ることが出来ると思ふ。

V. 結 論

従来軽合金のピンホール除去に関する多くの研究があり、これに對して本報告はこれ等の文獻で脱落してゐるフラックス中有望と思はれるものにつき實驗した。従つてピンホール除去効果のあるフラックスは殆んど全部試

驗したと思ふ。諸文獻著者等の最初の報告⁽¹⁾及び本報告等によつて Zahlentafel 9 の様な結論を得た。

茲に本研究の發表を許可された海軍當局に感謝の意を表すると共に、本研究當初の指導者海軍造兵大佐五百旗頭部長には研究なかばにして呉海軍工廠に轉補せられし後も種々の御指導に與りたることに對し、厚くお禮申上げたい。

デュラルミンの諸性質に及ぼす添加元素の影響 (第4報)

森 永 卓 弑* 長 澤 秀 雄*

Takuiy morinaga and Hideo Nagasawa: Effect of Various Elements on the Properties of Duralumin. (The 4th Report.) In the 2nd report (Nippon Kinzoku Gakkai-si, Vol. 5, No. 2, 1941), the authors reported the effect of the addition of a small amount of metals on the corrosibility of duralumin by measuring the volume change of H_2 gas which formed when the specimens were immersed in 10% HCl solution. The present experiments on corrosion-resistance were carried out in 3% NaCl+3% H_2O_2 solution by dip method, measuring the loss in weight, and also the effect of various elements on intercrystalline corrosion was examined by the microscopic analysis. The results obtained may be summarised as follows:—

- (1) The added elements which improve the corrosion-resistance and intercrystalline corrosion of duralumin, were found to be Cr (<0.3%) and Sb (<0.7%).
- (2) The addition of Co, Mo and W gives deleterious effect.
- (3) The addition of other elements do not seem to improve the said properties.

(Received October 1, 1941)

I. 緒 言

第1〜2報⁽¹⁾に於ては普通デュラルミンに十數種の金屬元素を添加し、これ等添加元素の結晶の微細化、時効性、電氣的及び機械的性質、膨脹性及び耐蝕性に及ぼす影響を探究し、第3報⁽²⁾に於ては、主として超デュラルミンの諸性質に及ぼす Fe の影響に就て報告した。特に耐蝕性に及ぼす影響に就ては、第2報で 10% HCl 水溶液中に浸漬した場合に、一定時間中に試料の表面から發生する H_2 瓦斯量から簡単に耐蝕性を求めて、それ等の結果に就て報告して置いた。本報告では第2報に於て記述したと全く同一組成の試料を使用して、比較的詳細な實驗を行つたので、それ等の結果に就て報告する。

II. 試 料

試料は全部溶體化熱處理後數ヶ月間常溫時効硬化した厚さ 0.8mm の素材より、 $47 \times 47 \text{ mm}^2$ 角の試験片を採取し、その中央上部に懸垂用穴を穿つたものを使用し

た。前報告⁽¹⁾⁽²⁾に於て分析結果を揭示したが、再び本實驗に使用した鋳材の分析結果を示せば Table 1 の如くである。

Table 1 Chemical Analysis of the Specimens.

Name	Cu %	Mn %	Mg %	Added Metals %
Bi 1	4.04	0.52	0.53	0.14
2	4.04	0.53	0.53	0.30
3	4.11	0.51	0.54	0.45
4	4.11	0.50	0.51	0.71
Cd 1	4.11	0.51	0.52	0.11
2	4.17	0.54	0.53	0.33
3	4.17	0.52	0.51	0.54
4	4.17	0.53	0.52	0.76
Co 1	4.03	0.55	0.52	0.10
2	3.96	0.57	0.57	0.49
3	4.09	0.57	0.55	0.67
Cr 1	4.19	0.59	0.53	0.11
2	4.13	0.59	0.54	0.31
3	4.08	0.58	0.53	0.64
4	3.98	0.60	0.57	—
Mo 1	4.17	0.54	0.53	0.12
2	4.20	0.52	0.53	0.33
3	4.17	0.53	0.54	0.52
4	4.11	0.53	0.55	0.75

* 満洲輕金屬製造株式會社研究部

(1) 森永, 本誌, 4 (1940), 209; 5 (1941), 57.

