

マグネシウム合金の研究 (第1報)

マグネシウム-マンガン系及マグネシウム-マンガン
-亜鉛系合金の機械的性質並びに耐蝕性

(日本鐵鋼協會第16回講演大會講演 昭和11年10月)

今 井 弘*
谷 村 熙*
三ヶ島 秀雄*RESEARCHES ON MAGNESIUM ALLOYS (The First Report) ON THE
MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE OF MAG-
NESIUM-MANGANESE AND MAGNESIUM-MANGANESE-ZINC ALLOYS.

Hiroshi Imai, Hiromu Taniwara and Hideo Mikashima.

SYNOPSIS:—Both the Mechanical Properties and the corrosion resistance of *Mg-Mn* alloys are improved with manganese content up to 2.5% *Mn*, the effects being however were remarkable on the corrosion resistance. Relating to the mechanical properties, the addition of Zinc up to 4% is more effective than by the addition of Manganese. The effects of quenching and tempering were also studied.

目 次

I. 緒 言

II. *Mg-Mn* 合金1. *Mg-Mn* 合金に關する従來の研究 2. 試料の調製及實驗方法 3. 實驗結果a. *Mg-Mn* 合金の機械的性質 b. *Mg-Mn* 合金の耐蝕性III. *Mg-Mn-Zn* 合金1. *Mg-Zn* 合金及 *Mg-Mn-Zn* 合金に關する従來の研究 2. 試料の調製及實驗方法 3. 實驗結果a. *Mg-Mn-Zn* 合金の機械的性質 b. *Mg-Mn-Zn* 合金の耐蝕性

IV. 總 括

I. 緒 言

Mg 合金の最も著しい特性は比重の小さいことであるが、其の機械的性質も亦 *Al* 系合金に比して著しい遜色がない。若し其の單位重量に就いて考へると *Al* 合金の代表とも見られるデュラルミンや *Y* 合金等を遙かに凌駕し得るのである。併し其の大なる缺點は耐蝕性が著しく他の合金に劣てゐることである。著者等は *Mg* に *Mn* を添加せる二元合金及之に *Zn* を添加せる三元合金に於て *Mn* 及 *Zn* が機械的性質並びに耐蝕性に及ぼす影響に就いて試験し更に焼入焼戻等の熱處理の影響に就いて系統的に研究を進めたのである。

* 九州帝國大學工學部冶金學教室

II. マグネシウム-マンガン合金

1. *Mg-Mn* 合金に關する従來の研究 *Mg-Mn* 合金の機械的性質に關しては纏た文獻に乏しいが *Mn* に依る影響は殆んど認むべきものがないと報ぜられてゐる。¹⁾ 一方耐蝕性に關しては Kroenig-Pawlow²⁾ 及五十嵐勇-中田兵次³⁾ 兩氏の研究がある。Kroenig-Pawlow は *Mg-Mn* 合金を人工的海水中に浸漬した際の水素發生量を測定する事に依り、*Mn*=1.36% 迄は *Mn* 含量の増加と共に著しく耐蝕性を増加し、それ以上の添加は殆んど影響が無いことを認めてゐる。尙氏等は蒸溜水及 0.01% 食鹽水中に於ける結果をも報告してゐる。五十嵐勇-中田兵次兩氏の研究に依れば、*Mn* の効果に就き固溶體の溶解限内に於ては *Mn* 含量の多い程耐蝕性が良くなることを認め、且焼入することに依り耐蝕性を増し、其の焼入温度は高い方が有効で、加熱保持時間は長い方が良いと報告してゐる。又獨逸特許⁴⁾ に現はれた一例に依れば *Mn* 0.5~2.5% を含む *Mg* 合金の耐蝕性は *Mn*=2.5% の合金を最低 480°C

1) E. Player: Met. Ind., Vol. 33 (1928) p. 570.

2) 五十嵐 勇: 住友伸銅鋼管株式會社研究報告, Vol. 1. No. 2. p. 116.

3) W. O. Kroenig and S. E. Pawlow: Korr. u. Metallsch., Vol. 10 (1934) p. 254.

4) 五十嵐勇-中田兵次: 住友金屬工業株式會社研究報告, Vol. 2. No. 6 (1936) p. 510.

" " 鐵と鋼, Vol. 22 (1936) p. 800.

5) 獨逸特許: Met. Ind. Vol. 40 (1932) 206.

なる温度で焼入した時最も耐蝕性を改善せしめると云ふ。

2. 試料の調製及実験方法 試料に用いた Mg は理化学研究所製の棒状 Mg で分析の結果第 1 表の如き成分を示した。

第 1 表

成分	Si	Fe	Mn	Zn	Al	Cu	Pb	Mg
%	0.0273	0.0431	0.0170	0.0640	0.0849	0.0130	0.0110	残部

Mg-Mn合金試料の製作に當りては兩金屬の熔融點の差甚しく且比重の差が大きいために、普通の Mg 合金調製の如き方法で 700~800°C にて合金を作らんとしても甚しき場合には豫定配合の 1/10~1/5 も入らぬ事が多い。故に當然中間合金を用意せねばならないが、此の中間合金も可成り造り難い。著者等の採用した方法は軟鋼製坩堝を 800°C 附近に熱して置き、先づ Mg の全量を 3~4 回に分ちて投入熔解せる後に、小粒の金属 Mn を 10~15% 添加してよく攪拌し、更に密閉して 0.5~2.0 時間一定温度に保持した。この間 2~3 回鐵棒を以て攪拌し、其の都度少量の溶劑を上から撒布する様にした。豫定の Mn 含量を 10~15% とせる場合加熱温度及加熱保持時間の Mn 含量に及ぼす影響を試験せる結果は第 2 表に示す如く高温且長時間熔解のもの程 Mn 含量が多くなる。

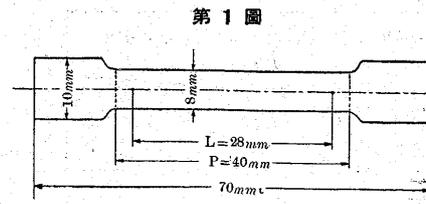
第 2 表

Mn 豫定配合量%	加熱温度 °C	加熱時間 (時)	Mn 含量 (分析結果)%
10	800	1/2	1.98
		1	2.08
		2	2.51
10	900	1/2	3.07
		1	3.77
		2	4.19
10	1,000	1/2	4.01
		1	4.41
		2	5.12
15	1,000	1	8.78

斯の如くにして調製せる Mg-Mn の中間合金は之を適當の大きさに切斷する。第二段には同じく軟鋼製坩堝を約 800°C に豫熱して置き、先づ金属 Mg を出来るだけ迅速に熔解せしめ、次いで所要量の Mg-Mn 中間合金を加へ、約 20 分間一定温度に保た後約 150°C に豫熱した金型に鑄造した。以上の熔解作業に於ては攪拌と密閉に充分意を用ひ、且つ溶劑を使用した。溶劑の使用が腐蝕性に影響する懸念に就いても豫め試験を行たが、使用した時と使用しない時とに別段差異が認められなかつた。

試料は第 1 圖に示す寸法に各 2 個宛仕上げ (日本標準規格第 4 號試片 L=4_v/A) 抗張試験を行た。

又衝擊試験は 5mm 角、長さ 50mm、中央に 1mm 深



さの V 型ノッチを有する試料を作り、小型アイゾット衝擊試験機に依りて試験した。ブリ

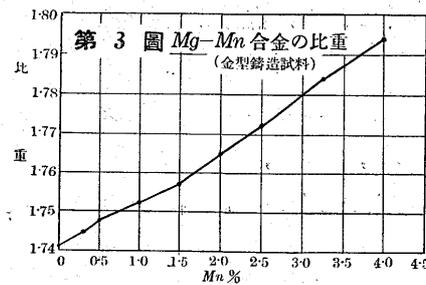
ネル硬度の測定には 2mm の鋼球を用ひ荷重は 20kg、時間 30 秒として 5ヶ所の平均を採た。腐蝕試



験試料は径 10mm、長さ 120mm の金型鑄物を径 8mm、長さ 20mm の寸法に仕上げ、第 2 圖に示す如き硝子製の吊枠に依りて 500cc の静止溶液中に 1 個宛別々に懸垂した。試料はアルコールにて油脂其の他の汚物を拭ひ去り、エーテルにて洗滌乾燥して秤量せる後、水道水、食鹽水、海水等に浸漬した。之を一定時日毎に取り出し、腐蝕生成物は刷毛にて洗ひ落し、アルコール、エーテルにて洗滌乾燥して秤量し、その重量差を求め之を單位面積に就いて換算し以て腐蝕減量とした。

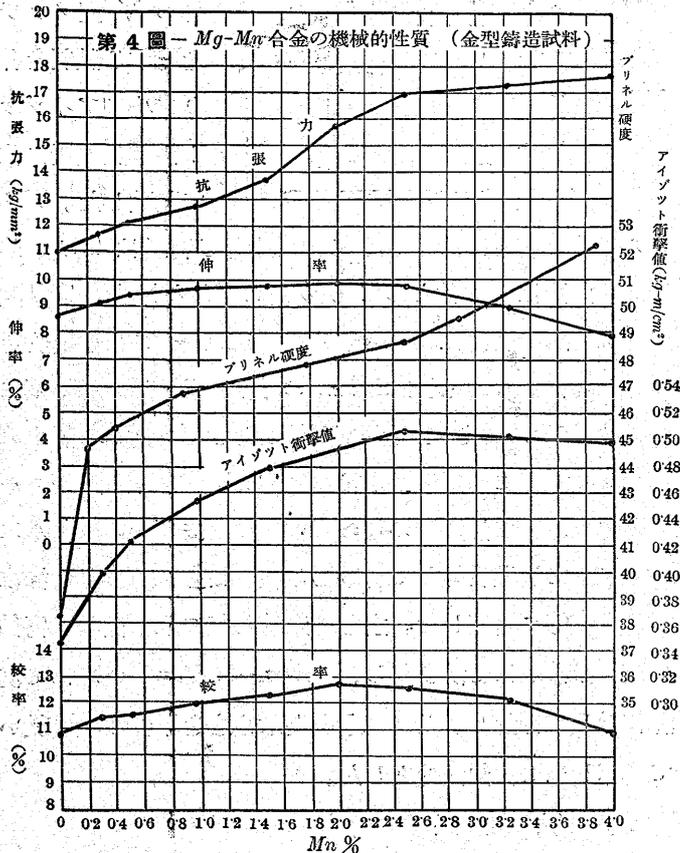
3. 実験結果

a. Mg-Mn 合金の機械的性質:—機械試験に先だち Mg-Mn 合金の金型鑄造試料の比重を測定して見た結果は第 3 圖に示す如く大體 Mn 量の増加と共に直線的に増加し Mn=4% に於て 1.794 となる。此の増加の割合が



Mg-Zn 合金の場合と殆んど一致するのは、Zn と Mn が略相等しき比重を有するためであらう。

金型に鑄造せる Mg-Mn 合金の機械的性質は第 4 圖に示す如くである。抗張力は Mn=2.5% 附近迄は Mn 含量の増加と共に次第に増加するが、それ以上 Mn を添加しても大した増加は認められない。伸率及絞率は Mn=2.5% 附近迄は大した変化はないが、それ以上の Mn 含量になると幾分か減少の傾向を示してゐる。アイゾット衝擊値は Mn=2.5% 附近迄は Mn 量と共に其の値を増加するが、それ以上 Mn を添加せしめても殆んど影響はない。ブリネル硬度は 0.2% の Mn の添加に依りて急に増加し、それ以上 Mn を添加した場合には増加の割合が小さくなる。之を通覽すると Mn 含有量 2.5% 迄は其の機械的性質が若干改善されるが、2.5% 以

