

各種難燃性マグネシウム合金鋳造材の材料特性 —難燃性マグネシウム合金の溶解・鋳造技術の高度化に関する研究—

園田正樹*・高橋芳朗*・宮原広郁**

*機械・金属担当・**九州大学大学院工学研究院

Characteristics of Cast Non-combustible Magnesium Alloys —Research of Advanced Melting and Casting Technology of Non-combustible Magnesium Alloy—

Masaki SONODA*・Yoshiro TAKAHASHI*・Hirofumi MIYAHARA**

*Mechanical and Metallurgical Engineering Group・**Kyushu University, Faculty of Engineering

要 旨

溶解過程における難燃性マグネシウム合金溶湯の清浄化方法の検証を行うとともに、鋳造 CAE (Computer Aided Engineering) の信頼性向上や鋳造及び熱処理条件を設定する上で重要となる各種難燃性マグネシウム合金の熱物性値及び凝固過程における金属組織変化を調査した。清浄化効果の基準として溶湯中の水素ガス量に注目し分析した結果、AZX912 合金溶湯中の水素ガス量は清浄化過程を経た後も溶解温度の上昇に伴い増加することが分かった。また、AZX312 合金及び AMX602 合金の熱分析曲線を測定し、 α Mg 相、 α Mg-Al₂Ca 共晶組織それぞれの晶出温度が分かった。さらに、急冷凝固実験により凝固過程の固相率の変化を測定し、AZX912、AZX312、AMX602 合金とも液相線温度近傍で大部分の凝固が進む傾向が確認され、AMX602 合金に比べて AZX912 合金及び AZX312 合金は凝固完了直前の温度低下に対して固相率の増加が遅くなることが分かった。

1. はじめに

マグネシウム合金(以下「Mg 合金」とする。)は、実用構造金属材料の中で最も軽く(アルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 の重さ)、比強度、制振性、耐くぼみ性、切削性、電磁波遮蔽性、リサイクル性等に優れていることから、携帯電話やパソコン等の電子機器の筐体材料として利用され、鉄道車両、自動車、ロボット等の輸送機器や産業機器の構造材料としても注目されている。しかし、Mg 合金は耐食性、常温塑性加工性等に劣り、燃えやすいという欠点が課題となっている。

一方、難燃性 Mg 合金とは、独立行政法人産業技術総合研究所九州センター(旧工業技術院九州工業技術研究所)で開発された合金で、汎用 Mg 合金にカルシウムを 1~2mass%以上添加して発火温度を 300~400K 上昇させた合金である¹⁾。溶解時の防燃用遮蔽ガスとして地球温暖化ガスである六フッ化硫黄を使用せず、大気中で溶解を可能とすることから、環境に優しい Mg 合金として注目されている。また、燃えにくいという特徴を活かし、社団法人日本鉄道車両機械技術協会の車両材料燃焼試験において、「不燃材」の認定も受けていることから、鉄道車両用部材への適用も検討されている²⁾。

我々はこのような特徴を活かし、九州大学を中心とした地域新生コンソーシアム研究開発事業「難燃性 Mg 合金の

高機能組織制御と鉄道車両用部材の開発」の中で、「鋳造 CAE を活用した難燃性 Mg 合金の砂型鋳物への適用」について研究を進めてきた^{3)~5)}。しかし、これらの成果を商品化や事業化に結びつけ、新たな鉄道車両用部材への展開とともに、自動車、ロボット等の新たな産業分野へ展開を図るためには、いくつかの課題が残されている⁵⁾。

そこで、平成 19 年度より実施している九州工業系公設試連携共同研究「Mg 合金に関する研究」の分担課題「難燃性 Mg 合金の溶解・鋳造技術の高度化に関する研究」の中で、地域新生コンソーシアム研究開発事業の補完研究も兼ねて、地場企業に技術移転が可能な「多品種少量生産に適した難燃性 Mg 合金の溶解・鋳造技術の確立」等の課題に取り組んでいる。

本年度は、溶解過程における難燃性 Mg 合金溶湯の清浄化方法の検証を行うとともに、鋳造 CAE の信頼性向上や鋳造及び熱処理条件を設定する上で重要となる各種難燃性 Mg 合金の熱物性値及び凝固過程における金属組織変化を調査した。

