

# Zn-Al 系合金の常温時効に伴う発熱現象について

—組成および溶体化組織の影響—

Exothermic Phenomenon Accompanied  
with Natural Aging of Zn-Al System Alloys.  
(Influence of Composition and Solutionized Structure.)

田中 武雄\*      大内 宏\*  
Takeo Tanaka\*    Hiroshi Ohouchi\*

## 1. 緒 言

Zn-Al 合金として知られる Zn-Al 系合金は、優れた機械的性質や良好な鋳造性を示すことから、鋳鉄にとってかわる新しい鋳造材料として近年急速に注目を集めている<sup>1)2)</sup> しかしながら、本系合金では、Fig. 1 の平衡状態図<sup>3)</sup> に示されるように  $\beta$  固溶体領域がきわめて広範囲にわたって存在することや亜鉛およびアルミニウムとの密度差などのために、その鋳造組織に著しい偏析<sup>4)5)</sup> が発生する。このため鋳放し材の機械的性質や寸法などが経時変化を示し、本系合金を実用材料として使用するに当たっては、長時間の溶体化処理と時効処理を施して安定化させることが必要となる。

筆者らは、安定化処理を行う過程で、溶体化処理後の本系合金試料が室温に放置した状態で自己発熱（仮称、以下発熱と呼ぶ）することを経験した。この特異な発熱現象については、こ

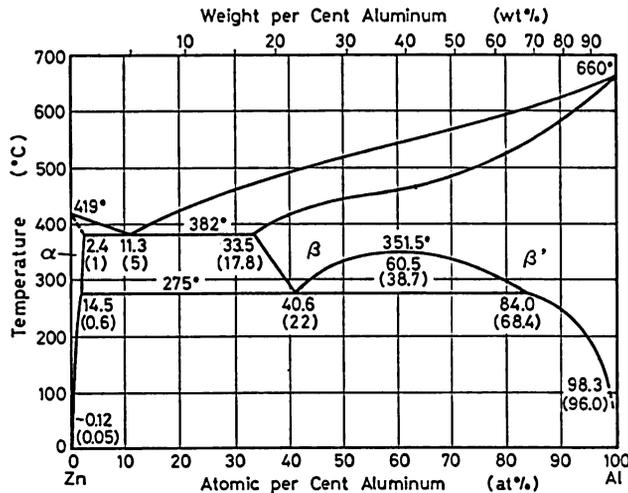


Fig. 1 Zn-Al system equilibrium phase diagram by Hansen.<sup>3)</sup>

昭和63年3月31日原稿受理

\*大阪産業大学工学部

れまでいくつかの報告<sup>6)~9)</sup>でその発生が確認されているが、原因やメカニズムなど十分に明らかになっていない点が多い。

本報では、本系合金の常温時効に伴って生ずる発熱現象について調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

99.99%純度の亜鉛およびアルミニウムを使用し、アルミニウム量が4%から30%までの6種類の組成のZ A合金をTable 1に示す溶解鑄造条件で溶製した。なお、鑄型には鑄鉄用Yブロックを使用し、鑄塊寸法を底部肉厚：25mm、上部最大肉厚：50mm、幅：200mmとした。このYブロック鑄塊底部の健全部から直径： $\phi$  21mm、長さ：50mmの円柱状試料を採取し、その中心部に直径： $\phi$  4 mm、深さ：30mmの温度測定孔を加工して以下の実験に供した。

Table 1 Cast conditions of Zn—Al system alloys.

Name of Alloy	ZA 4	ZA10	ZA15	ZA20	ZA22	ZA30
Contents of Aluminum (wt%)	4	10	15	20	22	30
Temperature of Smelting (°C)	540	580	610	630	640	660
Temperature of Pouring (°C)	490	530	560	580	590	610

(Temperature of smelting and pouring had been respectively set for approximately +150°C and +100°C from liquidus line.)

