る様になつて来る。但し、冷間圧延試料及び 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、熱処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 Kiyotoki 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気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、電気抵抗

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。

は 99.996% Al を使用, その他の金属に於ても最純品を使用し, アルミナ坩堝を用ひ水素気流中にて熔解した. この際金属間化合物の製作は極めて困難を伴ふを以て, 化合物の組成に最も近きその固溶體を求めた. 化合物の電極電位の測定にはその単結晶を用ふ可きと考へらるゝが, 本系合金の化合物の電極電位は何れも極めて卑なる値を有し, 陽極として作用する故に, 少量のより貴なる不純物の混在は測定値に著しい影響を與へないものと考へられる⁽¹⁾⁽²⁾. 合金の電極電位の測定は機械的性質の測定に使用した厚さ 0.5mm 鋅の残材を, 顯微鏡試料の如くアルミナにて研磨したものを使用した.

(2) 腐蝕試験及び電気抵抗測定

腐蝕試験は, 6% 食鹽水に 3% 過酸化水素水を容積にて 10% 加へた腐蝕液中に 48 時間浸漬し, 腐蝕後の機械的性質の變化及び顯微鏡的腐蝕状況を檢し, 腐蝕と顯微鏡組織との関係を明らかにせんとした. 更に腐蝕前の抗張試験片残材より長さ 19×15×0.5mm 鋅の試料を採り, 苛性曹達溶液, 次に硝酸及び水にて洗滌後, 乾燥し W. J. Müller⁽³⁾ の水素發生測定装置の一部を改造し, 0.5 N 鹽酸と N 食鹽水混合液中に於ける 20 分後の水素瓦斯發生量を測定し, 標準状況に於けるその反應係数を求めた. 電気抵抗は, 焼入及び 60~300° 各 20° 毎に他の試験片と同様に熱処理せるものゝ常溫に於ける電気抵抗を電位差計に依り測定した.

以上の合金の電極電位, 顯微鏡組織及び腐蝕試験に用ひた試料の熱処理は 450° 焼入常溫時効及び各溫度に 24 時間焼戻とし, 各種の試験は同一試料より行ふ様にした.

III. 實 驗 結 果

(1) 合金組織成分の電極電位

デュラルミン系合金の組織成分に就ては, W. Akimow u. S. Oleschko⁽⁴⁾ に依りその電極電位が測定されてゐる. Al-Zn-Mg 系合金に就ての著者等の測定結果に依れば, 次の **Zahlentafel 1** に示す如く本系合金に現れる金属間化合物は何れも共存固溶體よりも卑である. 故に化合物は陽極として働き, 而もその析出相としての電極面積は極めて小なる故, 速に腐蝕崩壊される. デュラルミン系合金に於ては析出相の電極電位はその共存固溶體よりも貴であつて, W. Akimow⁽⁵⁾, Evans⁽⁶⁾ 等の説に依るその腐蝕進行機構は本系合金とは必然的に異なるものがあ

る. 殊に本系合金に於ける三元化合物は極めて卑なる値を有し, これが本合金の腐蝕亦是時期割に最も関係を有するものと推定される. Al-Mg 系合金に於てもその析出相 Al_3Mg_2 はその固溶體よりも卑であつて, 而も本合金は時期割性を有する. これに依り吾々は析出相の電極電位と時期割とは密接なる関係にあることを思はしめる.

Zahlentafel 1 Potentiale von Gefügebestandteilen in Al-Legierungen.

