

鑄造用亜鉛合金に関する研究 (第5報)

Zn-Al 系合金に及ぼす第三元素の影響

和田次郎 笹川雅信

Study on the Zinc Base Alloys used for Casting. V.

Effects of the Additional Elements on Zinc-Aluminium Alloys.

Jirô WADA and Masanobu SASAGAWA.

ABSTRACT: The authors investigated on additional elements which prevent the intercrystalline corrosion in zinc-aluminium alloys used for die casting. Additional elements are calcium, chromium, copper, lithium, magnesium, manganese, nickel and silicon.

By using these alloys, the authors, also, measured the monotectoid transformation by means of the dimensional change method and investigated on a relation between the intercrystalline corrosion and the monotectoid transformation. The results obtained are as follows: (1) magnesium is most effective for preventing the intercrystalline corrosion, and also copper, calcium and nickel are effective, but lithium is less; (2) magnesium, lithium and copper are effective for retarding the monotectoid transformation in the aging at room temperature and 95°C; (3) there is no direct relation between the monotectoid transformation and the intercrystalline corrosion, so that it may be necessary for us to study the change of micro-structure in these alloys. (Received September. 12, 1951)

1. 緒 言

ダイカスト用亜鉛合金である Al を含む Zamak 合金は粒間腐蝕の点より高純度亜鉛地金を使用し、且つ適量の Mg を添加せねばならないことは既に報告した。

現在迄に明にされている粒間腐蝕を加速する元素と遅延する元素とを分類すれば次の通りである。(1) 加速する元素 Pb, Sn, Cd, Bi, ^{(1),(2),(3),(4)}Tl 等、(2) 遅延する元素 Mg, Cu, Li, Ni 等。

著者等は (1) の加速する元素の許容限度並にその場合の (2) の遅延する元素の中最も有効な Mg との定量的関係については既に第 1 報及び第 2 報で報告した。

今回は (2) の元素の中 Cu, Li, Ni 等についてはその効果の程度が明かにされていないので、

この点を検討すると共にこれ以外の元素を求めるため、不純物一定の高純度亜鉛地金を使用し、之に Ca, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Si を少量添加し、これが粒間腐蝕に及ぼす影響を主として機械的性質並に長さ変化の測定より求めた。これと共にこれ等の第三元素が Zn-Al 系の偏析変態速度に及ぼす影響を測定し、此の偏析変態速度と粒間腐蝕との関係を明かにし、而して Zn-Al 系粒間腐蝕の機構をも解明せんとして実験した。

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 0.001%, Cd 及び Cu 痕跡の four nine Zn (神岡鋳業製) であり、Al は 99.97% 以上、Mg は 99.9% 以上、Cu は 99.94% 以上のもを使用した。Li は 98% 以上のもので太平鋳業製である。之以

外の Ni, Mn は夫々電解で得られたものであり, Ca, Si, Cr 等は分析は行わなかつたが, 可成り純度の高いものである。

之等の元素を添加するに当つて第 1 表の如き母合金を予め溶解して使用した。各試料の溶解に際しては NH_4Cl を溶剤として用い, 黒鉛ルツボで各 2.5kg 宛溶解した。偏析変態速度の測定には Al 21% の合金を選んだが, これ以外は Al 4% の合金で行つた。各元素の添加方法並に溶解温度を第 2 表に示す。

第 1 表 母合金の化学成分

種 別	化学成分 (%)	備 考
Zn-Al 母合金	Al 20	配合成分による
Zn-Cu "	Cu 20.22	化学分析による
Zn-Mg "	Mg 3	配合成分による
Al-Ca "	Ca 3.47	化学分析による
Al-Cr "	Cr 8.58	"
Al-Mn "	Mn 19.80	"
Al-Ni "	Ni 21.06	"
Al-Si "	Si 13.17	"

