

## マグネシウム合金に防蝕被膜を作る方法

後 藤 正 治\*

麻 田 宏\*\*

ON A METHOD TO PRODUCE A GOOD PROTECTIVE FILM ON *Mg* ALLOYS.

*S. Goto and H. Asada*

**SYNOPSIS:**—*Cd-Zn-Mg* Alloys, containing a large amount of Manganese, are considerably resistant, as AZG or AZF, to 3% of salt solution. If these alloys are, however, heated at about 200°C in air after machining, their surfaces are covered with a certain film which is much more resistant as described below.

The average weight loss of the sample which is composed by *Cd* 4%, *Zn* 3%, *Mn* 1.8% and *Mg* rest %, and heated at about 200°C, is 0.9% to its initial weight of 35 grs (test piece for tension test) by immersion in 3% of salt solution for 28 days and its strength decreased from 23 kg/mm<sup>2</sup> to 19 kg/mm<sup>2</sup>. And the corrosion which has taken place at two or three pits would be caused by defects of the film, i. e. pitting corrosion.

On the contrary, the unheated one, that brings 1.3% of weight loss and 7 kg/mm<sup>2</sup> of reduction of strength, has been corroded generally around the surface.

For the study of effects of *Cd* and *Zn* on this resistant film, many compositions of *Cd-Mn-Mg* and *Zn-Mn-Mg* alloys were prepared. Each of them, heated at 150, 200, 250, and 300°C was compared as to its resistibility qualitatively with the unheated one by means of immersion in 3% of salt solution.

The results obtained are that *Zn* up to 2% is harmless on this film, while *Cd* up to 6% aids to form this film, and the more manganese it contains, the more effective is the film. About 200°C is the best temperature for heating to produce this film.

一般に金属が耐蝕性を示す場合は、多く酸化物或は腐蝕に由つて出来る腐蝕生成物はその金属の表面を覆ひ、金属を外界から隔離し、所謂、保護被膜を造る時である。*Mg* 或はその合金が食鹽水に接する時は表面に生ずる腐蝕生成物の被膜は性質宜しからず、保護被膜として役立つ。従つて *Mg* は非常に腐蝕せられ易いのである。若し、合金の成分を適当とし、その表面に形成される腐蝕生成物の被膜が緻密強固で、脱離し難く、又萬一脱離しても再び自然に修理される様なものが出来たならば、少くとも *Mg* 合金の防蝕問題の一部は自ら解決されることにならう。換言すれば、*Mg* 合金の防蝕問題の解決には、斯の種の保護被膜が出来るか、否かが可なり重要なことである。

扱て、従来、*Mn* は *Mg* の耐蝕性を改善する效があると認められてゐるが *Mn* を含有する *Mg* 合金を機械仕上し、その後適当な温度で之を加熱すると前述の保護被膜に近いものが得られ、その耐蝕性は著しく改善せられる。

この被膜の出来る理由は、當時研究中で未だ發表するに至らないが、多分 *Mn* が合金の表面に沈積し、之が被膜を作成すると推察される。この被膜の出来る機構は何にせよ兎も角 *Mn* を含有し、その含有量が増加する程、被膜の

性質が良くなつて、耐蝕度が向上するのである。*Mg-Mn* 合金は前述の様に加熱処理を施す時は一層耐蝕性がよくなるが、金属材料として機械的性質が不充分である。即ち抗張力は金型で約 13 kg/mm<sup>2</sup>、伸は 10% 位しかないのである。そこでこの缺陷を補ふにはこの合金へ他の如何なる金属を添加したなら満足出来るのであらうか。

抗張力を増加せしめ、而も前述の加熱処理を施すことに由つて *Mg-Mn* 合金の場合と同様な保護被膜を作り得るのであらうか。

*Al* は *Mg* に抗張力を附加する作用が大であるが *Al* が存在する時は *Mn* の溶解度が減少して、多量に合金中へ入らない。*Mn* はなるべく多量に含有せしめ度いのであるから *Al* は添加物として甚だ都合が良くないのである。併し實驗に依ると *Cd* 及び *Zn* は、*Al* に比して抗張力を附與する力が餘り劣らないのみならず *Al* の様に *Mn* の溶解度を減退させる事がない。そこで此の種 *Mg-Mn-Cd-Zn* 系合金に就て其の抗張力を験べ、同時に其の耐蝕性を験べた。

