Zn-Cu-Mg 3 元系合金平衡状態図の亜鉛隅に関する研究*

山 田 正 夫** 松 木 賢 司**

Masao Yamada and Kenji Matuki : A Study of the Zn-rich Corner of the Zn-Cu-Mg Phase Diagram. The phase diagram of the Zn-Cu-Mg ternary system in the range of less than Cu 30 wt% and Mg 16 wt% was investigated by means of differential thermal analyses and microscopic examinations. The phase determination was also performed with the aid of EMPA analysis. The results were summarized as follows: (1) A new diagram was obtained in which the Zn-rich corner with compositions up to Cu 5 wt% and Mg 5 wt% was clarified in contrast to the previous diagrams reported by two other authors. (2) The liquidus surface of the $MgZn_2$ phase was found to exist, which resulted in the occurrence of a ternary peritecto-eutectic reaction. (3) In the range studied, five peritecto-eutectic reactions and one ternary eutectoid reaction were found to take place as follows:

(a) $L + \epsilon \rightleftharpoons \eta + Mg_2Zn_{11}$	367°C
(b) $L + D \rightleftharpoons \epsilon + Mg_2Zn_{11}$	378°C
(c) $L + MgZn_2 \rightleftharpoons Mg_2Zn_{11} + D$	380°C
(d) $L + \delta \rightleftharpoons \epsilon + D$	515°C
(e) $L + \gamma \rightleftharpoons \delta + D$	557°C
(f) $\delta \rightleftharpoons \epsilon + \gamma + D$	about 400°C.

(Received November 22, 1971)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾は既に展伸用 Zn-2.0%↑ Cu 合金に及ぼす微量元素添加の影響について研究し、その結果微量の Mg 元素を添加した場合、その機械的強度をいちじるしく高めるとともに、時効硬化現象などが現われることを知った。このような Mg 元素添加の影響を理解するためには、まず Zn-Cu-Mg 3 元系状態図の Zn 隅を明らかにする必要がある。

しかし本 3 元系状態図に関する従来の研究は、Köster⁽²⁾および渡辺⁽³⁾のもの以外には全くみられないようである。しかもこの両者の状態図は、その大筋については大体一致しているにかかわらず、Cu および Mg 成分の少ない Zn 隅の領域における相平衡の関係は全く異なっている。そこでこれらの点を明らかにするとともに、各相の平衡関係を知るため、Cu 30% 以下、Mg 16% 以下の成分範囲にわたる Zn 隅の全領域について研究した。

II. 本 3 元系平衡状態図に関連する従来の研究

1. 本 3 元系状態図を構成する各 2 元系状態図

本 3 元系状態図の基礎となる Zn-Cu 2 元系状態図は Hansen⁽⁴⁾によって総合されたものを採用した。Cu 30% までの範囲内には Zn 側より η , ϵ , δ および γ の各固溶体が

存在する。次に本 3 元系状態図のもう一方の基礎をなす Zn-Mg 2 元系状態図は、Samson⁽⁵⁾によって決定されたものを採用した。Mg 16% までの範囲内には Zn 側の η 固溶体のほか、 Mg_2Zn_{11} および $MgZn_2$ の金属間化合物を主体とした中間固溶体が存在する。さらに本 3 元系状態図で Mg 成分の多い側を規定するものとして、Köster⁽²⁾によって確かめられた $MgCu_2$ - $MgZn_2$ 準 2 元系状態図を採用した。 $MgCu_2$ に Zn が広い範囲にわたって固溶し (著者らは以後 D 固溶体と呼ぶ)、固溶 Zn 量の増加に従って (Mg は 16% 一定) Cu はしだいに Zn で置換され、Zn がちょうど 51% となると $CuMgZn$ の組成をもつ 3 元金属間化合物すなわち著者らのいわゆる D 化合物となる。もちろんこの化合物の結晶格子は $MgCu_2$ と同じ複雑立方 (C15) 型である。なおこの準 2 元系状態図には 1 個の包晶反応が存在している。本 3 元系状態図で Cu 成分の多い側を規定するもう一方の状態図として、やはり Köster⁽²⁾によって確定された準 2 元系状態図を採用した。これは Zn-Cu 2 元系状態図における γ 固溶体と成分 Mg との間に成立する準 2 元系である。この状態図は 16% Mg の D 化合物のところで分離することができる。

