

金型用亜鉛基合金の機械的性質の改良 (合金元素添加の効果)

本橋嘉信*, 菊池弘明**, 柴田孝夫*

(昭和60年9月3日受理)

Improvement in Mechanical Properties of Zinc-Base Alloy for Metal Mould (Effect of the Addition of Alloying Elements)

Yoshinobu MOTOHASHI*, Hiroaki KIKUCHI** and Takao SHIBATA*

Abstract — Hardness, bending, compression, impact and abrasion tests and metallographic observations were carried out on a zinc-base metal-mould alloy containing Ti, Be and/or Zr as an additive. The influence of these additions on mechanical properties of the alloy was investigated. Contraction in shape caused by natural aging can be improved by the addition of Ti, that is, the alloy tends to return to its original dimension when artificial aging time is sufficient. The alloy containing Ti shows favorable values in hardness, compression and impact tests. However, improvement in wear property is insufficient. It appears that the most suitable amount of Ti is approximately 0.01 to 0.04 in weight per cent. No valuable results for the addition of Be and Zr were obtained. Microstructure consists of a large Zn-rich phase and very fine two mixed-phases of Al-Zn alloy being rich in Al and the Zn-rich. It appears that softening by the aging can be partly explained by grain growth of this fine structure.

1. まえがき

長年にわたり各種型用材料として広く使用されてきている亜鉛基合金⁽¹⁾⁽²⁾に関して、最近需要者側からの性能向上の要望、とくに金型としての使用寿命の延長、企画から最終型(本型)への期間の短縮などの要求が強く、さらに曲げ、圧縮強度などのデータの提示の要求もある。これらの要望に沿うためには、機械的強度、殊に韌性の

改善が要点と思われ、さらに鑄込後の収縮率、寸法経年変化の縮少、冷却時間の短縮、また試作型と本型の同材質性等が重要項目として挙げられるであろう。一方、需要先の生産技術並びに合金組成をなるべく変更せず、従来の技術、手法がそのまま利用できるような配慮も必要と考えられる。現在の型用亜鉛基合金はコストと鑄造性の点で優れているので、その基礎的組成は変更せず、有効な添加元素を微量加えることにより、材質の改善を計ることが最も簡単で有益な手段と思われる。この点に関

* 茨城大学工学部機械工学第二学科(日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学大学院工学研究科機械工学第二専攻(現在, 三菱金属㈱)

Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering II, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan (Present, Mitsubishi Metal Co., Saitama, Japan)

しては従来、SiとMnの添加は合金素地を強化し耐摩耗性を改善すること⁽³⁾、またNiとTiを加え、Ni₃Tiなる金属間化合物を分散させた合金は耐摩耗性のほか、铸造性と均一性に優れること⁽⁴⁾、さらにNiとMnの添加が有効であるという報告⁽⁵⁾がある。しかし、これらはいずれも母合金の調整や合金溶製が容易でなく、かつ合金コストも割高である。他方、加工用亜鉛基合金に関してであるが、BeとZrの添加は素地の強化に有効なこと⁽⁶⁾、またTiはZnと金属間化合物TiZn₁₅を形成し、これの微細分散による硬化が有効なことが報告されている⁽⁷⁾。そこで本研究では、型用亜鉛合金の主として靱性の向上を目的として、本合金にTi、BeまたはZrを微量加えた材料を作成し、それら材料の機械的性質（かたさ、曲げ、圧縮

強度等）の温度及び加熱時効時間による変化を調べ、また摩耗試験および金属組織学的観察も行って、これら添加元素の効果及び強化機構を明らかにすることを意図する。本報はその研究過程において現在までに得られた結果を記述するものである。

2. 供試材および実験方法

供試材は三井金属鉱業(株)製の亜鉛合金(ZAS)で、その公表化学成分および分析結果をTable 1に示す。組成量は全て重量パーセントである。合金元素の添加量であるが、これらは少なすぎると効果が薄く、多すぎると溶解に困難がともない、また素地が脆くなる⁽⁷⁾。そこで、

Table 1 Chemical compositions of zinc-base alloy (ZAS).

