

# マグネシウム合金の凝固組織に及ぼす加圧の効果

金森陽一\*, 樋尾勝也\*, 柴田周治\*

## Effect of Pressurization on Solidification Structure of Magnesium Alloys

by Yoichi KANAMORI, Katsuya HIO, and Shuji SHIBATA

The squeeze casting is a process in which the molten metal is poured into the die relatively slowly and solidifies under high pressure. The development of squeeze casting technology for magnesium alloys has been motivated by incentives to produce high quality components. The effect of the pressurization on the solidification structure of magnesium alloys was studied. The freezing point of pure Mg increases about 5K, the interval of the thermal arrest shortens and the cooling speed after the solidification quickens by applied pressure. The microstructure of pressurized magnesium alloys was featured with fine grains. The solidification structure of magnesium alloys was homogenized by the pressurization.

Key words: magnesium alloys, squeeze casting, pressurization, solidification structure, grain refinement, mechanical properties

### 1. はじめに

マグネシウム (Mg) 合金は、軽量で比強度が高く、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、現在のところ、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が多く、今後は、高強度を有する厚肉部品への適用が望まれる。

厚肉で高強度を有する高機能部品として使用するためには、高強度で信頼性が高く、欠陥が少ない製品を製造することが求められる。しかし、一般的に鋳造法による厚肉材の成形では、結晶粒粗大化による強度低下、内部に鑄巣などの鋳造欠陥が発生しやすく信頼性に乏しいなどの問題がある。

Mg 合金における結晶粒粗大化の抑制については、Mg-Al 系合金では炭素添加法などの結晶粒微細化処理により、その他の合金では Zr 添加により、ある程度可能である<sup>2)</sup>。一方、内部に鑄巣な

どの鋳造欠陥の発生する問題については、ダイカストや金型鋳造などの従来法による成形では課題が多い。例えば、ダイカストは薄肉 Mg 製品を製造する上で有効な方法であるが、金型の中に熔融金属を高速で押し込むものであるため、ガスの巻き込み欠陥などの鋳造欠陥が発生しやすい<sup>3)</sup>。また、金型、砂型鋳造では、Mg 合金の凝固温度範囲が広いことから押し湯の効果が小さいため、ひげや内部に鑄巣欠陥が発生しやすいなどの問題がある<sup>4)</sup>。

近年、鋳造欠陥の少ない高品位な鋳造品を製造する技術として高圧鋳造法が開発された。高圧鋳造法は、溶湯を低速で金型内に注湯し、その後高圧下で凝固させる方法で、高品位 Al 鋳造品の製造法として採用されてきている<sup>5)</sup>。高圧鋳造法を Mg 合金に適用すれば、欠陥の少ない厚肉で高強度の Mg 合金鋳物が製造可能となると考えられる。

そこで、本研究では Mg 合金への高圧鋳造法の適用を検討するために、種々の Mg 合金について高圧鋳造を行い、凝固組織に及ぼす加圧の効果を検討

---

\*金属研究室研究グループ

した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 溶解実験

実験にはプランジャー加圧式の高圧鋳造装置（最大横型締め力：100t，最大上部加圧力：50t）を用いた。供試材は市販の純 Mg，AZ63，AZ91，AM60，AS41，ZK61，QE22 合金とした。それらの化学成分を表 1 に示す。

約 800g または 600g の供試材を，SF<sub>6</sub> ガス雰囲気鉄の鉄るつぼに入れて電気炉で溶解し，一定温度（1003~1063K，融点+約 100~130K）で 5min 間保持後，高圧鋳造装置内にセットした φ80mm 試験片用金型（800g）または肉厚 25mm，10mm，5mm の階段状試験片用金型（600g）に注湯し，上パンチを降下させて溶湯に 0~100MPa の圧力をかけながら凝固させた。なお，注湯開始から加圧開始（上パンチが溶湯に接触する）までの時間は約 5~8s であった。金型には SKD61 を用い，表面

