

マグネシウム、カドミウム系を基礎とする多元系輕合金の研究 (第2報)

(日本鐵鋼協會第17回講演大會講演昭和12年4月)

大日方一司*
林茂壽*

RESEARCHES ON THE COMPLEX ALLOYS OF MAGNESIUM, BASED ON THE MAGNESIUM-CADMIUM SYSTEM (Report II).

Ichiji Obinata and Shigehisa Hayashi

SYNOPSIS:—Taking the results of test described in the 1st report (This Journal, 21, 1935, 85.) into consideration, 0.5~2% of *Na*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Zn*, *Hg*, *B*, *Ti*, *Zr*, *Sn*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Se*, *Te*, or *Mn* has been added alone or duplicately to the magnesium or to the *Mg-Cd* alloy, containing 3% of the latter element. The results of the corrosion-test of these alloys against 2.5% salt water have shown that (a) the ternary or quaternary alloys containing 3% of *Cd* and 0.5~1% of *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Hg*, *As*, *Se* or *Te*, and (b) the binary alloys containing 0.5~1% of *Ca*, *Sr*, *Ba*, and *Hg*, (especially in the quenched state) have comparatively high resistance against corrosion.

The electrical and mechanical properties of the alloys containing *Cd*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Hg* or *As* have been studied in detail, and found that the addition of *Ca*, *Sr* or *Ba* lowers the electrical resistivity, hardens the alloys and improves the mechanical properties remarkably. The suitable temperature for rolling of the *Mg-Ca* and *Mg-Cd-Ca* alloys has also been determined.

目次

I 緒言

II 耐蝕性

- A. 實驗の方法 B. 實驗の結果 (1) *Zn*, *Sn*, *Ca*, *As* の一種又は數種を加へた合金 (2) *Hg*, *Ca*, *As* の一種又は二種を加へた合金 (3) *Na*, *B*, *Bi*, *Se*, *Te*, *Mn* の一種を加へた合金 (4) *Sr*, *Ba* の一種又は2種を加へた合金 (5) 熱處理の影響 (6) *Elektron* 並に *Mg-Cd-Zn-Mn* 合金

III 機械的性質

- A. 硬度 B. 電氣抵抗, 抗張力, 延伸率 C. 壓延溫度の決定

IV 總括

I. 緒言

本報告は1昨年本誌に發表した第1報¹⁾の繼續である。今回は前回の結果を參照し *Cd* は常に3%と定め、之に前回で成績の良かった *Zn*, *Hg*, *Ti*, *Sn*, *Sb*, *Te*, *Mn* 等の他に新しい添加元素として *Na*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *B*, *Zr*, *As*, *Bi*, *Se* 等を0.5~2%の範囲内に於て單獨に或は重複添加して、先づ2.5%食鹽水に對する腐蝕試験を施行した。

* 旅順工科大学

¹⁾ 大日方一司, 萩谷正己; 鐵と鋼, 21, (1935), 85

新添加元素中の *Ca* 並に *As* は名黒工學士の實驗¹⁾に依り、之を *Mg-Zn* 系に添加する時甚だ有效な事が確められてゐる。そこで今回は主として *Mg-Cd* 系に對する之等の元素の影響を調べる事を目的とし同時に *Ca* と同族元素たる *Sr*, *Ba* 或は *Hg*, *Se*, *Te* 等の影響をも試験した。試験の結果は甚だ優秀な成績を示すものがあるので耐蝕性合金としての組成範圍を決定し、更に進んでその機械的性質を調べた。

元來本研究の企圖する所は耐蝕性の優秀な *Mg-Cd* 基多元系輕合金の検査に在る。従て可及的廣く添加元素の影響を調べる事を目的とした爲めに試料の製作順序等には勢ひ系統的たらざる感がある、然し乍ら本研究に依て大體優秀な耐蝕性を附與する添加元素の種類を知り得たから逐次夫々の系に就いて、詳細な研究を續行し度いと考へてゐる。

II. 耐蝕性

A. 實驗の方法 試料の熔解、鑄造、試験方法等は大体に於て前回と同様である。但し前回の結果から考へて蒸溜水、水道水に對する腐蝕試験では顯著な差違が現れないから、今回は之を省略した。2.5%食鹽水に對する腐蝕試

¹⁾ 名黒和孝; 鐵と鋼, 21, (1935), 812.

験は実験の都合上前後3回に別けて之を行た。別に恒温槽を使用しなかつた関係上、季節に依り腐蝕液の平均温度には下記の様な著しい差異を生じた。

第5次試験 16.7°C 第6次試験 22.1°C 第7次試験 26.5°C 然し乍ら各回共常に同一試料(Mg-Cd-Ca=96.5;3;0.5)を浸漬して置いたので之を標準試料に採り、之に對する腐蝕率(試料の重量減÷標準試料の重量減)を計算して比較する事にした。試料は浸漬後2日目毎に之を取り出し、金毛刷を用ひて腐蝕生成物を完全に除去した後秤量したから各試料の腐蝕減量の絶対値は他の試験結果に比べて幾分大である。試料の腐蝕減量としては前回と同様に腐蝕前後の試料の重量を求め、之を最初の試料の重量で除した商を採た。蓋し試料は同形(径8mm,長さ30mm)で、其の表面積は各試料を通じて常に一定と考へられるが故である

試料の熔解の際に觀取された顯著な事實は Ca, Sr, Ba を添加した材料の可鑄性が常に良好な事で熔湯の燃焼が殆んど無く、鑄肌の表面に現れる黑色の亞酸化物被膜の生成気泡の發生等がよく防止される。従て之等の元素を含む合金の鑄物は肉眼的にも甚だ健全なものであつた。

B. 実験の結果 実験の結果は第1表~第7表に總括した通りである。表には各試料の耐蝕性を比較し易くする爲めに試料浸漬後10日目の腐蝕減量のみを記入したが、同時に同一試料に對する標準腐蝕率をも併記して全表を通じての比較に便した。尙各試料の浸漬日數と腐蝕減量との

關係は別に數値として表はさず、曲線として圖示する事にした。第1圖~第12圖はその結果である。

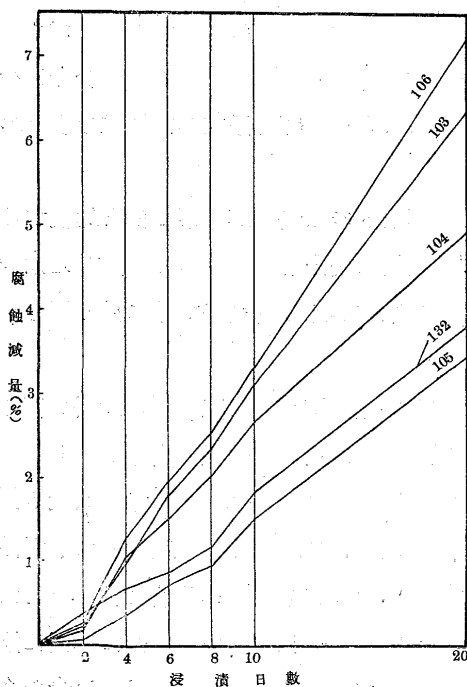
(1) Zn, Sn, Ca, As の1種又は數種を加へた合金 Cd 3% を含む Mg-Cd 合金に Zn, Sn, Ca, As の1種又は數種を組合せて添加し、第1表の様な合金を作た。之等の合金の鑄造状態に於ける腐蝕試験の成績は同表及び第1圖~第4圖に示した通りである。

第1表 (第5次腐蝕試験)

