Zn-Al-Mg-Cu 4 元系の Zn 隅状態図について

渡 辺 久 藤*

Hisafuji Watanabe : On the Zn-Side Diagram of the Quaternary System Zn-Al-Mg-Cu. The phase diagrams of the system Zn-Cu-Mg and Zn-Al-Mg-Cu (especially in the range of Zn side) have been studied by means of microscopic examination and inverse-rate thermal analysis. The ternary diagram obtained is shown in Fig.3. Five non-variant points in this system are observed as follows:

Comp. of Spec.				Temp.	Reaction.
Non-variant point	Mg(%)	Cu(%)	Zn(%)		
<i>p</i>	6.5	15.0	rest	540°	$L + \gamma \rightleftharpoons \delta + \text{MgZn}_2$
<i>p</i> ₆	4.0	11.0	〃	525	$L + \delta \rightleftharpoons \epsilon + \text{MgZn}_2$
<i>p</i> ₇	2.8	2.2	〃	390	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2$
<i>p</i> ₈	2.8	1.2	〃	380	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_5$
<i>H</i>	—	—	—	400	$\delta \rightleftharpoons \epsilon + \gamma + \text{MgZn}_2$

The Zn-side of the quaternary system is divided into two ranges by the pseudo-ternary system of Zn-MgZn₂-CuAl₂ and in these ranges no ternary or quaternary intermetallic compound appears. The reactions—ternary eutectic, peritecto-eutectic, peritecto-ternary eutectic and quaternary eutectic—in the range of Zn-Al-MgZn₂-CuAl₂ and Zn-Cu-MgZn₂-CuAl₂ are observed as follows.

Ternary reaction	$L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{MgZn}_5 + \text{Zn}, L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{Zn} + \text{CuAl}_2, L \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2,$
	$L \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{MgZn}_2 + \text{CuAl}_2, L \rightleftharpoons \text{CuAl} + \text{MgZn}_2 + \epsilon,$
Quaternary 〃	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{MgZn}_5, L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{MgZn}_5, L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{CuAl}_2$
	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CuAl}_2, L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2, L + \delta \rightleftharpoons \epsilon + \text{MgZn}_2$
	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2, L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_5, L + \delta \rightleftharpoons \text{CuAl} + \epsilon,$
	$L + \text{CuAl} \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 + \text{CuAl}_2, L + \text{CuAl} \rightleftharpoons \text{CuAl}_2 + \epsilon$
	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2, L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2,$
	$L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2, L + \text{CuAl} \rightleftharpoons \epsilon + \text{CuAl}_2 + \text{MgZn}_2,$
	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2 + \text{CuAl}_2, L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2,$
	$\text{Al}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{Zn} + \text{MgZn}_5 + \text{CuAl}_2$

(Received April 27, 1960)

I. 結 言

著者は Zn-Al-Mg-Cu 4 元系状態図を作成すべく 先年

* 千葉工業大学

来実験を行っており、すでに第1報⁽¹⁾、第2報⁽²⁾として

(1) 渡辺：本誌，21(1957)，333.

(2) 渡辺：本誌，23(1959)，285.

他の一つである Zn-Mg-Cu 3 元系状態図については余り報告されていない。そこで著者はまずこの系の Zn 隅の状態図を明らかにすべく, Zn-Mg 2 元系の MgZn_2 と Cu-Zn 2 元系の γ (Zn 40%) を結ぶ線より Zn 側の組成の試料につき実験を行った。

熱分析および顕微鏡試験の結果 4 個の切断面を得たが, Cu 5% および Mg 3% の切断面を Fig.1, 2 に示す。これによると 540° , 525° , 390° および 380° に水平線分が存在