	Al	Cu	Mg	Pb	Cd	Fe	Sn	Zn
Normal composition	3.9-4.3	2.85-3.35	0.03-0.06	<0.003	<0.001	<0.02	tr.	bal.
Analyzed composition	3.99	3.19	0.038	0.003	<0.001	0.057	-	bal.

Table 2 Chemical compositions before melting. Values in parentheses are those analyzed after the melting.

ZAS + Ti system	0.005, 0.01 (0.003), 0.02 (0.013), 0.025 (0.016), 0.05 (0.04), 0.1 (0.088)
ZAS + Be system	0.005, 0.01 (0.005)
ZAS + Zr system	0.01 (0.004), 0.1 (0.094)
ZAS+Ti+Be system	0.01 Ti + 0.005 Be, 0.01 Ti + 0.01 Be (0.002 Ti + 0.005 Be)

Table 2に示す組成の試料を選定作成し実験に供することにした。溶解及び铸造は全て大気中で行なった。なお、TiおよびBeは融点が高く、そのままでは添加が難しいため、アルミナ製ルツボ中で約700Kに保持されているZAS材にZn-4TiまたはAl-2.39Be合金を添加、溶製した。その後、373~423Kに予熱された開放型黒鉛ルツボ中に铸造した*。これら铸件から10×15×20mmの角柱状試片を切出し、寸法及びかたさの経年変化測定用試料とした。寸法変化を測定したのは鑄込方向に平行な長さ20mmの方向で、各試料は铸件インゴットのほぼ同じ高さの部分より切出した。これら試料を、368K一定のシ

リコン油中にて、0~30hrの範囲で加熱時効を行ない、一定の時間間隔ごとに寸法変化及びマイクロビッカース硬さ値を測定した。なお、multi-annealing法を採用しデータを採取した。さらに、10×15×120mmの角柱状、φ10×20mmの円柱状および50×25×9mmの板状試片をそれぞれ、曲げ、圧縮および摩耗試験用の試片として、またJIS 3号シャルビー試験片をそれぞれ機械加工により作成した。これら各試片は後述のように試験に供する前に、373K (100℃)一定のシリコンオイル中で10hrの安定化熱処理を行なった。曲げ試験はインストロン型試験機を使用し、クロスヘッド速度8.33×10⁻⁵m/s

* 溶製後の組成分析結果 (Table 2中にカッコで示した値)をみると、添加量 (投入量) と実際の溶解量は一致せず、投入量が少ないほど溶解量も少ない傾向がみられる。この原因としては添加元素の偏析が考えられるが、さらにZn-4Ti合金中のTi量が表示値より少ないことも考えられる。

で, 三点曲げ法で行なった。圧縮試験は油圧式の万能試験機を使用した。試験温度はいずれも 293~433 K の範囲である。実験温度の調整・保持には電気炉を用い, 温度分布をできるだけ一様とするため, 試験用ジグ全体が炉の中に収まるようにしてある。シャルピー衝撃試験は J I S B 7722 のシャルピー衝撃試験機を使用し, ハンマの振り上げ角 100° で行なった。また摩耗試験は大越式迅速摩耗試験機を使用し, 摩耗速度 0.1 m/sec, 摩耗距離 200 m, 荷重 19 kg でタービン油を潤滑剤として用い, また相手材として焼入していない S 45 C を使用した。なお, 試験温度はいずれも室温 (293 K) である。

3. 実験結果および考察

溶解鑄造後の鑄放し品を 368 K (95°C) 一定の温度で時効した場合の寸法経年変化を Fig 1 に示す。ZAS 素

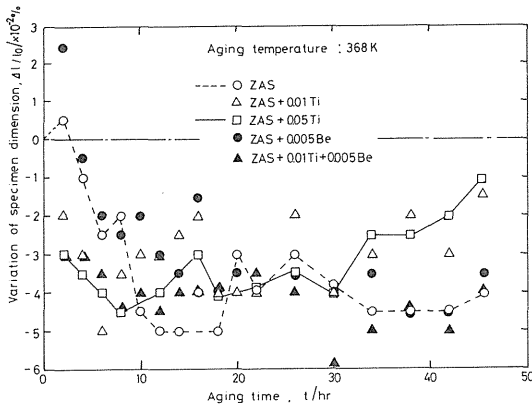


Fig. 1 Variation of specimen dimension caused by artificial aging at 368 K. The specimen dimension was measured at room temperature (293 K) at each aging time.

