61S及びAW10系合金の抗張性、耐蝕性の相互比較とこれらに及ぼす少量のCu、Znの効果に就て*

COMPARISON OF THE CORROSION RESISTANCE OF 61S AND AW10 ALLOYS, AND THE INFLUENCE OF ADDITION OF COPPER OR ZINC UP TO 0.5% EACH ON THEM.

河内利平**

RIHEI KAWACHI

Comparison of the corrosion resistance of 61S and AW10 alloy which are used as the heat-treatable Al alloys for marine service in America and England respectively, and the influence of addition of Cu or Zn up to about 0.5% each on them were examined. The tensile tests on the 1mm thick specimens which were heat-treated to "O" "T4" "T6" conditions were done before and after the corrosion tests namely, accelerated corrosion method, immersion in polluted sea-water, or stress corrosion.

Results obtained are as follows,

- (i) The difference of the performance of 61S and AW10 alloys are so small that we can not determine which is superior than another.
- (ii) Corrosion resistance of these alloys are decreased with copper content, and the degree of deteriorous effect of copper on AW10 is greater than on 61S.
- (iii) On the effects of zinc, we can say, they are negligibly small
- (iv) The effect of Cr (0.25%) in 61S and Mn (0.7%) in AW10 are very similar, both in crease the tensile strength and improve the resistivity against stress corrosion of "T6" condition.

By such results, the present author believes that it may be allowed to increase to some degree of the upper limits of Cu and Zn in the Lloyds specification and may be desirable to set the lower limit of Mn content in that.

第1図 61S—T4材

第2図 61S系—T4材

* 金属学会 28年度春季大会にて発表

** 住友金属工業株式会社村伸銅所
Sumitomo Metal Industry Co., Ltd.

第1表 61S と AW10 系合金の規格比較

国 別	一 般 名	規 格	成分（範囲の記入なきものはMax.を示す）									板材の抗張性（別記なき限り Min.）									
			Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	不純物		O			T4			T6		
											各々	計	σ_B max	$\sigma_{0.2}$ max	δ	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ
米	61S	Alcoa (代表値)	0.15 0.40 0.25	0.7	0.4 0.8 0.6	0.15	0.8 1.2 1.0	0.2	0.15 0.35 0.25	0.15	0.05	0.15	15.4	8.4	16	21.0	11.2	16	29.4	24.5	10
													12.6	5.6	22	24.5	14.7	22	31.5	28.0	12
英	AW10	ロイド規格	0.10	0.60	1.30	1.00	1.50	0.03	0.5						$\sigma_B > 26.8$	$\sigma_{0.1} > 12.6$		$\delta > 10$			
		General Engineering BS 1470	0.15	0.60	0.75 1.30	1.0	0.4 1.5		0.5	0.2					20.5	$\sigma_{0.1}$ 11.0	15	29.9	23.6	8	
		Aircraft DTD346			0.75 1.25	0.5	0.5 1.25														
		BS/STA 7 Schedule		0.6	0.75 1.3	1.0	0.5 1.25								22.4	$\sigma_{0.1}$ 11.2	15	32.0	$\sigma_{0.1}$ 24.0	8

第3図 61系-T4

第4図 61S系-T6

1. 緒 言

Al 合金の船舶への使用に欧米諸国にあつては既に相当な実績をあげつつあるが、吾国では数年前よりこれに関心がもたれだし軽金属協会の船舶委員会（1949年8月発足）に依りその急速な検討がなされつつある現状である。船舶用としては純 Al 系の 2S や 3S 等と強さを更に高めたものとして非熱処理材たる Al-Mg 系と熱処理材たる Al-Mg₂Si 系が主として用いられている。Al-Mg₂Si 系では米国の 61S と英国の AW10 系合金が著名である。本系合金の規格は才 1 表の如く僅かではあるが成分強度に於て相違がみられる。吾国としてはこの種の材料を用う場合どの成分が希ましいものかが問題である。前記委員会はこれを取上げ既に幾つかの研究結果が報告されている。¹ 吾々もこの種の検討の一翼としてロイド規格に依るときは 61S に比し Cu, Zn の許容限が極めてきつい点に注目しこれらの不純物が耐蝕性に及ぼす効果を明かにし 61S とロイド規格品の性能比較を行わんとした。

