

75S の基礎的研究 (第1報) Al-Zn-Cu 三元系状態図の研究*

渡 邊 久 藤**

Hisafuji Watanabe: Fundamental Studies of 75S(1st Report). Investigation on the Phase Diagram of the System Al-Zn-Cu. The author have studied the phase diagram of the system Al-Zn-Cu (especially in the range of Al-Zn side). The diagram obtained by means of inverse rate thermal analysis, electric resistance measurement and microscopic observation is shown in Fig. 10, and four non-variant points are observed in this diagram.

Non-variant Point	Comp. of Spec.			Temp.	Reaction
	Cu(%)	Zn(%)	Al(%)		
P ₁	8.5	86.0	rest	390°	L + ε ₂ ⇌ α + CuAl ₂
P ₂	5.5	84.0	"	392°	L + β ₁ ⇌ β ₂ + CuAl ₂
E ₁	4.0	89.0	"	372°	L ⇌ α + β ₂ + CuAl ₂
E ₂	3.5	82.0	"	276°	β ₂ ⇌ α + β ₁ + CuAl ₂

(Received October 19, 1956)

I. 研究目的

75S はわが国の HD, ESD の組成に近い。従つて Al-Zn-Cu-Mg 系合金でその他少量の Cr および Mn が添加された稍々複雑な組成の合金である。添加されている個々の金属元素が諸性質に及ぼす影響については詳細に調査研究されている。しかしながらこの複雑な合金に対する状態図的研究は殆んど進められていない状態である。それで著者は Al-Zn-Cu 系の Al-Zn 側の状態図を求めさらに Mg を添加して Al-Zn-Cu-Mg 系の四元状態図を作製する目的で実験を行つた。

本報告では Al-Zn-Cu 系の Al-Zn 側について求めた結果を報告する。Al-Zn-Cu 系の Al-Zn 側に関してはす

に Hanson & Gayler⁽¹⁾ および西村博士⁽²⁾⁻⁽⁶⁾等の研究があるが、大部分は Fig. 1(a) の点線の如き Al-Zn 系に包晶反応の存在する旧状態図を基として実験を行つており、従つて三元系にもこの反応の影響が顕著に現われている。また最近 E. Gebhardt⁽⁶⁾ は Al-Zn 系の 2 固相分離範囲の存在する状態図を基にして実験を行つているが、β₂ ⇌ β₁ + β₂ の分離線温度が稍々低すぎ、かつ Cu 3% までの切断面にとどまつている。

- (1) D. Hanson & Gayler, J. Inst. Metals, **34**(1925), 125.
- (2) 西村, 京大工学部紀要, **5**(1926), 1; 西村, 軽金属時代, **228**(1953), 2; **230**(1953), 11.
- (3) O. Bauer u. M. Hansen, Z. Metallk., **24**(1932), 73.
- (4) V. Jares, Z. Metallk., **10**(1919), 1.
- (5) W. Köster, Z. Metallk., **33**(1941), 206; 278; 289.
- (6) E. Gebhardt, Z. Metallk., **40**(1949), 136.

** 千葉工業大学

* 1955年10月, 1956年4月本会東京大会に発表

II. 研究の資料

Al-Zn二元系平衡状態図については多数の研究結果が報

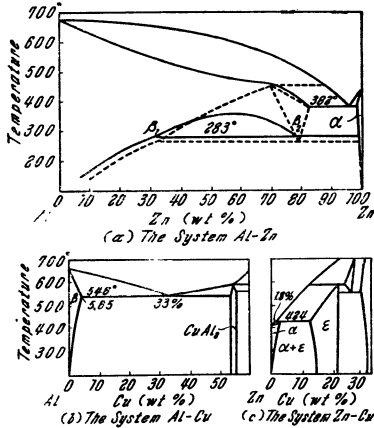


Fig. 1 Diagrams of binary system.