材は最初膨張した後収縮に転じ約 10 hr 後にはほぼ一定の収縮値におさまる。すなわち従来実行されている 368 K × 10 hr の安定化熱処理による相変化の完了化が有効な理由が確認できる。Ti を 0.01 および 0.05 重量% 添加した材料**は比較的早期に最大収縮値を示した後, 時効時間の増加とともに元の寸法に回復していく傾向がみられる。これを熱的不安定と解釈し, 有害と考えるか或は寸法変化を時効により減少させ得ると考え, すなわち収縮率が改

善されると考え実用的に有効な現象と解釈するかはその用途に依存するであろう。なお, Be を含む材料は ZAS 素材とほとんど相違がみられない。次に 368 K 時効によるピッカースかたさ値 (Hv) 変化を調べたのが Fig 2 (a) および (b) である。いずれの材料も 5 hr 程度までは急激

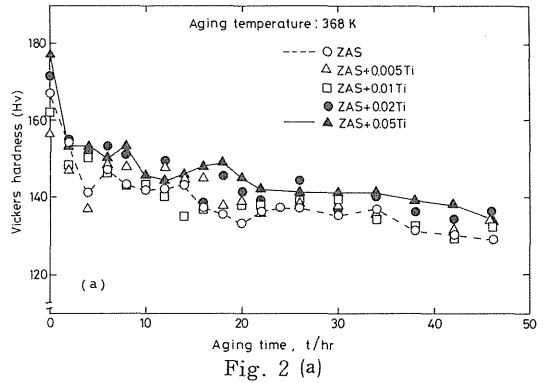


Fig. 2 (a)

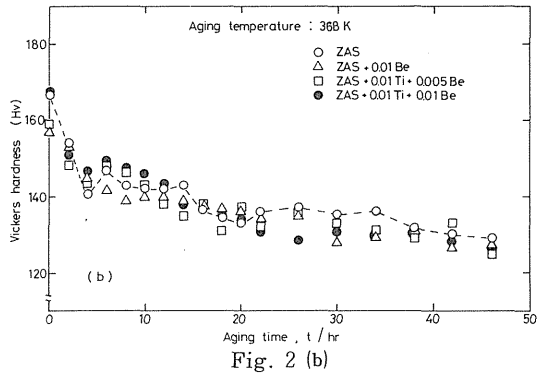


Fig. 2 (b)

Fig. 2 Variation of hardness caused by artificial aging at 368 K. The hardness was measured at 293 K.

なかたさ値の減少を示すが, その後は緩慢な減少に落ちつく。この結果も 368 K × 10 hr 時効の有効性を支持している。Ti 量が多いほど Hv 値は大きい傾向が認められるが, 高々 5% 程度の強化にとどまっている。一方, Be の添加はかたさ値の減少を引起す傾向がみられ, 素地の強化には有効ではないようである。以上より, Charpy 衝撃値, 曲げおよび圧縮強度等の機械的性質の測定に用いる試片は鑄込後全て 368~373 K × 10 hr の安定化熱処理を処してから試験に供することにした。

