

鑄造用ヒドロナリウムに対する Mn, Cr の影響

Effect of Manganese and Chromium on Hidronarium

篠田 六郎* 宮田 猛* 山路 賢吉**
Rokuro Shinoda Takeru Miyata Kenkichi Yamaji

内 容 梗 概

5% Mg のヒドロナリウムは、JIS に Mg 3.5~5.5%, Mn 0.8% 以下と規定された耐蝕用アルミ合金である。

Mn の成分範囲の広いことおよび有効成分と思われる Cr の規定がないので、JIS 合金をより改善する目的で、Mn を 0~1.0%, Cr を 0~0.3% と単独あるいは組合せて添加し、その機械的性質および耐蝕性に及ぼす影響を調査した。

Mn は 0.4~1.0%, Cr が 0.2~0.3% 共存した場合に、普通のヒドロの機械的性質（抗張力：24.6 kg/mm², 伸び 27.1%）に対して、抗張力は 4~6 kg/mm² 上昇し、伸びは 15~20% 程度のものをえることができ、耐蝕性は向上することがわかった。

第1表 使用地金の分析値

地 金	銘 柄	分 析 値									
		Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	P	S	C	Cr
Al	昭 和 電 工	99.8	0.018	0.05	trece	—	—	—	—	—	—
Mg	星印カナダ	0.001	0.01	0.02	—	0.05	99.9	—	—	—	—
Mn	電 解 Mn	—	0.014	0.04	—	98.95	—	—	—	—	—
Cr	栗 村 工 業	0.85	0.41	0.38	—		—	0.01	0.013	0.55	98.26
Al-Mn母合金	自 家 製	残	—	—	—	9.40	—	—	—	—	—
Al-Cr母合金	日研真空溶解	残	—	0.12	—	—	—	—	—	—	9.00

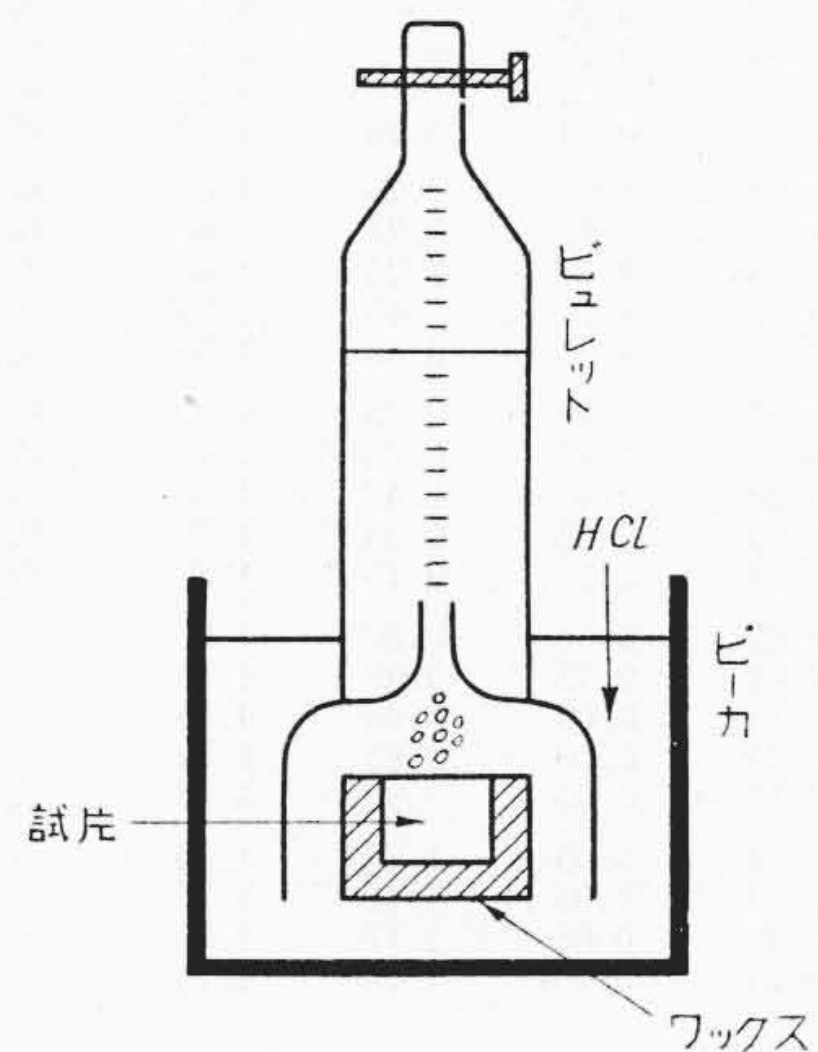
1. 緒 言

ヒドロナリウム第1種は、JIS に Mg 3.5~5.5%, Mn 0.8% 以下と規定された耐蝕用アルミ合金である。

Mn が 0.8% 以下と幅広く規定されておることおよび有効成分と思われる Cr についての規定がないので、今回は機械的性質および耐蝕性の最もすぐれたものを求める目的で、Mn を 0~1.0%, Cr を 0~0.3% と組合せて添加し、その影響を調査した。

Mn は Fe が比較的多いとき耐蝕性の改善に効果があつて、結晶粒の微細化および鑄造性の改善に役だつているといわれておるが、Cr については詳細な報告が少ない。Cr は加工用ヒドロナリウムには少量添加されて、耐応力腐蝕および Cu, Fe などと共存した場合の耐蝕性の劣化防止に効果あるともいわれておるが、鑄物用に Mn と共存した場合の報告が少ない。

さらに耐蝕試験については、一般には食塩水浸漬減量法で行われておるが、今回は同一試片を食塩水噴霧式抗張力低下測定法および塩酸中における水素ガス発生量によるミリウス試験を併用して、その比較関連性を求めてみた。



第1図 ミリウス試験装置

2. 実験の方法

2.1 使用地金

第1表に地金の銘柄および分析値を示す。

2.2 熔解法

コークスるつぼ炉で黒鉛るつぼを使用した。熔解温度は 760~800°C, 鑄込温度は 730°C とした。脱ガスは熔融脱水した ZnCl₂ 0.1% で行い、キリングは 8~10 分とした。

2.3 試片採取法

試片は JIS 金鑄型 5 号にとり、金鑄型の予熱は 100~200°C とした。噴霧試験およびひつぱり試験の試片は、JIS 4 号に仕上げ、ミリウス法は 25φ×30 L とした。熱処理は 430°C 10 時間保持空冷とした。

2.4 耐蝕試験

(1) 食塩水噴霧試験：装置中に JIS 4 号ひつぱり試片をガラス棒で吊り、5% 食塩水を噴霧状にして、10 週間作用させて、抗張力の平均減少割合によつて耐蝕性を求めた。

* 日立製作所日立工場

** 日立電線株式会社電線工場

(2) ミリウス試験

$$\text{反応数 (Rz)} = \frac{\text{ガス発生量 (cm}^3\text{)}}{\text{時間 (h)} \times \text{表面積 (cm}^2\text{)}}$$