Photo.1 Mg 2% Cu 1% $\times 100$ Photo.2 Mg 1.5% Cu 5% $\times 100$

Photo.3 Mg 3% Cu 1% $\times 100$ Photo.4 Mg 6.5% Cu 5% $\times 100$

Photo.5 Mg 3% Cu 15% $\times 100$ Photo.6 Mg 2% CuAl2 5% $\times 100$

する。これら切断面およびその他の試料の実験結果より Fig. 3 の如き状態図が得られた。Fig. 3 の諸反応を Table 2 に表示したが、これによると Cu に富む側より下つてきた $L \rightleftharpoons \gamma + \text{MgZn}_2$ なるパイプは Cu-Zn, Zn-Mg 2 元系より下る包晶パイプと順次反応して 540° , 525° , 390° , 380° の 4 個の包共晶面を形成し、最後に $L \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$ なる共晶パイプとなつて、Zn-Mg 2 元系の 364° の共晶線に下降収斂する。なお本系には $\delta \rightleftharpoons \epsilon + \gamma + \text{MgZn}_2$ なる 3 元共析反応が約 400° に形成されるものと思われるが、3 元共析点の組成および平衡面の範囲は未定である。Photos. 1~5 は

HNO_3 アルコール溶液で腐蝕した顕微鏡組織であるが、Photo.1 は初晶 Zn と 2 元共晶 $\text{Zn} + \theta$, Photo.2 は初晶 ϵ のまわりに包晶反応により生じた Zn が多量に存在する。Photo.3 は初晶 θ と 2 元共晶 $\text{Zn} + \theta$, Photo.4 は初晶 MgZn_2 と 2 元共晶 $\epsilon + \text{MgZn}_2$ および Zn, ϵ , MgZn_2 の 3 相組織, Photo.5 の初晶は δ である。

2. Zn-MgZn₂- θ 擬 3 元 系 状 態 図

4 元系の Cu, Mg を一定にした系列および Mg, Al を一定にした系列の各種組成の試料の実験の結果、本 4 元系には 4 元化合物が存在せず、また本 4 元系の Zn 隅は $\text{Zn-MgZn}_2-\theta$ を結ぶ面によつて 2 個の界域にわかれ、それぞれ別個の反応を行うものと予想されたので、この面が擬 3 元系を構成するや否やを知るために実験を行った。

Fig.4 The diagram of the pseudo-ternary system Zn-MgZn₂- θ .

よると本系は Zn- θ が完全な擬 2 元系ではないが、一応擬 3 元系と見做して差支えないことがわかつた。すなわち Mg と Cu に富む側より下る $L \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 + \theta$ なる共晶パイプは Zn-Mg 2 元系 380.5° より下る $L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \theta$ なる包晶パイプと 375° において合一して包共晶面を形成する。p₅ 点は包共晶点で Mg 3.5%, θ 20% 附近に存在する。

次にこの包共晶面より下る $L \rightleftharpoons \theta + \theta$ なる共晶パイプは Zn-Mg 2 元系 364° より下る $L \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$ なる共晶パイプおよび Al-Zn-Cu 3 元系の 390° の包共晶面より下る $L \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$ なる共晶パイプと 352° において合一して 3 元共晶面を形成する。e₃ 点は 3 元共晶点で Mg 2%, θ 8% に存在する。Photos. 6~8 も HNO_3 アルコール溶液で腐蝕した組織で、Photo.6 は初晶 Zn, 2 元共晶 $\text{Zn} + \theta$ および少量の 3 元共晶, Photo.7 は $\text{Zn} + \theta + \theta$ の 3 元共晶組織, Photo.8 は初晶 θ と 2 元共晶 $\theta + \theta$ および 3 元共晶である。

3. 4 元 系 状 態 図

Al-Zn-Mg, Al-Zn-Cu の各 3 元系の Mg または Cu を一定にした系列に夫々 Cu または Mg を添加して行くと、第 4 元素の添加量が増えるとともに Al 固溶体の初晶線は低下し、初晶線の谷は Al に富む側によつて来た。また Zn に富む側の初晶線は一部を除き急激に上昇したが、これは Zn-Mg-Cu 3 元系の影響が現われたためで、この範囲の合金は Zn-MgZn₂- θ 擬 3 元系よりも Cu に富む界域に属す

るものである。Table 3は4元系の各系列の試料の熱分析の結果得られた水平線分の温度を示しているが、初晶線の

Zn-MgZn₂-θ 擬3元系よりAl側の組成の試料についての実験結果より、この範囲に現われる相はZn, Al, θ, Mg

Photo.7 Mg 2% CuAl₂ 8%. ×400
Photo.8 Mg 2% CuAl₂ 30%. ×100

谷を大体境としてZnに富む側の()を附した水平線分と、Alに富む側の水平線分に大別される。以上の結果よりみて本4元系のZn隅の合金はZn-MgZn₂-θ面により2分

Table 3 The temperature of non-variant reactions.