Gefügebestandteil	Potential (Eh in N KCl-Lös.) bei 25°
MgZn ₂	-0.777
MgZn ₅	-0.772
Al ₂₆ Mg ₃₀ Zn ₂₅ (石田)	von -0.797 bis -0.982
Al ₂₀ %, Mg ₂₅ %, Zn ₅₅ % } (濱住)	von -1.222 bis -1.337
Al ₁₅ %, Mg ₂₅ %, Zn ₆₀ % }	von -1.137 bis -1.162
Al ₃ Mg ₂	von -0.662 bis -1.362
CuAl ₂	-0.317
MnAl ₃	von -0.26 bis -0.607 (Nach W. Akimow u. S. Oleschko) ⁽⁴⁾
Feste Lösung Al/Zn 8%	-0.692
Feste Lösung Al/Zn/Mg (MgZn ₂ 10%)	-0.717
Al	~-0.5

(2) Al-Zn 二元系合金に對する Cr, Mn の影響

本合金に Cr を添加する時は **Abb. 1 (1)** に於ける如く顯微鏡組織は結晶粒子を突切つて加工方向に纖維狀組織を呈する. 腐蝕は **Abb. 1 (4)** に於ける如く, 各組織成分の電極電位に依り, Cr 化合物を陰極となし, これに沿つて纖維狀の腐蝕が起る. Mn の添加に於ても同様のことが考へられる. かくの如く化合物の析出が結晶粒を貫通して而も全面的に一樣に配列されることは, 全面腐蝕を意味し, 粒界に極限される腐蝕を全面に分散せしめる. 粒界に沿つて起る時期割はかゝる方法に依つて防止し得る可きである. Ti を添加する時は **Abb. 1 (3), (6)** に於ける如く Cr, Mn と同様に纖維狀組織を呈するが, Ti 化合物の電極電位がその共存固溶體と著しく異らないためか, 尙結晶粒間腐蝕を起す. Cu を添加する時は纖維狀組織を呈さない. 従つて **Abb. 1 (7)** の如く激しき結晶粒間腐蝕を起す. 合金の電極電位は **Abb. 3** に於ける如く Cr, Mn を添加するも, その溶解度は小なる故に焼戻溫度に依る變化も極めて僅である. 然るに Cu を添加したものは焼入状態に於ては Cu の溶解に依り著しく貴となり, これを焼戻する時は Cu 化合物の析出に依り, 陽極となれる固溶體の電極電位に近き値を以て Al-Zn 合金の値に近づいて来る. 最も激しき結晶粒間腐蝕を起す

(1) G. W. Akimow, N. D. Tomaschow, Korrosion u. Metallschutz, **13** (1937), 120.

(2) M. Straumanis, Korrosion u. Metallschutz, **9** (1933), 9.

(3) W. J. Müller, E. Löw, Aluminium, **18** (1936), 479.

(4) W. Akimow, S. Oleschko, Korrosion u. Metallschutz, **10** (1934), 133.

(5) W. Akimow, Korrosion u. Metallschutz, **8** (1932), 197.

(6) R. Evans, Metallic Corrosion Passivity and Protection, (1937) P. 469.

Abb. 1 Korrosionsangriffe und Gefüge von Al-Zn-Mg Legierungen mit 8% Zn, jede mit einem Zusatz von Cr, Mn, Ti bzw. Cu beigelegt, Abgeschreckt von 450°, 24 h bei 200° Angelassen. V=100; Ätzung $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Abb. 2 Korrosionsangriff und Gefüge von Al-Zn-Mg-Legierungen mit 10% MgZn_2 und einem Zusatz von Cr bzw. Mn V=100; Ätzung $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

焼戻温度 200° に於ては、最も卑なる値を有する。合金の電極電位を測定することに依て、Cr, Mn, Cu 化合物の析出相が如何なる状態に於て腐蝕に關與しつゝあるかを良く知ることが出来る。

(3) Al-Zn-Mg (〜10% MgZn_2) 合金に対する Cr, Mn の影響

Mg と共に多量の Zn を含有する本合金は結晶粒界に沿つて烈しい時期割を生ずるが、普通腐蝕試験を行つた時は伸の甚だしき減少を來すが、顯微鏡的腐蝕状況は一見非常に良好で、全面腐蝕の如く、伸の著しき減少を來す可き原因を見出し難い。併し尙研磨疵とも紛ふ極微細なる點蝕が研磨面全面に見られ (Abb. 2, (3)) これが恰も粒界を型作らんとする如き状態を呈してゐるものもあ

