

## AZ91マグネシウム合金の結晶粒微細化剤

金森 陽一\*, 樋尾 勝也\*, 河合 真\*

Grain Refiner of AZ91 Magnesium Alloy

by Yoichi KANAMORI, Katsuya HIO, Makoto KAWAI

### [要 旨]

Mg-Al合金用結晶粒微細化剤の開発を目的に、Cl, Sなどの有害元素を含まない種々の有機物(添加剤)について、結晶粒微細化の効果を検討した結果、以下のことが明らかとなった。添加剤の種類により、微細化の効果は異なり、平均粒径は約90~200 $\mu\text{m}$ の範囲に分布した。微細化の効果は、添加剤の分解温度が高くなるとともに、大きくなった。今回実験した添加剤の中では、スクロースが最も微細化効果が大きく、スクロース添加により、平均粒径:90 $\mu\text{m}$ 、引張強度:205MPa、伸び:5.2%が得られた。

### 1. はじめに

マグネシウム合金(以下Mg合金とする。)は、実用合金の中で最も軽量であることに加え、電磁シールド性、放熱特性、比強度、美観触感性に優れている。最近、これらの特性を活かし、プラスチックの代替材として、ノートパソコンなどの電子機器の筐体への利用が急増している<sup>1)</sup>。また、自動車の分野においても軽量化による燃費向上を目的に、鉄やアルミニウム部品からMg部品への転換が進んでいる<sup>1)</sup>。しかし、現在のところ、その利用は薄肉の小型部品に限られており、今後は、Mgの軽量性をさらに活かした厚肉の構造材としての応用が期待されている。

厚肉品の鑄造では、冷却速度が遅くなるため、結晶粒が粗大化し、機械的性質や耐食性が低下する。このため、Mg-Al合金では、注湯前に、結晶粒の微細化処理が必要となる。現在、最も一般的に行われている微細化処理法は、炭素添加法である。炭素添加法では、Mg溶湯に炭素を含有する物質、具体的には6塩化エタンを添加して、比較

的簡便に100 $\mu\text{m}$ 以下の結晶粒が得られる。しかし、6塩化エタンは、処理中に塩素ガスなどの有害ガスの発生が指摘され、6塩化エタンに替わる環境に優しい結晶粒微細化剤の開発が望まれている<sup>2)</sup>。

Mg-Al合金の微細化剤の研究は1940年代に盛んに行われた<sup>3)</sup>。これらの研究結果として、6塩化エタンが微細化剤として採用され、この後、これに関する研究はほとんど行われていない。また、過去の研究では、微細化の効果に評価の重点が置かれていたことから、検討された物質には、有害元素が含まれているものが多い。

そこで、本研究では、種々の物質、特に有害元素を含まない有機物について微細化の効果を調べ、Mg-Al合金用微細化剤の検討を行った。

### 2. 実験方法

供試材は、Mg-Al合金の中で現在最も使用されているAZ91D合金とした。200g及び1kgのAZ91D合金を、SF<sub>6</sub>ガス雰囲気鉄るつぼに入れて電気炉で溶解し、一定温度(963~1043K)で5min間保持後、添加剤の添加を行った。添加は、

\* 金属センター研究グループ

表1 本研究で検討した添加剤

添加材	化学式	分子量
クエン酸	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192.1
フルクトース	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.2
安息香酸	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122.1
テレフタル酸	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	166.1
ナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.2
しょうのう	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.2
スクロース	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342.0
マルトース	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> · H <sub>2</sub> O	360.1
ステアリン酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	284.5
ステアリン酸Ca	Ca(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COO) <sub>2</sub>	607.0
6塩化エタン	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	236.7

手製のホスフォライザーを用いて、アルミ箔でくるんだ添加剤を、Mg溶湯に沈めることにより行った。

表1に本研究で検討した添加剤を示す。これらの物質はすべて有機物であるからことから、Mg合金溶湯に添加すると分解あるいは気化する。このため、これらの物質は、分解や気化により有害物質を発生しない物質、具体的にはCl, S, Nなどを含まないC, H, O (一部, Caを含む)のみで構成されている物質である。なお、添加量は、溶湯1gに対し、 $0 \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$  ( $0 \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ )の範囲とした。

