加工及び熱処理に基づくアルミニウム軽合金の 内構と腐蝕性との關係に就て*

宇 野 傳 三** 平 田 秀 樹*** 新 實 計 三**

Denzo Uno, Hideki Hirata, Keizo Niimi: On the Relation between the Internal Structure and the Corrodibility of Aluminium Light Alloys due to Mechanical Deformation and Heat-treatment. The effects of mechanical deformation and heat-treatment upon the corrodibility of pure aluminium and some aluminium alloys were examined in connection with the residual internal strain. Utilizing the test piece of specimens prepared under the different conditions tabulated in Table 1, the measurement of their corrodibility was made on the one hand, to detect the change of the corrosion given rise to by the aforesaid procedures. While on the other hand, the general view, the macro- and micro-structures and the crystalline configuration of these specimens were also studied together with their lattice constant, to estimate the variation of the residual strain from the structural changes.

As a consequence of the investigation thus advanced, it became clear that the chill-cast specimens of pure aluminium and Cu-Al alloys, which have been deformed by the external tension over their elastic limits, were apt appreciably to be more corrosive throughout the whole test piece than these unstrained. But, such a raising of the corrodibility appears unevenly in its amount, according to the part of the test piece; the nearer the part was situated to the areal contracted portion, the more the corrosion became notable, as represented in Fig. 2. With regard to the structural change, the macro- and micro-structures as well as the crystalline configurations revealed with X-rays by the Laue method, were also found to indicate the presence of the more severe residual effects of the external tension in the part nearer to the areal contracted portion, which had been rendered to be more corrosive, as may be seen in Photos. 2, 3, 5 and Photos. 8~12 respectively: i. e., the elongation of some of the crystal-grains or dendrites coming to appear in Photo. 2 or 5, and also the destruction of the micro-crystals or the formation of some fibrous-like structures deduced from Photos. 8~12 as in the previous research⁽¹⁾, can be observed alike more clearly at the part nearer to the areal contracted portion of the test piece than those further to that portion. Moreover, the aforesaid parallelism between the change of the internal structure and that of the corrosion of these chill-cast specimens is also detectable by the displacement of lines in the "back-reflected" X-ray spectra reproduced in Photo 14, which shows the more perceptible expansion of the crystal lattice at the part where the corrodibility of the test piece increases the more remarkably. Thus, the corrosion of the chill-cast specimens of pure aluminium and Cu-Al alloys may be deemed to vary, in accordance with residual internal strain disclosed by the structural change due to the external tension.

In addition to those which have hitherto been stated, it is noticed as a patent point of the consequence of the present experiment, that the aforesaid expansion of the crystal lattice was observed to take place not only parallel but perpendicular to the direction of the external tension, similarly as had been pointed out by Wood and Smith⁽²⁾. By making use of the reflection from pure aluminium powder annealed as the reference line, the amount of the lateral expansion of the crystal lattice at the areal contracted portion was estimated, from the displacement of (333) line, to correspond to the elongation percentage of the order 10^{-4} in pure aluminium, but sometimes to exceed the order 10^{-3} in 4% Cu-Al alloy.

Here, it must be again postscripted that the facts, thus confirmed with various chill-cast specimens, could hardly be found with the specimens undergone some adding treatments besides the chill-casting, as those of the cold-rolled Cu-Al alloys and ESD alloys prepared by tempering at low temperature. This is probably due to the predominance of the residual strain already kept rather in these specimens, than those given rise to by the external tension.

(Received March 15, 1942)

I. 緒 論

金屬材料の腐蝕性が荷重の作用に基き増大することは周知知られて居る處であるが、更に熱處理の影響に依つ

て相違を來すことも既に認められて居る事實である。而して、一旦降伏點以上の荷重を受けた後に於ける金屬材料の腐蝕性の變化に就いては、遠藤彦造博士⁽³⁾その他二三の研究結果⁽⁴⁾が發表せられて居るに過ぎない。更

** 京都帝國大學理學部 *** 京都帝國大學化學研究所

* 本研究は昭和16年11月本會第10回仙臺大會に於て發表せられた。

(1) K. Niimi, M. Seo, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., A, 22 (1939), 357.

(2) W. A. Wood, S. L. Smith, Nature, 146 (1940), 400.