に離型材（BN）を塗布した。また，金型温度は 473K とした。また，階段状試験片用金型においては，目開き約 1，0.5mm の金網により介在物の除去を行った。階段状試験片の形状を図 1 に示す。

Mg-Al 系合金については注湯直前に結晶粒微細化処理（スクロース添加+Ar ガスバブリング）を以下の要領で行った。添加材はスクロース，添加量は約 0.3mass% とし，アルミ箔にくるんだ添加材を，Mg 溶湯中に沈めることにより添加を行った。添加後，先端部に φ1mm の穴を 70 箇所程度あけてある φ25mm の黒鉛製のガス吹き込み管を Mg 溶湯に挿入し，Ar ガスのバブリングを行った。Ar ガスの流量は 3l/min，バブリング時間は 5min 間とした。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。

また，一部の実験では先端露出型の φ1.0mm シース K 熱電対を金型内に挿入し，サンプリング周期：0.1S で熱分析を行った。熱分析の実験では，上パンチの溶湯との接触面に断熱材を取り付けて，上パンチからの冷却の影響をできるだけ小さくするようにした。

### 2. 2 評価

溶解実験後，マクロ組織及びミクロ組織観察，平均粒径測定を行った。組織観察及び平均粒径測定箇所は，φ80mm の試験片では，高さ方向中央の横断面，階段状試験片では，図 1 に示すように，中心部の縦断面とした。精密切断機により切り出した試料について，#150，600，1200 のエメリー紙により粗研磨，6，1，0.25 μm のダイヤモンド懸濁液によりバフ研磨を行った後，5%クエン酸により腐食し，組織観察及び平均粒径測定を行った。平均粒径測定は切片法により行った。なお，

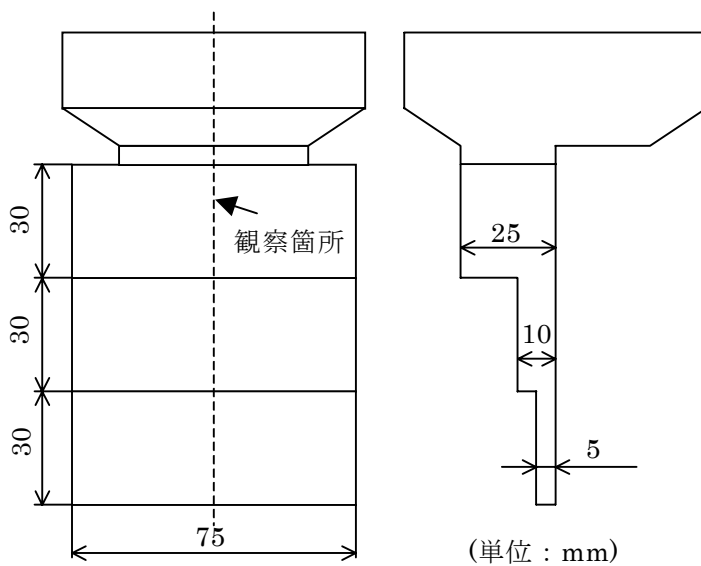


図 1 階段状試験片の形状

表 1 供試材の化学成分 mass%

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Zr	Ag	RE
純 Mg	0.013		0.012	0.018	0.001	0.001	0.003			
AZ63	6.32	3.08	0.31	0.028	0.0015	<0.001	0.0019			
AZ91	9.1	0.71	0.22	0.01	0.003	0.001	0.002			
AM60	5.96	0.022	0.34	0.032	0.0028	<0.001	0.0018			
AS41	4.8	0.003	0.42	0.53						
ZK61		5.3						0.81		
QE22		0.0049	0.0022	0.0003	0.0002	0.0001		0.48	2.8	3.0

Mg-Al系合金については溶体化熱処理を行った後、平均粒径を求めた。溶体化熱処理の条件はAZ91：673K×8h.とした。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 純 Mg の熱分析と凝固組織

