

Mg を主成分とする Mg-Al-Ag 系合金の 平衡状態圖の研究

西 村 究 究 室

工 學 士 澤 本 八 衛

緒 言

最近英國に於てはエレクトロンに少量の Ag を加へたものが研究されて居る。この合金は加工して熱處理を行ふと抗張力 40kg/cm^2 位の強度を出して居る。この合金の基礎的研究としては Mg を主成分とする Mg-Al-Ag 合金の状態圖を明にすることが必要であるが Mg 側に於ける Mg-Al-Ag 合金系の状態圖に關する研究は未だ發表されて居ない“Silver elektron”とも云ふべきこの合金の性質を知るには本系の平衡状態圖を明にすることが肝要なので本研究を始めたのである。

研 究 方 針

この3元系状態圖を決定する爲には Mg-Al 及 Mg-Ag 系の2元合金系の状態圖を知る必要がある。Mg-Al 2 元系合金の状態圖に關する研究は幾多の人々によつて爲されて居るが河上益夫氏の研究は相當詳細な點まで明になつて居るから之に據る事にした。Mg-Ag 2 元系合金の状態圖は外國に於ては夙に研究が行はれて居るが我が國に於ては未だ行はれて居ないのである。筆者等は先づ此の Mg-Ag 2 元系合金の状態圖を研究する事とし之を決定した上で Mg-Al-Ag 系合金の平衡状態圖の研究に進むのである。さてこの状態圖を研究する爲に先づ Mg 軸を通る斷面に相當する合金を造り熱分析によりて各合金の冷却曲線を求めて状態圖の大體の傾向を知るを得た。夫等の結果より各斷面状態圖を造りそれを總合して Mg 側の Mg-Al-Ag 系の總合状態圖を造つた。而して顯微鏡的研究を是等の補助に用ゐてこの状態圖の誤なきを確めた。

研 究 方 法

試料の調製 試料は純度 99.8% Al, 純度 99.9% Ag 及び純度 99.8% Mg (大倉鑛業株式會社) 製を用ひて適當の中間合金を造りて目的の合金の成分となし之を熔解して適當の金型に鑄込んで造つたものを分析の後熱分析その他の目的に供した。

熱分析：熔融状態よりの冷却曲線を求める爲に示差熱分析法を採用した。その装置の概略を説明すると管状電気爐の中に磁製 Tammann 管を置き其の中に豫め中心に孔を穿つた試片を入れ其の孔の中に磁製底付細管を挿入し中性體として磁製圓筒を磁製細管を通して Tammann 管上に置き磁製細管の中にサーモカップルと示差カップルを挿入してそれぞれ温度測定用ガルバノメーター並に鏡ガルバノメーターに接續した。試片が電熱にて加熱せられ熔融せられたる後電気爐の電流を切つて冷却せしめつゝ温度と鏡の振れを尺度にて読み冷却曲線を求めた。この實驗に於て試料の酸化を防止するためには次の如き熔劑即ち重クロム酸加里25%重クロム酸曹達75%と其の3%のクロム酸加里の混劑を用ゐた。

顯微鏡研究：普通に行はれる如く研磨し試料の種類によつてピクリン酸飽和溶液、1%稀硝酸溶液並に枸橼酸飽和溶液に過酸化水素の少量を加へた溶液を用ひて腐蝕して檢鏡した。如上の各種の方法にて研究した結果は次に述べる様になつたのである。