(3) 遠藤, 金屬の研究, 5 (1926), 335.

(4) J. A. N. Friend, J. Iron Steel Inst., 117 (1928), 639; E. W. Müller, H. Buchholz, Arch. Eisenhüttenwes., 9 (1935-6), 41.

に、腐蝕性と内部組織との關係が或は加工に依り或は熱處理に依りて如何に影響せらるゝかに就ての研究は殆んど皆無と謂つてよからう。

著者等は Al 及び Cu-Al 合金試料が外張力に因り延伸せられた後の腐蝕性の變化を驗べ、併せてこれに伴ふマクロ組織、顯微鏡組織及び X 線に依る内構等の諸變化を詳細に亘つて吟味した。更に、これ等の關係が熱處理に依つて如何に影響せらるゝやに就ても調査する處があつた。尙、著者の一人の嘗て報告した Al 及び Al 輕合金が外張力に因り破斷せらるゝに到る迄に呈する内構變化過程の研究⁽¹⁾は本研究と密接な關係があることを茲に附言して置く。

II. 試 料

本研究に於ては、試料として Table 1 に示す如く、純

Table 1

Mark of Specimen	Composition	Codition before the Stretching	Load (kg/mm ²)
A 1	Al	As Chill-cast (fine grain)	4.1~4.4
A 2	ditto	ditto (coarse grain)	4.1~4.3
A 3	ditto	As Chill-cast	4.0
O5C	0.5% Cu-Al	ditto	6.9~8.2
1C	1% Cu-Al	ditto	9.6~10.8
2C	2% Cu-Al	ditto	11.6~13.2
3C	3% Cu-Al	ditto	16.8
4C	4% Cu-Al	ditto	18.3
4C1	ditto	Tempered at 200° after the Chill-casting	19.3~20.0
4CR	ditto	Cold-rolled by 80%	36.7~39.2
4Cr	ditto	Tempered at 200° after the Cold-rolling by 80%	24.2~28.0
4Cr'	ditto	ditto	24.0~25.0
ESD*	0.2% Cr-0.3% Mn-1.25% Mg-2.2% Cu-6.5% Zn-Al	Tempered at 110~130° for 24 hr	53.4~55.0

* ESD: Prepared at the Laboratory of the Sumitomo Metal Industrial Company.

度 99.996% の Al 及びこれに 4% 以下の Cu を含有せしめた種々なる Cu-Al 合金の金型鑄物を用いた。尙、4% Cu-Al 合金に就ては 200° 焼戻、80% 冷間壓延並びに該壓延板の 200° 焼戻等の各試料の場合を驗べ、更に、ESD 合金試料をも調査した。而して、これ等の試料は何れも實驗に供するに先立ち Fig. 1 (a) に掲げた様に豫め厚さ大凡 1~2mm の或る一定の形状の試片となし

た上、研磨紙 O₁ 迄の研磨を行ひ、然る後先づ Avery 型抗張試験機で局部收縮の生ずる迄延伸せしめられたのである。この場合、各試片に加へられた荷重の強さは Table 1 に示した如くである。

Fig. 1

今、前述の如くして延伸せしめた結果、外張力に因るこれ等の試片の厚さ及び幅の變化は何れも部分的には一樣でなく、Fig. 1 (b) に示す如く概して端部 O から中間部 E を經て局部收縮部 A に近づくに従つて變化は著しくなつて居る。今、各種の試料に就て斯る厚さ及び幅の變化を測定し、その結果の二、三を曲線で表せば、Fig. 2 の太線の様になる。但し、破線は厚さの變化、實線は幅の變化をそれぞれ示して居る。尙、細線は腐蝕度の變化に該當しこれは便宜上第 3 項に於て述べることにした。圖中横軸上に記された數字は試片の延伸前面上に 3mm の等間隔に取つた標點の位置を意味する。然し乍ら、延伸後はこれ等の等間隔は自ら不同を生ずる譯である。

又、縦軸には試料の厚さ並びに幅の牽引に依る減少値を取つてある。これ等の曲線の中、Fig. 2 (a) の Al の厚さの減少曲線だけが延伸前より却つて厚くなる部分の存在することは不思議に思はれぬでもない。併し、これは該部附近が同試片の幅の減少曲線から見ても判るやうに、試片内で變形の最大な箇所であるため、試片面が延伸に依り甚だしい凹凸を生じて居る結果に基く爲である。