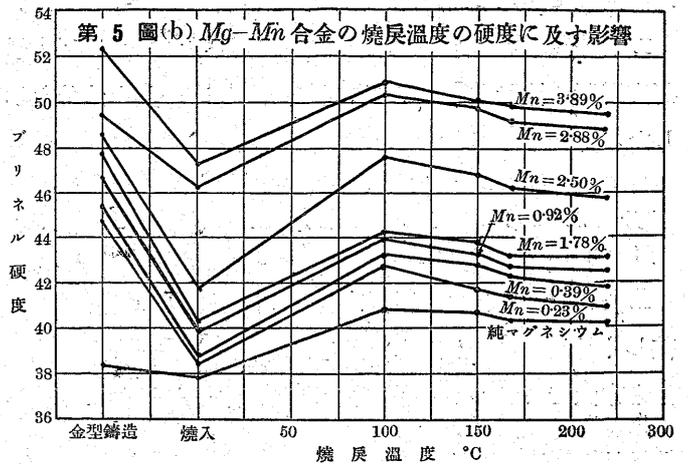
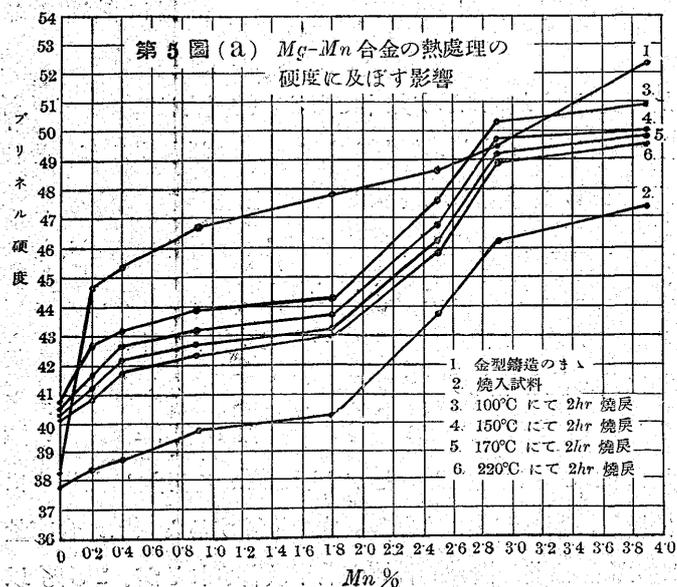


上になると徐々に低下する。其の原因は $Mn=2.5\%$ は Mg に対する Mn の高温に於ける最大固溶限に該當することに關聯するものと見られる。

次に熱處理とブリネル硬度の關係を試験した結果は第5圖 (a) 及 (b) に示す如くである。熱處理の種類は

1. 550°C に 1 時間加熱後水中に急冷
2. 焼入試料を次の温度にて各々 2 時間焼戻
100°, 150°, 170°, 220°C

加熱は成可く酸化を防止するために硬質硝子管中に封入

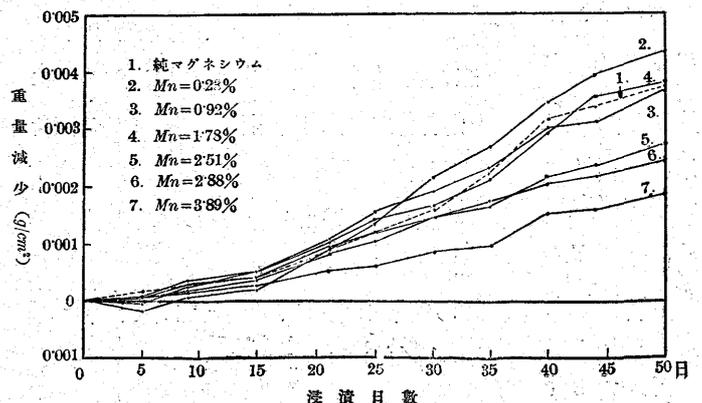


して行た。500°C に加熱して焼入れることに依り偏析は解消し、第2相は固溶體に吸収されるわけであるから、一般に軟化するのが當然である。之を焼戻した場合第2相の析出に依て硬化する事が豫想されるが、此の試験の220°C 以下では未だ顯著な効果は認められない。 $Mn=2.5\%$ 以上になると一層熱處理の影響が小さくなるのは既存する第2相の量が増し、其の硬度が高い爲めと見られる。要するに此の試験結果に依ると、 $Mg-Mn$ 合金は焼入焼戻に依る硬化は認められなかつた。但し實驗の都合上焼戻温度は220°C に止められてゐるから、更に焼戻温度を高くすれば硬化が見られるかも知れぬ。

b. Mg-Mn 合金の耐蝕性

1) 鑄造試料の耐蝕性:— $Mg-Mn$ 合金を水道水中に50日間浸漬せる結果は第6圖に示す如くである。(但し水道水は九州帝國大學工學部内の水道水を使用した) 實驗した成分の範圍内に於ては、大體に於て Mn 含量の高いもの程耐蝕性が良好である。水道水中に浸漬した最初の數日間は表面に水素の發生を見るが、灰白色の緻密な被膜を生じ段々に水素發生量の割合は少くなる。50日後に於ける外觀は Mn 含量の少きものは灰白色の被膜で覆はれてゐる

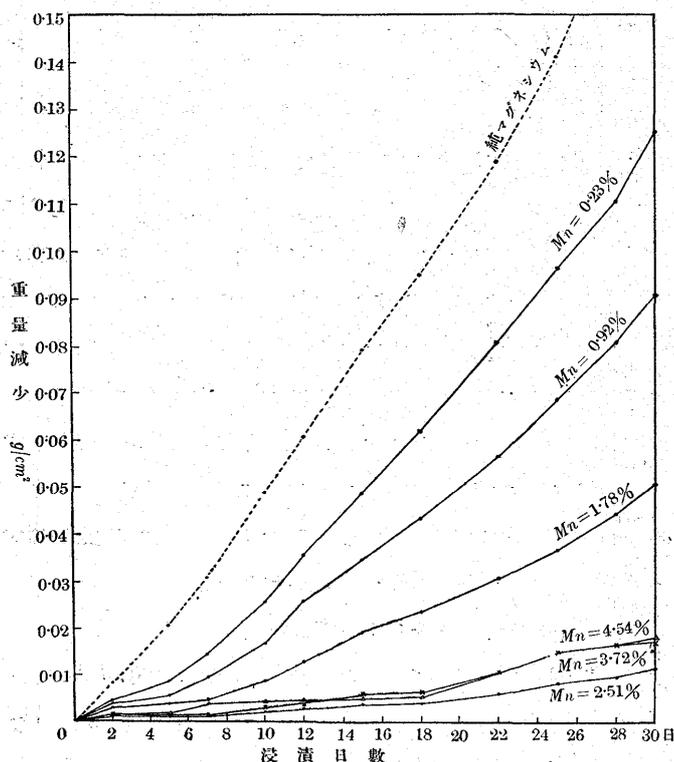
第6圖 Mg-Mn合金の水道水に依る腐蝕 (金型鑄造試料)



が、Mn 含量の多いものは少し黄褐色を呈する。

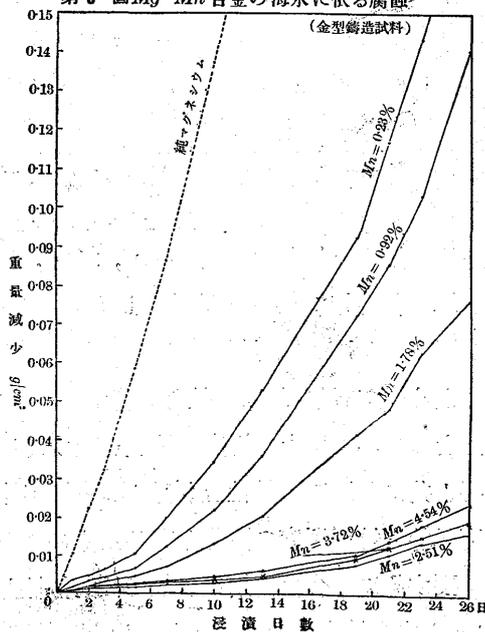
次に Mg-Mn 合金を 1/10・N 食鹽水中に 30 日間浸漬せしめたる結果は第 7 圖に示す如く、Mn 含量の増加に比例して著しく耐蝕性を増加し、特に Mn=2.5% のものは最も良好な耐蝕性を示した。それ以上 Mn を添加しても左程の影響なく寧ろ幾分か耐蝕性を減ずる傾向が示されてゐる。Mg-Mn 合金を食鹽水中に浸漬する時は連続

第 7 圖 Mg-Mn 合金の食鹽水 (1/10・N) に依る腐蝕 (金型鑄造試料)



的に水素を發生し、局部電池を作て點蝕を起す傾向が認められる。この點蝕は Mn 含量の増加と共に次第に小さい點蝕となり、且之が全面的に生ずる。特に Mn=2.5% のものにありては 30 日後

第 8 圖 Mg-Mn 合金の海水に依る腐蝕 (金型鑄造試料)



も幾分か金屬光澤を保てゐた。

次に Mg-Mn 合金を人工的の海水中に 26 日間浸漬して試験した結果は第 8 圖に示す如く、その腐蝕度は 1/10・N 食鹽水の場合よりも大であるが、大體同様の傾向を示してゐる。但し人工的の海水の成分は第 3 表に示す如きものである。

第 3 表

成分	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	KCl
含有量 g/l	25.4	2.7	1.95	1.2	0.6

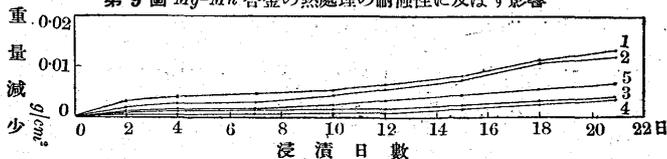
この液に含有せられる食鹽の量は約 0.43N に相當するから、1/10・N 食鹽水よりも遙かに大きい腐蝕度を有す可き筈であるが、實際にはその腐蝕度は推定したよりも遙かに小である。その理由は海水中に含有せられてゐる MgSO₄ 等の硫酸鹽のためと考へられる。この事は既に L. Whitby⁶⁾ に依て報告せられてゐる。

2) 熱處理の耐蝕性に及ぼす影響:— Mg-Mn 合金に次の如き熱處理を施して 1/10・N 食鹽水中に 21 日間浸漬せしめてその耐蝕性を研究した。

1. 620°C に 1 時間加熱後水中に急冷
2. 焼入試料を次の各温度に 2 時間焼戻
100°, 170°, 250°, 330°, 400°, 500°C

