

# 鑄造用亜鉛合金に関する研究 (第2報)

## Zn-Al 系合金に及ぼすカドミウム・錫の影響

和田次郎 ・ 笹川雅信

### Study on the Zinc Base Alloys used for Casting. (2nd Report)

Effect of Cadmium and Tin on Zinc-Aluminium Alloys.

Jiro WADA and Masanobu SASAGAWA

**ABSTRACT:** Among the zinc base alloys used for casting in metal moulds, particularly die casting, those alloys containing aluminium are probably the most widely used. It was known to have the failure of a type described as intercrystalline corrosion in zinc-aluminium alloys. The intercrystalline corrosion is to be promoted by impurities, for example, lead, tin and cadmium etc. The corrosion decreases with magnesium which is added so as to compensate the effect of impurities. In spite of this fact, the quantitative relations between tin, cadmium and magnesium are unknown. We have, therefore, carried out this investigation in order to determine minimum magnesium content for compensating effects of impurities, tin and cadmium. (Received July 21, 1951)

#### 1. 緒 言

第1報で Zamak 合金に及ぼす不純物殊に Pb の影響を明にし、此の粒間腐蝕促進剤の役目をする Pb と逆に抑制剤の作用をする Mg との定量的関係を明にした。その時 Cd, Sn についても二、三実験を行い、その結果を報告したが、之等粒間腐蝕促進剤たる Cd 及び Sn と Mg との定量的関係については更に検討する必要が生じた。それで今回は Cd 及び Sn の粒間腐蝕に及ぼす影響を Pb の場合と比較すると共に、抑制剤たる Mg との定量的関係を求め、亜鉛地金中に Pb の外に Cd 及び Sn が含まれた場合に実用上必要な添加すべき最小 Mg 量を決定せんとして実験を行った。之等亜鉛地金中の不純物の量と添加すべき Mg 量との定量的関係については Pb の場合<sup>1), 2)</sup>を除いては全くないので、現在迄此の種合金が使用されているに拘らず、絶えず不安が残っていたのである。此の関係を明にすることにより、Zamak 合金に使用すべき亜鉛地金に含まれる不純物の限界も決定されるし、又実用上粒間腐蝕の心配のな

い合金を格付けることが出来るのである。此のことは今後多量生産様式として廣範囲に使用されるダイカストに、有力な合金を提供することになり、我が國のダイカスト製品の製造に大いに役立つものと考えられる。

#### 2. 試料の調製及び実験方法

実験に用いた亜鉛地金は Pb 0.003%, Fe 0.002%, Cu 0.001%, Cd 痕跡の four nine Zn (神岡鑛業製) であり、Al は 99.97% 以上、Mg は 99.9% 以上のものを使用した。又 Sn は 99.8% 以上のものであり、Cd は Pb 0.039%, Zn 0.096%, Fe 0.003% の Cd 99.8% 以上のカドミウムペンシルを使用した。

Zamak 合金としては Al 4% 系の合金を選んだ。此の場合 Al の添加には Al 20% の Al-Zn 母合金を用い、Mg の添加には Mg 3% の Mg-Zn 母合金を用いた。又 Cd 及び Sn は夫々 Cd 3%, Sn 3% の Cd-Zn 及び Sn-Zn 母合金を用いた。

熔解方法は先づ亜鉛地金を黒鉛ルツポに入れ、電氣爐で熔解する。此の場合過熱を避け 500°C

附近で行った。次で Al-Zn 母合金を挿入しよく攪拌した後、Cd-Zn 母合金或は Sn-Zn 母合金を添加し更によく攪拌する。最後に溶剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を用いて Mg-Zn 母合金を添加し、攪拌除滓して常温の金型 ( $25 \times 140 \times 100\text{mm}$ ) に鑄込温度  $450^\circ\text{C}$  で傾斜鑄込法により鑄造した。尙熔解に當つては Fe の混入を防ぐため、攪拌棒には保護管を使用した。