Abb. 3 Potential von Al-Zn-Legierungen mit 8% Zn und einem Zusatz von Cr, Mn, bzw. Ti in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur,

る。これは粒界に於て陽極となつて崩壊されたる析出相が電極面積極めて小なる故、研磨に際し明瞭なる粒界を現し得ないものと考へられる。Al-Mg 系アルミニウム合金に於てもかゝること

を経験することがある。その点蝕部の腐蝕は激しく研磨中に於てもその進行が見られる様である。以上の如く Al-Zn-Mg 系合金の時期割は粒界に於ける析出相の崩壊

Abb. 4 Einfluß von Cr, Mn, und Ti-Zusätze auf Korrosionsverhalten von Al-Zn-Mg-Legierungen mit 10% MgZn₂.

に最も密接なる関係を有すると考えられる。

Al-Zn-Mg 系合金に Cr を添加すると Al-Zn 二元系に於ける如く顕微鏡組織は Abb. 2 (1) の如く繊維状を呈し、焼入状態に於ける腐蝕は析出相の Cr 化合物に沿った繊維状の腐蝕が起る (Abb. 2 (4)). 然るにこれを焼戻してその温度上昇、抗張力の増大と共に、腐蝕状況は消失す

る (Abb. 2 (5)). 腐蝕に依る機械的性質の変化は Abb. 4, Zahlentafel 2 の如く、Cr を添加せざる Al-Zn-Mg 合金は焼戻に依る抗張力の増加と共に腐蝕に依る減少率は

Abb. 5 Korrosionsverhalten von Al-Zn-Mg-Legierungen in Salzsäure (0.5N HCl + N NaCl).

張力の増加と共に耐海水性は良好となる。その最高抗張力を示す 120° に於て最も良好となる。耐酸性は Abb. 5 の如く Cr の添加量の増加と共に悪くなるのは當然であるが、焼戻に依り次第に良好となり 120° に於て最も良好となる。次に 180° に於

Zahlentafel 2 Ergebnisse von Korrosionsversuchen (Schnellprüfverfahren) mit Aluminiumlegierungen der Gattung Al-Zn-Mg durch Aushärten bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen in Gew. —% (Rest Al)					Aushärtungs-temp (Dauer, 24 Std) Nach dem Abschrecken bei 450°	Vor Korrosion		Nach Korrosion*		Verlust (%)	
	Zn	Mg	Cr	Mn	Ti		σ_B kg/mm ²	δ %	σ_B kg/mm ²	δ %	Festigkeit	Dehnung
1	8.56	1.61				Raumtemp.	41.0	10.5	31.3	3.0	23.6	71.4
						80	46.5	7.5	36.7	2.0	21.0	73.3
						100	43.9	4.7	42.5	2.0	3.1	57.4
						120	51.4	2.0	40.0	1.0	22.1	50.0
						140	52.2	5.0	51.8	2.5	0.7	50.0
						160	42.0	11.0	41.9	8.0	0.2	27.3
2	8.75	1.34	0.31			Raumtemp.	45.6	17.3	39.0	8.7	14.4	49.7
						80	49.0	18.0	44.8	10.7	8.5	40.5
						100	49.6	17.0	47.1	10.3	5.0	39.4
						120	48.7	12.0	48.4	10.3	0.6	14.1
						140	46.7	11.3	46.7	9.7	0	14.1
						160	37.7	12.3	38.5	10.3	-2.1	16.2
3	8.36	1.62		0.50		Raumtemp.	47.0	18.7	36.2	3.3	22.9	82.4
						80	51.5	16.7	42.3	2.0	17.8	88.0
						100	52.4	15.0	51.3	7.0	2.1	53.3
						120	54.4	11.7	54.1	9.7	0.5	17.1
						140	53.0	9.7	52.6	8.3	0.7	14.4
						160	42.2	11.3	42.5	10.3	-0.7	8.8
4	8.40	1.64			0.05	Raumtemp.	43.4	15.0	36.6	6.6	15.6	56.0
						80	47.5	8.3	38.2	1.7	19.5	79.5
						100	49.9	12.3	47.5	6.7	4.8	45.5
						120	50.9	8.0	48.1	4.3	5.5	46.2
						140	50.8	9.0	50.9	7.7	-0.1	14.4
						160	41.8	11.7	41.4	9.0	0.9	23.0

