

## Mg-Al合金の結晶粒微細化

金森陽一\*, 樋尾勝也\*, 藤川貴朗\*,  
村川悟\*, 柴田周治\*

### Grain Refinement of Mg-Al Alloy

by Yoichi KANAMORI, Katsuya HIO, Takao FUJIKAWA  
Satoru MURAKAWA and Shuji SHIBATA

Treatment with an organic chloride, such as hexachloroethane, have been become fairly well known as an effective grain refinement of Mg-Al alloys. Although this treatment has been used for many years in foundry operation, environmental issues by chlorine are indicated. The purpose of this research was to develop the new grain refinement of Mg-Al alloys. After the addition of sucrose, the melt was flushed by argon gas, then was poured. Argon gas flushing produced not only promotion of grain refinement, but also removal of hydrogen gas. It was obtained by this treatment that the average particle size is about 80  $\mu$  m. Also, the tensile strength and elongation were 200MPa and 6.2%, respectively.

Key Words : Mg-Al alloy, grain refinement, sucrose, environmental issue, removal of hydrogen gas

#### 1. はじめに

マグネシウム（以下 **Mg** とする）合金は、軽量で電磁波シールド性、美観触感性などに優れていることから、最近急速に電子機器の筐体などへ利用されてきている<sup>1)</sup>。しかし、その利用は、比較的強度が要求されない肉厚の薄い部品への適用例が多く、今後、**Mg** のより一層の用途拡大を図るためには、高強度を有する厚肉部品への適用が必要不可欠である。

**Mg** 合金の厚肉部品の成形（鋳造法）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、例えば、**Mg** 合金の中で最も使用量が多い **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、

**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、結晶粒を微細化する炭素添加法であり、この方法では、比較的簡便に 100  $\mu$  m 以下の結晶粒が得られる。しかし、**6** 塩化エタン添加法では、処理中に塩素ガスなどの有害ガスの発生が指摘され、**6** 塩化エタン添加法に替わる環境に優しい結晶粒微細化処理技術の開発が望まれている<sup>2)</sup>。そこで、金属研究室では、**6** 塩化エタン添加に替わる **Mg-Al** 合金の結晶粒微細化処理技術の開発を行っている。これまでの研究において、各種有機物質について **Mg-Al** 合金に対する結晶粒微細化の効果を検討し、スクロースが最も優れた微細化材であることを確認し、また、それらの物質の分解温度と平均粒径の間には関係があり、分解温度が高いほど物質ほど微細化の効果が大きいことがわかった<sup>3)</sup>。しかしながら、その相関係数は  $r=0.672$  で、ばらつきが大きいことも明らかとなった<sup>3)</sup>。

\* 金属研究室研究グループ

そこで、本研究では、各種有機物質の微細化効果の違いに及ぼす要因について更に詳細に検討した。また、スクロースの添加後の Ar ガスバブリングの効果等についても検討した。

## 2. 実験方法

熱重量測定により、各種有機物質について、微細化効果の違いに及ぼす要因の検討を行った。検討した物質は表 1 に示すとおりである。熱重量測定条件は Ar ガス雰囲気中、室温～1073K、昇温速度 5K/min とした。

表 1 本研究で検討した有機物質

添加材	
クエン酸	$C_6H_8O_7$
フルクトース	$C_6H_{12}O_6$
安息香酸	$C_6H_5COOH$
テレフタル酸	$C_6H_4(COOH)_2$
ナフタレン	$C_{10}H_8$
しょうのう	$C_{10}H_{16}O$
スクロース	$C_{12}H_{22}O_{11}$
マルトース	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
ステアリン酸	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
PVA	$-(CH_2CH-OH)_n-$

表 2 AZ91D合金地金の化学成分(mass%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
8.51	0.67	0.21	0.002	0.004	0.0004	0.003	bal.