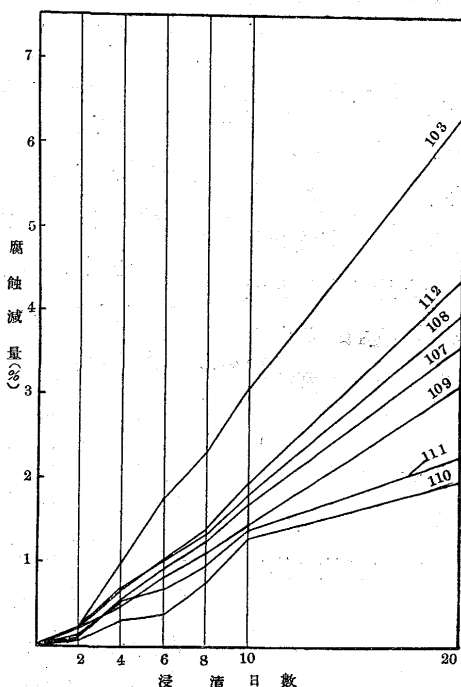
| 試料 番號 | 組 成 % | | | | | 10日間の 腐蝕減量 % | 腐蝕率 |
|----------|-------|----|----|-----|-----|--------------------|------|
| | Cd | Zn | Sn | Ca | As | | |
| 103 | 3 | — | — | — | — | 3.11 | 2.38 |
| 104 | 3 | 2 | — | — | — | 2.71 | 2.07 |
| 105 | 3 | — | 2 | — | — | 1.52 | 1.16 |
| 132 | 3 | 1 | 1 | — | — | 1.82 | 1.39 |
| 106 | 3 | 2 | 2 | — | — | 3.32 | 2.54 |
| 107 | 3 | — | — | — | 0.5 | 1.72 | 1.31 |
| 108 | 3 | — | — | — | 1 | 1.80 | 1.38 |
| 109 | 3 | — | — | — | 2 | 1.49 | 1.13 |
| 110 | 3 | — | — | 0.5 | — | 1.31 | 1.00 |
| 111 | 3 | — | — | 1 | — | 1.39 | 1.06 |
| 112 | 3 | — | — | 2 | — | 1.98 | 1.51 |
| 113 | 3 | 2 | — | — | 0.5 | 1.54 | 1.18 |
| 114 | 3 | 2 | — | — | 1 | 1.56 | 1.19 |
| 115 | 3 | 2 | — | — | 2 | 1.74 | 1.33 |
| 116 | 3 | 2 | — | 0.5 | — | 1.67 | 1.28 |
| 117 | 3 | 2 | — | 1 | — | 2.18 | 1.67 |
| 118 | 3 | 2 | — | 2 | — | 3.18 | 2.43 |
| 119 | 3 | 2 | 2 | — | 0.5 | 2.31 | 1.76 |
| 120 | 3 | 2 | 2 | — | 1 | 2.35 | 1.79 |
| 121 | 3 | 2 | 2 | — | 2 | 2.23 | 1.70 |
| 122 | 3 | 2 | 2 | 0.5 | — | 2.53 | 1.94 |
| 123 | 3 | 2 | 2 | 1 | — | 3.40 | 2.60 |
| 124 | 3 | 2 | 2 | 2 | — | 3.09 | 2.36 |

第1圖に示した腐蝕試験の結果は大體に於て第1報の場合と同様で Sn 並に Zn の添加は Mg-Cd 合金の耐蝕性

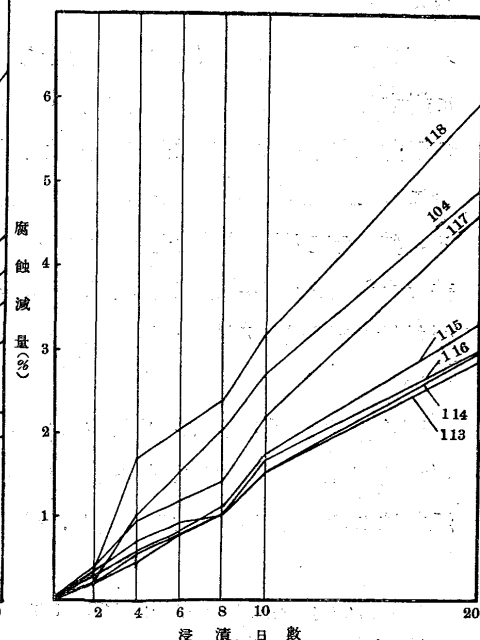
第 1 圖



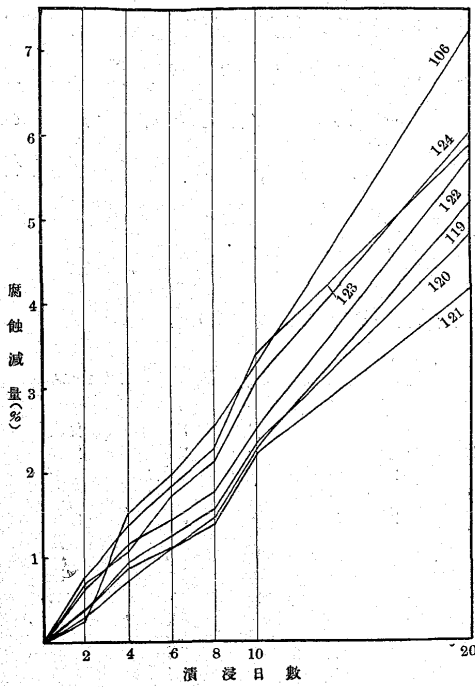
第 2 圖



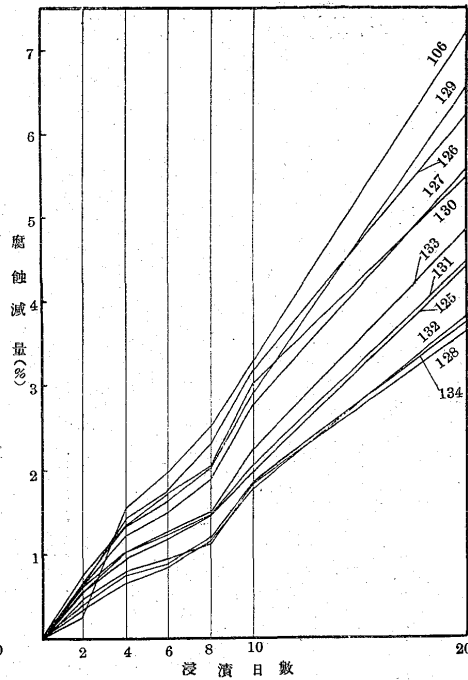
第 3 圖



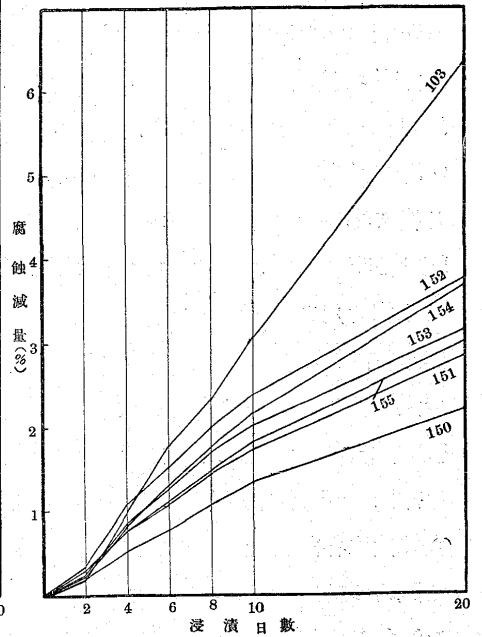
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