時間 : 0.5時間

HCl 濃度 : 5.6%

表面積 : 4.92 cm²

液温 : 23.5°C

2.5 電気比抵抗測定法

10φ×150 L の試験片で、測定はポテンシオメータによつた。

2.6 単極電位測定法

5%食塩水に対する単極電位を真空管電圧計で測定した。

3. 実験結果および考察

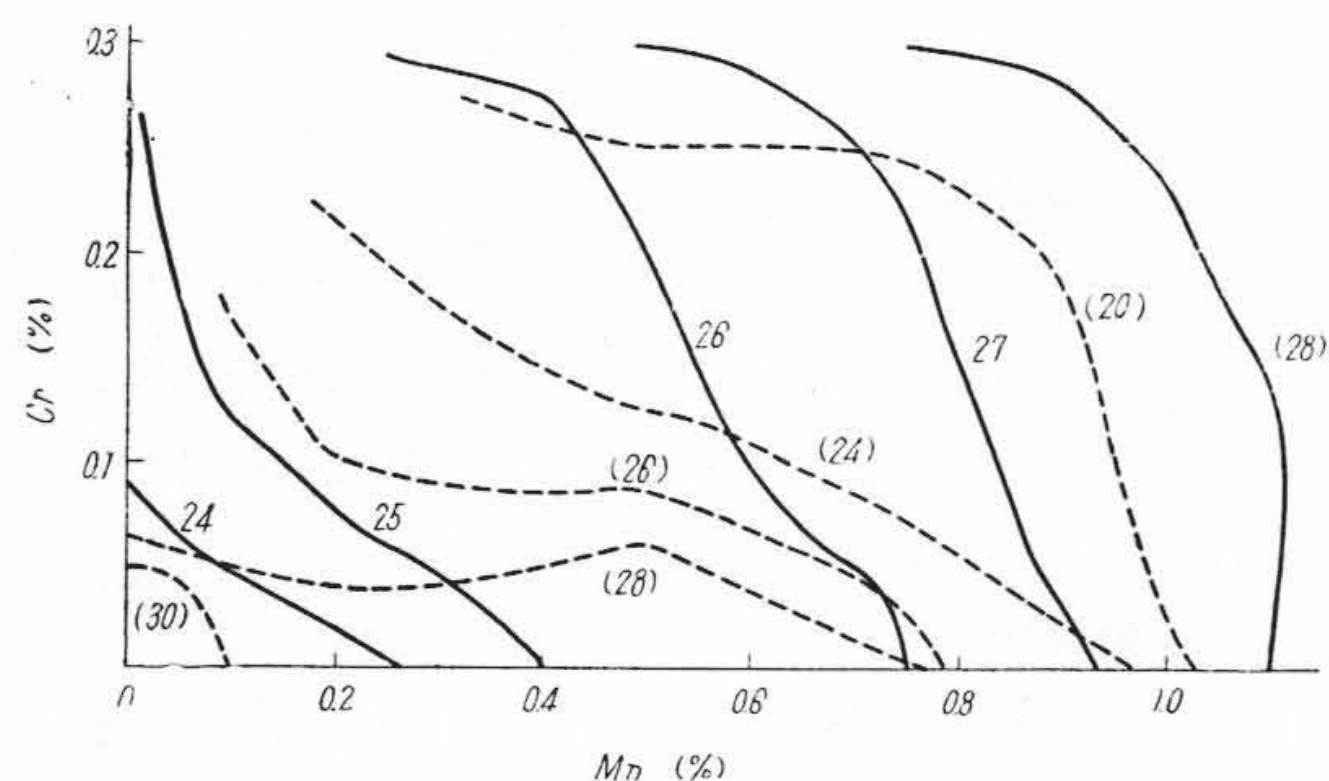
(1) 分析値 : 試験の分析値を第2表に示す。

試験片番号の1の位はCr, 10の位はMnの目標成分を示す。

(2) 機械的性質 : 第3表および第2図に4.75% Mg ヒドロナリウムに対するMnとCrの機械的性質に

第2表 各試験片の分析値

試 片	Si	Fe	Mn	Mg	Al	Cr
00	0.04	0.28	trs	5.00	残	0
01	0.04	0.27	"	5.12	残	0.13
02	0.04	0.27	"	5.12	残	0.17
03	0.04	0.28	"	5.12	残	0.24
20	0.05	0.04	0.25	4.50	残	0
21	0.05	0.04	0.25	4.65	残	0.06
22	0.04	0.05	0.25	4.60	残	0.18
23	0.05	0.04	0.25	4.55	残	0.298
40	0.07	0.07	0.45	4.55	残	0
41	0.07	0.05	0.45	4.55	残	0.06
42	0.07	0.05	0.48	4.50	残	0.17
43	0.07	0.05	0.35	4.45	残	0.299
60	0.04	0.05	0.47	4.80	残	0.09
61	0.04	0.05	0.75	4.70	残	0.17
62	0.04	0.05	0.75	4.80	残	0.24
63	0.04	0.05	0.80	4.80	残	0.284
80	0.04	0.05	0.90	4.78	残	0
81	0.11	0.05	0.90	4.78	残	0.06
82	0.09	0.05	0.85	4.82	残	0.194
83	0.11	0.05	0.90	4.73	残	0.284
100	0.04	0.05	1.20	4.94	残	0
101	0.04	0.05	1.12	4.70	残	0.10
102	0.04	0.05	1.17	4.74	残	0.20
103	0.04	0.05	1.20	4.74	残	0.29



— : 抗張力 (kg/mm²) - - - : 伸び (%)

第2図 Mn および Cr の添加量と機械的性質

及ぼす影響を示す。

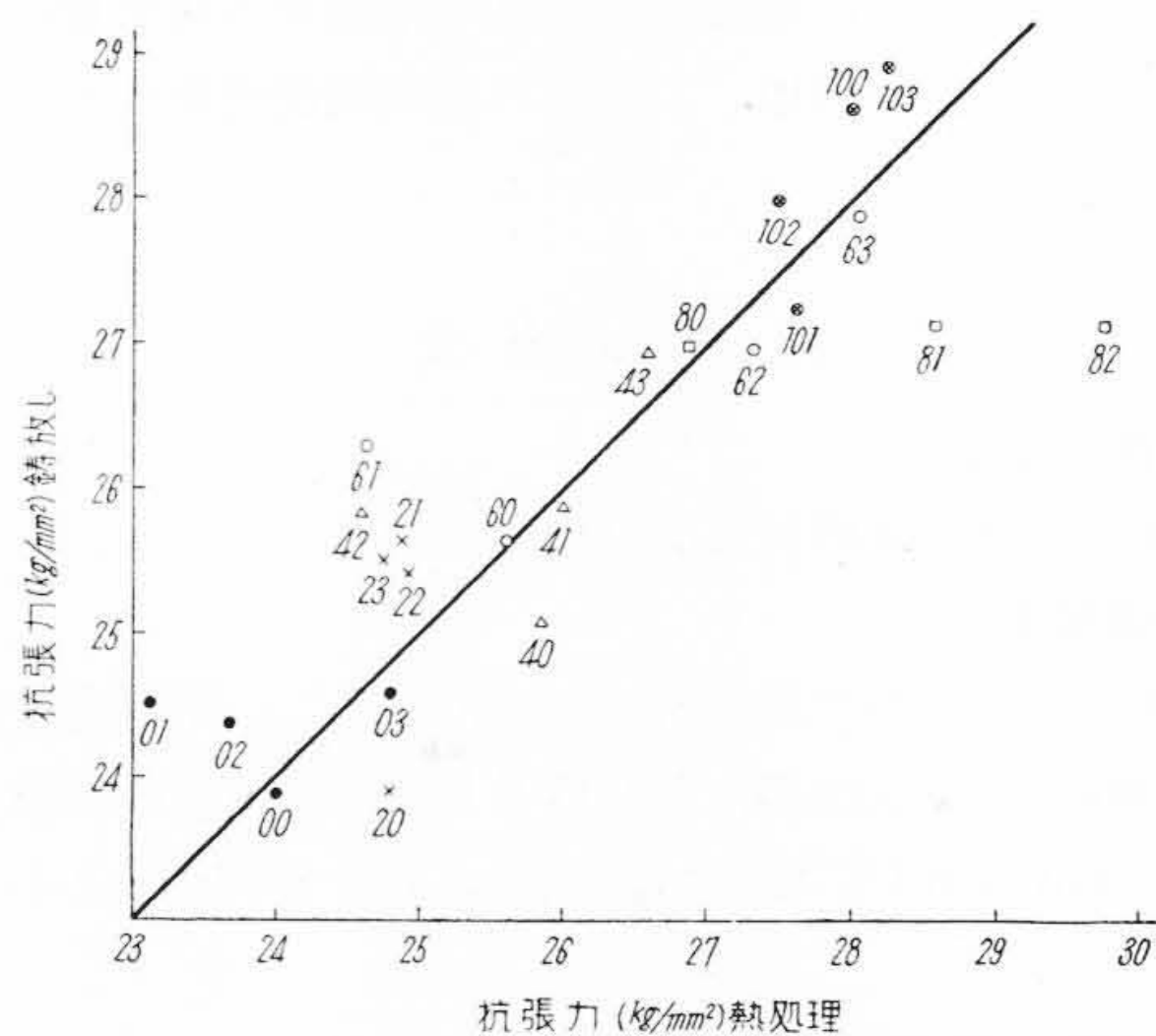
数値は各試番の3本の平均値を示す。第2図で実線は抗張力、点線は延伸率の傾向を等高線で示した。