第 9 圖は 620°C に 1 時間加熱後水中に急冷せる試料を直ちに 1/10・N 食鹽水中に 3 週間浸漬せしめたる結果を示したものであらう。

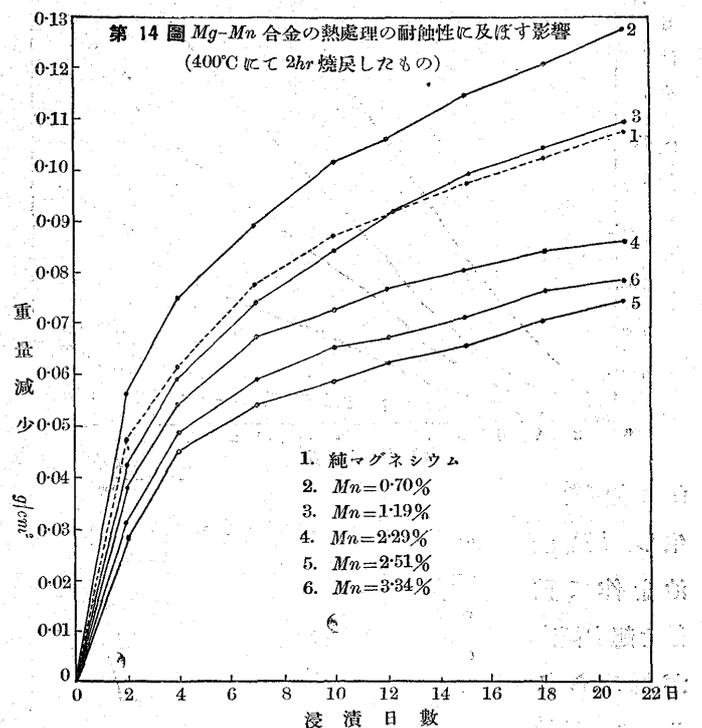
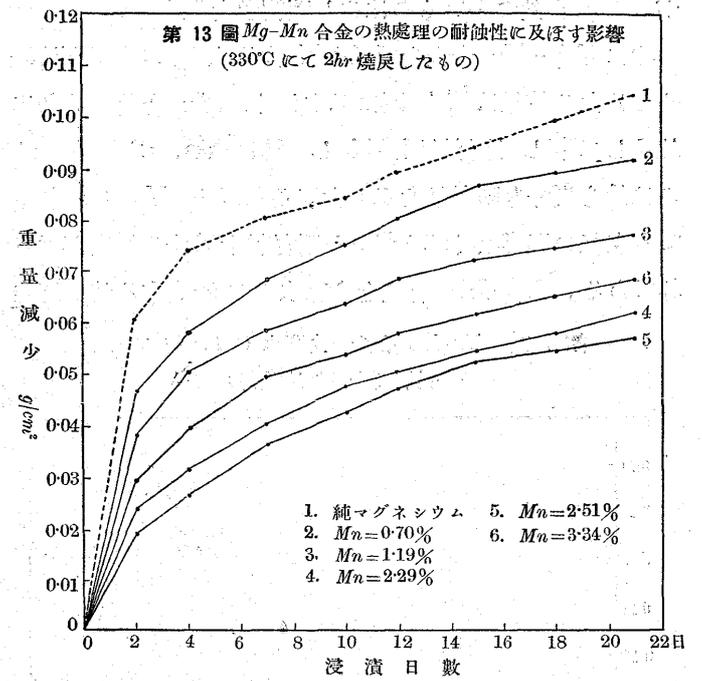
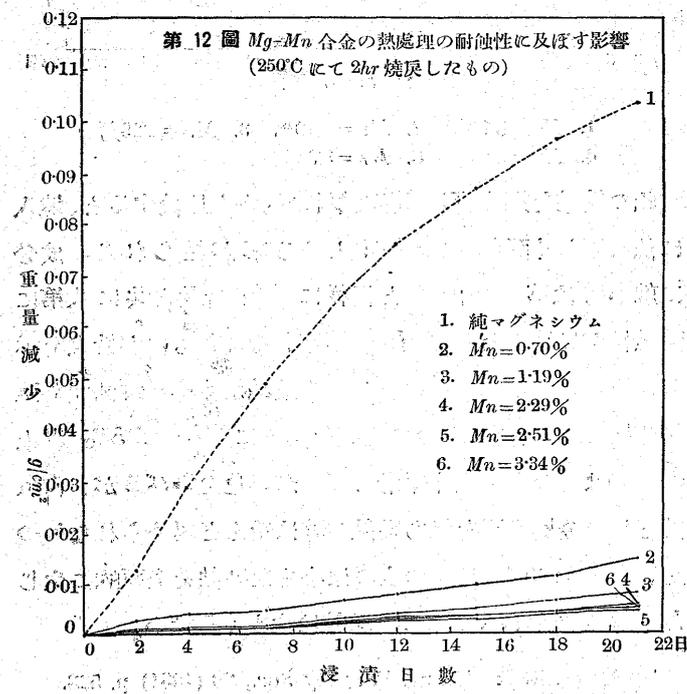
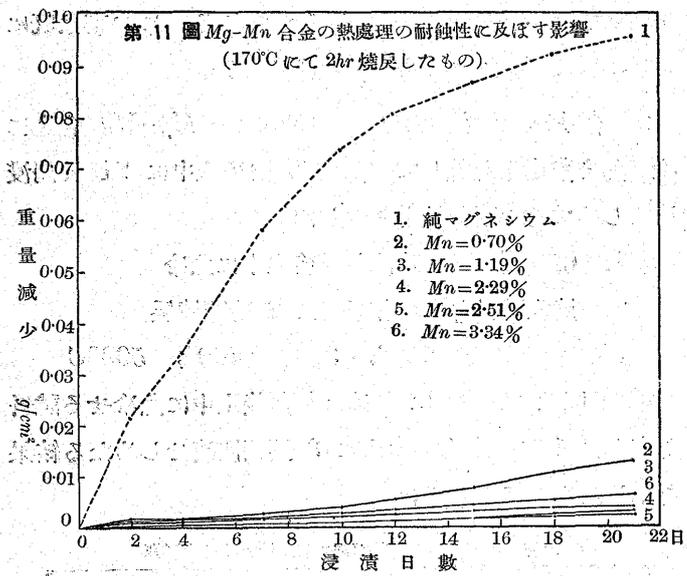
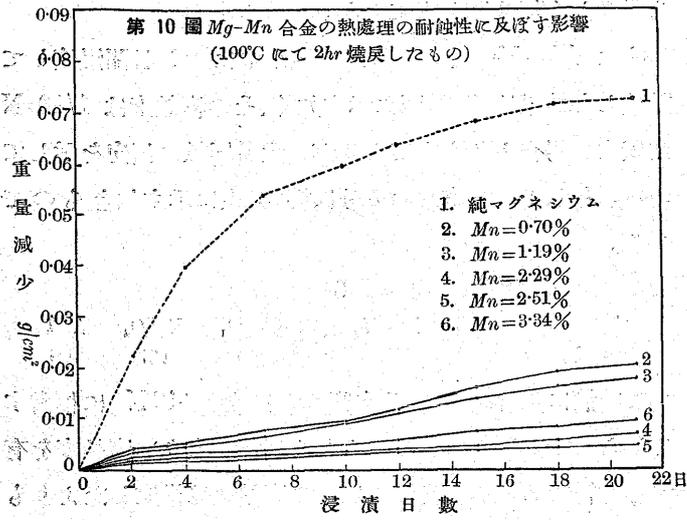
第 9 圖 Mg-Mn 合金の熱處理の耐蝕性に及ぼす影響



1. Mn=0.70%
2. Mn=1.19%
3. Mn=2.29%
4. Mn=2.51%
5. Mn=3.34%

此の結果を第 7 圖の鑄造試料の場合と比較すると、焼入に依て著しく耐蝕性を改善せしめる事が見られる。成分に就いては第 7 圖の時と同様に Mn 含量と共に次第に耐蝕性が良好となり、Mn=2.5% を含むものが最大を示し、それ以上 Mn を添加しても効果なく寧ろ耐蝕性を減ずる様である。21 日後の外観を見るに Mn=2.5% 以上のものはその表面全く平滑で幾分か灰色を帯びるが、尙依然として金屬光澤を保ち點蝕の跡は殆んど認められなかつた。Mn=2.5% 以下のものは小さな點蝕を全面的に生じ Mn 含量の少ないもの程この點蝕は大きく且深い。

⁶⁾ L. Whitby: Trans. Faraday Soc., 29 (1931) p. 523.

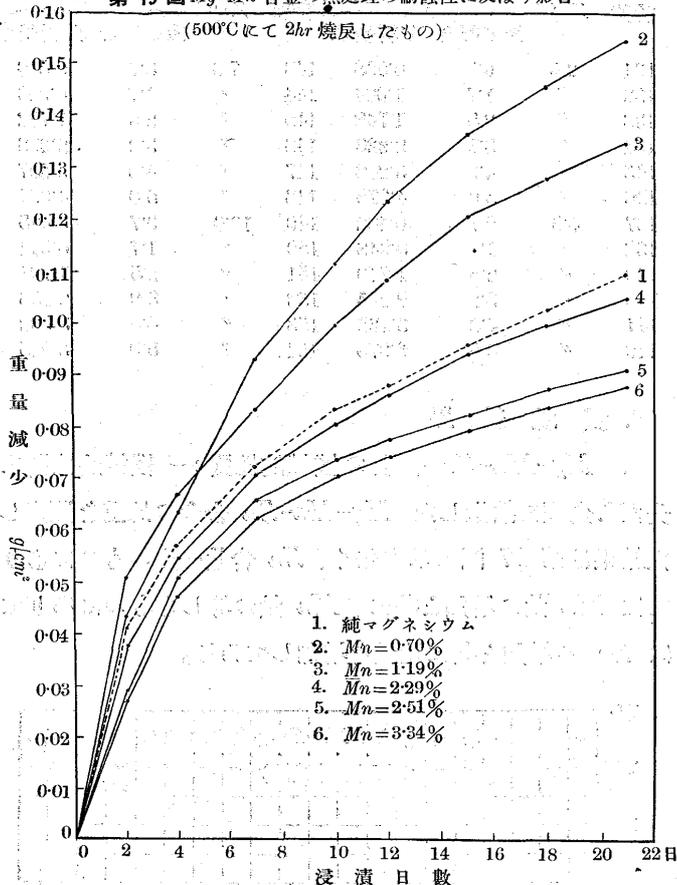


更に焼戻試料を 100°, 170°, 250°, 330°, 400°, 500 °C の諸温度に各 2 時間焼戻した場合には第 10 圖~第 15 圖に示す如く、焼戻温度 250°C 附近迄は耐蝕性に變化なく、寧ろ幾分かは耐蝕を改善する様にさへ思はれるが、之を 250°C 以上の温度で焼戻をなす時には焼戻温度の上昇と共に急激に耐蝕性を減ずる。第 16 圖は 3 週間後の腐蝕量と焼戻温度の關係を纏めたものである。

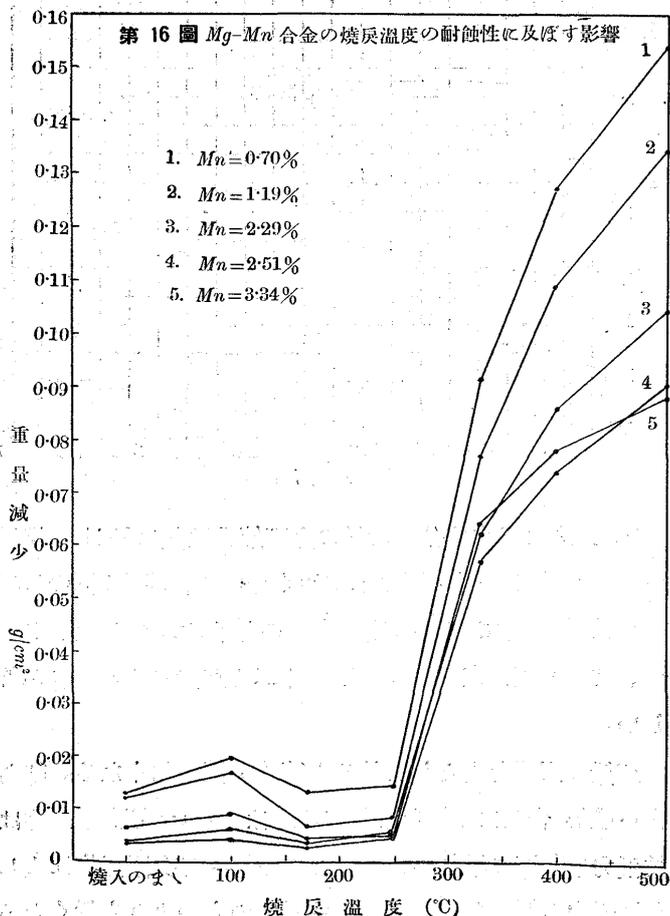
要するに本合金は鑄造状態では耐蝕性が良好とは云へないが、之を焼戻する事に依り著しく耐蝕性が改善せられ、尙