Ar ガスバブリングの効果を調べる実験などの溶解実験では、供試材に市販の AZ91D 合金を用いた。その化学成分を表 2 に示す。約 200g 又は 1kg の AZ91D 合金を、SF<sub>6</sub> ガス雰囲気下で S45C 製の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、添加材の添加を行った。添加は、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材を、Mg 溶湯に沈めることにより行った。添加後、先端部に約 φ 1mm の穴を 70 箇所程度あけてある φ 25mm 黒鉛製のガス吹き込み管を鉄るつぼの底から 10mm の位置に挿入し、Ar ガスのバブリングを行った。バブリング条件は、流量：0～7l/min、バブリング時間：0～10min 間である。バブリ

ング中は、バブリングによる溶湯の温度低下がなるべく小さくなるように、電気炉の出力を調整した。Ar ガスバブリング後、0～60min 間静置した後、室温の金型 (200g は φ 20mm, 高さ 200mm の金型, 1kg は JIS 規定の舟形<sup>4)</sup> に注湯した。注湯温度はすべて 1003K とした。ただし、冷却速度が平均粒径に及ぼす影響を調べる実験では、室温～723K に加熱した金型に注湯し、先端露出型の φ 1.0mm シース K 熱電対により、サンプリング周期：0.1s で熱分析を行い、C α 法<sup>5)</sup> により冷却速度を求めた。また、溶湯中の不純物を除去するために、注湯直前に目開き 500 μ m の金網による濾過を行った。

溶解後、φ 20mm 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、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。JIS の舟形の試料については、JIS Z 2201 4 号試験片に加工し、5mm/min の試験速度で引張試験を行った。

また、バブリングによる脱ガスの効果を調べるため、不活性ガス溶融一熱伝導度法により、溶製した Mg 合金中の水素量の分析を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1. 各種有機物質添加による結晶粒微細化効果の違いに及ぼす要因の検討

図 1 は Ar ガス中、室温～1073K、5K/min の条件で熱重量測定を行って得られた熱重量曲線の一例、ナフタレン、テレフタル酸、スクロースの結果である。昇温していくと、ナフタレンでは約 400K で重量減が生じ、その後まもなく重量は 0 になった。テレフタル酸でも約 600K で重量減が生じ、その後、重量はほぼ 0 になった。これに対し、スクロースでは約 420K で重量が減少し始めるが、1073K になっても約 20 mg が残留物として残った。この残留物は黒い粉末状の物質であった。スクロースの化学式から、この残留物は未燃焼の炭素であると考えられる。