Mn は0.4%以下の少量の添加で抗張力は大きくなり、それ以上12%まではゆるやかに増加するが、伸びは低下の傾向を示し特に0.8%以上になると急激に減少する。Cr は単独でも抗張力を増すが、Mn と共存した場合0.2~0.3%添加されると著しい効果があるようである。しかし0.5%を越すと Al₇Cr を析出して抗張力を低下し、耐蝕性を悪くする。Cr は伸びの低下が Mn より著しいようである。以上により Mn 1.0%, Cr 0.2~0.3% のものは、抗張力 28~30 kg/mm², 伸び 15~20% のものを得ることができる。Mn と Cr の添加によつて抗張力が向上するのは、α 固溶体の強化と結晶粒の微細化によると考えられる。

第3図および第4図に熱処理による機械的性質の変化

第3表 4.75% Mg ヒドロナリウムに対する Cr と Mn の機械的性質に及ぼす影響

試 片	铸 放 し		熱 処 理	
	抗 張 力	延 び	抗 張 力	延 び
00	23.9	30.2	24.0	27.0
01	24.5	26.2	23.1	17.6
02	24.3	26.8	23.7	17.0
03	24.6	26.0	24.8	23.2
20	23.8	22.1	24.8	22.8
21	25.7	25.8	24.9	20.4
22	25.6	22.5	24.8	19.3
23	25.7	16.8	24.6	14.8
40	25.1	28.2	25.8	23.0
41	25.8	28.0	26.0	16.2
42	25.8	24.5	24.6	16.3
43	26.8	20.6	26.6	18.4
60	25.6	24.0	25.6	18.2
61	26.3	24.0	24.3	11.5
62	26.8	20.4	27.3	16.0
63	27.8	19.4	28.0	14.0
80	26.9	25.0	26.8	15.3
81	27.2	19.4	28.6	16.2
82	27.2	19.4	29.5	15.4
83	27.8	21.4	30.6	15.4
100	28.6	14.0	28.0	10.1
101	27.2	23.6	27.5	11.3
102	27.9	19.4	27.0	12.6
103	28.9	19.0	28.1	10.3



第3図 熱処理による抗張力の変化

を示す。抗張力はほとんどその効果を認められないが、Mn 0.8% の試番のみ 1.5~3.0 kg/mm² 向上している。伸びは逆に熱処理することによって減少している。これは 4.75% Mg に Mn および Cr を少量添加しても、 α 組織になっており、熱処理による効果を期待できないものと思われる。

(3) 耐蝕試験：第4表に食塩水噴霧試験低下率とミリウス値を示す。

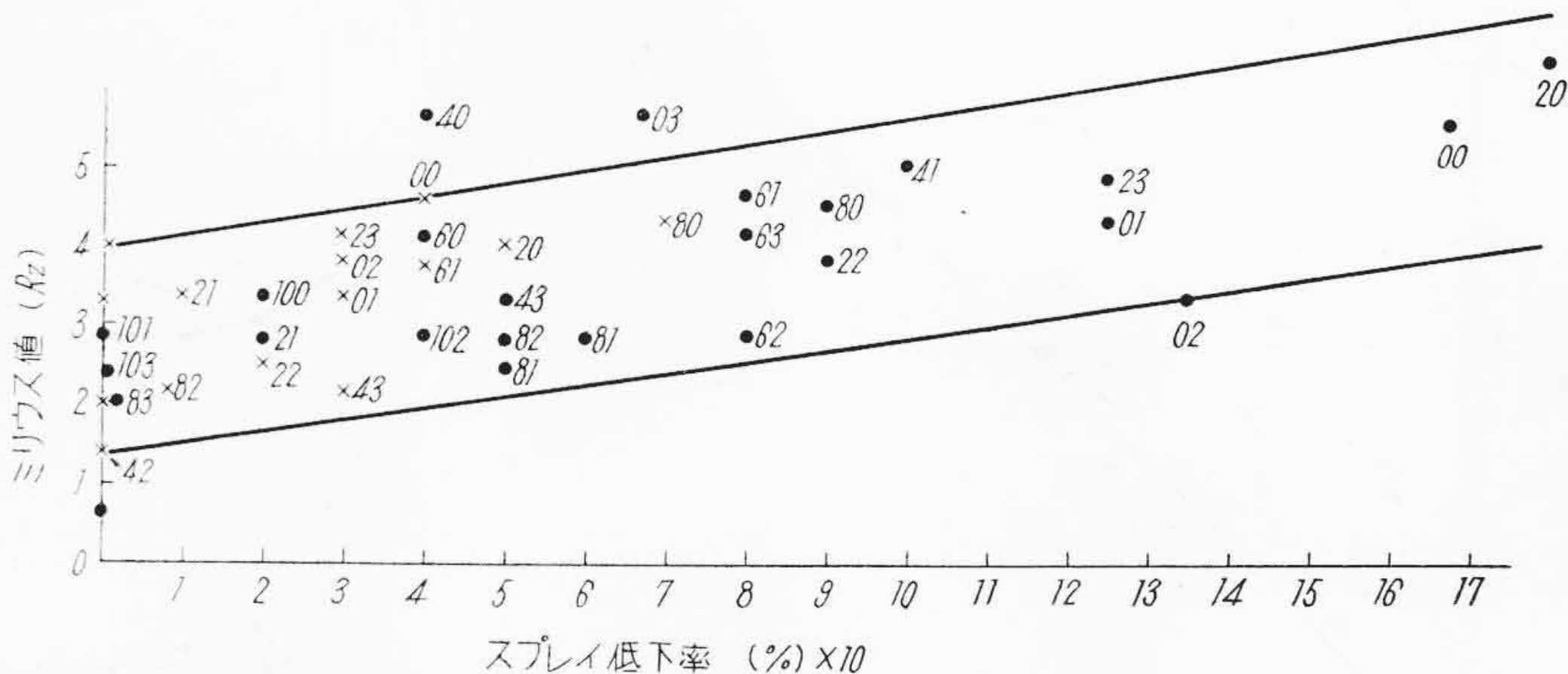
第5図にスプレイとミリウスの関係を示す。二、三の例外はあるが大部分の試片は第5図のようになつて、十分に関連性のあることが認められる。異常値は検討をすると、滓入などの鋳物上の欠陥によつたものでこの傾向に従うものと推察される。

第6図にミリウス値に及ぼす Mn と Cr の影響を示す。この場合も例外はあるが大体抗張力と同じような傾向の関係を示し、高 Mn, 高 Cr がわずかに良い傾向を示している。これは Mn と Cr が結晶粒微細化の作用をして、耐蝕性の向上に役だっているものと思われる。