Z A 4 から Z A 30 までの合金組成の各円柱 ( $\phi$  21mm×50mm) 試料について、350°Cで200h溶体化加熱保持後0°C氷水中に急速投入して溶体化処理し、そのまま氷水中に1 min保持した後氷水中から取り出し、直ちに水滴を除去した後 Fig. 2 に示す断熱ケースに挿入して温度測定を開始した。本実験では、温度測定用に線径： $\phi$  0.3mmのKタイプの熱電対を使用し、測定雰囲気温度を室温とした。また、試料を氷水中から取り出して、室温断熱ケースに挿入した時に生じる試料温度変化と正味の発熱温度とを分離するため、示差熱分析法を利用した。ここでは、標準試料として発熱測定用溶体化処理試料と同一の組成および寸法のZ A合金に予め安定化処理を施して準備し、これを発熱測定用試料の氷水中投入以降の操作と同時にしない、標準試料と溶体化処理試料との示差温度を測定して発熱温度とした。なお、標準試料の安定化処理は350°Cで200h溶体化加熱後0°C氷水中急冷して溶体化処理した後、さらに100°Cで24h加熱保持して人工時効を施すことによって行った。

さらにZ A 22合金について溶体化加熱保持時間を0 hから200hまで変化させたときの発熱温度を上記の方法に準じて測定し、溶体化加熱時間と発熱との関係を調べた。

それぞれの試料の断面組織についてSEM観察し、溶体化組織と発熱との関係を調べた。なお、Z A 22合金については、溶体化処理後人工時効を施して得られる安定化組織と350°Cで200h溶体化加熱保持後続けて10°C/hの平均冷却速度で冷却させた組織とを比較した。

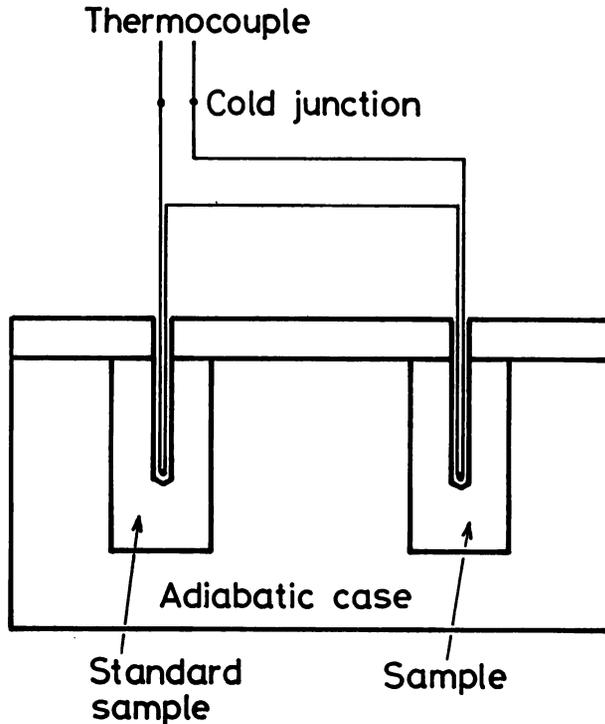


Fig. 2 Schematic illustration of isothermal measurement for exothermic reaction accompanied with natural aging of ZA alloys.

Sample; Experimental sample of ZA alloy which had been carried out annealing at 350°C followed by quenching in ice-water.

Standard sample; ZA alloy with identical compositions of experimental sample, which had been carried out stabilizing treatment (artificial aging for 24h at 100°C, after annealing for 200h at 350°C followed by quenching in ice water).

### 3. 結果および考察

#### 3-1 合金組成による発熱の変化

ZA4 から ZA30 までの合金試料の溶体化処理後の代表的な発熱曲線を Fig. 3 に示す。これらの示差発熱曲線は合金組成によって異なった発熱温度を示すが、いずれの組成とも比較的早期に発熱を開始し、発熱時間に著しい差異はない。これらの示差発熱曲線から求めたピーク示差熱温度： $\Delta T_P$  とアルミニウム量との関係を Fig. 4 に示す。 $\Delta T_P$  はアルミニウム量：15～22% で 80°C 以上を示し、他の組成ではこれよりも小さい。また、ZA22 は  $\Delta T_P = 91^\circ\text{C}$  という最も高い発熱温度を示す。