III. 腐 蝕 試 験

今、腐蝕液として 1% NaOH 或は 5% HCl 約 200 cc を用ひ前記の如く延伸せられたる各種の試片を 20°, 30° 又は 50° に於て腐蝕試験を行つた。尙、腐蝕試験に際しては、一定時間毎に新しい液を補充した、而して或る一定時間腐蝕後、例へば腐蝕液が 1% NaOH の場合は更に試片を 5% HNO₃ 冷溶液⁽⁵⁾に浸漬し、刷子にて表面の黑色生成物(主として Cu)のみを能く刷き落す。次に、腐蝕度は Fig. 1 (a) に圖示せる標點の各位置に於て試片の厚さ及び幅の腐蝕に依る變化をそれぞれ測定し、腐蝕に基く減少を以てこれを表すこととした。今、Fig. 2 に於て縦軸に延伸による厚さ及び幅の減少値の代りに上記の如くし

(1) 前 出。

(5) Deutscher Normenausschup, Z. Metallk., 28 (1936), 22.

- (a) Al, Etched with 1 % NaOH at 30° for 35.5 hr.
 (b) 1C, Etched with 1 % NaOH at 30° for 20.5 hr.
 (c) 2C, Etched with 1 % NaOH at 30° for 19.5 hr.
 (d) 4CR, Etched with 1 % NaOH at 30° for 49 hr.
 (e) 4Cr', Etched with 1 % NaOH at 50° for 9 hr.
 (f) 4Cr', Etched with 1 % NaOH at 20° for 72 hr.
 (g) 4Cr', Etched with 5 % HCl at 30° for 17 hr.
 (h) 4Cr', Etched with 1 % NaOH at 20° for 72 hr.

Fig. 2 Degree of the Deformation due to the Tensile Test and the Standardized Corrosion.

て決定した腐蝕度を採れば、同圖に細線で表した様な曲線が得られる。尚、各試料の場合をそれぞれ別圖に表すと Fig. 2(b)~(h) の如くなる。これ等の曲線を見るに、腐蝕度は何れの場合も變形の最大な箇所—即ち局部收縮部 A—に於て概して大きく、この部分から遠ざかるに従つて次第に遞減して居ることが判る。これ等の關係は Fig. 2 を参照せば明瞭となる。

尚、延伸を與へざる試片に就ても同様な腐蝕試験を試みた結果、試片の平行部に隣接する兩端部に於て腐蝕度が著しいことを認めたが測定結果は特に掲げなかつた。扱て、局部收縮部に於ては電溶壓が兩端部よりも大きく⁽⁶⁾、又、兩端部に於ては水素瓦斯の發生状態が特に著しい。従つて、これ等兩現象の相聯關係に依つて茲に掲げた圖の如き結果を生ぜしものと推察される。

次に、試片中の Cu 含有分の相違に依る腐蝕度の大小を局部收縮部に就てそれぞれ調べて見ると、Fig. 3 に圖

Fig. 3 Degree of the Corrosion of Chill-cast Cu-Al Alloys by 1 % NaOH at 30°

示せる如き結果を得た。即ち、Cu-Al 合金の金型鑄物にありては Cu の添加分多くなるに従つて腐蝕度を増大して居ることが認められる。尚、腐蝕度と作用せしめたる荷重との關係を考ふるに實驗の結果荷重の大なる場合程、即ち残留歪の大なるもの程、腐蝕度の増大せることが判つた。遠藤博士が炭素鋼に就て行はれた研究結果に於ても類似の結論を得られて居る様である。但し、ESD 合金試料の場合のみは焼戻後壓延の影響未だ殘存し居るものと想はれ、相當大なる荷重が作用せるにも拘らず、Cu-Al 合金より小なる腐蝕度を示して居る結果となつた。これは含有して居る組成分の如何に因る爲であらう。

次に、外張力によつて破斷した試料に就ても查べたが、その腐蝕度は矢張り破斷部 F が最も著しく、これから漸次遠ざかるに従つて大體減退して居た。

それ故一般に考へられて居る如く試料の腐蝕度はその延伸度が増すに連れ著しくなるのを認めた。

因に、腐蝕試験に際して試料を腐蝕液中に浸す場合、次の各方法を豫め試みた。[1] 試片の長さの方向を鉛直に吊した場合、[2] 試片面を水平にして 2 個の硝子架臺上

(6) 遠藤、金澤、金屬の研究、7 (1930); 473.