此の種合金の機械的性質は第1圖及び第2圖に示す様に *Al-Zn* 系合金に決して劣らず。又その耐蝕度は鑄造の儘でも普通の *Mg* 合金より優り、熱処理したものは更に優良である。

\* 東京帝國大學

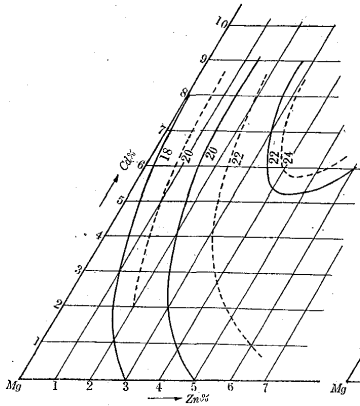
\*\* 同大學航空研究所

⑤

39 27 x 20 = 5.4

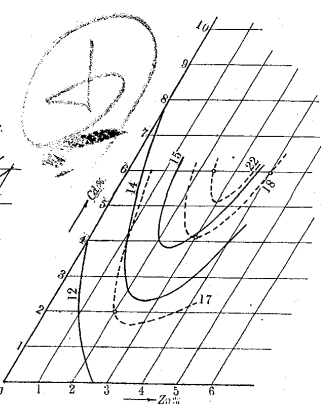
第 1 圖

實線は Cd-Zn-Mg 合金の抗張力 (後藤, 二藤)  
破線は Cd-Zn-Mn-Mg 合金の抗張力



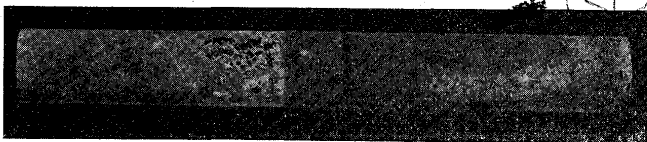
第 2 圖

實線は Cd-Zn-Mg 合金の伸 (後藤, 二藤)  
破線は Cd-Zn-Mn-Mg 合金の伸

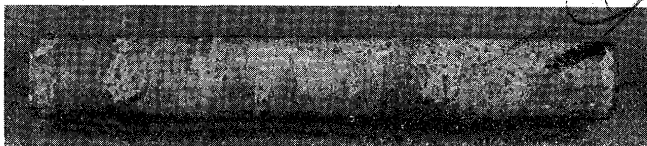


扱て Mg-Cd-Zn-Mn 系合金の金型鑄物を、前記の様に機械仕上後、或る温度で加熱すると、寫眞、第 3 圖及び第 4 圖の様に、相當有望な耐蝕の結果が得られたから、次に、この加熱温度、及び加熱時間は何の程度が一番良好であるかを決定する爲、Cd 6%, Zn 2.5%, Mn 1.8% を

第 3 圖 加熱処理に由る耐蝕性の増加を示す、左半は機械仕上のまゝ、右半は仕上後加熱せるもの、3% 食鹽水中に約 90 日間浸漬す。  
成分: Cd 6%, Zn 4%, Mn 1.8%, Mg 殘部



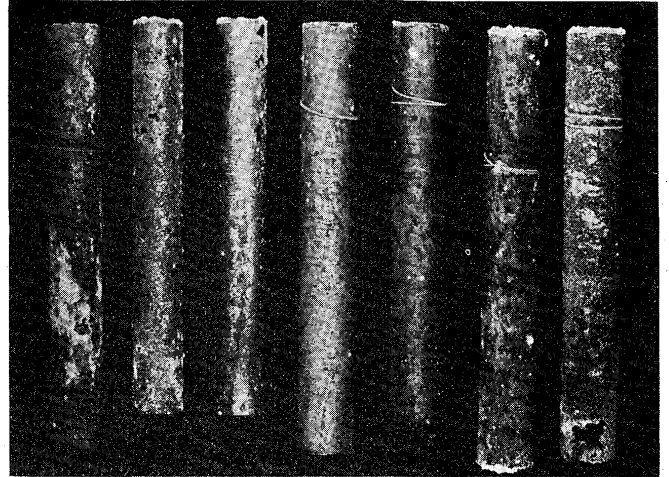
第 4 圖 加熱処理による耐蝕性を附與せるものの一例 200°C に 3h 加熱す。3% 食鹽水中に約 77 日間浸漬す。  
成分: Cd 2%, Zn 2%, Mn 1.6%, Mg 殘部