を幾分改善する。之等三元系合金の耐蝕性に關しては森岡氏の詳細な研究結果¹⁾があり、試料 104 及び 105 は大體に於て同氏の耐蝕性優秀な組成範囲内に在る。

第 2 圖は Cd 3% を含む Mg-Cd 合金の耐蝕性に及ぼす Ca 並に As の影響を總括したものであるが之等元素の添加は Mg-Zn 合金に對すると等しく一般に甚だ優秀な成績を示す事が知られる。然し乍ら Mg-Zn 系に添加した場合²⁾とは反對に Ca の方が効果概して著しく、併も Ca は 0.5~1% 程度の少量の添加が良い。As の場合は反對で寧ろ多量の添加が良く 2% の場合が最良の結果を與へてゐる。

第 3 圖は Cd 3% Zn 2% を含む Mg-Cd-Zn 合金に對する Ca, As の影響を試験した結果である。Ca, As の添加は矢張りこの三元系の耐蝕性を改善するが この場合には Zn が共存する爲めか As の方が概して有効である。然し乍ら腐蝕減量を先の三元系の場合と比較すると大差なきか (As の場合) 或は不良 (Ca の場合) であるから耐蝕性の點からだけ言へば 4 元系とする事はあまり意味が無い。

第 4 圖は Cd 3% Zn 2% Sn 2% を含む合金に更に Ca 及び As を添加した場合である。矢張り Ca, As の添加はこの合金の耐蝕性を改善し、特に As は有効に作用

するが、何れも先の 2 つの場合には劣る。

第 2 表 (第 5 次腐蝕試験)

| 試料 番號 | 組 成 % | | | | | | 10日間の 腐蝕減量 % | 腐蝕率 |
|----------|-------|----|----|----|----|------------------|--------------------|------|
| | Cd | Zn | Sn | Ca | As | その他 | | |
| 106 | 3 | 2 | 2 | — | — | — | 3.32 | 2.54 |
| 125 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | — | 1.99 | 1.52 |
| 126 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Ti 0.5 | 3.21 | 2.45 |
| 127 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Mn 0.5 | 2.83 | 2.16 |
| 128 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Hg 1 | 1.87 | 1.43 |
| 129 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Zr 1 | 2.93 | 2.24 |
| 130 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Sb 0.5 | 3.08 | 2.35 |
| 131 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Hg 0.5 Ti 0.5 | 2.09 | 1.60 |
| 132 | 3 | 1 | 1 | — | — | — | 1.82 | 1.39 |
| 133 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 2.27 | 1.73 |
| 134 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | Hg 0.5 Ti 0.5 | 1.86 | 1.42 |

第 2 表並に第 5 圖は Mg-Cd-Zn-Sn-Ca-As 合金に少量の Ti, Mn, Hg, Zr, Sb 等を添加した複雑な合金の場合である。

著しく耐蝕性の劣等なものはないが、第 1 表と比較すると、全體として腐蝕減量は幾分増大してゐる。添加元素の効果としては Hg の添加が比較的良好で他に見る可きものが無い。

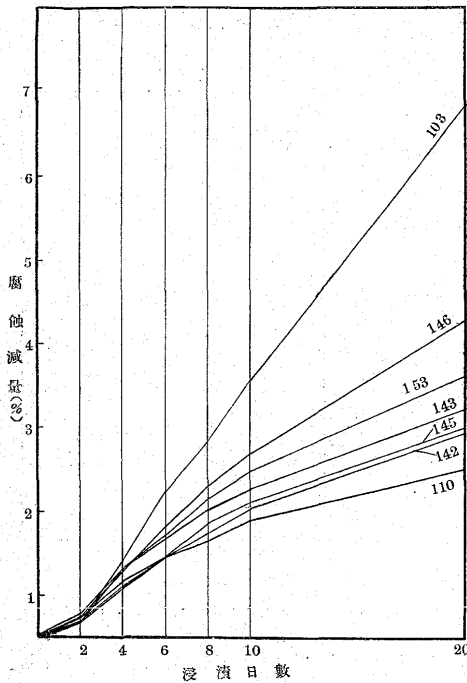
之を要するに、第 1 表並に第 2 表に記載した試料の腐蝕試験の結果は第 1 種の場合に比して一般に良好であり。

殊に Mg-Cd-Ca 及び Mg-Cd-As の三元系は最も優秀な成績を示す。之に Zn, Sn 其の他を添加しても耐蝕性は殆んど改善されないけれども As の場合には寧ろ Zn と共存する事が望ましい。Ca は Mg-Cd 系に單獨に添加した場合が最良であつて Cd 3% Ca 0.5% を含む合

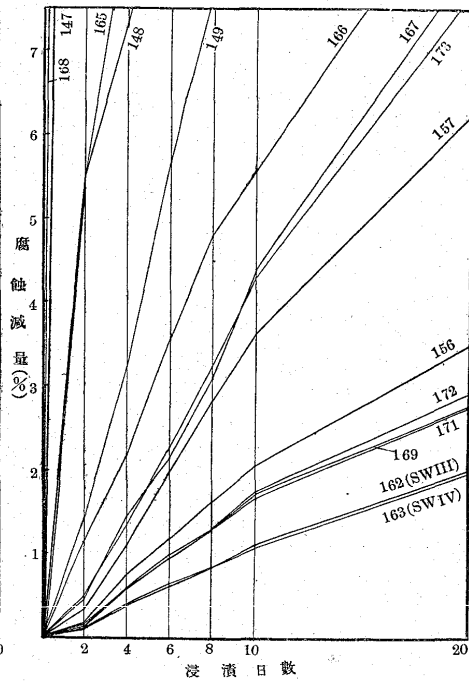
¹⁾ 森岡進; 金屬の研究, 12, 1935, 322.

²⁾ 名黒和孝; 前掲

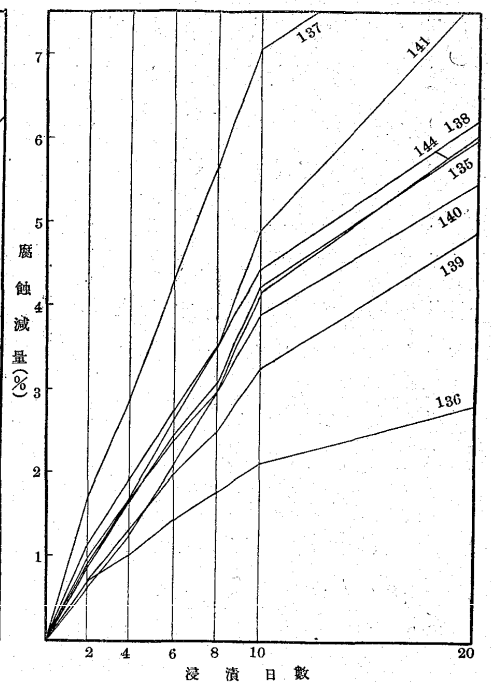
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



金 (試料 110) が、全體を通じて最優秀であった。

(2) *Hg*, *Ca*, *As* の 1 種又は 2 種を加へた合金

第 1 報に於て *Hg* の添加が比較的良好であったから、引續いてこのものの影響を試験すると共に *Ca* 及び *As* が共存する場合の影響をも調べた。第 3 表及び第 6 圖~第 7 圖はその結果である。