次で此の鑄塊の表面缺陷を除くため、両面を約 1mm づつ切削し且つ押湯の部分を切斷した。之に  $340^\circ\text{C}$  で 24 時間の均熱処理を行い、熱間壓延により 6mm 迄落した。次で  $200^\circ\text{C}$  40 分の焼鈍を途中で行いつつ、冷間壓延により 1mm 迄落して板とした。試料の配合成分は第 1 表の如くである。

第 1 表

試料符號	化 學 成 分 (%)				
	Al	Pb	Cd	Sn	Mg
A	4	0.003	0.003	—	0.03
B	"	"	"	—	0.04
C	"	"	"	—	0.05
D	"	"	"	—	0.06
M	"	"	0.005	—	—
I	"	"	"	—	0.03
E	"	"	"	—	0.05
F	"	"	"	—	0.06
G	"	"	"	—	0.07
H	"	"	"	—	0.08
N	"	"	0.010	—	—
J	"	"	"	—	0.03
K	"	"	"	—	0.07
L	"	"	"	—	0.10
O	"	"	—	0.003	0.03
P	"	"	—	"	0.04
Q	"	"	—	"	0.05
R	"	"	—	"	0.06
S	"	"	—	"	0.07
T	"	"	—	0.005	—
U	"	"	—	"	0.03
V	"	"	—	"	0.08
Y	"	"	—	0.010	0.03

實驗方法は粒間腐蝕に及ぼす Cd 及び Sn の

量と抑制劑として作用する Mg 量との關係を求めることが目的であるので、 $340^\circ\text{C}$  で 40 分加熱した後水焼入した場合、並に焼入後  $100^\circ\text{C}$  及び  $150^\circ\text{C}$  で 24 時間焼戻した場合の引張り試験を行った。之と共に之等の試料を  $95^\circ\text{C}$  の蒸氣槽に 100 時間入れ蒸氣試験を行い、粒間腐蝕の程度を比較することとした。此の蒸氣試験は Zamak 合金の粒間腐蝕を短時間で判定するには最も適した方法であり、又引張り試験は之以外の方法(例えば容積變化)よりも粒間腐蝕を受けた部分の大きさを比較するのに、簡単で且つ正確に測定出来るので此の方法を用いた。

又  $100^\circ\text{C}$  焼戻の場合の時効時間と粒間腐蝕の大小についても實驗を進めた。

尙引張り試験の引張り速度は  $70\text{mm}/\text{min.}$  で、測定中の室温は  $10 \pm 3^\circ\text{C}$  である。

### 3. 實 驗 結 果

第 1 圖は粒間腐蝕に及ぼす Cd 量と Mg 量並に焼戻温度の關係を示したもので、之等の結果は例えば焼入直後の引張り強さ及び伸を求めるとに少くとも 4 枚の試験片で測定し、その平均値より求めたものである。圖の引張り強さ低下率は第 1 報で報告した場合と同様に求めたものである。

又第 2 圖は Cd の場合の  $100^\circ\text{C}$  の焼戻時効に於ける時効時間と粒間腐蝕との關係を示し、第 3 圖は  $100^\circ\text{C}$  時効の場合の Mg の有無による時効曲線の相違を示す。