2. 実験方法

2.1 本研究の供試材

本研究で用いた各種難燃性 Mg 合金の化学成分を Table 1 に示す。これらの供試材を約 2kg 秤量し、高周波

誘導溶解炉を用いて大気中で溶解することにより、各種実験用試験片を得た。

Table 1 各種難燃性 Mg 合金の化学成分

合金名	化学成分 [mass%]				
	Al	Zn	Mn	Ca	Mg
AZX912	9.3	0.67	0.24	2.1	残部
AZX312	2.9	1.08	0.26	2.1	残部
AMX602	6.3	<0.01	0.32	2.1	残部

2.2 溶解過程における溶湯清浄化方法の検証

Mg 合金溶湯に含まれる水素や酸化物等は、 casting 中のマイクロポロシティや介在物等の casting 欠陥の発生原因となるため⁶⁾、良質な casting 品を得るための対策として溶湯の清浄化は重要である。介在物については、溶湯清浄化が不十分な場合でも、湯口等にフィルターを設けることにより除去可能であるが、水素については難しいのが現状である。

そこで、溶解から各種清浄化過程を経て注湯に至るまでの溶湯中の水素ガス量に注目し分析した。今回は AZX912 合金を対象として、Fig.1 及び Fig.2 に示す 2 つの清浄化方法について検証した。Fig.1 に示す方法は、溶湯温度 973K において溶解するつばごと溶湯を減圧チャンバー内に設置し、約 0.01MPa の減圧下で 2 分間保持し、酸化物等を除去して清浄化する方法(以下「V パターン」とする。)である。Fig.2 に示す方法は、溶湯温度 973K においてステンレス製ノズルの先端から流量約 0.8ℓ/min のアルゴンガスを 2 分間溶湯中に吹込んだ後、約 0.01MPa の減圧下で 2 分間保持し、酸化物等を除去して清浄化する方法(以下「BV パターン」とする。)である。Fig.1 及び Fig.2 中に示す①～④及び⑤～⑧までの溶湯清浄化過程の各時点における溶湯を Fig.3 に示す水素ガス分析試験片用金型に注湯し、中心軸を対称に 5×5×10mm の直方体を採取して水素ガス分析試験片とした。得られた試験片の水素ガス量は真空加熱融解一定容測圧法によって分析した。

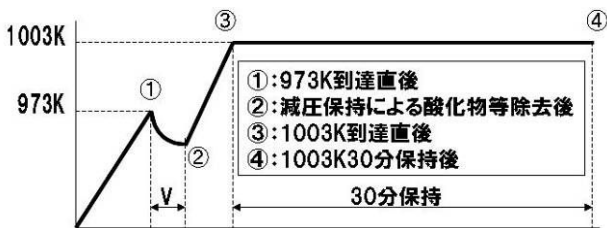


Fig.1 減圧保持 (V) のみの溶湯清浄化方法 (V パターン)

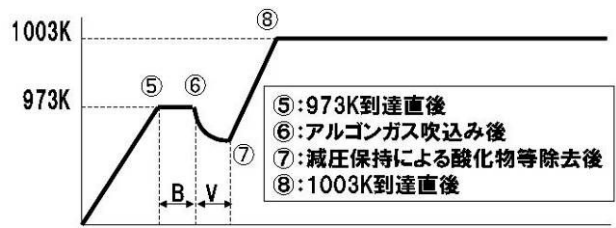


Fig.2 アルゴンガス吹き込み (B) と減圧保持 (V) を組み合わせた溶湯清浄化方法 (BV パターン)



Fig.3 水素ガス分析試験片用金型 (左) と水素ガス分析試験片の採取位置 (右: 斜線部を採取)

2.3 熱物性値の測定

液相線温度、固相線温度、固液共存領域における晶出相の生成温度等の熱物性値を調べるため、今回は AZX312 合金及び AMX602 合金の熱分析曲線の測定を行った。