第7図にミリウス値に及ぼす熱処理の影響を示す。熱処理による耐蝕性の向上はあまり認められない。

(4) 単極電位：第5表に単極電位の各時間ごとの測定値を示す。

第8,9図に各試片の時間による傾向を示す。大体2分くらい変動があつて、その後安定しているが、これは表



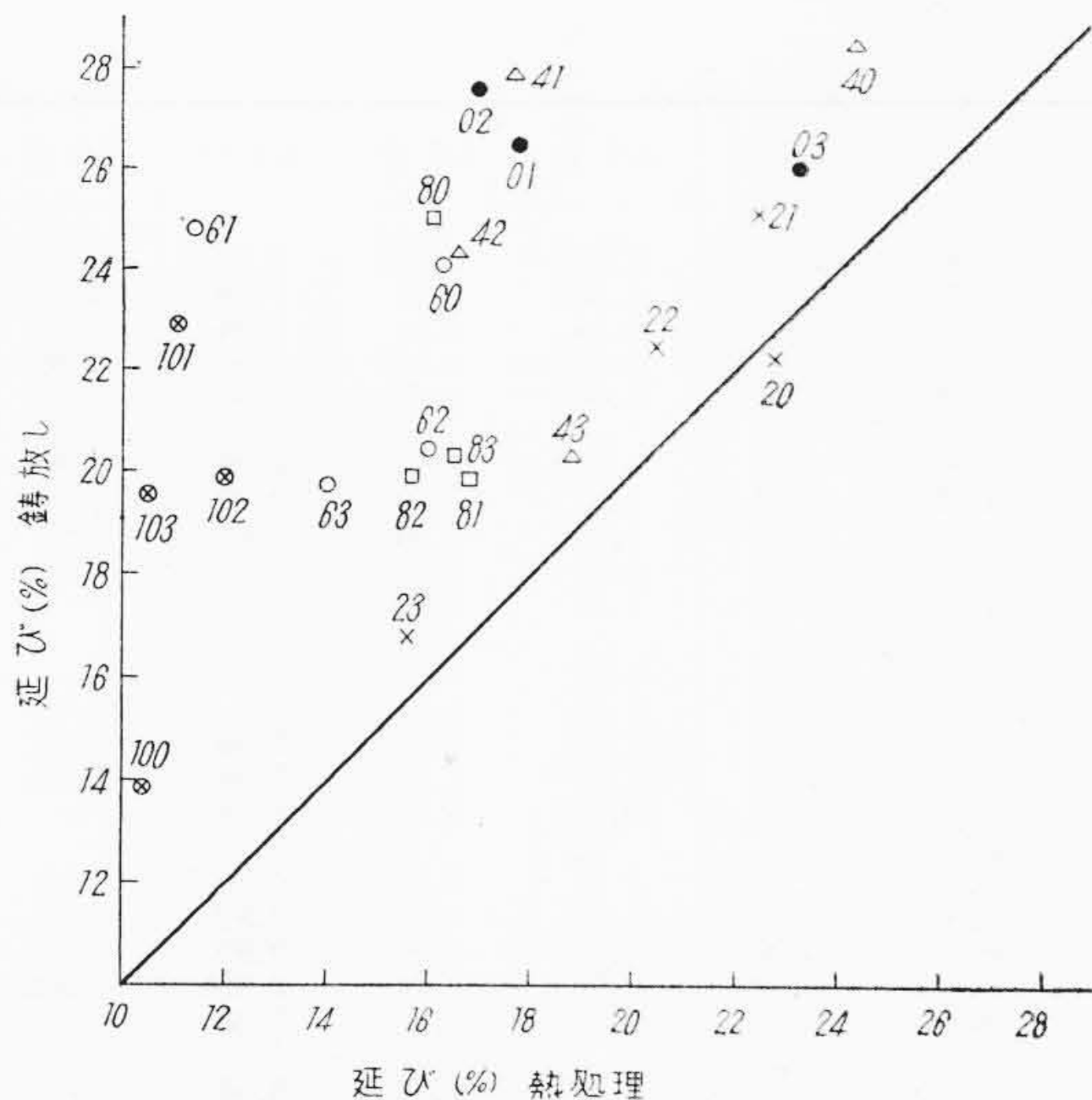
第5図 スプレイ試験とミリウス値の関係

面仕上を一様にしたはずであるが、完全でないためと思われる。各試片の間には大きな違いは認められないが、これは各試片に異相がなく同じような組織であるためと思われる。

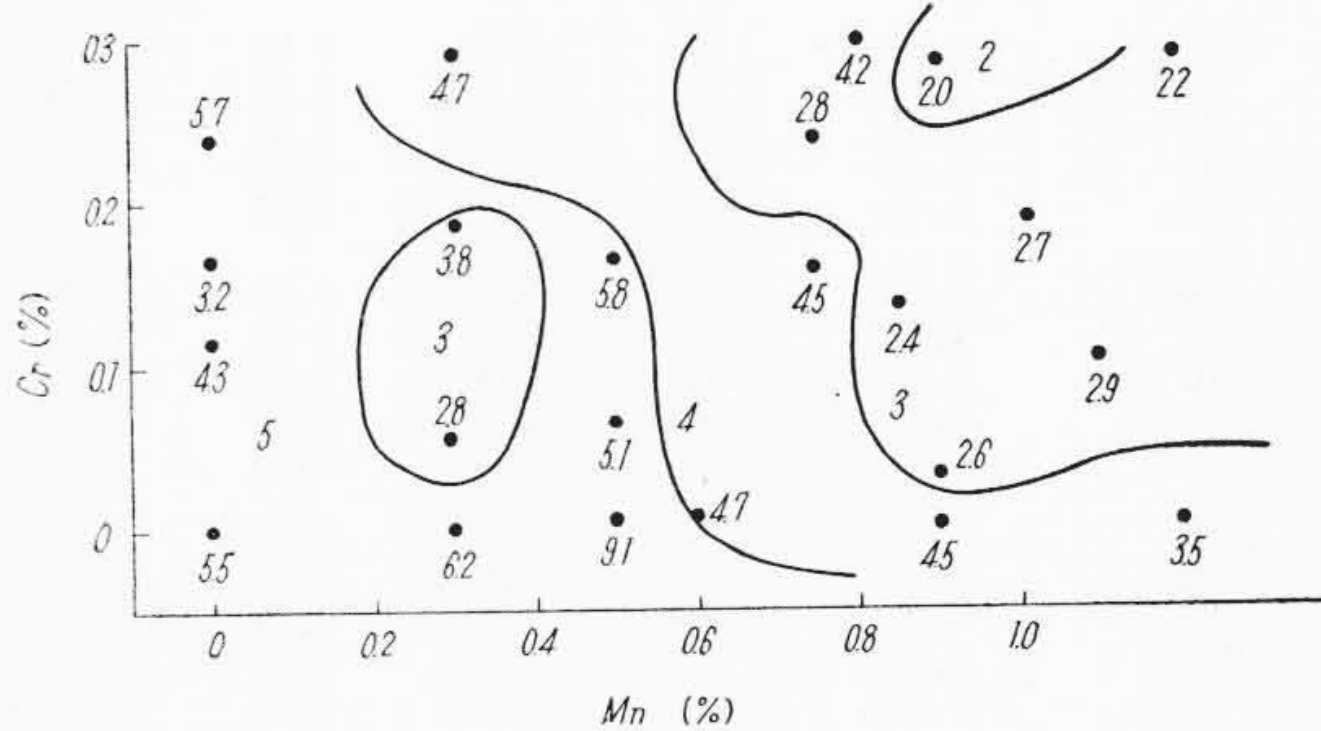
第10図に Mn と Cr の単極電位に及ぼす影響を示す。Mn が 0.6% まではわずかに増加の傾向を示すが、0.8~1.0% では減少している。Cr はあまり変化を与え