Fig. 1 の平衡状態図にはアルミニウム量：22% 組成にモノテクトイド点が存在し、本実験条件範囲の組成では冷却過程のモノテクトイド反応による  $\beta \rightarrow \alpha + \beta'$  の分解量が 22% A1 組成で最大となることが容易に理解できる。本系合金の発熱に関して、Hanson<sup>6)</sup> や加藤ら<sup>7)</sup> はこのような発熱は常温時効に伴って起こる  $\beta$  相の分解が原因となると述べている。このような観点においては分解量が最大となるモノテクトノド組成で最大のピーク発熱温度を示すと考えられる。

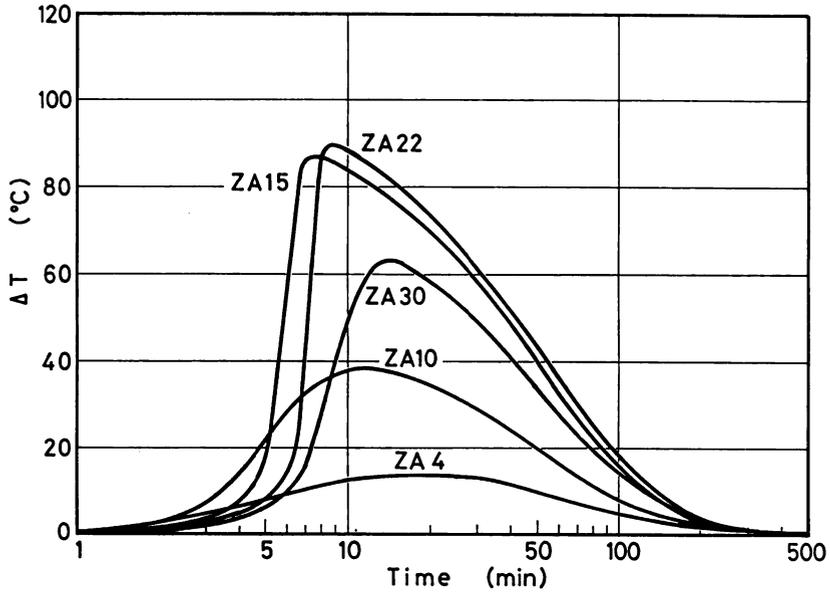


Fig.3 Curves of exothermic reaction accompanied with natural aging after annealing for 200h at 350°C followed by water quenching, when compositions of ZA alloy had been varied between ZA4 to ZA30.

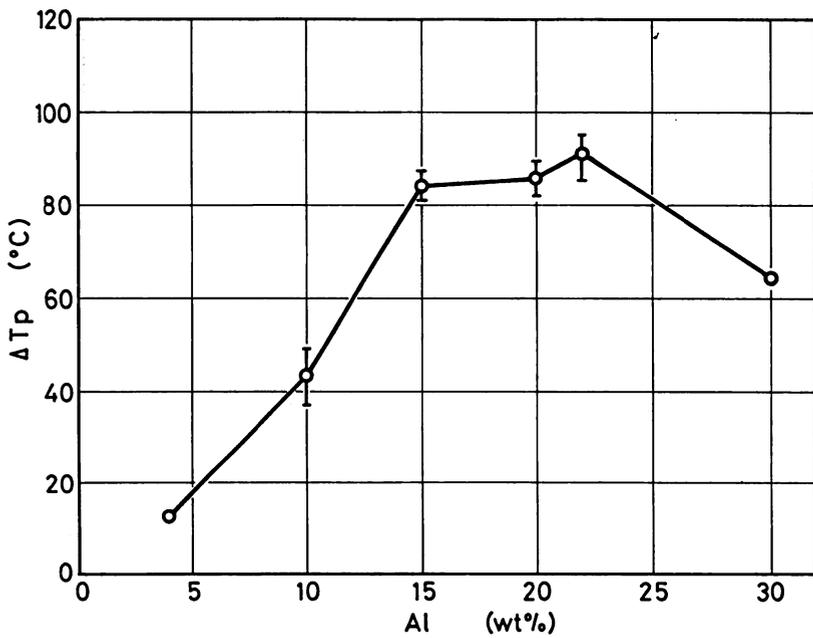


Fig.4 Relationship between  $\Delta T_p$  and concentration of aluminum on exothermic reactions of ZA alloys.  
 $\Delta T_p$ : Peak temperature of exothermic reaction.