図 2 は、残留物の残存率と平均粒径の関係を示したものである。図 2 から、残留物の残存率の増加とともに、平均粒径は小さくなる傾向を示した。

この結果から、残留物の残存率が、分解温度とともに結晶粒微細化の効果に影響を及ぼすファクターであると推察される。

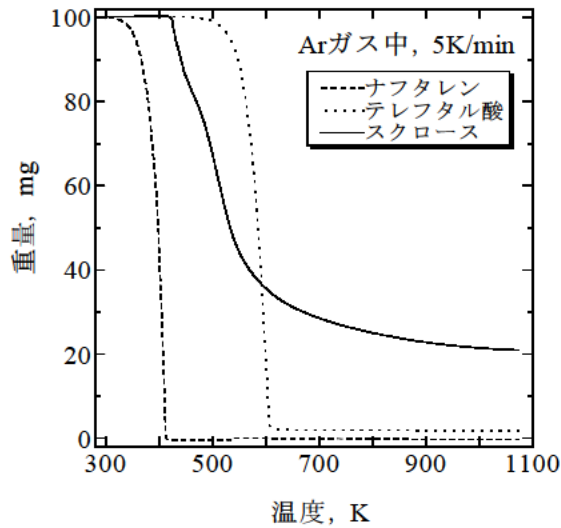


図1 熱重量曲線

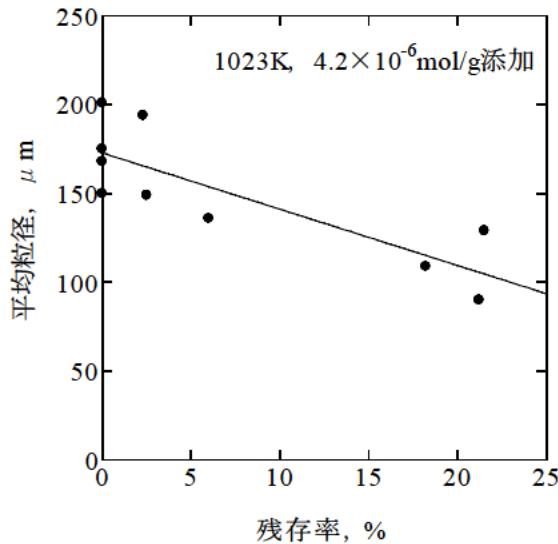


図2 残存率と平均粒径の関係

図3は、分解温度と残留物の残存率をプロットした図である。図3から、分解温度と残留物の残存率の間には相関がないことは明らかであり、分解温度と残留物の残存率の両方を検討しなければならないことがわかった。そこで、平均粒径と分解温度及び残留物の残存率の3次元プロットを

行った。

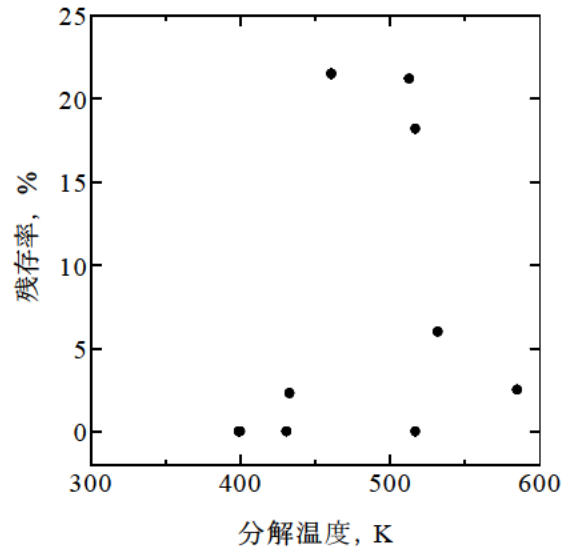


図3 分解温度と残存率の関係

図4は、平均粒径と分解温度及び残留物の残存率の3次元プロットである。図4から分解温度が高く、かつ残留物の残存率が高いほど物質ほど、平均粒径が小さくなることがわかった。

以上の結果から、有機物質の Mg-Al 合金に対する微細化効果は、分解温度と分解反応後の残留物の残存率に関係し、分解温度が高く、かつ分解反応後の残留物の残存率が高い物質ほど微細化の効果が大きいことが明らかとなった。

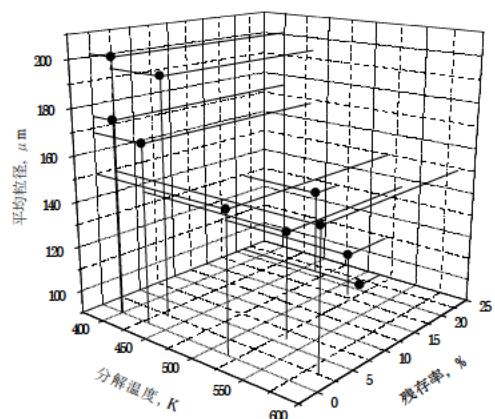


図4 平均粒径と分解温度及び残留物の残存率の3次元プロット

### 3. 2. 不活性ガスバブリングの効果の検討

スクロースの添加により，平均粒径： $90 \mu\text{m}$ まで微細化可能であることが明らかとなった<sup>3)</sup>。しかしながら，6 塩化エタン添加の  $82 \mu\text{m}$  に比べると，まだ十分でない。6 塩化エタン添加では，添加により発生した塩素ガスが，溶湯をバブリングし，結晶粒微細化を促進していると言われている<sup>6)</sup>。これに対し，スクロース添加では，塩素ガスによるバブリングが生じないことから，溶湯内での異質核の分散が十分に行われず，このことが，6 塩化エタン添加ほどの微細化を達成できない1つの理由であると考えられる。

