鑄造用 Al-Mg 合金の腐食疲労および応力腐食 割れ性におよぼす Mn の影響*

森永 卓一**・高橋 恒夫***・小島 陽***

Effects of Mn content on resistance to corrosion fatigue and
to stress corrosion cracking of Al-Mg casting alloys*

UDC 669.715'721-14 : 620.194

MORINAGA Takuichi**, TAKAHASHI Tsuneco*** and KOJIMA Yo***

Studies were made of the effects of Mn content (0.2, 0.4 and 0.6%) on mechanical properties, the resistance to corrosion fatigue, and the resistance to stress corrosion cracking of Al-Mg casting alloys.

The results obtained were summarized as follows:

- (1) The strength of Al-Mg alloys increased, but the elongation decreased with increasing Mg and Mn contents.
- (2) The corrosion resistance of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys was very high. In particular, their susceptibility to stress corrosion cracking was much lower than that of Al-10%Mg casting alloys.
- (3) The corrosion resistance of Al-3.5% Mg alloys increased, but that of Al-6.5% Mg alloys decreased with increasing Mn content.

(Received Aug. 9, 1971)

1. 緒 言

鑄造用 Al-Mg 合金のうち Al-5%Mg 系合金は世界各国で規格化されており、化学成分範囲にはとくに著しい相違は認められないが、耐食性を主とするか、機械的性質を第一と考えるかによってじやつかんの標準成分の差がみられる。各国の Al-5%Mg 系鑄造用合金の規格の例を **Table 1** に示す。これらをみると、Mg についてはアメリカが比較的 low、イギリスおよびドイツでは相当

広範囲にわたり高い含有量を認めている。現在の日本ではアメリカの下限とイギリス・ドイツの上限にほぼ近い値であつて広範囲になつている。つぎに Mn についてみるとアメリカではこの種の合金では不純物元素としての取扱いをしているが、ヨーロッパでは Mn を Cu および Fe による耐食性劣化の防止のための有効成分として取扱つている。わが国では現行 JIS 以前の JES では、Mn は 0.1~0.5% と規定して明らかに有効添加元素として考えられていたが、現在では 0.6% 以下となつており、不

Table 1 Standards in various countries for Al-5%Mg casting alloys.

Specification	Chemical composition (wt. %)							
	Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Al
JES 7182, A1AC7 (Japan)*	4.0~7.0	0.1~0.5	0.6	0.6	—	—	—	bal.
JIS H 5201 F A1AC1 (Japan)*	3.5~5.5	0.8	0.5	0.4	0.1	—	—	bal.
JIS H 5202 AC7A (Japan)	3.5~5.5	0.6	0.4	0.3	0.1	0.1	0.2	bal.
Fed. spec. QQ A601a 5 (USA)	3.5~4.5	0.3	0.4	0.3	0.1	0.1	0.2	bal.
SAE 320 (USA)	3.5~4.5	0.3	0.5	0.3	0.1	0.1	0.2	bal.
B. S. 1490 LM5-M (Britain)	3.0~6.0	0.3~0.7	0.6	0.3	0.1	0.1	Ti+Nb 0.2	bal.
DIN 1725 G AlMg5 (Germany)	4.0~5.5	0~0.5	0.5	0.5~1.5	0.05	0.1	0~0.2	bal.

* old specification

* 軽金属学会第36回春期大会 (44-5-14) にて発表した。
** (社)軽金属協会顧問 (東京都) Japan Light Metal Association (Tokyo)
*** 東京工業大学 (東京都) Tokyo Institute of Technology (Tokyo)

純物元素として取扱われ有効添加元素ではないという解釈もできる。しかし、わが国の鋳物業者は溶解性、鋳造性の改善（鋳引けの改善）および Fe の耐食性劣化の防止としてこれを添加して製品をつくっており規格のあり方として一考を要するわけである。

著者らはすでに鋳造用 5% 系ヒドロナリウムについて Mg, Fe および Mn の配合組成を変え、化学成分の相違がどのように機械的性質ならびに耐食性に影響をおよぼすかについて報告を行なった^{1,2)}。Al-Mg 系合金は耐食性鋳物用合金として耐食性は良好であり、とくに海水での静的浸漬中の腐食重量変化は他の Al 鋳物合金に較べて少なく、優れていることが知られている^{1,2,3)}。しかし、実際に構造用鋳物合金として使用される場合には応力が負荷されている場合も考慮した設計基準が必要であるが、静的応力負荷の応力腐食割れ試験および動的応力負荷の腐食疲労試験を行なった報告は少ない。

そこで本報ではほぼ現行 JIS の AC7A 類似合金の Mg および Mn 含有量を変化させた場合の腐食疲労および応力腐食割れ性について検討した。

2. 実験方法

試料は Mg 3.5, 5.0, 6.5% および Mn 0.2, 0.4, 0.6% を

Table 2 Chemical compositions of corrosion-fatigue test specimens (wt. %)

