

マグネシウム—亞鉛—錫系平衡状態圖に就て

(日本鐵鋼協會 第9回講演大會講演)

大谷文太郎*

I. 緒 言

マグネシウム輕合金として重要な添加金屬はアルミニウムで亞鉛、錫、銅、カドミウムは之れに次ぐ重要な成分である。

著者は曩にマグネシウム合金の研究に於て亞鉛及錫を含む合金も可なり優秀なる機械的性質を有することを認めたので本系三元合金の平衡状態をも研究し本系合金に起る種々の變化を明らかにして置く必要を生じた。然るに本系に関する研究を未だ發表されて居ないので全系に亘つて研究することとした。

本實驗に使用したマグネシウム、亞鉛及錫の純度は次の如く極めて純良なるものである。

マグネシウム			
珪素	なし	満俺	痕跡
銅	なし	アルミニウム	痕跡
鐵	痕跡	マグネシウム(差分)	100%
亞鉛(電氣亞鉛)純度 >99.95%			
錫(電氣錫)純度 >99.90%			

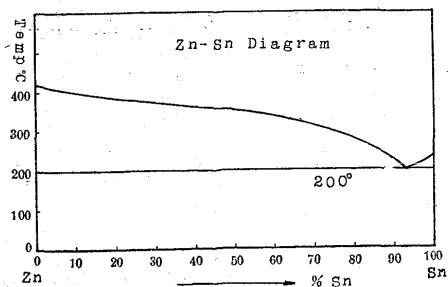
マグネシウムを多量に含む合金の熱分析及鎔解等に當りては之れが燃焼を防止する爲め次の如き組成の鎔剤を使用した。

鹽化マグネシウム 60%。鹽化加里 20%。鹽化曹達 20%
實驗研究の結果は次の様である。

II. 各二元系状態圖

(1) 亞鉛—錫系平衡状態圖 三元系状態圖に入る前に各二元系の平衡

第1圖



R. Lorenz 及 D. Plumbridge¹⁾ が研究發表して居

* 廣海軍工廠

¹⁾ R. Lorenz u. D. Plumbridge: Z. anorg. Chem. 83 (1913) 228

る、それは第1圖である。

亞鉛及錫は錫 92.9%，亞鉛 7.1% で共晶し、その溫度は 200°C で極めて簡単なる平衡である。

(2) マグネシウム—錫系平衡状態圖 マグネシウム—錫系状態圖は G. Grube¹⁾ 等に依り研究せられ、マグネシウムと錫とは Mg_2Sn なる化合物を作り之れはマグネシウム及錫と夫々共晶することを認めた。

マグネシウム—化合物 Mg_2Sn 共晶溫度 565°C.

錫—化合物 Mg_2Sn 共晶溫度 210°C

松山氏はマグネシウムの鎔解度につき研究し、錫は共晶溫度に於て 3%，常溫に於て 0.6% と報告して居る。

著者は本系の各點を點検して見たる處、マグネシウム 29.1% に於て化合物 Mg_2Sn の存在することは Grube の結果と同様であるが、その凝固點は氏の結果より低く 771°C であつた。

マグネシウム

と化合物 Mg_2

Sn とは大體 61

% マグネシウム

に於て共晶し、

その溫度は同氏

の結果と同じく

565°C と認め

るが錫と化合物

Mg_2Sn との共晶はマグネシウム 2.5% で、その溫度は

202°C であつた、尙化合物 Mg_2Sn の錫及マグネシウム

の鎔解は殆んどない。

之等の結果より得られたる状態圖は第2圖である。

(3) マグネシウム—亞鉛系平衡状態圖 マグネシウム—亞鉛系状態圖に就ては G. Grube²⁾ 又最近に於ては R. Chadwick,³⁾ W. Hume-Rothery 及び O. Rounsefell⁴⁾ 並に武井博士⁵⁾ 等に依りて研究された。Chadwick は

¹⁾ G. Grube: Z. anorg. Chem. 46 (1905) 79

²⁾ G. Grube: Z. anorg. Chem. 49 (1906) 77

³⁾ R. Chadwick: J. Inst. Metals 39-1 (1928) 285

⁴⁾ W. Hume-Rothery & O. Rounsefell: J. Inst. Metals 41-1 (1929) 119

⁵⁾ 武井: 金屬の研究 6 (1929) 177

化合物 $MgZn_2$ の外に包晶反応に依る化合物 $MgZn_5$ の存在を認めた、Hume-Rothery 及び Rounsefell は更に化合物 $MgZn$ があり之れは包晶反応に依り生ずるものとし且つ各化合物には溶解度を認めて居ない。Chadwick は $MgZr_5$ 及 $MgZn_2$ 兩化合物に溶解度を認め固溶體 β 及 γ を作るものとしたが固溶體 γ 範囲内に點線を以て γ' 固溶體の存在を示し平衡状態圖は不完全なるものである。