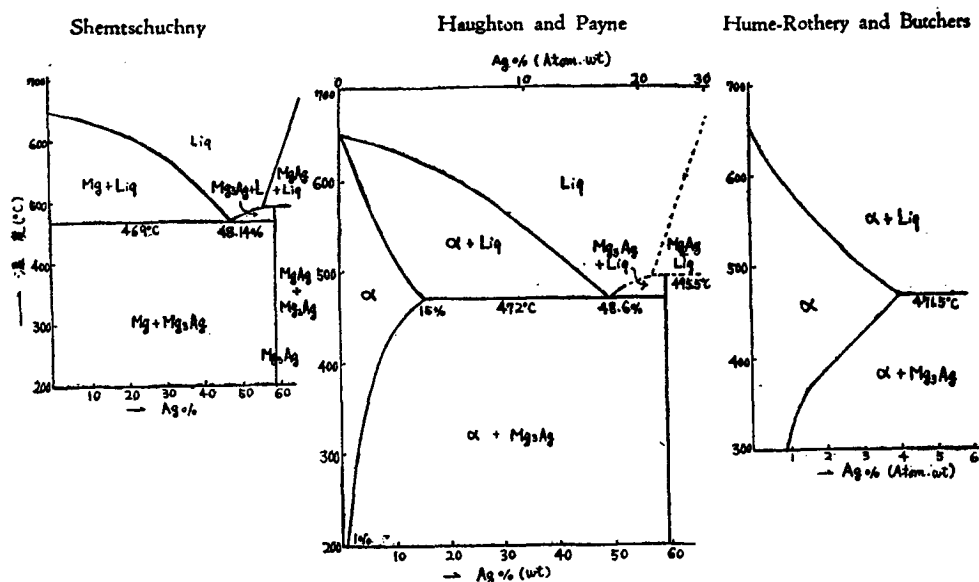
Mg-Al 2元系合金の平衡状態圖

本系合金の平衡状態圖に就いてはその研究者は極めて多數に上り枚舉に遑のない状態である。古い研究者としては G. Grube^①, G. Egger^②, D. Hanson^③ and M. L. V. Gayler 等がありまた、新しくは P. Zammotorin^④ and P. Saldau^⑤, M. Kawakami^⑥, J. L. Haughton 等があるが是等は主なるものとして挙げられる。この中で Gayler, 河上兩氏は全系に亘つて詳しく研究して居るが河上氏の研究は Gayler の研究と異り Mg-Al 間の3種の間相の存在せる状態圖が與へられて居る。本研究に於ては斯る範圍に迄研究が及んで居らないから何れにしても差し支へないのであるがこのでは河上氏の状態圖に據ることにした。

Mg-Ag 2元系合金の平衡状態圖

本系合金の平衡状態圖に關する研究は殆ど外國の人々のみの發表があつて本邦のそれは殆ど見當らないのである。本系の研究には S. F. Zeincuzny^⑦, S. F. Schemtschuchny^⑧, W. J. Smirnow^⑨ and N. S. Kurnakow^⑩, F. Saefel^⑪, W. Guertler^⑫ Hr. Saestel^⑬ and G. Sachs^⑭, W. Hume-Rothery^⑮ and E. Butchers^⑯, J. L. Haughton^⑰ and R. J. M. Payne 等がある。この中で主なるものとして Shemtschuchny 及び Haughton 兩氏の状態圖に就いて考察して見度い。(第1圖参照)兩者を比較して見ると Mg に對する Ag の溶解度 Shemtschushny は全然認めて居らないのに反して Haughton は Mg は共晶温度に於て15% Ag, 200°C に於て 1%Ag を固溶するとして居るのが異なる所であつて其の他は兩者とも略同一である。即ち前者にあつては Mg は Mg_3Ag 化合物と濃度 48.14%Ag, 後者は α (2元固溶體) は化合物 Mg_3Ag と濃度 48.6%Ag に於て共