告されているが、大別すると Fig. 1(a)の実線⁽⁷⁾および点線⁽⁸⁾にわけられる。実線は森永博士が精密な実験の結果決定したもので共晶反応、Monotectoid 反応が存在し、包晶反応を認めていない。これは大日方博士⁽⁹⁾の X 線の研究の結果からも背ける。本実験ではこの状態図を基とした。

Al-Cu二元系平衡状態図についても多数の研究結果が報告されているが、Al 側は M. Hansen⁽¹⁰⁾ および Dix & Richardson⁽¹¹⁾ の報告によつた。また Cu-Zn 系の平衡状態図は Metals Handbook⁽¹²⁾によつた。基礎として用いた各二元系状態図を Fig. 1(a)(b)(c) に示す。

III. 試料の調整, 実験方法および結果

試料は 99.99% の Al, Zn と電解銅を用い Al-Cu 系の Cu 33%, Cu-Zn 系の Cu 20% の 2 点を結んだ直線より Al-Zn 側の組成範囲のもの 120 種類を熔製し逆速度熱分析, 電気抵抗の測定並びに各種処理による顕微鏡試験などの実験を行つたが、これらの方法および結果について述べる。

るに要する時間 Δt を測定し温度 θ に関して Δt を図表に示す逆速度曲線によつた。なお温度区間 $\Delta\theta$ は電位差計のダイヤルの 0.25 mV に取つた。また冷却および加熱速度は 3~4°/min に調整した。なお森永博士⁽⁷⁾の実験結果によると Fig. 1(a) の点線の Al-Zn 系の包晶反応は震蕩器で熔融状態から熱分析を行うと偏析などが防止され、その変化があらわれないという結果を得ているので、Zn 70% 以上を含む試料に関しては特に弱振動下に於て熱分析を行つた。融液の関係する反応は冷却曲線によつて測定し、また固体内の変化は主として加熱曲線をとつた。Fig. 2 は熱分析の結果の一部である。

2. 電気抵抗の測定

固相面および固体内の微少熱変化すなわち β の溶解度面および $\beta_2 \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ の 2 固相分離範囲は逆速度熱分析法においても仲々決定し難いので加熱, 冷却の温度変化による電気抵抗の変化を測定し決定した。本実験の試料は 3×3×150 mm の角棒に鑄造し 150~250 hr 完全焼鈍後真空中にて 1.5°/min 以下の加熱および冷却を行い、それにとりな

- (1) Cu 0% Zn 75% (2) Cu 0% Zn 80% (3) Cu 2.5% Zn 72% (4) Cu 2.5% Zn 75% (5) Cu 2.5% Zn 80% (6) Cu 4% Zn 89% (7) Cu 5% Zn 75.5% (8) Cu 5% Zn 80% (9) Cu 10% Zn 87%

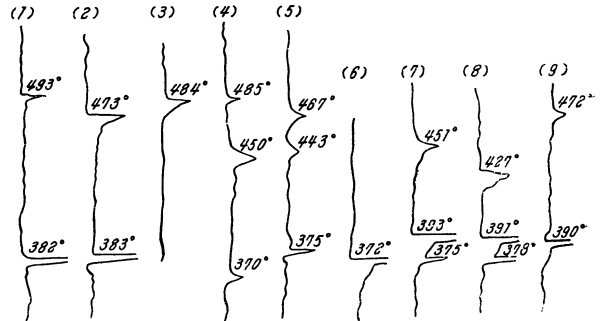


Fig. 2 Representative inverse-rate cooling curves.

Table 1 Electric resistance measurement.

Comp. (%)			Point of change			Comp. (%)			Point of change			Comp. (%)			Point of change		
Cu (%)	Zn (%)	Al (%)				Cu (%)	Zn (%)	Al (%)				Cu (%)	Zn (%)	Al (%)			
2.5	10	Bal	360	—	530	5	30	Bal	218	—	511	10	30	Bal	169	—	482
2.5	20	"	237	—	540	5	40	"	279	307	498	10	40	"	206	—	464
2.5	40	"	246	305	505	5	50	"	280	330	450	10	50	"	276	313	439
2.5	50	"	280	347	459	5	55	"	277	340	432	10	60	"	277	332	402
2.5	60	"	281	356	456	5	60	"	282	347	415	10	65	"	277	342	410
2.5	70	"	282	346	426	5	65	"	277	352	410	10	70	"	278	—	398
2.5	80	"	270	—	380	5	70	"	276	355	405	10	75	"	277	—	388
2.5	82	"	282	—	375	5	72.5	"	276	357	389	10	80	"	277	322	375
2.5	88	"	277	—	371	5	75.5	"	277	—	382	7.5	60	"	277	352	411
2.5	97	"	239	—	406	5	82	"	277	375	391	8.8	70	"	276	—	396
5	5	"	—	—	496	10	10	"	—	—	530	12.7	50	"	265	—	446
5	20	"	172	—	530	10	20	"	137	—	532	15	60	"	275	380	435