尙これ等諸氏は亞鉛及マグネシウムに溶解度を認め固溶體 α 及 δ を生ずるものとした。

武井博士は化合物 $MgZn$ の存在を認めず、包晶反応に依り γ' を生ずる外從來共晶點として居るマグネシウム 47% 附近に於て包晶反応に依り固溶體 η を作り之れが 330°C に於て γ' と δ と共に析することを新たに認めてマグネシウム一亜鉛系平衡状態を明瞭にした。

上述の如く本状態圖は極めて區々であるので、著者は改めて熱分析及顯微鏡試験に依り各部を點検して見た所、化合物 $MgZn$ の存在を否定し固溶體 γ 及 γ' 並に η の存在を認め武井博士の結果に同意するものである、然しながら氏は $L+\gamma \rightarrow \gamma'$ の不變系反応が 357°C に於て顯らはれるは過冷に依るもので實は 410°C に於て起るものであるとせられたるも、著者の實驗に依るとマグネシウム 40% 以上の合金にありては氏の平衡圖に依れば初晶として γ' を生ずるこの不變系反応を生ぜざる筈なるも 40 乃至 44% の間は何れの合金も完全に 359°C に於て之れを認め又この熱效果に於て何等過冷の現象を認めず、本反應溫度は 359°C とするを妥當であると認めた。

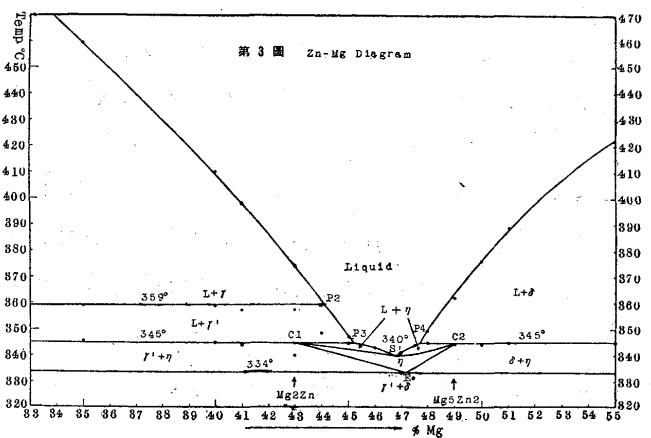
又固溶體 η は 342°C に於て $L+\delta \rightarrow \eta$ なる包晶反応に依り生じ、 η と γ' とは 340°C にて共晶するものとせられたるも、著者の實驗に依れば別表第 1 表に示す如くマグネシウム 45.2% 以下及 47.7% 以上の合金は 345°C に於て不變系反応を生じ 45.2 乃至 47.7% の合金は一變系反応となり 46.8% の合金は 340°C に只一つの熱效果を示せるのみにして、且つ 45.2 乃至 47.7% の合金は何れも空中放冷試料に於て共晶を認めず固溶體 η のみの單一組織を示す、(寫眞 1, 2 及 3 參照*) 固溶體 η は $L+\delta \rightarrow \eta$ 及 $L+\gamma' \rightarrow \eta$ なる包晶反応に依り生じ 本點附近の平衡状態は第 3 圖の如くであると思ふ。

固溶體 η は 320° 乃至 330°C に於て長時間燒鈍する時

* 徐冷試料にありては固溶體 η は後述すべきも寫眞 1 に見る如く幾分の共析組織の徵を示して居る。

は寫眞 6 に見る如く γ' と δ を共析す、(寫眞 4 及 5 は燒鈍充分ならず一部分共析せることを示したものである) 之れを再び 336° 乃至 338°C に加熱水中に急冷せるものは一様なる η 相に復す(寫眞 2)

尙 46% 合金を 336° 乃至 338°C に長時間加熱水中急冷する時は $\gamma'+\eta$ の組織を認め、(寫眞 7) 330° 以下に保



つ時は η 相は $\gamma'+\delta$ に分解す(寫眞 4)

この固溶體 η が非常に脆弱にして化合物の如き性質のある所より見るとときは C₁ 及 C₂ の兩點は化合物 Mg_2Zn 及 Mg_5Zn_2 に相當せるマグネシウム 43% 及 49% の點に當り兩化合物は互に溶解し得たるものと考へらる。