### 3-2 ZA22合金の平衡組織

Photo 1 にモノテクトイド組成であるZA22合金の鑄造組織と、各熱処理段階で得られる代表的な組織のSEM写真を示す。(A)の鑄造組織には、別報<sup>5)</sup>で詳述したようにコアードデンドライトとその間隙に晶出した非平衡共晶相が存在し、著しいマイクロ偏析が認められる。このような鑄造組織は350℃で200h溶体化加熱することによって(B)のように均質化される。さらにその後均質かつ安定な相を現出させるための熱処理手段として、溶体化されたβ固溶体を急冷して常温にもちきたした後人工時効を施して過時効させる方法と、β固溶体領域から徐冷してほぼ平衡な条件でモノテクトイド反応を完了させる方法とが考えられる。(C)は前者によって得られた人工時効組織であり、超塑性<sup>10)11)</sup>を現出させる微細粒状組織を呈する。(D)は後者によって得られたモノテクトイド組織で微細層状組織を呈し、両者の組織の特徴は著しく異なる。(D)の層状組織はFe-C系合金にられるパーライト組織に類似しており、モノテクトイド反応による $\beta \rightarrow \alpha + \beta'$ の分解で生じたものである。このときのモノテクトイド反応に伴う発熱は熱分析曲線上に冷却停点として観察される。これに対して(C)の微細粒状組織は時効析出によって形成されるものであり、(D)のような連続性を示さない。また、

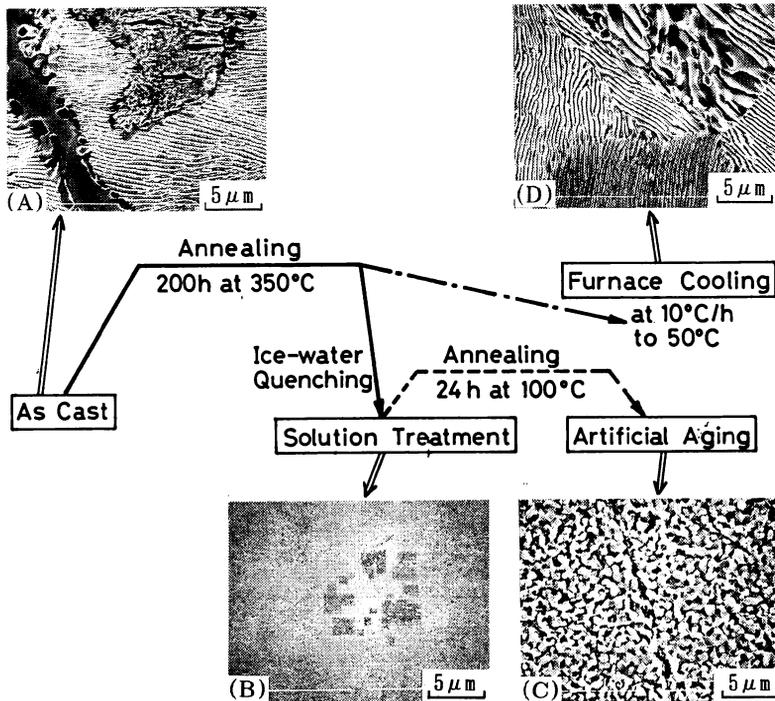


Photo 1 Typical structures of ZA22 alloy (SEM) and schematic illustration of heat-treatment processes.

- (A) : As cast structure.
- (B) : Solutionized structure obtained by annealing for 200h at 350℃ followed by ice-water quenching.
- (C) : Artificial aging structure obtained by annealing for 24h at 100℃ after solution treatment.
- (D) : Furnace-cooled structure obtained by annealing for 200h at 350℃ followed by slowly cooling at the mean rate of approximately 10℃/h.