(2) 森永, 杉本, 本誌, 5 (1941), 96.

Table 1. (Continued)

Name	Cu %	Mn %	Mg %	Added Metals %
Ni 1	3.62	0.58	0.57	0.10
2	3.67	0.61	0.55	0.32
3	3.75	0.61	0.58	—
4	3.88	0.56	0.57	0.76
Pb 1	4.11	0.51	0.51	0.26
2	4.11	0.52	0.51	0.48
3	4.11	0.50	0.52	0.67
Sb 1	4.03	0.53	0.52	0.08
2	3.97	0.56	0.50	0.27
3	4.05	0.57	0.52	0.48
4	4.06	0.55	0.51	0.63
Sn 1	4.11	0.55	0.55	0.18
2	4.06	0.54	0.53	0.27
3	4.04	0.55	0.53	0.45
4	4.03	0.56	0.56	0.71
Ti 1	3.90	0.48	0.52	0.06
2	3.94	0.49	0.52	0.13
3	3.85	0.49	0.50	0.23
4	3.82	0.48	0.51	0.29
W 1	4.18	0.54	0.55	0.11
2	4.01	0.54	0.54	0.52
3	4.18	0.51	0.53	0.69
Zn 1	3.98	0.60	0.56	0.24
2	4.06	0.55	0.57	0.44
3	4.10	0.54	0.57	0.74
4	4.14	0.59	0.59	0.88

III. 実験方法

溶体化熱処理後数ヶ月間常温時効せしめた試験片を、研磨紙 03 迄各面を研磨し、充分脱脂洗滌後、これを 3% NaCl+3% H₂O₂ の溶液約 25L 中に浸漬するもので、実験装置を Photo. 1 に示す。回転板が 1 回転する間に、15 分間は溶液中に浸漬し、15 分間は乾燥する様に調節し、300, 900, 1,500, 2,100, 2,700, 3,300 及び 3,900 回毎に試験片を取出して重量を測定すると共に、表面の変化を写真に撮影して記録に止め、溶液は 300 回毎に新しい溶液を取替へ、試験期間は約 4 ヶ月に及んだ。試験中の平均液温は 23.2° であつ

た。結晶粒界の腐蝕現象を顕微鏡試験で調べたのであるが、本実験に於ても、前実験と全く同一寸法の試験片を使用した。浸漬溶液は 3% NaCl+1% HCl の溶液 400cc

を使用し、各試験片を浸漬後、これ等をビーカーと共に恒温槽に浸し、液温を常に 23.5° に保持する。かくして 3

Photo. 1 Corrosion Tester.

考へてゐる。

IV. 実験結果

A. 腐蝕減量と結晶粒界の腐蝕

(1) Bi の影響 Fig. 1 の曲線で、No. 4 (0.71%) が良

Fig. 1 Effect of Bi.

の關係も良く一致する様である。

好な結果を示してゐるが、3,300 回より急に腐蝕減量が増加して来る。何れの試料に於ても、耐蝕性を著しく改善するものはない。Photo. 2 の結晶粒界の腐蝕状況と腐蝕減量と

Photo. 2 Effect of Bi on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

(2) Cd の影響 Fig. 2 は Cd の影響を示すもので、既に 900 回目より減少量に差が現はれ、就中 No. 2 (0.33%) の耐蝕性悪く、Photo. 3 に於ても No. 2 の結晶粒間の

破壊は著しい。Cdの添加も耐蝕性を改善しないことが判るが、Photo. 3で、No. 3 (0.54%) が結晶粒界の腐蝕は僅少である。

Fig. 2 Effect of Cd.