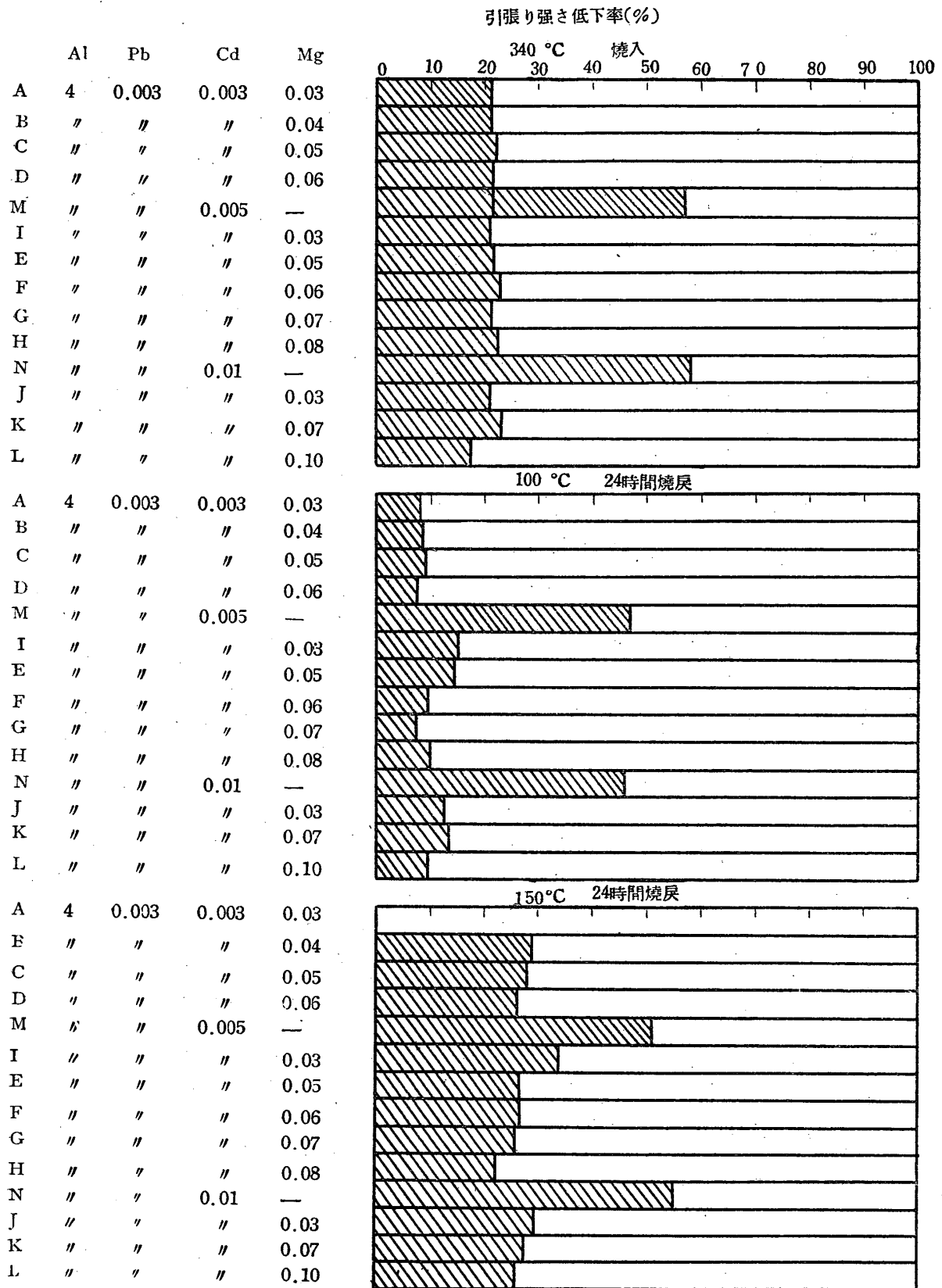
之等 Cd を微量に含む場合の粒間腐蝕に及ぼす影響並に Mg の添加による効果についての實驗結果を要約すれば次の諸點になる。