偏析の影響を避けるため、銅製金型に V パターンで清浄化した溶湯を 1003K で注湯して φ40×50mm の円柱状インゴットを作製し、Fig.4 に示すように中心軸を対称に 20×20×25mm の直方体を採取して熱分析曲線測定用試験片とした。

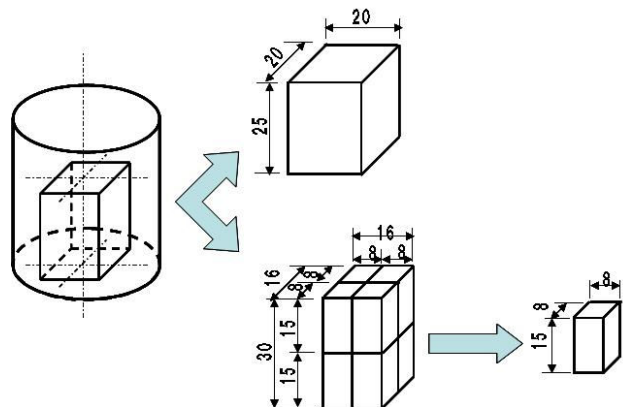


Fig.4 熱分析曲線測定用試験片 (上) と急冷凝固実験用試験片 (下) の採取位置

得られた熱分析曲線測定用試験片を雰囲気制御型シリコニット炉内に設置し、アルゴンガス雰囲気の中、Fig.5 に

示すヒートパターンで 973K に昇温して溶解した. その後, 10K/min の速度で冷却して熱分析曲線を測定した.

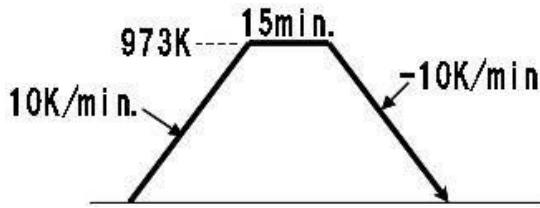


Fig.5 熱分析曲線測定のためのヒートパターン

2.4 凝固過程における金属組織変化の調査

難燃性 Mg 合金の凝固過程における金属組織変化を調べるため, 固液共存領域における各温度から急冷凝固実験を行い, 各温度における平衡状態の金属組織を観察した. 今回は AZX312 合金及び AMX602 合金の金属組織変化を調査した.

偏析の影響を避けるため, 銅製金型に V パターンで清浄化した溶湯を 1003K で注湯して前述の円柱状インゴットを作製し, Fig.4 のように中心軸を対称に 8×8×15mm の直方体を採取して急冷凝固実験用試験片とした.

得られた急冷凝固実験用試験片は黒鉛のつぼに入れて横型電気炉内に設置し, アルゴンガス雰囲気の中, Fig.6 に示すヒートパターンで 953K に昇温して溶解した. その後, 2K/min の速度で Table 2 に示す各温度まで冷却し, 2 時間保持して金属組織を平衡状態にした後, 水中に投入・急冷して各温度における平衡状態の金属組織を観察するための試験片を作製した. これらの試験片は 2% ナイタル溶液で腐食し, 光学顕微鏡で観察して固相の晶出状況や面積率を測定した.

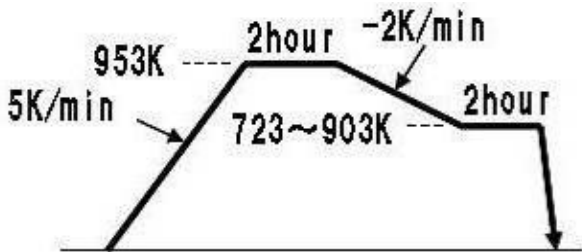


Fig.6 急冷凝固実験のためのヒートパターン

Table 2 急冷前の保持温度

合金名	急冷前の保持温度 [K]							
	763	783	803	823	843	863	883	903
AZX312	○	○	○	○	○	○	○	○
AMX602	○	○	○	○	○	○	○	-

3. 実験結果及び考察

3.1 溶解過程における溶湯清浄化方法の検証

Table 3 及び Table 4 に, 各溶湯清浄化方法の各時点における水素ガス量, ならびに 973K に到達直後の水素ガス量と比較した各時点における水素ガス量の増減比を示す.