Photo. 1 The Change of the General View of Specimens immersed in the Corroding Solutions.

(a) O-Portion $\times 16$ (b) E-Portion $\times 16$ (c) A-Portion $\times 16$
Photo. 2 Macro-structure of Specimen A2.

(a) O-Portion $\times 16$ (b) E-Portion $\times 16$ (c) F-Portion $\times 16$
Photo. 3 Macro-structure of Specimen 4Cr.

(a) O-Portion $\times 16$ (b) E-Portion $\times 16$ (c) A-Portion $\times 16$
Photo. 4 Macro-Structure of Specimen ESD.

(a) O-Portion $\times 100$ (b) E-Portion $\times 100$ (c) A-Portion $\times 100$
Photo. 5 Micro-structure of Specimen 1C.

(a) O-Portion $\times 100$ (b) E-Portion $\times 100$ (c) A-Portion $\times 100$
Photo. 6 Micro-structure of Specimen 4Cr'.

Photo. 7 Micro-structure of Specimen ESD.

に置いた場合, [3] 試片面を鉛直にし, 長さの方向を水平に置いた場合等試片の腐蝕液中に於ける位置の相違に因る腐蝕状況の差異を驗べて見た. その結果何れの場合に於ても大差を認めなかつた. 斯くて, 本研究に於ては [2] の場合を専ら採用した.

IV. 概観寫眞, マクロ組織及び顯微鏡組織

Photo. 1 に於ける (a) ~ (h) 等はそれぞれ Fig. 2 に於ける (a) ~ (h) 等に對應する概観寫眞を表す. 而して, これ等試片の各部分のマクロ組織及び顯微鏡組織を二三の例に就て示せば Photos. 2 ~ 7 の様になる. 即ち, Photo. 1 (a) に掲載した純 Al 試料 A2 を HCl 45, HF 15, HNO_3 15, H_2O 25 なる組成の混合溶液で腐蝕した場合, Photo. 2 の様なマクロ組織が認められる. 又, Photos. 5 と 6 並に 4 と 7 はそれぞれ 4% Cu-Al 合金の焼戻試料 4Cr' 及び ESD 合金試料のマクロ並に顯微鏡組織を表す. 更に, Photo. 5 は Photo. 1 (b) に再録した 1% Cu-Al 合金の金型鑄物試料 1C の顯微鏡組織であるが, 尙, 該試料の外本研究に於て取扱はれた總ての Cu-Al 合金の金型鑄物試料は殆んどこれと同一なものとなつて居た. 腐蝕劑としては總てケラー氏試藥⁽⁷⁾を用ひた.

今, これ等試料のマクロ組織及び顯微鏡組織を見るに, 試料内の晶粒 (Crystal-grain) の大きさは, その直徑が純 Al の場合 Photo. 2 に示す如く 1.0 ~ 1.5mm に達するに反し, 純 Al 以外の場合 Photos. 3 ~ 7 の例に徴しても明かな様に 0.05mm 以下となつて居る. 而して, ESD 及び Cu-Al 合金の冷間壓延試料を除けば, 何れの試料に於てもその試片の端部 O から延伸部 E を經て局部收縮部 A 或は破斷部 F に漸次近づくに従ひ, 荷重の作用する方向に晶粒或は樹枝狀晶の延伸せられる程度が次第に著しくなつて居る. 斯る事實は, 試料内の残留歪が局部收縮部に近づくに従ひ次第に増大することを示すものと推定せられる.

更に, 注意すべきは Photo. 2 及び 6 等に於て特に明瞭に認め得らるゝ如く, 假令試片の同じ部分にある晶粒でも, 或るものは著しく延伸せられ, 又或るものは殆んど延伸せられて居らぬこと⁽⁸⁾である. 従つて試料を構成する晶粒は假令試片の同一部分に在つても, 各々に作用する残留歪力が等しからず, 唯互に平行な歪楕圓體 (Strain ellipsoid) の主軸を有するに過ぎぬものと解すべきであらう.