(1) Mg を含まぬ場合の引張り強さ低下率は、Cd 0.005, 0.01% 迄は Cd を含まぬ場合と同様で、Cd の著しい影響は認められない。

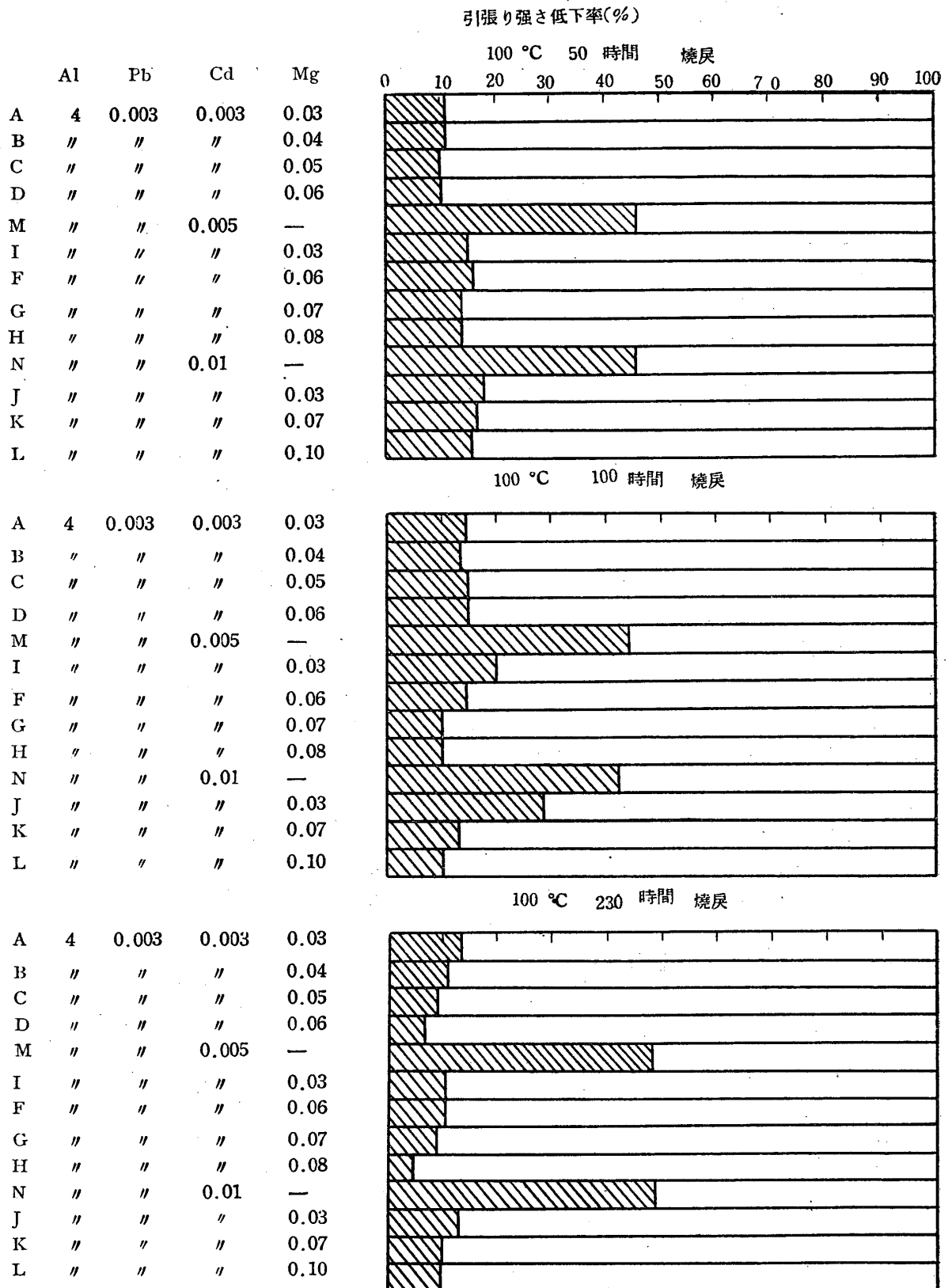
(2) Cd 0.005, 0.01% を含む場合 Mg が 0% では粒間腐蝕に對し極めて悪い。然し Cd 0.003% 程度では Mg 0.03% 以上添加するも更に良くはならない。Cd 0.005% では Mg 0.03% より Mg 量が多い方が良好結果を示す傾向を現しており、Cd 0.01% になると此の傾向が更に著しくなる。

(3) 焼入状態と焼戻状態とを比較すれば、 $100^\circ\text{C}$  焼戻の場合が最良で  $150^\circ\text{C}$  焼戻が最も悪い

第 1 圖 引張り強さ低下率に及ぼす Mg 量と焼戻温度の影響 (Cd の場合)