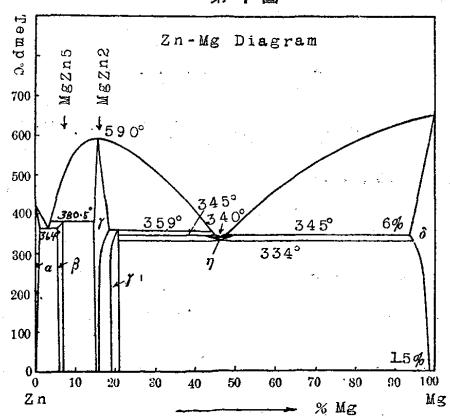
次にマグネシウム 25% を含む合金は可なりの η 相を有し(寫眞 8) マグネシウム 27.1% に當る化合物 $MgZn$ の存在は認められない。

マグネシウム 18% の合金は寫眞 9 の如く $\gamma+\gamma'$ の二相となり 16% の合金は γ の一相である(寫眞 10)

而して 14%

の合金は $\gamma+\beta$ の二相組織を示す(寫眞 11)

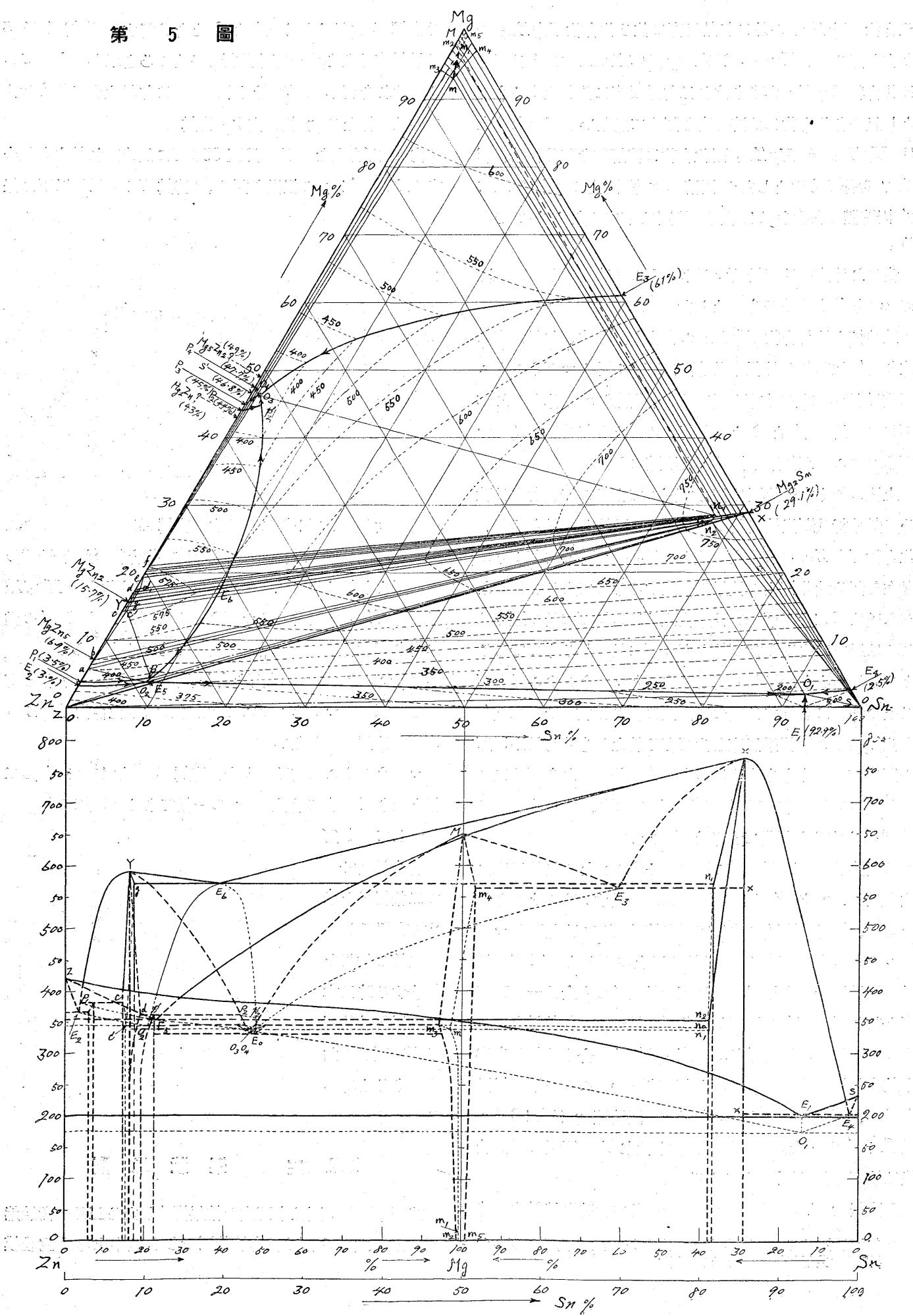
之等の結果を総合する時は本系の平衡状態圖は第 4 圖の如くであると考へる。



III. 三元系状態圖

第 5 乃至 8 圖は本研究の結果構成したる三元平衡状態圖である、第 5 圖は綜合状態圖である圖中上部は立體模