1. 逆速度熱分析

熱分析は電位差計を使用し一定間隔の温度 $\Delta\theta$ を降下す

う電位の変化を測定した。Table 1 は測定結果である。

IV. 考察

1. 初晶面

逆速度熱分析および鑄造, 炉冷試料の顕微鏡試験の結果を総合すると Fig. 3(a)の如き初晶面が得られる。これによると Al 側固溶体 β および CuAl_2 の初晶面が Zn 隅近くまで広がり, Zn 側固溶体 α および ϵ の初晶面の範囲は狭くなつている。Zn 隅を拡大したものが b 図である。P₁ および P₂ は包晶点で, E₁ は三元共晶点である。Photo.

- (7) 森永, 本誌, 3(1939), 216; 4(1940), 216.
- (8) D. Hansen, M. Gayler, J. Inst. Metals, 27(1922), 267.
- (9) 大日方, 鉄と鋼, 22(1936), 622.
- (10) M. Hansen, Aufbau der Zweistofflegierungen, (1936), 98.
- (11) E. Dix & H. Richardson, AME, 73(1926), 560.
- (12) A. Phillips, R. M. Brick, Metals Handbook, (1948), 1206.
- (13) 西村, 田村, 本誌, 4(1940), 116.

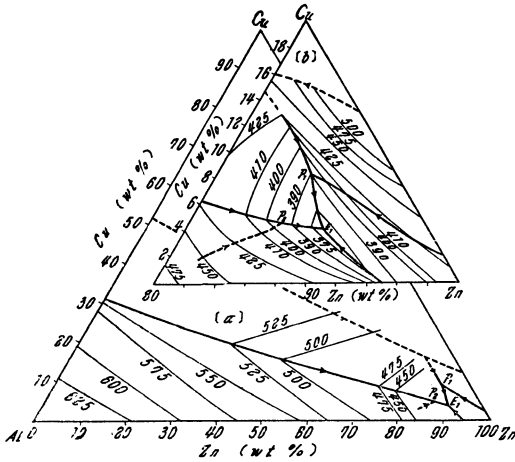


Fig. 3 [a], [b] Liquidus plane.

1~3 は鋳造および融液より 炉冷試料の代表的 組織であるが、Photo. 1 は初晶 α 地は三元共晶、Photo. 2 は包共晶反応によって生じたと思われる β_2 が初晶 β_1 の周囲に存在する。Photo. 3 は三元共晶組織である。

2. 切断面

Fig. 5~9 は逆速度熱分析、電気抵抗の測定および検鏡の結果を総合して得られた切断状態図であるが、その切断方法は Fig. 4 の如くである。なお断面 [I] の L+ β_1 区域に存在する点線は熱分析において反応を示した温度を結

アルコール溶液である。Photo. 4,5 は β 単相、Photo. 6,7 は β_1, β_2 の微細混合組織である。Photo. 8~10 はい

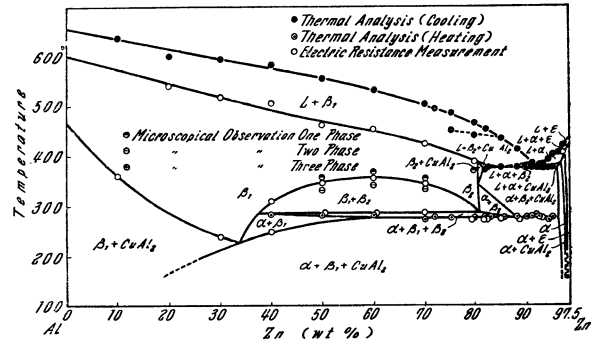


Fig. 5 Section [I].

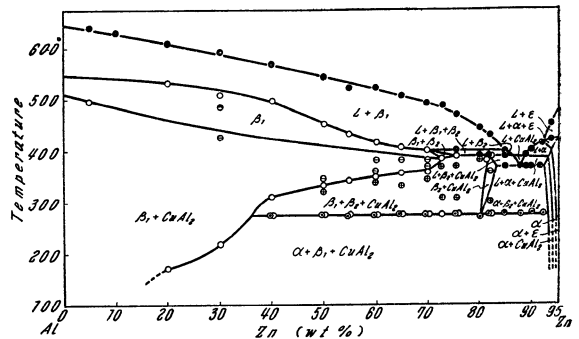


Fig. 6 Section [II].