図2に純Mgをφ80mm試験片用金型中で、加圧なし及び加圧力：100MPaの条件で凝固させたときの熱分析の結果を示す。なお、加圧開始は凝固開始直後とした。

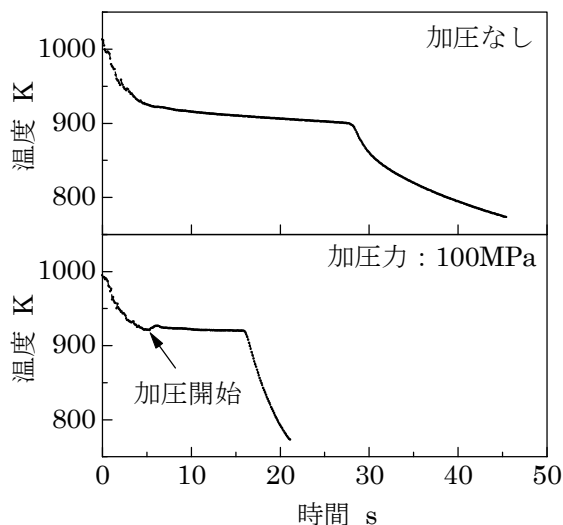


図2 純Mgの熱分析結果

加圧なしでは、Mg溶湯の温度は凝固点の約923K近傍まで急激に低下した後、凝固による凝固潜熱により温度低下が小さくなり、温度停滞を生じた。その後、約30sの近傍で凝固が完了し、再び温度低下が大きくなった。

100MPa加圧においても加圧開始までの現象は加圧なしとほぼ同じであったが、加圧開始直後にMgの温度が約5K上昇した。この上昇は、加圧による凝固点の上昇によるものであると考えられる。ルシャトリエの原理によれば平衡状態にある系に圧力を加えると、系は加えられた圧力を緩和する方向に向かって変化することが知られている。したがって、Mgのような凝固により体積が収縮する物質の凝固点は、圧力を加えることにより高くなる。この加圧による凝固点の変化は式(1)のクラウジウス-クラペイロンの式により算出すること

が可能である。

$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H_m$ ：融解エンタルピー、 $T$ ：凝固点、 $\Delta V$ ：体積変化である。式(1)から100MPa加圧における温度上昇は約6Kであり、実験結果とほぼ一致する。以上の結果は、熱力学的には、凝固時の加圧が核生成を促進させることを示していると考えられる。

加圧による凝固点上昇後、100MPa加圧では、凝固による温度停滞の時間が短くなった。これについては、加圧なしと100MPaの溶湯量はほぼ同じであることから、前述の加圧による凝固点の上昇及び一般にいわれている加圧による金型-溶湯間の熱伝達の向上（冷却速度が速くなる）<sup>6)</sup>などによるものと考えられる。

凝固終了後、100MPa加圧では、加圧なしに比べ温度低下が速くなった。これについては凝固後であることから、加圧による金型-Mg固体間の熱伝達の向上によるものであることは明らかである。

以上の結果については、AZ91及びZK61においても同様な結果を確認しており、Mg合金に全般についても同様なことがいえると考えられる。

図3に純Mgをφ80mm試験片用金型中で加圧なし及び加圧力：100MPaの条件で凝固させたときの、高さ方向中央の横断面の macroscale 組織を示す。

加圧なしでは、円周近傍から中心方向に柱状晶が成長し、中心部が粗い等軸晶の組織となった。これに対し、100MPa加圧では柱状晶についてはほぼ同じであるが、等軸晶が明らかに細くなった。この中心部の組織微細化の理由としては、熱