Series	Cu (%)	Mg (%)	Al+Zn (%)	Temperature
A	2.5	2	rest	360°, 350°
B	5	2	〃	370, 360, (365)
C	10	2	〃	(400), (380), (365)
D	1.5	3	〃	360, 350
E	2.5	3	〃	370, 350
F	5	3	〃	(380), (365)
G	2.5	5	〃	360, 350
H	5	5	〃	370, (380)
I	10	5	〃	(400), (380), (365)
J	2.5	10	〃	360, (365)
K	5	10	〃	(380), (365)

* () are the temperature in Zn rich side.

Table 4 The reactions of ternary and quaternary in Zn-Al-θ-MgZn₂

(a) Ternary reactions

The system Al-Zn-Mg			The system Al-Zn-Cu			The system Zn-MgZn ₂ -θ		
Sym.	Reaction		Sym.	Reaction		Sym.	Reaction	
p ₁	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \theta$	378°	p ₃	$L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta$	392°	p ₅	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \theta + \theta$	375°
p ₂	$L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta$	368	p ₄	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$	390	e ₃	$L \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$	352
e ₁	$L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta + \text{Zn}$	340	e ₂	$L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \text{Zn} + \theta$	372	(from Al-MgZn ₂ -θ side)		
t ₁	$\text{Al}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{Zn} + \theta$	276	t ₂	$\text{Al}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{Zn} + \theta$	276	e ₄	$L \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{MgZn}_2 + \theta$	465

(b) Quarternary reactions

Sym.	Reaction	
P ₁	$(p_1 + p_5 + e_4) \cdots L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \theta + \theta$	370°
	$\quad \quad \quad \rightarrow L \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \theta + \theta \text{ (e}_a\text{)}$	
P ₂	$(e_a + p_2 + p_3) \cdots L + \text{Al}_1 \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta + \theta$	360°
	$\quad \quad \quad \rightarrow L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta + \theta \text{ (e}_b\text{)}$	
	$\quad \quad \quad \rightarrow \text{Al}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \theta + \theta \text{ (t}_a\text{)}$	
P ₃	$(e_b + e_2 + e_3) \cdots L + \theta \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta + \text{Zn}$	350°
	$\quad \quad \quad \rightarrow L \rightleftharpoons \text{Al}_2 + \theta + \text{Zn}^*$	
	$\quad \quad \quad \rightarrow \text{Al}_2 \rightleftharpoons \theta + \text{Zn} + \theta \text{ (t}_b\text{)}$	
T	$(t_1 + t_2 + t_a + t_b) \cdots \text{Al}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_1 + \text{Zn} + \theta + \theta$	275°

* Falls to e₁ of system Al-Zn-Mg.

され、それぞれ別個の反応を行って凝固するものと見做して良いことがわかった。

(1) Zn-Al-θ-MgZn₂ 界域

Fig.5 The diagram of reactions in Zn-Al-θ-MgZn₂ range.

Zn₂を結ぶ界域内の相のみであることがわかったので、これを一つの界域と考えてこの中の反応の過程を考察した。

Fig.5はこの界域の反応の推移図であり、その諸反応をTable 4に示した。これによるとAl-Zn-Mg系p₁およびZn-MgZn₂-θ系のp₅の包共晶反応とAl-MgZn₂-θ面側より下ってくるe₄の共晶反応は約370°において合一して

P₁なる3元包共晶点を生ずる。このP₁より下る3元共晶反応とAl-Zn-Mg系のp₂, Al-Zn-Cu系のp₃よりの包共晶反応が360°において合一する。P₂点は3元包共晶点である。次にこのP₂より下る3元共晶反応とAl-Zn-Cu系のe₂, Zn-MgZn₂-θ系のe₃の3個の3元共晶反応は350°において合一する。P₃点は3元包共晶点でCu 2.5%, Mg 2%, Al 5.5%附近に存在する。このP₃より下るL $\rightleftharpoons$ Al₂+θ+Znの3元共晶反応はAl-Zn-Mg 3元系の340°の3元共晶に下降収斂する。またAl-Zn-Cu, Al-Zn-Mg系の3元共析反応と、P₂, P₃の各反応の結果生じた3元共析反応の計4個が275°において合一して4元共析反応を行う。この反応は相当広範囲に行われる。

