研究論文

Mg-Zr 母合金によるマグネシウムの結晶粒微細化*

田村 洋介**・河野 紀雄***

茂木 徹一***・佐藤英一郎***

Grain refining of pure magnesium by adding Mg-Zr master alloy*

Yousuke TAMURA**, Norio KONO***

Tetsuichi MOTEGI*** and Eiichiro SATO***

Effects of Zr addition via Mg-Zr master alloy on the grain refinement in the magnesium ingots was investigated in view of grain size and concentration of soluble Zr. Specimens were prepared by adding Zr up to 2.0 mass% at temperatures 993 K, 1033 K and 1073 K, and examined using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and electron-probe micro analyzer (EPMA). It was found that concentration of soluble Zr was almost independent of the melt temperature between 993 K to 1073 K, where the master alloy was introduced. Grain size was decreased with increasing soluble Zr content exponentially and, at 0.4 mass% Zr or more, grain size become constant at about 30 μm (permanent molded castings) and 70 μm (shell molded castings), even if the peritectic composition, 0.6 mass% Zr was not reached. SEM and EPMA observation revealed substructure including Zr-enriched cored area, which is formed characteristically; i. e., in the most cases, metallic Zr particle is located at the center of the core, surrounded by several rings, each of which is made up by Zr enriched Mg solid solution. Such experimental results suggest that some undissolved Zr particles play an important role in the nucleation of the observed ring structure and this grain refinement processes is based on non-equilibrium solidification.

Keywords: Mg-Zr master alloy, grain refinement, soluble Zr, Zr-enriched cored area, nucleation

(Received April 15, 1997)

1. 緒 言

マグネシウムは、軽量かつ比強度が高く被削性にも優れている。また、資源的にも豊富でリサイクルも可能であるゆえ、構造材料として需要拡大が期待されている。

最密六方構造であるマグネシウムは、冷間加工性に乏しいためその造形方法は鋳造が主体である。鋳造用マグネシウム合金としては Mg-Al 系と Mg-Zr 系に大別される。前者は、ダイカスト性もよく経済的なことから一般に最も多く使用される。一方後者は、第 1 添加元素として Zn や希土類元素を含み、Zr で結晶粒微細化することで優れた強度や耐熱性を達成している。Mg-Zr 系合金では、いずれも Zr でいかに結晶粒を微細化するかが重要で、材料の性質を大きく左右する基礎をなしている。

Zr をマグネシウム中に溶解することは容易ではないが、結晶粒微細化のためにはできるだけ多くの Zr を溶解することが不可欠と考えられている。そのため、Zr の添加歩留まりを上げる目的で、これまでに種々の Zr

添加剤が考案されてきた¹⁾。そして、マグネシウムへの Zr 添加の研究が、結晶粒微細化を目的に始まったにもかかわらず、既存の報告のほとんどは結晶粒径ではなく酸可溶性 Zr 量によって添加剤と添加方法の良否が判断されている。なお、一般に 15% HCl に溶ける Zr 成分を酸可溶性 Zr と言い、これはマグネシウム中に固溶している Zr 量を近似的に表している²⁾。一方、未固溶の Zr 単体もしくは Si, Al, Fe 等の不純物元素と合金化した Zr は、酸不溶性 (わずかながら 15% HCl に腐食される) と考えられている³⁾。本文中では、酸可溶性 Zr を可溶性 Zr、酸不溶性 Zr を不溶性 Zr と記すこととする。

Emley³⁾は ZrCl_4 , ZrF_4 , ZrO_2 ならびに金属 Zr によるマグネシウムの結晶粒微細化挙動を比較し、 ZrO_2 を添加した試料は可溶性 Zr が多い割に他の添加剤より結晶粒が大きく、引張性質も劣ることを示した。そして、結晶粒微細化は、可溶性 Zr 量で一律に評価できず、結晶粒径の測定による確認が不可欠であると述べている。また、以上の結果は、結晶粒微細化が用いた Zr 添加剤の種類にも依存することを示唆している。

* 軽金属学会第91回秋期大会 (平成 8 年11月) にて一部発表。

** 千葉工業大学大学院 (習志野市)。Graduate school, Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba)。

*** 千葉工業大学 (習志野市)。Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba)。

Table 1 Chemical composition of Mg-Zr master alloy

Zr	Fe	Si	Al	Mn	Zn	Cu	Ni	Mg
31.7	0.14	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	bal.