* Die Eingetragenen Zahlen sind Mittelwerte aus 3~6 Einzelversuchen.

て再び悪くなる。電極電位は Abb. 6 の如く Cr, Mn の添加如何に拘らず、耐蝕性最も良好にて最高抗張力を示す焼戻温度 120° に於て Al-Zn 8% 合金の値に近づく、

Abb. 6 Potential von Al-Zn-Mg-Legierungen mit 10% MgZn₂ und Zusätzen von Cu, Cr, und Mn in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur.

これは Mg, Zn 化合物の析出に依つて共存固溶體の電位が變化したためと考へられ、合金の電極電位は固溶體近似の電位を示してゐるものと考へられる。以上の結果より、焼入状態に於ては Cr 化合物が陰極となつて、繊維状に配列する Cr に沿つて固溶體側の溶解が起る。然るにこれを焼戻するに従ひ、極めて卑なる電位を有する Mg, Zn 化合物の繊維組織に沿つたる析出に依り化合物と固溶體間の電位を減じ、繊維状腐蝕は消失すると解せられる。従つて腐蝕に依る瓦斯發生量と、機械的性質の減少も極めて少い。Mn を添加する時は Cr の場合の如く著明なる繊維状組織を呈さないが、結晶粒子を複雑微細化し (Abb. 2 (2)), 120° に於て耐海水性は急に良好となる。Ti の添加は顯微鏡組織、耐水性に對し著しい影響を與へなかつた。

(4) Al-Zn-Mg (~10% MgZn₂) 合金に對する Cu の影響

Al-Zn-Mg 合金に Cu を約 2% 添加する時は、合金の組織成分は複雑となる故、腐蝕と焼戻温度との關係は極めて複雑となる。腐蝕狀況の顯微鏡的變化は Abb. 7 Leg. Nr. 5 に於ける如く焼入状態に於ては激しき孔蝕を生じ、これを焼戻するに従ひ孔蝕は減少し、100° に至れば激しき結晶粒間腐蝕を起す。次に 120° に於ては全面腐蝕の狀況を呈し、顯微鏡的には良好である。次に 140° に至りて再び結晶粒間腐蝕を起す。顯微鏡組織は焼戻に依つて析出相の析出と共に 120° を境とし僅かな組織の變化が見られる。合金の電極電位は Abb. 6 に於ける如く焼入状態に於ては Cu の溶解に依り著しく貴(低下)となり、これを焼戻するに従ひ 80° にて上昇の傾向を示すが 120° に

て再び低下し Al-Zn-Cu 2% 合金の電位 (Abb. 3) に近づき最も貴なる値を示す。次に 120° より次第に上昇し約 180° に至りて Al-Zn 8% 合金の電位に近づく。耐海水性と顯微鏡的腐蝕狀況は良く一致し 120° に於て耐海水性の良好なる點が認められ (Abb. 8) 耐酸性に於ても 120° が最も良好である (Abb. 9)。以上の電極電位の測定に依つてこれ等合金の組織成分の中如何なる成分が陽極となつて腐蝕が進行しつゝあるか、その焼戻温度に依る變化を推定することが出来る。焼入状態に於ては、Al-Zn-Mg 三元系に於て現れなかつた猛烈なる孔蝕が Cu を添加

Abb. 8a Einfluß von Cr, und Mn-Zusätzen und Alterungstemperatur auf Korrosionsverhalten von Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen mit 10% MgZn₂ und 2% Cu.