第 3 表 (第 5 次腐蝕試験)

| 試料番號 | 組成 % | | | | | 10日間の腐蝕減量 % | 腐蝕率 |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|-------------|------|
| | <i>Cd</i> | <i>Hg</i> | <i>Ca</i> | <i>As</i> | 其の他 | | |
| 150 | — | 1 | — | — | — | 1.36 | 0.96 |
| 103 | 3 | — | — | — | — | — | 2.38 |
| 151 | 3 | 0.5 | — | — | — | 1.74 | 1.24 |
| 152 | 3 | 1 | — | — | — | 2.42 | 1.72 |
| 154 | 3 | 0.5 | 0.5 | — | — | 2.19 | 1.56 |
| 155 | 3 | 0.5 | — | 0.5 | — | 1.82 | 1.29 |
| 110 | 3 | — | 0.5 | — | — | 1.41 | 1.00 |
| 142 | 3 | — | 0.25 | 0.25 | — | 1.54 | 1.10 |
| 143 | 3 | — | 0.5 | 0.5 | — | 1.79 | 1.27 |
| 145 | 3 | — | 0.25 | 0.25 | <i>Zn</i> 1 | 1.62 | 1.15 |
| 153 | 3 | — | — | — | <i>Zn</i> 1 | 2.01 | 1.43 |
| 146 | 3 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | <i>Zn</i> 1 <i>Sn</i> 1 | 2.28 | 1.62 |

第 6 圖には *Hg* の影響のみを一括した。何れの試料も耐蝕性良好であるが特に *Hg* 1% を添加した *Mg-Hg* 2 元系 (試料 150) が最良で、その腐蝕減量は前述の *Mg-Cd-Ca* 3 元系 (試料 110) 合金に匹敵する。*Cd* と共存すると幾分悪くなるが *Mg-Cd* 系に加へるとすれば *Hg* 少量が良く、之に *Ca*, *As* を添加しても殆んど効果がない

第 7 圖は主として *Mg-Cd* に *Ca*, *As* を同時に添加した場合の結果であるが結局 *Mg-Cd-Ca* の 3 元系が最良で *Ca* の 1 部を *As* で置き換へたもの (試料 142) が之

に亞いて良い。

(3) *Na*, *B*, *Bi*, *Se*, *Te*, *Mn* の 1 種を加へた合金

Mg 或は *Mg-Cd* に表題の諸元素を添加した場合の結果は第 4 表及び第 8 圖に示した通りである。

第 4 表 (第 6 次腐蝕試験)

| 試料番號 | 組成 % | | 10日間の腐蝕減量 % | 腐蝕率 |
|------------|-----------|-----------------------------|-------------|--------|
| | <i>Cd</i> | 其の他 | | |
| 147 | — | <i>B</i> 0.5 | 100.00 | 100.00 |
| 162(SWIII) | — | <i>Mn</i> 1 | 1.35 | 0.96 |
| 163(SWIV) | — | <i>Mn</i> 2 | 1.32 | 0.93 |
| 167 | — | <i>Se</i> 1 | 4.45 | 3.16 |
| 168 | — | <i>Se</i> 2 | 69.6 | 49.4 |
| 165 | — | <i>Te</i> 1 | 25.8 | 18.3 |
| 166 | — | <i>Te</i> 2 | 6.04 | 4.29 |
| 148 | 3 | <i>B</i> 0.5 | 20.2 | 14.4 |
| 156 | 3 | <i>Bi</i> 0.5 | 2.08 | 1.48 |
| 157 | 3 | <i>Bi</i> 0.5 <i>Ca</i> 0.5 | 3.64 | 2.58 |
| 171 | 3 | <i>Se</i> 0.5 | 1.63 | 1.16 |
| 172 | 3 | <i>Se</i> 1 | 1.75 | 1.24 |
| 169 | 3 | <i>Te</i> 0.5 | 1.67 | 1.19 |
| 173 | 3 | <i>Se</i> 0.5 <i>Te</i> 0.5 | 4.38 | 3.11 |
| 149 | 3 | <i>Na</i> 1 | — | 6.40 |

S W III は 550°C より水中焼入

S W IV は 600°C より水中焼入

第 4 表の 2 元合金中 *Mn* の添加を除いては他に見る可きものが無く、*B* の如きは全々問題にならない。*Mn* を含む *Mg* 合金の耐蝕性に関しては最近澤山の研究結果¹⁻⁵⁾

1) W. O. Krönig and S. E. Powlow ; Korr. u. Metallsch. 10, 1934, 254.

2) 五十嵐勇, 中田兵次; 鐵と鋼, 22, 1936, 800.

3) 後藤正治, 二藤申, 麻田宏; 航空研究所報告, 12, 1937, 181.

4) 今井弘, 谷村照, 三ヶ島秀雄; 鐵と鋼, 23, 1937, 452.

5) 森岡進; 日本金屬學會誌 1, 1937, 80.

があつて等しくその優秀さが認められてゐるけれども *Mn* は熔融點が高く、且 *Mg* との比重の差が大きい爲めに此のものゝの豫定量を合金せしめる事は頗る困難とせられてゐる³⁾ 従て試料 162 及び 163 の實際の *Mn* 含有量はかなり低位にあるものと考ふべきであるが、この點に關しては深く追究しなかつた。

尙第 8 圖に於て *Na*, *B*, *Bi*, *Se*, *Te* と 3% の *Cd* とが共存した場合の結果を見ると、興味ある點は *Mg* に單獨に *Se*, *Te* を添加した合金の耐蝕性は劣等であるのに反して之等が *Cd* と共存すると、著しく耐蝕性を改善する事である。

(4) *Sr*, *Ba* の 1 種又は 2 種を加へた合金

Ca の添加が一般に甚だ優秀な成績を示したので *Mg* 或は *Mg-Cd* 系に同族元素たる *Sr*, *Ba* を添加した。試験の結果第 5 表及び第 9 圖に示した通りである。

第 5 表 (第 7 次腐蝕試験)

| 試料 番號 | 組 成 % | | | | 10日間の腐 蝕減量% | 腐蝕率 |
|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------------|------|
| | <i>Cd</i> | <i>Sr</i> | <i>Ba</i> | 其の他 | | |
| 135 | — | 0.2 | — | | 4.27 | 2.71 |
| 136 | — | 0.5 | — | | 2.14 | 1.36 |
| 137 | — | — | 0.2 | | 7.15 | 4.55 |
| 138 | — | — | 0.5 | | 4.44 | 2.82 |
| 139 | 3 | 0.5 | — | | 3.28 | 2.08 |
| 140 | 3 | — | 0.5 | | 3.92 | 2.49 |
| 141 | 3 | 0.25 | 0.25 | | 4.97 | 3.16 |
| 144 | 3 | — | 0.2 | <i>Zn</i> 1 | 4.16 | 2.64 |