まず, 3 点曲げ試験結果について述べる。Fig 3 は荷重対クロスハット変位関係の例である。室温付近では

** 本報中に示す Ti, Be および Zr の添加量は, ことわらない限り全て溶解前の投入量である。

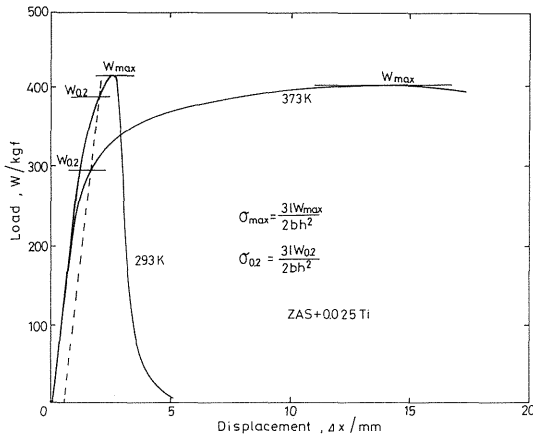


Fig. 3 Examples of load versus displacement curves during three-points bending test.

最大荷重を示した後急激な荷重の低下を来たすが、これは試片の引張り側で破断を生じることによる。373 Kではそのような傾向は認められない。本報では曲げ強度の比較値として、最大荷重点に達した時点における試片上下側面の応力 $\sigma_{max}^{(b)}$ 、および上下側面が0.2%ひずみ量に達したときの曲げ耐力 $\sigma_{0.2}^{(b)}$ 、並びに荷重最大値までの荷重点（試料中央部）におけるたわみを測定した。Fig. 3中には最大荷重 W_{max} および試片の上下側面が0.2%ひずみ量に達した時点の荷重 $W_{0.2}$ が示してある。0.2%曲げ応力（耐力）および最大曲げ応力は次式より計算される。

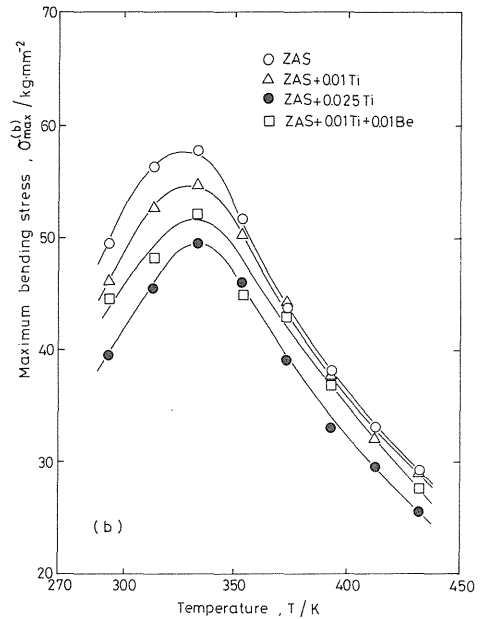


Fig. 4 (b)

Fig. 4 Temperature dependence of proof stress (a) and the maximum bending stress (b) obtained from the three-points bending test.

$$\sigma_{0.2}^{(b)} = \frac{3 \ell W_{0.2}}{2 b h^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_{max}^{(b)} = \frac{3 \ell W_{max}}{2 b h^2} \dots\dots\dots (2)$$

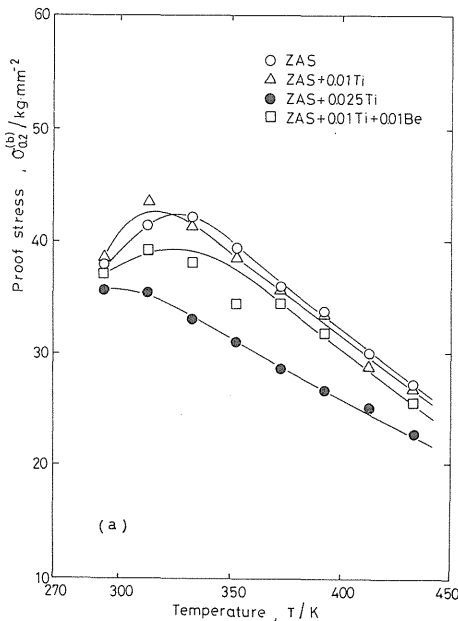


Fig. 4 (a)