第2圖 引張り強さ低下率に及ぼす Mg 量と焼戻時間の影響 (Cd の場合)



然し焼入状態の低下率の著しいのは蒸気試験前の引張り強さが高かつたため、之が蒸気試験による熱的影響のため粒間腐蝕以外に低下することに基くもので、粒間腐蝕のみの低下率に換算すれば少くとも 100°C 焼戻の場合と同様であり、常温に放置した場合には 100°C 焼戻の場合よりも良好ではないかと考えられる、何れにせよ 150°C の焼戻は粒間腐蝕の點より望ましくない。

(4) 100°C 焼戻の場合の焼戻時間と粒間腐蝕との関係は 24 時間後より 50 時間後の方が稍低下率が Mg を含むものでは増加しているが、之は蒸気試験前の引張り強さが稍上昇するためと考えられる。100 時間になれば低下率は更に少し増加する。230 時間では逆に減少する。之は蒸気試験後の引張り強さの低下の中、焼戻による低下が大きいことに原因すると考えられる。即ち粒間腐蝕の程度は 50 時間迄が稍少く、それ以上は稍増加する傾向を示すが、100°C では此の差は極めて少い。

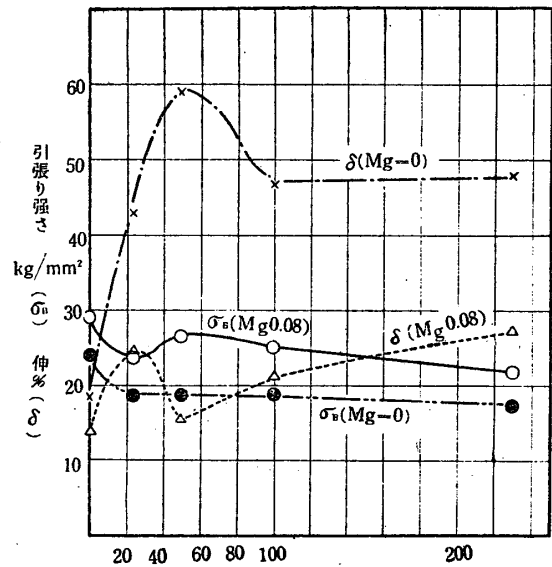
(5) Mg を含まぬものと含むものとの時効曲線には明に差異が認められ、含まぬものは引張り強さが時効時間の増すと共に低下するが、Mg を含むものは一度減少し、極大値を経て再び減少する。伸も略之に逆比例している。

(6) 粒間腐蝕抑制のために添加すべき Mg 量と Cd 量との定量的関係は以上の実験結果に基づけば Cd 0.003% 以下では Mg 量は Pb 量だけで決定して良く、Cd 0.005% 以上では Mg は Cd 量の約 6 倍添加する必要がある。

次に粒間腐蝕に及ぼす Sn 量と Mg 量並に焼戻温度との関係を第 4 圖に示す。此の Sn の場合の実験結果を要約すれば次の諸點になる。

(7) Mg を含まぬ場合の Sn の影響は焼入状態並に焼戻状態の何れに於ても粒間腐蝕に對し悪い。

(8) Sn を少量含む場合の Mg の最小必要添加量は 100°C 24 時間の焼戻の場合に最も良く示されている。例えば Pb 0.003% で Sn 0.003% の時には Mg 0.05% 迄は稍不足で Mg 0.06% 以上を要す。又 Pb 0.003% で Sn 0.005% の場合には Mg 0.03% ではやはり不足で、Mg 0.08% 以上を添加せねばならない。Pb 0.003% で Sn 0.01% の場合に Mg 0.03% では極めて少ない。結局



第 3 圖 100°C の焼戻時効曲線に及ぼす Mg の影響

Sn の場合にも Pb と Mg との定量的関係と同様の関係を導き出せば、Sn に對し Mg は約その 10 倍添加する必要がある。即ち Mg 量は Cd 量の少い範囲では Pb+Sn の量の約 10 倍となる。