第 1 圖 Mg-Ag 2元合金の平衡状態図



晶をなしその共晶温度は夫々 469°C 及び 472°C であるとして居る。又次の如き包晶反応によつて



化合物 Mg_3Ag が出来るものとして居る。その包晶温度は Haughton によれば 495.5°C である。

筆者等は亦本 2 元系合金の平衡圖に就いて研究して見たが次の如き結果を得たのである。

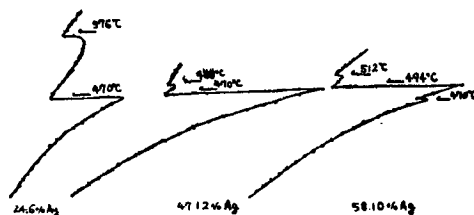
實 験 方 法

熱分析及び顯微鏡研究 これに就いては既に詳細に記述して居るから茲には再記を

省略することにする。熱分析測定結果は第 2 圖及第 1 表に示されて居る。

顯微鏡組織 【寫眞圖第 1】は No. 2 合金 (43.51%Ag) で α 樹狀晶 (2 元固溶體) を 2 元共晶を以て圍繞する組織を示すものである。

第 2 圖 冷却曲線



第 1 表 Mg-Ag 2 元系合金の化學成分並に熱分析結果

番 號	成分(分析)%		變化點(C°)	
	Ag	Mg	冷	却
1	24.61	殘分	576	470
2	43.15	"	506	470
3	47.12	"	483	470
4	50.92	"	478	470
5	58.10	"	512	493 470
6	60.32	"	532	493

寫眞圖第1



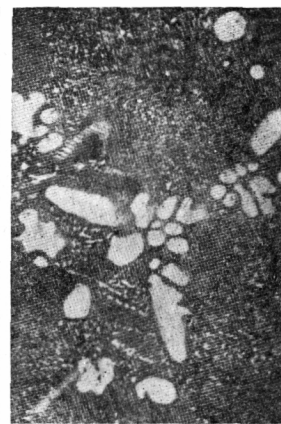
× 120

寫眞圖第2



× 120

寫眞圖第3



× 120

第 2 表 Mg-Al-Ag 3 元系合金の化學成分並に熱分析結果

番號	成分(分析)%			變化點 (°C)		番號	成分(分析)%			變化點 (°C)	
	Al	Ag	Mg	冷	冷		Al	Ag	Mg	冷	冷
A 1	14.10	0.90	殘分	575	430	D 4	18.19	17.91	"	461	417
A 2	20.22	0.97	"	522	432	D 5	20.25	19.78	"	430	414
A 3	29.13	1.64	"	455	433	D 6	23.17	22.84	"	453	424
A 4	33.25	1.98	"	453	434	E 1	10.87	5.20	"	600	420
A 5	41.03	2.27	"	473	431	E 2	8.19	17.79	"	550	422
B 1	13.65	2.10	"	576	422	E 3	10.15	22.90	"	515	425
B 2	18.32	3.16	"	518	425	E 4	12.01	26.93	"	471	425
B 3	27.29	4.95	"	453	426	E 5	13.24	29.68	"	440	428
B 4	31.12	5.48	"	437	427	E 6	14.41	32.85	"	443	404
B 5	37.38	6.51	"	452	427	F 1	3.64	17.79	"	578	435
C 1	11.12	4.83	"	573	420	F 2	4.78	24.69	"	542	440
C 2	16.29	6.96	"	533	420	F 3	5.81	31.24	"	500	443
C 3	19.72	8.22	"	511	422	F 4	6.42	34.82	"	375	450
C 4	23.17	9.95	"	468	424	F 5	7.20	38.92	"	453	445
C 5	26.10	11.26	"	431	425	G 1	1.20	19.11	"	605	457
C 6	31.33	13.47	"	446	405	G 2	2.01	29.92	"	547	467
D 1	8.21	7.85	"	591	405	G 3	2.35	41.87	"	481	457
D 2	12.21	12.05	"	547	412	G 4	2.89	46.91	"	468	457
D 3	14.92	14.78	"	503	417						

【寫眞圖第2】は No.4 合金(50.92%Ag)で化合物 Mg_3Ag (褐色に着色す) を 2 元共晶で取り囲んで居る組織である。

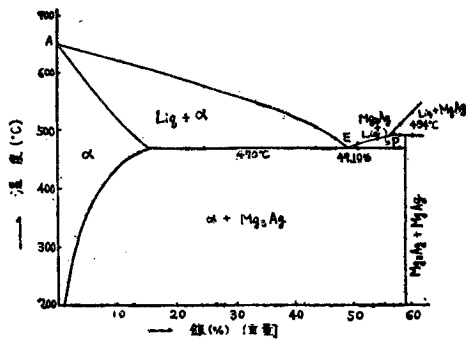
【寫眞圖第3】は No.6 合金(60.32%Ag)で Mg_3Ag (褐色)の基地に化合物 $MgAg$ (青色)の初品の現はれて居る組織であつて極微晶の共晶が點在して居るのが認められる。