V. 結 晶 組 織

今, Mo の不均質 X 線を用ひ, 結晶組織のラウエ法による X 線査察を行つて見た. Photos. 8 ~ 13 はこの際得られた干涉圖形の一部である.

これ等圖形の内, 端部から得られたもの一即ち各圖中 (a) で示した寫眞は何れの試料に就ても, その晶粒の大きさが曩に述べたマクロ或は顯微鏡組織の場合とよく一致して居るのを認めた. 例へば, Photo. 8 (a) に掲げた純 Al 試料 A2 の場合に於ける X 線の干涉圖形は常に X 線束の衝る 1mm^2 位の廣さの試片の部分が 1 或は 2 個の單晶より成ることを示した.

扱て, 本研究に用ひた純 Al 試料の場合, X 線の干涉圖形には 1 或は 2 組のラウエ斑點の聚群が常に現れ, 投射 X 線束の衝る試料の部分が 1 或は 2 個の單晶より成るものと解せらる. 例へば, Photo. 8 (a) は殆んど唯一個の單晶によつて生じたものであつて, 同干涉圖形上の各ラウエ斑點はこの單晶の次の如き原子平面の反射によるものなることが究明せられた.

$$\begin{aligned} a_1, 12\bar{1}; & b_1, 13\bar{1}; & c_1, 151; & d_1, 010; \\ e_1, 151; & f_1, \bar{1}21; & a_2, 21\bar{2}; & b_2, 312; \\ c_2, 10\bar{1}; & d_2, 3\bar{1}\bar{1}; & a_3, 0\bar{1}1; & b_3, \bar{1}22; \\ c_3, \bar{1}21; & d_3, 1\bar{1}1; & c_4, 2\bar{3}1; & f_3, 2\bar{2}1; \\ g_3, 1\bar{1}2; & a_4, \bar{1}\bar{1}2; & b_4, \bar{1}\bar{1}3; & c_4, \bar{1}\bar{1}5; \\ d_4, \bar{1}02; & e_4, \bar{1}01; & f_4, 213; & g_4, \bar{1}11; \end{aligned}$$

又 Photos. 9 (a) ~ 13 (a) に掲げたやうな純 Al 以外の場合に於ては試料を構成する微結晶 (Micro-crystal) の直徑が ESD 合金を除けば大體 $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{cm}$ の程度

(7) W. Fink, A. I. M. E., 122 (1936), 286.

(8) 山内, 本誌, 3 (1940), 162.

Photo. 8 Laue Diffraction Pattern of Specimen A 2.

Photo. 9 Laue Diffraction Pattern of Specimen 0.5 C.

Photo. 10 Laue Diffraction Pattern of Specimen 1 C.

Photo. 11 Laue Diffraction Pattern of Specimen 2 C.

Photo. 12 Laue Diffraction Pattern of Specimen 4C.

Photo. 13 Laue Diffraction Pattern of Specimen ESD.

なることをそれぞれ示す。更に、ESD 合金の場合は 10^{-4}cm の程度となる。

この場合、X 線の干渉圖形は ESD 合金試料から生じたものを除き何れも不規則なラウエ斑点或は濃淡の不均等なデバイ・ハル環の一群より成り、試料を構成する微結晶の直徑が大體 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{cm}$ 程度なることを示す。

併し、ESD 合金から生じた干渉圖形に限り濃淡の均等なデバイ・ハル環の一群が常に現れ、試料が 10^{-4} 程度の微結晶より成るものと推定せられる。

而して、これ等の數値は何れも曩にマクロ組織或は顯微鏡組織から推定した所とよく一致する。

尙、顯微鏡で見た結果によると、既に述べた様に晶粒の直徑が純 Al の場合 $1.0\sim 1.5\text{mm}$ 、純 Al 以外の場合(但し ESD 合金を除き) 0.05mm 程度となるから、今述べた X 線の研究の結果と略々一致する。

