AZ91マグネシウム合金の過熱処理による
結晶粒微細化機構矢野 英治*・田村 洋介**
茂木 徹一**・佐藤英一郎**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 11 (2001), pp. 594-598

Grain refining mechanism of cast magnesium alloy
AZ91 by superheat treatmentEiji YANO*, Yousuke TAMURA**
Tetsuichi MOTEGI** and Eiichiro SATO**

To clarify the grain-refining mechanisms of a commercial AZ91E magnesium alloy by superheat treatment, the molten alloy was quenched by using two chilled copper blocks. The superheat treatment was performed at 1123 K for 900 s, then cooled at 2.5 K/s. The quenching temperatures were 1023, 973, 923 and 873 K. In the superheat-treated samples particle-like substances as nucleants could be observed in the center of dendrite crystals. The samples quenched at 1023 K reveals that the particle-like substances consisted of Al, C and O. However, different types of substances were observed in the sample quenched at 973 K. They were consisted of Al, Mn, Fe, Si, C and O elements. It is concluded that the compound consisting Al, C and O is obviously heterogeneous nucleation substance in the superheat-treated AZ91E magnesium alloy.

(Received April 2, 2001)

Keywords: grain refinement, superheat treatment, nucleant, castings, Mg-Al alloy

1. 緒 言

近年、CO₂削減による地球環境保護の観点から、欧米では積極的にマグネシウム部品を取入れて自動車の軽量化を進めている。日本ではいまだマグネシウムの使用実績が少ないが、将来的には大量に使用されることが予想される。しかしながら、マグネシウムの溶解鑄造には解決しなければならないいくつかの問題点がある。たとえば防燃用 SF₆ ガスも地球温暖化に影響を与えること、また結晶粒微細化のための過熱処理では、溶湯を1123 K以上に過熱・保持するのに要する高エネルギーコストの問題、さらに炭素添加法においては微細化剤の C₂Cl₆ がダイオキシン発生のために使用禁止になり、代替微細化剤の開発の課題等である。地球環境保護を踏まえ、マグネシウム合金の溶解鑄造を効率よく行い、鑄造品を生産するためには、過熱処理法や炭素添加法による結晶粒微細化機構を明らかにした上でその機構を工業的に応用することが望ましい。

一般に成分元素に Al を含むマグネシウム合金鑄物の結晶粒微細化法として、過熱処理法と炭素添加法が知られている¹⁾。両方とも工業的に使用されているが、結晶粒微細化機構は明らかにされていない。これまでの過熱処理での結晶粒

微細化機構の説明は、合金中の不純物元素が過熱過程においてマグネシウムの核生成物質を形成すると報告されている¹⁾。

微細化処理後の鑄造組織から結晶核の生成物質の存在を明らかにすることは可能であるが、過熱処理のどの段階で核生成物質が発生したかを明らかにすることは困難である。そこで本研究では、市販の AZ91E マグネシウム合金を用い、過熱処理後の溶湯を種々の温度で急冷凝固させ、溶湯を凍結して、過熱処理温度から凝固に至るまでの間での核生成物質となりうる物質の存在を明らかにするとともに、過熱処理による結晶粒微細化機構について検討することを目的とした。

2. 実験方法

本研究で原料とした市販の AZ91E マグネシウム合金の組成を Table 1 に示す。1 回分の合金の溶解には約 300 g を使用し、過熱処理の有無による急冷凝固試料の比較を行った。ここでは前者を過熱処理材、後者を未処理材と呼ぶ。過熱処理材では溶解後昇温して 1123 K にて 900 s 保持後、炉外にて約 2.5 K/s で衝風冷却を行った。そして 1023, 973, 923 および 873 K まで冷却し、ろつばから溶湯を流下させ、流下中の溶湯をあらかじめ氷水で冷却しておいた銅製ブロックではさみ込むことにより試料を採取した。未処理材については 1023

* 千葉工業大学大学院 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)。Graduate School, Chiba Institute of Technology (2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016)。

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

Table 1 Chemical composition of commercial AZ91E alloy (mass%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
9.01	0.82	0.22	0.01	0.001	0.0002	0.0017	Bal.

Fig. 1 Superheating and cooling processes of sample. **Fig. 2** Cast structures quenched at 1023 K.

