

急凝固法による Mg-Zn-Ca 系および Mg-Zn-Ce 系 P/M 材の性質

日大生産工(院) 川田 貴之

日大生産工 菅又 信, 金子 純一, 久保田 正広

1. 緒言

Mg の比重は Al の 2/3, Fe の 1/4 の 1.74 と構造用金属材料中, 最も軽量な材料である。また, 比強度, 比剛性, リサイクル性, 電磁遮蔽性等において優れている。しかし, 強度不足, 高コスト, 室温での加工性が劣るなどの短所もあり利用が少ないのが現状である。Mg は構造材料としてよりも, Al 合金等への添加元素や球状黒鉛鑄鉄における添加剤などの非材料的用途を中心として用いられているため, 一般的に馴染みの薄い金属であった。

本研究では Mg 合金の機械的性質向上の方法として, 急凝固法を適用した。急凝固法とは, $10^3 \sim 10^7 \text{K/s}$ と非常に大きな冷却速度で合金溶湯を凝固させることにより固溶限の拡大, 均一で微細な金属間化合物の分散が可能となり, 合金の機械的性質の向上が期待できる。Mg-Zn-Zr 系合金は亜鉛の固溶硬化と中間相 MgZn の析出硬化により強度が上昇する熱処理型の合金であり, Zr 添加により結晶粒微細化がはかれる。

Mg への Ca の最大固溶量は 0.98at% (1.61mass%) であり, Mg-Al 合金への Ca の添加によって $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ が Al_2Ca に置き換わり, 分散強化されることから, 耐クリープ性に優れた Mg 合金の開発において, Ca 添加はより一般的になりつつある。Ca は溶湯の酸化防止や材料の熱処理においても酸化を抑制する。板材とするための圧延性も改善するが, 添加量が 0.3% 以上では溶接性が低下する¹⁾。Mg-Ca

基合金の急凝固 P/M 材では, 高い強度を示すことが報告されている²⁾。Ce の Mg に対する最大固溶量は 0.09at% (0.52mass%) と少なく, Mg 中における拡散速度は遅い。通常ミッシュメタルとして添加され, 粒界に Mg_{12}Ce などの化合物を網状に晶出させ, 粒界すべりを阻止するため, Mg 合金の高温強度およびクリープ抵抗を改善すると考えられている¹⁾。Mg-Ce 基合金の急凝固 P/M 材で, 亜鉛を添加した 3 元系合金で高い強度を示すと報告されている³⁾。

過去の本研究室の研究によると ZK61 合金 (Mg-5.9%Zn-0.74%Zr) に Ce を 5mass% 添加した合金系では室温での引張強さが向上し, 比強度は $295 \text{MPa}/(\text{Mg}/\text{m}^3)$ と非常に高い値を得た。また, Mg-Al-Zn 系に 5mass% の Ca を添加した合金の急凝固 P/M 材においては比強度 $315 \text{MPa}/(\text{Mg}/\text{m}^3)$ を得ている。

本研究では, 更なる比強度の向上を目指して, 鑄造用 Mg 合金の中で高い強度を示す ZK61 合金に Ca, Ce 量をそれぞれ変化させて添加して急凝固 P/M 材を作製し, Ca および Ce 量の違いによる合金の性質を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 合金組成と溶製

本研究で用いた試料の記号名, 目標組成及び分析値を Table 1 に示す。各合金は溶解量を 2.5kg として ZK61 合金と添加する Ca および

Properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Ce based alloys

Takayuki KAWADA, Makoto SUGAMATA, Junichi KANEKO and Masahiro KUBOTA

Ce を秤量した。鋼製ふた付坩堝を用いて、はじめに ZK61 合金を 735 で溶解し、その後、純 Ca (粒状) または純 Ce (塊状) をそれぞれアルミ箔に包んで溶湯中に添加した。その後、十分に攪拌と保持を行い、50×250mm の金型に鋳込み、合金鋳塊を作製した。鋳造温度はおよそ液相線温度 + 100K とした。

Table 1 Nominal composition and analyzed composition of test alloys.