Mark	Mg	Mn	Fe	Si	Al
R-A	3.58	0.24	0.34	0.07	bal.
S-A	3.63	0.34	0.37	0.07	bal.
T-A	3.44	0.56	0.32	0.08	bal.
U-A	4.88	0.18	0.34	0.07	bal.
V-A	4.84	0.36	0.33	0.07	bal.
W-A	5.03	0.50	0.33	0.07	bal.
X-A	6.57	0.18	0.33	0.07	bal.
Y-A	6.64	0.36	0.39	0.07	bal.
Z-A	6.33	0.54	0.31	0.06	bal.

Table 3 Chemical compositions of stress corrosion cracking test specimens (wt. %)

Mark	Mg	Mn	Fe	Si	Al
R-B	3.57	0.18	0.25	0.05	bal.
S-B	3.38	0.37	0.25	0.04	bal.
T-B	3.35	0.54	0.28	0.04	bal.
U-B	5.00	0.20	0.26	0.05	bal.
V-B	4.93	0.37	0.25	0.04	bal.
W-B	5.00	0.59	0.24	0.05	bal.
X-B	6.44	0.20	0.26	0.05	bal.
Y-B	6.23	0.39	0.24	0.05	bal.
Z-B	6.30	0.59	0.25	0.05	bal.

組合わせた 9 種であり、腐食疲労試験片および応力腐食割れ試験片の分析結果を **Table 2** および **Table 3** に示す。

腐食疲労試験は NK（日本海事協会）技研式片持ち回転曲げ疲労試験機を用いて行なった。**Photo. 1** に疲労試験機の主要部分を示す。試料は JIS 舟底鋳型に鋳造後平行部直径 10 mm, 平行部長さ 40 mm, 全長 186 mm の疲労試験用試験片に加工したものであり、その形状を **Fig. 1** に示す。なお腐食疲労は 3% NaCl 水溶液を試験片中央部に約 1.5 l/hr の量で滴下し、シャフトの回転数は 4,800 r.p.m. で破断まで行なった。

応力腐食割れ試験は静的引張応力で槓杆式装置で負荷し⁴⁾、5.3% NaCl+0.3% H₂O₂ 水溶液を 1 week 毎に更新して行なった。試料は 18φ×270 mm の金型に鋳造後、平行部直径 4 mm, 平行部長さ 20 mm, 全長 70 mm の試験片に加工し使用した。

またこの試験片の引張試験はインストロン型引張試験機を用いて室温で引張速度 2 mm/min で行なった。

Photo. 1 Apparatus for fatigue test. (Plane view)

- ① Motor (1,200 r.p.m.)
- ② Shaft (4,800 r.p.m.)
- ③ Chuck to hold specimen
- ④ Specimen
- ⑤ Saucer for corrosion medium
- ⑥ Loading chuck
- ⑦ Turning numbers meter
- ⑧ Plate for loading weight
- ⑨ Tank of lubricating oil
- ⑩ Bearings
- ⑪ Valve for oil
- ⑫ Tube for corrosion medium exhaust

3. 実験結果および考察

3.1 機械的性質

一般に、Al-Mg 二元合金は状態図の上からは固溶限も大きく、他の Al 合金と同様に時効硬化が期待されるが実際にはほとんど時効硬化がみられない。これは析出物生成に伴う歪エネルギーが大きいこと、析出物の核生成が困難となり、析出核の密度が低く硬化がみられないといわれている⁵⁾。一方 Al-5%Mg 系鋳物合金は熱処理を行わず鋳造のままで使用されており、本実験でもすべて鋳造のままの試料で試験を行なった。Fig. 2 は Table 3 に示すような化学組成で、応力腐食割れ試験片と同じ形状の試験片における引張試験結果を示す。これらを見ると、引張強さは Mg および Mn 含有量とかならずしも相関関係はみられない。それに対し、0.2% 耐力は Mg 含有量が一定の場合、Mn の添加量が増加するにつれてわずかに増加している。また Mn 量が一定

Fig. 1 Shape of fatigue test specimen. (mm)

Fig. 2 Effect of Mn content on the tensile properties of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys.