No. 2 (0.49%) 及び No. 3 (0.63%) の順序に結晶粒界の腐蝕は著しくなつて來ることが、Photo. 4より明かにされる。

(3) Co の影響

Coの添加量が増加すると耐蝕性が低下することは、Fig. 3の曲線より明かであるが、結晶粒界の腐蝕も添加量の増加と共に顯著となる。即ち No. 1 (0.1%),

(4) Cr の影響 Fig. 4の曲線に於て、No. 2 (0.31%) のみは優秀な結果を示してゐる。耐蝕性の改善される程度はCrの添加量の大小に無関係ではない。殊にCrがMnと共存する場合には、Crの添加量が或程度以上になると著しく耐蝕性を害することは指摘して置いたが⁽¹⁾、本実験に於ても、これと同様なことが云へるし、Photo. 5の結晶粒界の腐蝕に就ても腐蝕減量の曲線と略々同様な傾向を示してゐる。

(5) Mo の影響 Fig. 5の曲線から判る様に、Moの添加は著しく耐蝕性を害するものである。Photo. 6の結晶粒界の腐蝕の進行程度から見ると、Moの添加に依り著しく激しくなり、添加量の多少に殆んど無関係の様である。

(6) Ni の影響 Niの添加も、Moの場合と同様に耐蝕性を害することが、Fig. 6の曲線より明かにされるが、Mo程著しくはない。Photo. 7に於て、何れの試料も著

Cd 0.11% ×60 Cd 0.33% ×60 Cd 0.54% ×60 Cd 0.76% ×60

Photo. 3 Effect of Cd on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 3 Effect of Co.

Co 0.10% ×60 Co 0.49% ×60 Co 0.67% ×60

Photo. 4 Effect of Co on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 4 Effect of Cr.

Cr 0.11% ×60 Cr 0.31% ×60 Cr 0.64% ×60

Photo. 5 Effect of Cr on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 5 Effect of Mo.

Fig. 6 Effect of Ni.

Photo. 6 Effect of Mo on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Photo. 7 Effect of Ni on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 7 Effect of Pb.

Photo. 8 Effect of Pb on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

しい粒界腐蝕が認められる。

(7) **Pb の影響** Fig. 7 の曲線で, Pb の添加は耐蝕性を改善してゐる. 本実験の添加量の範囲では, 殆んど優劣のない結果を示してゐる. これを Photo. 8 の結晶粒界の腐蝕の進行程度と比較すると, Fig. 7 の結果と相違し, 何れの試料も粒界の腐蝕が認められる. 従て Pb の

添加が必ずしも耐蝕性を改善したとは云ひ難い.

(8) **Sb の影響** Sb の添加は Pb 同様に, 全面體に良好な結果を得た. 即ち Fig. 8 の曲線で, この程度の添加量範囲では, 測定値が殆んど一定し, 添加量の多少に依る耐蝕性の差違が認められない. Photo. 9 に於ても, 何れの試料も優秀な結果を示してゐる. No. 1 (0.08%) 及び

Fig. 8 Effect of Sp.

No. 2 (0.27%) には多少の局部的腐蝕が認められるも、No. 3 (0.48%) 及び No. 4 (0.63%) には全く粒界の腐蝕が認められない。

(9) Sn の影響 Fig. 9 の曲線から見ると Sn の添加も差程有効でない。然しながら No. 4 (0.71%) は多少耐蝕性が改善されてゐる。Photo. 10 に於て、No. 1 (0.18%) は殆んど脱離崩壊し、No. 4 は Fig. 9 の結果と良く一致し、粒界の腐蝕は著しくない。

(10) Ti の影響 Ti の添加は耐蝕性を改善するものと豫想してゐたが、あまり有効でなかつた。Fig. 10 の曲

Sb 0.08 %

×60

Sb 0.27 %

×60

Sb 0.48 %

×60

Sb 0.63 %

×60

Photo. 9 Effect of Sb on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 9 Effect of Sn.

Sn 0.18 %

×60

Sn 0.27 %

×60

Sn 0.45 %

×60

Photo. 10 Effect of Sn on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 10 Effect of Ti.