第5圖

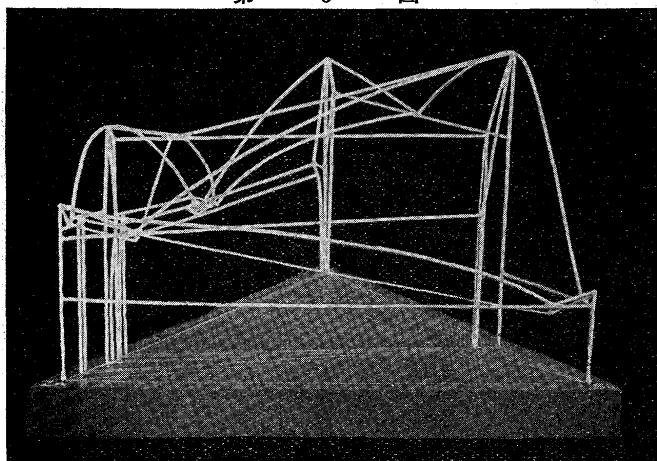


型を濃度圖に投射せるものに等温線を引き初晶面の分野を明瞭にし、且つ凝固終了直後の平衡相の状態を示す爲めに二相平衡界域に斜線を附してこれを明らかにした。下部は亜鉛-錫二元系平衡状態圖上にマグネシウム-亜鉛及マグネシウム-錫兩状態圖を重ね三元系の一變系及不變系反応の温度を示し各温度に於ける平衡相を明らかにしたものである。

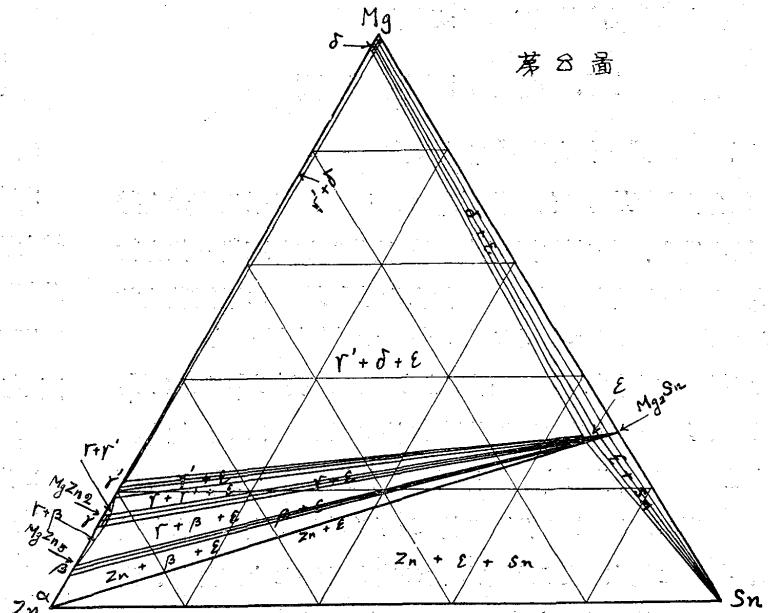
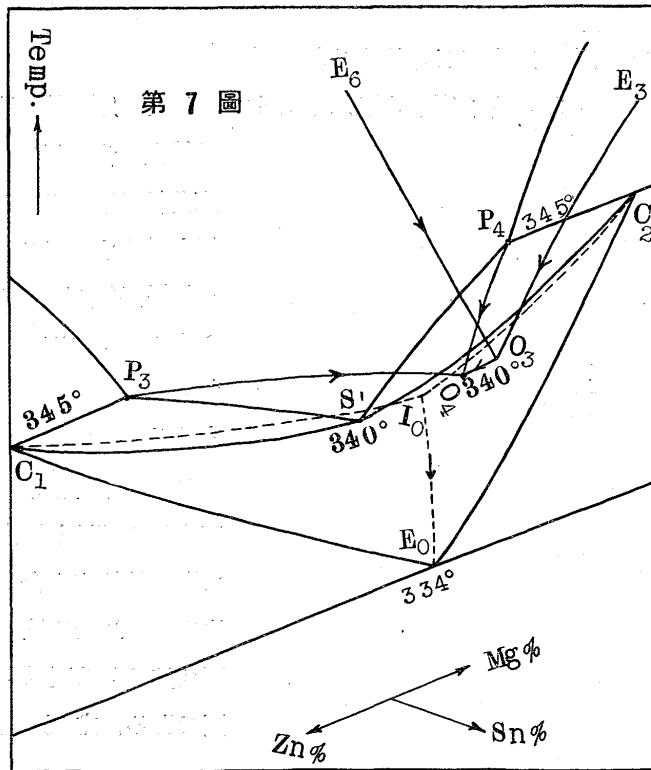
第6圖は三元系状態圖の立體模型で、第7圖は其一部分マグネシウム47%、亜鉛53%の附近を大きく示したものである、第8圖は凝固後に於ける常温の共存相界域を示したものである。