以上の檢鏡試料は總べて爐中徐冷を行つたものである。

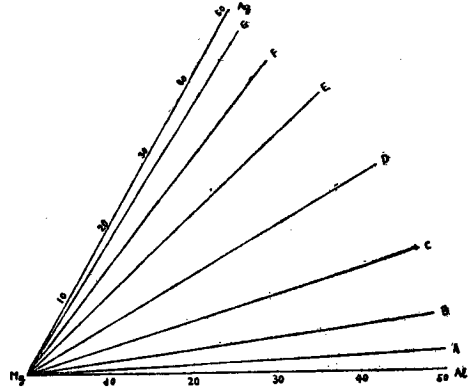
狀態圖 前述の如き示差熱分析並に顯微鏡試験の結果を綜合して第3圖に示す様な狀態圖を

得たのである。不変系反応としては共晶反応及び包晶反応が認められ夫々470°C 及び493°Cで是等の反応が行はれる。共晶點及び包晶點は夫々濃度約 49%Ag 及び 56%Ag の所に存在することを知つた。Ag が Mg に固溶せられることは Haughton 並に Butcher 氏によつて提唱

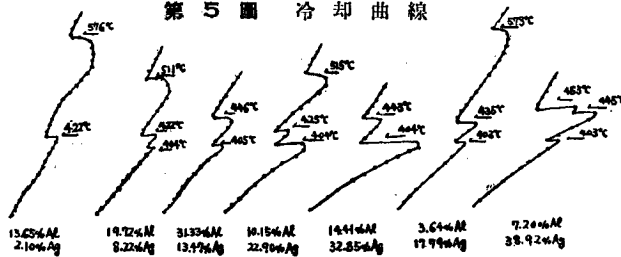
第 3 圖 Mg-Ag 2元系合金の平衡状態圖