Table 3 各時点の水素ガス量 (V パターン)

No.	採取時	水素ガス量 [cc/100g]	水素ガス量の増減比 [%]
①	973K 到達直後	29.5	—
②	減圧保持による酸化物等除去後	24.6	-16.6
③	1003K 到達直後	26.3	-10.8
④	1003K30 分保持後	26.5	-10.2

Table 4 各時点の水素ガス量 (BV パターン)

No.	採取時	水素ガス量 [cc/100g]	水素ガス量の増減比 [%]
⑤	973K 到達直後	25.6	—
⑥	アルゴンガス吹込み後	24.8	-3.1
⑦	減圧保持による酸化物等除去後	21.6	-15.6
⑧	1003K 到達直後	27.6	7.8

V パターンと比べて BV パターンの方が減圧保持による酸化物等除去直後の水素ガス量は低いが, 増減比では 2 つの方法の水素ガス除去効果は同程度であり, 溶湯温度を 1003K に昇温させる間にどちらの方法も水素ガス量が再び増加している. 純 Mg 溶湯に含まれる水素ガス量は溶湯温度の上昇とともに増加するが⁷⁾, AZX912 合金溶湯も同様の傾向を示すことが確認された.

減圧保持による溶湯清浄化の間に溶湯温度は低下するため, 実際に製品を鋳造する際には良好な流動性が得られる注湯温度まで溶湯を再加熱することが不可欠である. しかし, 今回の結果からも分かるように, 温度の上昇とともに水素ガス量が増加することから, 清浄な溶湯を保つために注湯温度は必要最小限の流動性が得られる温度に抑えておくことが重要である.

また, 実際の鋳造現場においては, 複数個の鋳型に注湯を行う等, 溶湯温度を一定時間保つ必要がある. 一方, Table 3 の結果から分かるとおり, 溶湯温度を保持している間は水素ガス量に大きな変化がみられないことから, 溶湯の清浄度に溶湯温度保持時間は大きな影響を与えないと

考えられる。

3.2 熱物性値の測定

AZX312 合金及び AMX602 合金の熱分析曲線を Fig.7 及び Fig.8 に示す。AZX312 合金及び AMX602 合金はそれぞれ 895K, 885K で凝固を開始し, 785K, 804K で相変態が起きていることが確認できた。

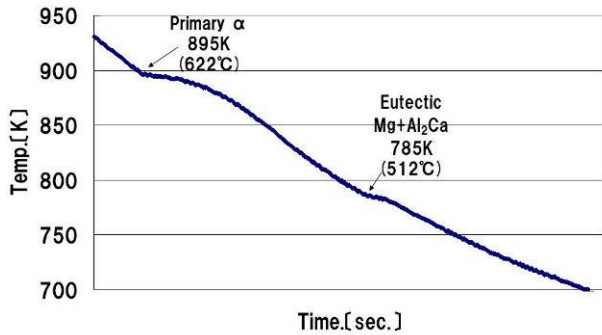


Fig.7 AZX312 合金の熱分析曲線

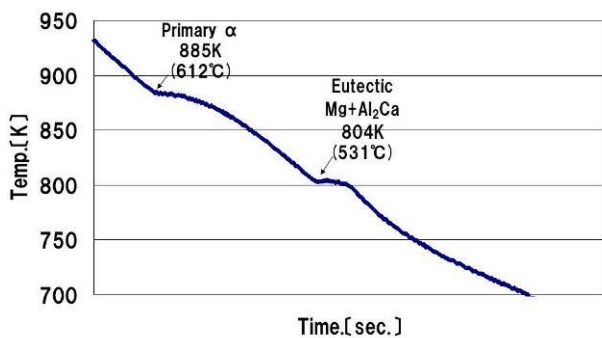


Fig.8 AMX602 合金の熱分析曲線

相変態温度における晶出相を確認するため, AZX312 合金及び AMX602 合金をそれぞれ 783K, 803K から急冷したところ, 金属組織中に α Mg- Al_2Ca 共晶組織が確認された (Fig.9 及び Fig.10)。したがって, 相変態温度における晶出相は, α Mg- Al_2Ca 共晶組織であると考えられる。