第4表 食塩水噴霧試験低下率とミリウス値

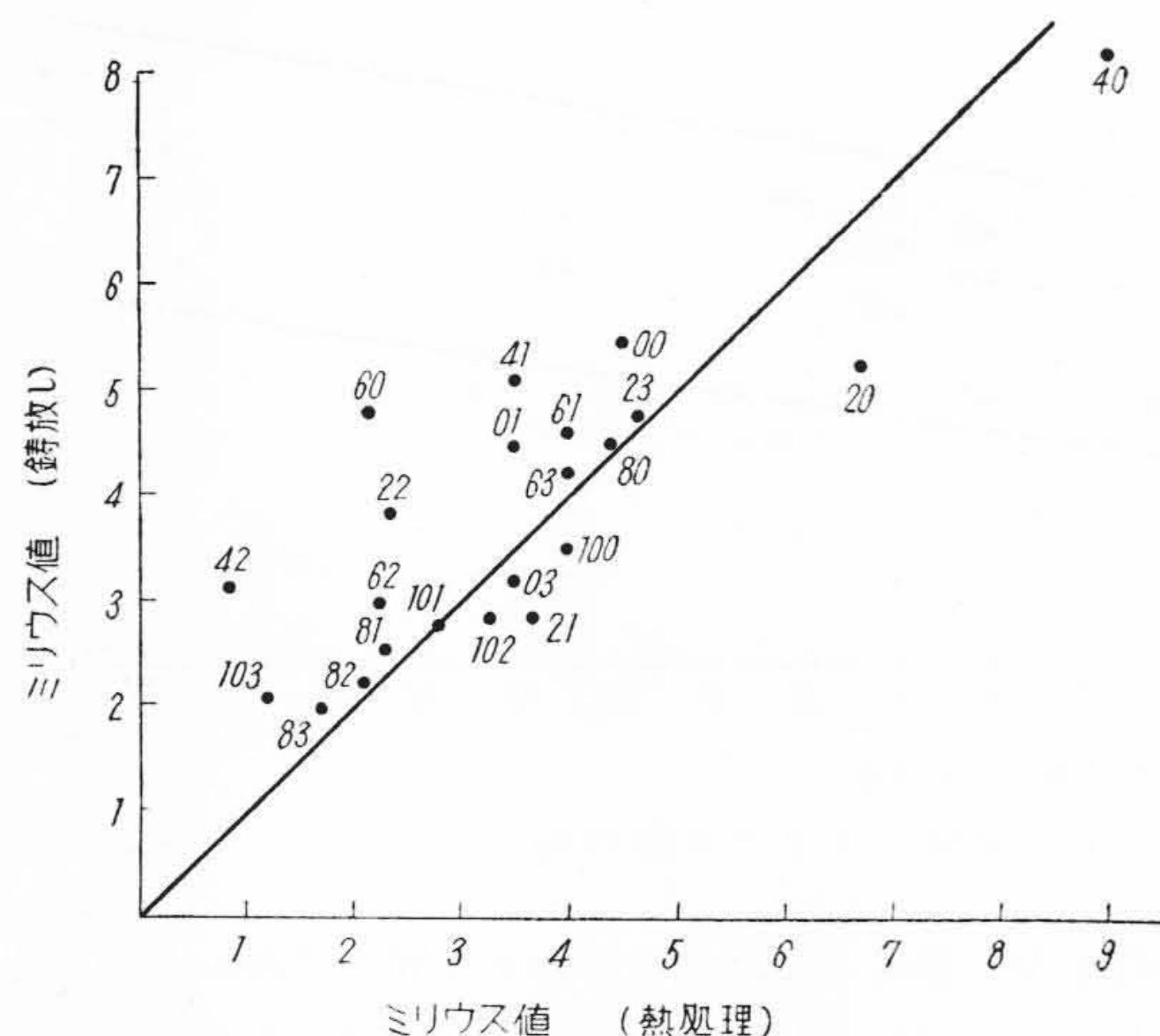
試 番	ミ リ ウ ス 値		スプレイ低下率 (%)	
	鋳 放	熱 処 理	鋳 放	熱 処 理
00	5.5	4.5	1.68	0.4
01	4.3	3.4	1.25	0.3
02	3.2	3.4	1.35	0.3
03	5.7	6.8	0.68	0.3
20	6.2	4.0	1.80	0.5
21	2.8	3.8	0.2	0.05
22	3.8	2.3	0.9	0.2
23	4.7	4.5	1.25	0.3
40	9.1	12.3	0.4	0.1
44	5.1	3.5	1.0	0.3
42	3.1	0.7	0	0
43	2.5	2.0	0.5	0.3
60	4.7	2.1	0.4	-0.1
61	4.5	3.6	0.8	0.4
62	2.8	2.1	0.8	-0.2
63	4.2	4.0	0.8	0.3
80	4.5	4.3	0.9	0.7
81	2.4	2.1	0.6	0.05
82	2.4	2.3	0.5	0.05
83	2.0	1.9	0	0
100	3.5	4.0	0	0.05
101	2.7	2.6	0	0.08
102	2.7	3.2	0.04	0.1
103	2.2	1.2	0	0



第4図 熱処理による伸びの変化



第6図 ミリウス値に及ぼす Mn, Cr の影響



第7図 ミリス値に及ぼす熱処理の影響

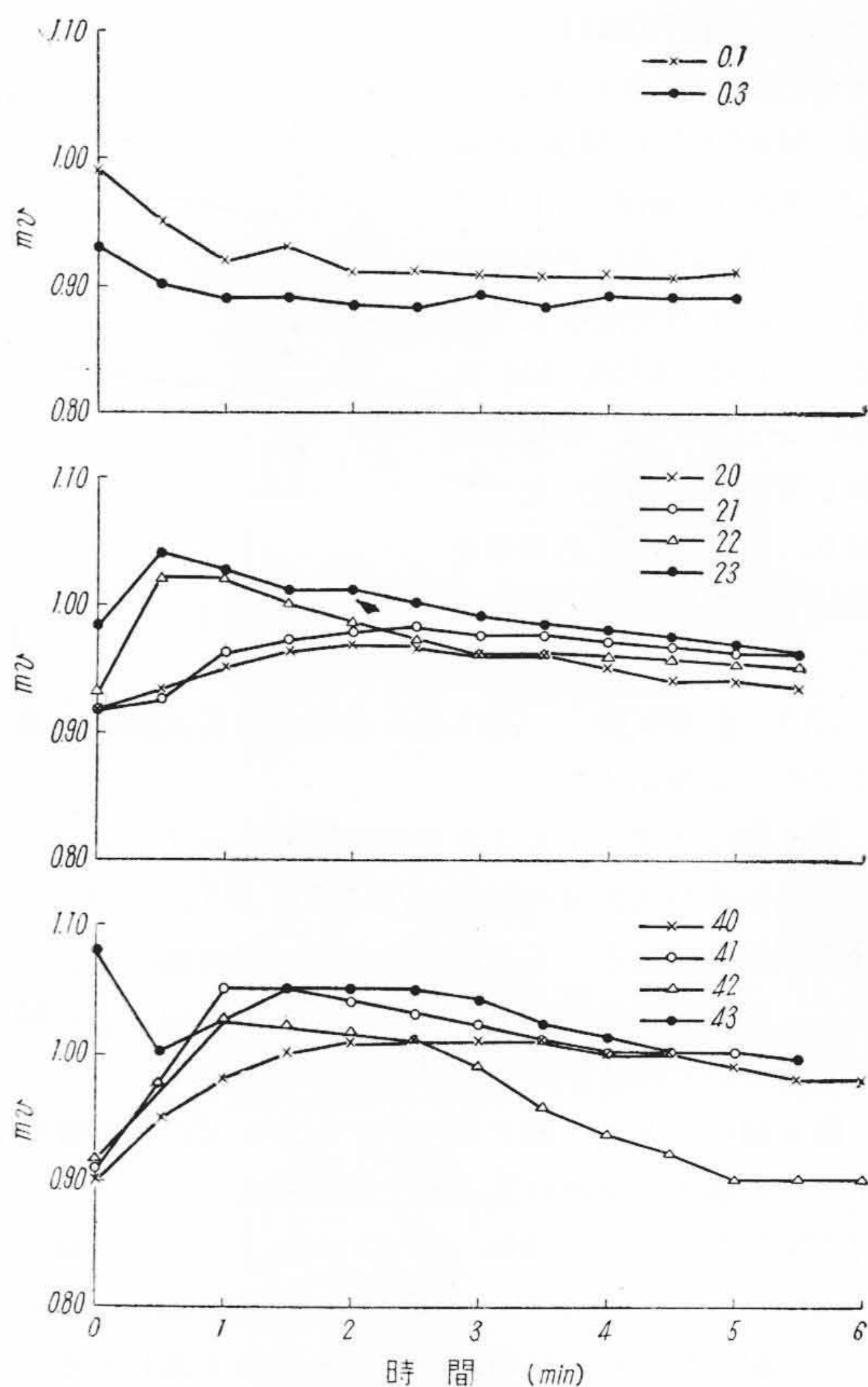
ないようである。

(5) 電気抵抗値：4.75% Mg のヒドロナリウムの場合電気抵抗は、Mn および Cr の添加によつて整然と増加しており、Mn 1.0%，Cr 0.3% 以下では異相の析出がないことがわかる。その傾向を第11図に示す。