(C) のような微細粒状相は常温時効によって析出する相と本質的に同一であると考えられる。一方、(B) の溶体化組織はきわめて高い均質性を示し、常温にもちきたされた $\beta$ 固溶体における析出反応は溶体化の完成度に伴って大きくなるため発熱量も大きくなると考えられる。したがって、溶体化処理組織の均質性の差異によって発熱の大きさに変化があると考えられる。しかしながら、このような予測に反して以下のような現象がみられる。

### 3-3 溶体化組織の均質性と発熱

Z A 22合金の溶体化加熱保持時間を種々に変化させた場合の代表的な発熱曲線を Fig. 5 に、溶体化加熱保持時間とピーク温度との関係を Fig. 6 に示す。 $\Delta T_p$ は加熱保持時間：1.5h以下では保持時間の増加とともに大きくなるが、1.5h以上では溶体化加熱保持時間にかかわらずほぼ一定の値を示す。また、1.5h以上の発熱曲線はほぼ同一のピーク温度およびピーク面積を示し、それぞれの発熱量はほぼ同一であると考えられる。

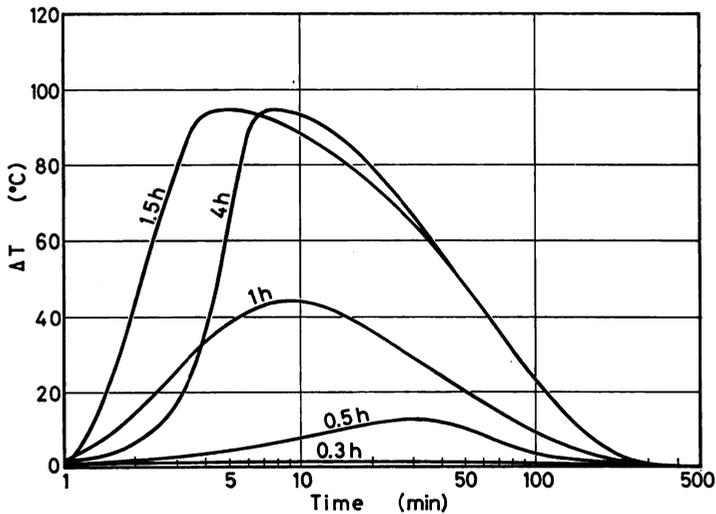


Fig.5 Typical exothermic reaction curves on ZA22 alloy with various annealing time.

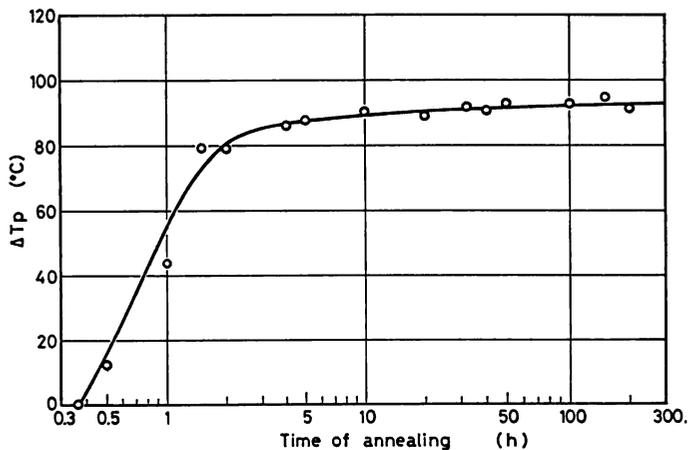


Fig.6 Relationship between  $\Delta T_p$  and time of annealing at  $350^\circ\text{C}$ , on exothermic reactions of ZA22 alloy.

$\Delta T_p$ : Peak temperature of exothermic reaction.