マグネシウム-亜鉛-錫三元系状態圖に於て化合物 Mg_2Sn と亜鉛及化合物 Mg_3Sn と化合物

第6圖



第7圖



$MgZn_2$ とは独立の二元系平衡が成立し兩成分は夫々共晶す、従て全系は3個の三元系に分割せられ圖中12個の初晶面がある其界域及反応は第1表の通りである。

次に一變系に關する反応を示せば第2表であつて、之等は相出會つて第3表の如く6つの不變系反応を生ず、又化合物 Mg_2Sn は亜鉛と化合物 $MgZn_2$ と夫々独立の二元系平衡に依り不變系共晶點を示す。

固態に於ける變化としては二元共析反応の組成及温度は三元系となりて e_0 の組成及 C_4 點に相當する温度迄段々上升し $E_0 e_0$ なる一變系反応線を生ず。

各界域の合金の凝固過程は次述の切斷状態圖に依り明らかである。

第1表 初晶界域

領域(第5圖)	反応	一變系反応 線(第5圖)	反応
$SE_1O_1E_4$	融體 $L \rightarrow S_1$	E_1O_1 二元共晶線	$L \rightarrow Zn + Sn + \epsilon$
$E_1O_1E_5Z$	" $L \rightarrow Zn$	E_4O_1 "	$L \rightarrow Sn + \epsilon$
$E_4O_1E_5X$	" $L \rightarrow \epsilon$	E_5O_1 "	$L \rightarrow Zn + \epsilon$
$ZIE_5O_2E_2$	" $L \rightarrow Zn$	E_5O_2 "	$L \rightarrow Zn + \epsilon$
$E_5O_2E_6X$	" $L \rightarrow \epsilon$	E_6p_1' "	$L \rightarrow \gamma + \epsilon$
$E_6Yp_1'p_1'$	" $L \rightarrow \gamma$	$p_1'O_2$ "	$L \rightarrow \beta + \epsilon$
$E_2O_2p_1'p_1'$	" $L \rightarrow \beta$	P_1p_1' 二元包晶線	$L + \gamma - \beta$
$E_6XE_3O_3$	" $L \rightarrow \gamma$	E_2O_2 二元共晶線	$L \rightarrow Zn + \beta$
$ME_3O_3O_4P_4$	" $L \rightarrow \delta$	E_6p_2' "	$L \rightarrow \gamma + \epsilon$
$P_4O_4P_3$	" $L \rightarrow \gamma$	$p_2'O_3$ "	$L \rightarrow \gamma' + \epsilon$
$P_3O_4O_3p_2'P_2$	" $L \rightarrow \gamma'$	P_2p_2' 二元包晶線	$L + \gamma \rightarrow \gamma'$
$P_2p_2'E_6Y$	" $L \rightarrow \gamma$	E_2O_3 二元共晶線	$L \rightarrow \epsilon + \delta$
		O_3O_4 "	$L \rightarrow \delta + \gamma'$
		P_4O_4 二元包晶線	$L + \delta \rightarrow \gamma$
		P_3O_4 "	$L + \gamma' \rightarrow \gamma$