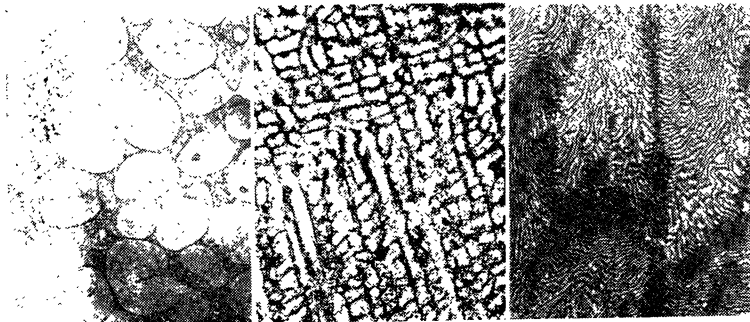


Photo. 1 Cu 2.5%, Zn 94% furnace cooled from l. $\times 100$

Photo. 2 Cu 5%, Zn 80% as cast. $\times 400$

Photo. 3 Cu 4%, Zn 89% as cast. $\times 400$

ずれも同一組成で、そのうち Photo. 8 は粒界の CuAl_2 と β の 2 相であるが、Photo. 9 は粒界の CuAl_2 と粒内の β_1, β_2 の 3 相である。Photo. 10 は CuAl_2 と β の 2 相範囲の 380° より焼入後 230° で 6 hr 焼戻したもので粒界は CuAl_2 、粒内は $\beta_1, \beta_2, \text{CuAl}_2$ の微細混合組織になっている。

3. 綜合状態図

Al-Zn-Cu 三元系綜合状態図は上記の実験研究により Fig. 10 に示されるようになる。なお Cu 隅より多くの不変系反応の結果、下つて来た

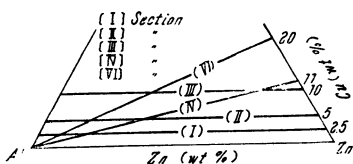


Fig. 4 The line showing part of sectional diagrams.

んだもので、これについては 3 において述べる。

Photos. 4~10 は断面 [I] および [II] の β_1, β_2 の分離線の上下より焼入をした組織でいずれも熔製に際して焼入を可能ならしむるために Mg 0.1% を添加した。これは森永博士⁽⁷⁾の報告によるとこの程度の添加は何等状態図(変態点降下等)に影響がないとされている。腐蝕液は HNO_3

の上下より焼入をした組織でいずれも熔製に際して焼入を可能ならしむるために Mg 0.1% を添加した。これは森永博士⁽⁷⁾の報告によるとこの程度の添加は何等状態図(変態点降下等)に影響がないとされている。腐蝕液は HNO_3

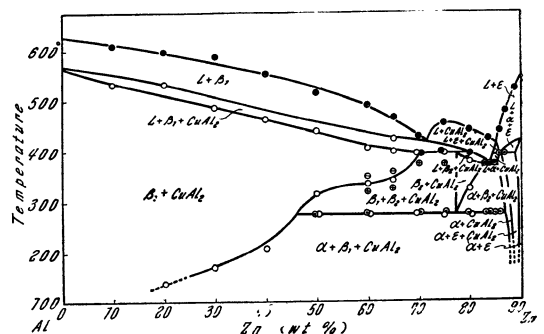


Fig. 7 Section [III].

共晶パイプおよび4相平衡面は Zn 側において Table 2 の如き諸反応を行うものと思われる。

相パイプは Al-Zn 系に Cu をある程度添加することによつて次第に生じて来た $L + \beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ なる包晶パイプと、 392°

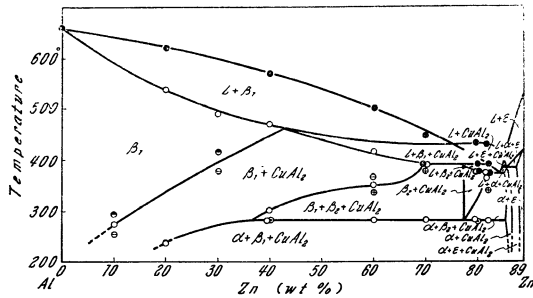


Fig. 8 Section [IV].