一方、Photo 2 に溶体化加熱保持時間を変化させて発熱測定を行なった後の組織を示すが、溶体化組織は加熱保持時間によって著しく異なる。すなわち、80h以上加熱保持した組織はかなり均質化されているのに比べて50h以下では溶体化が不完全である。特に溶体化加熱時間：4 h以下では、鑄造組織にみられた $\beta$ デンドライトのコアード組織が残存しており、溶体化はきわめて不完全である。このように50h以下の溶体化組織に均質性の差異が認められるにもかかわらず、Fig. 6 に示すように1.5h以上で $\Delta T P$ が一定となることから、本発熱現象は溶体化組織とは直接関係しないことがわかる。

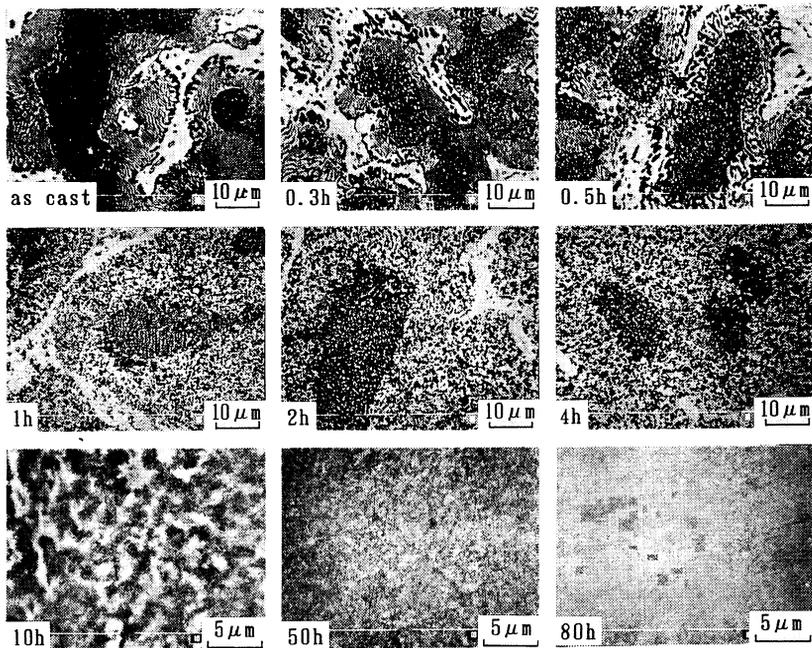


Photo 2 SEM images of solutionized structure of ZA22 alloys with various annealing time.

(Figures affixed with h on each photographs are annealing time at 350°C.)

一方、Fig. 7 に350°Cに保持した炉中へ投入した試料の昇温曲線を示すが、加熱を開始した試料がモノテクトイド分解反応を完了して $\beta$ 固溶体領域に達するのに0.5h以上を要し、さらに所定の溶体化加熱温度に達するのにほぼ1.5hを要することが確認できる。このことはFig. 6 の関係と密接に関連するものと考えられ、試料温度がモノテクトノド点を越えて $\beta$ 固溶体領域に持ち込まれた後急冷された試料においては、加熱保持時間に影響される溶体化の進行程度よりも加熱された試料温度そのものが急冷後の発熱に影響することになる。

本系合金ではモノテクトイドループに沿ってG.P. ゾーンの準安定溶解度ギャップとスピノータル線が存在する<sup>12)</sup>ことや、本系合金の時効過程が

$\beta$ 固溶体 $\rightarrow$ 球状G.P. ゾーン $\rightarrow$ 回転楕円体状G.P. ゾーン $\rightarrow$  $\beta'$ R遷移相 $\rightarrow$  $\beta'$ 遷移相 $\rightarrow$  $\alpha$ 相<sup>12)</sup>となることが報告されている。このことから本系合金の発熱は基本的にはスピノーグル分解とG.P. ゾーンの生成<sup>13)</sup>を伴う時効に起因するものと考えられる。しかしながら、その現象は顕微鏡視野で観察できる組織形態とは著しく異なる規模のものであり、さらに複雑な熱力学的性質の関与があると考えられる。