ここで h は試片の縦幅、 b は横幅、 ℓ は支点長さである。Fig 4 (a)および(b)に $\sigma_{0.2}^{(b)}$ および $\sigma_{max}^{(b)}$ の温度変化をそれぞれ示す。 $\sigma_{0.2}^{(b)}$ および $\sigma_{max}^{(b)}$ いずれも330 K付近に極大値が生じ、これより低温側では温度の上昇とともに、また高温側では温度の低下とともにこれら応力は増加する。高温側における $\sigma_{max}^{(b)}$ の温度依存性は $\sigma_{0.2}^{(b)}$ のそれより大きく、低温ほど $\sigma_{max}^{(b)}$ と $\sigma_{0.2}^{(b)}$ の差は広がる。この原因は低温ほど変形の進行にともなう荷重の上昇率（加工硬化率ともいえる）が大きいためである。極大値が生じる理由であるが、温度の低下とともに材料が脆くなり、曲げ変形中主として試料下面（引張り側）にき裂が発生し最終的に折断するためである。このき裂発生そして折断の過程は低温ほどより早期に生じ、最大曲げ応力点に到達する以前に破壊が生じるため、低温ほど $\sigma_{max}^{(b)}$ が小さくなる訳である。 $\sigma_{0.2}^{(b)}$ にも330 K近傍で極大値が生じることは、この温度以下では0.2%ひずみ以下で既にき裂が

発生し, 荷重を支える実断面積が減少していることを示唆している。とにかく 330 K 以下の温度で曲げ荷重が負荷されるような場合, 材料の肉厚を増加させる等, 金型の設計上注意が必要であろう。Ti 等の添加の効果であるが, 一般に Ti 量が多いほど $\sigma_{\max}^{(b)}$ および $\sigma_{0.2}^{(b)}$ いずれも低下する。これは素地の強度は大きくなるが, 脆さも増しき裂が発生し易くなり, 試片の実断面積の減少割合が大きくなるためと推測される。

Fig. 5 は最大荷重点までのクロスヘッド変位量, すなわち荷重点でのたわみ量の温度変化を示す。この関係に

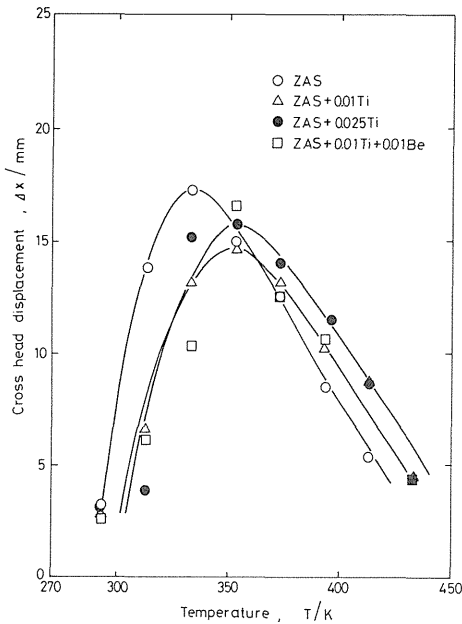


Fig. 5 Temperature dependence of cross-head displacement up to the maximum load point.

も 333~353 K の付近に極大値が生じることが分かる。低温領域での値の減少は温度の低下とともにより早期に, すなわちより小さいひずみ量で, 折断することを意味しており, 前述の結果を裏づけている。一方, 高温側でたわみが減少するのは高温ほどより早期に全断面が降伏するためであろう。

次に, 単軸圧縮試験結果について述べる。得られた圧縮荷重対圧縮率関係の曲線を真応力対公称ひずみ線図に直すと, いずれの条件下でも真応力は最初加工硬化を示した後極大値に至り, 以後加工軟化を示すようになる。そこで本報では圧縮強度の比較値として真応力の極大値 $\sigma_{\max}^{(c)}$ を測定した。Fig. 6 に $\sigma_{\max}^{(c)}$ の温度依存性を示す。