著者らの研究せんとする Zn-Cu-Mg 3 元系平衡状態図の Zn 隅は、以上に述べた 4 個の 2 元系で区切られた Zn 成分の多い側の 3 元系状態図である。

** 富山大学工学部生産機械工学科 (Department of Production Machining, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

* 1968 年 9 月本会仙台大会に発表

(1) 山田, 時沢, 松木: 富山大学工学部紀要, **22**(1971), 73, 85.

(2) W. Köster: Z. Metallk., **39**(1948), 352.

(3) 渡辺: 金属学会誌, **24**(1960), 672.

(4) M. Hansen: Const. of Binary Alloys, (1958), 650.

(5) S. Samson: Acta Chem. Scand., **3**(1949), 835.

† すべて重量%で表わす。

2. Zn-Cu-Mg 3 元系状態図の Zn 隅

すでに述べたように、本 3 元系状態図の Zn 隅に関する従来の研究結果は前述の二つの発表以外にはみられない。Koster の状態図では 520°, 375° および 370°C の各温度における 3 個の包共晶反応の存在が認められる。渡辺の状態図では 540°, 525°, 390° および 380°C の各温度における 4 個の包共晶反応の存在が認められ、さらに約 400°C における 3 元共析反応の存在が述べられている。このように両者の状態図における不変系反応の不一致は、主として Koster が Zn-Cu 2 元系に存在する δ 固溶体を無視して 3 元系状態図を作成したためである。このことと、各不変系反応温度の不一致を除外して考察すると、大体において両者の状態図の各反応面は対応していることがうかがわれる。しかしながら基本的に大きな相違が存在する。

それは最低温度における包共晶反応に対する考え方であって、Koster は最低温度の包共晶点を Zn-Cu 2 元系の包晶点より降下しているとしているのに対して、渡辺は Zn-Mg 2 元系の包晶点より降下しているとしていることである。なお両状態図とも D 以外には 3 元金属間化合物の存在を認めていない。

III. 実験方法

使用した地金は 99.998% 高純度亜鉛、電気銅および 99.9% 電解マグネシウムである。試料は Zn-15 および 20% Cu 母合金によって Cu 成分を、また Zn-40 および 50% Mg 母合金によって Mg 成分を、それぞれ添加した各種組成の合金 52 個である。すべてアルゴンガス雰囲気下で溶製し

た。化学分析の結果を Table 1 に示したが目標値にほぼ一致した。

実験は主として示差熱分析と光学顕微鏡による組織観察によった。示差熱分析は 2°C/min の冷却速度で冷却し、高感度記録計によって冷却曲線を自記せしめた。組織観察用腐食剤はパルメトロン No.2 を用いた。組織観察を終わった一部の試料は島津製 EMX-SM 型 X 線マイクロアナライザーによって相成分の確認を行なった。

IV. 実験結果と考察

示差熱分析曲線の代表例を Fig. 1 に示す。例示した示差曲線の各変化点は組織観察の結果などより次のように考えられた。(a) 図の試料 (番号 28) では 394°C で初晶 η を、369°C で共晶 $\eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ を晶出することを示し、(b) 図の試料 (番号 29) では 407°C で初晶 ϵ を、388°C で包晶 η を、377°C でさらに 2 次晶 η を晶出することを示している。また EPMA 分析の例を示すと、Photo. 1 は試料 (番号 47) のプロフィールで、これより ϵ と D の相確認を行なうことができる。

全試料の示差熱分析の結果は Table 2 にまとめて示した。最大 5 段階の変化点がそれぞれの組成に従って得られた。

まず Koster および渡辺の状態図で、基本的に異なる最低温度における不変系反応過程の検討を行なった。Mg 量を約 2% と一定にして、Cu 量のみを変化させた 5 個の試料 (番号 26, 27, 28, 29, 30) についての実験を最初に行なった。その結果 Fig. 2 に示すような断面状態図が得られた。