第 2 表 溶解方法

種 別	添 加 方 法 *	溶 解 温 度 (°C)
Zn-Al-Ca 系	Ca 0.1% は Al-Ca 母合金, Ca 0.35% は単体	約 650
Zn-Al-Cr 系	Al-Cr 母 合 金	" 900
Zn-Al-Cu 系	Zn-Cu 母 合 金	" 700
Zn-Al-Li 系	Li は 単 体	" 500
Zn-Al-Mg 系	Zn-Mg 母 合 金	" 500
Zn-Al-Mn 系	Al-Mn 母 合 金	" 850
Zn-Al-Ni 系	Al-Ni 母 合 金	" 800
Zn-Al-Si 系	Al-Si 母 合 金	" 650

* 不足の Al 量は Zn-Al 母合金を用いた。

溶解混和が終了した後除滓し Al 4% は 430°C で, Al 21% は 520°C で鑄造した。此の場合の鑄型は板を作るには 27×90×100mm の常温の金型を用い, 長さ変化の測定用試験片には 8φ×220mm の約 150°C に予熱した金型を使用した。尙板は次の方法で鑄塊より圧延して作つた。

鑄塊の押湯並に表面欠陥の除去——熱間圧延 (200°C で 6mm 迄)——焼鈍 (200°C 1 時間)——冷間圧延 (4mm 迄)——焼鈍 (200°C 1 時間)——冷間圧延 (2mm 迄)——焼鈍 (200°C 1 時間)——冷間圧延 (1mm 迄)

実験に用いた試料符号と化学成分との関係を第 3 表及び第 4 表に示す。

之等の第三元素が粒間腐蝕抑制剤の作用をなすか否かを明にするため Al 4% の場合につき, 次の如き実験を行つた。

(1) JIS 5 号引張り試験片で引張り強さ低下率を求める。此のため試験片を 320°C 50 分の加熱の後水焼入を行い, 直に 95°C の蒸気槽へ 100 時間入れる。及び焼入後直に 95°C 100 時間の焼戻を行う。之等と焼入直後のと合計三種類の処理を

第 3 表 試料の化学成分 (Al 4% の場合)

試料符号	化学成分 (%)	試料符号	化学成分 (%)
1	—	5	Cu 0.1
2	Mg 0.05	6	Cu 0.35
3	Li 0.1	14	Cu 0.5
17	Li 0.35	15	Cu 0.75
4	Ca 0.1	16	Cu 0.1
7	Ni 0.1	11	Mn 0.1
8	Ni 0.35	12	Mn 0.35
9	Si 0.1	13	Cr 0.35
10	Si 0.35	18	Ca 0.35 (丸棒のみ)

第 4 表 試料の化学成分 (Al 21% の場合)

試料符号	化学成分 (%)	試料符号	化学成分 (%)
A	—	F	Si 0.35
B	Mg 0.1	G	Cu 0.1
C	Li 0.1	H	Mn 0.35
D	Ca 0.1	I	Cr 0.35
E	Ni 0.1		

施したものの機械的性質を測定し, 粒間腐蝕の影響を判定する。

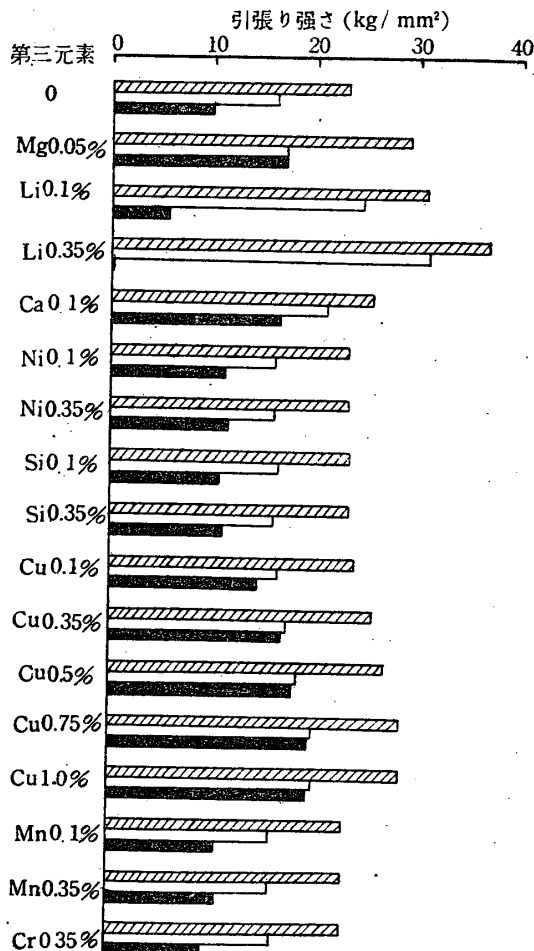
(2) 95°C の蒸気処理を行いその場合の長さ変化の大小より粒間腐蝕の程度を比較する。此のため Al 4% で丸棒に鑄造した試験片について実験した。試料は 340°C で夫々 1 時間加熱後水焼入し、次で 95°C で 50 時間焼戻後蒸気槽へ入れた。