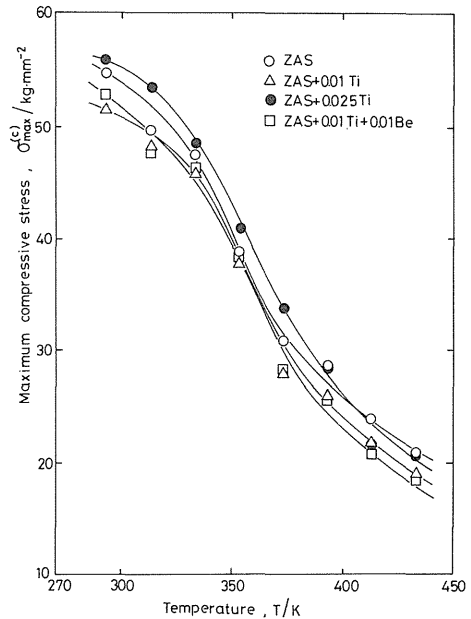


Fig. 6 Temperature dependence of the maximum compressive stress.

$\sigma_{\max}^{(c)}$ の温度変化 (温度勾配) は $\sigma_{\max}^{(b)}$ の高温側のそれと類似しており, 最大圧縮応力と最大曲げ応力の物理的意味の同一性を示している。ところで, $\sigma_{\max}^{(c)}$ の温度依存性に $\sigma_{\max}^{(b)}$ の場合のように極大値がみられないのは, 圧縮の場合材料内部にき裂が生じて荷重を支える実断面積の減少が小さいことによると思われる。しかし, $\sigma_{\max}^{(c)}$ の温度変化が 330 K 以下で緩慢になるのは, この温度以下で材料内部にき裂が発生していることを示唆している。Ti 等添加の効果であるが, ZAS - 0.025 Ti 材の $\sigma_{\max}^{(c)}$ 値は他に比較してどの温度でも大きい, 圧縮強度の改善は必ずしも顕著ではない。0.01 Ti および 0.01 Ti + 0.01 Be 添加材の $\sigma_{\max}^{(c)}$ 値は ZAS 素材のそれとほとんど同じかあるいは低めであり効果は認められない。

次に室温におけるシャルピー衝撃値および比摩耗量の Ti および Zr の添加量依存性を Fig. 7 に示す。なお, 横軸の添加量は溶製後の分析値である。衝撃値は Ti および Zr 量の増加とともに最初大きく増加するが, 0.04% 程度以上では徐々に低下する傾向がある。比摩耗量は Ti 添加材の場合, 0.04% 近傍で小さくなり, 耐摩耗性が多少向上するようであるが, 全体として, Ti 添加量にはほとんど依存しないようである。一方, Zr には敏感で, 極微量の添加でも比摩耗量は大きくなる。それ故, 実験点が少ないので断言できないが, 耐摩耗性に対して Zr はむしろ

有害とも思われる。

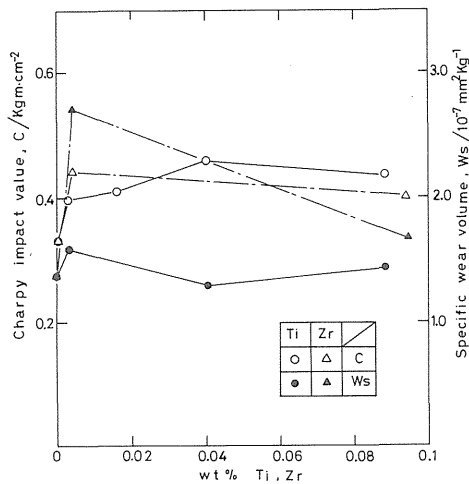
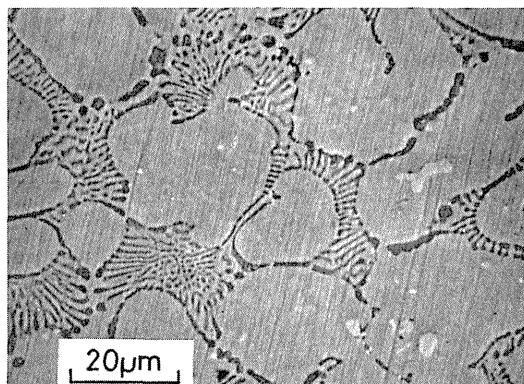


Fig. 7 Effect of the amount of Ti or Zr on Charpy impact value and specific wear volume of ZAS after stabilizing at 373 K for 10 hr. The C and W_s values were measured at 293 K.