一般に、6塩化エタン添加によるMg-Al合金の結晶粒微細化機構は、溶湯中で分解した6塩化エタンのCが、溶湯中のAlと結合し、これが異質核となることにより結晶粒が微細化されると言われている<sup>4)</sup>。各添加剤の結晶粒微細化に及ぼす効果を検討する場合、添加剤中に含まれるC原子の数が

重要となる。しかし、本研究で検討した添加剤中のC原子の数は、1分子当たり6～36まで異なるため、添加剤を同じmol量添加しても、その中に含まれるC原子の数は異なる。このため、微細化剤の結晶粒微細化に及ぼす効果を比較する実験では、添加剤に含まれるC原子の数が同じになるように、各添加剤の添加量を計算した。表2は、溶湯200gに対する各添加剤の添加量である(C原子の数が同じになるように調整)。

添加後、室温の金型(200gはφ20mm×200mm, 1kgはJIS規定の舟形)に鑄込んだ。注湯温度はすべて1003Kとした。溶解後、φ20mmの試料については、高さ100mmの位置を精密切断機により切り出し、溶体化熱処理を行い、研磨後、画像解析から平均粒径を求めた。なお、溶体化熱処理の条件は673K×4hr.である。舟形の試料についてはJISの4号試験片に加工し、引張試験を行った。

添加剤による微細化効果の違いの要因を調べるために、別途、熱重量測定を行い、各添加剤の分解温度を求めた。なお、熱重量測定条件はArガス雰囲気中、室温～1073K、昇温速度5K/minである。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 各種添加材と平均粒径

表3は、各種添加剤を1023Kで添加したときの添加剤の種類と平均粒径の関係をまとめたものである(添加剤に含まれるC原子の数は同じ)。平均粒径は、添加剤の種類により異なり、約90～200μmの範囲に分布した。これは、無添加(微細化処理なし)の235μmより小さく、6塩化エタンの82

表2 各添加剤の添加量

添加材	添加量, g
クエン酸	0.32
フルクトース	0.30
安息香酸	0.17
テレフタル酸	0.21
ナフタレン	0.13
しょうのう	0.15
スクロース	0.29
マルトース	0.30
ステアリン酸	0.16
ステアリン酸Ca	0.17
6塩化エタン	1.18

表3 添加剤と平均粒径

添加材	平均粒径, μm
クエン酸	194
フルクトース	129
安息香酸	168
テレフタル酸	149
ナフタレン	201
しょうのう	175
スクロース	90
マルトース	109
ステアリン酸	150
ステアリン酸Ca	111
無添加	235
6塩化エタン	82

$\mu\text{m}$ より大きい。今回実験した中では、スクロースの添加が最も微細化効果が大きく $90\mu\text{m}$ であった。

図1は、熱重量測定を行って得られた熱重量曲線の一例、しょうのう、ステアリン酸、テレフタル酸の結果である。図1から、しょうのうは $400\text{K}$ ぐらいで重量減が生じ、ステアリン酸は約 $550\text{K}$ 、テレフタル酸は約 $600\text{K}$ で重量減が生じることがわかる。このように、添加剤によって熱重量曲線が異なり、この違いが微細化の効果に影響していると考えられる。そこで、熱重量曲線から、分解温度を求め、添加剤の分解温度と平均粒径と

の関係を調べた。なお、分解温度とは、重量減の開始温度と終了温度の間との温度である<sup>5)</sup>。

図2は、平均粒径と分解温度の関係を示したものである。図2から分解温度が高くなるとともに、平均粒径が小さくなることがわかった。この理由としては、分解温度が低いと、添加剤が添加直後に分解あるいは気化するため、異質核が形成しにくくなるためであると考えられる。しかし、分解温度と平均粒径の相関係数は $r=0.672$ で、かなりばらつきがある。今後は、その他の要因についても検討する必要がある。