又偏析変態速度の大小と粒間腐蝕との直接的関係の有無を明にするため、Al 21% の試料で偏析変態速度を長さ変化の測定より求めた、測定は常温と 95°C とについて行い、測定方法は第 3 報で述べたのと同様に行つた。測定中の室温は 26° ± 1°C である。尚試験片は 340°C で 1 時間加熱後水焼入れを施し、直に測定を始めた。

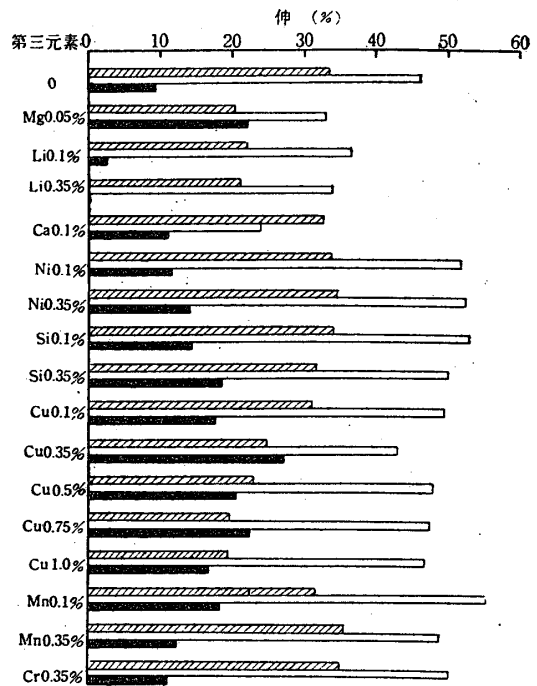
3. 実験結果

I. 粒間腐蝕に及ぼす第三元素の影響

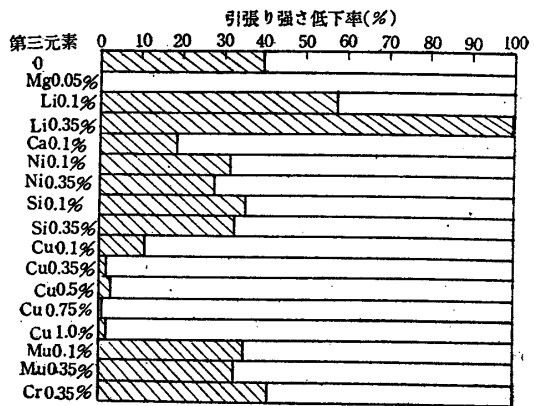
焼入直後、95°C 100 時間の焼戻並に蒸気処理後の引張り強さ及び伸を図にして夫々第 1 図及び第 2 図に示す。図で斜線をつけたのは焼入直



第 1 図 焼入直後 (斜線), 95°C 100 時間焼戻 (白地), 95°C 100 時間蒸気処理 (黒地) 各々の場合の引張り強さ (Al 4%)