以上の結果より, AZX912 合金の熱物性値⁸⁾を含めた各種難燃性 Mg 合金の熱物性値を Table 5 のとおり整理した。ただし, AZX912 合金で確認されている α Mg- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶組織の晶出温度は, AZX312 合金及び AMX602 合金では確認できなかった。これは, 合金中のアルミニウムとカルシウムが Al_2Ca を生成するため, AZX912 合金よりアルミニウム含有量が少ない AZX312 合金及び AMX602 合金の場合, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相を生成するアルミニウムが不足するか, 生成しても熱分析曲線に変極点を確認できないほど生成量が少ないためと考えられる。

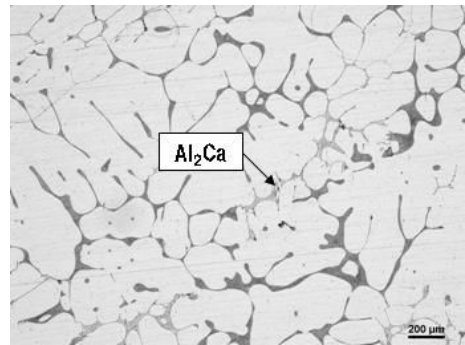


Fig.9 AZX312 合金を 783K から急冷した金属組織

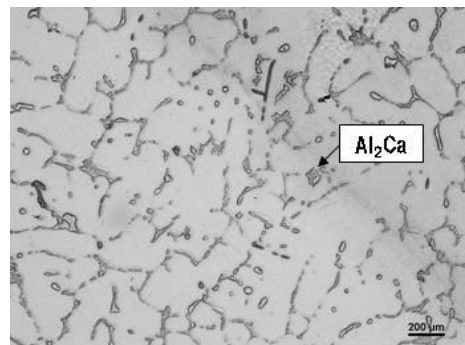


Fig.10 AMX602 合金を 803K から急冷した金属組織

Table 5 各種難燃性 Mg 合金の熱物性値

合金名	α Mg 晶出温度 [K]	Al_2Ca 晶出温度 [K]	$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 晶出温度 [K]
AZX912	860	780	710
AZX312	895	785	—
AMX602	885	804	—

3.3 凝固過程における金属組織変化の調査

Fig.11 及び Fig.12 に示すように, AZX312 合金においては 883K から急冷した金属組織で α Mg 相の晶出が確認され, 温度低下に伴い α Mg 相が成長しているのが確認された。また同様に, AMX602 合金においては 863K から急冷した金属組織で α Mg 相の晶出が確認され, 同様に温度低下に伴い α Mg 相が成長しているのが確認された。この傾向から, 金属組織中に占める固相の面積率を固相率とみなし, 各温度における固相率とその変化を調査した。

Fig.13 に AZX312 合金及び AMX602 合金の各温度における固相率とその変化を示す。その結果, AZX312 合金は AMX602 合金と比べて固液共存領域が広いことが分かった。