の場合、Mg 含有量の増加につれて耐力は上昇する。また伸びは Mg および Mn 含有量が増加するにつれて減少する。

3.2 腐食疲労試験

3% NaCl 水溶液を滴下したときの S-N 曲線を Fig. 3 に示す。比較のため、NaCl 水溶液を滴下しない場合も示してある。これを見ると Mg 3.5% の場合には Mn 添加量の差による腐食疲労寿命の差はほとんどみられない。また Mg 5.0% の場合にも Mn 添加量の影響はほとんどみられない。しかし Mg 6.5% 合金では Mn 添加量が増加するほど腐食疲労寿命は短時間側にずれている。とくに Mn が 0.6% 添加されていると、Mg 含有量が 6.5% と多くなると腐食疲労寿命は短時間になっている。

Photo. 2 (a), (b) (c) はともに Mg 含有量は 6.5% 一定で、Mn 添加量がそれぞれ 0.2, 0.4, 0.6% と異なった合金の破断面および破断部近傍を示す。これらを見ると合金組成によつて疲労寿命は異なるが、破断の様子は合金組成による違いはほとんどみられず破断部近傍に微細なクラックが観察される。またこれらのクラックが粒界割れか粒内割れかを調べるために破断部近傍の縦断面の組織を観察した。その一例として Al-6.5% Mg-0.4% Mn の場合を Photo. 3 に示す。クラックは粒界に沿っており、本実験の腐食疲労試験による破断クラックはほとんど粒界割れであつた。

3.3 応力腐食割れ試験

一般に Al-Mg 系合金では Mg 含有量が多くなるほど応力腐食割れ感受性が増加することが知られている⁶⁾。この原因としては粒界に晶出する β 相 (Mg_2Al_3) の優先陽極溶解による切欠き効果が大きいとされている⁷⁾。Mg 3% 程度の鋳造合金でも、Al-Mg 合金は液相線と固相線の温度間隔が大きいこと、平衡状態からのズレを生じやすいので、 β 相の存在がみとめられることがしばしばあり、本実験に用いた Mg 3.5~6.5% の Al-Mg 合金にも応力腐食割れが起こる可能性も考えられる。

そこで Fig. 2 に示した 0.2% 耐力と同じ大きさの応力を負荷して応力腐食割れ試験を行なった。この場合、耐力と同じ応力を負荷しているため局部的に塑性変形が起こっており、かなり苛酷な試験であると思われる。以前、著者らが本報とほぼ同様の方法で Al-10% Mg 二元合金の T4 処理材について応力腐食割れ試験を行なった結果では 10 hrs. 以内に破断がみられたが⁸⁾、本実験に使用した Al-3.5~6.5% Mg 合金では 2 weeks 経過しても応力腐食割れは認められない。このように Mg 含有量が 3.5, 5.0 および 6.5% と比較的低い Al-Mg 合金では応力腐食割れ感受性は非常に小さく、優れた耐食性を示すことを確認した。そこでこれらの応力腐食割れ試験を 2 weeks 行なった後の試料について、室温空气中で引張試

験を行ない応力腐食割れ試験前と後の機械的性質の違いを調べた。その結果を **Fig. 4** に示す。また **Fig. 5** に 2 weeks の応力腐食割れ試験後の引張強さおよび伸びの

Photo. 2 Fractured specimens after corrosion fatigue test.

	alloy	Applied stress	Cycles to failure
(a)	Al-6.5% ₀ Mg-0.2% ₀ Mn	6.7 kg/mm ²	1.9×10^6
(b)	Al-6.5% ₀ Mg-0.4% ₀ Mn	6.7 kg/mm ²	2.2×10^6
(c)	Al-6.5% ₀ Mg-0.6% ₀ Mn	6.7 kg/mm ²	1.0×10^6

減少率を示す。**Fig. 5** より応力腐食割れ試験後でも引張強さの減少率は15%以下であり、大きな減少はみられないことがわかる。ただ Mg 3.5および5.0%合金では Mn 添加量が増加するにつれてやや減少率が小さくなるが、Mg 6.5%合金の場合には、逆に Mn 添加量の少ないほど減少率は小さい。また伸びにおいても Mn 添加量の影響は引張強さと同じ傾向を示す。つまり Mg 3.5%合金では Mn 添加量が増加するにつれて減少率が低下するが Mg 6.5%合金では Mn 添加量が増加するほど減少率が大きくなる。

以上のように Mg 含有量が3.5~6.5%合金では応力腐

Photo. 3 Micrograph of cross section of fractured corrosion fatigue specimen.

Alloy: Al-6.5%₀Mg-0.4%₀Mn Applied stress: 5.8 kg/mm² Cycles to failure: 2.9×10^6

Fig. 3 Effect of Mn content on S-N curves of Al 3.5~6.5%₀Mg casting alloys.

食割れ感受性が低いことが認められ、かつ引張応力を負荷して腐食環境におくいわゆる応力腐食割れ試験後の試料でも表面は全面腐食の様子を呈しており、伸び率の低下はかなり大きいが強度の低下はそれほど大きくない。

Fig. 4 Effect of Mn content on the tensile properties of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys after stress corrosion cracking test for 2 weeks.