Designation	Nominal Composition (mass%)	Analyzed Composition (mass%)
CA2	Mg-6Zn-1Zr-2Ca	Mg-5.68Zn-0.60Zr-2.05Ca
CA4	Mg-6Zn-1Zr-4Ca	Mg-5.52Zn-0.61Zr-4.23Ca
CA6	Mg-6Zn-1Zr-6Ca	Mg-5.00Zn-0.75Zr-6.44Ca
CE2	Mg-6Zn-1Zr-2Ce	Mg-5.80Zn-0.41Zr-2.24Ce
CE4	Mg-6Zn-1Zr-4Ce	Mg-5.55Zn-0.55Zr-4.59Ce
CE6	Mg-6Zn-1Zr-6Ce	Mg-5.28Zn-0.64Zr-5.70Ce

2.2 急凝固フレーク (RS flake) の製造

本研究で使用した急凝固装置の概略図を Fig.1 に示す。黒鉛坩堝中で高周波加熱によって合金鋳塊を再溶解した。急凝固は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法で急凝固フレークを作製した。

CE 系、特に CE6 は溶解温度が高く、装置は Ar 雰囲気としたものの、フレークが堆積すると燃焼が起きやすいためフレークが少量しか作製できなかった。

2.3 P/M 材作製

Fig.2 に P/M 材作製の手順を示す。作製した急凝固フレークをアムスラー型万能試験機により金型中で冷間プレス (500MPa で 60s 保持) を行った。冷間プレスによって作製した圧粉体をアルミ箔で包み、押し出し比 25:1、押し出し速度 5mm/min、押し出し温度 593K で熱間押し出し、7mm の P/M 材を作製した。押し出しの際に黒鉛潤滑剤をコンテナ内面とダイスに塗布して乾燥を確認した後に圧粉体を装入した。

3. 材料評価方法

3.1 硬さ試験

急凝固フレークの硬さは、各合金系におい

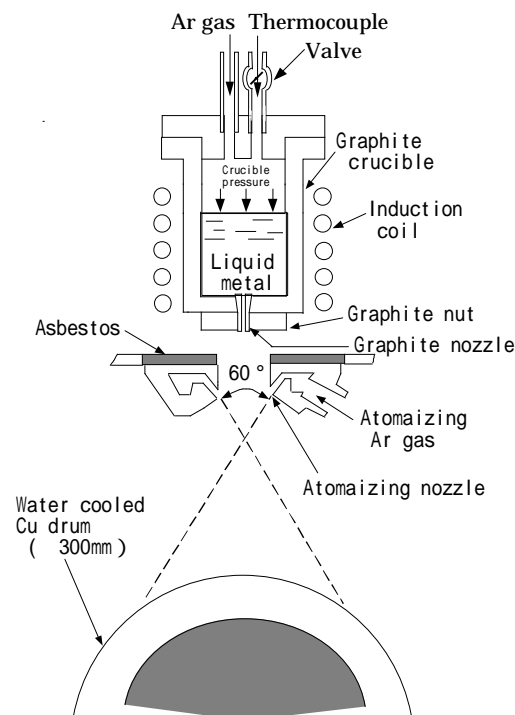


Fig.1 Schematic illustration of the rapid solidification apparatus.

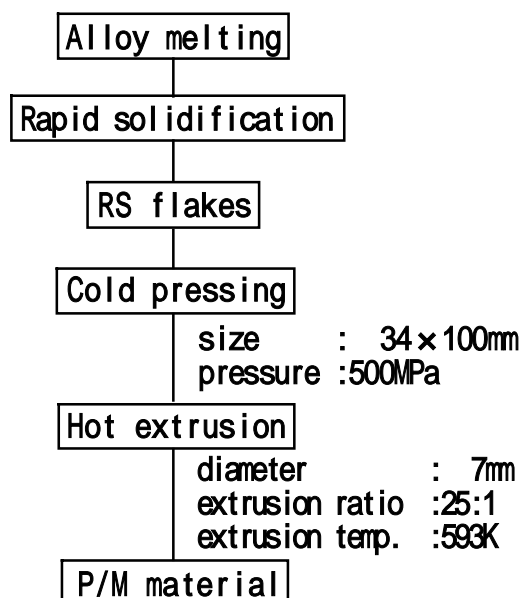


Fig.2 Process chart for P/M material

て任意に選出した 10 枚を硬さ測定用とし、作製したままの急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ものを測定した。1 枚につき 5 ポイント測定し、最高値と最低値を抜いた値を平均値とした。ドラムに衝突した面が測定面となるように、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（～#2000）で表面を研磨した面を測定面とし、マイクロピッカース硬度計（荷重 98mN、保持時間 20s）を用いて測定した。