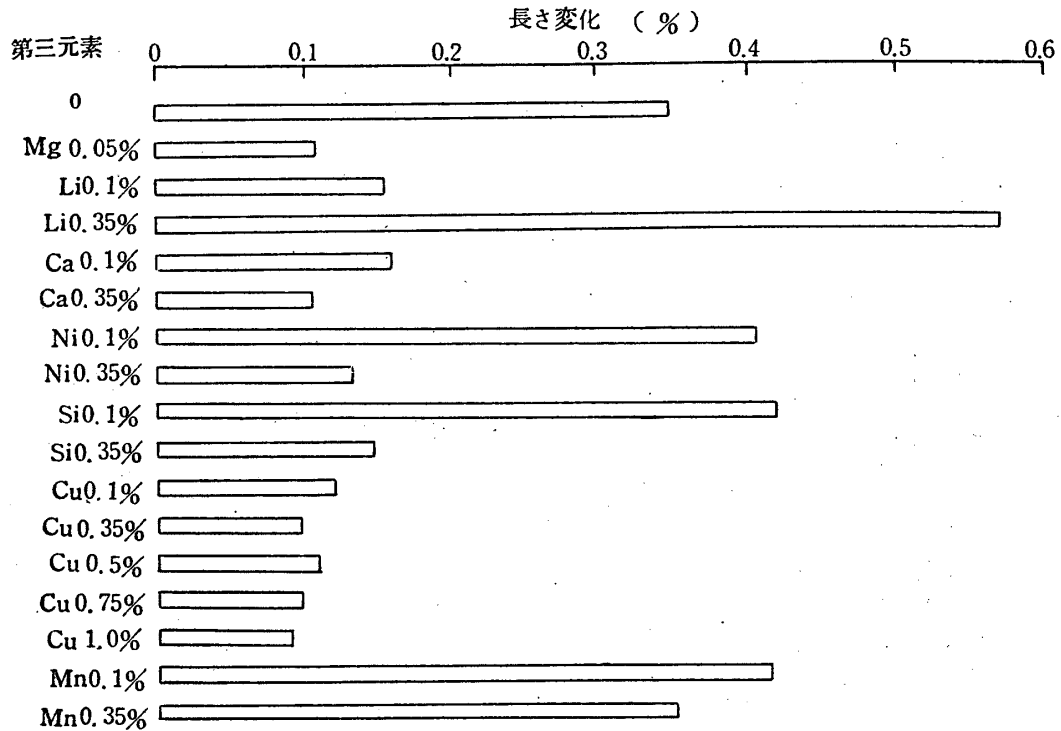
第 2 図 焼入直後 (斜線), 95°C 100 時間焼戻 (白地), 95°C 100 時間蒸気処理 (黒地) 各々の場合の伸 (Al 4%)



第 3 図 引張り強さ低下率 (Al 4%)

後の場合、白地のは 95°C の焼戻の場合、黒地のは蒸気処理の場合である。これを引張り強さ低下率で示せば第 3 図の如くなる (これ等の実験結果は試験片夫々 4 個以上の平均値である)。引張り強さ低下率は 95°C の加熱による合金の内部組織の変化に基く影響を除くため、95°C の焼戻の結果と蒸気処理の結果とを比較した。即ち此の場合の引張り強さの低下は粒間腐蝕のため強度にあづからぬ断面積の減少によるものと考えて大体差支えない。

次に蒸気処理による長さ変化の結果を示せば第 4 図の如くなる。此の場合の測定は 24 時間毎に行つたが、図では 240 時間後の結果のみを示



第 4 図 蒸気処理 240 時間後の長さ変化 (Al 4%)

す。

今これ等の実験結果を要約すれば次の如くなる。

(1) 焼入直後に比較し、95°C で 100 時間焼戻した場合には、どの試料に於ても引張り強さは低下し、伸は逆に上昇する。これは焼入直後に於ては偏析変態の途中で測定しているためで、焼戻した場合には変態の終了後になるためと思われる。

(2) 粒間腐蝕による強度低下の防止には Mg が最も有効である。然しこれ以外でも Cu, Ca, Ni, 等は効果がある。その抑制剤としての強さの順に並べれば Mg, Cu, Ca, Ni となる。Si, Mn, の効果は殆んど問題にならない程僅少である。Cr は効果がない。Li は却つて悪い。Cu は 0.35~0.75% の範囲が最も有効である。Ni は 0.1% よりも 0.35% の方が良い。Li が悪い結果を示したが、これについては従来 Li が粒間腐蝕の抑制に有効だともいわれているので、長さ変化の結果と対照して後で考えることにする。