3.4 浸漬腐食試験

応力腐食割れ試験と同じ 5.3% NaCl+0.3% H_2O_2 水溶液中で応力を負荷せず 2 weeks 浸漬した後の腐食減量とそのときの機械的性質を **Fig. 6** および **Fig. 7** に示す。**Fig. 6** の縦軸は腐食液に浸漬前の試料重量に対する腐食減量の割合を示している。Mg 3.5% 合金では Mn 添加量が多くなるにつれて腐食減量は減少している。しかし Mg 6.5% 合金では逆に Mn 添加量が多くなるとその腐食減量は大きくなる傾向を示している。また **Fig. 7** の 2 weeks の浸漬試験後の機械的性質をみると引張強

Fig. 6 Effect of Mn content on the weight loss of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys by continuous immersion test for 2 weeks. (W_0 , W are respectively weight of specimens before and after the test.)

Fig. 5 Effect of Mn content on the change of tensile properties of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys by stress corrosion cracking test for 2 weeks. (σ_0 , σ are respectively tensile strength before and after the test. ϵ_0 , ϵ elongations before and after the test.)

さでは Mg 3.5% 合金の場合, Mn 0.2% 添加合金で約 17 kg/mm² であるが, Mn 0.4 および 0.6% 添加合金で約 20 kg/mm² となっている。Mg 5.0% 合金では 0.4%

Fig. 7 Effect of Mn content on the tensile properties of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys after continuous immersion test for 2 weeks.

Mn のときやや高い値を示している。さらに Mg 6.5% 合金では Mn 添加量が増加するとやや減少してくる。0.2%耐力については Mn 添加量の差による影響は少なく, Mg 含有量の差による方が著しい。伸びについては Mg 3.5% 合金の場合, Mn 添加量の少ない 0.2% のとき伸び率が低くなっている。

また Fig. 8 に腐食前の試料の引張強さおよび伸びに対する 2 weeks の浸漬腐食試験後の引張強さおよび伸びの減少率を示す。Fig. 5 の応力腐食割れ試験後の結果と比較すると, Mg および Mn 含有量の多い Al-6.5% Mg-0.4% Mn および Al-6.5% Mg-0.6% Mn 合金を除く他の合金では引張強さと伸びの減少率は Fig. 5 の場合と同じかまたはそれより小さくなっているが, Mg および Mn 含有量の影響はほぼ同じ傾向を示している。つまり Mg 3.5% 合金では Mn 添加量の少ないほど減少率は大きく, Mn 添加量の多いほど減少率が小さくなる。また Mg 6.5% 合金では Mg 3.5% 合金とは逆の傾向を示す。

以上のことより現行規格 AC7A の Mn 含有量と腐食疲労および応力腐食割れ性との関係を検討すると, 著者ら¹⁾ がすでに発表したように機械的性質をも考慮して現行 Mg の成分範囲である 3.5~5.5% では Mn 含有量は 0.6% 以下が適切であり, また Mn は有効成分として取扱う必要がある。

4. 結 論

Al-3.5~6.5% Mg 鋳造合金の機械的性質および耐食性におよぼす Mn 添加量の影響について調べ以下のよう結論をえた。

- 1) Al-5% Mg 系鋳造用合金は Mg および Mn 含有量の多いほど機械的性質のうち強度は高くなるが伸

Fig. 8 Effect of Mn content on the change of tensile properties of Al-3.5~6.5%Mg casting alloys by continuous immersion test for 2 weeks. (σ_0 , σ are respectively tensile strength before and after the test. ϵ_0 , ϵ elongations before and after the test.)

びは逆に低くなる。

- 2) Mg 含有量が3.5~6.5%の鋳造用合金の耐食性は良好であり、とくに応力腐食割れ感受性はT4処理を行なったAl-10% Mg合金より非常に小さい。
- 3) Al-5% Mg系鋳造用合金ではMnの添加はMg含有量が多い場合には耐食性を低下する傾向が強いが、Mg含有量が低い場合は耐食性劣化に対する改善効果を示す。

終わりに本研究に際して研究資金の一部として軽金属奨学会研究資金によつたこと、種々実験上のご便宜を与えて下さつた古河マグネシウム株式会社に対して深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 森永・高橋：軽金属，**13** (1963), 179.
- 2) 森永・高橋：軽金属，**13** (1963), 266.
- 3) アルミニウム合金の耐食性について：軽金属協会
- 4) 伸銅技術研究会第一専門委員会報告：伸銅技術研究会誌，**4** (1965), 91.
- 5) A. Kelly and R. B. Nicholson: Progress in Material Science, **10** (1961), 151.
- 6) P. Brenner and W. Roth: J. Inst. Metals, **74** (1947), 159.
- 7) E. C. W. Perryman: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, Wiley, New York, (1956), 61.
- 8) 森永・高橋・小島：軽金属，**21** (1971), 192.