P/M 材の硬さは、急凝固フレークと同様に押し出したままの試験片と 373K、473K、573K、673K で 7.2ks 等時加熱を行ったものをピッカース硬度計（荷重 98mN、保持時間 20s）を用いて測定した。

3.2 光学顕微鏡組織観察

急凝固フレークおよび P/M 材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）、バフ研磨した試料表面を腐食させ観察した。P/M 材は押し出し方向に平行な縦断面と直角方向の横断面の組織を観察した。

3.3 X線回折

X線回折は、作製したままの急凝固フレークと P/M 材、熱処理の各段階に対して測定した。急凝固フレークは冷間圧縮して圧粉体とし、エメリー紙（～#2000）で表面を研磨した面を回折面とした。測定は、40kV、60mA の CuK α 線を用いて回折速度 1.66×10^{-2} deg/s で回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で行った。

4. 実験結果および考察

4.1 急凝固フレークの硬さ

Fig.3 に急凝固したままのフレークの硬さを示す。CA 系において、ZK61（以下母合金とする）と比較すると as RS では CA2 はほぼ

同程度の硬さを示したが CA4、CA6 と Ca 添加量の増加に伴い硬さは上昇した。CE 系においては、CE2 と母合金はほぼ同程度の硬さを示した。CE4、CE6 は母合金に比べ硬さの増加が見られた。

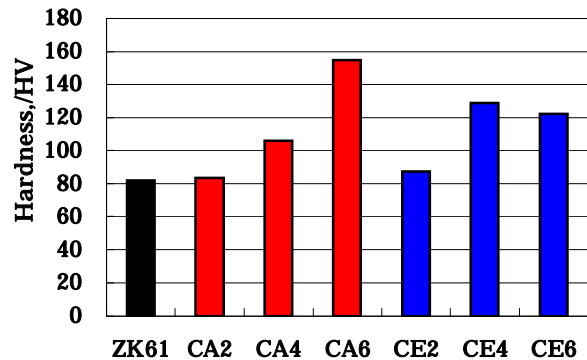


Fig.3 Hardness of RS-flakes.

Fig.4 に加熱処理を施した急凝固フレークの硬さを示す。373K で加熱後は、母合金はほとんど変化を示さないが CA2、CA4、CA6 は時効硬化による硬さの増加を示した。加熱温度の上昇とともに母合金、CA2、CA4 の硬さは低下する傾向を示した。CA6 は 573K、673K の高温加熱によって硬さは大きく低下した。CE2 は 573K の加熱まで硬さは上昇する傾向を示した。CE4 は 473K の加熱で最も高い硬さを示した。CE6 は加熱温度の上昇とともに軟化する傾向が見られた。

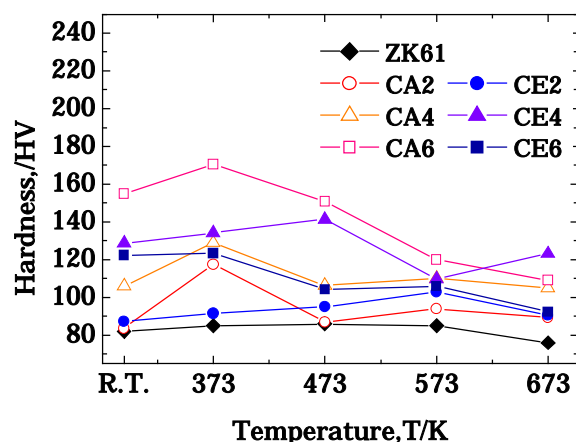


Fig.4 Hardness of RS-flakes annealed at various temperatures for 7.2ks

4.2 光学顕微鏡組織写真

一例として Fig.5 に CA2 合金のフレークの光学顕微鏡組織を示す。(a)は急凝固したままのフレークであり、微細な dendritic cell 組織が観察された。(b)は 373K で 7.2ks 等時加熱を行ったフレーク、(c)は 473K で 7.2ks 等時加熱を行ったフレーク、(d)は 673K で 7.2ks 等時加熱を行ったフレークである。加熱温度の上昇とともに dendritic cell のセル径が大きくなった。673K で加熱すると、dendritic cell 組織は消滅し、粒径が $10\mu\text{m}$ 程度の結晶粒が認められ、粒内には微細な化合物が析出している。また、結晶粒界には約 $4\mu\text{m}$ 程度の化合物粒子が観察された。