(6) 顕微鏡組織：4.75% Mg の Al 合金に Mn を 0~1.0%，Cr を 0~0.3% 添加した顕微鏡組織のうち、試#00 および 試#103 を第12図に示す。組織は電解研磨、電解腐蝕によつた100倍のものである。 α 固溶体の境界に β が析出しておるもので、Mn および Cr は結晶粒の微細化に効果あることがわかる。

4. 結 言

5% Mg のヒドロナリウムに、Mn を 1.0%以下、Cr を 0.3% 以下の範囲で添加することによつて、次のよう



第8図 各試片単極電位の時間による傾向

な効果があることがわかつた。

(1) 抗張力は単体あるいは共存した場合でも大体比例的に向上し、伸びはわずかに減少する。Cr は特に Mn 0.4% 以上のときに効果が著しい。

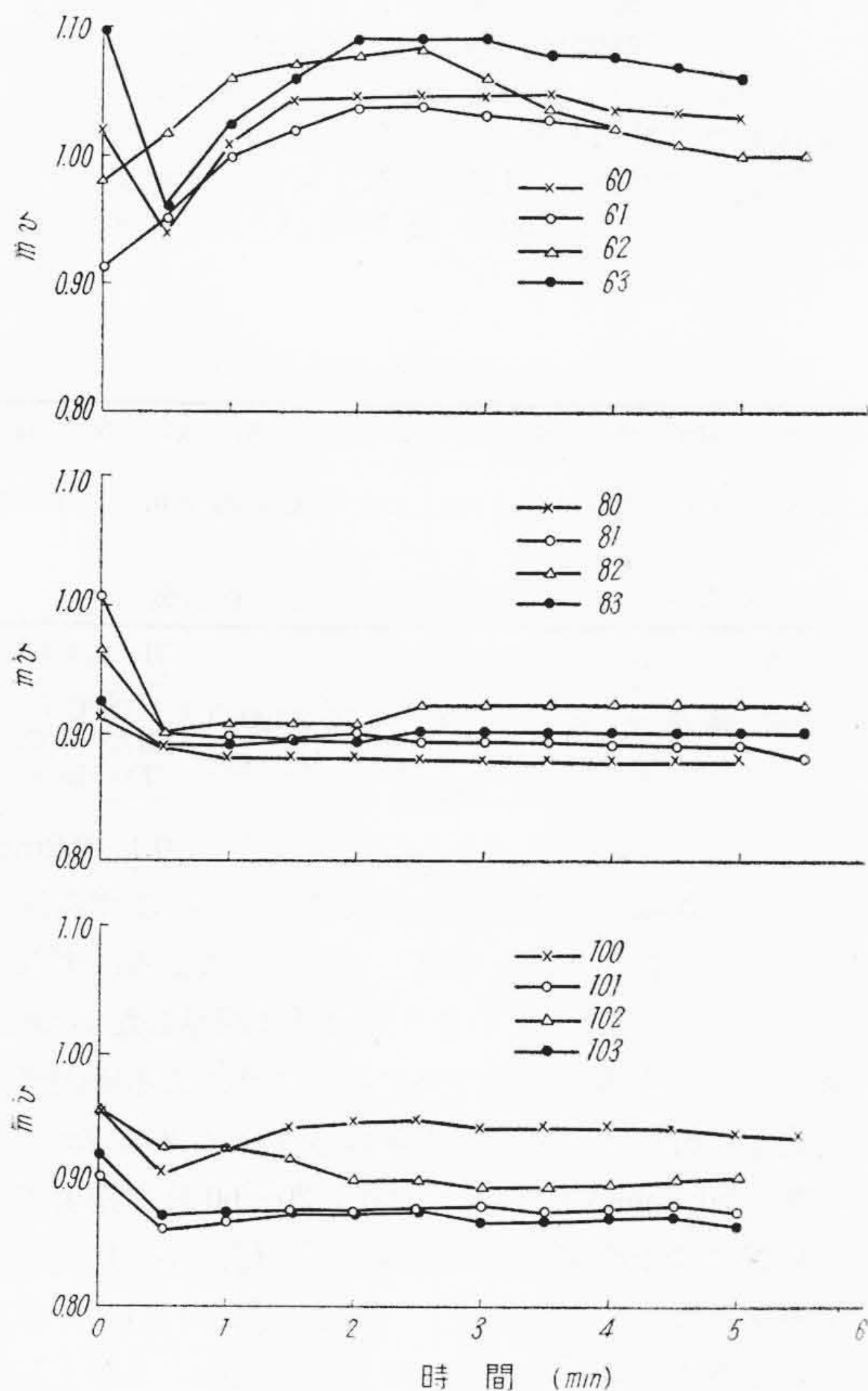
(2) 耐蝕性は食塩水に対して、抗張力と同じような

第5表 単 極 電 位

試 #	時 間	0 分	0.5 分	1.0 分	1.5 分	2.0 分	2.5 分	3.0 分	3.5 分	4.0 分	4.5 分	5.0 分	6.0 分
01		0.99	0.95	0.92	0.93	0.91	0.99	0.905	0.905	0.905	0.903	0.91	0.905
03		0.93	0.90	0.89	0.89	0.89	0.883	0.883	0.89	0.883	0.89	0.893	0.89
20		0.92	0.93	0.95	0.965	0.97	0.965	0.96	0.95	0.94	0.94	0.94	—
21		0.92	0.925	0.96	0.97	0.98	0.98	0.98	0.975	0.97	0.965	0.96	0.96
22		0.93	1.02	1.02	1.00	0.985	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	—
23		0.98	1.04	1.02	1.01	1.01	1.00	0.99	0.98	0.975	0.97	0.96	0.96
40		0.90	0.95	0.98	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.98
41		0.91	0.98	1.05	1.05	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00	1.00	—	—
42		0.92	0.98	1.03	1.025	1.02	1.01	0.99	0.96	0.94	0.92	0.90	0.90
43		1.08	1.00	1.03	1.05	1.05	1.05	1.04	1.02	1.01	1.00	1.00	—
60		1.02	0.94	1.01	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.03	1.03	—	—
61		0.91	0.95	1.00	1.02	1.04	1.04	1.03	1.03	1.02	1.01	1.00	1.00
62		0.98	1.02	1.06	1.07	1.08	1.08	1.06	1.04	1.02	1.01	1.00	1.00
63		1.10	0.96	1.03	1.06	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.07	1.06	1.05
80		0.91	0.89	0.883	1.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	—
81		1.04	0.898	0.898	0.895	0.898	0.895	0.895	0.895	0.89	0.89	0.89	0.88
82		0.96	0.90	0.91	0.91	0.91	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
83		0.92	0.89	0.89	0.895	0.895	0.90	0.90	0.90	0.90	0.905	0.90	—
100		0.96	0.91	0.925	0.94	0.945	0.945	0.942	0.942	0.94	0.94	0.935	0.935
101		0.90	0.86	0.87	0.88	0.88	0.88	0.88	0.875	0.88	0.88	0.88	—
102		0.96	0.93	0.925	0.92	0.90	0.90	0.895	0.895	0.895	0.90	0.90	—
103		0.92	0.87	0.875	0.88	0.88	0.88	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	—