Abb. 8 b

に於ては電極電位の低下に依る Mg, Zn 化合物の析出が考へられる。この温度では化合物を陽極とするそれ自體の崩壊に依る猛烈なる結晶粒間腐蝕が起る。次にそれ以上の温度に於ては電位の上昇する事に依つて Cu 化合物

することに依つて現れ耐海水性は悪くなる。此處では主として残留せる Cu 化合物を陰極とせる腐蝕が進行してゐるものと考へられる。然し一面に於て、焼入状態では Cu の溶解に依り固溶體の電位の變化(貴)に依る Mg, Zn 化合物との電位差、即ちその局部電流の増大と云ふことも考へられる。これを焼戻する時は、析出相の析出はこの温度では主として粒界に沿つて多くなされと考へられる。故結晶粒間腐蝕を起す。焼戻温度 100°

3. Legierung Nr. 7 (Zusatz von Cr)

Raumtemp.

Faserförmiger Angriff

100°

Schwacher gleichmäßiger
Angriff der Oberfläche, keine
interkristalline Korrosion

100°

Örtliche auf wenige Stellen
beschränkte interkristalline
Korrosion

120°

Nicht angegriffen, vollkom-
mene Korrosionsbestän-
digkeit

120°

Kein sichtbarer Angriff

180°

Interkristalline Korrosion

180°

Interkristalline Korrosion

4. Legierung Nr. 8 (Zusätze von Cr und Mn) ESD.

Raumtemp.

Schwacher Lochfraß

の析出が考へられる。この Cu 化合物の析出に依つて起る粒間腐蝕と、100° に於ける如き粒間腐蝕とはその機構に於て異なる點がある様に考へられる。100° に於ては Mg, Zn 化合物自體の崩壊、140° に於ては Cu 化合物の析出に依る析出部位の固溶體の陽極化が考へられ、この二つはその合金の組織成分の上からは逆の關係に在る。その中間點として考へらる。120° に於ては、顯微鏡的にも良好なる耐蝕性を示してゐる。この焼戻温度 120° は最高抗張力を示す温度にて (Zahlentafel 3), その耐蝕性に於て示す性質は Cr, Mn を添加することに依て著しく明瞭となり、時期割との關係に於ても大なる意義を有するものとなる。

(5) Al-Zn-Mg-Cu 合金に對する Cr, Mn の影響

Al-Zn-Mg (～MgZn₂ 10%) 合金に 2% Cu を添加した合金に Cr, Mn を添加する時は、結晶粒子は微細化するも、Cu を添加せざる合金の如く、焼入状態では纖維組織は見られない (Abb. 7)。然し 120° 以上の温度に焼戻するに従ひ加工方向に沿つたる纖維狀の析出状況が見られ