之等の結果を見るに何れも耐蝕性比較的良好であるが中でも *Mg* に單獨に *Sr*, 0.5% を添加した合金が最も優秀である。

(5) 熱處理の影響

以上の腐蝕試験で耐蝕性の比較的优秀な合金のみを取出

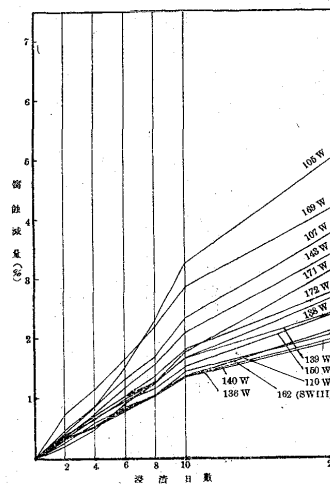
第 6 表 (第 7 次腐蝕試験)

| 試料番號 | 組成% | | 10日間の腐 蝕減量% | 腐蝕率 |
|--------------|-----------|-----------------------------|----------------|------|
| | <i>Cd</i> | 其の他 | | |
| 105(W) | 3 | <i>Sn</i> 2 | 3.30 | 2.10 |
| 107(W) | 3 | <i>As</i> 0.5 | 2.37 | 1.51 |
| 110(W) | 3 | <i>Ca</i> 0.5 | 1.38 | 0.88 |
| 143(W) | 3 | <i>Ca</i> 0.5 <i>As</i> 0.5 | 2.12 | 1.34 |
| 150(W) | — | <i>Hg</i> 1 | 1.43 | 0.91 |
| 171(W) | 3 | <i>Se</i> 0.5 | 1.77 | 1.12 |
| 172(W) | 3 | <i>Se</i> 1 | 1.83 | 1.16 |
| 169(W) | 3 | <i>Te</i> 0.5 | 2.91 | 1.85 |
| 162(S W III) | — | <i>Mn</i> 1 | 1.46 | 0.93 |
| 136(W) | — | <i>Sr</i> 0.5 | 1.40 | 0.88 |
| 138(W) | — | <i>Ba</i> 0.5 | 1.68 | 1.07 |
| 139(W) | 3 | <i>Sr</i> 0.5 | 1.68 | 1.07 |
| 140(W) | 3 | <i>Ba</i> 0.5 | 1.36 | 0.87 |

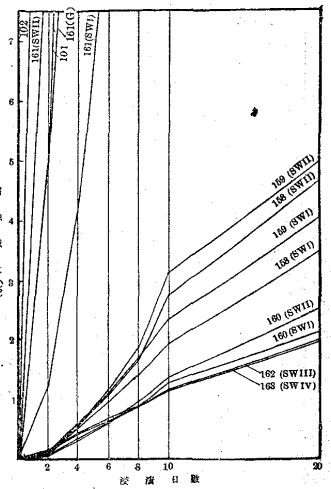
W は 500°C より水中焼入
S W III は 550°C より水中焼入

し、之を 500°C に 1 時間加熱後焼入れして熱處理の影響を調べた、第 6 表及び第 10 圖はその結果である。

第 10 圖

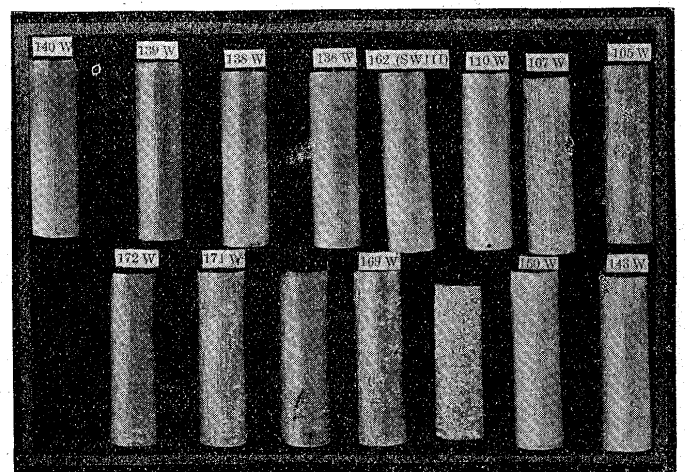


第 12 圖



之等の結果を先の鑄造状態に於ける腐蝕減量と比較すると焼入に依て耐蝕性が改善されるものが多い。就中 *Ca*, *Sr*, *Ba* を含む合金の場合にはその効果著しく鑄造の儘では左程でないものも焼入に依り甚だ優秀な耐蝕性を附與し得る事が判る。例へば試料 110, 136, 140 の如き、先の *Mg-Mn* 合金 (試料 162 及び 163) に匹敵する優秀な耐蝕性を示してゐる。然し乍ら *As*, *Sn* を含む合金に對しては焼入の効果全々無く、却て耐蝕性を減少する様である *Se*, *Te* を含むものにも對しても効果が少い。

第 11 圖 2.5% 食鹽水に 20 日間浸漬後の試料の状態



寫眞第 11 圖は第 6 表の試料を 20 日間食鹽水に浸漬した後の試料の状態を示す。寫眞から明かな様に試料 110, 136, 140, 150 等の耐蝕性は極めて優秀で 20 日間の浸漬に於ても、殆んど變化を受けない、併も之等の試料は局部的腐蝕の傾向が少く、その表面の状態は試料 162 の *Mg-Mn* 合金よりも寧ろ優秀である。

(6) Elektron 並に Mg-Cd-Zn-Mn 合金

第7表並に第12圖には比較の爲めに製作した Elektron 合金並に Mg-Cd-Zn-Mn合金の腐蝕試験の結果を示した

第7表 (第6次腐蝕試験)

| 試料番號 | 組成% | | | | 10日間の腐蝕減量% | 腐蝕率 |
|---------------|-----|----|----|-----|------------|------|
| | Cd | Al | Zn | Mn | | |
| 101* | — | 4 | 3 | — | 43.8 | 33.4 |
| 102* | — | 6 | 3 | — | 79.6 | 60.8 |
| 161 (G) | — | 6 | 1 | 0.3 | 53.0 | 37.6 |
| 161 (S W I) | — | — | — | — | 23.9 | 17.0 |
| 161 (S W II) | — | — | — | — | 59.7 | 43.4 |
| 162 (S W III) | — | — | — | 1 | 1.35 | 0.96 |
| 163 (S W IV) | — | — | — | 2 | 1.32 | 0.93 |
| 158 (S W I) | 4 | — | 3 | 1.8 | 1.95 | 1.38 |
| 158 (S W II) | — | — | — | — | 2.75 | 1.95 |
| 159 (S W I) | 6 | — | 4 | 1.8 | 2.37 | 1.68 |
| 159 (S W II) | — | — | — | — | 2.72 | 1.93 |
| 160 (S W I) | 2 | — | 2 | 1.6 | 1.22 | 0.92 |
| 160 (S W II) | — | — | — | — | 1.37 | 0.97 |

但*印は第5次腐蝕試験

G は鑄造状態

S W I は 200°C にて2時間保持

S W II は 200°C にて1日保持

S W III は 550°C より水中焼入

S W IV は 600°C より水中焼入

試料 101, 102, 161 は Elektron 合金で、耐蝕性はどれも劣等である。試料 158, 159, 160 は後藤博士並に麻田氏¹⁾が機械的性質は Elektron 合金に匹敵し、併も耐蝕性の優秀な組成として推奨せられた合金で之等の試料には夫々特別の熱処理が施してある。然し乍ら本試験では浸漬後2日目毎に試料を取出し、金刷毛で表面を摩擦したから熱処理に依る被膜の効果は尠い様である。いづれにしても之等の合金の耐蝕性は頗る優秀で Elektron 合金の比では無いが第6表の試料には之に匹敵するものが多い

以上腐蝕試験の結果から耐蝕性強大な合金としては次の組成のものが推奨出来る。

(a) Cd 3% を含む Mg-Cd 合金に更に 0.5-1% の範囲内に就て Ca, Sr, Ba, Hg, As, Se, Te の1種又は2種を配合した合金。

(b) Mg に單獨に 0.5% 程度の Ca, Sr, Ba 或は 1% 程度の Hg を配合した合金。

之等のうちで Ca, Sr, Ba を含むものは熱処理に依て更にその耐蝕性が改善せられる。就中 Mg と之等の元素との2元合金の場合に於て、特に熱処理の効果が顯著である。