線で No. (0.06%) 及び No. 4 (0.29%) に比しては、良好であるが、Photo. 11 を見ると何れも粒界の腐蝕が起り、腐蝕の進行状態の順序も Fig. 10 の曲線と良く一致してゐる。

(11) -W の影響 Mo を添加した場合と同様に耐蝕性を害すること著しく、Fig. 11 の曲線に於て判る様に腐蝕減量の増加が激しく、Photo. 12 の結晶粒界の腐蝕の進行状態も甚しく、No. 3 (0.69%) の如きは殆んど原形を認め難い程進行してゐる。

Ti 0.06 %

×60

Ti 0.13 %

×60

Ti 0.23 %

×60

Ti 0.29 %

×60

Photo. 11. Effect of Ti on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 11 Effect of W.

Photo. 12 Effect of W on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Fig. 12 Effect of Zn.

(12) Zn の影響

Fig. 12 の曲線で明かな如く、本実験の添加範囲では、殆んど一致した傾向で腐蝕減量は増加するが、耐蝕性は改善されない。Photo. 13 に於て見る如く、何

れの試料も結晶粒界の腐蝕が認められ、No. 1 (0.24 %) 及び No. 4 (0.88 %) の粒界の腐蝕は特に甚しい。

B. 腐蝕の進行に依る表面状態の変化

3% NaCl + 3% M_2O_2 溶液に浸漬して、腐蝕減量を測定すると共に、腐蝕に依る表面状態の変化を 300, 2,100 及び 3,900 回毎に、そのまゝ取出して表面状態の変化を撮影した結果を Plate 1~5 に示す。本実験で表面状態変化の類似のものは省略した。浸漬回数 300 回までは試料の変化は著しくないが、Bi, Cd, Co, Ni 及び Pb 等を添加したものには多少の脹れが現はれて来る。2,100 回目では、全試験片に對して、既に顕著な腐蝕が起り、特に Co, Cr, Ni, Sb 及び Zn 等を含む試験片では、それ等の周邊より腐蝕が始まり、さらに 3,900 回に及べば、殆んど全部の試験片が全面體に、殊に周邊及び穴の附近よりの腐蝕の進行が認められる。

Photo. 13 Effect of Zn on the Intergranular Corrosion of Duralumin.

Plate 1. Appearance of Specimens after Number of various Cycles' Immersion in 3% NaCl+3% H₂O₂ Solution.

Ni 1~4

→

Co 1~3

→

No. of Cycles.

3,900

× 1/2

Plate 2. Appearance of Specimens after Number of Various Cycles
Immersion in 3 % NaCl + 3 % H₂O₂ Solution.

Pb 1~4

→

Mo 1~4

→

No. of Cycles.

300

× 1/2

Pb 1~4

→

Mo 1~4

→

No. of Cycles.

2,100

× 1/2

Pb 1~4

→

Mo 1~4

→

No. of Cycles.

3,900

× 1/2

Plate 3. Appearance of Specimens after Number of various Cycles
Immersion in 3 % NaCl + 3 % H₂O₂ Solution.

Plate 4. Appearance of Specimens after Number of various Cycles Immersion in 3 % NaCl+3 % H₂O₂ Solution.

Plate 5. Appearance of Specimens after Number of various Cycles Immersion in 3% NaCl+3% H_2O_2 Solution.

V. 実験結果に対する考察

各添加元素の腐蝕減量對浸漬回数に就ての添加量別に依る影響に就ては、各元素の影響の項で記述したが、全體の比較考察には充分でないので、Fig. 13 の如き圖表を作つた。

Fig. 13 Effect of various Elements on the Corrosion of Duralumin after 3,900 Cycles' Immersion.

種類に止る。

Cr は添加量が 0.31% 附近のみが耐蝕性を改善する。Sb のみが本實驗に於ける添加範圍では No. 1~4 と

作つた。即ち縦軸には前同様に腐蝕減量を示し、横軸に添加元素名を列べる。從て同一實線上の各點は金屬元素の添加量を示すことになる。尙本圖表に採用した腐蝕減量は浸漬回数 3,900 回目の結果である。Fig. 13 の曲線に於て、耐蝕性を改善する諸元素は、Cr を含む No. 2 (0.31%) と Sb を添加したものゝ僅かに 2