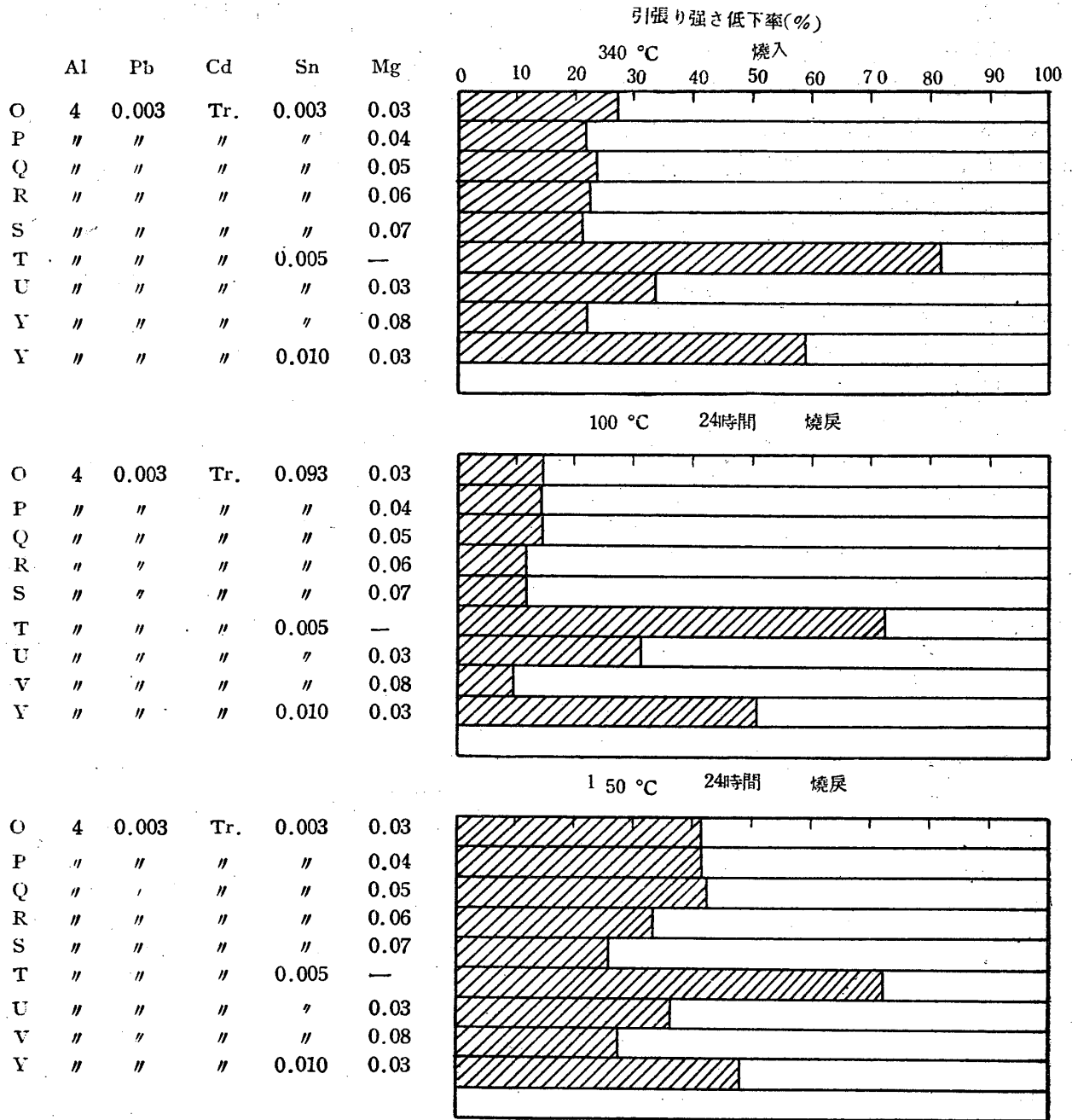
(9) 焼入状態と焼戻状態との蒸気試験による引張り強さ低下率の比較を行えば Cd の場合と同様に 100°C 24 時間の焼戻の場合が最良で 150°C 24 時間の焼戻の場合が最悪である。然し前述せし理由により焼入状態は 100°C の焼戻状態と同等以上と考えられる。