それ故、試料の端部に於てマクロ的或は顯微鏡的に觀取し得る個々の晶粒が即ち各々單晶的内構を有する所謂微結晶であると解すべきであらう。併し乍ら、斯る一致は局部收縮部に近づくに従ひ次第に成立し難く、例へば、Photo. 8 の (b) 及び (c) を曩に掲げた Photo. 2 の (b) 及び (c) と對照しても瞭かな様に X 線的な微結晶はマクロ的或は顯微鏡的な晶粒に比べて著しく小さくなる。

尙、著者の一人⁽¹⁾は前回、本研究に用いたものと略々同様な Al 及び Al 輕合金試料が外張力の作用に因り破斷せらるる際、先づ微結晶の微細化を起し、次で纖維狀組織の生成を見るに到ること、並に斯る結晶組織の時間的變化は、破斷後に於ける試片の兩端より截れ口に至る結晶組織の尺度的變化と略々その過程を等しくすることを発見せられた。これと全く同様な事實が本研究の場合にも成立すべきは、同一試片の各部分に就て得た干渉圖形一例へば Photo. 8 の (a), (b), (c) に再録した干渉圖形を比較しても推定できる。従つて、本研究に使用した試料の結晶組織もこれ等の顯微鏡組織等と同じく、試片の變形が最も著しい局部收縮部に近づくに連れ、次第に甚だしく變化するものと解せらる。

VI. 結晶格子の變形

延伸に因る試料内構の變化が上記の結晶組織——即ち微結晶の對座——のみに止らず結晶構造——即ち結晶格子の形狀——にも及ぶべきは、前回用いた或る Al 輕合金の X 線粉末寫眞の内にスペクトル線の可なり増幅するものゝあつた事實からも、これを想像するに難くない。

(1) 前出。

Photo. 14 Spectra of Back-reflected X-Ray and their Micro-photometric Curves from Chill-cast Specimens.

Photo. 15 Spectra of Back-reflected X-Ray and their Micro-photometric Curves from Specimen ESD.

本研究に於てもこの點を究めるため、先づ各金型鑄物試料の延伸方向に垂直に單色 X 線 ($\text{CuK}\alpha$) を衝てて高角度反射スペクトルを撮り、次でそのスペクトルのマイクロホトメーター曲線を査べて見た。Photo. 14 はこの際得た結果の一部分である。尙、この場合には寫眞フィルムを容れた圓盤狀取枠を投射 X 線線束に對して垂直位置に相當する様に裝置してその中心を軸として廻轉せしめ、該圓盤の前方にこれと平行に試片を置いた。而して投射 X 線線束が圓盤の中心に穿けられた細隙を通過して試片面に垂直に衝つた後、フィルムに感應する様に裝置したのである。

從つて、茲に掲げた Photo. 14 に於ける (333) 線の位置は外張力の作用した方向と略々垂直な方向に於ける結晶格子の状態を示すことになる。

今、Photo. 14 (a) 及び (e) を比較すると、純 Al の場合、試片の局部收縮部の高角度反射スペクトルは端部のそれに比し、稍増幅して鮮明を缺くだけで大して變らず、Photo. 14 (b) 及び (f) に掲げたこれ等のマイクロホトメーター曲線の示す面間距離にも著しい差異を認め難い。又純 Al の粉末の真空中でよく焼鈍したものをグリーズで双方の試料面上に塗布して同じ實驗を繰り返しても、端部からのスペクトル並にマイクロホトメーター曲線の示す面間距離は Photo. 14 (c) 及び (d) に示す如く殆んど影響せられぬ。

この場合、純 Al 試料 A2 の試片端部から得た Photo. 14 (c) に限り、そのマイクロホトメーター曲線 Photo. 14 (d) の示す如く、(111) 面の 3 次の反射——即ち (333) の反射——に於て、 $K\alpha_1$ より $K\alpha_2$ の方が却つて強くなつて居ることは不思議に思はれぬでもない。併し、これは曩に掲げた Photo. 8 (a) を見ても判る様に、この種の試片が主に 1 個の單晶より成り、上記の反射に與る (111) 面の投射余角 $\theta (=82^\circ)$ が恰度この場合の $K\alpha_1$ の撰擇反射角 $\theta K\alpha_1 (=81^\circ 20')$ よりも $K\alpha_2$ のそれ $\theta K\alpha_2 (=82^\circ 18')$ に極めて接近することに因るに過ぎぬものと解せられる。尙、前述の見解は、Photo. 14 (a) に現れた (420) 反射の精密なマイクロホトメーター曲線に於て、スペクトル線の強さの順序が正常に復してゐることから見て、正しいものと見做すべきであらう。それ故、純 Al 粉末の塗布により Photo. 14 (c) に於てスペクトル線の強さの順序の異同が消失することは、何等結晶格子の變化を表すものでない。