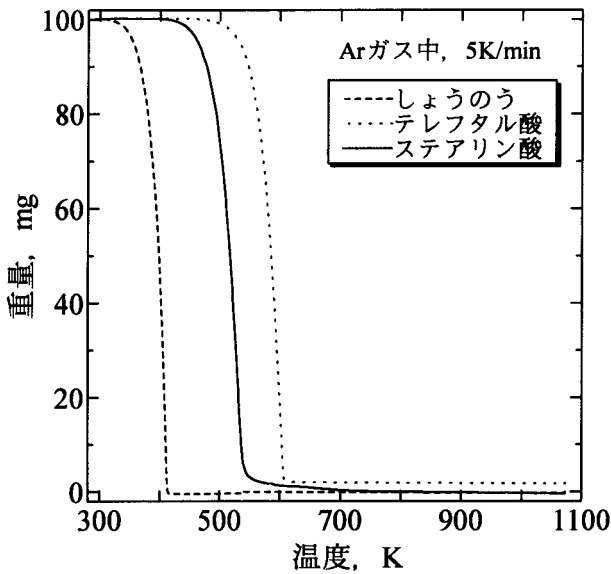


図1 熱重量曲線

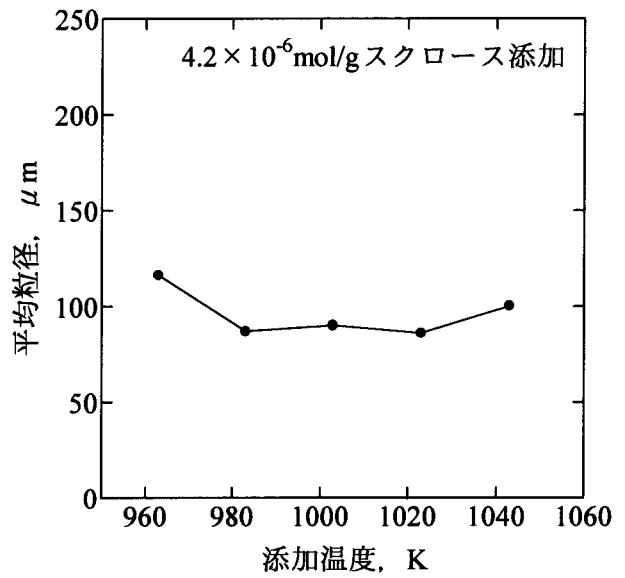


図3 添加温度の影響

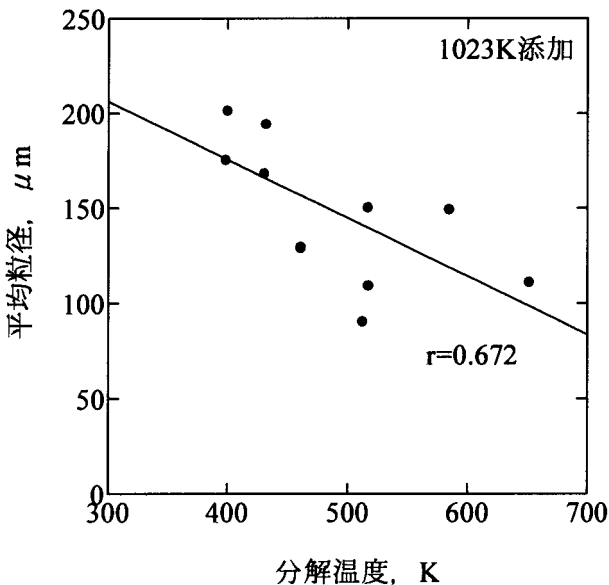


図2 分解温度と平均粒径の関係

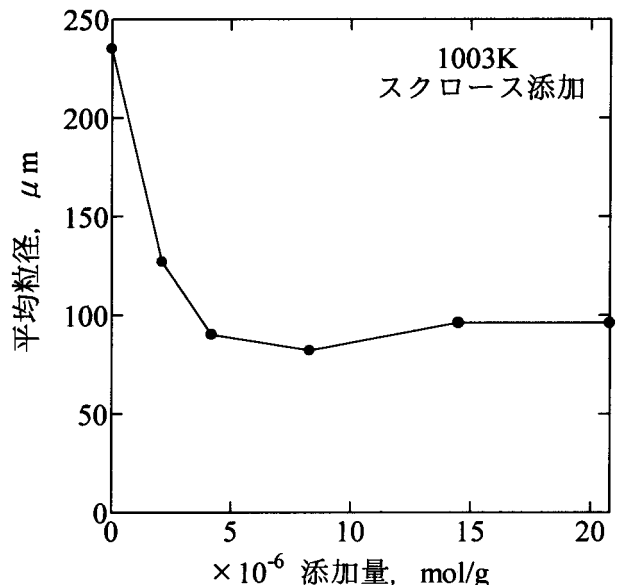


図4 添加量の影響

### 3. 2 スクロースの結晶粒微細化に及ぼす添加量, 添加温度の影響

最も微細化効果が大きかったスクロースについて, 最適添加温度及び最適添加量を調べた. 図3は,  $4.2 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ のスクロースを, 添加温度を変えて添加したときの添加温度と平均粒径の関係を示している. 図3から, 添加温度の結晶粒微細化に及ぼす影響は小さいが, 983~1023Kの範囲で微細化の効果がわずかに高く, この範囲が最適添加温度であると考えられる.

図4は, 添加温度を1003K一定で, スクロースの添加量と平均粒径の関係を示している. 添加量が増えるとともに, 平均粒径は小さくなるが, 添加量が $8.3 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 以上になると, 平均粒径は変わらなくなる, あるいは若干大きくなった. 以上の結果から, スクロースの最適添加量は, 溶湯1gに対し, 約 $8.3 \times 10^{-6} \text{mol}$ であることがわかった.

### 3. 3 スクロースの結晶粒微細化による機械的性質

表4は, スクロースを添加した場合と無添加の機械的性質である. Mgの金型鑄造材のJISでは, 引張強度が160MPa以上と規定されている<sup>6)</sup>. 無添加では引張強度が158MPa, 伸びも2.5%と小さく, JISの規格を満たしていない. これに対し, スクロース添加により, 引張強度は205MPa, 伸びは5.2%となり, 引張強度が約1.3倍, 伸びが約2倍に向上した.

ホールペッチの関係から, 金属材料の降伏強度は結晶粒径に依存し, 結晶粒径が小さくなれば, 降伏応力が高くなることが一般的に知られている<sup>7)</sup>.

この機械的性質の向上は, スクロース添加による結晶粒の微細化によるものであると考えられる.

表4 機械的性質

添加材	引張強度 MPa	伸び %
JIS as cast	160	—