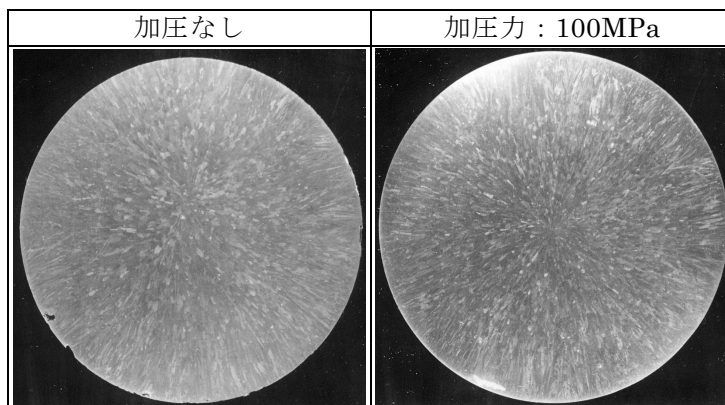


図3 純Mgの macroscale 組織

分析の結果から明らかとなった凝固点上昇, 金型-溶湯間の熱伝達の向上, またこれら以外として, 加圧により生じた振動による核生成の促進などが考えられる。

組織に及ぼす凝固後の加圧の効果を調べるため, 凝固完了直後に加圧を停止した実験を行ったところ, 引き続き加圧を行った場合の組織とほぼ同じであった。この結果は, 純 Mg の凝固完了後の組織に及ぼす加圧の効果が小さいことを示している。この結果から, 組織微細化に及ぼす加圧の効果は核生成時にその効果が大きいことが明らかとなった。しかしながら, 凝固点の上昇, 熱伝達向上などの現象の中で, どれが組織微細化に大きく影響するかについては不明であり, 今後詳細な検討が必要である。

### 3. 2 各種 Mg 合金の凝固組織

種々の Mg 合金の凝固組織に及ぼす加圧の効果を検討した。図 4, 5 に, 各種 Mg 合金を階段状試験片用金型中で加圧なし, 加圧力: 100MPa の条件で高圧鋳造したときの肉厚 25mm 部の中心部におけるマイクロ組織の低倍, 高倍の写真を示す。

AZ91, AZ63, AM60, AS41 では, 加圧なし, 100MPa 加圧ともに初晶デントライト及び粒界近傍に共晶組織が観察された。すべての合金において, デントライトは加圧なしに比べ 100MPa の方が明らかに小さくなった。そこで, 凝固組織に及ぼす加圧の効果をさらに詳細に調べるため, 肉厚 25mm 部の表面から深さ方向へ種々の位置の平均粒径を測定した。図 6 に, 代表例として AZ91 の肉厚 25mm 部の表面から 1mm, 5mm, 12.5mm