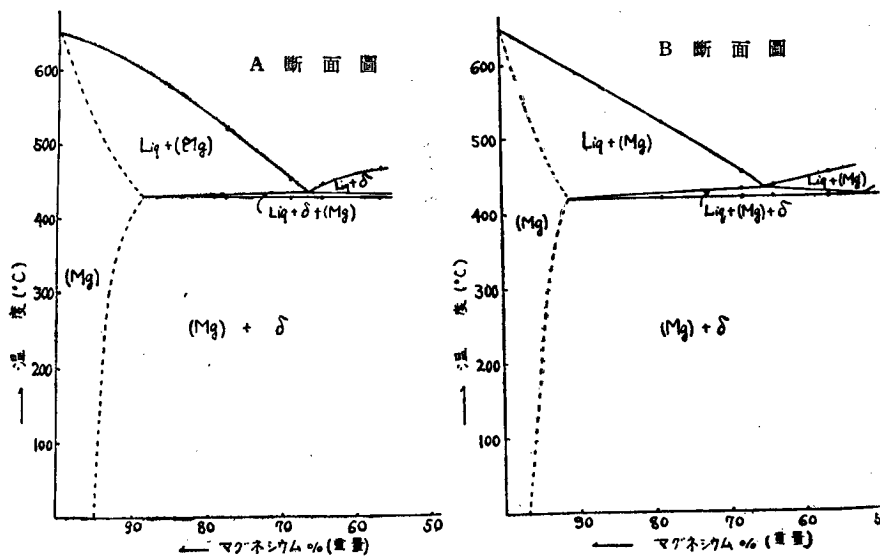
第 4 圖



第 5 圖 冷却曲線

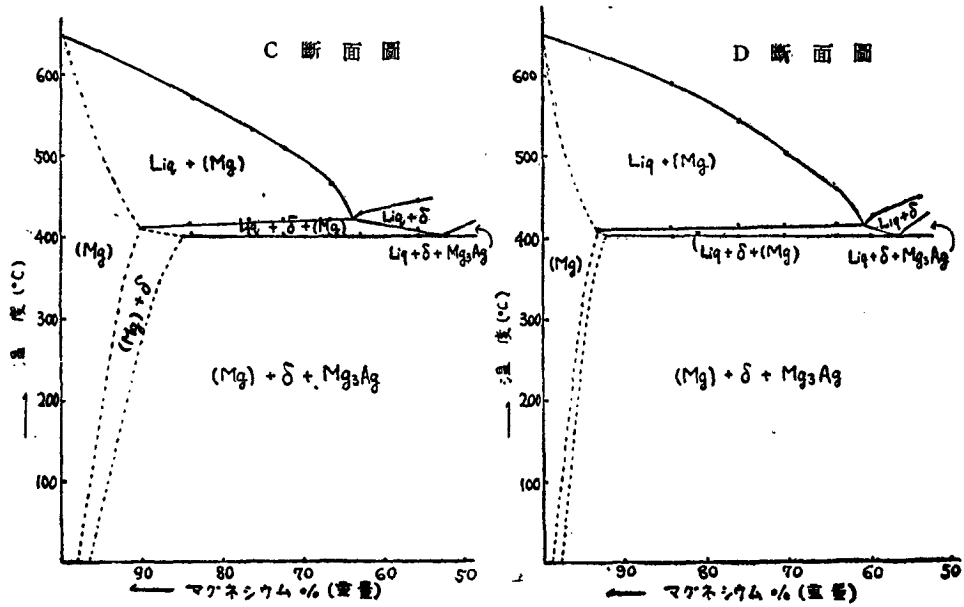


第 6 圖 縦断面状態圖

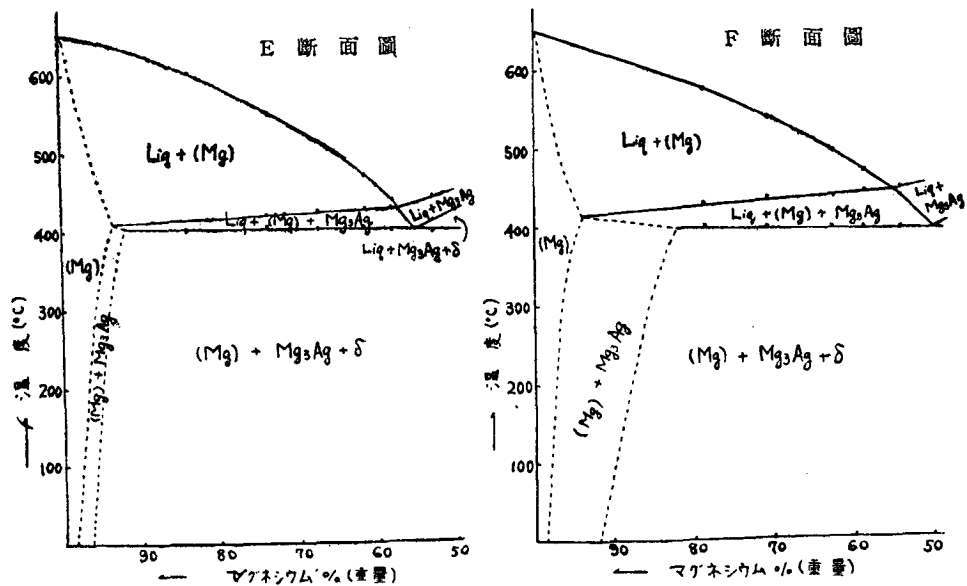


せられて居るが筆者も當實驗に於て明に 2 元固溶體 α の存在することを確認した。Mg に對する Ag の溶解度に關する研究結果は大體に於て Haughton 氏等の研究に略同様で共晶溫度にあつて Mg は大約 15.2% Ag、常溫にあつては大約 0.3% Ag となつて居る。