Table 1 Chemical compositions of the alloys used in the present work (wt%)

Sample No.	Nominal compo.			Analytical compo.			Sample No.	Nominal compo.			Analytical compo.		
	Cu	Mg	Zn	Cu	Mg	Zn		Cu	Mg	Zn	Cu	Mg	Zn
1	1.7	0.5	97.8	1.7	0.2	98.1	27	1.0	2.0	97.0	1.1	2.0	96.9
2	"	2.0	96.3	1.6	1.5	96.9	28	1.5	"	96.5	1.6	2.1	96.3
3	"	3.0	95.3	1.7	2.8	95.0	29	2.0	"	96.0	2.1	2.3	95.6
4	"	4.0	94.3	1.9	3.9	94.2	30	3.0	"	95.0	2.9	2.2	94.9
5	"	5.0	93.3	2.0	4.8	93.2	31	1.0	5.0	94.0	0.9	4.8	94.3
6	"	6.0	92.3	1.9	5.5	92.6	32	2.0	"	93.0	2.3	5.2	92.5
7	"	7.0	91.3	1.9	7.1	91.0	33	4.0	"	91.3	3.9	5.4	90.7
8	"	8.0	90.3	1.8	8.1	90.1	34	7.0	"	88.3	6.8	5.2	87.0
9	"	10.0	88.3	1.7	9.6	88.7	35	11.0	"	84.0	10.7	5.3	84.0
10	"	12.0	86.3	1.9	12.4	85.7	36	16.0	"	79.0	15.9	4.8	79.3
11	"	14.0	84.3	1.7	13.6	84.7	37	19.0	"	76.0	19.7	4.6	75.7
12	6.0	0.5	93.5	6.7	0.1	93.2	38	23.0	"	72.0	21.9	5.2	72.9
13	"	2.0	92.0	6.8	0.8	92.4	39	30.0	1.0	69.0	32.2	0.8	67.0
14	"	3.0	91.0	6.0	2.4	91.6	40	2.0	7.0	91.0	2.3	7.5	90.2
15	"	5.0	89.0	6.7	4.2	89.1	41	2.5	2.5	95.0	2.7	2.3	95.0
16	"	7.0	87.0	6.0	6.5	87.5	42	7.0	7.0	86.0	7.0	6.8	86.2
17	"	10.0	84.0	6.0	11.4	82.6	43	8.0	2.5	89.5	7.8	3.2	89.0
18	"	14.0	80.0	6.4	13.5	80.1	44	9.0	9.0	82.0	9.8	7.9	82.3
19	15.0	0.5	84.5	15.3	0.4	84.3	45	16.0	0.5	83.5	16.2	0.1	83.7
20	"	1.0	84.0	15.9	0.8	83.3	46	18.0	3.0	79.0	18.9	3.1	78.0
21	"	2.0	83.0	14.7	2.2	83.1	47	18.0	12.0	70.0	17.1	11.0	71.9
22	"	5.0	80.0	15.5	6.1	78.4	48	23.0	3.0	74.0	23.3	2.0	74.7
23	"	7.0	78.0	15.4	7.4	77.2	49	0.6	15.0	84.4	0.8	12.5	86.7
24	"	9.0	76.0	15.0	9.0	76.0	50	6.0	8.0	86.0	6.5	8.1	85.4
25	"	12.0	73.0	14.8	12.6	72.6	51	6.0	12.0	82.0	5.9	13.1	81.0
26	0.5	2.0	97.5	0.6	1.9	97.5	52	15.0	8.0	77.0	14.9	8.0	78.1

Fig.1 Typical cooling curves in thermal analysis
a : Differential, b : Normal (Sample No.28 and 29)

Photo.1 EPMA profiles of sample No.47

Table 2 Rest points in cooling curves (°C)