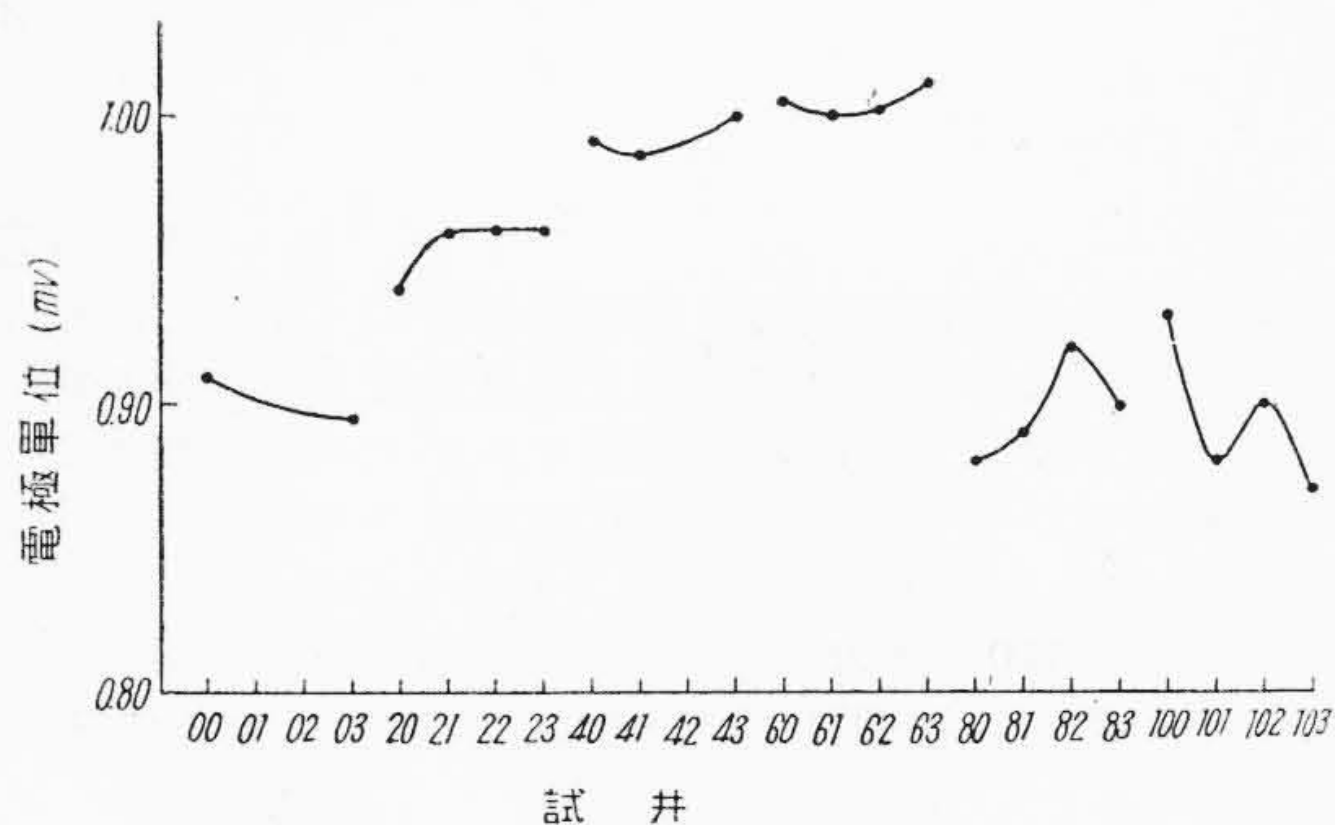
傾向で向上する。

- (3) 430°C 10時間の熱処理では、機械的性質および耐蝕性にあまり効果はないが、Mn が 0.8%程度で少量の Cr を含んだものは、効果が著しく認められる。
- (4) 単極電位はあまり変化が認められない。