2. 従來の研究

Al-Mg₂Si 系合金の研究は Aldrey の発明以来数多くある。耐蝕性に関する少量の成分的効果に就ても前記の

第 2 表 試材の化学成分%

合金別	試材 No.	Mg	Si	Fe	Cr	Mn	Cu	Zn
61S 系の効果	Cu 1	1.11	0.68	0.16	0.19		0.01	0.01
	2	1.14	0.63	0.17	0.29		0.01	0.02
	3	1.11	0.63	0.16	0.23		0.05	0.05
	4	1.15	0.63	0.17	0.21		0.10	0.02
	5	1.09	0.66	0.15	0.18		0.20	0.01
	6	1.11	0.62	0.18	0.31		0.27	0.01
	7	1.09	0.67	0.20	0.17		0.58	0.01
合金	Zn の効果 8	1.17	0.64	0.16	0.28		0.02	0.11
	9	1.17	0.64	0.16	0.30		0.01	0.26
	10	1.12	0.64	0.18	0.29		0.04	0.47
62S	11	1.12	0.63	0.18	Tr	Tr	0.17	0.02
AW 10 系の効果	Cu 12	0.91	0.92	0.28		0.72	tr	0.01
	13	0.92	1.09	0.28		0.53	0.04	0.02
	14	0.93	0.99	0.22		0.73	0.08	0.02
	15	0.95	1.11	0.26		0.71	0.08	0.01
	16	0.96	1.03	0.25		0.72	0.18	0.02
	17	0.92	1.03	0.21		0.69	0.26	0.03
	18	0.94	0.98	0.24		0.76	0.51	0.05
合金	Zn の効果 19	0.92	1.07	0.24		0.60	0.01	0.07
	20	0.90	1.04	0.25		0.60	0.01	0.15
	21	0.92	1.00	0.26		0.58	0.01	0.23
	22	0.91	1.02	0.28		0.60	0.01	0.40
	Mn なし 23	0.90	1.02	0.23		tr	tr	tr

第 5 図 61S 系-T 6 材

1 最近の軽金属並に前記委員会報告

第 6 図 WA10 系-0 材

吾国に於ける最近のものを別にしても相当の報文になるが、M. Whitaker はこれをよく纏めておる。² この報告に依るも尙61SとAW10の優劣は判然としていない様である。

3. 試験材に就て

試材は Mg. 1.1 Si. 0.65 Cr. 0.25 Fe. 0.2% にCu 0.01~0.58 或は Zn. 0.01~0.47% を単独に加えた61S系と61SよりCrを除いた62S及びMg. 0.9 Si. 1.0 Mn 0.7 Fe. 0.25%に Cu tr~0.51 或は Zn. 0.06~0.45% を単独に加えたAW10系とこれよりMn. を全く除いたもの計23種で、才2表はこの分析値である。厚さの45mmの3kg Ingotの両面を切削仕上げ後熱間圧延を行い軟化後冷間圧延に依り1mmとしたものより縦板のJIS5号試片を数多く採り次の如き熱処理状態のものとした後各種の腐蝕試験を行つた。

状態

- O'' 軟化状態 350°C空冷
- T4'' 焼入時効状態 520°C水冷 室温時効
- T6'' 焼入焼戻状態 520°C水冷 170°C焼戻

第7図 AW10系-T4材

4. 腐蝕試験要領

耐蝕性は腐蝕前後の抗張力伸率の比較に依り検討した腐蝕試験は同一条件で同一状態の試片を3枚宛用いる様に抗張力の算出は総て腐蝕前の断面積を基にして算出した。腐蝕条件は次の3種である。

a) 促進腐蝕 6%NaCl 0.3%H₂O₂ 水溶液中10日間浸漬液は試片1枚につき約75ccの割で用い2日目毎に更新液温約18°C

b) 河海水4ヵ月浸漬 当工場の裏を流れる堀川に6月より10月迄の4ヵ月浸漬した。試験期間中の河水の組成は調べなかつたが約1カ年前の分析では次の如きものが検出された。

反応	酸度 CaCO ₃ ppm	珪酸分 p. p. m.	固形分 gr/l	Mg ppm	Fe gr/l	Cl gr/l	SO ₄ gr/l
中性	4.2~5.6	20~50	19~28	5~6	2~3	9.6~13.2	1.3~1.7

c) 応力腐蝕Spanで180mmΩ形に1回の屈曲で注意してまげ(本法に対する合理化の注意³に従う)6%NaCl + 0.3% H₂O₂ 水溶液中に30日間浸漬、液は試片1枚につき約300ccの割で使用し6日毎に更新した。液温は約8°C

第8図 AW10系-T4材

5. 試験結果

以下合金系別、並に熱処理状態別に腐蝕前後の抗張性を図示する。(才1図~10図参照)

(応力腐蝕試験に用いた試片全部 才3.5.8.10図の成績を得たもの) は都合で他のものと別組にして熱処理されたが何故かこれが他の場合に比し腐蝕前に於て抗張性が少し劣っている。然し腐蝕前の性能に対するCu Znの効果に就ては他の腐蝕条件の場合のものと同傾向を示しており且前記の差も僅かであるから耐蝕性の比較にはこの事を一応無視出来るものと思う。尚これらの図に於て抗張力が0となつておるものは彎曲試片を腐蝕後真直にすると折れたものである)

得られた成績特に腐蝕後の抗張力に相当のバラツキがあるが上記の諸図からCuとZnに就て次の如く云えよう。即ち

i) Cu. 河海水腐蝕の場合AW10系の耐蝕性を劣下させる事が61Sに比し大きい。即ち腐蝕前後の抗張力の差はCuの入るにつれ両合金系共に大となるがその大きくなり方はAW10系の場合の方が激しい。腐蝕条件のゆるい