250°C 以下の温度で焼戻しても耐蝕性を害する事はない。

第15圖 Mg-Mn 合金の熱処理の耐蝕性に及ぼす影響



第16圖 Mg-Mn 合金の焼戻温度の耐蝕性に及ぼす影響



III. マグネシウム-マンガン-亜鉛合金

1. Mg-Zn 合金及 Mg-Mn-Zn 合金に関する従来
の研究 Mg-Zn 合金の機械的性質に関しては Stoughton-Miyake⁷⁾、石田四郎⁸⁾ 及五十嵐勇⁹⁾ 等諸氏の研究がある。Zn の添加は伸に對しては殆んど影響しないが抗張力は増加し、硬度も亦大體抗張力と同様の傾向を示す。たゞ衝撃値は Zn の添加と共に減少し約 Zn=5~6% で極小を示し後再び増加すると報ぜられてゐる。鑄造状態の Mg-Zn 合金の抗張力及伸は、Mg-Al 合金及 Mg-Cu 合金と比較¹⁰⁾ して幾分か優れてゐる様である。

Mg-Zn 合金の熱処理に依る硬度の變化は、Meissner¹¹⁾ 及橋本成功¹²⁾ 氏等に依て研究せられてゐる。Meissner が Zn=3% を含む Mg-Zn 合金の硬度に對する焼入、焼戻の影響を研究した結果に依れば、焼戻温度 150°C 焼戻時間 40 時間の場合に最も硬化したと報告してゐる。又橋本成功氏は 330°C で焼入れた Zn=8.2% を含む Mg-Zn 合金の場合に焼戻温度 150°C、焼戻時間 50 時間で最高硬度を認めてゐる。斯の如く Mg-Zn 合金は人工時効に依て硬化するが、Mg-Al 合金程著しくはない。

次に Mg-Zn 合金の耐蝕性に關しては Portevin-Pretet¹³⁾、遠藤彦造-森岡進¹⁴⁾ 及五十嵐勇¹⁵⁾ 等諸氏の研究があり、熱処理の影響に就いては村上武次郎-森岡進¹⁶⁾ 氏の研究がある。焼戻の影響は Zn 含量少い時は僅少であるが Zn の増加と共に焼戻効果も著しく現はれる。焼入試料が耐蝕性最も良く焼戻温度の上昇と共に次第に減じ 230°C にて最低の耐蝕性を示し、それ以上焼戻温度が高くなると耐蝕性を恢復すると報ぜられてゐる。

Mg-Mn-Zn 三元合金に關する研究は頗る乏しい。機械的性質に就いては殆んど見るべきものがなく、腐蝕試験

⁷⁾ B. Stoughton and M. Miyake: Trans. Amer. Inst. Min. Met., (1926), Feb advanced copy.

⁸⁾ 石田四郎: 日本鑛業會誌, Vol. 45 (1929) p. 820

" 鑄物, Vol. 4 (1932) p. 8

⁹⁾ 五十嵐 勇: 住友伸銅鋼管株式會社研究報告, Vol. 1. No. 4 p. 188. Vol. 1. No. 4. p. 197.

¹⁰⁾ 二戸金造: 造兵彙報, Vol. 9 (1931) p. 460.

¹¹⁾ K. L. Meissner: Jour. Inst. Metals., Vol. 38 (1927) p. 195.

¹²⁾ 橋本成功: 金屬の研究, Vol. 7 (1930) p. 374.

¹³⁾ A. Portevin and E. Pretet: Rev. Métal., Vol. 26 (1929) p. 259.

¹⁴⁾ 遠藤彦造-森岡 進: 金屬の研究, Vol. 9 (1932) p. 328, 352.

¹⁵⁾ 五十嵐 勇: 住友伸銅鋼管株式會社研究報告, Vol. 1. No. 4. p. 198. Vol. 2. No. 4. p. 306.

¹⁶⁾ 村上武次郎-森岡 進: 金屬の研究, Vol. 11 (1934) p. 100.

" " 東北帝大理科報告, Vol. 23 (1934) p. 612.

は森岡進¹⁷⁾、名黒和孝¹⁸⁾及五十嵐勇-中田兵次¹⁹⁾等諸氏の研究を見るが、未だ残されたところが甚だ多い。著者等の研究も此處に端を發したものである。

2. 試料の調製及實驗方法 *Mg-Mn-Zn* 三元合金の調製をなすに當て先づその豫備的試験として、*Mg-Mn* 中間合金を用ふることなく直接に金屬を合成し、豫定配合に比して *Mn* がどの位入り得るかを見た。其の結果は第 4 表に示すやうな不成績を示した。結局 *Mg-Mn* 中間合金を用ふることとして、大體 *Mg-Mn* 二元合金の場合に述べたのと同様の熔解法を行た。たゞ *Zn* は約 750°C 迄溫度を下げてから添加した。

第 4 表

<i>Zn</i> %	2.0	2.0	4.0	7.0
<i>Mn</i> % (豫定配合)	1.5	2.0	2.5	3.5
<i>Mn</i> % (分析結果)	0.05	0.23	0.31	0.86

出來た試料の *Mn* 含量は第 5~7 表に示す様に豫定配合より少かつた。*Zn* は殆んど損失を認めなかつたから配合の儘を以て試料の *Zn* 含量とした。

第 5 表

番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %		番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %	
		豫定配合	分析結果			豫定配合	分析結果
71	2.0	0.7	0.475	83	7.0	0.7	0.455
72	"	1.7	1.067	84	"	1.7	1.006
73	"	2.5	1.698	85	"	2.5	1.674
74	"	3.2	2.389	86	"	3.2	2.346
75	"	4.0	3.251	87	"	4.0	3.275
76	"	5.0	4.075	88	"	5.0	4.084
77	4.0	0.7	0.509	89	10.0	0.7	0.467
78	"	1.7	0.996	90	"	1.7	1.056
79	"	2.5	1.691	91	"	2.5	1.729
80	"	3.2	2.229	92	"	3.2	2.355
81	"	4.0	3.273	93	"	4.0	3.272
82	"	5.0	3.975	94	"	5.0	3.925

第 6 表

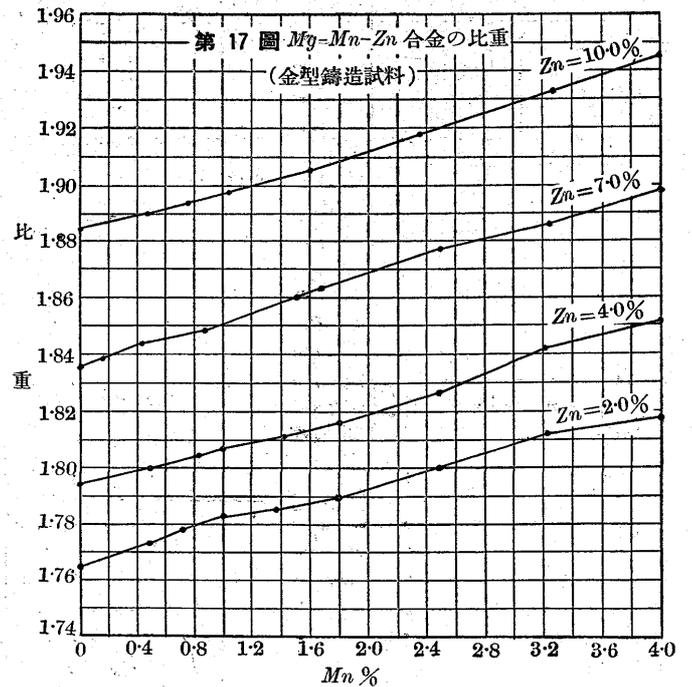
番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %		番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %	
		豫定配合	分析結果			豫定配合	分析結果
101	2.0	0.5	0.398	113	7.0	0.5	0.434
102	"	1.0	0.730	114	"	1.0	0.864
103	"	1.7	1.371	115	"	1.7	1.495
104	"	2.5	1.780	116	"	2.5	1.984
105	"	3.2	2.473	117	"	3.2	2.482
106	"	4.0	3.247	118	"	4.0	3.251
107	4.0	0.5	0.471	119	10.0	0.5	0.403
108	"	1.0	0.822	120	"	1.0	0.750
109	"	1.7	1.328	121	"	1.7	1.597
110	"	2.5	1.789	122	"	2.5	2.172
111	"	3.2	2.471	123	"	3.2	2.564
112	"	4.0	3.227	124	"	4.0	3.291

第 7 表

番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %		番號	<i>Zn</i> %	<i>Mn</i> %	
		豫定配合	分析結果			豫定配合	分析結果
131	2.0	0.7	0.508	143	7.0	0.7	0.519
132	"	1.7	1.064	144	"	1.7	0.963
133	"	2.5	1.742	145	"	2.5	1.792
134	"	3.2	2.220	146	"	3.2	2.288
135	"	4.0	3.200	147	"	4.0	3.297
136	"	5.0	4.075	148	"	5.0	4.084
137	4.0	0.7	0.462	149	10.0	0.7	0.495
138	"	1.7	0.948	150	"	1.7	0.914
139	"	2.5	1.710	151	"	2.5	1.791
140	"	3.2	2.245	152	"	3.2	2.256
141	"	4.0	3.122	153	"	4.0	3.392
142	"	5.0	3.975	154	"	5.0	3.925

3. 實驗結果

a. *Mg-Mn-Zn* 合金の機械的性質:— 機械的性質に先だち金型に鑄造した *Mg-Mn-Zn* 合金の比重を測定した結果は第 17 圖に示す如く、*Zn* 含量一定のものにありては *Mn* 量の増加と共に、*Mn* 量の等しきものにありては *Zn* の増加と共に比重を増加してゐる。