(10) Sn 0.005% 迄は壓延可能であり、Sn 0.01% 以上では壓延不可能である。然し Sn 0.01% に Mg が添加されれば、壓延は可能になる。

#### 4. 実験結果の考察

ダイカスト用亜鉛合金として最も廣く使用されるものは Al を含有する Zamak 合金である。而して此の合金は微量の Pb, Cd 及び Sn 等により著しく粒間腐蝕が加速される。而して Pb については既に著者<sup>1)</sup>の系統的な詳細な研究がある。今回は Pb 以外の Cd 及び Sn の粒間腐蝕に及ぼす影響と、之を抑制するために添加すべき Mg 量との定量的関係を調べ、ダイカスト用亜鉛合金並に之に使用する亜鉛地金に含まれる不純物の中、Pb 以外の Cd 及び Sn に如何なる制限をつける可きかについて研究した。尙此の研究の一

第4圖 引張り強さ低下率に及ぼす Mg 量と焼戻温度の影響 (Sn の場合)



部は鑄造状態で行い第1報で報告したが、本研究は条件を揃えるため圧延板で行い、然も数多い試料について系統的に行つたものである。

此の研究で Mg の有無により時効曲線が異なることを明にしたが、之は明に Mg による硬化であるがその原因については本研究の目的より離れるので別の機会に報告する積りである。

本研究の如く微量の不純物を問題とする場合には、分析方法が問題になるが、此處では配合割合のみに依つた。然し中の二、三の試料については分析を行つたがその結果は配合割合と殆んど同じであつた。又測定値については上記の化學成分の

多少の變動、蒸氣處理槽内の蒸氣分布、引張り試験に於ける誤差等のため、多少ばらつきがあるが、傾向を示すには問題にならなかつた。

### 5. 結 論

現在鑄造用亜鉛合金として使用されている Zamak 合金は Pb, Cd 及び Sn 等の不純物が微量存在しても粒間腐蝕なる現象が起り、實用に供し得なくなる。そのため此の合金に使用する亜鉛地金としては極めて高純度のものが要求されるのである。又此の粒間腐蝕を抑制するために特に Mg が添加されるのである。従つて本合金の合金

成分には各國共不純物の許容範圍を嚴格に規定している。處が各國により不純物の許容範圍が多少異つてゐるので、我が國で本合金を規格化する場合に問題になつたのである。之は上述の不純物の役割並にその量の問題が今迄詳細に研究されていなかつたためである。それで著者等は之等不純物の定量的影響を明にすると共に添加すべき Mg 量との關係を見出し、必要な亞鉛地金の不純物許容範圍を示さんとした。その第一歩として Pb の影響について實驗した。今回は残つた Cd 及び Sn について詳細な實驗を行つたのである。その結果を纏めれば次の如くである。

(1) Cd は Pb 程は粒間腐蝕を加速しない。然し Cd はやはり有害である。此の場合 Mg の添加は有効で、Cd 量に對し約 6 倍の Mg を添加する必要がある。熱處理は粒間腐蝕に影響する。即

ち 150°C 24 時間の焼戻を行うことは粒間腐蝕に對し有害である。

(2) Sn は Pb と同程度に粒間腐蝕を加速する。此の場合 Mg を添加することが極めて有効で、Sn 量に對し約 10 倍の Mg を添加する必要がある。Sn の場合も 150°C で 24 時間の焼戻を行うことは粒間腐蝕に對し有害である。

最後に本研究に當り實驗に必要な高純度亞鉛地金を戴いた神岡鑛業株式會社に對し厚く感謝する次第である。尙本研究の一部は文部省科學試驗研究費によるものであることを附記する。

#### 文 献

- 1) 和田・笹川：理工研報告 3 (1949), 280.
- 2) A. Burkhardt: *Technologie der Zinklegierungen* (1940).

(1951 年 7 月 21 日受理)