Sample No.	1 st pt.	2 nd pt.	3 rd pt.	4 th pt.	5 th pt.	Sample No.	1 st pt.	2 nd pt.	3 rd pt.	4 th pt.	5 th pt.
1	419	408			360	27	393	358			
2	413	400			364	28	394	369			
3	385			378	367	29	407	388			377
4	381			370	366	30	450				367
5	408			385	376	31	392	370			
6	430			384	378	32	420			390	378
7	503				378	33	466			387	377
8	543				378	34	503	476			378
9	591				380	35	572	525		513	378
10	612				380	36	615	568	557	515	
11	615	410				37	655	603	557	515	
12	533	427				38	668	601	557		
13	521	420			366	39	790	720			
14	500	382			367	40	501	403			378
15	485	461			378	41	448				367
16	550	502			378	42	580				378
17	652	539			377	43	519	442			378
18	660	552				44	624			515	379
19	658	583	468			45	662	593	478		
20	661	587	460			46	667			516	
21	642		525	497	380	47	708	586	557		378
22	605	583	557	515		48	712	565	557		
23	599		557	515		49	580				380
24	665	620	556	516		50	620	516			378
25	705	640	557			51	649	548			
26	394	357				52	628		555	515	

観察組織の代表例として **Photo. 2** および **3** を示す。Photo. 2 の初晶は γ で、そのまわりに共晶 $\gamma + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ がみられる。Photo. 3 の初晶 ϵ は中央部にみられる 特異な形をした白色相であり、その周囲に共晶 $\epsilon + \gamma$ および 2 次晶 γ がみられる。その他の試料の組織とくにその初晶を調べることによって、**Fig. 3** のような本 3 元系 Zn 隅の拡大状態図が得られた。この図によると Zn-Cu 2 元系状態図の包晶点 P_1 は、

細い破線で示される渡辺のものと類似のコースを通して不変系反応点 S_1 に降下している。この反応は 367°C における次のような包共晶反応であると考えられた。

この反応が終わると液相は Zn-Mg 2 元系状態図の共晶点 E_2 に落ちこんで凝固を終わる。すなわちこの不変系反応後の過程は Köster のものと同様である。しかし著者ら

の状態図では Zn-Mg 2 元系状態図の包晶点 P_4 は Mg 量の多い側に現われる不変系反応点(後述の S_3)に降下して行く。それゆえ図に実線で示した Köster のものとも異なった新しい Zn-Cu-Mg 3 元系状態図の Zn 隅が得られた。このことは前二者の実験点が少ないために、著者らのような明確な結果が得られなかったものと思われる。

次に本研究範囲内の平衡関係を明らかにするため、4 種類の断面状態図を作成した。Cu を 1.7, 6.0 および 15.0% と一定にした場合のそれらを Fig. 4, 5 および 6 に示した。

Fig. 2 Vertical section at 2% Mg in the Zn-Cu-Mg system

Photo. 2 Zn-1.6% Cu-2.1% Mg primary η , eutectic $\eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ($\times 100$)

Photo. 3 Zn-2.1% Cu-2.3% Mg primary ϵ , eutectic $\eta + \epsilon$, secondary η ($\times 100$)

Fig. 4 では 3.0~5.0% Mg で前記(1)の包共晶反応に関与し、4.5~12.5% Mg で 378°C における次の包共晶反応に

Fig. 3 Primary surface of each phase in the equilibrium diagram of the Zn rich corner of the Zn-5% Cu-5% Mg system

Fig. 4 Vertical section at 1.7% Cu in the Zn-Cu-Mg system

Fig. 5 Vertical section at 6% Cu in the Zn-Cu-Mg system

Fig. 6 Vertical section at 15% Cu in the Zn-Cu-Mg system

関与することが知られる。

なお、この断面状態図では 380°C における次の包共晶反応には関与しない。

Fig. 5 では 1.0~3.5 および 3.0~12.5% Mg で、それぞれ前記 (1) および (2) の包共晶反応に関与する。Fig. 6 では 1.5~2.5% Mg で前記 (2) の包共晶反応に関与する。さらに 2.0~11.0% Mg で 515°C における下記 (4) の包共晶反応に関与し、4.8~14.0% Mg で 557°C における下記 (5) の包共晶反応にも関与する。