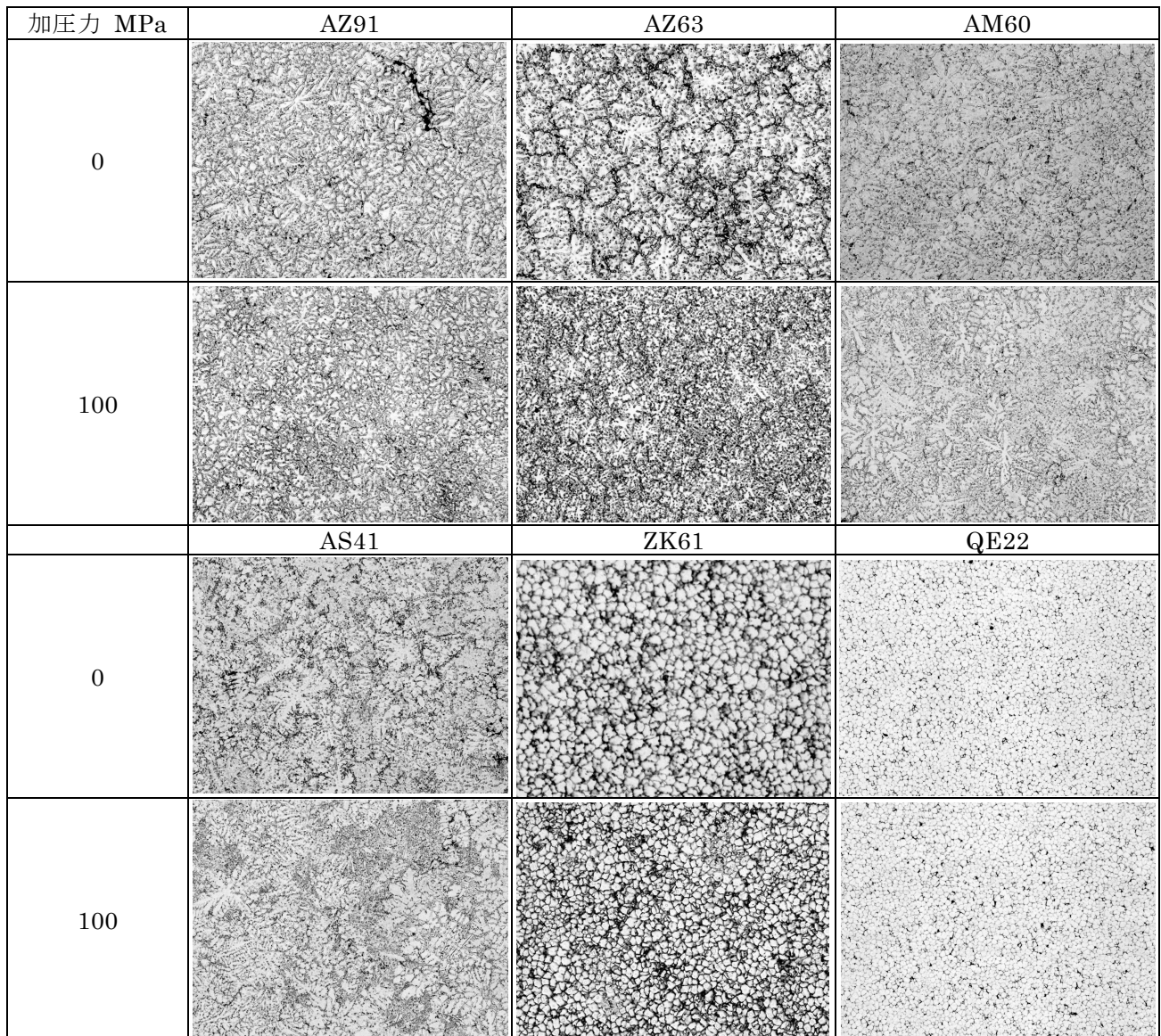


図 4 各種 Mg 合金のマイクロ組織 (低倍)