耐蝕性を改善するものと考へられる。Pb の添加も Sb と同様な効果が認められるが、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添加元素とは云へない。これに次で、やゝ有効と考へられるものは、Bi を含む No. 3 (0.45%) 及び Sn (0.7%) を含むもの等である。却て耐蝕性を害するものは Cd, Co, Mo, Ni, Sn, Ti, Zn 及び W 等で、何れも結晶粒界の腐蝕を起してゐるが、特に Mo, Ni, Zn 及び W 等は結晶粒界を脆弱ならしむ。腐蝕の進行の傾向を純 Al の場合と比較して見た。Photo. 14~16 は何れも壓延のまゝで、純度は 99.7%, 99.5% 及び 99.8% 等である。試験片は前實驗と相違して丸棒である。これを縦に切斷して結晶粒界の腐蝕の進行狀態を觀察したものである。寫眞の上部は表面で、下部は試験片略々中央部に相當するわけである。純度の高い Al は表面よりも内部よりの腐蝕が比較的甚しく表面は殆んど腐蝕されてゐない。これに反して、低品位の Al は結晶粒界よりも表面よりの腐蝕が甚しい特徴を示してゐる。Photo. 16 は、その典型的な寫眞であるが、内部組織を詳細に觀察すると局部的腐蝕が認められる。300° で 4Hrs. 焼鈍した試験片に就て同様な實驗を行ひ、その結果を Photo. 17~19 に示す。Photo. 17 は、Al 99.7% のも

Photo. 14 Al 99.7% As Rolled. 5% HF ×70

Photo. 18 Al 99.5% As Annealed. 5% HF ×70

Photo. 15 Al 99.5% As Rolled. 5% HF ×70

Photo. 19 Al 99.8% As Annealed. 5% HF ×70

Photo. 16 Al 98.8% As Rolled. 5% HF ×70

Photo. 17 Al 99.7% As Annealed. 5% HF ×70

ので、焼鈍により再結晶と結晶の成長が認められるも、殆んど結晶粒界の腐蝕は受けてゐない。Photo. 18は Al 99.5% のもので、Photo. 15 に比すれば、結晶粒界の腐蝕は減少してゐるものゝ、粒界の腐蝕は進行してゐる。Photo. 19は Al 99.8% のもので、表面よりの腐蝕著しく、結晶粒界の腐蝕も顯著で結晶粒界が完全に脱離してゐる。以上の實驗から明かに純度及熱處理の影響が認められる。純 Al の壓延材の腐蝕の進行は、Al の純度の高い場合は、概して表面よりも結晶粒界よりの腐蝕が著しく、低品位の Al の場合は、これと逆の傾向を示す様である。これをデュラルミンの腐蝕の状態と比較すると、この場合は先づ表面より腐蝕が進行し、而して結晶粒界の腐蝕が起る様である。腐蝕の進行方向は外側より内側に向つて進む點は純度の低い Al の場合と同様であるが、結晶粒界の腐蝕は壓延のまゝの Al に比して、デュラルミンの方が著しいのは當然考へられる事實である。

VI. 總 括

12種の金屬元素を單獨に添加した場合のデュラルミンに及ぼす影響を、乾濕式腐蝕試験装置に依り腐蝕減量を測定すると共に、顯微鏡試験に依り内部的腐蝕の進行状態を觀察した。それ等の結果を總括すると次の如くである。

(1) 耐蝕性を改善し得るものは、Cr を 0.3% 程度含有するもの、0.7% 以下の Sb を含むもの、Bi 及び Sn 等の添加に依る二、三のものを挙げ得る。その他 Pb の添加に依り、耐蝕性は改善される様であるが特記する程のものでない。

(2) 耐蝕性を害するものは Cd, Co, Mo, Ni, Ti, W 及び Zn 等であるが、特に耐蝕性を著しく害する添加金属元素は Co, Mo 及び W 等であつた。終りに実験に努力された杉本及長尾兩君に感謝の意を表す。(研六第 23 號)

Mg-Cu 系平衡状態圖に就て

森 永 卓 弑* 山 田 勇*

Takuity Morinaga and Isamu Yamada: The Equilibrium Diagram of the Magnesium-Copper System. The equilibrium diagram of the magnesium-copper system has been examined by means of thermal and microscopic analyses. The results of the present experiments are summarized as follows:—

(1) In this system there exist two compounds, i. e., Cu_2Mg (β) and Mg_2Cu , which melt at 785° and 567° respectively. By the microscopic examination, the authors has revealed that the compound Cu_2Mg has a solubility range (83.04% ~ 82.44% of copper), which was previously suspected.