Fig. 7 は Mg 5% 一定の場合の断面状態図であり、2.0~12.5, 8.5~19.5 および 14.0~28.0% Cu で前記 (2), (4) および (5) の包共晶反応に関与する。

Fig. 7 Vertical section at 5% Mg in the Zn-Cu-Mg system

次に上述の相の判定のために行なった顕微鏡組織の例を Photo. 4~15 に示す。Photo. 4 は初晶 γ と共晶 $\gamma + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 、Photo. 5 は初晶 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ と共晶 $\gamma + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ の組織である。Photo. 6 は初晶 D と包晶 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ および包共晶 $D + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \epsilon$ の組織である。Photo. 6 中に記入した実線 AB 内にある角ばった黒色物は EPMA 分析の結果ケイ化物であり、今の場合の研究には関係のないものである。Photo. 7 は大き

Photo. 4 Zn-1.6% Cu-1.5% Mg primary γ , eutectic $\gamma + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ($\times 40$)

Photo. 5 Zn-1.9% Cu-3.9% Mg primary $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, eutectic $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \gamma$ ($\times 40$)

な初晶 D と包晶 MgZn_2 および包共晶 $D + \text{MgZn}_2 + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ の組織である。Photo. 8 のやや球形をした白色相は初晶 ϵ であるが、これは実線 AB の部分の EPMA 分析によって確かめられた。この初晶の周囲に多量の包晶 γ があり、さらにその間に包共晶 $\epsilon + \gamma + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ が存在する。Photo. 9 の初晶は ϵ であり、共晶 $\epsilon + D$ も存在するが、D の結晶化の傾向が大きい (このことは従来の研究⁽²⁾⁽³⁾によっても認められている)、あたかも初晶のような棒状をなしている。この組成のものは最後に包共晶 $\epsilon + D + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ を晶出するが、棒状晶 D のまわりに包晶的に変化した $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ が認められ、このことも D の結晶化の傾向が大きいことに関連するものと考えられた。これらのことは実線 AB の部

Photo.6 Zn-2.0% Cu-4.8% Mg primary D, peritectic Mg_2Zn_{11} , peritectic eutectic $D + Mg_2Zn_{11} + \epsilon$ ($\times 40$)

Photo.10 Zn-6.0% Cu-11.4% Mg primary D, eutectic $D + MgZn_2$ ($\times 40$)

Photo.7 Zn-1.8% Cu-8.1% Mg primary D, peritectic $MgZn_2$, peritectic eutectic $D + MgZn_2 - Mg_2Zn_{11}$ ($\times 40$)

Photo.11 Zn-14.7% Cu-2.2% Mg primary δ , eutectic $\epsilon + \delta$ ($\times 100$)

Photo.8 Zn-6.8% Cu-0.8% Mg primary ϵ , peritectic η , peritectic eutectic $\epsilon + \eta + Mg_2Zn_{11}$ ($\times 100$)

Photo.12 Zn-15.5% Cu-6.1% Mg primary γ , eutectic $\gamma + D$ ($\times 100$)

Photo.9 Zn-7.8% Cu-3.2% Mg primary ϵ , eutectic $\epsilon + D$, peritectic eutectic $\epsilon + D + Mg_2Zn_{11}$ ($\times 40$)

Photo.13 Zn-14.8% Cu-12.6% Mg primary D, eutectic $D + \gamma$ ($\times 40$)

Photo.14 Zn-23.3% Cu-2.0% Mg primary γ , eutectic $\gamma+D$, ternary eutectoid $\gamma+D+\epsilon$ ($\times 100$)

Photo.15 Zn-0.5% Cu-12.5% Mg primary $MgZn_2$, peritectic D , peritectic eutectic $MgZn_2+D+Mg_2Zn_{11}$ ($\times 100$)