全體を通じて最も優秀な耐蝕性を示した合金は Ca, Sr

Ba のいづれかを含むもので、本試験の方法では之等は Mg-Mn 2元系合金若しくは Mn を含む多元系合金に匹敵する。

III. 機械的性質

A. 硬度 ロックウエル E スケールを用ひ、腐蝕試験に供した總ての試料の鑄造状態に於ける硬度を測定した。試験の方法は第1報の通りで同一試料に就いて10ヶ所から得た硬度數の平均値を採た。試験の結果は第8表の通りである。

試験の結果を通覽するに、孰れの試料も硬度比較的 low Elektron (試料 101 及び 102) 合金に匹敵するものは尠い。然し乍ら多元系となる程硬度は一般に高まるから試料 126~131 の如き複雑な組成のものは可なりに硬い。

次に添加元素の影響を知る爲めに Cd 3% 合金に第3元素を加へた3元系合金の硬度を比較して見ると今回の添加金屬中には特に著しく合金を硬化せしめるものはないが Ca, Sr, Ba の添加が最も硬度を高める様であり、就中 Sr の作用が最も顯著である。

B. 電氣抵抗, 抗張力, 延伸率 腐蝕試験の結果 Ca, Sr, Ba, Hg, As を含む合金が最も優秀な耐蝕性を有する事を知たので更に進んでその機械的性質をも調べる事とした。

抗張力試験には Schopper 型 300 kg の小型試験機を使用し、試験片としては厚さ 1.5 mm 幅 7 mm 長さ 75 mm の壓延した薄板を用ひた。試料は初め厚さ 10 mm 幅 85 mm 長さ 150 mm の金型に鑄込み、表面を平滑に仕上げた後 350°C に於て毎回 5~7% 宛壓延し、厚さ 1.5 mm の薄板としたのである。壓延中試料の温度が下降するから壓延率 15% 毎に 350°C の爐中に入れて5分間宛再加熱し壓延を繰り返へした。壓延の温度を 350°C に選んだのは後述する試験の結果、この温度の附近が合金の壓延温度とし最も適當な事を確めたからである。

抗張力試験に先立ち、主として各試験片の内部缺陷の有無を検出する目的を以て電氣抵抗を測定した。電氣抵抗の測定には電位差計を使用し、試験片を固定した2つのナイフエッジ上に乗せて之に電流を通じナイフエッジ間に生ずる電位差を求めたのである。測定中別に恒温槽を使用しなかつたけれども室温は常に 18~20°C の間にあつた。

試験片の數は、同一試料から常に6個宛を作た。先づ電

¹⁾ 後藤正治, 麻田宏; 鐵と鋼, 22, 1936, 798.

第8表 鑄造状態に於ける硬度試料の鑄造状態に於ける硬度

| 試料 番號 | 組 成 % | | | | | | ロツクウ エル硬度 | 試料 番號 | 組 成 % | | | | | ロツクウ エル硬度 |
|----------|-------|----|-----|-----|-----|---------------|--------------|----------|-------|------|------|------|---------------|--------------|
| | Cd | Zn | Sn | Ca | As | 其の他 | | | Cd | Hg | Ca | As | 其の他 | |
| 103 | 3 | — | — | — | — | — | 6 | 150 | — | 1 | — | — | — | 5 |
| 104 | 3 | 2 | — | — | — | — | 19 | 151 | 3 | 0.5 | — | — | — | 14 |
| 105 | 3 | — | 2 | — | — | — | 29 | 152 | 3 | 1 | — | — | — | 23 |
| 132 | 3 | 1 | 1 | — | — | — | 25 | 154 | 3 | 0.5 | 0.5 | — | — | 18 |
| 106 | 3 | 2 | 2 | — | — | — | 31 | 155 | 3 | 0.5 | — | 0.5 | — | 14 |
| 107 | 3 | — | — | — | 0.5 | — | 18 | 142 | 3 | — | 0.25 | 0.25 | — | 15 |
| 108 | 3 | — | — | — | 1 | — | 24 | 143 | 3 | — | 0.5 | 0.5 | — | 20 |
| 109 | 3 | — | — | — | 2 | — | 28 | 145 | 3 | — | 0.25 | 0.25 | Zn 1 | 19 |
| 110 | 3 | — | — | 0.5 | — | — | 20 | 153 | 3 | 0.5 | — | — | Zn 1 | 21 |
| 111 | 3 | — | — | 1 | — | — | 29 | 146 | 3 | — | 0.25 | 0.25 | Sn 1 | 26 |
| 112 | 3 | — | — | 2 | — | — | 36 | | Cd | | | | 其の他 | |
| 113 | 3 | 2 | — | — | 0.5 | — | 25 | 147 | — | — | — | — | B 0.5 | 9 |
| 114 | 3 | 2 | — | — | 1 | — | 27 | 167 | — | — | — | — | Se 1 | 6 |
| 115 | 3 | 2 | — | — | 2 | — | 30 | 168 | — | — | — | — | Se 2 | 8 |
| 116 | 3 | 2 | — | 0.5 | — | — | 31 | 165 | — | — | — | — | Te 1 | 3 |
| 117 | 3 | 2 | — | 1 | — | — | 37 | 166 | — | — | — | — | Te 2 | 5 |
| 118 | 3 | 2 | — | 2 | — | — | 47 | 148 | 3 | — | — | — | B 0.5 | 20 |
| 119 | 3 | 2 | 2 | — | 0.5 | — | 27 | 156 | 3 | — | — | — | Bi 0.5 | 18 |
| 120 | 3 | 2 | 2 | — | 1 | — | 31 | 157 | 3 | — | — | — | Bi 0.5 Ca 0.5 | 27 |
| 121 | 3 | 2 | 2 | — | 2 | — | 33 | 171 | 3 | — | — | — | Se 0.5 | 13 |
| 122 | 3 | 2 | 2 | 0.5 | — | — | 33 | 172 | 3 | — | — | — | Se 1 | 31 |
| 123 | 3 | 2 | 2 | 1 | — | — | 36 | 169 | 3 | — | — | — | Te 0.5 | 14 |
| 124 | 3 | 2 | 2 | 2 | — | — | 45 | 173 | 3 | — | — | — | Se 0.5 Te 0.5 | 23 |
| 125 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | — | 37 | 149 | 3 | — | — | — | Na 1 | 8 |
| 126 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Ti 0.5 | 45 | | Cd | Sr | Ba | | 其の他 | |
| 127 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Mn 0.5 | 44 | 135 | — | 0.2 | — | — | — | 5 |
| 128 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Hg 1 | 46 | 136 | — | 0.5 | — | — | — | 15 |
| 129 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Zr 1 | 41 | 137 | — | — | 0.2 | — | — | 4 |
| 130 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Sb 0.5 | 44 | 138 | — | — | 0.5 | — | — | 12 |
| 131 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | Hg 0.5 Ti 0.5 | 46 | 139 | 3 | 0.5 | — | — | — | 23 |
| 132 | 3 | 1 | 1 | — | — | — | 25 | 140 | 3 | — | 0.5 | — | — | 22 |
| 133 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 34 | 141 | 3 | 0.25 | 0.25 | — | — | 21 |
| 134 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | Hg 0.5 Ti 0.5 | 37 | 144 | 3 | — | 0.2 | — | Zn 1 | 23 |
| | Al | Zn | Mn | | | | | | | | | | | |
| 101 | 4 | 3 | — | — | — | — | 56 | | | | | | | |
| 102 | 6 | 3 | — | — | — | — | 57 | | | | | | | |
| 161 | 6 | 1 | 0.3 | — | — | — | 55 | | | | | | | |