る。Abb. 7, Abb. 8, Zahlentafel 3 に於ける如く Mn を添加する時は 100° に於ける耐海水性は少々良好となる

温度に於ては繊維状析出状態となり腐蝕が全面腐蝕に依つて進行しつゝあることを考へしめる。此處に於て Cr,

Zahlentafel 3 Ergebnisse von Korrosionsversuchen (Schnellprüfverfahren) mit Aluminiumlegierungen der Gattung Al-Zn-Mg-Cu durch Aushärten bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen in Gew.-% (Rest Al)					Aushärtungs-temp. (Dauer, 24 Std) Nach dem Abschrecken bei 450°	Vor Korrosion		Nach Korrosion*		Verlust (%)	
	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn		σ_B kg/mm ²	δ %	σ_B kg/mm ²	δ %	Festigkeit	Dehnung
5	8.40	1.61	1.87			Raumtemp.	48.5	17.6	29.7	1.5	38.7	91.5
						80	51.2	19.0	34.1	2.0	33.4	89.4
						100	54.8	11.0	17.5	0	68.0	100.0
						120	55.5	13.3	39.4	5.3	29.0	60.1
						140	49.5	10.0	43.5	1.7	12.1	83.0
						160	41.2	10.0	38.6	2.0	6.3	80.0
						180	36.1	10.0	30.6	3.0	15.2	70.0
6	7.84	1.59	1.87		0.52	Raumtemp.	49.2	20.0	36.5	3.0	25.8	85.0
						80	54.0	16.3	44.3	6.0	17.9	63.2
						100	56.7	15.5	42.5	2.0	25.0	87.1
						120	57.9	13.0	54.3	8.7	6.2	33.0
						140	55.7	10.0	53.0	7.0	4.8	30.0
						160	45.6	10.0	39.2	3.7	14.0	63.0
						180	40.0	10.0	30.7	4.0	23.2	60.0
7	8.30	1.57	1.86	0.33		Raumtemp.	51.9	19.0	44.5	7.0	14.2	63.1
						80	55.0	20.0	47.7	7.3	13.2	63.5
						100	57.0	17.7	50.7	8.7	11.0	50.8
						120	59.1	14.3	55.9	10.0	5.4	30.0
						140	55.9	10.3	52.1	6.0	6.8	41.7
						160	46.1	9.7	28.8	2.0	37.5	79.4
						180	139.5	10.0	19.7	1.0	50.1	90.0
8 (ESD)	7.86	1.58	1.93	0.20	0.60	Raumtemp.	51.6	18.7	42.9	6.5	16.8	65.2
						80	54.4	16.0	51.1	11.7	6.0	26.8
						100	56.4	16.0	54.1	9.7	4.0	39.3
						120	58.4	13.0	55.7	10.7	4.6	17.6
						140	56.0	11.3	52.8	9.0	5.7	20.3
						160	45.6	10.0	39.7	5.0	12.9	50.0
						180	39.8	10.3	25.1	2.0	36.9	80.6

* Die Eingetragenen Zahlen sind Mittelwerte aus 3~6 Einzelversuchen.

も尚結晶粒間腐蝕は防げない。然し 120° に於ける耐海水性は極めて良好となる。Cr を添加すると 100° に於ては殆んど結晶粒間腐蝕が現れない。Cr, Mn を同時に添加する時は 100° に於ける結晶粒間腐蝕は全く無くなり、そして 100° に於ける腐蝕に依る機械的性質の減少は非常に少くなる。100° を越えれば腐蝕性を次第に増加し、180° に於ては Cr, Mn の添加に拘らず著明なる結晶粒間腐蝕を起して来る。電極電位は Abb. 6 に於ける如く、Cr, Mn を添加しても添加せざる場合に比し著しい差異を認めない。このことは Cr, Mn 添加に依る耐海水性の向上が、各焼戻温度に於ける析出相の変化に依るものでなく、主として析出状況に依存するものなることを考へしめる。耐酸性に於ては Abb. 9 の如く電極電位の變化と近似し、120° に於て最も良好なる點があり、120° より 200° に至る迄 Cr, Mn を添加せし時は耐酸性は極めて悪くなる。このことは Cr, Mn の添加に依つて、これ等の

Abb. 9 Korrosionsverhalten von Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen in Salzsäure (0.5 N HCl + N NaCl)