そこで，スクロース添加後に Ar ガスのバブリングを行い，その効果を検討した。図 5 は，Ar バブリングの結晶粒微細化に及ぼす効果を示したものである。スクロース添加のみの平均粒径は  $90 \mu\text{m}$  であるが，スクロース添加後に Ar ガスのバブリングを行うことにより，6 塩化エタン添加（平均粒径： $82 \mu\text{m}$ ）と同程度の平均粒径： $78 \mu\text{m}$  まで結晶粒を微細化できた。この結果から，スクロース添加後の Ar ガスのバブリングは，結晶粒微細化促進の有効な方法であることがわかった。

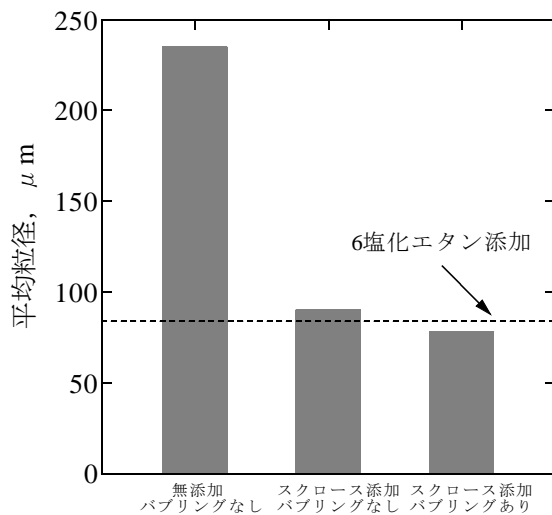


図 5 Arガスバブリングの効果

### 3. 3. Mg合金中の水素量と脱ガスの検討

スクロース添加後 Ar ガスのバブリングを行うことにより，平均粒径： $80 \mu\text{m}$ まで微細化が可能であることが明らかとなった。しかし，スクロースの添加では，スクロースの分解により，水素（分子あるいは原子）が発生し，この水素によるブローホールやピンポールの発生が問題となる可能性がある。一般に，金属溶湯中への不活性ガスのバブリングの効果として，溶湯中に溶解しているガスの脱ガスの効果が知られている<sup>7)</sup>。そこで，鋳造品中の水素分析を行い，この効果を検討した。表 3 は，Mg 合金中の水素量を分析した結果である。

市販品 Mg 合金地金中の水素量は  $14\text{ppm}$  であった。これに溶解のみ行っても，水素量は  $11\text{ppm}$  でほとんど変化しなかった。しかしながら，スクロースを添加すると，水素量は増加し， $4.2 \times 10^{-6}\text{mol/g}$  スクロース添加で  $23\text{ppm}$ ， $8.2 \times 10^{-6}\text{mol/g}$  スクロース添加で  $27\text{ppm}$  であった。これに対し，スクロース添加後，Ar ガスのバブリングを行うことにより，水素量は  $9\text{ppm}$  まで低下した。

以上の結果から，スクロース添加により，水素量は若干増加するが，その後 Ar ガスのバブリングを行えば，市販品 Mg 合金地金と同程度まで減少させることが可能であることが明らかとなった。

表 3 Mg合金中の水素量

条件	水素量 (ppm)
市販品Mg合金地金	14
溶解のみ	11
$4.2 \times 10^{-6}\text{mol/g}$ スクロース添加	23
$8.2 \times 10^{-6}\text{mol/g}$ スクロース添加	27
$8.2 \times 10^{-6}\text{mol/g}$ スクロース添加 +バブリング	9

### 3. 4. 最適バブリング条件の検討

結晶粒微細化処理技術の確立を目的に，最適バブリング条件（流量及びバブリング時間）の検討を行った。図 6 は，バブリング時間： $5\text{min}$  間一定で，Ar ガスの流量を  $0 \sim 7\text{l/min}$  まで変化させたときの，Ar ガスの流量と平均粒径の関係を示している。Ar ガス流量が約  $2 \sim 3\text{l/min}$  までは，

Ar ガスの流量の増加とともに、平均粒径は約 80  $\mu\text{m}$  まで小さくなった。しかし、Ar ガス流量が約 2 ~ 3l/min 以上でも、平均粒径は約 80  $\mu\text{m}$  でほとんど変化しなかった。この結果は、ある程度の流量以上（本実験では、3l/min）であれば、微細化に及ぼす効果は変わらなくなることを示している。Mg 溶湯へのバブリングでは、流量の増加とともに Mg 溶湯の発火の危険性が增大するため、過剰供給は避け、必要最小限の流量とすることが好ましい。