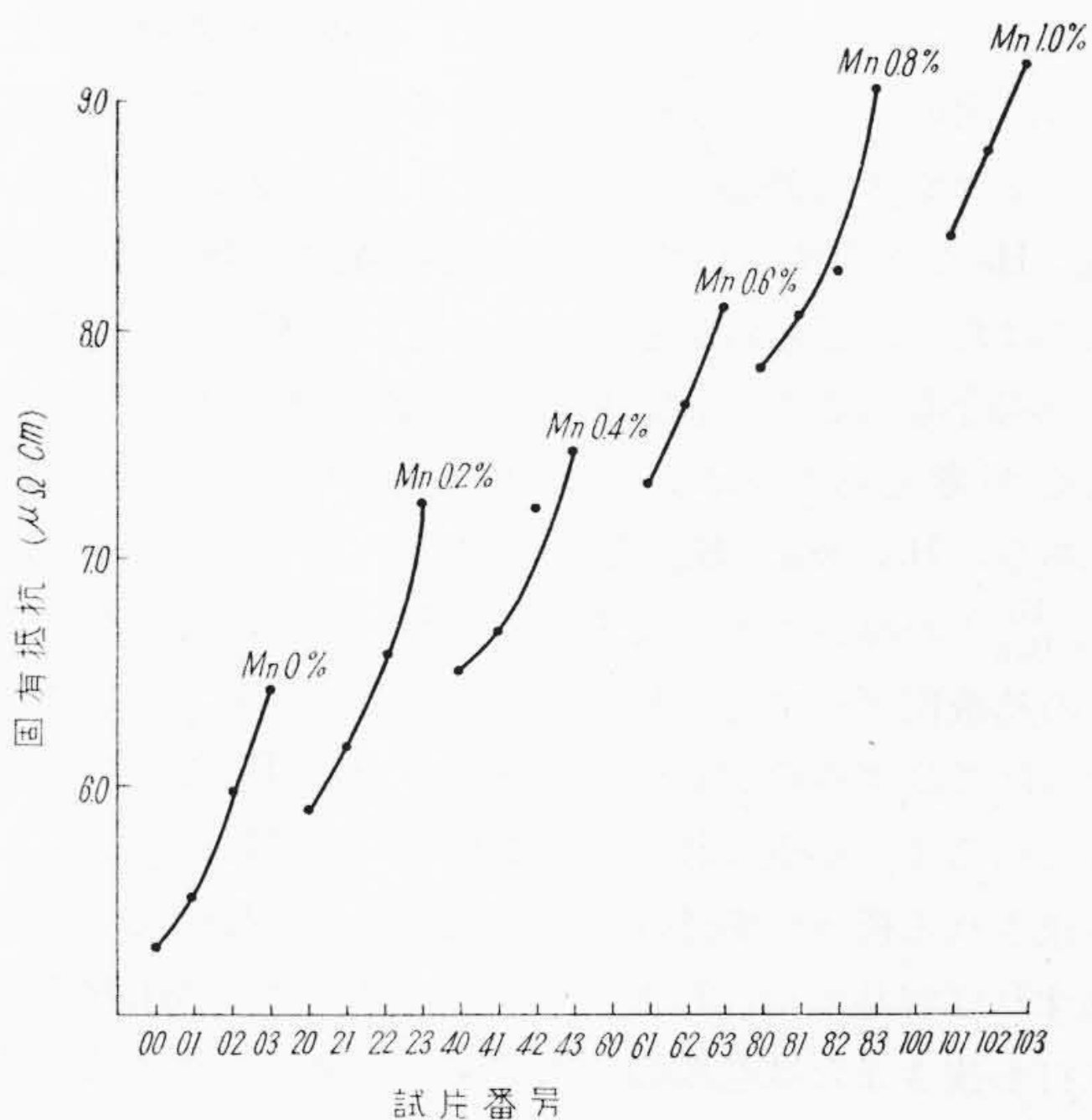


第9図 各試片単極電位の時間による傾向

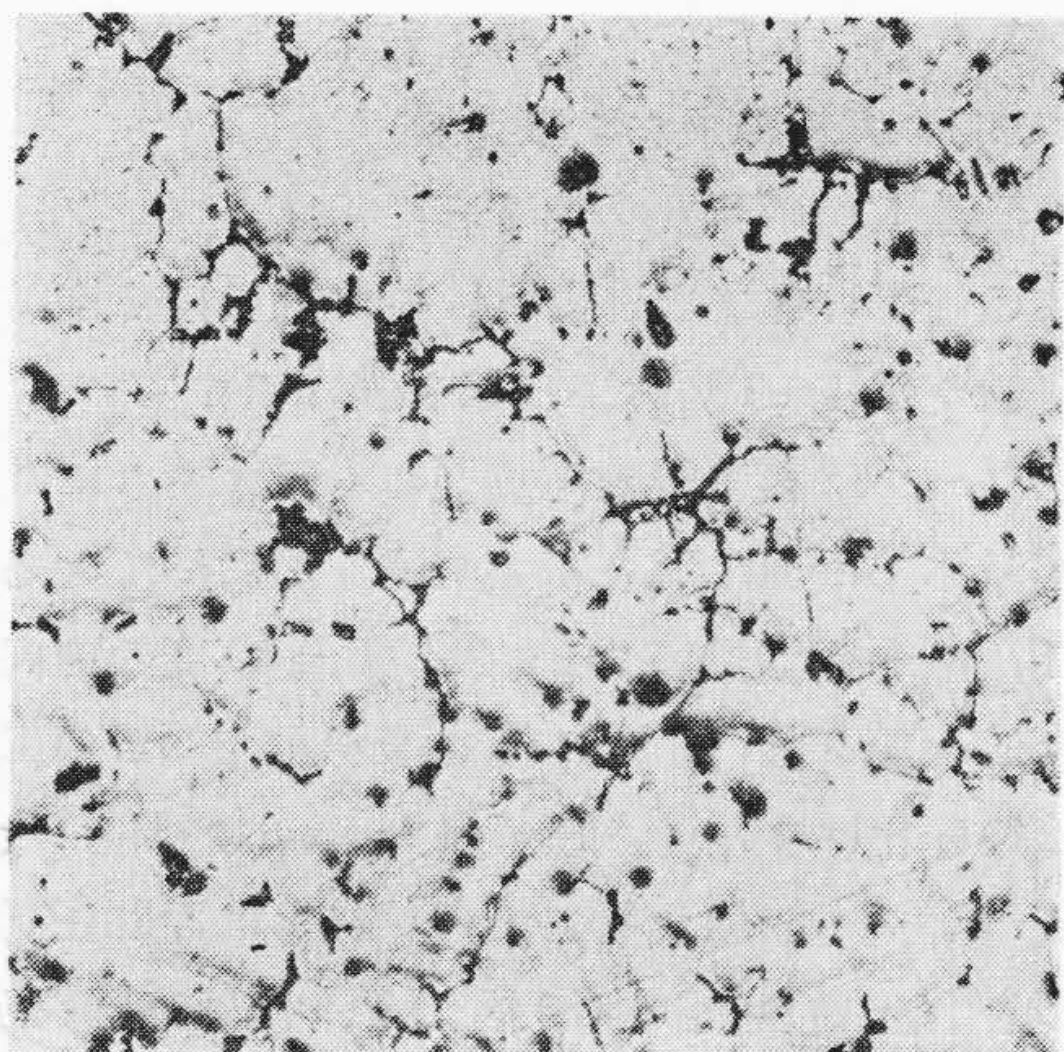
- (5) 電気抵抗は Mn と Cr の量に比例して多くなる。
- (6) 結晶粒は微細化する。



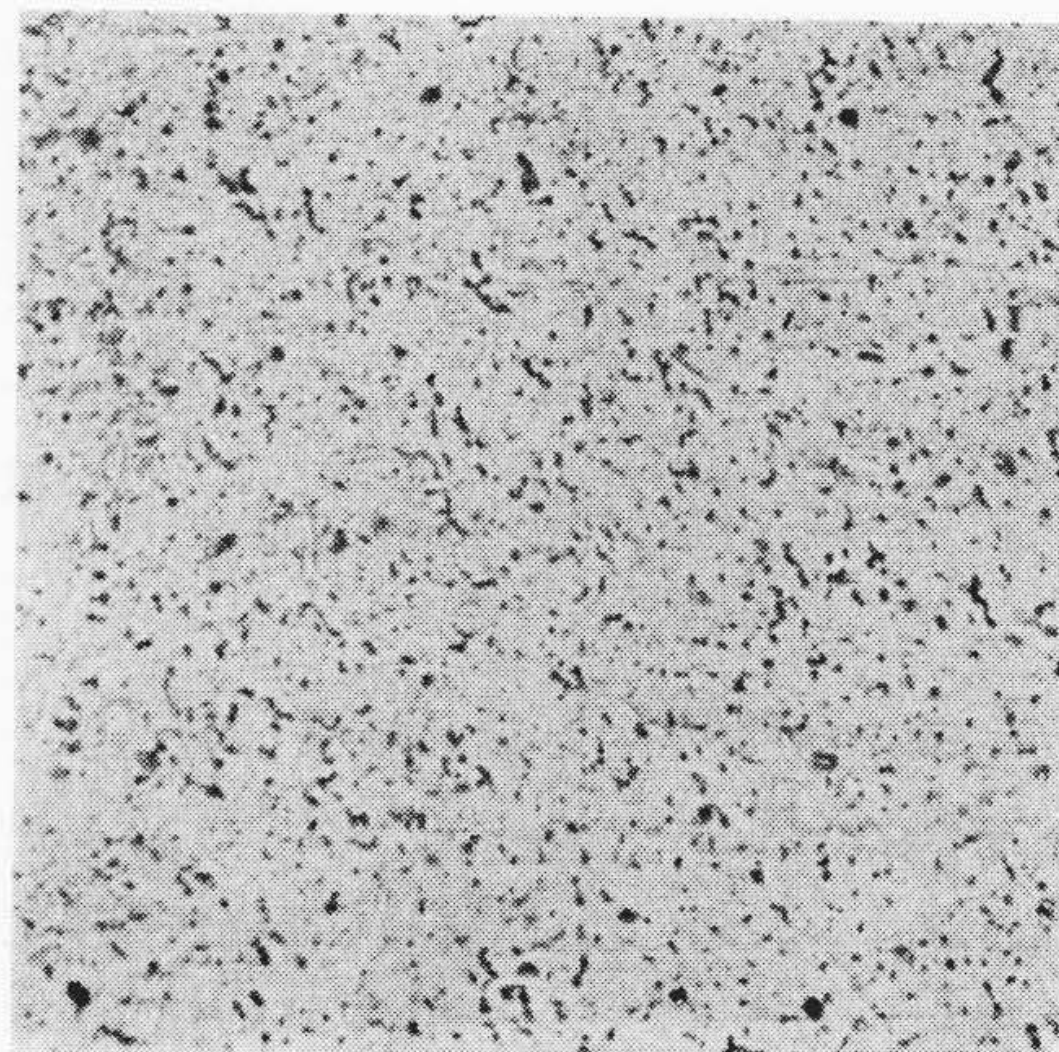
第10図 Mn および Cr の単極電位に及ぼす影響



第11図 4.75%Mg ヒドロナリウムの電気抵抗に対する Mn, Cr の影響



(A) 試# 00 ×100



(B) 試# 103 ×100

第12図 顕微鏡組織の一例