含有する Mg 合金の金型鑄物から丸棒をとり、加熱温度は 50°, 100°, 150°, 200°, 250°, 300°C, 加熱時間は、各々 2, 4, 8, 及び 16h 宛として、之等の試料を 3% 食鹽水中に浸漬し、定性的な實驗を行つた。この結果は寫眞第 5 圖、第 6 圖の様に、温度は 150°, 200°C 位が一番良好であり、時間は 2h でも 16h でも、大差がない様である又、この處理に由る耐蝕性を數字的に出してみると、第 7 圖及び第 8 圖の如くなる。

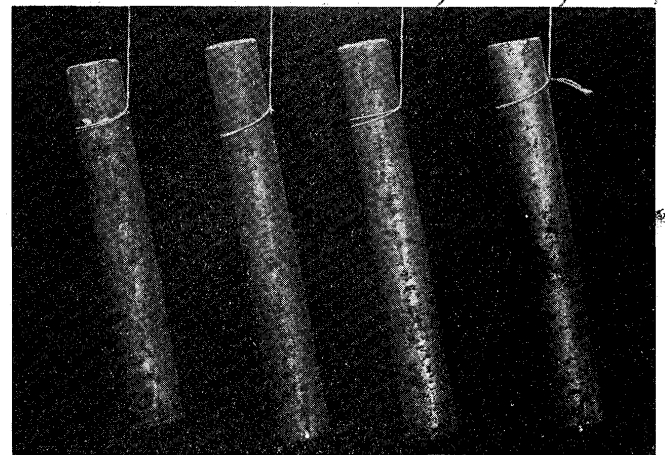
第 5 圖 加熱温度に由る耐蝕性の比較

成分: Cd 6%, Zn 2.5%, Mn 9.8% Mg rest %  
向つて左より、加熱せざるもの 50°, 100°, 150°, 200°, 250°, 及び 300°C に 8h 加熱せるものなり 3% 食鹽水中に 35 日間浸漬す。



第 6 圖 加熱時間に由る耐蝕性の比較

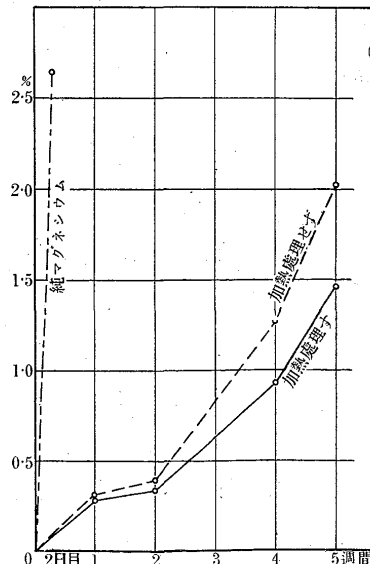
成分: 第 7 圖と同様; 向つて左より 150°C に 2h, 4h, 8h, 16h 加熱せるもの。  
3% 食鹽水中に 20 日間浸漬す



第 7 圖

3% 食鹽水溶液中の浸漬に依る重量減少率

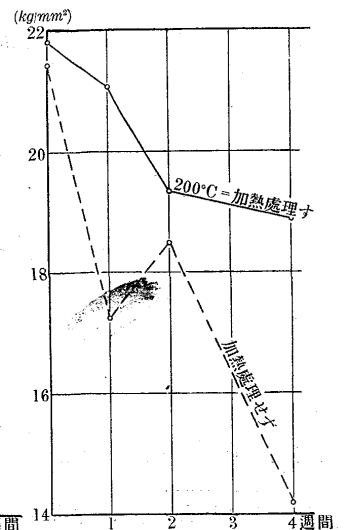
Cd-4% Zn-3% Mn-1.6% Mg-殘



第 8 圖

3% 食鹽水溶液中の浸漬に依る抗張力の減少

Cd-4% Zn-3% Mn-1.6% Mg-殘



27 x 20 = 0.7



40

第7圖は Cd 4%, Zn 3%, Mn 1.6% を含有する合金を 200°C に加熱したもの、加熱しないものとの重量減の比較であり、第8圖は抗張力減の比較である。之等の圖からしても、加熱処理を行つたものは、行はないものより良好な結果を示してゐる。

