## 急冷凝固法による Mg-X-Zn-Al(X= Ce,Y,Sr)系合金の性質

日大生産工(院)	渡壁	卓		
日大生産工	菅又	信,久保田	正広 , 金子	純一

## 1. 緒言

Mg 合金は比重が実用金属材料中で最も小さい材料 である.また,比強度,比剛性,リサイクル性,電磁 遮蔽性,振動吸収性等において優れているため,プラ スチックの代替材としての利用が増えつつある.しか し,強度不足,コストの増加,室温での加工性が劣る などの短所もあり構造材としての利用が制限されてき た<sup>1)</sup>.

本研究では Mg 合金の機械的性質向上の方法として, 急冷凝固法を適用した.急冷凝固とは,10<sup>3</sup>~10<sup>7</sup>K/s の非常に大きい冷却速度で合金溶湯を凝固させること であり,合金元素の固溶限の拡大,微細な金属間化合 物の均一分散などの組織的な効果がある.このような 特徴から合金設計の自由度が高まり,従来の溶解鋳造 法によっては得られない優れた機械的性質を持つ材料 の開発が可能になる.

急冷凝固法による高濃度 Mg-Zn-Al 合金では, 晶出 した微細な金属間化合物の分散によって強度が向上す ることが報告されている<sup>2)</sup>. Mg-Y 系合金の急冷凝固 P/M 材で, Zn を添加した3元系合金で高い引張強さ を示すと報告されている<sup>3)</sup>. Mg-Ce 系合金に Zn を添 加した合金では Mg12Ce などの金属間化合物の分散に より Mg-Ce 二元系の合金よりも機械的性質が向上し, 高温においても微細な結晶粒の粗大化が抑制されて, 高温強度の改善が報告されている<sup>4)</sup>.

本研究では Zn および Al の添加量をそれぞれ変化さ せた Mg-Zn-Al 合金に Y, Ce, Sr をそれぞれ添加した 4 元系マグネシウム合金の急冷凝固 P/M 材を作製し, 機械的性質の優れた Mg 合金材料を開発することを目 的とした.

# Table 1 Designation, Nominal and Analyzed composition of test alloys.

Docimpation	Nominal	Analyzed composition(mass%)					
Designation	(mass%)	Ce	Y	Sr	Zn	Al	
ZACE	Mg-8Ce-10Zn-4AI	4.81	-	-	10.5	2.61	
AZCE	Mg-8Ce-4Zn-10AI	3.11	-	-	4.38	7.99	
ZAY	Mg-8Y-10Zn-4Al	-	2.26	-	10.3	2.15	
AZY	Mg-8Y-4Zn-10Al	-	0.59	-	4.37	6.75	
ZASR	Mg-8Sr-10Zn-4AI	-	-	7.75	10.1	3.90	
AZSR	Mg-8Sr-4Zn-10AI	-	-	7.73	3.97	9.38	

#### 2. 試料の作製

#### 2.1 合金組成と溶製

本実験に用いた試料の合金記号,目標組成および P/M 材の化学分析結果を Table1 に示す.Ce および Y 添加合金は Zn 以外の分析値が目標組成より低い 値を示している.これは鋳造,急冷凝固の際に Al と Ce,Y が化合物を生成し,坩堝底に残ったため と考えられる.合金鋳塊は,鋼製ふた付坩堝を用い て Mg に Al, Zn を添加し溶解後に,Y, Ce, Sr を それぞれ添加した.その後,十分に攪拌と保持を行 い, 50×250mm の金型に鋳込んだ.溶解中は溶 湯を SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>(流量比 1:1)で覆い,燃焼防止剤(Mg F<sub>2</sub>+S)を用いた.鋳造温度はおよそ液相線温度+100 K とした.

## 2.2 急冷凝固フレーク(RS-flake)の作製

本研究で使用したガスアトマイズ法と単ロール 法を組み合わせた噴霧ロール急冷凝固装置の概略 図を Fig.1 に示す .1 チャージあたり 200g 程度の合 金鋳塊を Ar ガス雰囲気の黒鉛坩堝内で高周波加熱 により溶解した.液相線温度より 100K 高い温度で 保持した後,坩堝内を Ar ガスにより加圧し,穴径

Properties of Mg-X-Zn-Al (X=Ce, Y, Sr) alloys produced by rapid solidification process

Taku WATAKABE, Makoto SUGAMATA, Masahiro KUBOTA and Junichi KANEKO

1.0mm または 1.2mm のノズルより溶湯を流出させ, 250rpm で回転する水冷 Cu ドラム上で急冷凝固させ た.なお,作製した急冷凝固フレークは Ar ガスで充 たしたビニール袋内に保管した.