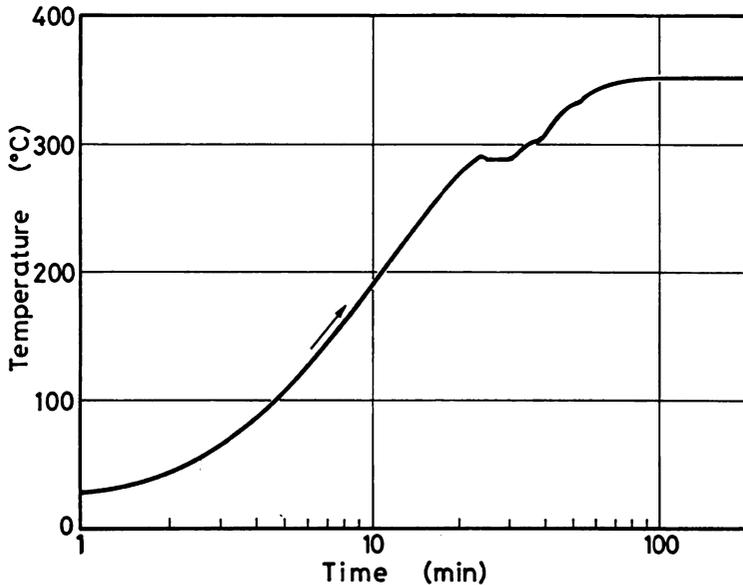


Fig.7 Heating curve of ZA22 sample which inserted into annealing furnace holding at 350°C.

本報では発熱に関する現象把握に止どまるが、今後、更に詳細に追試して究明することとする。

#### 4. 総 括

Zn-Al 系合金の常合金の常温時効に伴う発熱現象に関し、本実験範囲で以下のことを確認した。

- (1) ZA 4 から ZA 3 0 までの組成の Zn-Al 系合金では、溶体化加熱急冷後の試料を常温に放置したとき発熱がみられる。この発熱温度は ZA 2 2 組成で最大となり、91°C のピーク発熱温度を示す。
- (2) ZA 2 2 合金の平衡組織は、溶体化加熱後緩徐冷してモノテクトイド反応を完了させた場合微細層状組織を呈し、溶体化処理後過時効させた場合微細粒状組織を呈する。
- (3) ZA 2 2 合金の常温時効に伴う発熱については、溶体化加熱保持時間が 1.5 h 以上の場合、溶体化加熱保持時間の長短および組織の溶体化進行程度にはほとんど関係なくほぼ一定の発熱を示す。この 1.5 h という時間は溶体化加熱を開始した試料温度が本実験で設定した溶体化加熱温度：350°C に到達する時間に相当する。

終わりに、本研究遂行に当たりご指導を戴いた関西大学名誉教授工学博士津田昌利先生に厚く感謝の意を表す。また、本研究の一部は大阪産業大学産業研究所特別研究費によって行なわれたことを記し、深謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) M. J. Barber, P. E. Jones : Foundry Trade Journal, 148(1980), 114.
- 2) Foundry Trade Journal : 155(1983), 85.
- 3) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, (1958), 148.

- 4) 津田昌利, 小林武, 大内宏, 江川勝一, 津田政信: 鑄物, 56(1984), 10, 585.
- 5) 田中武雄, 大内宏: 大阪産業大学論集自然科学編: 79(1988), 29.
- 6) D. Hanson, M. L. V. Gayler: Journal of the Institute of Metals, 27(1922), 267.
- 7) 加藤光治, 河合栄一郎, 六碕賢亮, 宮川松男, 日本金属学会誌, 38(1974), 6, 539.
- 8) 神田勝弘, 江川勝一, 小林武, 津田昌利: 日本鑄物協会第108回全国大会講演会概要集, (1985・10), pp. 89.
- 9) 神田勝弘, 江川勝一, 小林武, 津田昌利: 日本鑄物協会第109回全国大会講演概要集, (1986・5), pp. 81.
- 10) 津田昌利, 小林武, 大内宏, 田中武雄: 日本鑄物協会第104回全国大会講演概要集, (1983・9), pp. 71.
- 11) 広橋光治, 河合栄一郎, 六碕賢亮, 宮川松男: 日本金属学会誌, 42(1978), 1, 101.
- 12) 里達雄, 小島陽: 日本金属学会報, 18(1979), 10, 669.
- 13) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 山田益男, 榑原精: 軽金属, 29(1979), 8, 315.