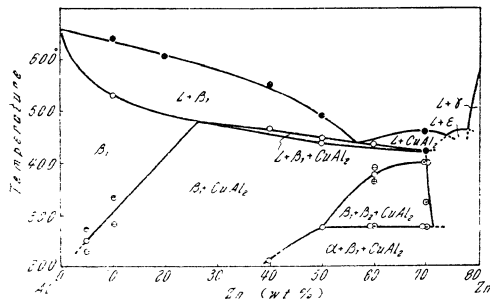


Fig. 9 Section [V].

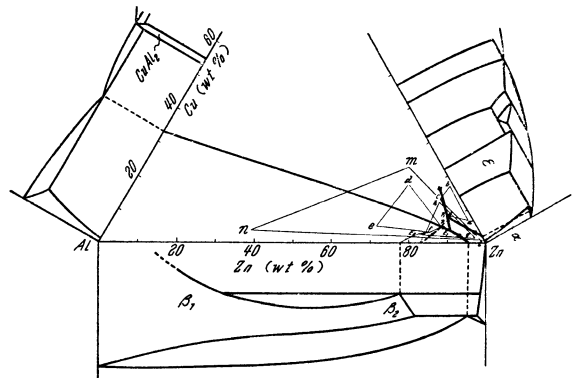


Fig. 10 Diagram of the Al-Zn-Cu system.

において合一して四辺形 $P_2 d e f$ で示される如き包共晶面を形成するものと思われる。この変化は熱分析の結果によると Al-Zn 二元系には存在しないが、Cu 2.5% を添加した Zn 75%, 80% の三元合金には断面 [I] の点線の如く約 440° 附近にわずかに現われ始め、Cu 5% 添加合金においてはすでに平衡面を形成して大なる熱変化を示しており、また Al-Zn 系の $\beta_2 \rightleftharpoons \beta_1 + \beta_2$ の2相分離範囲が Cu の添加により断面 [II] の如く Zn 側によりつづ温度上昇し、か

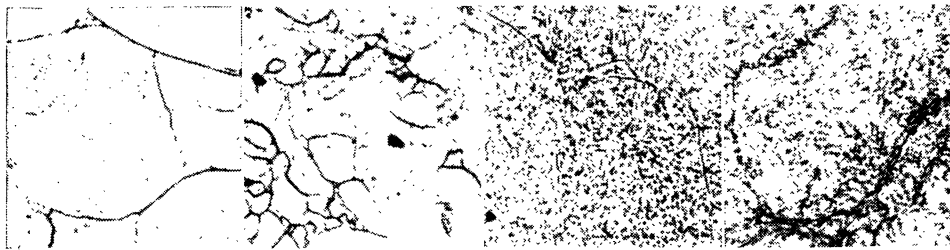


Photo. 4 Cu 2.5%, Zn 60% quenched from 365° .

Photo. 5 Cu 2.5%, Zn 70% quenched from 350° .

Photo. 6 Cu 2.5%, Zn 50% quenched from 340° .

Photo. 7 Cu 2.5%, Zn 60% quenched from 350° .

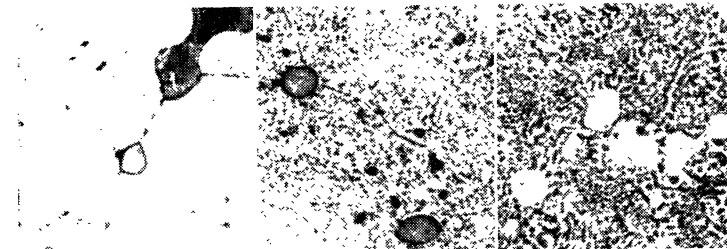


Photo. 8 Cu 5%, Zn 60% quenched from 365° .

Photo. 9 Cu 5%, Zn 60% quenched from 340° .