Fig. 1 Optical micrograph of Mg-30 mass% Zr master alloy.

現在, Zr 添加剤として Mg-Zr 母合金が広く使用されているが, Zr の添加歩留まりについては良好とされているものの, 結晶粒微細化効果に関する報告は見られない。本実験では, Mg-Zr 母合金による結晶粒微細化挙動を調べるとともに結晶粒微細化の要因について検討した。

2. 実験方法

2.1 Mg-Zr 母合金

Table 1 に Mg-Zr 母合金の化学組成を示す。本実験で使用した母合金は, 多量の $ZrCl_4$ をマグネシウムで還元して作られたものであり⁴⁾, **Fig. 1** に示すようにマトリックスであるマグネシウム中に αZr 相 (以下, Zr と記す) が微粒子として多数分散した状態にある。なお, 母合金中には, 不純物元素に起因するマグネシウムに不溶性の Zr 化合物や $ZrCl_4$ に起因する Zr 粒子を包含した塩化物汚染 (Chloride contamination)⁵⁾ が介在しているので, マグネシウムに可溶性 Zr 量は, 分析値よりもかなり少なくなっていると考えられる。また, 母合金の可溶性 Zr 量は 1.25% となり, Mg-Zr 系平衡状態図⁶⁾ における 0.6% Zr (包晶点) を大きく上回ったが, これは母合金中の Zr が溶けたためではなく, 15% HCl に可溶性 $ZrCl_4$ が母合金中に存在していたためと思われる。

2.2 試料の溶製および組織観察

Table 2 に示す化学組成のマグネシウムに, Mg-Zr 母合金を所定量 (Zr 量で 0~2.0 mass%), 所定温度 (993, 1033 および 1073 K) で添加し合金を溶製した。母合金添加後は, それぞれ 60 s 攪拌し 993 K にて鋳型に注

Table 2 Chemical composition of magnesium ingot

Fe	Si	Al	Mn	Zn	Cu	Ni	Mg
0.003	0.018	0.02	0.004	0.006	0.001	<0.001	bal.

Fig. 2 Optical micrographs of samples added 0.5, 1.0 and 2.0 mass% Zr at 993 K, respectively.

湯した。鋳型には室温の金型とシェル型を用い, 合金試料の溶製には, ステンレス鋼 (SUS430) 製⁷⁾ で溶融アルミニウムめっきを施したるつぼおよび用具を使用した。また, るつぼの内壁には, MgO をライニングすることで鉄の混入を防いだ⁸⁾。マグネシウム溶解中は, 溶解用フラックスを使用し, 精錬後は SF_6 ガスにより燃焼を防止した。

得られた試料の形状は, 直径 15 mm, 長さ 150 mm の丸棒 (金型鋳造材) および直径 20 mm, 長さ 100 mm の丸棒 (砂型鋳造材) であり, いずれも長手方向半分の位置における断面の組織を観察した。結晶粒径測定は切片法にて行い, 組織観察には光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。

2.3 Zr の分析

結晶粒径測定位置から, 一定量 (0.5 g) の可溶性 Zr 分析用試料を採取し, これを 15% HCl 中へ加え完全に溶解した。得られた溶液はろ過し, 希釈したろ液を ICP 発光分光分析にかけた。

また, 電子線マイクロアナライザ (EPMA) により, ミクロ組織と対応して定性および定量分析を行った。

3. 実験結果

3.1 Zr 添加条件と可溶性 Zr および結晶粒径の関係

Fig. 2 は, 993 K で Zr をそれぞれ 0.5, 1.0 および 2.0 mass% (以下%で示す) 添加した場合の金型鋳造材と

砂型鑄造材の光学顕微鏡組織写真である。0.5%Zrの金型鑄造材のマイクロ組織は柱状晶、砂型鑄造材では粗大等軸晶からなっており、いずれも結晶粒の微細化した様子はほとんど観察されない。一方、1.0%以上のZr添加合金では金型、砂型鑄造材を問わず結晶粒微細化が顕著である。