400 μm

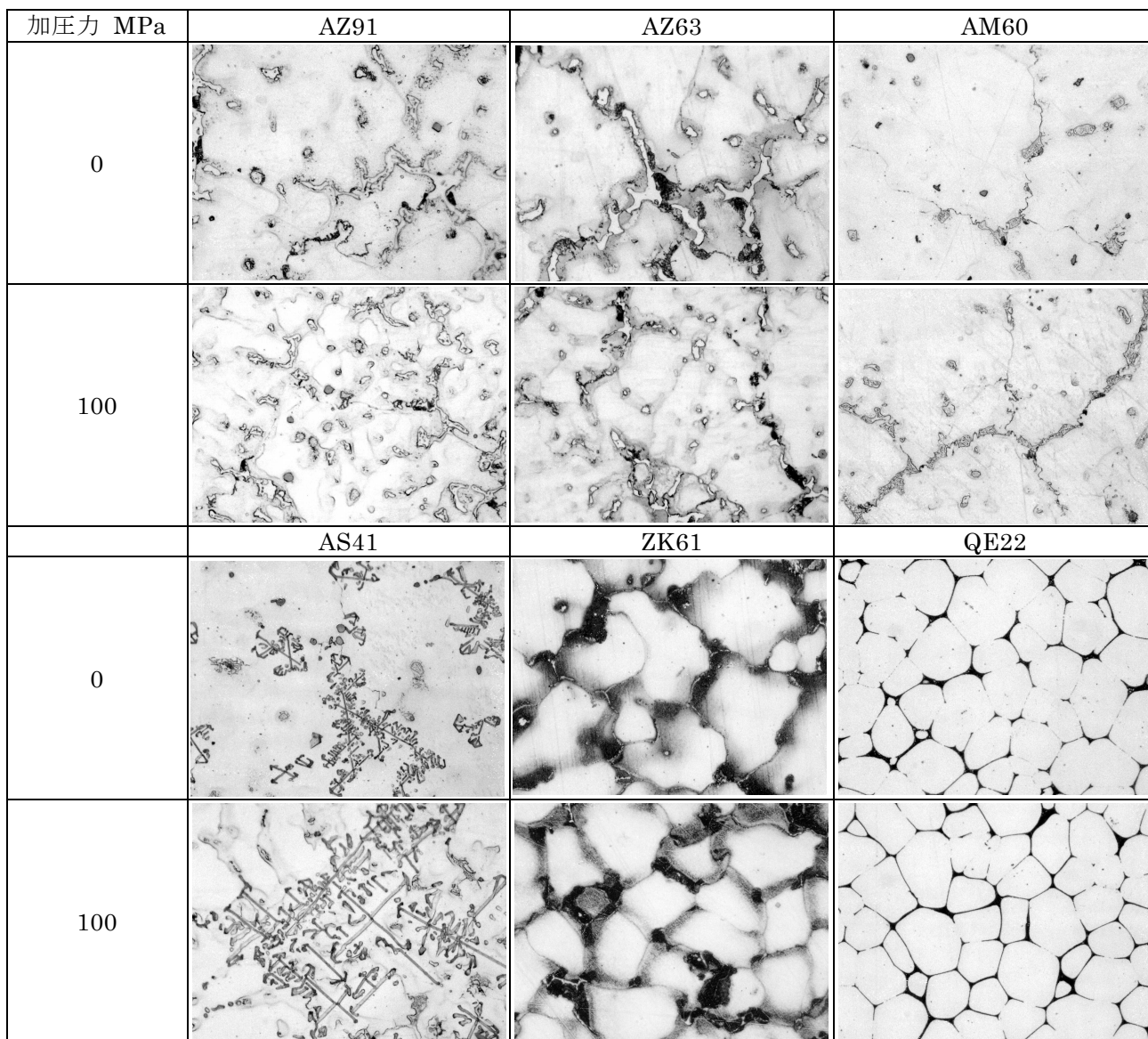


図5 各種 Mg 合金のマイクロ組織 (高倍)

40  $\mu\text{m}$

(中心部)の位置の平均粒径と加圧力の関係を示す。加圧なしにおいて、平均粒径は表面から1mm: 約80 $\mu\text{m}$ , 5mm: 約100 $\mu\text{m}$ , 12.5mm: 約120 $\mu\text{m}$ となり、表面からの位置により平均粒径は大きく異なった。これに対し、加圧することにより、すべての位置において平均粒径は小さくなり組織が微細化した。特に、中心部において、加圧力: 100MPaで平均粒径: 約75 $\mu\text{m}$ となりこの効果が大きかった。このため、表面からの位置による平均粒径の差は、加圧することにより小さくなった。この結果は、加圧により組織(平均粒径)が均一化されることを示している。また、この加圧による微細化は、小さい加圧力(<50MPa)において大きかった。これらの傾向はAZ63でもほぼ