第 7 圖 縱 斷 面 狀 態 圖



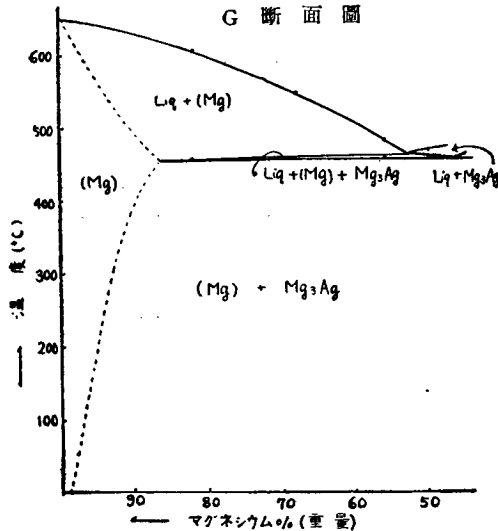
第 8 圖 縱 斷 面 狀 態 圖



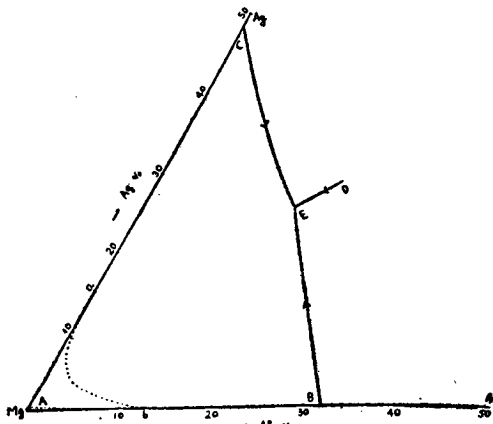
Mg-Al-Ag 系合金状態図

実験方法 示差熱分析法は前述の通りであるが熱分析測定は Mg 軸を通る 7 個の各断面（第

第 9 圖 縦断面状態図



第 10 圖 Mg 側の Mg-Al-Ag 系合金の平衡状態図



* 液相 $\rightarrow$ (Mg) + δ (Mg_3Al_4 の固溶體)

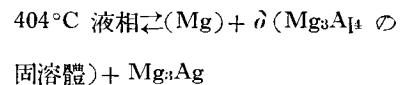
の反応を経て凝固すべきものである。(Mg) を (Mg) + δ の 2 元共晶で囲む組織を示して居る。

【写真圖第 5】は A_3 (Al 33.25%, Ag 1.98%) 合金は初晶として δ (Mg_3Al_4 の固溶體), 第 2

4 圖参照) に相當する合金に就て行つた。其の結果は第 2 表に示す様である。

是等の熱分析の結果を第 6~9 圖の断面状態圖に・印を以て示して居る。

是等の結果から第 6~9 圖の断面状態圖に於て不變系反應として見るべきものが 1 種類あることが判明した。即ち 404°C に於ける反應でその反應は



で示さるべきこと本研究の結果から明になつたものである。但し (Mg) は Mg 主成分とする固溶體 (ϵ) を示す

顯微鏡組織 熱分析測定結果を總括して此の 3 元系の状態圖は大體に於て之を明にしたが其の状态圖の誤のないことを一層正確にする爲に各種の成分の合金の顯微鏡組織を調べた。その中主要なるものに就て説明したい。

【写真圖第 4】は A_2 (Al 29.13%, Ag 1.64%) 合金を爐中で徐冷したものゝ組織を示す第 6 圖の断面状態圖より見る如く液相より (Mg) の晶出の後