(3) 粒間腐蝕による長さ変化の点よりは Mg, Cu, Ca 共有効である。Li 0.1% も良い。然し Li 0.35% は抑制剤として良くない。Ca は 0.1% よりも 0.35% の方が有効であり、Ni, Si も同様である。Cu はやはり 0.35~0.75% の範囲が良い。Mn は良くない。

Li 0.35% は引張り強さ低下率でも長さ変化でも悪い結果を示した。然し Li 0.1% は引張り強さ低下率で悪く、長さ変化では有効であることが判つた。Li が果して粒間腐蝕抑制に有効であるかという間に対しては、先づ此の違ひの生じた原因を考えなければならない。即ち試料として引張り強さの測定には圧延板を用い、長さ変化の測定には丸棒に鑄造したのものを用いた。従来 Li が有効とされているのは主として鑄造状態であるので、著者等の圧延板で行つた結果との比較は不適當かもしれない。というのは鑄造状態と圧延板とでは結晶聚合組織が異なるため、析出に基因する粒間腐蝕の進行にも相違を来すものと考えられる。然し此の点については今後の研究により明にしたいと思う。但し鑄造用合金としては Li を添加することは効果があると思われるが、その場合も 0.35% よりも 0.1% の方が良い。この結果は渡辺、唐島、齋藤の結果と一致している。

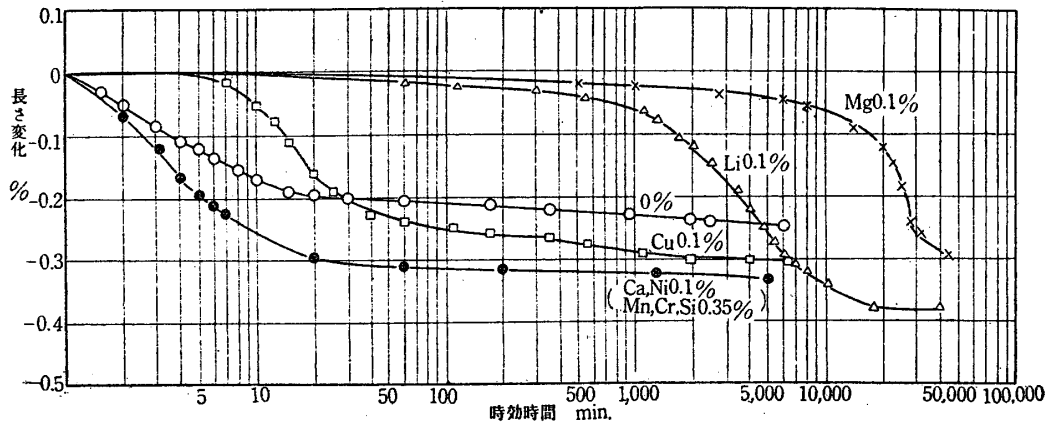
尙 Ca の溶解に際し、最初は 800°C で金属 Ca として 0.5% 加えたところ、分析結果は 0.276% で約 45% の溶解による損失を生じた。次にこれを 500°C で再溶解したが、この場合には 0.228% と更に約 20% の減少をみた。従つて更に溶解方法について検討するため、慎重に Ca 0.35% を配合して添加した。このときには Ca 0.33% と僅か 6% 程度の損失で溶解することが出来た。それ

故上述の試料では此の溶解方法に従つて行つたので、化学分析は行わなかつたが、大体 10% 以下の溶解損失に過ぎないと考えてよい。Li についても上述の試料では分析結果を出さなかつたが、渡辺、唐島、斎藤の結果では再溶解しなければ約 30% の溶解損失に過ぎないので、本実験でも同程