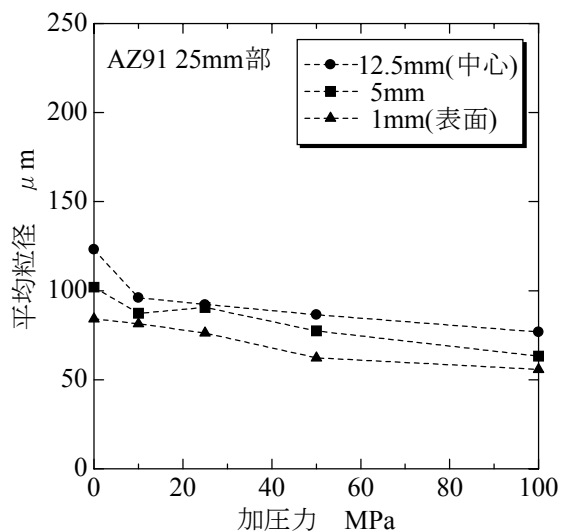


図6 AZ91 合金 25mm 部の平均粒径

同じであった。

一方、共晶化合物は AZ91 および AM60 :  $Mg_{17}Al_{12}$ , AZ63 :  $Mg_{32}(Al-Zn)_{49}$  (一部  $Mg_{17}Al_{12}$ ), AS41 :  $Mg_2Si + Mg_{17}Al_{12}$  である<sup>8)</sup>。共晶化合物について、定量的な解析は行っていないが、4つの合金系において加圧の有無による違いはほとんど観察されなかった。共晶化合物の析出は、構成原子の拡散により生じる。一般に、高圧下における金属合金中での拡散は、圧力の増加とともに抑制されることが知られている<sup>9)</sup>が、本実験の加圧力 : 100MPa 程度では拡散に及ぼす影響は小さいと考えられる。

マクロ組織的には、AS41 の加圧ありの場合において共晶組織が中心部（最終凝固部近傍）に集まる傾向を示した。この理由は次のように考えられる。AS41 の Mg-Si の平衡分配係数(k)は  $k < 1$  であるから、凝固が進行するとともに残留液相中の Si 濃度は高くなる。試料全体の最終凝固部は階段状試験片直上の押し湯部であると考えられることから、加圧を行わなければこの領域の Si 濃度が最も高くなる。しかしながら、加圧によりこの領域の高 Si 液相が、階段状試験片に押し出されて、階段状試験片の最終凝固部に集まったと考えられる。なぜ、AS41 合金にのみ著しいマクロ偏析を生じたかについては不明であり、今後詳細に検討する必要がある。

ZK61, QE22 合金では、初晶の  $\alpha$  相及び共晶化合物が観察された。共晶化合物は ZK61 :  $MgZn$ , QE22 :  $Mg_9R$  である<sup>8)</sup>。ZK61 において、図 5 の写真の黒い部分は初晶の Zn リッチな領域である。ZK61 でも、Mg-Al 系と同様に加圧により初晶は若干小さくなった。図 7 は ZK61 の肉厚 25mm 部の表面から 1mm, 5mm, 12.5mm (中心部) の位置の平均粒径と加圧力の関係を示している。ZK61 合金でも加圧なしにおいて表面からの位置により平均粒径は異なり、約 25~40  $\mu m$  であった。この差は、AZ91 のおおよそ半分であり、ZK における場所による差 (肉厚感受性) は AZ91 に比べ小さかった。加圧すると、中心部では、加圧力 : 12.5MPa において約 25  $\mu m$  まで小さくなったが、これ以上加圧しても平均粒径は 25  $\mu m$  でほぼ一定であった。また表面から 1mm, 5mm においては、本研究の加圧範囲 : <100MPa では、平均粒径 : 約 25  $\mu m$  でほぼ一定であった。以上の結

果は、ZK61 合金においても、加圧により組織が均一化されることを示している。すべての位置において、平均粒径が約 25  $\mu m$  でほぼ一定になった理由としては、25  $\mu m$  が十分に細かく、加圧による微細化の効果が小さいためではないかと考えられる。以上の傾向は QE22 においてもほぼ同様であった。図 8 は、AZ91 合金の微細化処理ありなし及び ZK61 合金について、加圧による肉厚 25mm 部の中心部の平均粒径の結果を示している。この結果から、加圧なしの場合の平均粒径が大きいほど、加圧による微細化の効果が大きいことがわかった。