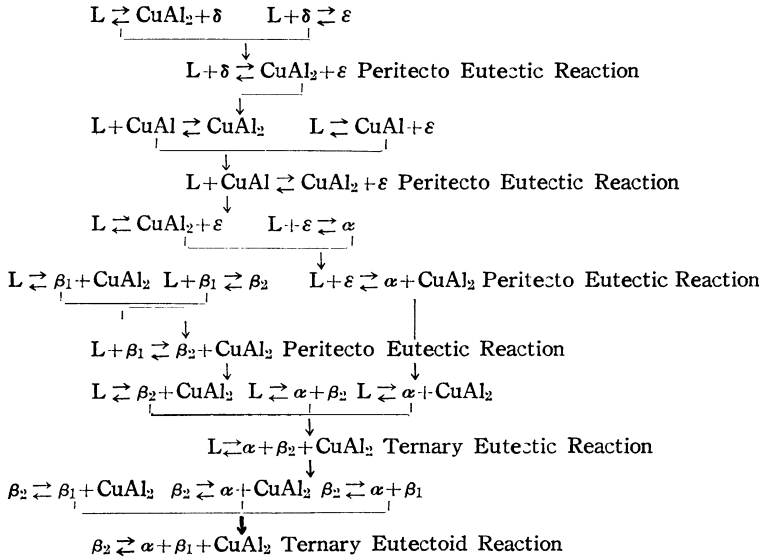
Photo. 10 Cu 5%, Zn 60% tempered at 230° .

これらの反応のうち Fig. 10 に記載してあるものについて述べると、Cu 隅より下つて来た $L \rightleftharpoons CuAl_2 + \epsilon$ の共晶パイプは Cu-Zn 系 424° より下つて来た $L + \epsilon \rightleftharpoons \alpha$ なる包晶パイプと 390° において合一して四辺形 $P_1 a b c$ に示される如き包共晶面を形成し、 P_1 点は Zn 86%, Cu 8.5% 附近に存在するものと思われる。次に Al-Cu 系の 548° の共晶線より遙か Zn 隅に下つて来る $L \rightleftharpoons \beta_1 + CuAl_2$ の 3

つ $\beta_1, \beta_2, CuAl$ の3相範囲になつておることからも背ける。これは包共晶反応の存在しない Al-Zn 二元系に Al に固溶する第三元素を添加すると次第に包晶反応を生じて

来るといふことで、西村⁽¹³⁾ が Al-Zn-S 系について行つた実験結果とも一致している。 P_2 点は Zn 84%, Cu 5.5% 附近に存在するものと思われる。次にこの面より下る $L \rightleftharpoons \beta_2 + CuAl_2$ なる共晶パイプと、前述の 390° より下る $L \rightleftharpoons \alpha + CuAl_2$ なる共晶パイプおよび Al-Zn 系 832° より下の $L \rightleftharpoons \alpha + \beta_2$ の共晶パイプの3パイプは、 372° において合一して三角形 $g h i$ に示される如き三元共晶面を形成する。 E_1 点は Zn 89%, Cu 4% に存在する。さらにこの三元共晶面および前述の 392° の包共晶面より下る3相パイプは Al-Zn 系 283° より下る monotectoid 反応の3相パイプと 276° において合一して三角形 $l m n$ に示される如き大なる三元共析面を形成する。 E_2 点は三元共析点で略々 Zn 82%, Cu 3.5% 附近に存在するものと思われる。

Table 2 The reactions in zinc side.



V. 総 括

高純度の地金を使用して Al-Zn-Cu 系の Al-Zn 側の状

態図の研究を行い、初晶面、各種切断面、4相平衡面を決定したが、特に Al-Zn 系における2固相分離範囲 ($\beta \rightleftharpoons \beta_1 + \beta_2$) が Cu の添加と共に如何に変わるかを詳細に検討した。

結果を要約すると次の如くなる。

(1) Al-Zn-Cu 三元系の Al 側の β 固溶体の初晶面は、Zn 隅近くまで拡がる。

(2) 初晶面下に4個の平衡面が存在し各面内において行われる反応および温度は下記の如くである。

- 包共晶反応 390° $L + \varepsilon \rightleftharpoons \alpha + \text{CuAl}_2$
- 包共晶反応 392° $L + \beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 + \text{CuAl}_2$
- 三元共晶反応 372° $L \rightleftharpoons \alpha + \beta_2 + \text{CuAl}_2$
- 三元共析反応 276° $\beta_2 \rightleftharpoons \alpha + \beta_1 + \text{CuAl}_2$

(3) Al-Zn 系2固相分離範囲は Cu の添加とともに Zn 側によりつつ温度

上昇し、392° の包共晶面に接続する。

本研究遂行に当り東京工業大学森永教授に御懇篤なる御指導を賜わつたことを厚く感謝いたします。