第2表 一變系反応

不變點 (第5圖)	組成%	反應 溫度 °C	反 應
O_1	Mg 2 Zn 6 Sn 92	175	三元共晶反應 $L \rightarrow Zn + Sn + \epsilon$
O_2	4 88	8 346	$L \rightarrow Zn + \epsilon + \beta$
p_1'	45 87.3	8.2 354	包共晶反應 $L + \gamma \rightarrow \beta + \epsilon$
p_2'	45 53	2 351	$L + \gamma \rightarrow \gamma' + \epsilon$
O_3	約46.3 約53.2	約0.5 340	三元共晶反應 $L \rightarrow \gamma' + \epsilon + \delta$
O_4	" "	" 約"	包共析反應 $L \rightarrow \gamma + \gamma' + \delta$
E_5	3.7 86.8	9.5 353	二元共晶反應 $L \rightarrow Zn + \epsilon$
E_6	17.7 71.7	10.6 570	$L \rightarrow \gamma + \epsilon$

第3表 不變系反応

次に本状態圖を決定し得たる實驗に就て述べやう。

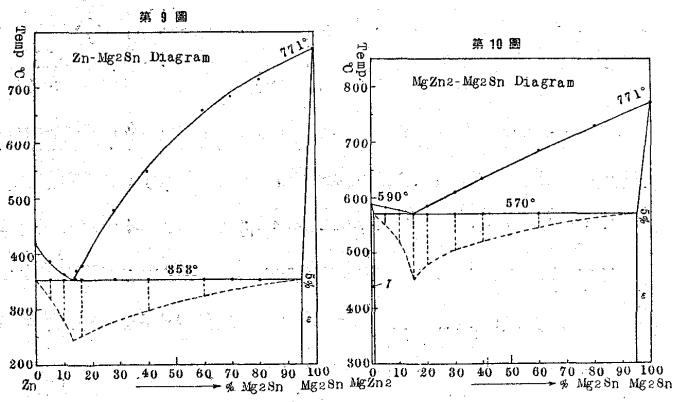
IV. 各切斷狀態圖

(1) 亞鉛—化合物 Mg_2Sn 系

化合物 $MgZn_2$ —化合物 Mg_2Sn 系 三元系反応の大勢を見る爲め、先づ熱分析と顯微鏡試験に依り亞鉛—化合物 Mg_2Sn 及化合物 Mg_2Sn —化合物 $MgZn_2$ の平衡状態並に 10%錫及 2%マグネシウム切斷の状態圖を調らべた。

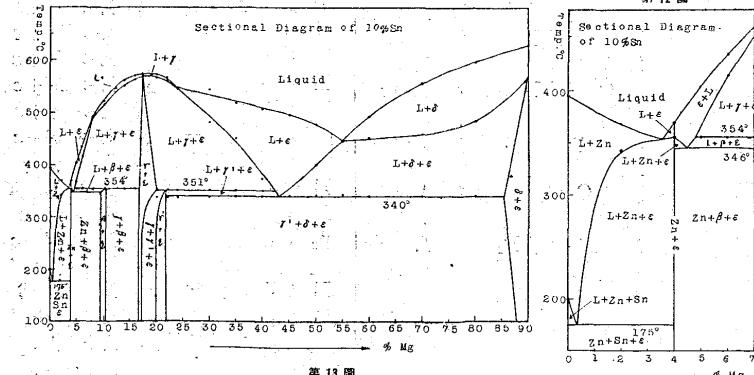
亞鉛—化合物 Mg_2Sn 系にありては 13% Mg_2Sn (Mg 3.7%, Zn 86.8%, Sn 9.5%)に於て 353°C にて又化合物 $MgZn_2$ —化合物 Mg_2Sn 系は 15% Mg_2Sn (Mg 17.7% Zn 71.7%, Sn 10.6%)に於て 570°C にて夫々兩者共晶し、共もに獨立せる二元系平衡の成立せることが知れ、尙 Mg_2Sn は Zn 及 $MgZn_2$ を約 5%程度溶解し得ること及 $MgZn_2$ は極めて少量の Mg_2Sn を溶解する事が確め得た。