ZK, QE 合金における共晶化合物の加圧による変化については、Mg-Al 合金と同様に確認でき

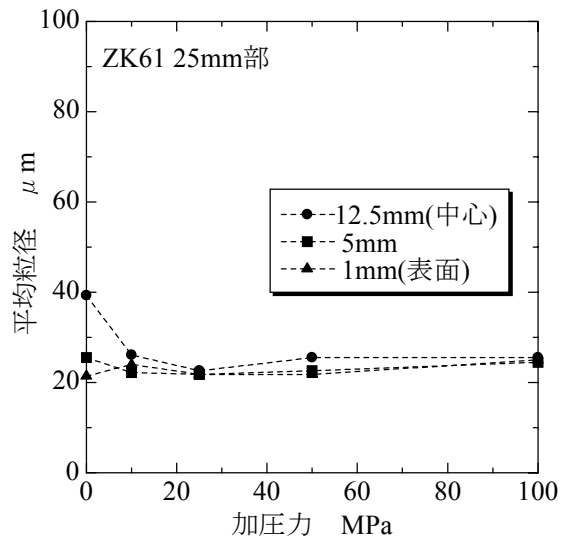


図 7 ZK61 合金 25mm 部の平均粒径

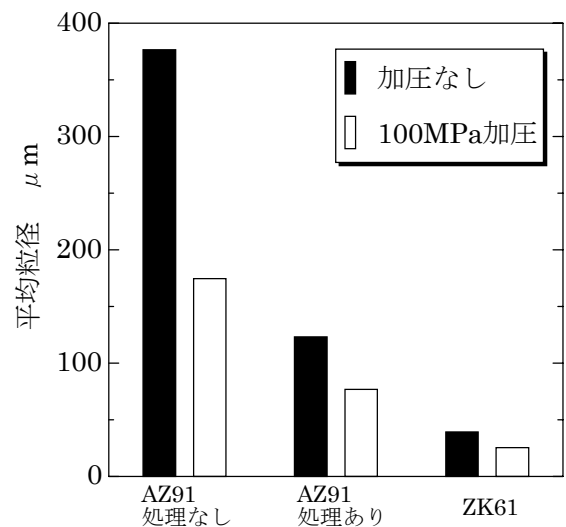


図 8 各種条件における Mg 合金の平均粒径

なかった。また、ZK61, QE22 合金では加圧によるマクロ偏析も確認されなかった。

#### 4. まとめ

純 Mg および各種 Mg 合金の凝固組織に及ぼす加圧の効果の検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ①100MPa 加圧により、純 Mg の凝固点は約 5K 上昇し、凝固による温度停滞の時間が短くなり、凝固後の冷却速度が速くなる。
- ②加圧により、Mg 合金の凝固組織は微細化する。例えば、AZ91 の肉厚 25mm 部の中心部において、加圧なしの平均粒径：約 120  $\mu\text{m}$  が 100MPa で加圧することにより約 75  $\mu\text{m}$  まで微細化する。
- ③肉厚 25mm 部において、加圧による結晶粒微細化は、中心部ほどその効果が大きい。このため、加圧により、組織が均質化される。
- ④加圧による組織の微細化は、加圧なしの場合の平均粒径が大きいほどその効果が大きい。

#### 参考文献

1)鎌土重晴ほか：“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，日本マグネシウム協会 vol.38, No.4, p285-290(1999)

2)茂木徹一ほか：“マグネシウム技術便覧”。カロス出版，p163-165 (2000)

3)軽金属学会アルミニウム高圧鋳造凝固研究部会：“高圧鋳造アルミニウム合金鋳物の実体強度および製造における問題点と経済性”。軽金属学会，p1 (1998)

4)佐藤英一郎：“素形材の組織”。日刊工業新聞社，p114(1988)

5)安達充：“アルミニウム合金高圧鋳造鋳物の品質と特性”。素形材技術フォーラムテキスト，p11-15(1999)

6)梅田高照：“鋳造凝固”。日本金属学会，p 273(1992)

7)岡本平ほか：“金属の凝固”。丸善，p 80-84(1996)

8)佐藤英一郎：“素形材の組織”。日刊工業新聞社，p109-118(1988)

9)中島英雄：“高圧現象”。日本金属学会，p450(1996)