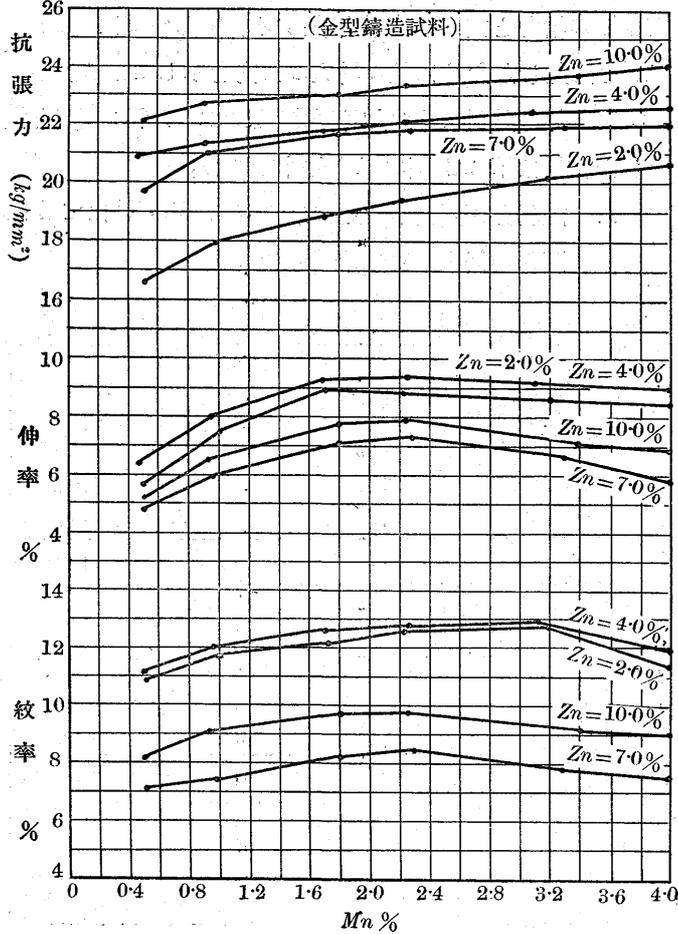


第 7 表に示す成分の試料の金型鑄造状態に於ける機械的性質は第 18~19 圖に示す如くである。第 18 圖の抗張試験結果に於て抗張力は *Mn* の添加に依て増加するが、其の程度は左程大きくはなく寧ろ亜鉛に依る影響が著しい。

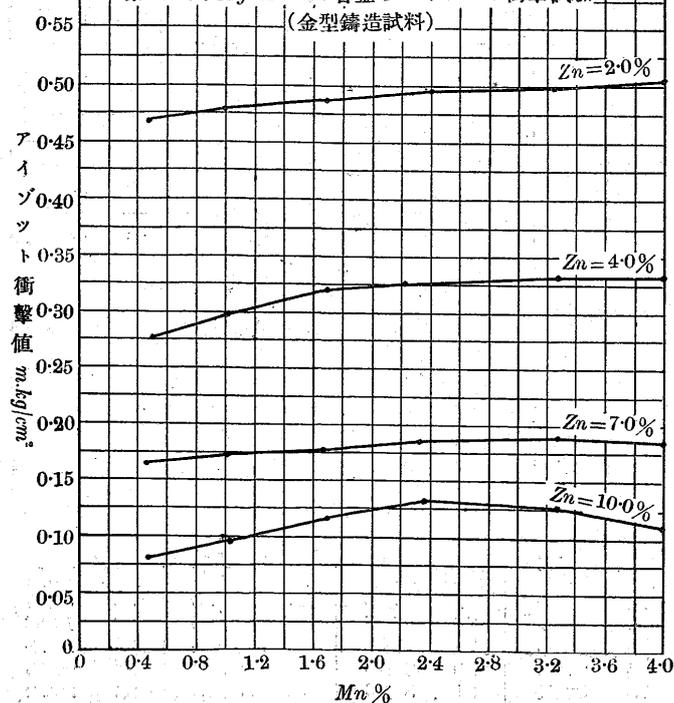
亜鉛の影響を主として見ると第 20 圖の如くなる。即ち *Mg-Mn* 合金に *Zn* を添加する時は、*Zn* = 4% 附近迄は抗張力を急激に増加し、それより *Zn* = 7% 附近迄は大した抗張力の變化なく寧ろ *Zn* = 4% のものよりも低くなる

¹⁷⁾ 森岡 進: 金屬の研究, Vol. 12 (1935) p. 351.
¹⁸⁾ 名黒和孝: 鐵と鋼, Vol. 21. (1935) p. 812.
¹⁹⁾ 五十嵐 勇-中田兵次: 住友金屬工業株式会社研究報告, Vol. 2. No. 6. (1936) p. 521.
 " " " " 鐵と鋼, Vol. 22 (1936) p. 805.

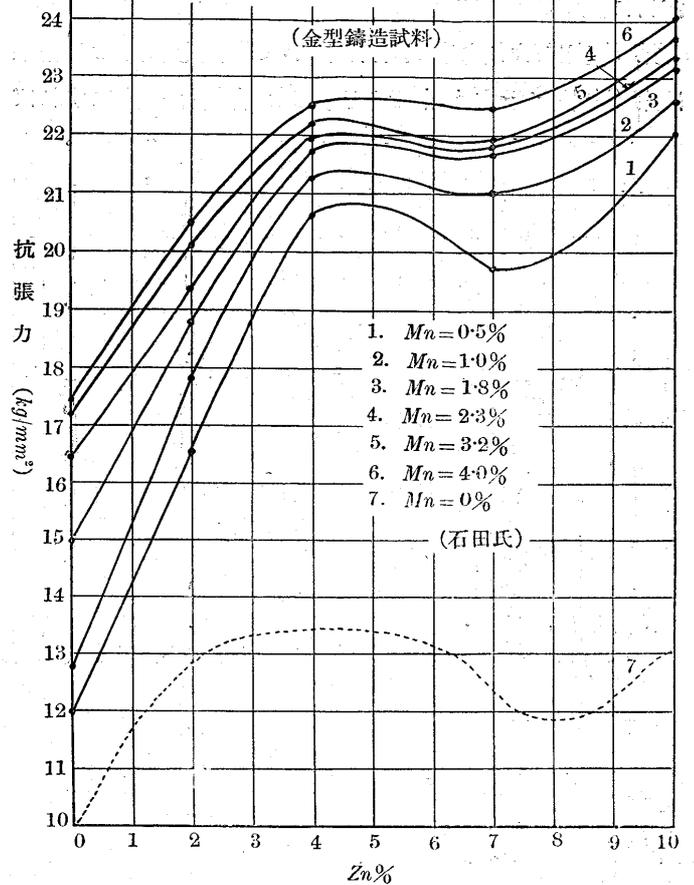
第 18 圖 Mg-Mn-Zn 合金抗張的性質



第 19 圖 Mg-Mn-Zn 合金のアイゾット衝撃試験



第 20 圖 Mg-Mn-Zn 合金の抗張力



が、更にそれ以上 Zn 含量を増す時は再び増加の傾向を示してゐる。此の傾向は前掲石田氏の Mg-Zn 二元合金に関する研究に於て Zn=4% 附近に於て極大を示し、Zn=8% 附近で極小となり更に Zn 添加量の増加に依て再び増加すると報ぜられた結果と一致するものである。

第 18 圖の伸率及絞率は亜鉛量一定と見た場合 Mn=2.3% 附近迄は Mn の添加と共に幾分か増加するが、それ以上 Mn を加へると却つて幾分が減少の傾向を示してゐる。又 Mn 含量一定とすれば Zn=4% 附近迄は増加し、それ以上亜鉛の量を増せば急に低下して Zn=7% 附近で極小を示す。此の様に Zn 4%, Mn 2.3% の試料に於て伸及絞率最も大きく、抗張力も亦優秀であることは Mg-Mn-Zn 三元合金の Mg 側固溶體の溶解限に關聯するものと考へられる。Zn=7% の試料に見る極小は Mg-Zn 系第 2 相に關聯することは當然と見られるが未だ適當な説明は下し得ない。

アイゾット衝撃値は第 19 圖に示す様に Mn の添加に依て増加するが、Zn=10% になると Mn=2.3% の合金で極大が現はれる。併し Mn の影響は Zn に比べて僅

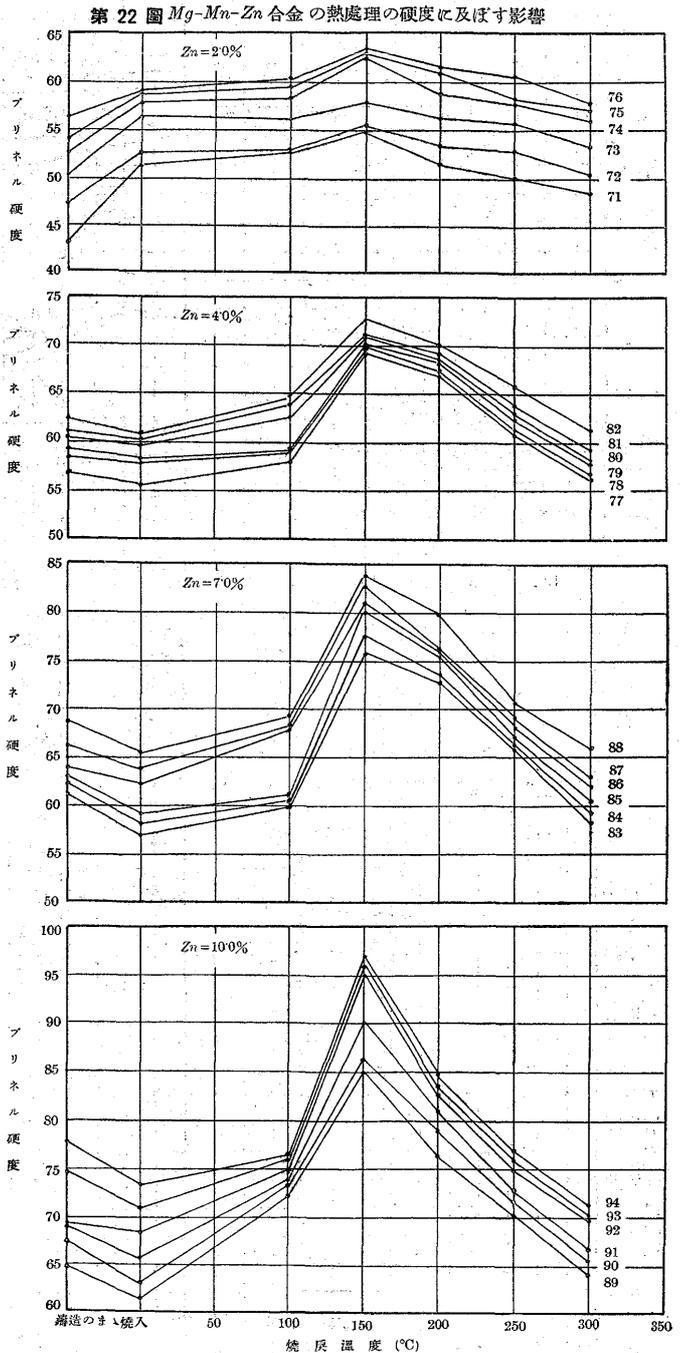
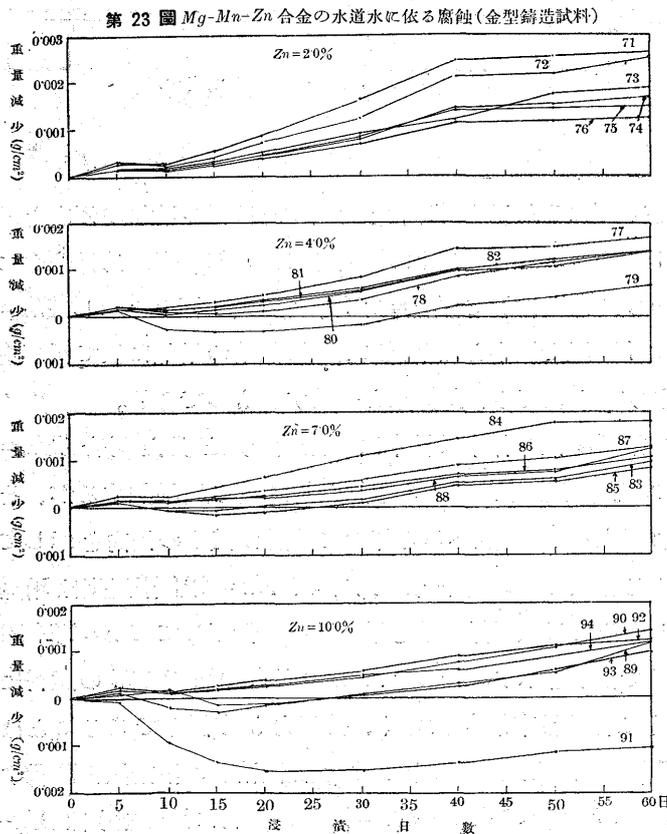
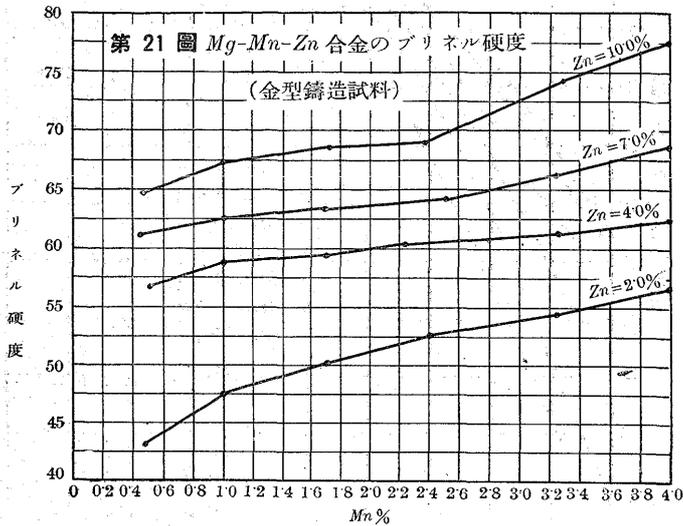
少で、Zn の添加と共に衝撃値の低下が頗る著しいことは注目に値する。