第9表 Ca, Sr, Ba, Hg, As を含む合金の諸性質

| 組 成 % | 比抵抗 microΩ/cm ³ | | | 抗張力 kg/mm ² | | | 延伸率% | | | ロツクウ エル硬度 (鑄造状態) |
|----------------------|----------------------------|------|------|------------------------|------|------|------|-----|------|------------------------|
| | 壓延 | 焼鈍 | 焼入 | 壓延 | 焼鈍 | 焼入 | 延壓 | 焼鈍 | 焼入 | |
| 純 Mg | 4.68 | — | — | 18.0 | — | — | 6.2 | — | — | — |
| Ca 0.5 | 4.63 | 4.67 | 4.65 | 20.4 | 19.8 | 19.1 | 6.6 | 6.5 | 5.7 | — |
| Sr 0.5 | 4.61 | 4.62 | 4.60 | 22.5 | 20.4 | 20.7 | 9.7 | 9.0 | 10.7 | 15 |
| Ba 0.5 | 4.61 | 4.65 | 4.64 | 20.2 | 18.5 | 18.8 | 8.0 | 6.8 | 7.1 | 12 |
| Ca 0.25 Ba 0.25 | 4.67 | 4.70 | 4.64 | 20.3 | 19.4 | 19.8 | 6.3 | 6.4 | 6.8 | — |
| Cd 3 Ca 0.5 | 5.14 | 5.13 | 5.15 | 20.2 | 19.1 | 19.7 | 5.2 | 6.5 | 6.9 | 20 |
| Cd 3 Sr 0.5 | 5.04 | 5.03 | 5.03 | 21.7 | 20.3 | 19.5 | 7.8 | 8.5 | 7.7 | 23 |
| Cd 3 Ba 0.5 | 5.12 | 5.09 | 5.09 | 20.7 | 18.8 | 19.6 | 7.5 | 7.4 | 6.8 | 22 |
| Cd 3 As 0.5 | 5.12 | 5.15 | 5.14 | 21.0 | 18.5 | 18.5 | 7.2 | 4.4 | 6.5 | 18 |
| Cd 3 Ca 0.25 As 0.25 | 5.10 | 5.08 | 5.12 | 21.7 | 18.6 | 18.7 | 7.4 | 6.3 | 7.0 | 15 |
| Cd 3 Hg 0.5 | 5.22 | 5.18 | 5.22 | 20.6 | 19.4 | 19.5 | 7.8 | 7.3 | 7.0 | 14 |

氣抵抗の測定を行て内部缺陷の有無を調べ、抵抗値の異常に大きい試験片は之を廢棄した。試験の結果は第9表に總括した通りで表中の数値は總て4~6回の試験結果の平均値を示す。

表中壓延とあるは350°Cに於て壓延した儘の試験片、焼鈍並に焼入と記したのは壓延した試料を夫々500°Cに20分間加熱後徐冷し、又は水中に投入急冷した試験片に

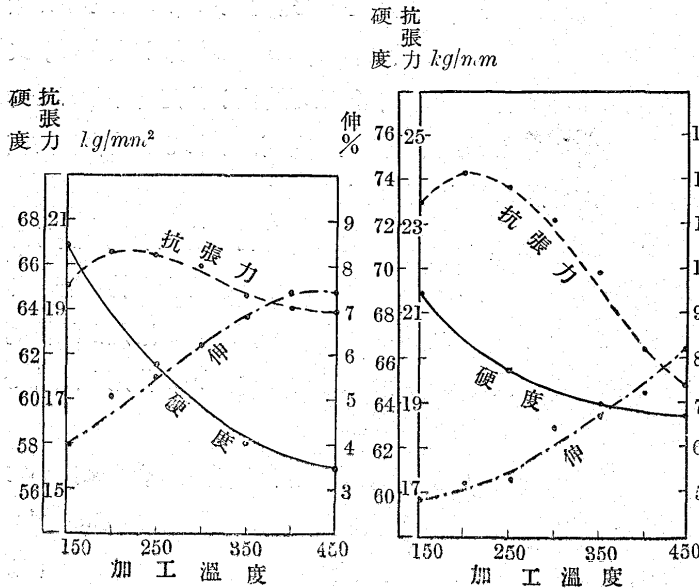
就ての値である。

元來Mg及びその合金の電氣抵抗は他の金屬と異り鑄造の巧拙、方法等に依て著しく相違するものである。其の原因としてはMgが極めて活性な金屬であるために容易に空氣中の酸素窒素等と結合して鍍を生じ生じた鍍と熔解物とは比重

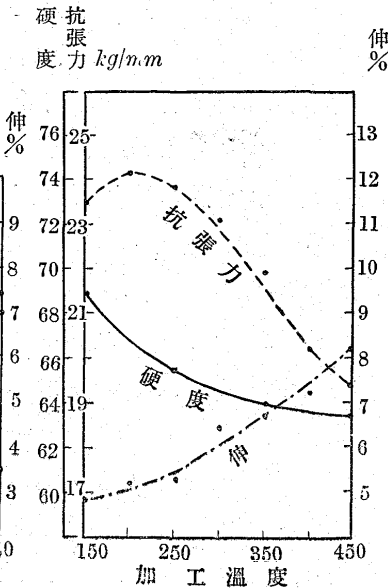
の差が僅少な爲めに鑄物中に混入し易いからである。遠藤氏¹⁾がMg合金用熔劑の研究の際に測定された0°Cに於けるMgの比抵抗を見ると3.983~4.680×10⁻⁶Ωの廣い範圍に涉て變化してゐる。第9表に示した純Mgの比抵抗は前述の様に約20°Cに於て測定し結果であるから之を0°Cの値に換算すると約4.35×10⁻⁶となり、遠

¹⁾ 遠藤岸郎; 金屬の研究, 9, 1932, 24.

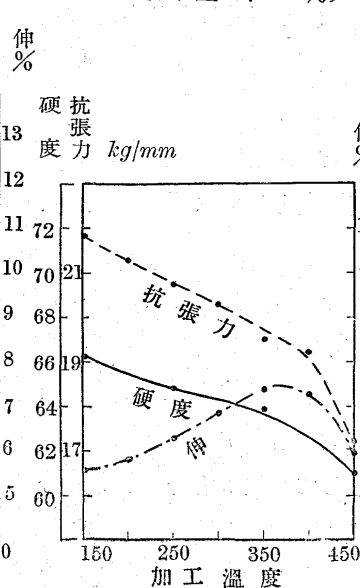
第13圖 Mg-Ca 合金
(最終壓延率=10%)



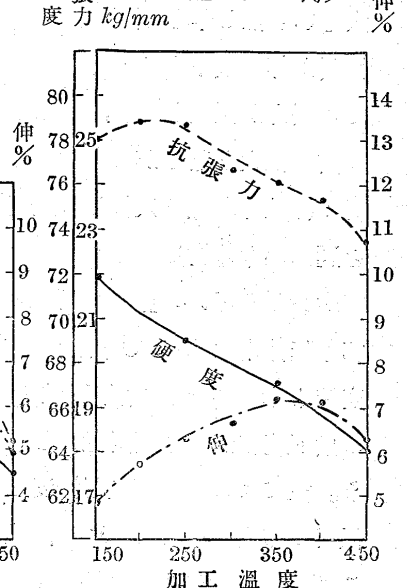
第14圖 Mg-Ca 合金
(最終壓延率=20%)