次晶として(Mg)+ δ の2元共晶が晶出して凝固するものである。

【写真図第6】は C_3 (19.72%Al, 8.22%Ag) の合金は (Mg) の晶出の後

液相 $\rightarrow$ (Mg) + δ の反応を経て

液相 $\rightarrow$ (Mg) + δ + Mg_3Ag

なる3元共晶反応で凝固すべきものである。

【写真図第7】は C_5 (Al 26.10% Ag 11.26%) 合金は δ 初晶の晶出の後 (Mg) + δ の2元共晶が晶出して

液相 $\rightarrow$ (Mg) + δ + Mg_3Ag

の3元共晶反応で凝固すべきものである。写真に於て白色の δ 晶を圍むで2元共晶はよく發達しその中に3元共晶の微晶の點在するのを認める。

写真図第4



$\times 120$

A_2 {Al 29.13%
Ag 1.64%

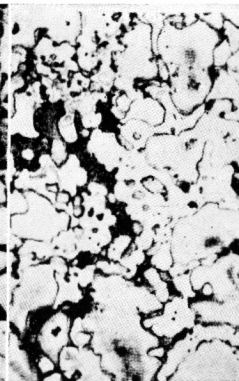
写真図第5



$\times 120$

A_3 {Al 33.25%
Ag 1.98%

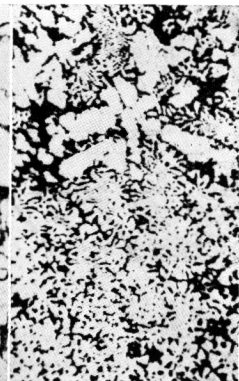
写真図第6



$\times 120$

C_3 {Al 19.72%
Ag 8.22%

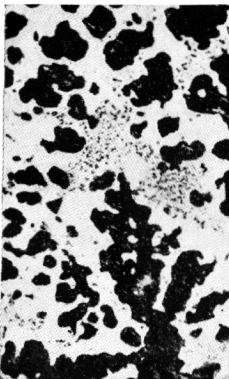
写真図第7



$\times 120$

C_5 {Al 26.10%
Ag 11.26%

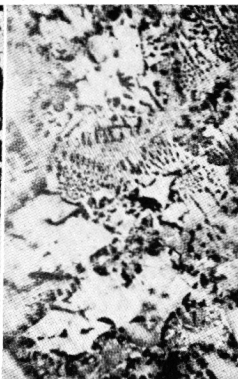
写真図第8



$\times 120$

F_3 {Al 5.81%
Ag 31.24%

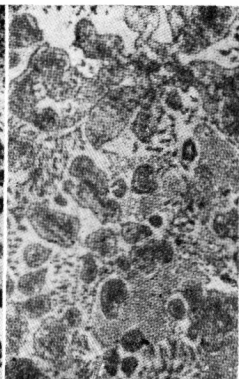
写真図第9



$\times 120$

F_5 {Al 7.20%
Ag 38.92%

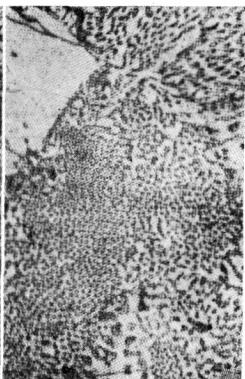
写真図第10



$\times 120$

G_3 {Al 2.35%
Ag 41.87%

写真図第11



$\times 120$

G_4 {Al 12.89%
Ag 46.91%

【写真図第8】は F₃ (Al 15.81% Ag 31.24%) は液相より (Mg) が初晶出した後

液相 $\rightarrow$ (Mg) + Mg₃Ag の反応を経て

液相 $\rightarrow$ (Mg) + Mg₃Ag + δ

なる 3 元共晶反応で凝固するものである。黒く見える (Mg) の樹状晶を (Mg) + Mg₃Ag の 2 元共晶で圍繞されこの間に 3 元共晶の散在するのを見る。

【写真図第9】は F₅ (Al 17.20% Ag 38.92%) の合金は先づ化合物 Mg₃Ag (褐色に着色) の多角形の初晶の晶出後第 2 次晶として (Mg) + Mg₃Ag の 2 元共晶が析出して

液相 $\rightarrow$ (Mg) + Mg₃Ag + δ

なる 3 元共晶反応で凝固するものであるが此の 3 元共晶は明に見ることが出来る。

【写真図第10】は G₃ (Al 2.35% Ag 41.87%) の合金は初晶として (Mg) を晶出して液相 $\rightarrow$ (Mg) + Mg₃Ag の 2 元共晶反応で凝固するから其の 爐冷した試料の顯微鏡組織は圖の如く (Mg) 樹枝状晶を圍みて (Mg) + Mg₃Ag の 2 元共晶で圍れた組織を呈して居る。