Fig. 3はZr添加温度993 KにおけるZr添加量、可溶性Zrおよび結晶粒径の関係をまとめて図示したものである。(a)はZr添加量と可溶性Zr、(b)はZr添加量と結晶粒径の関係をプロットしている。(a)によると、Zr添加量で1.0%までは添加量が増えるにつれ可溶性Zrは直線的に増加し、その間のZrの添加歩留まりは40%程度であった。そして、添加量が1.0~2.0%では可溶性Zr量は0.4~0.5%とほぼ一定値を保った。1.0%以下のZr添加では、地金中の不純物元素によってZrの添加歩留まりが大きく左右されると言われている⁹⁾。本実験においても、Zrの添加歩留まりが添加量1.0%まで低くなった原因は、母合金添加後にZr粒子が溶湯中の不純物元素と合金化し、不溶性Zrに変化したためと考えられる。例えば、Fig. 2において、Zr添加量が0.5%の組織中に見られる粒子は、Zr、SiおよびAlを含んでいることがEPMAによる定性分析で明らかとなった。一方、添加量が1.0~2.0%で可溶性Zr量は0.4~0.5%になったことについては、包晶点(0.6%Zr)に近いことに起因

すると考えられるがその詳細は不明である。

Fig. 3(b)から、Zr添加量と結晶粒径の関係が指数関数的傾向を示すことがわかる。特に、金型鑄造材では、可溶性Zr量0.3%を境に、柱状晶から微細等軸晶へ結晶粒の形態変化が観察され、結晶粒径は0.3%Zrを越えると急に小さくなった。また、可溶性Zr量が0.4~0.5%の合金では、Fig. 2の写真に示すように金型鑄造材で結晶粒径約30 μm 、砂型鑄造材では約70 μm と一定となった。ここで、Mg-Al系合金の過熱処理で得られる結晶粒微細化の最小値¹⁰⁾およびZr塩の添加による可溶性Zr量が約0.6%の金型鑄造材で達せられる結晶粒径がおよそ50 μm ³⁾であることと比較すると、本実験で得られた組織は極めて微細と言える。

一般にZr添加は、マグネシウム中により多くのZrを溶かすため1073 K付近の高温溶解が推奨されている。そこで、本研究では1033 Kおよび1073 Kの溶湯にも同様にZrを添加し、993 KでZrを添加した際の結果と比較した。Fig. 4とFig. 5は、それぞれ1033 Kおよび1073 KでZrを添加したときの結果を示している。Fig. 4はFig. 3と比べて特に違いは見られないが、Fig. 5においてはFig. 3とFig. 4よりもZr添加量が1.0%を越えるまで添加歩留まりが20%以下と低くなっている。この原因については、温度上昇による溶湯中へのH吸収量の増加と、それに伴う不溶性のZr水素化物⁹⁾の形成が

Fig. 3 Soluble Zr content (a) and grain size (b) as a function of added Zr quantity; alloying temperature is 993 K.

Fig. 4 Soluble Zr content (a) and grain size (b) as a function of added Zr quantity grain size (b); alloying temperature is 1033 K.

Fig. 5 Soluble Zr content (a) and grain size (b) as a function of added Zr quantity grain size (b); alloying temperature is 1073 K.

関与していると考えられる。また、Fig. 5 では添加量 1.1% で急に歩留まりが向上する様子も認められるが、この点については本研究のみでは不明である。今後検討する必要があると思われる。

Fig. 3~Fig. 5 の結果から、可溶性 Zr 量ならびに結晶粒径は、Zr 添加温度にはほとんど依存せず、Zr 添加量に大きく依存するということがわかった。また、993 K という従来の溶解温度より 100 K 近く低い温度でも、結晶粒微細化が顕著なことが明らかとなった。

本研究では、結晶粒径と冷却速度の関係を調べるため、金型（冷却速度 (C_0 法¹¹⁾): 75 K/s 相当) とシェル型（冷却速度: 1.0 K/s 相当) を使用した。Fig. 3~Fig. 5 に示すように、同じ溶湯から得た試料にもかかわらず、各添加量における金型と砂型鋳造材の可溶性 Zr の量は、概して砂型鋳造材の方が多くなる現象が認められた。これは、液相線温度近傍での Zr の固溶度が、液体における溶解度に比べ極端に大きく、包晶温度 (926.6 K) で 3.8% 以上に達するためと考えられる。すなわち、固-液二相状態にある時間が比較的長く、凝固後の冷却速度が小さい砂型鋳造材では、未溶解 Zr の一部が凝固過程でマグネシウム中に固溶することが予測される。

Fig. 6 は、結晶粒径と可溶性 Zr との関係をまとめたものである。冷却速度がおおよそ 1.0~75 K/s では、両者

Fig. 6 Relation between soluble Zr content and grain size for varied cooling rate, from about 1.0 K/s to 75 K/s (shaded region).