第 5 表に示す成分の試料に就いて硬度を測定せる結果は第 21 圖に示す如くである。Zn 含量を一定にすれば

Mn 量の増加と共に硬度を増加し、Mn 量を一定にすれば Zn の増加と共に硬度を増加する。即ち硬度は Mn 及 Zn を添加したために益々増大の傾向を示してゐる。

次に此等の試料を次の如く熱処理してブリネル硬度を測定した結果は第 22 圖に示す如くである。

1. 試料を硬質硝子管中に封入して 350°C にて 1 時間保持後水中に急冷



番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%
71	0.475	79	1.691	87	3.275
72	1.067	80	2.229	88	4.084
73	1.698	81	3.273	89	0.467
74	2.389	82	3.975	90	1.056
75	3.251	83	0.455	91	1.729
76	4.075	84	1.006	92	2.355
77	0.509	85	1.674	93	3.272
78	0.996	86	2.346	94	3.925

番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%
71	0.475	77	0.509	83	0.455	89	0.467
72	1.067	78	0.696	84	1.006	90	1.056
73	1.698	79	1.691	85	1.674	91	1.729
74	2.389	80	2.229	86	2.346	92	2.355
75	3.251	81	3.273	87	3.275	93	3.272
76	4.075	82	3.975	88	4.084	94	3.925

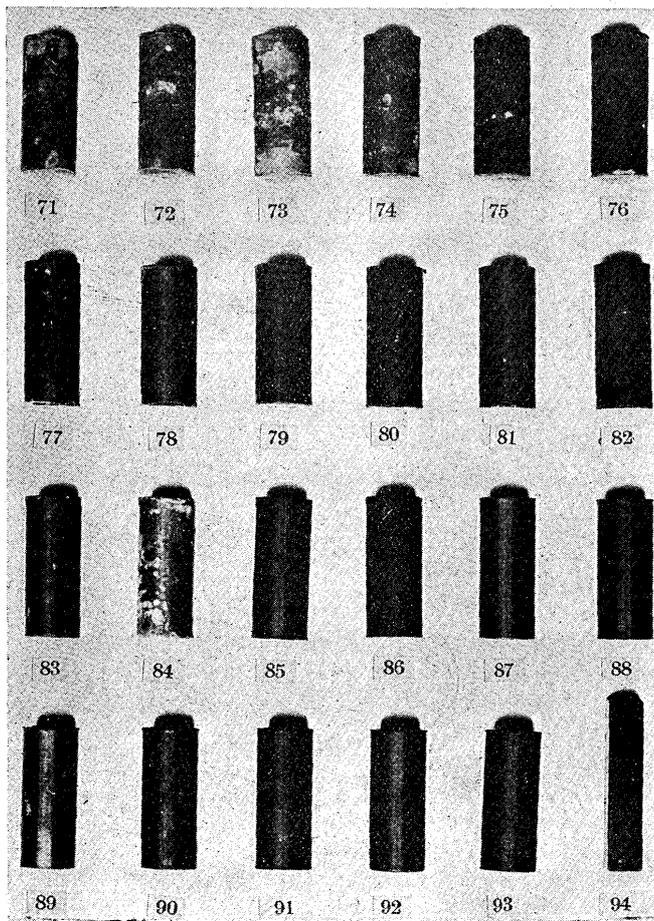
2. 焼入試料を次の温度にて各 2 時間焼戻

100°, 150°, 200°, 250°, 300°C

Zn=2% を含むものを除く他の場合は焼入に依て硬度を減するが、何れの亜鉛含量のものにありても焼戻温度 100°C 迄は大した影響を見ず、150°C に於て俄然最も大きい焼戻硬化を示す。それ以上焼戻温度が高くなると却て軟化する。この焼戻硬化の現象は Mn 及 Zn 含量の増加と共に次第に増大するが、矢張り Mn に比して Zn に依る影響の方が著しい。併し Mg-Zn 二元合金の場合に比べて傾向は同様であるが Mn を含む三元合金の方が餘程硬化度が著しく、且短時間の焼戻に依て効果が現はれる。

b. Mg-Mn-Zn 合金の耐蝕性:-

第 24 圖 Mg-Mn-Zn 合金の水道水に依る腐蝕外觀

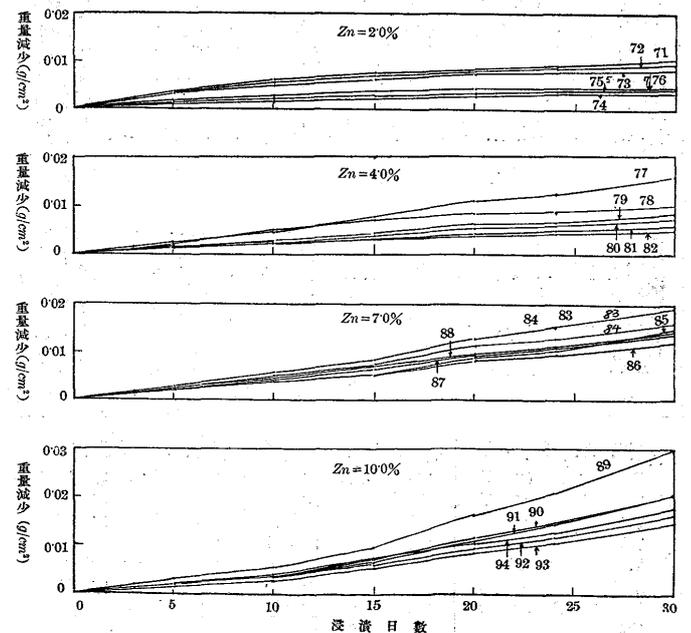


番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%
71	2.0	0.475	79	4.0	1.691	87	7.0	3.275
72	"	1.067	80	"	2.229	88	"	4.084
73	"	1.698	81	"	3.273	89	10.0	0.467
74	"	2.389	82	"	3.975	90	"	1.056
75	"	3.251	83	7.0	0.455	91	"	1.729
76	"	4.075	84	"	1.006	92	"	2.355
77	4.0	0.509	85	"	1.674	93	"	3.272
78	"	0.996	86	"	2.346	94	"	3.925

1) 鑄造試料の耐蝕性 第 5 表に示す成分の Mg-Mn-Zn 合金を 60 日間水道水中に浸漬せしめた結果は第 23 圖に示す如くである。最初の數日間は水素の發生を認め得るが、5~10 日後には表面に黒色の緻密な被膜を生じ、この被膜は刷毛で洗ひ落すことは出来なかつた。60 日後の外観は第 24 圖に示す如く黒色の美麗なる被膜に依て覆はれ、その被膜は亜鉛量の増加する程黒味を増し且光澤も美麗になる。第 6 圖の Mg-Mn 二元合金の場合と比較すると、明らかに Zn の添加に依て水道水に對する耐蝕性を増加してゐることがわかる。概して Mn 含量の多いもの程又 Zn 含量の多いもの程耐蝕性は良好である。

次に同様の試料を 30 日間 1/10 N 食鹽水中に浸漬せしめた結果は第 25 圖に示す如くである。Zn 含量を一定に見ると Mn 量の増加と共に次第に耐蝕性を増し、Mn=2.5% 附近のものが最も良好である。それ以上 Mn を添加しても左程の効果はなく、寧ろ耐蝕性を損する傾向になる。又 Mn 含量を一定とすれば Zn の少ない試料が良好な耐蝕性を示してゐる。併し之を第 7 圖の Mg-Mn 二元合金と比較すると Zn の添加に依て著しく耐蝕性を

第 25 圖 Mg-Mn-Zn 合金の食鹽水 (1/10 N) に依る腐蝕(金型鑄造試料)

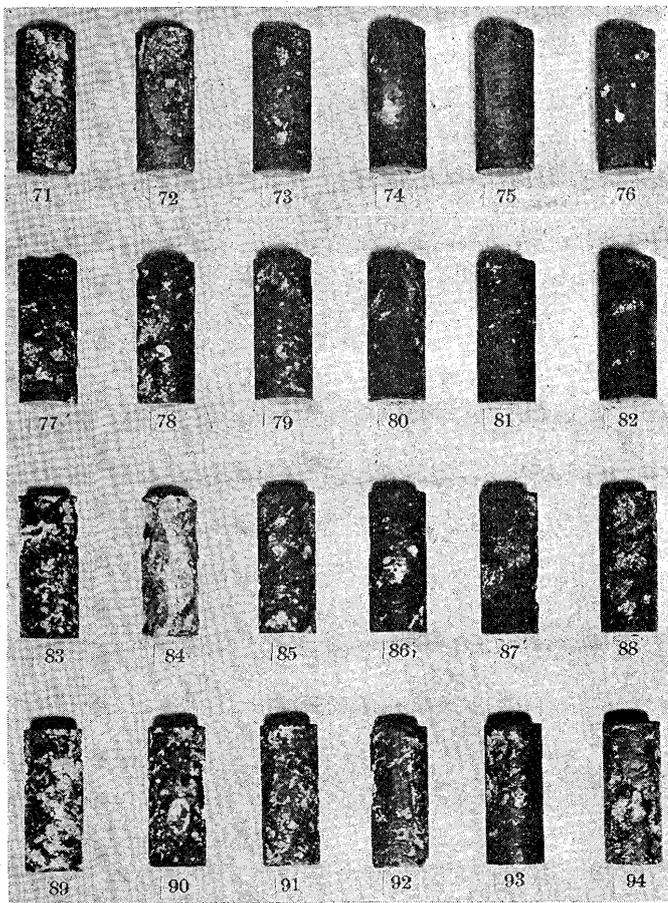


番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%
71	0.475	77	0.509	83	0.455	89	0.467
72	1.067	78	0.996	84	1.006	90	1.056
73	1.698	79	1.691	85	1.674	91	1.729
74	2.389	80	2.229	86	2.346	92	2.355
75	3.251	81	3.273	87	3.275	93	3.272
76	4.075	82	3.975	88	4.084	94	3.925