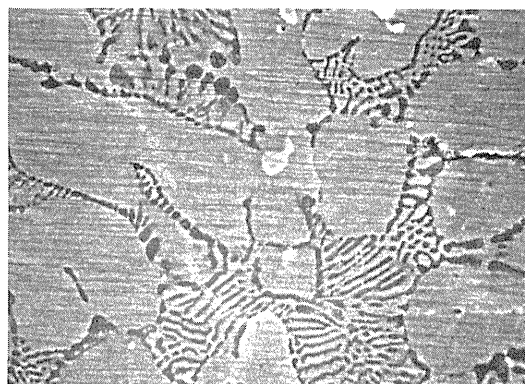
以上の機械的試験結果より、今回実験を行なった範囲内に関してであるが、以下のことがいえる。ZAS素材およびZASにTi, BeおよびZrを添加した材料はいずれも330K付近以下の温度範囲では脆くなるため注意が必要である。本系材料は330K近傍で最大の曲げ強度を有し、また圧縮強度は低下するが室温(297K)と比較して15%程度の減少にとどまるので、330K付近の温度で使用するのが良いようである。添加元素の効果であるが、Tiはかたさ値および圧縮強度を多少改善し素地の強化に寄与しているようである。Tiは後述のように材料中に均一に分布しているので、Ti₁₅Zn₁₅の形成による素地の強化と思われる。また、衝撃値を向上させ、じん性の改善にも有効のようである。さらに、時効により、収縮率が改善できること等、種々の有効性を示す。しかし、

耐摩耗性はZrのような有害性はないが、その効果は薄いようである。適切な添加量であるが、0.01%以下では効果は薄い。一方、0.1%程度では曲げ試験、衝撃試験の結果が示すように、表地が脆くなる傾向が認められる。結論として、今回実験した範囲内では0.01~0.04%程度が良いように思われる。Zrは今回、曲げ、圧縮強度等の基礎データを採取していないので有効性について明言できないが、耐摩耗性に関しては良くないようである。またBeの添加はいずれもその有効性を示す結果が得られなかった。なお、合金元素の添加は金型製作期間に大きな影響は与えないものと考えられる。製作期間短縮のためには、材質改善よりも周辺装置の製作日数の短縮、作業の効率化などが重要と思われる⁸⁾。

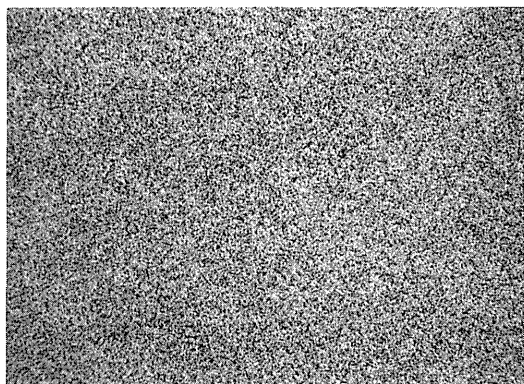
最後に、2次電子線像(SEM像)および特性X線像を観察し組織および組成分布を調べた結果について述べる。Fig. 8(a)~(f)はZAS-0.01Ti材の安定化熱処理前後のSEM像、および安定化処理後の特性X線像である。X線像より、Znは全体的に均一に分布していること、一方AlはSEM像上で黒くみえる部分に多量に存在していることが分かる。またCuは一般的に均一に分布しているが大きな結晶粒中に濃度の大きい領域として存在する傾向もみられる。以上より、SEM像上で白くみえる大きい結晶粒はZr-rich相であり、黒くみえる部分はAlに富むZnとAlの合金相と考えられる。このAl-Znの合金相およびZn-rich相はかなり微細な、一部等方的な一部層状の組織を構成している。ZAS材の強度は主にこの微細組織により保持されているようである。安定化処理後はこの微細組織にある程度の結晶成長が認められるので加熱時効による強度およびかたさ値の減少はこの粒成長に一部起因しているようである。なお、Tiはほぼ均一に分布しており粒界に析出する等の現象は認められない。Beを添加した材料もZAS材と組織上ほとんど差はみられない。以上よりZAS材の強度は主として微細なZn-Al合金相に依存しており時効による軟化はこの微細粒の成長に起因すると思われる。