然るに、局部收縮部からのスペクトル並にマイクロホトメーター曲線は Photo. 14 (g) 及び (h) に示す如く純 Al 粉末塗布により著しく變貌する場合がある。斯る事實は純 Al 試料に於てすら局部收縮部内の微結晶の一部分が多少その結晶格子の變形を起して居ることを表すものであつて、同様な事實は純 Al 以外の試料に於て概して更に著しく觀取出来る。

次に、純 Al 粉末の反射によるスペクトル線を基準線

(Reference line) とし、該基準線の位置から試片面と寫眞フィルムとの間の距離を豫め精密に測定し、その常數を用ゐてこの場合の残留歪に因る結晶格子の面間距離の變化を計算して見た。その結果、何れも普通に荷重をかけ乍ら測つた弾性歪の場合と異なり、最近 Wood 等⁽²⁾ の發見した様に荷重と垂直な方向に於ても結晶格子は膨脹して居ることが判明したのであつた。

前記の事實から見て、金屬材料が外張力に依つて降伏點以上に延伸せられた際に於ける結晶格子の歪を Wood 等の如く溫度の上昇の時と同様なものと斷じ得るや否やは別として、これを從來往々行はれて來た様に單なる弾性歪と見做し、Glocker 等の方法をその儘用ひて延長の弾性率 (Young's modulus) とポアッソン比 (Poisson's ratio) とから加工に因る潜在エネルギーを計算した結果は悉く再吟味する必要があるものと思考せられる。

因に、本研究で査べた荷重と垂直な方向に於ける結晶格子の延伸率は、純 Al の場合大體 10^{-4} 程度であつたが、4% Cu-Al の場合には 10^{-3} を超えることも無いではなかつた。而も、荷重の作用する方向には更に著しい延伸が起つて居るものと想像せられる。

尙、以上延伸に因る結晶格子の變化に關して述べた事實は純 Al と Cu-Al 合金との鑄物試料に就て發見せられた所であつて、試料が熱處理或は機械的加工を更に受けた場合に就ては、必ずしも成立するとは謂ひ難い。Photo. 15 はその一例として、ESD 合金試料に就き前と略々同様にして得たスペクトル並にマイクロホトメーター曲線を再録したものであるが、この場合は Cu の單色 X 線の代りに不均質 X 線が用ひられて居る。而して、これ等の結果を見ると、延伸に因るスペクトル線の移動並に増幅は殆んど認められぬ。

VII. 結 論

今迄述べて來た所を綜合すると、一旦降伏點以上に外張力の作用を受けた純 Al 及び Cu-Al 系合金の金型鑄物試料はその耐蝕性を減退するが、斯る耐蝕性喪失の程度は試片の部分によつて均しからず、即ち試片の端部から局部收縮部に接近するに従つて著しくなる。而して、耐蝕性を失つた部分に於ては、一部の晶粒或は樹枝狀晶の延伸等の如きマクロ或は顯微鏡組織の變化、並に微結晶の破碎、纖維狀組織の生成等の如き所謂結晶組織の變化が増大して居る。加之、斯る組織變化の著しくなるに連れ、一部の結晶格子内に從來當然豫期せられた弾性歪と異なる一種の歪の殘存することが次第に瞭かに認められ

(2) 前 出。

る様になつて来る。但し、冷間壓延試料及び ESD 合金試料に就ては上記の事實を認め難いが、これは恐らく外張力による残留歪よりも試料そのもの、以前から有つて居た残留歪の方が一層大きい爲であると解せられる。而して、斯る残留歪の原因としては試料の嘗て受けた機械的加工は勿論、熱處理の影響を挙げることができる。何