(2) There exist three eutectic points as follows:—

(1) The eutectic between the compound Cu_2Mg (β) and the copper solid solution occurs at 720° and 91.6% of copper.

(2) The eutectic between the compounds Cu_2Mg (β) and Mg_2Cu occurs at 550° and 65% of copper.

(3) The eutectic between the compound Mg_2Cu and magnesium side occurs at 488° and 30.8% of copper.

(3) The solubility curve reveals that the solid solubility of magnesium in copper decreases from about 3.0% at 720° to about 1.5% at 200° .

(Received October 1, 1941)

I. 緒 言

本系状態圖に就ては、O. Boudouard⁽¹⁾, R. Sahmen⁽²⁾, M. Hansen⁽³⁾, J. A. Gann⁽⁴⁾, G. Grime 及び W. Morris-Jones⁽⁵⁾, W. R. D. Jones⁽⁶⁾, V. G. Sederman⁽⁷⁾, 伊澤及び室町兩氏⁽⁸⁾等の研究がある。前記の研究者の二、三の研究結果を挙げると次の様である。W. R. D. Jones⁽⁶⁾の研究に依れば、本系状態圖には Cu_2Mg 及び Mg_2Cu の 2 種の化合物があり、その組成は Mg 16.1% 及び 43.4% で、凝固點は 819° 及び 568° と決定し、共晶點は三つあつて、Mg 側から Mg 68.4%, 32.7% 及び 9.5% で、共晶溫度をそれぞれ 485° , 522° 及び 722° と定めてゐる。その後 V. G. Sederman⁽⁷⁾ は X 線分析の結果 Cu_2Mg の兩側に均一

相が多少あることを發表してゐる。最近伊澤及び室町兩氏⁽⁸⁾等は X 線分析で、主として Cu 側の研究をなし、Cu 側の固溶體の溶解度を決定すると共に、 Cu_2Mg 化合物は面心立方格子の原子排列を持つことを明かにし格子常數を算出してゐる。著者等は Al-Cu-Mg 系平衡状態圖の全系にわたる研究に着手し、その研究の一部として、從來の Mg-Cu 系平衡状態圖に就て實驗を試みた。本實驗では、主として熱分析、顯微鏡試験に依り、全系に就て再検討を試み、V. G. Sederman⁽⁷⁾ の X 線分析結果と同様に、 Cu_2Mg 化合物の兩側に均一相のあることを認めた。この相は詳細に顯微鏡試験を行へば容易に確認出来る相で、Cu 82.44 ~ 83.04% の範圍に存在する脆弱な均一相である。而も Cu_2Mg 化合物は、Al-Cu-Mg 系平衡状態圖の Al 25 の切斷面に於ても認められる様で、これ等の諸點に就ての詳細な實驗結果は稿を改めて報告したい。尙 Cu 側の固溶體の溶解度の決定に就ては、伊澤及び室町兩氏⁽⁸⁾の X 線的研究に譲り、著者等は本問題に就ては、あまり追及しなかつた。

* 滿洲輕金屬製造株式會社研究部。

(1) O. Boudouard, Compt. rend., **136**(1902), 1327.

(2) R. Sahmen, Z. anorg. Chem., **57**(1902), 794.

(3) M. Hansen, J. Inst. Metals, **37**(1927), 93.

(4) J. A. Gann, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., (1929), 309.

(5) G. Grime, W. Morris-Jones, Phil. Mag., **7** (1929), 1113.

(6) W. R. Jones, J. Inst. Metals, **66**(1931), 403.

(7) V. G. Sedermann, Phil. Mag., **18**(1934), 343.

(8) 伊澤, 室町, 本會第 9 回講演會にて發表。