(2) Zn-Cu-θ-MgZn₂ 界域

Zn-MgZn₂-θ 擬 3 元系より Cu 側の組織の試料についての実験結果より、この範囲の Zn 合金は Zn, Cu, θ,

(3) Zn-Al-θ-MgZn₂ 界域には 3 個の 3 元包共晶反応と 1 個の 4 元共析反応が存在する。

Table 5 The reactions of ternary and quaternary in Zn-Cu-θ-MgZn₂.

(a) Ternary reactions

The system Zn-Mg-Cu			The system Al-Zn-Cu			The system Cu-θ-MgZn ₂		
Sym.	Reaction		Sym.	Reaction		Sym.	Reaction	
p ₆	$L + \delta \rightleftharpoons \epsilon + \text{MgZn}_2$	525°	p ₉	$L + \delta \rightleftharpoons \eta + \epsilon$		p ₁₁	$L + \epsilon_2 \rightleftharpoons \eta + \text{MgZn}_2$	*
p ₇	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2$	390	p ₁₀	$L + \eta \rightleftharpoons \theta + \epsilon$		p ₁₂	$L + \eta \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 + \theta$	
p ₈	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$	380	p ₄	$L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta$	390°	(e ₅)	$L \rightleftharpoons \eta + \text{MgZn}_2 + \epsilon$	**

* ϵ_2 is the solid solution of the system Al-Cu.

** Quaternary reaction in Cu and Zn rich side.

(b) Quaternary reactions

Sym.	Reaction
P ₄	(p ₁₀ + p ₁₂ + e ₅) ... $L + \eta \rightleftharpoons \epsilon + \theta + \text{MgZn}_2$ 400° $\rightarrow L \rightleftharpoons \epsilon + \theta + \text{MgZn}_2$ (e _c)
P ₅	(p ₄ + p ₇ + e _c) ... $L + \epsilon \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2 + \theta$ 380° $\rightarrow L \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{MgZn}_2 + \theta$ (e _d)
P ₆	(p ₈ + p ₅ + e _d) ... $L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta + \theta$ 365° $\rightarrow L \rightleftharpoons \text{Zn} + \theta + \theta$ *

* Falls to e₃ of the system Zn-MgZn₂-θ.

MgZn₂ を結ぶ 4 面体界域の反応を行うものと考えて良いことがわかった。本界域においては Table 5 の如き反応を行うものと思われる。Fig. 6 は反応の推移図である。これによると Al-Zn-Cu 系の包共晶反応と Cu および Mg に富む側よりの包共晶、3 元共晶反応が約 400° で合一する。P₄ 点は 3 元包共晶点である。この P₄ より下の 3 元共晶反応と Al-Zn-Cu 系の p₄, Zn-Mg-Cu 系の p₇ の両包共晶反応が約 380° において合一する。P₅ は 3 元包共晶点である。さらにこれより下の 3 元共晶反応と Zn-Mg-Cu 系の p₈, Zn-MgZn₂-θ 系の p₅ の両包共晶反応は 365° で合一して P₆ なる 3 元包共晶点を生じる。この P₆ より下の 3 元共晶反応は Zn-MgZn₂-θ 擬 3 元系の 3 元共晶 e₃ に下降収斂する

IV. 総 括

- (1) Zn-Mg-Cu 3 元系の Zn 隅の状態図を明かにした。
- (2) この 4 元系の Zn 隅は Zn-MgZn₂-θ なる擬 3 元系により 2 個の界域に分割され、それぞれ別個の反応を行う。

Fig. 6 The diagram of reactions in Zn-Cu-θ-MgZn₂ range.

- (4) Zn-Cu-θ-MgZn₂ 界域では多くの 3 元包共晶反応後 Zn-MgZn₂-θ 擬 3 元系の 3 元共晶反応に下降する。

御懇篤な御指導を賜わった東京工業大学森永教授に感謝致します。