	合 金 元 素 添 加 量	合 計 試 料 数
Al—3% Mg	Mn	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 又は 1.2%	6
〃	Zn	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 又は 1.0%	5
Al—5% Mg	Mn	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 又は 1.2%	6
〃	Zn	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 又は 1.0%	5

圧延中の加工性は Zn を加えたものは何れも困難なく、殆ど耳割れを生じなかつたが、Mn を加えたものでは 1.2% のものはかなりの耳割れを生じた。

b. 引張試験

各合金について引張試験片を作成した、その寸法は JES 5 号試験片の $\frac{1}{2}$ の寸法で縮めたものであるから、伸の値は正式の値とはならないが、抗張力のみについて添加元素の量との関係を示せば図一・二図の如くである。即ち Mn, Zn 共に添加量と共に Al-Mg 合金を強化す

る傾向はあるが、Mn の場合は余り顕著ではない。Mg 5 Zn 1.2% のものは 50% 圧延のままで略々 40kg/mm² の抗張力になるが、冷間加工性の点は次項でのべる耐蝕性と共に工業的に実用する場合に問題になると思われる。又 Mg の多い方が強くなる事は勿論である。尚上述の理由で正式の値ではないが伸は 8~10% である。

c. 腐蝕試験

次に上述した 1mm 板材を 40×30mm の方形に切つて

3% NaCl 液中に浸漬し、単位面積当りの腐蝕減量を求めて腐蝕状況を比較した。データは各合金について 3 枚宛の試片をとり、冷間圧延のままで表面をエメリー 05 に仕上げた状態で行い 3 枚の平均値を用いた。結果の一部は図三図に示す如くであつて、Zn は耐蝕性に悪影響がある。Mn の場合は添加量によつて耐蝕性は余り左右されない様である。Mg 3% と 5% では既して 3% の方が耐蝕性がよい。

要之強度を改善する Zn は添加すると耐蝕性を劣化

第 1 図 Mn を加えた合金の抗張力

第 2 図 Zn を加えた合金の抗張力

第 3 図 Mn 又は Zn を加えた Al-Mg 合金の腐蝕曲線 (3% NaCl 液)

第 4 図 応力腐蝕試験方法を示す断面図

第 5 図 Al-Mg-Mn-Cr 合金の抗張力と Cr % の関係

第 6 図 Al-Mg-Mn-Zn-Cr 合金の抗張力と Cr % の関係

し、Mn の方は耐蝕性を著しく損する事はない代りに、強度の方も余り改善されない。

d. 応力腐蝕性

応力腐蝕試験の方法には従来より種々あつて夫々特色があるが¹⁾今回はなるべく実用条件に近い応力条件で行い度いと云う考慮の下に、才四図に示す如き形の木枠*を作り、予め試験液に1月余浸漬して寸法変化の安定した処で、これにaの幅の溝を穿ち、両端の壁面にセルロイド板を当てて試片端が木材中に喰込む事を防いだ。この枠にはめられた試片は僅かだけ弧状に彎曲し、その中央上部の応力が、各合金の降伏点の60%となる様に2aを決定した。この方法は既に石田、大西両氏が行つて居られる²⁾のであるが、両氏の様に試片中央部の浮上り量hを正確に求める事が出来なかつたので、計算によつてaの値から板の上面中央部の最大応力 σ_m を出す事とした。正しく計算を行うには薄板を長さの方向に両端から圧縮した時の挫屈となるので相当複雑な計算を要するが、茲ではこの実験で要求される精度を考慮に入れ、円弧状に彎曲するものと考え事にした。**正確には円弧の一部でない事は勿論である。

この仮定によつて各aに対し σ_m を略算し、これより上述の $0.6 \times \text{降伏点} = \sigma_m$ となる様に2aを決めると才二表の様になる。即2aは3種類に大別した。

第二表 応力腐蝕試片の最大応力値

番 号	2a (mm)	表面最大応力 σ_m (kg/mm ²)
1 号 台	69.75	約 14.5
2 号 台	69.45	約 21.0
3 号 台	69.60	約 18.5