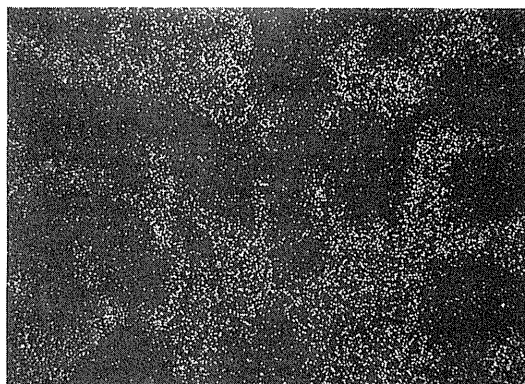
(a) SEM before stabilizing.



(b) SEM after stabilizing.



(c) Zn-Kα



(d) Al-Kα



(f) Ti-Kα



(e) Cu-Kα

Fig. 8 Scanning electron micrograph (SEM) and characteristic X-ray images of ZAS + 0.01 Ti alloy. (X 800)

4. まとめ

金型用亜鉛基合金にTi, BeまたはZrを添加した合金を作成し, かたさ, 曲げ, 圧縮, 衝撃および摩耗試験, 並びに金属組織観察を行なって, 機械的性質に及ぼすこれら添加元素の効果を調べた。今回実験を行なった範囲内において得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) ZAS素材の寸法経年変化は368 K×10hrの人工加熱時効ではほぼ安定になることが確認された。またTiを添加すると時効時間の増加とともに元の寸法に回復する傾向が認められた。
- (2) ZASにTiを添加した材料は, かたさ, 圧縮強度および衝撃値が改善され, Ti添加は有効であると考えられた。Tiの最適添加量は0.01～0.04重量%程度が良いと思われた。しかし耐摩耗性の顕著な改善は認められなかった。なお, BeおよびZr添加の有効性を示す結果は得られなかった。
- (3) 微視組織は大きなZn-rich相と極めて微細なA ℓ に富むA ℓ -Zn合金およびZn-rich相の2相混合組織から構成されていると思われた。加熱時効による材料の軟化は, この微細粒組織の結晶成長に一部起因しているようである。Tiはほぼ均一に分布しているように観察されるので, Ti添加の有効性はTi-Zn₁₅の形成による素地の強化が主因と思われた。
- (4) 本系材料は330 K近傍で最大の曲げ強度を示し, ま

た圧縮強度は室温と比較して約15%の低下にとどまること, また, この温度以下では脆くなり折断し易くなること等より, 330 K付近での使用が望ましいと思われた。

おわりに, X線マイクロアナライザーの使用に際してご助言を頂いた茨城大学工学部久保田護教授に, また, 本研究は三井金属鉱業㈱からの研究助成金(委任経理金)によって行なわれたものであることを付記し, 深く感謝の意を表わします。

参 考 文 献

- (1) 高木六弥:金型工作法, 日刊工業新聞社, (1970), 183。
- (2) 日本鉛亜鉛需要研究会編:亜鉛ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1977), 343。
- (3) U. S. Patent No. 2, 728, 657 (1955)。
- (4) U. S. Patent No. 2, 720, 459 (1955); 金属, 27, (1957), 129。
- (5) 沢田明信外:三菱金属鉱業研究所所報, 第1572号, (1958)。
- (6) 特公 昭45-1550。
- (7) 特公 昭45-28109。
- (8) たとえば, 小川ひとし:鉛と亜鉛, 22, (1985), 17。