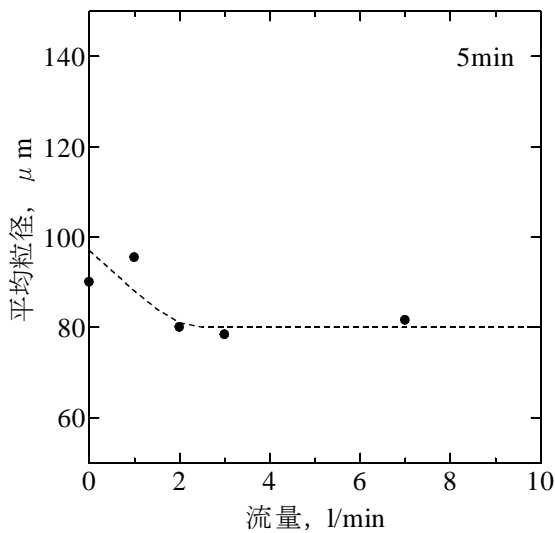


図 6 Arガスの流量と平均粒径の関係

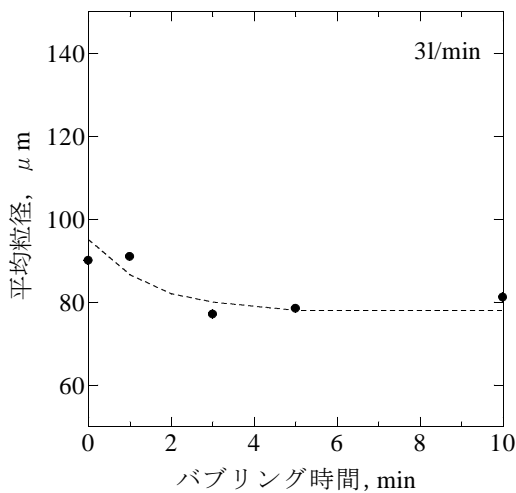


図 7 Arガスのバブリング時間と平均粒径の関係

図 7 に、Ar ガス流量 : 3l/min で、バブリング時間を変えたときの Ar ガスのバブリング時間と

平均粒径の関係を示す。Ar ガスのバブリング時間が約 5min 間までは、Ar ガスのバブリング時間の増加とともに、平均粒径は約 80  $\mu\text{m}$  まで小さくなったが、これ以上バブリングしても平均粒径はほとんど変わらなかった。バブリング時間についても、流量とほぼ同じような傾向を示した。

不活性ガスバブリングでは、その流量及び時間の結晶粒微細化に及ぼす効果はサチレートする傾向にある。仮にガス吹き込み管及びるつぼの形状が変わっても、この傾向はほぼ変わらないと考えられる。

### 3. 5. 機械的性質

図 8 は、無添加、スクロース添加、スクロース添加 + Ar ガスバブリングの各条件下での casting material の引張強度と伸びの結果である。各棒グラフの上の値は伸びである。Mg の金型 casting material の JIS では、引張強度が 160MPa 以上と規定されている<sup>4)</sup>。

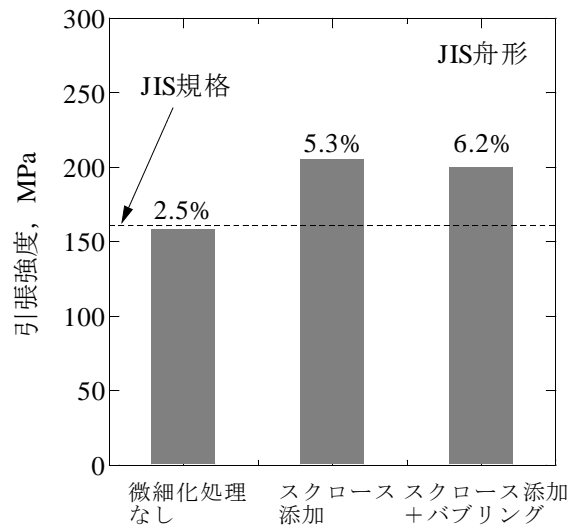


図 8 機械的性質

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 5.3% 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ということが一般的に知られている<sup>8)</sup>。スクロース添加による機械的性質の向上は、結晶粒の微細化による