#### 2.3 P/M 材の作製

急冷凝固フレークをアムスラー型試験機により金型 中で冷間プレスし押出用ビレットとした.ビレットを 633K(AZSR は 653K)で 30min の予備加熱をした 後,押出比 25:1,押出温度 633K(653K),押出速度 5mm/min で熱間押出しをして,7mm の P/M 材を 作製した.

#### 3. 材料評価

#### 3.1 X線回折

急冷凝固フレークと押出しまま材,473K,673Kで 7.2ks等時加熱を行った P/M 材の構成相を X 線回折に よって同定した.急冷凝固フレークは冷間圧縮して圧 粉体とし,エメリー紙(~#2000)で研磨した面を回折面 とした.P/M 材は押出方向に切削し,研磨した面を回 折面とした.40kV,60mAの強度の CuK 線を用い て,回折速度1.66×10<sup>-2</sup>deg/s として,回折角が2 = 20°~90°の範囲で X 線回折測定した.

## 3.2 光学顕微鏡組織観察

急冷凝固フレークおよび P/M 材の横断面の組織を 観察した.試験片をラピッドプレスを用いてフェノー ル樹脂に埋め込み,エメリー紙研磨(~#2000)とバフ研 磨によって鏡面化した後,腐食した.腐食液には,蒸 留水240ml-エタノール120ml-ピクリン酸1gを用いた.

#### 3.3 硬さ試験

各合金系の急冷凝固フレークを任意に選出した 10 枚を硬さ測定用とした.作製したままの急冷凝固フレ ークと空気炉を用いて 373K,473K,573K,673K で 7.2ks 等時加熱を行い空冷したフレークを,Cuドラム に衝突した面が測定面となるようにフェノール樹脂に 埋め込んだ.その後,エメリー紙(~#2000)で研磨し, マイクロビッカース硬度計(荷重 245mN,保持時間 20s)を用いて測定した.

押出したまま材と 373K,473K,573K,673K で 7.2ks 等時加熱を行った P/M 材の硬さをビッカース硬 度計(荷重 9.8N,保持時間 20s)で測定した.測定面は



Fig.1 Schematic illustration of rapid solidification apparatus.



(b) as-extruded P/M material

(c) P/M material annealed at 473K for 7.2ks
(d) P/M material annealed at 673K for 7.2ks Fig.2 X-ray diffraction patterns of AZSR.

押出し方向に垂直な断面とした.

## 3.4 引張試験

引張試験は各合金ともに,室温,473K,573Kの 各条件につき5本行った.引張速度は3mm/min(初 期ひずみ速度:2.08×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>)一定とし,高温での試 験は試験片の温度が試験温度に達した後,5分間保 持してから試験を行った.

## 3.5 圧縮試験

押出したままの P/M 材を 5×8mm に加工し圧縮
 速度 1mm/min で室温圧縮を行い 0.2%耐力を求めた.

## 4. 実験結果および考察

#### 4.1 X線回折

Fig.2 に AZSR の急冷凝固したままのフレークと,

押出しまま材,473K および 673 K で 7.2ks 等時加熱 を行った P/M 材の X 線回折結果を示す.急冷凝固し たままのフレークでは,Al<sub>3</sub>Mg<sub>13</sub>Sr と Al<sub>4</sub>Sr の回折ピ ークが検出された.しかし,押出しまま材と 473K, 673K で 7.2ks 等時加熱を行った P/M 材ではAl<sub>3</sub>Mg<sub>13</sub>Sr のピークは検出されず Al<sub>4</sub>Sr だけが検出された.

#### 4.2 光学顕微鏡組織観察

Fig.3 に AZSR の急冷凝固したままのフレークの組 織を示す.急冷凝固したままでは微細なデンドライト セル状組織が認められる.