分の EPMA 分析で確かめられた。Photo.10 は大きく棒状に晶出した初晶の D および共晶 $D+MgZn_2$ の組織である。Photo.11 では初晶 δ と、その間に黒灰色の $\epsilon+\delta$ 微細共晶が存在している。この初晶 δ は状態図的には 3 元共析分解 ($\delta \rightleftharpoons \epsilon+\gamma+D$) によって $\epsilon+\gamma+D$ になるべきであるが顕微鏡組織的には確認されない。Photo.12 では初晶の γ と共晶の $\gamma+D$ がみられる。Photo.13 の大きな白色相は初晶 D で、その周囲の小さな白色相は共晶 $D+\gamma$ の D である。これらのことも実線 AB の部分の EPMA 分析により確かめられた。Photo.14 は多量の初晶 γ と黒色針状の共晶 $\gamma+D$ および包共晶 $\gamma+D+\delta$ の組織である。 δ は約 400°C で 3 元共析反応により $D+\gamma+\epsilon$ に分解するが、写真では白色相としてみられる。Photo.15 では初晶 $MgZn_2$ がその大部分を占め、その周囲に包晶 D と包共晶 $MgZn_2+D+Mg_2Zn_{11}$ がみられる。この試料の組成は Cu 量が比較的小さいので Zn-Mg 2 元系の場合と類似の組織となるが、白色相 D の存在が異なる。さらにその他の合金の組織観察の結果などより、本 3 元系における $MgZn_2$ 初晶面の存在を確かめることができた。この初晶面は従来の研究では認められていなかったものである。

以上の断面状態図と組織観察の結果より、Zn-Cu-Mg 3

元系状態図の Zn 隅の初晶面は Fig.8 に示すようなものとなった。D 初晶面が中央部の大部分を占め、これに Zn-Cu 2 元系側の η , ϵ , δ および γ 初晶面が交わり $E_1S_3S_4S_2S_1E_2$ 共晶線を形成する。この共晶線に Zn-Cu 2 元系状態図の包晶点 P_1 , P_2 および P_3 より包晶線が降下して、それぞれ S_1 , S_4 および S_5 の各包共晶点ができる。また D 初晶面に Zn-Mg 2 元系側の η , Mg_2Zn_{11} および $MgZn_2$ 初晶面が交わり $P_5E_3S_3S_2$ 線が形成される。このうち P_5E_3 および S_3S_2 線は包晶線で、 E_3S_3 線は共晶線である。Zn-Mg 2 元系状態図の包晶点 P_4 より包晶線が降下して S_3 の包共晶点ができる。これより共晶線が出発するも直ちに包晶線に変化し、前述の $E_1S_3S_4S_2S_1E_2$ 共晶線と交わって S_2 の包共晶点ができる。 P_4S_3 包晶線と $P_5E_3S_3S_2$ 線の存在、すなわち $MgZn_2$ 初晶面の存在が、従来の研究結果とは異なるもっとも基本的な点である。

結局本 3 元系状態図の Zn 隅には次の 5 個の包共晶点の存在が認められた。すなわち S_1 (2.0% Cu, 3.4% Mg), S_2 (2.2% Cu, 3.8% Mg), S_3 (0.5% Cu, 5.5% Mg), S_4 (8.0% Cu, 5.0% Mg) および S_5 (12.0% Cu, 6.0% Mg) の各点である。それぞれの点に該当する不変系反応は、前記(1), (2), (3), (4) および (5) の式で示された包共晶反応である。なお本研究の組成範囲内には、約 400°C における次の 3 元共析反応にも一部関与している。

この反応は既に渡辺⁽³⁾によっても確かめられたものである。

以上を総合して、Fig.9 に示すような本 3 元系平衡状態図の Zn 隅が得られた。従来の研究者のものと対比して、前記 5 個の包共晶反応を Table 3 に示した。各相の表示は著者らのものと一致するようにしてある。各反応温度は研究者によって多少の相違はあるが大体一致していることがわか

Fig.8 Liquidus surface of the Zn-rich corner of the Zn-Cu-Mg system

Fig.9 Equilibrium diagram of the Zn-rich corner of the Zn-Cu-Mg system

Table 3 The nonvariant reactions and their temperatures in the present work, together with the previous results on the Zn-rich corner of the Zn-Cu-Mg system