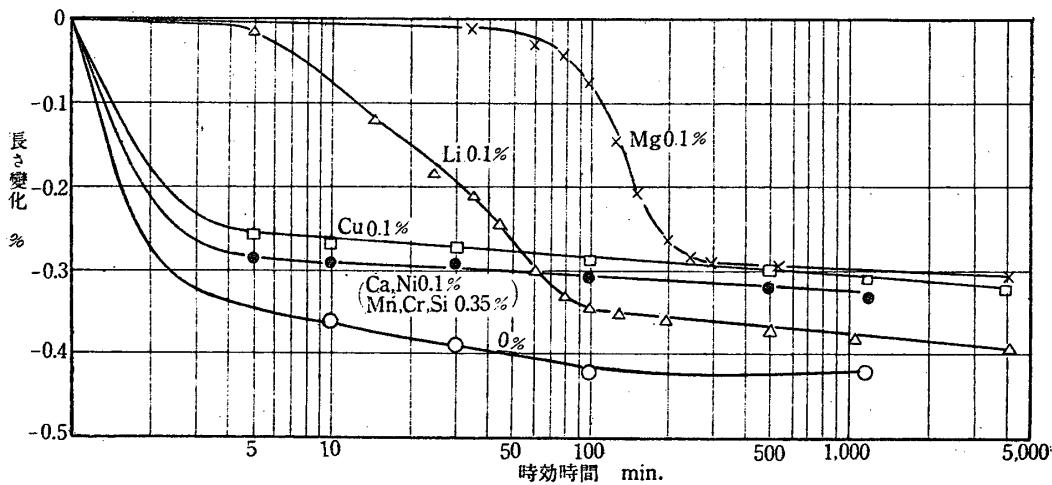
度と思われる。

II. 偏析変態速度に及ぼす第三元素の影響

常温時効の場合の偏析変態速度に及ぼす第三元素の影響を第 5 図に、95°C の焼戻時効の場合の結果を第 6 図に示す (図は補正後の値を示してある)。



第 5 図 常温時効の場合の偏析変態速度に及ぼす第三元素の影響



第 6 図 95°C の焼戻時効の場合の偏析変態速度に及ぼす第三元素の影響

此の偏析変態速度に及ぼす第三元素の影響についての実験結果を要約すれば次の如くなる。

(1) Zn—Al 系合金の偏析変態の遅れは Mg, Li, Cu の順に常温時効の場合にも又 95°C の焼戻時効の場合にも起る。Ca, Ni, Si, Mn, Cr 等は変態速度の遅速には殆んど影響しない。添加量による差は Mg を除いては余り著しくないようである。尚収縮後の長さは、鑄造聚合組織によつて多少異なるため、このまま比較することは困難である。

(2) Ca の如く偏析変態速度の速いものでも粒間腐蝕の防止に役立つこと、Li の如く遅れを生ずるものでも粒間腐蝕の防止に有効でないことよ

り考えても変態速度の大小と粒間腐蝕とは一義的には関係づけられない。従つて Mg の添加による粒間腐蝕防止の役割は此の偏析変態速度の遅れのみを基因すると考えることは早計であると思ふ。

尚蒸気処理前後の顕微鏡組織も調べたが上述の事実を裏書きした結果が得られた。

4. 考 察

亜鉛合金の粒間腐蝕に関しては従来 Al を含む合金に於て認められ、此の場合に Pb, Sn, Cd 等が存在すれば著しく粒間腐蝕が進行することは既によく知られている事実である。然しながら此の

粒間腐蝕の起る機構については決定的な説明はなされていない。即ち現在迄に考えられて来たことは偏析変態に関係のあること、並に不純物の存在が粒間腐蝕を加速することである。然しながら著者等は先に偏析変態のない Zn—Mg 系合金について実験を行い、此の合金に於ても Pb が存在すれば粒間腐蝕の起ることを明にし、偏析変態速度それ自身と粒間腐蝕と一義的関係のないことを示した⁽⁶⁾。その際寧ろ偏析変態後の結果として生ずる二相への分離並にその場合の析出物の分布、形状、大きさ等が問題になることを提案した。

此の見地より粒間腐蝕抑制剤の効果を考えると次の各項の何れか或は全部を満足する元素なれば抑制剤としての働きをなすものと考えられる。

- (a) 偏析変態速度を遅くする。
- (b) β 相の析出を遅延する。
- (c) β 相以外の析出物を生じ、腐蝕を抑制する。
- (d) 結晶粒を微細化する。