増してゐる。従てこの試験結果から見ると $Mn=2.5\%$ 、 $Zn=2\%$ 附近の成分の試料が最も良好な耐蝕性を有することになる。

30 日後に於ける外觀を見るに Zn 含量 4% 以下の $Mg-Mn-Zn$ 三元合金は、 $Mg-Mn$ 二元合金の場合の様な點蝕の現象を示さなかつた。特に $Zn=2\%$ 、 $Mn=2.5\%$ の合金は 30 日後も依然として金屬光澤を呈し、たゞ幾分灰色を帯びるに止た。然るに Zn 含量 7% 以上を含むものにありては點蝕の跡が認められ従て腐蝕度は前者より大きい。第 26 圖は 30 日後の外觀を示したものである。

第 26 圖 $Mg-Mn-Zn$ 合金の食鹽水に依る腐蝕外觀

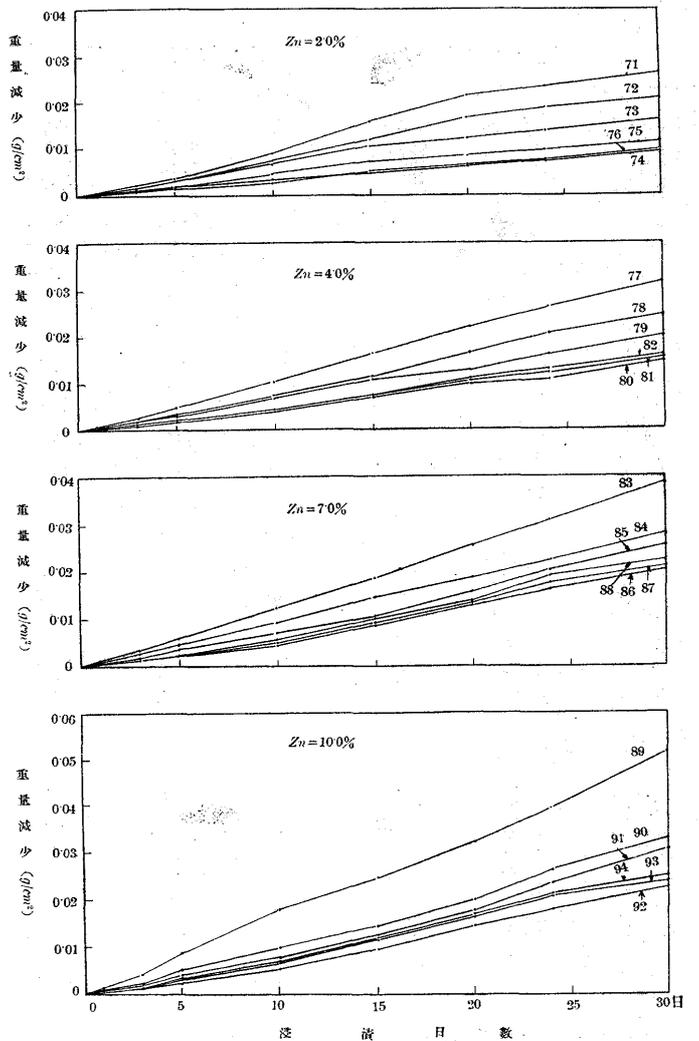


番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%
71	2.0	0.475	79	4.0	1.691	87	7.0	3.275
72	"	1.067	80	"	2.229	88	"	4.084
73	"	1.698	81	"	3.273	89	10.0	0.467
74	"	2.389	82	"	3.975	90	"	1.056
75	"	3.251	83	7.0	0.455	91	"	1.729
76	"	4.075	84	"	1.006	92	"	2.355
77	4.0	0.509	85	"	1.674	93	"	3.272
78	"	0.996	86	"	2.346	94	"	3.925

しいだけでその傾向は全く同様である。第 28 圖は 30 日後の外觀を示すものである。

2) 熱處理の耐蝕性に及ぼす影響 先づ焼入温度が耐蝕性に及ぼす影響を検ずるために、鑄造状態で最も良好な耐蝕性を示した Mn 約 2.5% を含む $Mg-Mn$ 合金を土臺にして、 $2\sim 10\%$ の Zn を添加せる 4 種の $Mg-Mn-Zn$ 合金に就いて試験した。焼入は $300^{\circ}\sim 550^{\circ}C$ に 1 時間加熱して後水中に急冷し、腐蝕は $1/10\cdot N$ 食鹽水中に 10 日間浸漬することにした。第 29 圖は腐蝕による重量減少を示し、第 30 圖は 10 日後の外觀を撮したものである。

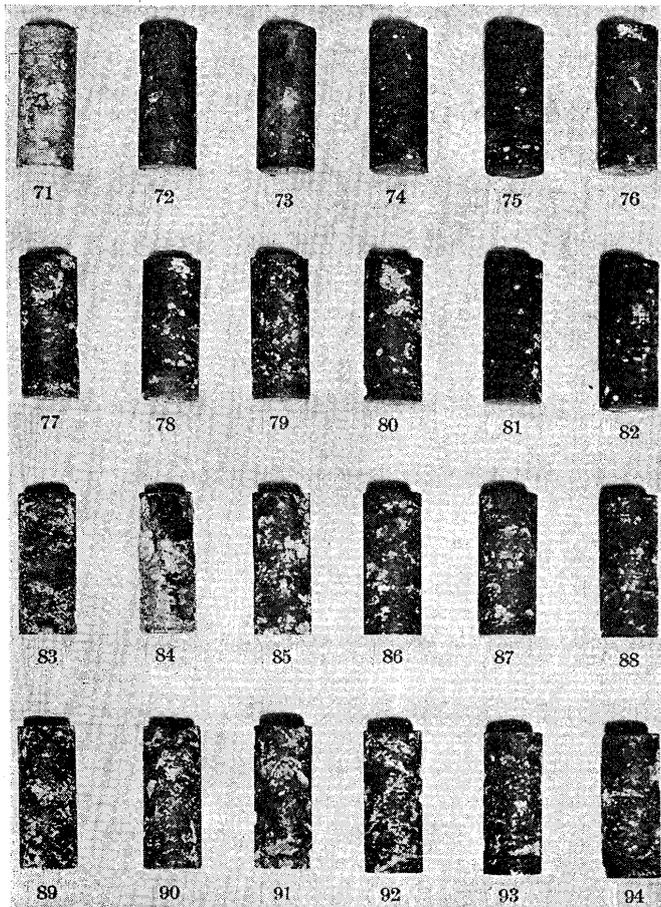
第 27 圖 $Mg-Mn-Zn$ 合金の海水に依る腐蝕 (金型鑄造試料)



番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%	番號	Mn%
71	0.475	77	0.509	83	0.455	89	0.467
72	1.067	78	0.996	84	1.006	90	1.056
73	1.698	79	1.691	85	1.674	91	1.729
74	2.389	80	2.229	86	2.346	92	2.355
75	3.251	81	3.273	87	3.275	93	3.272
76	4.075	82	3.975	88	4.084	94	3.925

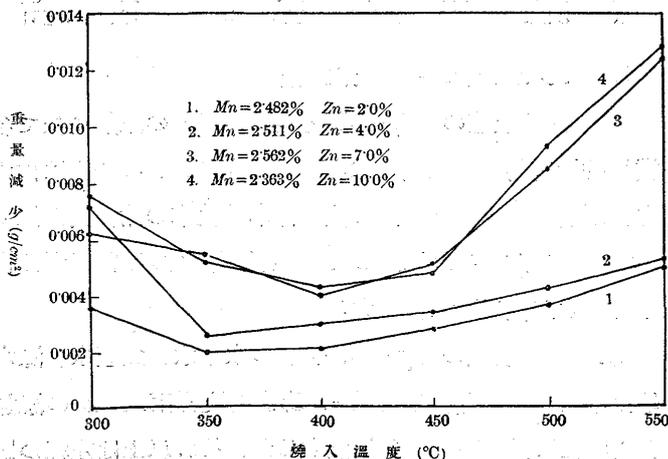
同様の試料を第 3 表に示す如き人工的海水中に 30 日間浸漬せしめたる結果は第 27 圖に示す如くである。この場合には $1/10\cdot N$ 食鹽水に於けるよりも腐蝕の度合が激

第28圖 Mg-Mn-Zn合金の海水に依る腐蝕外觀



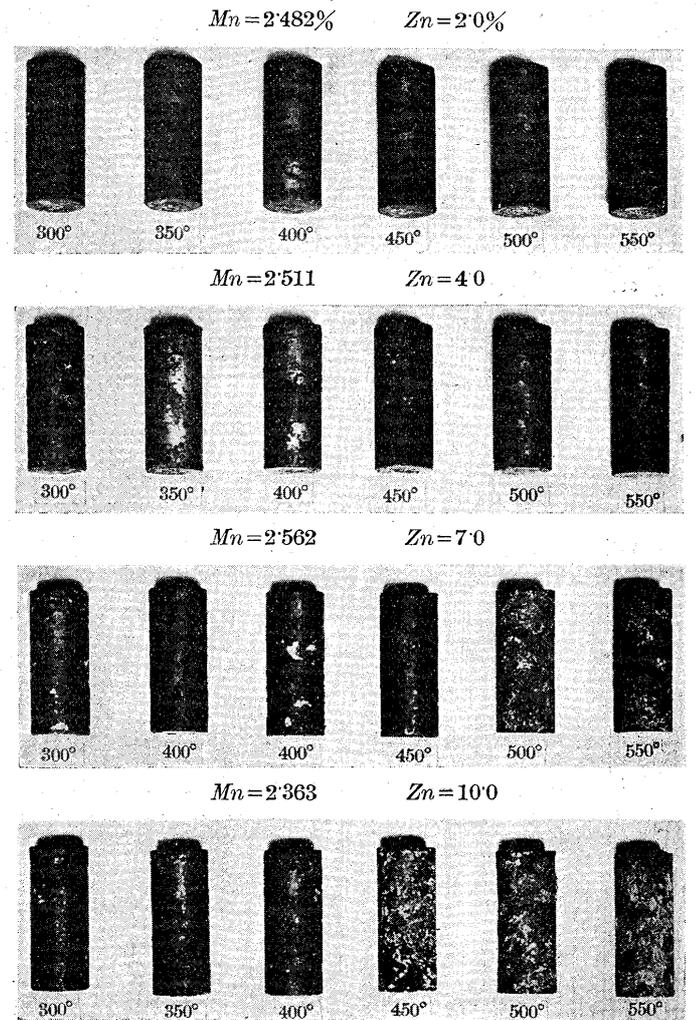
番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%	番號	Zn%	Mn%
71	2.0	0.475	79	"	1.691	87	7.0	3.275
72	"	1.067	80	"	2.229	88	"	4.084
73	"	1.698	81	"	3.273	89	10.0	0.467
74	"	2.389	82	"	3.975	90	"	1.056
75	"	3.251	83	7.0	0.455	91	"	1.729
76	"	4.075	84	"	1.006	92	"	2.355
77	4.0	0.509	85	"	1.674	93	"	3.272
78	"	0.996	86	"	2.346	94	"	3.925