本實驗結果は別表第 2 及 3 表で、決定されたる状態圖は第 9 及 10 圖である、之れに關する顯微鏡組織は寫真



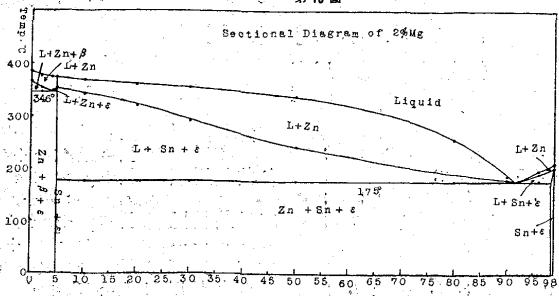
第 9 圖

第 10 圖



第 11 圖

第 12 圖



12 乃至 19 である。

之れに依り本三元系は 3 組の三元系の分野に區分せらるべきとなつた。

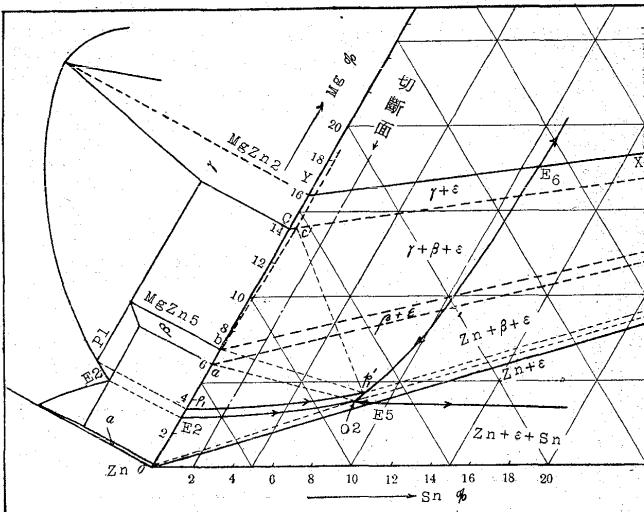
(2) 10%錫切斷狀態圖

2% マグネシウム切斷狀態圖 次に熱分析結果より等温線を引いて、各初晶面の分野の傾向を定め、10%錫の切斷狀態圖を求めた、その熱分析結果は別表第 4 表で、熱分析及顯微鏡的研究に依り決定されたる状態圖は第 11 及 12 圖である、之れに關する顯微鏡組織は寫真 20 乃至 34 及 42 である。

2%マグネシウム切斷狀態圖に關する實驗結果は別表第 5 表及第 13 圖である、之れに關する組織は寫真 35, 36 及 40 である。

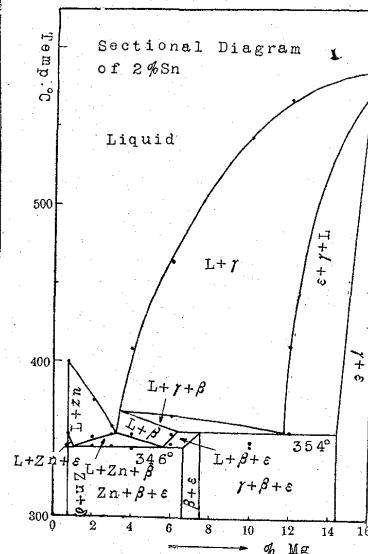
これ等諸實驗結果より初晶面の變向即一變系反應曲線及
不變點の位置は略決定された。

第 14 圖



(3) 2%錫、48%マグネシウム及 3%亞鉛切斷狀態圖

第 15 圖



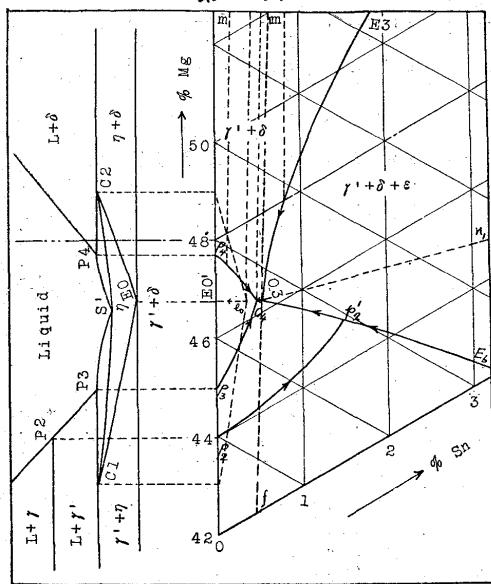
尚一變系反應曲線及不變點の位置を確定する爲めに 2%錫、48%マグネシウム及 3%亞鉛の切斷狀態圖の一部分を求めた。

この熱分析結果は別表第 6 乃至 8 表で顯微鏡検査と合せ決定せられたる状態圖は第 14 乃至 18 圖である、尤も第

17圖中の上圖は點線の部分を大きく示したものであるが、この點線の部分は只豫想したものである。之等に關する組織は寫真 37, 38, 39, 41, 46, 47 及 48 である。

(4) 不變點 O_2 及 p_1' 本不變反應點 O_2 及 p_1' の組成及反應溫度は第 3 表の通りで各點の平衡にあずかる三相は、 p_1' 點に於ては γ , β 及 ϵ で、 O_2 點に於ては Zn , β 及 ϵ