Fig. 7 Optical micrographs (OM) and SEM back-scattered electron images (BEI) of permanent mold castings containing soluble Zr, (a) 0.21, (b) 0.32 and (c) 0.49 mass%, respectively.

の結晶粒径は斜線で示す範囲にある。可溶性 Zr が 0.3% 以下では、金型鋳造材と砂型鋳造材の間の結晶粒径の違いはあまり見られない。しかし、可溶性 Zr が多くなるに従ってそれらの差が大きくなり、可溶性 Zr が 0.4% を越えると、金型鋳造材はたとえ可溶性 Zr 量が砂型鋳造材に比べて少なくても、結晶粒は砂型鋳造材の 1/2 以下に小さくなることわかる。

Fig. 6 の結果は、可溶性 Zr が少ないと冷却速度の影響は小さいことを表しているが、結晶粒微細化に及ぼす冷却速度の影響は無視できないことを示している。

Fig. 8 Optical micrographs (OM) and SEM back-scattered electron images (BEI) of shell mold castings containing soluble Zr, (a) 0.23, (b) 0.33 and (c) 0.53 mass%, respectively.

3.2 組織の観察と分析結果

Fig. 7 と Fig. 8 は、可溶性 Zr 量 0.2~0.6% の範囲内にある金型鑄造材と砂型鑄造材の光学顕微鏡組織ならびに SEM 反射電子像 (BEI) を示す。それぞれ、反射電子像では原子番号効果により Zr の濃化した部分は白く光って現れるため、光学顕微鏡組織に比べ下部組織を明瞭に観察することができる。

可溶性 Zr 量の増加に従って結晶粒が微細化する様子は、Fig. 7 および Fig. 8 の光学顕微鏡写真 (OM) から明らかである。また同時に、それらの反射電子像 (BEI) では白く光った溶質 Zr に富んだ箇所 (以下 Zr 濃化部とする) が多く認められるようになる。Zr の濃化部の外形は、その切断面から考えて球状あるいは樹枝 (花卉) 状と思われる¹²⁾。

Zr 濃化部 (Fig. 7 および Fig. 8 の BEI 参照) の数と結晶粒径の関係は、可溶性 Zr と結晶粒径よりも明確な相関性が見られる。例えば、可溶性 Zr 量の等しい金型鑄造材 (Fig. 7) と砂型鑄造材 (Fig. 8) を比べると、Zr 濃化部は金型鑄造材の方が微細に多数分散している。一方、砂型鑄造材では金型鑄造材に比べ Zr 濃化部の数が少なく、個々の濃化領域の面積がやや大きくなっている。また、砂型鑄造材では、しばしば一つの結晶粒内に複数の濃化部が観察されることから、凝固過程で結晶粒成長の起きた可能性が考えられる。

Mg-Zr 合金は包晶反応系 (包晶点: 0.6%Zr, 926.6±0.5 K)⁶⁾であり、その状態図はマグネシウム隅のみが報告されている。本組成範囲では、状態図上いずれも亜包晶範囲にあり、このような Zr 濃化領域は結晶成長の初

Fig. 9 Back-scattered electron image of Zr-enriched cored area. The numbers denote the points for the EPMA analysis.

Fig. 10 Concentration of Zr determined by EPMA quantitative analysis at the numbered points in Fig. 9.