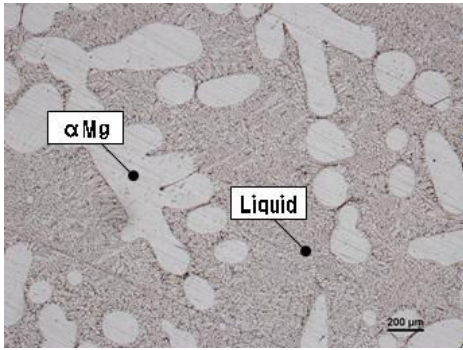


Fig.11 AZX312 合金を 883K から急冷した金属組織

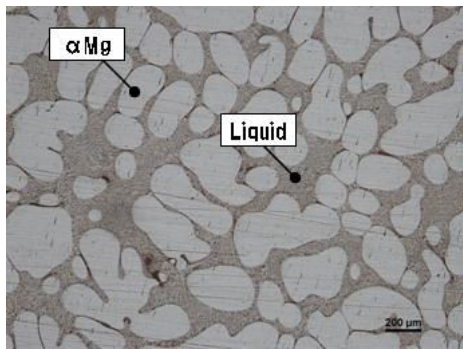


Fig.12 AZX312 合金を 863K から急冷した金属組織

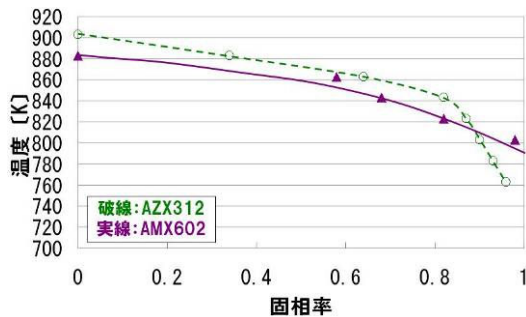


Fig.13 AZX312 合金及び AMX602 合金の温度-固相率曲線 (実験値)

また、我々が使用している鋳造 CAE はクオリカ(株)製 JSCAST であり、凝固過程における固相率増加のシミュレーションは、(1)式に示す温度と固相率の関係式を用いている。

$$T_f = T_s + (T_L - T_s)(1 - f_s)^n \quad (1)$$

T_f : 固相率 f_s の時の温度 [K], T_s : 固相線温度 [K]

T_L : 液相線温度 [K], f_s : 固相率, n : 凝固指数

凝固指数 n は金属の物性値として扱われ、シミュレーションにおいて $n < 1$ の時は、温度-固相率曲線が右上に凸(液相線温度近傍で大部分の凝固が進む)になり、 $n > 1$ の時は、温度-固相率曲線が左下に凸(固相線温度に近づいてか

ら大部分の凝固が進む)になる。したがって、Fig.13 の結果より、AZX312 合金及び AMX602 合金の凝固指数 n は 1 未満であることが分かる。

Fig.14 及び Fig.15 は、(1)式に 1 未満の n 値を複数個代入して計算した AZX312 合金及び AMX602 合金の温度-固相率曲線(計算値)と、実際に測定した温度-固相率曲線(実験値)を比較したものである。凝固過程全体を比べると、破線で示された実験値と形状が最も相似している計算値は、AZX312 合金の場合、 $n=0.2$ の時であり、AMX602 合金の場合、 $n=0.3$ の時であることから、これらの値をそれぞれの合金の凝固指数とした。

Fig.14 に示す AZX312 合金の実験値は、固相率 0.8 以上の凝固完了直前に固相率の増加が遅くなり、計算値($n=0.2$)から大きくずれている。また、Fig.16 は既報の⁹⁾ AZX912 合金の実験値と AZX312 合金の実験値を比較したものであるが、実線で示された AZX912 合金も凝固指数は 1 未満であり、凝固完了直前に固相率の増加が遅くなっている。一方、Fig.15 に示す AMX602 合金の場合はこのような挙動を示さないことから、合金中の亜鉛が影響を与えているのではないかと考えられる。