Fig.4(a)に AZSR の押出したままの P/M 材の横断面 組織を示し,(b)に 673K で 7.2ks 等時加熱した組織を 示す.押出したままの組織では,化合物が微細に分散 している様子が認められる.加熱より若干ではあるが 分散粒子が粗大化した組織が認められる.

## 4.3 硬さ試験

Fig.5 に急冷凝固フレーク, Fig.6 に P/M 材の各熱 処理温度による硬さの変化を示す.急冷凝固したまま のフレークでは,分析結果で目標組成に近い値を得ら れた ZASR と AZSR が高い値を示した.中でも ZASR が 183HV と試験合金の中で最も高い値を示した.す べての合金系において,Al よりZn の添加量が多い合 金の方が室温では高い硬さを示す傾向がある.

押出したままの P/M 材では ZASR が 128HV と最も 高い値を示し,加熱後でもその他の合金より高い値を 示した.ZASR 以外の合金は 573K までの加熱では大 きな硬さの低下は認められなかった.673K の加熱で はすべての合金で硬さの低下が認められた.

## 4.4 引張試験

Fig.7 に引張試験結果を示す.室温の引張強さで最 高の値を示したのは ZASR の 431MPa であった.そ の他の合金でも 350MPa を超える値が得られた.473 K では,ZASR が 250MPa まで低下し,その他の合金 では 150MPa 程度の値を示した.573K では引張強さ は急激に低下し,Sr 合金では 50MPa 程度,その他の 合金で 20MPa 以下の値を示した.

室温の伸びでは ZAY の 11.02%が最高の伸びを示した.その他の合金でも,4%を超える伸びを示したが ZASR は弾性域破断のため伸びは 0%とした.試験温



Fig.3 Optical micrographs of as-RS-flake of AZSR.



Fig.4 Optical micrographs of P/M material of AZSR, (a) as-extruded and (b) annealed at 673K for 7.2ks.



Fig.5 Hardness of RS-flakes annealed at various temperatures for 7.2ks.

度の上昇と共に伸びは増加する傾向にあり,473K では AZSR が約 66%の伸びを示した.573K では AZY が 244%と非常に高い伸びを示した.その他の合金でも伸びは増加したが,AZSR だけが 573Kで伸びの増加はなかった.

#### 4.5 圧縮試験

Fig.8 に常温での圧縮試験による 0.2%耐力を示す. 最も高い耐力を示したものは,引張試験の際に弾性 域破断であった ZASR で 476MPa であった.その他 の合金でも 270MPa 以上の値を得ることができた.

## 5. 結言

- AZSR の急冷凝固したままのフレークでは、 Al<sub>3</sub>Mg<sub>13</sub>Sr と Al<sub>4</sub>Sr の回折ピークが検出されたが、 押出しまま材、473K、673K で 7.2ks 等時加熱を 行った P/M 材では Al<sub>3</sub>Mg<sub>13</sub>Sr のピークは検出さ れず Al<sub>4</sub>Sr だけが検出された .
- 急冷凝固フレークでは ZASRの183HV が最高の 硬さを示した.他のフレークにおいても 100HV を超える硬さが得られた.P/M 材でも ZASR が最 高の硬さを示し128HV であった.他の P/M 材に おいても 90HV を超える硬さが得られた.
- 3) 室温では ZASR の 431MPa が最高の引張強さを 示した.すべての合金で 350MPa を超える値が得 られた.温度の上昇に伴い伸びが増加し 573 Kで AZY が 244%と非常に高い伸びを示した.
- E縮試験では引張試験の際,弾性域破断であった

   ZASR が最も高い 0.2%耐力を示し 476MPa であった.

#### 参考文献

- 1) 小島 陽:金属, 71-6, (2001), 494~496.
- 2) 久田 伸彦,菅又 信,金子 純一:軽金属,48, (1998),375.
- 3) 塙 悟史,菅又 信,金子 純一:軽金属, 47,(1997),84.
- 4) 塙 悟史,宮崎 武志,菅又 信,金子 純一:
   軽金属,49,(1994),14.



Fig.6 Hardness of P/M materials annealed at various temperatures for 7.2ks.



Fig.7 Tensile strength and elongation of as-extruded P/M materials at various temperatures.



Fig.8 Compressive 0.2% proof stress at room temperature for as-extruded P/M materials.