ものであると考えられる。また、スクロース添加 + 不活性ガスによるバブリングを行った場合、引張強度は 200MPa、伸びは 6.2%であった。スクロース添加 + Ar ガスバブリングの平均粒径 (約  $80 \mu\text{m}$ ) は、スクロース添加 (約  $90 \mu\text{m}$ ) に比べ小さいにも関わらず、引張強度及び伸びはほとんど変わらなかった。これは、不活性ガスのバブリングにより、酸化物等の不純物が溶湯中に分散され、これにより若干の強度等の低下が生じているためと考えられる。本実験では、注湯直前に目開き  $500 \mu\text{m}$  の金網により、濾過を行っているが、凝固組織を観察したところ、数十  $\mu\text{m}$  ~  $100 \mu\text{m}$  程度の微細な不純物が若干観察された。したがって、バブリング後の静置及び清浄な溶湯のみの注湯、目開きの小さいフィルターの利用等を検討することにより、更に強度は向上すると考えられる。

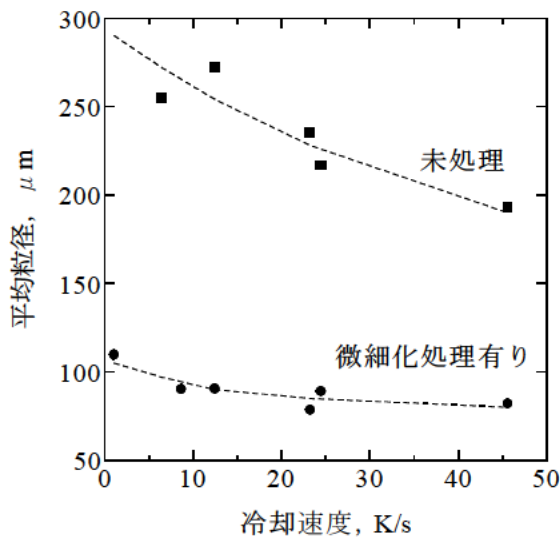


図9 平均粒径と冷却速度の関係

### 3. 6. 冷却速度の影響

一般に、金属は冷却速度が遅くなると、平均粒径が大きくなることが知られている。そこで、冷却速度の平均粒径に及ぼす影響について検討した。図9は平均粒径と冷却速度の関係を示している。図9から本実験においても、未処理及び微細化処理 (スクロース添加 + Ar ガスバブリング) 有とともに、冷却速度が遅くなるとともに、平均粒径は大きくなったが、微細化処理有ではこの傾向が小

さく、 $10\text{K/s}$  以下の冷却速度の非常に遅い条件でも、平均粒径：約  $105 \mu\text{m}$  の casting 品が得られることがわかった。通常、砂型 casting のおける冷却速度は、肉厚により異なるが、概ね数  $\text{K/s}$  以下であり、スクロース添加 + Ar ガスバブリングによる微細化処理は、冷却速度上、砂型 casting においても十分有効であることがわかった。

### 3. 7. 保持時間の影響

実際に製品を製造する場合、微細化処理を行った直後に全部の湯を注湯できない。このため、微細化処理後、保持しても微細化効果が消失しないことが望ましい。図10は  $1003\text{K}$  で  $60\text{min}$  間保持したときの平均粒径と保持時間の関係を示している。

6 塩化エタン添加では、時間とともに平均粒径が大きくなり、 $60\text{min}$  後の平均粒径は  $200 \mu\text{m}$  以上になった。この結果から、6 塩化エタン添加の場合は、微細化処理後なるべく早く注湯する必要であることが明らかである。これに対し、スクロース添加では6 塩化エタン添加ほどの平均粒径の粗大化はなく、 $60\text{min}$  後の平均粒径は  $110 \mu\text{m}$  程度であった。この結果から、6 塩化エタン添加に比べ、スクロースを添加した湯は非常に扱いやすい湯であることがわかった。