第15圖 Mg-Cd-Ca 合金
(最終壓延率=10%)



第16圖 Mg-Cd-Ca 合金
(最終壓延率=20%)



藤氏が SO_2 気流中に於て熔解した Mg の比抵抗の値とよく一致する、Mg に Ca, Sr, Ba を添加した二元合金の比抵抗は第9表から明かな様に純 Mg の比抵抗よりも却て小さい。然るに Haughton¹⁾ 氏の最近の状態図を見ると 0.5% 程度の Ca は Mg 中に固溶するものであるから少くとも Mg-Ca 合金の比抵抗は當然純 Mg よりも大きくなる筈である。斯様な矛盾の原因としては熔湯中に於ける鍍その他の不純物の混入が、之等の元素の添加に依て防止せられる爲めと解釋す可きであらう。

Mg に Ca の少量を添加した合金は Maxium Metal と呼ばれ、古くから熱並に電氣傳導度が高い特徴を有する事が知られてゐるが第9表の結果を見ると Sr 或は Ba を添加した合金は Ca の同量を添加した合金に比して更に比抵抗の値が小さい。換言すれば Sr, Ba の添加は Ca よりも更に効果的に作用するものと言へる。

Mg-Cd 合金の電氣抵抗に及ぼすアルカリ土金屬の影響も大體に於て Mg に対する場合と同様である。但し Cd が共存する爲めに比抵抗の値は全體として高くなるが總ての試料を通じて熱處理の影響は少い。

第9表に示された壓延材の抗張力並に延伸率を比較するに少量の Ca, Sr, Ba の添加に依て Mg の機械的性質は可なりに改良せられる事が判る。特に Sr を添加した合金は抗張力、延伸率共に大きく、全體を通じて最も優秀な機械的性質を示してゐる。

Cd 3% の添加は合金の機械的性質の上に殆んど影響を

與へてゐない。然し乍ら後述する壓延温度の決定に關する試験結果を參照すると Cd を含む合金に對しては壓延温度が幾分高過ぎた様である。

壓延した試料を熱處理しても著しい性質の變化はなく焼鈍並に焼入状態に於ける抗張力並に延伸率は實驗誤差の範圍で略ぼ相等しい。然し乍ら壓延した儘のものと比較すると抗張力に於て 10~20% 程度の減少が認められる。

C 壓延温度の決定 Mg 及びその合金は常温に於て之を加工し得ぬ缺點がある。従て壓延は高温に於て行ふ必要があるが高温加工の温度に關しては系統的な研究が尠い)そこで Mg-Ca 並に Mg-Cd-Ca 合金に就いて壓延温度の決定に關する實驗を試みた。

先づ 350°C に於て豫め壓延し厚さ 1.8mm の薄板とした前記2種の合金を 350°C に 12 分間加熱して焼鈍した次に之を 150~450°C 間の各温度に加熱し夫々の温度で一回だけ壓延したが、この場合の壓延率は夫々 10% 及び 20% の2種であつた。之等の試料から壓延方向に沿ふて夫々長さ 75mm 幅 7mm の試験片4個宛を切り出し抗張力試験を行ふと共にロックウエルEスケールを用ひて硬度を測定した。但し硬度測定用の試験片は同様に壓延した厚さ 5mm の板である。

試験の結果を曲線として現はすと第13圖~第16圖の様になる。之等の曲線を見るに壓延材の機械的性質は仕上げ温度並に壓延率の如何に依て著しく相違する事が判る。200~350°C 間では總ての場合を通じて壓延温度が低い

¹⁾ J. L. Haughton ; J. Inst. Met., 59, 1937, 325.

¹⁾ Mg-Zn系: W. E. Prytherch ; J. Inst. Met., 56, 1936, 133.

程、抗張力、硬度は大きく、壓延温度が高い程延伸率も亦大きい。然し乍ら壓延温度がこの範圍以外になると總ての性質が却て低下する場合がある。*Mg-Ca* 合金では 200°C で抗張力が極大となり、之以下では却て減少する。延伸率は高温程大となるが 400°C 以上では殆んど増加しない。従て靱性を考慮に入れると壓延温度としては 350°C 附近を選ぶのが適當であらう。

Mg-Cd-Ca 合金では先の場合と少しく趣を異にする。即ち延伸率は 380°C 附近から却て減少し始め、抗張力硬度等も亦この温度の附近から急激に減少する。恐らく結晶の成長速度が此温度附近から急激に増大する爲めであらう。従てこの合金の壓延温度としては先の場合よりも幾分低目の温度、即ち 300°C 附近を選ぶのが適當と考へられる第9表の試験結果に於て *Cd* を含んだ合金の抗張力が之を含まざるものに比して殆んど増大してゐない理由は壓延温度が高過ぎたからであらう。

IV. 總 括

1) *Mg* に 3% の *Cd* 及び 2% 以下の *Na*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Zn*, *Hg*, *B*, *Ti*, *Zr*, *Sn*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Se*, *Te*, *Mn* 等を夫々單獨に或は重複添加して 2.5% 食鹽水に對する腐蝕試験を施行した。その結果

(a) *Cd* 3% を含む *Mg-Cd* 合金に更に 0.5~1% の範圍内に於て *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Hg*, *As*, *Se*, *Te* の1種又は2種を配合した合金。

(b) *Mg* に單獨に 0.5% 程度の *Ca*, *Sr*, *Ba* 或は 1% 程度の *Hg* を配合した合金。

が最も優秀な耐蝕性を有する事を知た。

2) 上記合金中 *Ca*, *Sr*, *Ba* を含むものは熱處理に依り更にその耐蝕性が改善せられる。就中 *Mg* と之等の元素との2元合金の場合に於て特に熱處理の効果が大きい。又之等の元素を含む合金の特徴は可鑄性が甚だ良好な事で熔湯の燃焼が殆んど無く、鑄肌の表面に現れる亞酸化物被膜の生成、氣泡の發生等が防止される。

3) 腐蝕試験に使用した總ての試料の鑄造状態に於ける硬度を測定した。今回の添加金屬中には合金を特に著しく硬化せしめるものは無いが *Ca*, *Sr*, *Ba* の添加が比較的合金の硬度を高める程度が大きく特に *Sr* の作用が顯著である。

4) *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Hg*, *As* を含む數種の合金に就いて電氣抵抗の測定並に機械試験を行った。*Mg* に單獨に *Ca*, *Sr*, *Ba* を添加した合金の比抵抗は純 *Mg* のそれよりも幾分低く抗張力、延伸率は之等の元素の添加によりいづれも可なりに改善せられる。之等の元素が *Cd* と共存する場合には比抵抗は増大するが抗張力、延伸率の上には殆んど影響が無い。之等の試料の熱處理に基く比抵抗、抗張力、延伸率の變化は、いづれも僅少であつた。

5) *Mg-Ca*, *Mg-Cd-Ca* 合金の機械的性質に及ぼす壓延温度の影響を調べた。その結果 *Mg-Ca* 合金に對しては 350°C *Mg-Cd-Ca* 合金に對しては之より幾分低目の温度が壓延温度として最も適當な事を知た。

終りに臨み實驗中熱心に援助、協力せられた伊澤助教授長澤秀雄兩君に對して深く感謝すると共に本研究は南滿洲鐵道株式會社よりの委囑研究事項の1部に屬する事を附記し、同社より研究費を支給せられたる點に對しても謝意を表し度い。(旅順工科大学金屬材料研究室報告第28號)