第 16 圖



である。

(5) 不變點 O_3 及 O_4

不變點 O_3 及 O_4 の組成及反應溫度は第 3 表の通りであるが、この兩點は極めてマグネシウム-亜鉛二元狀態圖

側に接近し錫 0.5% 以内であるので之れを切斷狀態圖より求むることは出來難い。

理論上 O_3 は二相共存範圍線 fm より内側にある可きである而して兩不變點 O_3 及 O_4 は何れが高溫度にある

か、今若し O_4 が高溫度であるとすれば O_3mn_1f 内の合金は何れも固溶體 η を生成する理由がない然るに顯微鏡的研究に依るとその何れの合金も η 相を有することを見ると

(寫真 31, 32, 43, 44 及 45) O_3 が O_4 より高溫度にあり一變系反應線 O_3O_4 は O_3 より O_4 に向つて居ると考へねばならぬ、然る時はこの一變系反應線 O_3O_4 は三相共存範圍に存在することを許さない O_3 は必然的に mf 線上にある。

斯く考へる時は完全に平衡を保ち凝固する時は O_3mn_1f 内の合金は何れも O_3 點に於て融液を消失し之れ亦 η 相を生じ得ざる可きも O_4 は O_3 より溫度僅かに低く且つその組成は O_3 に極めて接近して居る時は幾分の過冷現象に依り極めて容易に η 相を生ずべきは當然のことと豫想し得べく顯微鏡組織は容易に説明し得べし。

それで狀態圖は第 16 及 17 圖の如く理論上導き居るも事實問題として O_3 及 O_4 は極めて接近し殆んど一致して居るものであると思ふ。

不變點 O_4 の反應は一變系反應 $L \rightarrow \delta + \gamma'$, $L + \delta \rightarrow \eta$ 及 $L + \gamma' \rightarrow \eta$ の三つが出會ひたると同時に E_0 なる共析點が二元系に於て一變系反應として E_{0e_0} と上昇し此不變點の溫度に於て $\eta \rightarrow \delta + \gamma'$ の反應が生ずるのである。

寫真 29 中多角形の黒色部は初晶 Mg_2Sn で灰色部は η 相の分解せる所で白地は η 相である、その内稍々着色せる結晶形のものは共晶に於て析出せる γ' である。

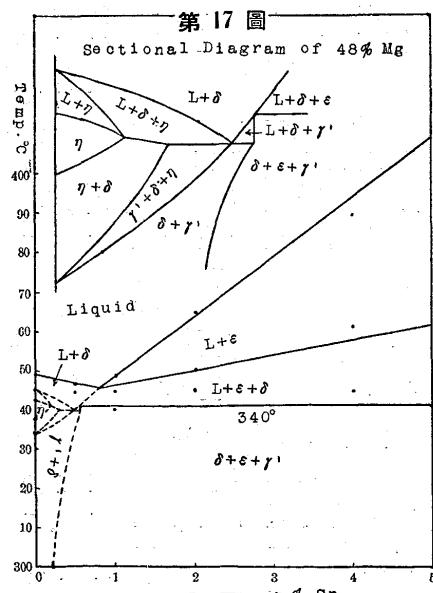
寫真 30 に於ける多角形の黒色部は同様 Mg_2Sn で、黒色樹状晶は δ である、而して白地は η 相である、その内共晶状態の部分は O_3 に相當する析出部分と思せらる。

V. 概括

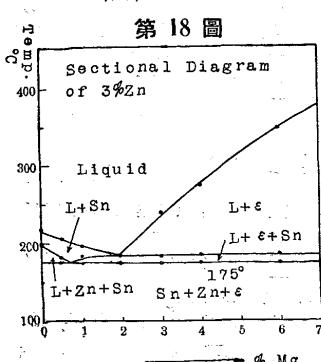
1. 三元系狀態圖の決定に先きだち亞鉛-錫、マグネシウム-錫及マグネシウム-亜鉛各二元系平衡狀態圖を研究し、大體に於て前研究者の結果を認めた、然しながらマグネシウム-亜鉛系に於て固溶體 η は $L + \delta \rightarrow \eta$ 及 $L + \gamma' \rightarrow \eta$ なる包晶反應に依り生ずるものと考へ、尙 $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ の包晶反應溫度は $359^{\circ}C$ と認めた。

2. マグネシウム-亜鉛-錫三元系合金につき熱分析及顯微鏡的研究により本平衡狀態圖を構成し、次の事項を決定した。

- 本系に於て化合物 Mg_2Sn は亜鉛及化合物 $MgZn_2$ と夫々獨立二元系平衡の成立を知り、兩者の平衡狀態圖を決定した。
- 兩二元系狀態圖に於て夫々一個の共晶點を有す。



第 17 圖



第 18 圖