応力腐蝕試片は長さ2b=70mm、幅10mm、厚さ1mmで上述の各試片と同一の板より圧延方向に切出した短冊形のもので、1合金について3枚づつ作成した。この試片を上記した木枠にはめて3%NaCl水溶液に浸し、5日目に10%のH₂O₂を一回加えたのみで26日間放置し、此処で新しい3%NaCl水溶液と替えて24日間放置する間に8日目に15日目にH₂O₂を3%注入した。合計50日に及ぶこの方法の応力腐蝕試験では割れたものはなかつたが、観察により次の事が云える様である。

- 1) Mnを加えた方が応力腐蝕に強い。且Mn%の多い程よい。
- 2) Znを加える事は有害で、Zn%の多い程悪くなる。
- 3) Mg 3%と5%では大差なく、5%の方がむしろ良い位である。

*経済事情が許せばベークライト、ガラス、等吸水性でない堅い材料の方がよい。

**この計算法は篇末〔附〕に示してある。

本実験で割れなかつたのは σ_m が普通の応力腐蝕試験(例えばループ型に曲げる如き)に比し小である為もあるが、Al-Zn-Mg合金のHD系の如きは本報と同方法(降伏点の60%を荷ける方法)でもかなり割れるのであるから、Al-Mg系合金の方が応力腐蝕に耐える事を示すものと云えよう。最近の電子顕微鏡的研究によるとAl-10%Zn合金が50°Cで12日時効した状態で応力腐蝕が見られる時、電子顕微鏡によると粒界に析出物が検出されているが、³⁾Znの添加によつて応力腐蝕性が劣化するの、この事実と関係するものと考えられる。

3 第四元素としてのCrの影響

a. 試料の作成

金属Crと高純Alによつて作つたAl-Cr 10%合金によつてCrを添加した外は才2章の場合と同様の方法で熔製した。前章の結果によつてAl-Mg-Mn系、Al-Mg-Mn-Zn系を選び、これにCr 0.2~0.6%を添加したので、試料は才三表に示した12種である。加工方法も前章と同様であるが、Crを添加すると少々耳割れを起し易くなる。然し、鋳塊を初めて熱間圧延する場合の最初の加工率を小にすれば比較的耳割れは少い。

第三表 Crを加えた試料合金の成分

基 本 系				Crの添加量	合計試料数
Mg	Mn	Zn	Al		
3	0.6	—	残	0.2, 0.4又は0.6%	3
5	0.6	—	〃	〃	3
3	0.6	0.8	〃	〃	3
5	0.6	0.8	〃	〃	3

b. 引張試験

試験片の寸法は今度はJES 5号試験片とし、やはり圧延のまま(加工率50%)で引張試験を行つた。同一成分のもの5本の平均値は才五及六図に示す如くである。即ち

- 1) Mg 5%の方が3%より強く、40Kg/mm²以上の抗張力になるが、伸は2~4%になるので曲げ加工に困難があるかも知れない。
- 2) Znの入つた合金はCrを加えても余り強化されないが、Znのない場合はCrによつて相当強化される。

c. 腐蝕試験

これらの合金について前章c)と同一の方法で3%NaCl水溶液中の腐蝕状況を比較すると、才七図の如くである。これを前掲の才三図と比べると判る様に(略々同一条件である)Crを加えると耐蝕性はかなり改善される。又大した差はないが、Mgの多い方が即つて耐蝕性は良く、且Znを含まない方が良好な結果を示してい

第7図 Crを加えた各合金の腐蝕曲線(3%NaCl液)

る。即前章で Al-Mg 合金に Zn の加わった場合の耐蝕性の劣化を示したが、Cr が才四元素として加わるとこれが多少改善される事が認められる。

d. 応力腐蝕試験

前章の1号、2号の二つの枠を用い、同様の方法、同一条件の試片で試験を行つた。この場合もやはり割れるに至らなかつたが、観察によると

- 1) Zn の入った合金の方が稍悪い。
- 2) Mg 3%ではCrの少い程悪いが、Mg 5%ではCrの多い方は却つて悪くなる。
- 3) 総じてCrの入った場合の方が、前章の場合よりも応力腐蝕性は良い。