他の合金のフレークにおいても、同じような組織変化が観察された。

5. 結言

- (1) Ca および Ce 添加合金は母合金と比べ高い硬さを示した。Ca 添加合金は 373K での加熱により、Ce 添加合金は 473 または 573K での加熱により時効硬化を示した。
- (2) 急凝固したままのフレークの光学顕微鏡組織では微細な dendritic cell 組織が認められ、673K で 7.2ks 等時加熱することにより dendritic cell 組織は消滅して、結晶粒界には化合物粒子が観察された。

参考文献

- 1) Barry L.Mordike : 軽金属, 51-1(2001),2 .
- 2) T.Miyazaki , J.Kaneko and M.Sugamata : Mater.Sci.Eng. ,A181/A182(1994)1410 .
- 3) 埴 悟史,菅又 信,金子 純一:軽金属, 47-2 (1997), 84 .

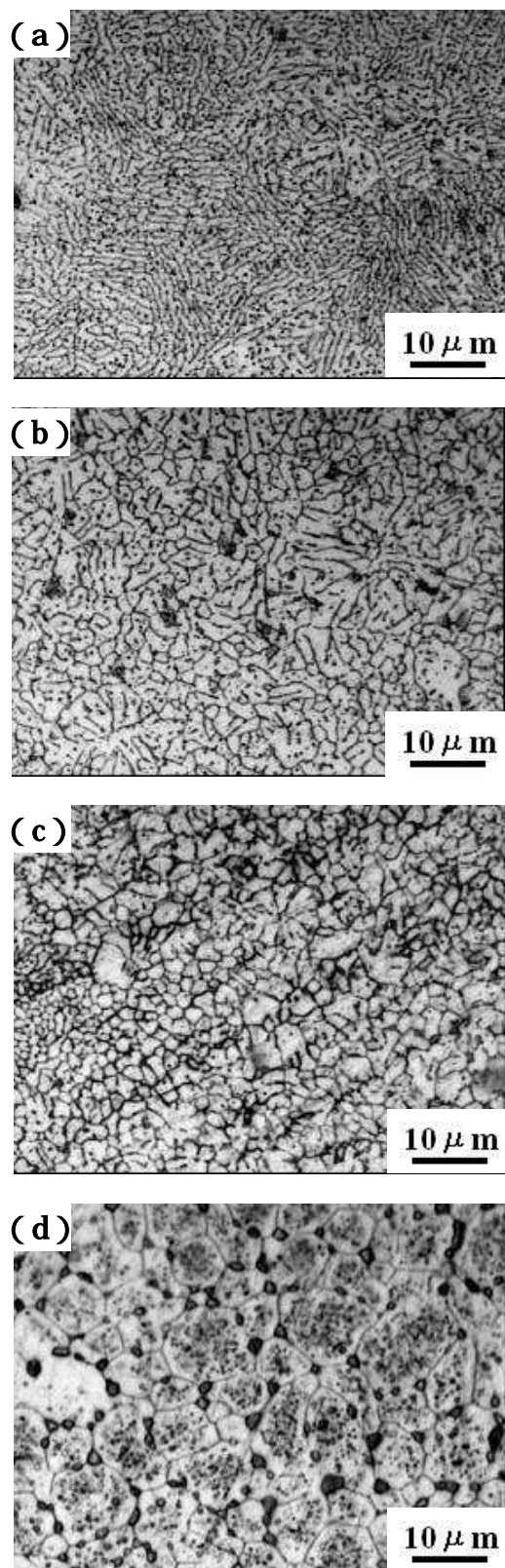


Fig.5 Optical micrographs of RS-flakes of CA2

(a) As rapidly solidified ,(b) Annealed at 373K for 7.2ks ,(c) Annealed at 473K for 7.2ks ,(d) Annealed at 673K for 7.2ks .