ときにはO及びT6の状態では61S系に、T4状態ではAW10系にCuの悪影響が強くなっている。Cuが0.5%程度に迄多いときの河海水腐蝕後を除き抗張力は概してAW10系が高い、61S系に対し多量のCuは耐応力腐蝕性を大きく低下させているがAW10系ではかかる事はなかつた。

ii) Zn. 何れの合金系、何れの状態、亦何れの腐蝕条件に就てもZnの効果に明瞭な一定の傾向は見出し難い、細部に亘れば例えばAW系のT6材の河海水腐蝕の場合少量のZnの所で急激に抗張力が低下している点等目立つがこれより僅かに違ひZn量の成績が再び向上しており真に前記の低下が直接に関係づけられるものが尙検討の要がある様に思われる。

iii) 結局今回の実験のみからはロイド規格に於てCuやZn量の規格上限値を緒言に述べた如く微量の所に定められておる理由は判然としなない。熔接性なり接触腐蝕抵抗なり更に検討を要する事はあるが61S系の成績と比べてみて規格上限はもう少しゆるめられるのではなからうか。

第9図 AW10系—T6材

第10図 AW10系—T6材

iv) 第11図は61S(試材No. 4, 5)とAW 10(試材No. 12, 13)の比較である。両合金の優劣は極めてつけ難い多少AW10が強いがこの程度は問題にする事はない様と思う。

v) 尚両合金に就てCr又はMnの効果をとりあげて図示したのが第12, 13図である。61Sに対するCr 0.25%とAW10に対するMn 0.7%の効果が極めて類似しているのが判る。共にこれらの元素は抗張性を改善する。特にT6状態に於ける耐応力腐蝕性の向上に大きな役割を果しておる点が注目される。

ロイド規格にあつてはMnは1%以下となつておるが応力腐蝕の点よりみてこれが下限を定める必要がある様に思われる。

vi) 腐蝕後の外観状況をみると河海水腐蝕の場合以外は成分、熱処理状態に依る差は大きくない。河海水腐蝕の場合にはT6状態が最良でT4がこれに次ぎO材が最

写真1. 河海水腐食材の外

もきたなくなつていた(T6とT4の順位が常識と逆であるこの差はT4とOとの相違に比べれば小さいが割合明瞭に区別出来た) 61SとAW 10系の差は少なく共にCuの効果は余りないがZnを含むものはきたなくなつていた。河海水腐蝕の程度の最少から最大迄の代表例を写真1に示した。

第11図 61SとAW10合金の比較

第12図 61Sと62Sの比較

vii) 吾々は曾て各種のAl合金に就て略今回同様の試験を試みた事がある。⁴ そのときの結果では今回の如き成分のものでは河海水腐蝕後の抗張力はT4材の方がT6材よりすぐれていた、この点今回の成績と逆であるが概して前回の成績より今回の成績の方がよく河海水の組成の何らかの変化のため腐蝕条件がゆるやかになったものと考えられる。

6. 結 言

船舶用熱処理Al金としてAl-Mg₂Si系より米国の61S、英国のAW10系合金をとりあげ両者の耐蝕性の比較及びこれらに及ぼす約0.5%迄のCuとZnの効果を1mm板の抗張性に就て調べて次の結果を得た。

i) 61SとAW10合金の性能の差は殆んどなく優劣はつけ難い。

ii) AW10の耐蝕性はCuの添加に依り61Sに対するより悪くなる事がきついが腐蝕後の抗張力は尙前者が少し大であつた。

iii) Znの効果は両合金系共に明確を欠くが今回の実験

内では良くも悪くもないと云える様に思われる。

iv) ロイド規格に於ける如きCu<0.1 Zn<0.03%と云うきつい成分規格の必要は本実験からは認められなかつた。

v) 61Sに於けるCr. 0.25%とAW10に於けるMn. 0.7%の効果は極めて類似し共に抗張性を高め特にT6状態の応力腐蝕性改善に有効である。この点からみてロイド規格に就てはMn量に下限をもうける事が希ましいものと考えられる。

軽 金 属 No. 6 正 誤 表

佐々木次郎

3 頁右欄上ヨリ 8 行目以下

Alcoa	121,500	kw
Calorina Aluminum Co.	289,500	〃
St. Lawrence River Co.	55,150	〃
Bonneville Power Administration		
	344,200	〃
Tennessee Valley Aulhvrity	171,000	〃
Rockale, Tex. (火力発電)	300,000	〃
Port Levacoc (天然瓦斯)	132,000	〃
外に買電	188,000	〃

4 頁右欄最下行

Lake Catherine Steam Plant	173,000	kw
----------------------------	---------	----

5 頁左欄最上行

外に買電	255,000	kw
Portland, Tex (天然瓦斯)	187,000	〃

5 頁左欄下ヨリ 9 行目

Bonneville Power Administration		
定	237,800	kw
不定	102,600	〃

第13図 AW10系合金のMnの効果