之で上述の粒間腐蝕抑制作用のある元素を分類すれば Mg, Cu は全部の要素を充し、Ca, Ni, Mn は (c), (d) の要素を充すものと推察される。

5. 結 語

不純物の量一定の高純度亜鉛地金を使用し、之に Ca, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Si 等を少量添加し、之等添加元素の Zn—Al 系合金の粒間腐蝕

の軽減に及ぼす効果について実験した、之と共に偏析変態速度を比較し、両者の関係を明にした。

その結果を総合すると次の通りである。

- (1) 粒間腐蝕抑制剤としての効果は Mg が最大で、Cu, Ca が之に次ぐ。Ni も有効であるがその程度は少い。Li については余り期待出来ない。Si, Mn, Cr の効果は殆んど問題にならない。
- (2) 偏析変態を遅らせる効果は Mg, Li, Cu の順に常温時効の場合でも又 95°C の焼戻時効の場合でも起る。Ca, Ni, Si, Mn, Cr 等は変態を遅らせる効果は殆んどない。
- (3) 偏析変態と粒間腐蝕とは一義的に結びつけられない。それ故変態による内部組織の変化を先づ考えなければならない。

最後に本研究に当り実験に必要な高純度亜鉛地金並に金属 Li を戴いた神岡鋳業と太平鋳業に対し厚く感謝する次第である。

文 献

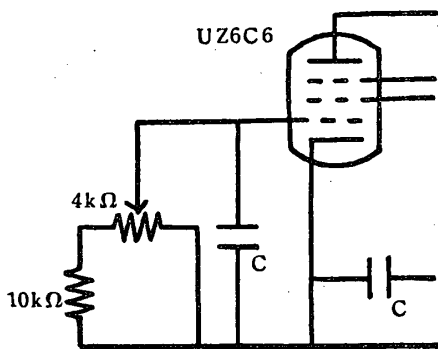
- (1) 和田, 笹川: 理工研報告, 3 (1949), 280.
- (2) 和田, 笹川: 理工研報告, 5 (1951), 87.
- (3) E. Brauer and W. M. Peirce: *Trans. Amer. Min. Metallurg. Engr.* 68 (1923), 796.
- (4) A. Burkhardt: *Technologie der Zinklegierungen* (1940).
- (5) 渡辺, 唐島, 斎藤: 三菱鋳業研究報告(1949).
- (6) 和田, 笹川: 未発表

(1951 年 9 月 12 日受理)

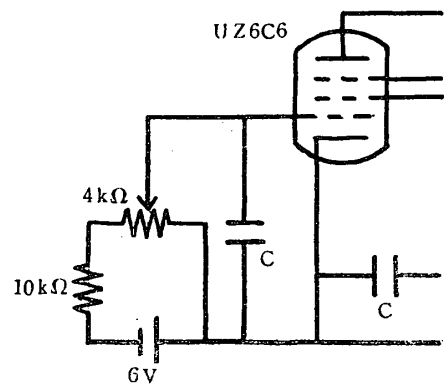
正 誤

卷	號	頁	左 右	行*	誤	正
4	9~10	243	○	12	(本表 a 圖) 第 1 圖左下部	本表 b 圖
4	9~10	243	○	7'	(1) 式右邊第 2 項 $\frac{\epsilon_0+1}{\epsilon_0+2} \cdot (v+\beta)$	$\frac{\epsilon_0-1}{\epsilon_0+2} \cdot (v_0+\beta)$
5	1~2	58	○	12	縮む	縮む
5	5	175	○	第 9 圖	0005 Mg	0.05 Mg
5	5	175	○	第 9 圖	10 Mg	1.0 Mg
5	5	177	○	28	効果	効果
5	5	185	○	5'	$\cos \mu y$	$\cos 2\mu y$
5	5	187	○	7	Q	Q'
5	6	218	○	31	分解液	分解
5	6	230	○	第 1 表	Gu 20, 22	Cu 20, 22

* 行數に ' を附したものは下より数えたもの。



誤
(a 圖)



正
(b 圖)