要之、Crは強度を向上し乍ら耐蝕性、応力腐蝕性を共に向上するから、Al-Mg合金系に対し有効な添加元素であり、殊にMg 3%にCrを加えて強化する事は推奨出来る。上述の2)はCr 0.6%を加えたMg 5%の合金ではCrの化合物(Al₇Cr)が出現して二相となる為と考えれば説明されるが、この事は顕微鏡的にも認められた。即Cr 0.4%迄はMg 5%でも一相であり、Mg 3%ではCrが0.6%になつても一相であつた。従つてAl-Mg 5%の合金にCrを加えて使用する時はCrは0.4%迄に止めるべきである。

4 結 言

上述の各実験の結果から次の事が結論出来る。即ち本研究ではAl-Mg系に対する添加元素としてZn, Mn, Crの効果について検討したが、

- 1) 単独ではCr, Mn, Znの順で、Crは強度、耐蝕性、応力腐蝕性の何れの点からも良くMnは強度を余り上げないが、耐蝕性には良く、Znは強度を上げるが甚しく耐蝕性及び応力腐蝕性を劣化する。
- 2) 強度の点ではMg 3%より5%の方がよい事は勿論であるが、加工性其他を考慮すると、Mgを減じMn, Crにより強度を補う方がよい様である。例えばMg 3, Mn 0.6, Cr 0.6は50%冷延の状態で抗張力 35.8 Kg/mm²を有し、耐蝕性も良い。Mg 5, Mn 0.6, Cr 0.4の合金も同程度の耐蝕性

第8図

を有し、抗張力は42.5Kg/mm²で秀れているが、伸が少い。

- 3) Znは0.8%迄であれば強度の面で大した改善もなく、耐蝕性は劣化する。Crを更に加えるとZnの害は多少軽減はされるが、造船用、構造用の合金の性格上からはZnは加えない方がよいと考えられる。

- 4) Mnは、耐蝕性を損わずして強度を若干改善するから、本系合金に添加してよい元素である。

以上は何れも本系合金を50%冷間圧延のままで使用する場合には多少趣を異にすると思われる。

最後に熱心に実験に従事された村治敏明氏及御助言を頂いた総合試験所の中山秀太郎助教授、実験資材の御援助をうけた勝又一郎氏に深く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) H. R. Copson, Corrosion Hand book, (1948) 1009~1015
互理、日本金属学会誌、7 (1943), 544~
- 2) 石田、大西、航研報告、19 (1943), No. 256
- 3) E. C. W. Perryman, Metal Industry (London) 79 (1951), No. 3, 26.

〔附〕

本研究で応力腐蝕の際の板の中心上面での応力 σ_m を略算した方法は次の様である。即ち才八図に於いて、

$$b = 2r\theta, \quad a = r \sin \theta$$

$$\therefore a = \frac{b}{\theta} \sin \theta$$

$$\therefore \frac{a}{b} = \frac{\sin \theta}{\theta} = 1 - \frac{\theta^2}{6} + \frac{\theta^4}{120} - \dots$$

θ は本実験の実測では15°(約1/4ラジアン)以下であるから、 θ^4 以下を無視して、

$$= 1 - \frac{\theta^2}{6}$$

$$\therefore \theta = \sqrt{6(b-a)/b}$$

$$\therefore r = b\sqrt{6/(b-a)}$$

一方 $\sigma_m = E a / 2r$ (a : 厚さ、 E : ヤング率) で今 $E = 7000 \text{ kg/mm}^2$, $a = 1 \text{ mm}$

$$\therefore \sigma_m = \frac{3500}{b} \sqrt{\frac{6(b-a)}{b}} \text{ kg/mm}^2$$

今 $b = 35 \text{ mm}$ であるから、これにより σ_m と $2a$ の関係表を作り、所要の σ_m になる様な $2a$ を決定した。