Mn の特性としては、結晶粒子を微細化すると同時に、120° 以上の温度に於て析出相の析出状況を繊維状とならしめ、粒間腐蝕を全面腐蝕とならしめることである。

而も 120° なる温度はそれ等の条件を満足させるため適

當なる温度であることは前項に於て述べた如くである。

IV 實驗結果に依る考察

合金の電極電位は、析出相の析出に依る固溶體の變化、析出量、腐蝕度等に依つて支配されるものであつて、これに關する基礎理論に就ては、Akimow⁽¹⁾⁽⁵⁾、Straumanis⁽²⁾、Tomaschow⁽⁷⁾ 等に依る研究がある。著者等はそれ等の理論を基礎として、以上の腐蝕に關する理論的考察を主として顯微鏡的腐蝕狀況と合金の電極電位測定に依り行つた。尚以上の實驗と平行して合金の電氣抵抗の變化を測定した。その結果は Abb. 10 に於ける如く、焼戻温度

Abb. 10 Einfluß der Alterungstemperatur.

100° を境としてその前後は狀況を異にしてゐる。焼戻温度 120° は耐海水性、耐酸性共に良好なる温度で、最高抗張力を示してゐる。そしてこの温度は電極電位、電氣抵抗より Cu 化合物の析出が著しくなり始めた温度と考へられることが出来、この貴なる Cu 化合物の析出とこれに伴ふ固溶體の電位の變化がその合金の粒間腐蝕に著

しい影響を與へをことは前述の如くである。これと共に Cr, Mn に依る纖維狀析出狀況は 120° 以上の温度に於て著明となり、完全に粒間腐蝕を防止するが、Cu 化合物の析出が最大に達した 180° 附近に於ては、Cr, Mn の添加に拘らず、再び固溶體の陽極化に依ると考へらるゝ粒間腐蝕が現れて来る。これに依つて耐時期割性の見地からも適當なる焼戻温度は 100~180° の中間温度、寧ろ高温側にあることが考へられる。W, Mo の添加に於ても纖維狀組織を呈し、Cr, Mn と略々同様な影響が認められる。

V. 結 論

(1) Al-Zn-Mg 系高力アルミニウム合金の腐蝕に及ぼす Cu, Mn, Cr の影響に就て、合金及びその組織成分の電極電位、腐蝕に依る機械的性質の變化、顯微鏡的腐蝕狀況、耐酸性、電氣抵抗等を測定し各添加元素の影響を明らかにすると共に、主として電極電位と顯微鏡的腐蝕狀況に依り、本合金の時期割性と密接なる關係を有する粒界腐蝕に對する Cu, Cr, Mn の性能に就て理論的考察を試みた。

(2) Al-Zn-Mg 系合金の析出相はその共存固溶體より電極電位は何れも卑にして、本合金の腐蝕は析出相自體の崩壊に依つて進行し、その時期割もこれ等金屬間化合物、特に三元化合物が極めて卑なる電位を有することからこれと密接なる關係に在るものと考へられる。

(3) 2% Cu を含む Al-Zn-Mg (MgZn₂ 10%) 系合金は、焼戻温度 100° に於て Mg, Zn 化合物の析出に依り、それ自體の崩壊に依ると考へらるゝ猛烈なる結晶粒間腐蝕を起す。次に最高抗張力を示す 120° に於ては Cu 化合物の析出に依りこの粒間腐蝕は消滅する。

(4) 2% Cu を含む Al-Zn-Mg 系合金は、Cr 及び Mn の添加に依り、焼戻温度 100° に於ける粒間腐蝕を防止することが出来、最高抗張力を示す 120° に於ける耐蝕性は極めて良好となる。

(5) Cr 及び Mn の添加は合金の結晶粒子を複雑微細化すると同時に、特に Cr は析出相の析出狀態を加工方向に沿つた、結晶粒子を突切つたる纖維狀とならしめ、全面腐蝕に導く。本合金の時期割は粒間腐蝕を契機として起るものと考へられる故、かゝる全面腐蝕は粒間腐蝕を防ぐと共に時期割の防止を意味する。かゝる纖維狀析出は ESD では 120° 以上の温度に於て著明となる。

(7) N. D. Tomaschow, Korrosion u. Metallschutz, 15 (1939), 157.