無添加	158	2.5
$4.2 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ スクロール添加	205	5.3

## 4. まとめ

Mg-Al合金用結晶粒微細化剤の開発を目的に, 有害元素を含まない有機物(添加剤)について, 微細化の効果を検討した結果, 以下のことが明らかとなった.

- (1) 添加剤の種類により, 平均粒径は異なり, 約90~200 $\mu\text{m}$ の範囲に分布した. 今回実験した添加剤の中では, スクロースが最も微細化効果が大きく,  $4.2 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 添加時で, 90 $\mu\text{m}$ であった.
- (2) 添加剤の分解温度が高くなるとともに, 平均粒径が小さくなった. しかし, ばらつきが大きいので, 他の影響についても検討する必要がある.
- (3) スクロースの最適添加温度は983~1023K範囲で, 最適添加量は $8.3 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ であった.
- (4)  $4.2 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ スクロース添加により, 引張強度は205MPa, 伸びは5.2%が得られた.

## 5. 参考文献

- 1) 鎌土重晴, 小島陽. ダイカスト用マグネシウム合金の特性と動向. 日本金属学会会報, 38(4), 285-290 (1999)
- 2) 日本マグネシウム協会. マグネシウム技術便覧. カロス出版. 2000. 164p
- 3) 例えば. J.A.Davis, L.W.Eastwood and J.C.DeHaven. Grain Refinement of Magnesium Casting Alloys. AFS Trans. (1945). 352-362
- 4) V.B.Kurfman. Nucleation Catalysis by Carbon Additions to Magnesium Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 221 (1961). 540-546
- 5) 長崎誠三. 熱分析実験技術入門 第2集. 科学技術社. 1982. 45p.
- 6) JIS H 5203 (2000)
- 7) 岡村弘之訳他. 材料科学2. 培風館. 1990. 80p