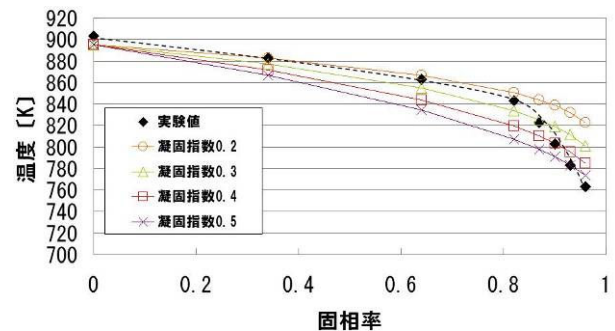


Fig.14 AZX312 合金の温度-固相率曲線における実験値と計算値との比較

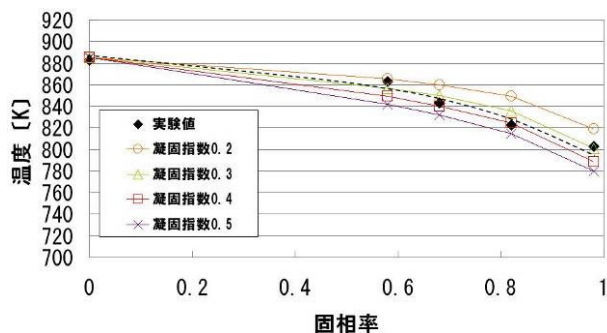


Fig.15 AMX602 合金の温度-固相率曲線における実験値と計算値との比較

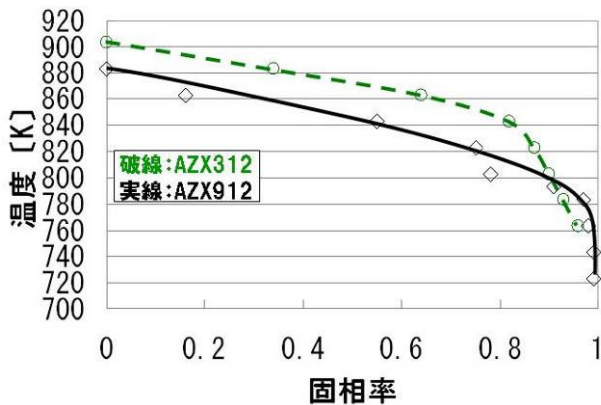


Fig.16 AZX912 合金及び AZX312 合金の温度－固相率曲線(実験値)

4. まとめ

難燃性 Mg 合金の溶湯清浄化方法の検証，熱物性値及び凝固過程における金属組織変化について調査を行い，以下の結果が得られた。

- 1) AZX912 合金溶湯において，減圧保持を用いた清浄化方法，アルゴンガス吹込みと減圧保持を組み合わせた清浄化方法による水素ガス量の低減比は，それぞれ約 17%，約 16%であり，明確な差はない。
- 2) AZX912 合金溶湯中の水素ガス量は溶解温度の上昇に伴い増加するが，経時変化は小さい。
- 3) AZX312 合金及び AMX602 合金の α Mg 相の晶出温度はそれぞれ 895K，885K である。
- 4) AZX312 合金及び AMX602 合金の α Mg-Al₂Ca 共晶組織の晶出温度はそれぞれ 785K，804K である。
- 5) AZX912，AZX312，AMX602 合金とも液相線温度近傍で大部分の凝固が進む凝固形態を示すが，AMX602 合金に比べて AZX912 合金及び AZX312 合金は凝固完了直前の温度低下に対して固相率の増加が遅くなる。

追記

本研究を進めるにあたり使用した自動研磨装置エコメッ

ト 250/オートメット 250 プロ，金属顕微鏡 LV150 は財団法人 JKA の補助金を受けて設置したものであることを追記します。

謝辞

本研究を進めるにあたり，熱分析曲線測定について御指導，御助言，御協力頂きました九州大学大学院工学研究院宮原研究室の皆様には謝意を表します。

参考文献

- 1) 上野英俊：マグネシウム合金の難燃化と応用技術，MATERIAL STAGE, Vol.4(No.8)(2004), pp.41-47
- 2) 上田光二：難燃性マグネシウム合金押出製品，近畿車輛技報 第 11 号(2004.11)，pp.38-41
- 3) 園田正樹，吉松研一，瀬戸一郎：コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究，平成 17 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- 4) 園田正樹，高橋芳朗，吉松研一，瀬戸一郎：コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究，平成 18 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- 5) 高橋芳朗：難燃性マグネシウム合金砂型鑄物の設計支援と試作，大分県産業科学技術センターニュース 142 号(2007.10)，pp.3-4
- 6) マグネシウム技術便覧：日本マグネシウム協会編，カロス出版(2000)，p.178
- 7) マグネシウム技術便覧：日本マグネシウム協会編，カロス出版(2000)，p.163
- 8) 宮原広郁：難燃性鑄造用 Mg 合金の凝固組織に及ぼす添加元素の影響，第 27 回高性能 Mg 合金創成加工研究会講演概要集(2008)，p.13
- 9) 園田正樹，高橋芳朗，宮原広郁：難燃性マグネシウム合金の凝固過程における金属組織変化，平成 20 年度大分県産業科学技術センター研究報告，pp.10-15