【写真図第11】は G₄ (Al 2.89% Ag 46.91%) 合金は初晶として多角形の化合物 Mg₃Ag が晶出して液相 $\rightarrow$ (Mg) + Mg₃Ag の 2 元共晶反応で凝固するものでよく發達した共晶で取り圍まれた組織を示してゐる。

總 合 狀 態 圖

上記の研究を總括したるものが第10圖に示す總合状態圖である。圖に於て (Mg) の初晶面の範圍は ABEC で BED に δ , CED Mg₃Ag の初晶面がある。一變反應線としては次の各線がある。

BE 液相 $\rightleftharpoons$ (Mg) am + δ

CE 液相 $\rightleftharpoons$ (Mg) bm + Mg₃Ag

ED 液相 $\rightleftharpoons$ δ + Mg₃Ag

本研究の範圍に於ては不變系反應點として次のものがあることが明となつた、

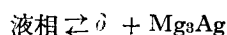
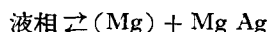
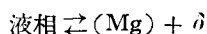
不變點	Al	成分(%) Ag	Mg	溫度	反 應
E	16.5	25.	殘分	404°C	液相 _E $\rightleftharpoons$ (Mg)m + δ + Mg ₃ Ag

次に (Mg) 固溶體の區域並びに之れに於ける固體反應線に就いては目下研究中に屬するので後日詳細な發表が出來ると考へて居る。

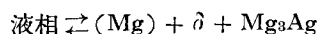
結 論

Mg を主成分とする Mg-Al-Ag 系 3 元状態圖を研究して次の諸點を明にした。

本研究の範圍に於て一變系反應線としては



の各線があり，又不變點としては大體 16.5% Ag 25% に於て



があることを知つた。

また Mg-Ag 系 2 元状態圖を研究して次の諸點を明にした。

本研究の範圍に於ては不變點として次の如き各點があることを知つた。

不變點	成分(%)		溫度	反 應
	Ag	Mg		
E	49	51	470°C	液相 _E $\rightleftharpoons$ (Mg) _A + Mg ₃ Ag
P	56	44	493°C	液相 _P + MgAg $\rightleftharpoons$ Mg Ag

また 2 元固溶體の存在を確認しその Mg が Ag を固溶する範圍は共晶溫度で約 15.2% Ag, 常溫で約 0.3% 以下になつて居る。

文 獻

- ① G. Grube : Z. Anorg. Chem. 45, 1905, 225-
- ② G. Egger : Intern. Z. Metallogr. 4, 1913.
- ③ D. Hanson and M. L. Gayler : J. Inst. Met. 24, 1920, 201.
- ④ P. Zammotorin and P. Saldau : J. Inst. Metals 38, 1932, 21.
- ⑤ M. Kawakami : Kinzoku no kenkyu 10, 1933, 532.
- ⑥ J. L. Haughton and R. J. M. Payne : J. Inst. Metals 57, 1935, 293~94.
- ⑦ S. F. Zemczuzny : Z. Anorg. Allg. Chem. 49, 1906, 400~14.
- ⑧ S. F. Schemtschuchny : Z. Anorg. al lg. Chem. 49, 1906, 400.
- ⑨ W. J. Smirnow and N. S. Kurnakow : Z. Anorg. Allg. Chem. 72, 1911, 31~54.
- ⑩ F. Saefel : Z. Metallkde. 17, 1925, 258.
- ⑪ W. Guertler, Hr. Saestel and G. Sacks : Z. Metallkde. 19, 1927, 68.
- ⑫ W. Hume-Rothery and E. Butchers : J. Inst. Metals 3, 1936, 551.
- ⑬ J. L. Haughton and R. J. M. Payne : J. Inst. Metals. 3, 1936, 557.