第29圖 Mg-Mn-Zn合金の焼入温度の耐蝕性に及ぼす影響



この結果は焼入に依て耐蝕性が改良されることは明瞭であり、鑄造の儘では耐蝕性の少い成分即ち亜鉛の多い合金程其の影響程度が大きい事を示してゐる。而して350°C附近の焼入温度が最も耐蝕性も改良する事を知り得たので、次に行ふ焼戻試験に於ては先づ此の温度に焼入れたものに就て焼戻を施した。

第30圖 Mg-Mn-Zn合金の焼入温度の影響



試料は第6表に示す成分のものを採り次の様な熱処理を行つて後 1/10 N 食鹽水中に 30 日間浸漬せしめた。

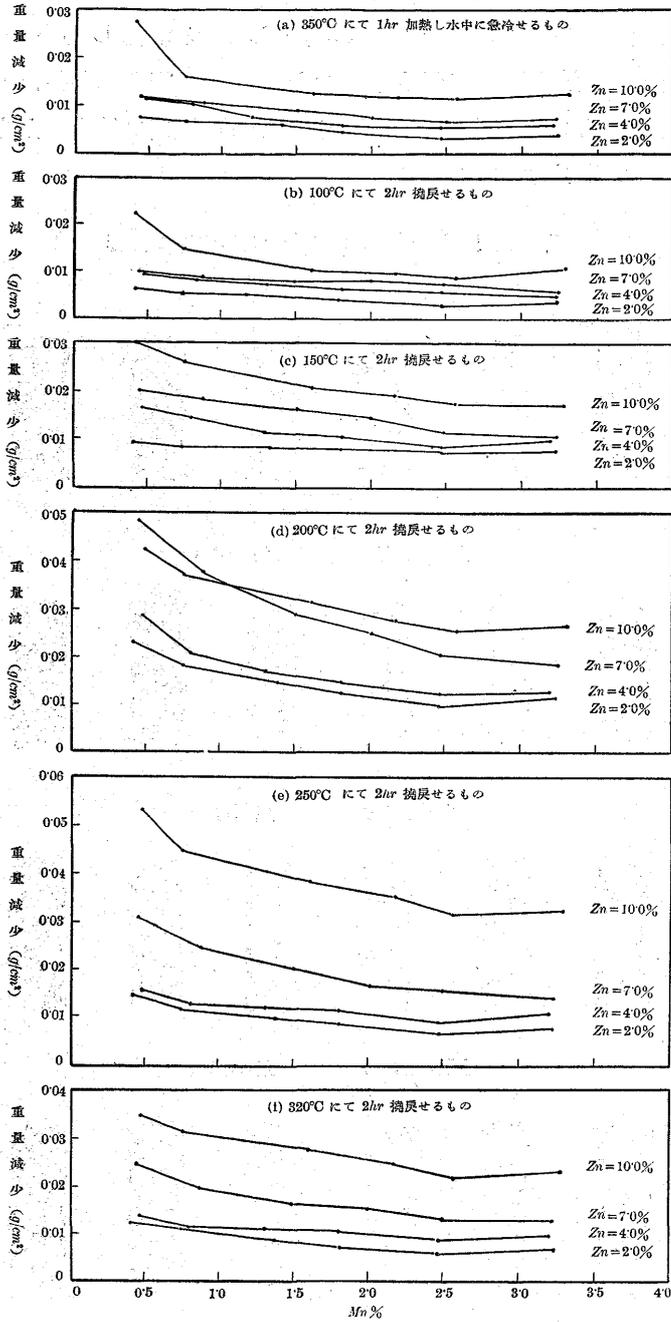
1. 350°C に 1 時間加熱後水中に急冷

2. 焼入試料を次の温度にて各 2 時間焼戻

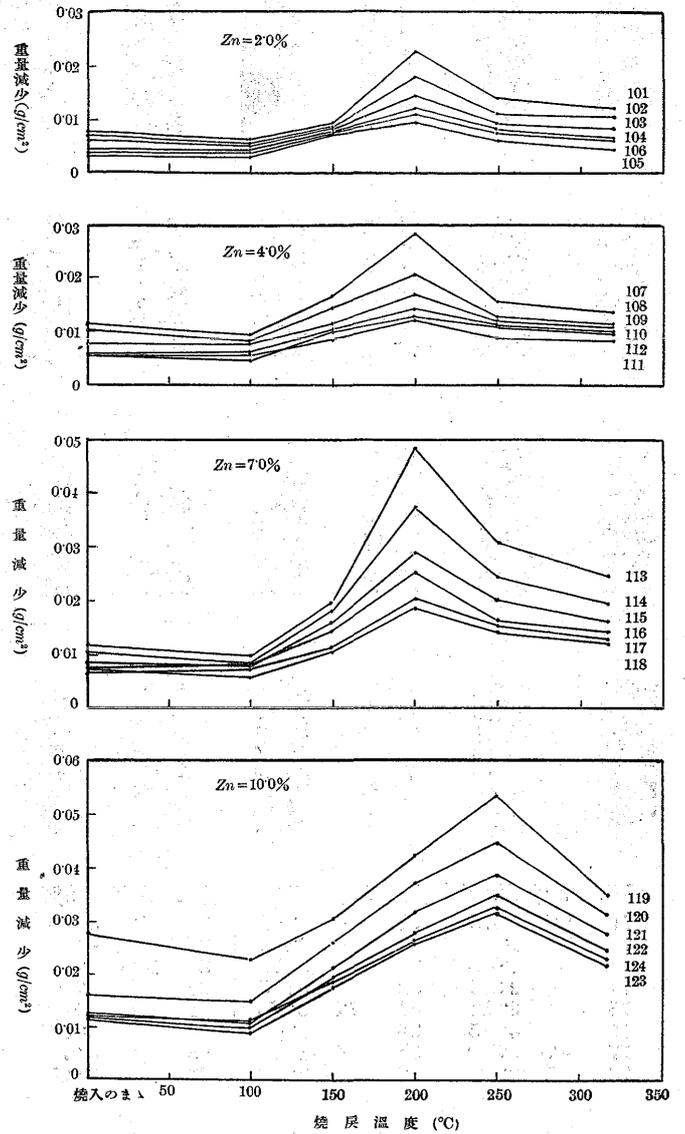
100°, 150°, 200°, 250°, 320°C

第31圖 (a)~(f) の試験結果は腐蝕減量と添加金属量との關係を示したものである。Zn 含量一定の場合には Mn の添加量と共に耐蝕性を増加し Mn=2.5% 附近のものが最も良好であり、Mn 量一定なる時は Zn=2% の試料が最も耐蝕性大にして亜鉛の増加と共に次第に耐蝕性を

第 31 圖 Mg-Mn-Zn 合金の熱處理の耐蝕性に及ぼす影響



第 32 圖 Mn-Mn-Zn 合金の焼戻温度の耐蝕性に及ぼす影響



番号	Mn%	番号	Mn%	番号	Mn%	番号	Mn%
101	0.398	107	0.471	113	0.434	119	0.403
102	0.730	108	0.822	114	0.864	120	0.750
103	1.371	109	1.328	115	1.495	121	1.597
104	1.780	110	1.789	116	1.984	122	2.172
105	2.473	111	2.471	117	2.482	123	2.564
106	3.247	112	3.227	118	3.251	124	3.291

減する事は鑄造試料の場合と同様である。

第 32 圖は焼戻温度と耐蝕性の関係を示したもので、焼戻温度 100°C 迄は焼入れたものに比して殆んど耐蝕性の變化はないが、150°C 以上焼戻温度が高くなると著しく耐蝕性を減じ、Zn 7% 以下では 200°C で腐蝕減量が最大を示し、更に焼戻温度を高める時は再び耐蝕性を恢復する。此の焼戻温度の影響程度は Zn 含量の多いもの程著しい。

IV. 總 括

以上の結果を纏むれば大體次の様である。

1. マグネシウム-マンガン合金

1). 鑄造状態の Mg-Mn 合金は Mn の添加に依て各機械的性質共幾分改善される。Mn=2.5% の合金は抗張力、硬度、アイゾット衝撃値、伸率及絞率の諸性質が揃て良好であるが、それ以上の Mn を添加すれば前二者は尙幾分増すが後二者は低下する。

2). 鑄造状態の Mg-Mn 合金の水道水、食鹽水、海水等に對する耐蝕性は、Mn-2.5% 附近迄は Mn の添加量と共に次第に耐蝕性を増加するが、それ以上は左程の影響がない。

3). 鑄造した *Mg-Mn* 合金は焼入に依て著しく耐蝕性を改善することが出来る。250°C 以下の焼戻は耐蝕性に何等影響を及ぼさないが、それ以上の温度になると急激に耐蝕性を減ずる。

2. マグネシウム-マンガン-亜鉛。

1) 鑄造状態の *Mg-Mn-Zn* 合金の機械的性質に於ては、*Mn* に依る影響に比べて *Zn* に依る影響の方が著しい。*Zn*=4% 迄は抗張力及伸共に増加するが、それ以上 *Zn* を増すとも抗張力は増加せず、伸率及絞率は著しく低下する。ブリネル硬度は *Mn* 及 *Zn* の添加量が大きい程次第に増加する。アイゾット衝撃値は *Mn* 量と共に若干増加するが、*Zn* の添加に依て急激に減少する。要するに *Mn*=約 2.5%、*Zn*=約 4% の合金は各機械的性質平均して優良と云ひ得る。

2) 焼入に依て幾分硬度を減ずるが焼戻に依て硬化す

る。150 C 2 時間の焼戻の場合に最大効果を認めた。此の焼戻硬化性は *Mn* 及 *Zn* の添加量と共に次第に増加するが *Mn* に依る影響よりも *Zn* に依る影響の方が餘程著しい。

3) *Mg-Mn-Zn* 三元合金の水道水、食鹽水、海水に對する耐蝕性は *Mn* 含量一定とすれば *Zn*=約 2%、*Zn* 含量を一定とすれば *Mn*=約 2.5% 附近の合金が最も良好なる耐蝕性を示す。

4) 約 350°C の焼入に依て耐蝕性最も良好である。100°C 以下の焼戻では影響しないが、それ以上焼戻温度が高くなると耐蝕性を減じ、約 200°C の焼戻に依て腐蝕最大である。

最後に本研究は日本學術振興會の補助に依て行ひし事を記し感謝の意を表す。

鐵と鋼第23年第2號124頁

電氣爐熔解法に關する冶金的考察正誤訂正

頁	位置	誤	正
125	左一行目(圖)	理想的 ————— ×————× 5min(小) 25min(大)	理想的 ————— ×————× 5min(小) 15min(大)
	左最下行目	熔解法と假稱す	熔解法を本法と假稱す
	右第二表	表中 脫酸期(本法)加ふ (5kg)	脫酸期(本法)加ふ (15kg)
129	左第五表	Ni 366	Ni 366
	左(ハ)項 10 行目	(1,800°C×2h 爐冷)	(800°C×2h 爐冷)
	左第六表	表全部 (例) 第一行 彈性限 抗張力 伸 斷面絞 硬度 衝擊値 4.97 7.67 2.69 5.73 2.15 6.93-6.04	數字は正なるも小數點の位置全部一桁下る尙硬度數には小數點なし 彈性限 抗張力 伸 斷面絞 硬度 衝擊値 49.7 76.9 26.7 57.3 21.5 69.3-60.4
130	右第 23 圖	圖中 Or=150	Or=950

(終)