Author	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
W. Köster	$L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 370°C	$L + D \rightleftharpoons \varepsilon + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 375°C		$L + \gamma \rightleftharpoons \varepsilon + D$ 520°C	
H. Watanabe		$L + D \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 380°C	$L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + D$ 390°C	$L + \delta \rightleftharpoons \varepsilon + D$ 525°C	$L + \gamma \rightleftharpoons \delta + D$ 540°C
Present work	$L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 367°C	$L + D \rightleftharpoons \varepsilon + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 378°C	$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + D$ 380°C	$L + \delta \rightleftharpoons \varepsilon + D$ 515°C	$L + \gamma \rightleftharpoons \delta + D$ 557°C

る。しかし、それぞれの反応過程は異なっており、Köster は δ を無視するとともに、D と MgZn_2 との区別をしなかった。渡辺は δ を考慮したが、やはり D と MgZn_2 との区別をしていない。結局、包共晶反応の数としては、Köster が 3 個、渡辺が 4 個であるに対して著者らは 5 個認めたわけである。著者の状態図における諸反応を Table 4 にまとめて表示した。

Table 4 The reactions on the Zn-rich corner of the Zn-Cu-Mg system

$ \begin{array}{l} L + \gamma \rightleftharpoons \delta (\text{Zn-Cu}) \quad L \rightleftharpoons \gamma + D (\text{Mg-}\gamma) \\ (\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2) \quad L + D \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 \\ \downarrow \\ L \rightleftharpoons D + \text{MgZn}_2 \quad (\text{Zn-Mg}) \quad L + \gamma \rightleftharpoons \delta + D \quad \dots (557^\circ\text{C}) \\ L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} \quad L + \delta \rightleftharpoons \varepsilon \quad L \rightleftharpoons \delta + D \quad \delta \rightleftharpoons \gamma + D \\ (380^\circ\text{C}) \quad L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + D \quad L + \delta \rightleftharpoons \varepsilon + D \quad \dots (515^\circ\text{C}) \\ \downarrow \\ \text{MgZn}_2, \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}, D \quad L + D \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} \quad L \rightleftharpoons \varepsilon + D \quad \delta \rightleftharpoons \varepsilon + D \quad \delta \rightleftharpoons \varepsilon + \gamma (\text{Zn-Cu}) \\ (378^\circ\text{C}) \quad \dots L + D \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \varepsilon \quad \delta \rightleftharpoons \varepsilon + \gamma + D \quad \dots (\text{about } 400^\circ\text{C}) \\ \downarrow \\ \varepsilon, \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}, D \quad L \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \varepsilon \quad (\text{Zn-Cu}) \quad L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta \quad \varepsilon, \gamma, D \\ \downarrow \\ L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} \quad \dots (367^\circ\text{C}) \\ \downarrow \\ \varepsilon, \eta, \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} \quad L \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} (\text{Zn-Mg}) \end{array} $	

V. 総 括

(1) Zn-Cu-Mg 3 元系平衡状態図の Zn 隅、すなわち Cu 30% 以下、Mg 16% 以下の範囲について研究し、その結果 Fig. 9 の新しい状態図を得た。

(2) 従来の研究で全く異なっていた Cu 5% 以下、Mg 5% 以下の部分を最初に検討し、その結果 Fig. 3 の新しい状態図を決定することができた。

(3) 本 3 元系平衡状態図には MgZn_2 の初晶面の存在することを確かめ、それによってもって新しい包共晶反応の存在を明らかにした。

(4) 本 3 元系平衡状態図の範囲内には次の 5 個の包共晶反応と 1 個の 3 元共析反応の存在することを認めた。

- $L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 367°C
- $L + D \rightleftharpoons \varepsilon + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 378°C
- $L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + D$ 380°C
- $L + \delta \rightleftharpoons \varepsilon + D$ 515°C
- $L + \gamma \rightleftharpoons \delta + D$ 557°C
- $\delta \rightleftharpoons \varepsilon + \gamma + D$ 約 400°C