尙、之種合金も成分に由り、耐蝕性も多少差異があり、

保護被膜生成も異なる様であるから、一番良好な被膜の出來て、且つ機械的性質も相當な合金の成分を定性的に求めると、大體 Cd 2~3%, Zn 2%, Mn 1.5% 以上の成分のものが望ましく、その場合の強度は 20 kg/mm<sup>2</sup> 位である  
寫眞第4圖はこの成分の試料を示したのである。(終)

## 新耐蝕性マグネシウム合金

五十嵐 勇\*  
中田 兵次\*

ON THE NEW NON-CORRODIBLE MAGNESIUM ALLOYS.

Isamu Igarashi and Hyoji Nakata.

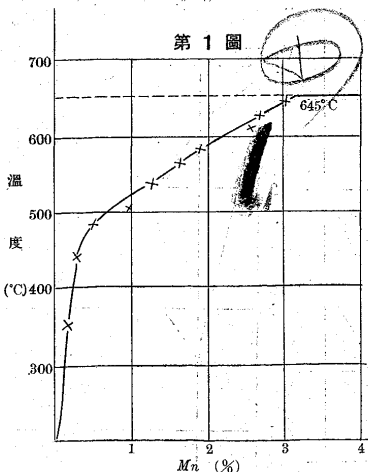
SYNOPSIS:—The corrodibility of mangan-magnesium alloys can be approximately vanished by solution treatment and quenching. The addition of lithium improves this property. The addition of the other elements is injurious. The injuries are less in the case of zinc, cadmium or bismuth. The corrodibility of these alloys and AZM, quenched and annealed are studied.

### 緒 言

昭和7年本誌第1巻第2號に於て合金する事による耐蝕性の變化を述べた。其後引續き本質的防蝕試験を行ひ相當優秀なものを得たので昨年9月上旬見本を一部に提出した事もあつた。此所には之等に就ての試験の結果を述べる。

### I. マグネシウム・マンガン合金の焼入温度と耐蝕性

Mn が Mg の耐蝕性をよくする事は人のよく知る處である。



Mn の Mg に対する溶解度は第1圖に示す如く温度と共に相當の變化がある Mn それ自身が點在するよりも固溶體となりて一樣に擴散する方がより効果的ではあるまいか

E. Schmidt(Metall wirtschaft, 1931. S.952) と考へて焼入試験

を行つた。其結果第1表に示す通り焼入の甚だ有效なる事が證明された。

第 1 表 (a)

| 成分 (%) | Mn   | Al   | Zn   | Si   | Mg 殘部 |
|--------|------|------|------|------|-------|
|        | 1.68 | 0.07 | 0.02 | 0.03 |       |

試料 板厚 1mm, 幅 20mm, 長さ 35mm, 腐蝕液 3% 食鹽水 150cc, 腐蝕時間 24h.

| 板状態      | 腐蝕前重量(g) | 腐蝕重量減(g) |
|----------|----------|----------|
| 受領のまま    | 1.2814   | 0.0047   |
| 400°C 投水 | 1.3213   | 0.0019   |
| 500°C "  | 1.2247   | 0.0022   |
| 550°C "  | 1.2493   | 0.0001   |

第 1 表 (b)

成分 第1表(a)と同じ 試料 厚 1mm, 幅 20mm, 標點距離 55mm, 腐蝕液 3% 食鹽水, 腐蝕時間 2日間

| 熱處理               | 抗張力 (kg/mm <sup>2</sup> ) |      |     | 伸 (%) |     |     |
|-------------------|---------------------------|------|-----|-------|-----|-----|
|                   | 腐蝕前                       | 同 後  | 減少率 | 腐蝕前   | 同 後 | 減少率 |
| 550°C 投水          | 18.6                      | 13.8 | 26% | 7.5   | 3.5 | 53% |
| 550°C~400°C 爐冷後空冷 | 19.4                      | 9.2  | 53  | 9     | 3.5 | 61  |

### II. マンガンの添加量と耐蝕性

(a) 豫備試験:— 第2表に示す配合により金型鑄物を

第 2 表

| 番號     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Mn (%) | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |

造り 350°C に加熱し軽く鍛錬し爐冷し徑 13mm 長さ 25

\* 住友金屬工業株式会社伸銅所