期段階に凝固した箇所と考えられる。すなわち、急冷凝固した金型鑄造材の Zr 濃化部分は、結晶粒よりも凝固時に核生成した場所や数などを正確に表すものと思われる。したがって、Zr 濃化部を詳細に調べることで、Zr 添加による結晶粒微細化機構について、何らかの知見が得られると予測される。続いて Zr 濃化部を EPMA により解析した。

Fig. 9 は、可溶性 Zr 量 0.49% で結晶粒微細化の著しい合金 (金型鑄造材) で観察される Zr 濃化部の反射電子像である。Zr 濃化部は特異な組織になっており、その多くは、中央部に微細な粒子が存在し、それを中心に Zr 濃度の高い固溶体がリング状を呈している。実際に Fig. 9 の番号をつけた場所について定量分析した結果、

Fig. 10のようなZr分布が明らかとなった。中央部の粒子(No. 1)が最もZrが高濃度で71.4%に達しており、リングに相当する箇所のZr濃度は内側(No. 3)で1.6%, 外側(No. 5)で2.0%, その間はそれぞれ0.5%(No. 2)および1.4%(No. 4)となっていた。そして、No. 7では0.1%とほとんどZrは存在しなかった。

次に、濃化部中央の粒子(No. 1)を定性分析したところ、Mg, Zr, OおよびCが検出された。OはZr中に侵入型固溶したもの、Cは試料表面の汚染に起因すると思われる。また、粒子が微細であることを考慮すると、検出されたマグネシウムも粒子以外の部分からのX線が原因である可能性が高い。したがって、Zr濃化部内に観察される粒子はZrであると考えられる。

平衡状態図に基づいて考えると、本組成(0.49%Zr)では初晶Zrの晶出はなく、铸造組織ではZr濃化部の中央が最も溶質Zrの高いマグネシウム固溶体となり、外周部へいくに従って、Zrの濃度はFig. 10の点線で示したように連続的に低下すると予測される。しかし、Zr濃化部中央には概してZr粒子が存在し、その周囲の溶質Zrの濃度分布もFig. 10に示すように不連続である。

以上に示したような、Zr濃化部に見られる濃度分布がなぜ起こるかについては現在検討中であり、その生成過程をここで述べることはできない。しかし、Zr濃化部中心に見られるZrは、溶湯中に存在していた未溶解Zrと考えられ、核生成物質になっていることが組織観察と分析結果から予想できる。未溶解Zrの結晶粒微細化効果は、従来無視される傾向にあったが、結晶粒微細化の一つの要因となっているであろう。

4. 結 言

Mg-Zr母合金添加によるマグネシウムの結晶粒微細化を調べたところ以下に示す結論を得た。

(1) 可溶性Zr量はZr添加量とともに増加し、Zr添加温度(993 K~1073 K)にはほとんど依存しない。そ

して、993 KでZrを添加しても十分な結晶粒微細化が可能である。

(2) 結晶粒微細化効果は可溶性Zr量0.3%以上の合金で顕著である。また、金型铸造材は砂型铸造材よりも結晶粒微細化が著しい。

(3) Zr濃化部の構造は、中央にZr粒子が存在し、それを溶質Zr濃度の高いマグネシウム固溶体のリングが取り囲む特異なものであった。

(4) 母合金によるZr添加では、他のZr添加剤に比べ結晶粒微細化効果が大きく現れた。これは、未溶解Zrの核生成作用によると思われる。

おわりに、長期にわたりご指導下さった東京工業大学名誉教授の高橋恒夫先生、貴重なご助言を賜りました東北大学名誉教授の諸住正太郎先生、そして化学分析にご助力下さった千葉工業大学金属工学科の山下智司博士に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) W. P. Saunders and F. P. Strieter: A. F. S. Meeting Rep., May, 1 (1952).
- 2) J. H. Schaum and H. C. Burnett: J. Res. Natl. Bur. Stand., 49 (1952), 155.
- 3) E. F. Emley: Principles of Magnesium Technology, PERGAMON PRESS, (1966), P. 126.
- 4) 佐藤英一郎: 铸造工学, 68 (1996), 1084.
- 5) E. F. Emley: J. Inst. Met., 75 (1949), 481.
- 6) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: Phase Program of Binary Magnesium Alloy, ASM Intern, (1988), P. 365.
- 7) 海藤浩二, 茂木徹一, 佐藤英一郎: 軽金属, 45 (1995), 708.
- 8) G. A. Mellor: J. Inst. Met., 77 (1950), 163.
- 9) 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, 6 (1957), 192.
- 10) C. E. Nelson: Trans. AFS, 56 (1948), 1.
- 11) 軽金属学会: アルミニウムのデンドライトアームスレーシングと冷却速度の測定法, (1988).
- 12) 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, 4 (1955), 397.