れにせよ、前掲の如き種々なる試料の内構變化に依る残留歪は、曩に述べた耐蝕性減退の少くとも一つの主要な原因をなすものであらう。

終りに臨み、本研究は文部省科學研究費及び昭和報公會研究費の御援助によつて行はれたものなるを附記し、以て謝意を表する次第である。

Al-Zn-Mg 系高力アルミニウム合金の腐蝕に及ぼす Cr, Mn の特異性に就て*

五十嵐 勇** 小 玉 清 一**

Isamu Igarashi and Kiyoi Kodama: Die eigentümliche Einwirkung des Chrom- und Manganzusatzes auf das Korrosionsverhalten von Aluminium-Zink Magnesium-Legierungen höherer Festigkeit. Der Einfluß der Zusätze von Cu, Cr, Mn und Ti auf das Korrosionsverhalten von Al-Zn-Mg-Legierungen wurde durch die gewöhnlichen, beschleunigten Korrosionsversuche, messungen am Festigkeitsverhalten, Eudiometerproben, mikroskopische Prüfungen, und Messungen der Lösungspotentiale und der elektrischen Leitfähigkeiten untersucht.

Nach den Potentialmessungen der Bestandteile von Al-Zn-Mg-Legierungen ergibt sich, daß die an den Korngrenzen ausgeschiedenen intermetallischen Verbindungen höhere Elektrodenpotentiale besitzen als die zusammenbestehenden Mischkristalle, und das Potential der ternären Verbindungen unter anderem viel unedler ist. Diese Verbindungen bewirken als Anoden und rufen Spannungskorrosionsrisse stets entlang dem Korngrenzen hervor. Dann ist es zu ersehen, daß die Korrosionsempfindlichkeit der Al-Zn-Mg-Legierungen vorwiegend auf der an den Korngrenzen ausgeschiedenen ternären Verbindung beruhe.

Beim Chromzusatz ordnen sich die Ausscheidungen der Al-Zn-Mg Legierungen zeilenförmig an, während beim Manganzusatz die Kornverfeinerung beigeführt wird. Derartige homogene Ausscheidungen führen nur zu einer gleichmäßigen Abtragung des Werkstoffes und nicht zu einer örtlich beschränkten, gefährlicheren Anfressung. Dies deutet schon auf eine Verminderung der Empfindlichkeit gegen Interkristall- und Spannungskorrosion hin.

Al-Zn-Mg-Legierungen mit Kupfergehalt, die von 450° abgeschreckt und 100° angelassen worden sind, zeigen eine erhebliche Empfindlichkeit gegen interkristalline Korrosion. Jedoch durch Zusätze von Chrom und Mangan werden die kupferhaltigen Al-Zn-Mg-Legierungen ihre Neigung zu interkristalliner Korrosion erheblich vermindert bekommen, und an ihrem höchsten Festigkeitswert zeigen sie die hervorragende Korrosionsbeständigkeit.

(Eingegangen am 20 April 1942)

I. 緒 言

吾々は Al-Zn-Mg 系高力アルミニウム合金の時期割が結晶粒界に沿つて進行せるを見る。時期割は結晶粒界に於ける析出相及びそれと共存固溶體間の電氣化學的現象に密接なる關係あることを想はしめる。従つて合金の組織成分の中、如何なる成分が、如何なる組織に於て陽極となるか、これを根據として解決することが緊要である。著者等は Al-Zn-Mg 合金、及びこれに對する Cu, Cr, Mn 等の影響に就て合金及びその組織成分の電極電位を測定し、更に腐蝕に依る機械的性質の變化、耐酸性、電氣抵抗

等の測定に依り、合金の顯微鏡組織と腐蝕との關係を求め、Al-Zn-Mg 系高力アルミニウム合金の腐蝕に對する Cr 及び Mn の性能を明らかにし、本合金の時期割に對する Cr, Mn の添加の意義を明らかにせんとするものである。

II. 實 驗 法

(1) 電極電位測定

電極電位の測定には電子管電位計を使用し、N/10 甘汞標準電極を用ひ、25° の N 鹽化加里溶液中に於て浸漬約 20 分後に於ける平衡電位を測定した。測定値は Al/N KCl/KCl 飽和液/0.1 N KCl, Hg₂Cl₂/Hg 25° の起電力をその儘使用することとする。金屬間化合物の製作に

** 住友金屬工業株式會社神戶所

* 本研究は昭和 16 年 4 月第 9 回東京大會に於て發表した。