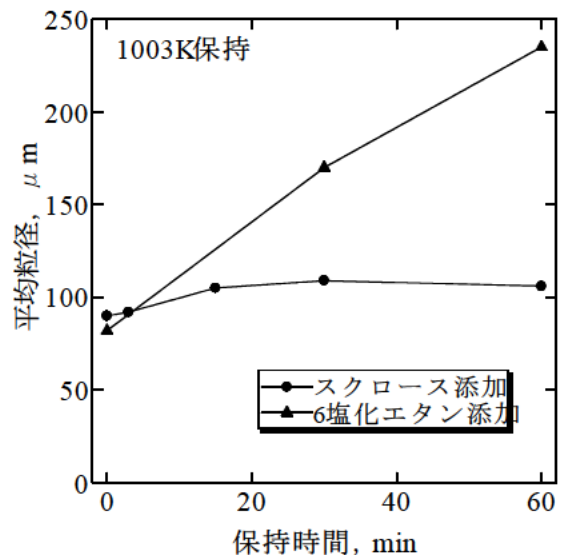


図10 保持時間と平均粒径の関係

また、添加材を添加して溶解鑄造した試料について、再度加熱溶解した場合の平均粒径の変化を調べた。なお、再加熱では加熱溶解のみで添加材の添加は行っていない。表 4 に再溶解の結果を示す。6 塩化エタン添加したものを再溶解すると平均粒径が大きくなるが、スクロース添加の再溶解では 1 回目の平均粒径と変わらないか逆に若干小さくなった。この結果は、スクロースを添加して溶解した試料が、微細化処理を必要としないインゴットとして応用可能であることを示している。

表 4 再溶解

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	
	第1回溶解	再溶解
スクロース添加	81	77
6塩化エタン添加	86	123

#### 4. まとめ

各種有機物質の微細化効果の違いに及ぼす要因、スクロースの添加後の Ar ガスバブリングの効果等について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ①有機物質の Mg-Al 合金に対する微細化効果は、分解温度と分解反応後の残留物の残存率に関係し、分解温度が高く、かつ分解反応後の残留物の残存率が高い物質ほど微細化の効果が大きい。
- ② AZ91 合金溶湯に、有機物質、具体的にはスクロースを添加後、Ar ガスのバブリングを行うことにより、6 塩化エタン添加と同等以上の平均粒径：約  $80 \mu\text{m}$  を達成した。
- ③スクロースの添加により、Mg 合金中の水素量は増加するが、添加後 Ar ガスのバブリングにより、水素量を低下させることが可能である。

④ AZ91 合金溶湯に、スクロースを添加後、Ar ガスのバブリングを行うことにより、引張強度：200MPa 以上、伸び：6%以上を達成することができた。

⑤スクロース添加 + Ar ガスバブリングによる結晶粒微細化処理により、冷却速度：10K/s 以下においても平均粒径：約  $105 \mu\text{m}$  を得ることが可能である。

⑥スクロース添加による微細化効果の持続性は、6 塩化エタン添加に比べ、良好である。

#### 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, vol. 38, No. 4, p285-290(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. p164(2000)
- 3)金森他: "AZ91 マグネシウム合金の結晶粒微細化剤". 平成 12 年度三重県科学技術振興センター工業技術総合研究所研究報告. No.25, p114-117 (2000)
- 4)JIS-H-5203(2000)
- 5)日本マグネシウム協会: "マグネシウム鑄物の組織制御技術に関する技術開発報告書". 素形材センター. p47(1996)
- 6)J.A.Davis, L.W.Eastwood and J.C. DeHaven: "Grain Refinement of Magnesium Casting Alloys". AFS Trans. p352-362(1945)
- 7) P.Bakke: "Hydrogen in magnesium adsorption, removal and measurement". Light Metals. p1015-1023(1991)
- 8)岡村弘之 訳他: 材料科学 2. 培風館. p 80(1990)