Kまで溶湯を昇温後、過熱処理材と同様に試料を採取した。**Fig. 1**に急冷凝固試料の採取手順を示す。

試料の溶解はMgOをライニングしたSUS430ステンレス鋼のつぼを用い²⁾、溶湯の燃焼防止にSF₆+CO₂の混合ガスを用いた。

得られた試料は、光学顕微鏡による組織観察を行った。また走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて解析を行った。

3. 実験結果および考察

急冷凝固して得られた試料は直径約60 mm、厚さ約0.5 mm程である。**Fig. 2**は1023 Kで採取した試料の光学顕微鏡組織である。銅ブロックによる急冷のため過熱処理材、未処理材ともに微細な共晶 (Mg₁₇Al₁₂+α Mg) が分散している。また過熱処理材において、黒色の粒子が各々の等軸 dendrite 結晶 (以後 dendrite と記す) の中央に一つだけ存在していることが多数の粒子において観察された。次にこの粒子を高倍率で観察したが、大部分が空洞となっていた。おそらく試料の研磨や腐食の際にはく離または溶出したため

Fig. 3 Scanning electron micrograph of heterogeneous nucleus and dendrite crystals. **Fig. 4** Back-scattered electron image of AZ91E magnesium alloy by superheat-treated sample quenched at 1023 K. The numbered arrows denote the particles for the EPMA analysis.

と思われる。また、未処理材ではこのような粒子が存在する結晶が観察されないことから、エッチピットではなく、核生成物質である何らかの物質が存在していたと考えられる。

次にSEMおよびEPMAを用いて組織解析を行った。**Fig. 3**は過熱処理材のSEM像である。高倍率観察では、dendriteが放射状に成長したマグネシウムの中心に核生成物質らしき粒子が確認された。**Fig. 4**はEPMAによる反射電子像を示したものであり、矢印の粒子は**Fig. 2**の過熱処理材に観察された粒子と対応している。**Fig. 5**は**Fig. 4**に示す矢印1の粒子について定性分析した結果であり、これによるとMg, Al, Zn, C, Oのピークが確認できた。次に矢印2の粒子について、これらの元素の分布を調べるために面分析を行った。**Fig. 6**は**Fig. 4**の矢印2についての面分析の結果である。粒子は母相のマグネシウムに比べ著しくAl, C, Oの濃度が高いことがわかる。したがってAl, C, Oが粒子の主要構成元素になっていると考えられる。なおAlに関しては非平衡共晶の部分でも強く検出されている。同様の構成元素の粒子はC₂Cl₆を添加して結晶粒微細化を行った場合にも確認されている^{3),4)}ことから、以上の結果より過熱処理と炭素添

Fig. 5 Result of EPMA qualitative analysis at the particle shown by an arrow No. 1 in Fig. 4.

Fig. 6 Result of EPMA area analysis at the particle shown by an arrow No. 2 in Fig. 4.

加法は共通した微細化機構に起因すると思われる。なお、Table 2 に示す核生成物質として可能性が高い Al_4C_3 は試料研磨の際に水と反応しやすく、腐食生成物として $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成する^{3),5)}ので、O が粒子の構成元素であるか否かはより慎重に検討する必要がある。一方、O を構成元素として考察すると、 Al_2OC の格子定数⁶⁾はマグネシウムに非常に近似し、初晶マグネシウムの核生成に大変効果的であることが予測される。また純物質における酸素の親和力は、アルミニウムよりもマグネシウムの方が大きいので、マグネシウムを含む複合酸化物として存在している可能性もある。しかしながら EPMA による分析では電子線が深さ方向に侵入し、内部情報も検出されることから、今後オージェ電子分光法等によりマトリックスの影響に関して検討する必要がある。

過熱処理は、特に炭素添加法のように微細化剤を必要としない微細化処理である。おそらく検出された C は不純物として存在していたと考えられる。炭素の混入経路に関して

Fig. 10 Result of EPMA area analysis at the particle shown by an arrow No. 4 in Fig. 8.

Table 2 Classification of crystal and lattice parameter

Element compound	Crystal structure	Lattice constant ($\times 10^{-10}\text{m}$)	
		a	c
Mg	Hexagonal	3.20	5.20
Al_4C_3	Hexagonal	3.32	24.95
Al_2OC	Hexagonal	3.17	5.078

は、アルミニウムおよびマグネシウムの精錬に炭素電極が使用されることに起因していて、合金地金中に含まれるものと考えられる。なお本実験で用いた合金では、0.003 mass% の C が含まれていた。なお以降 Al, C, O を構成元素とする粒子をアルミニウムカーバイドと記すこととする。

973 K において急冷凝固採取した試料の光学顕微鏡組織を Fig. 7 に示した。過熱処理材においては、アルミニウムカーバイドのほか、それとは異なる灰色の粒子がデンドライト

Fig. 7 Cast structures quenched at 973 K.

Fig. 8 Back-scattered electron image of AZ91E magnesium alloy by superheat-treated sample quenched at 973 K. The numbered arrows denote the particles for the EPMA analysis.

の中央に存在しているものが観察された。未処理材においても同様に灰色の粒子が観察されたが、デンドライトの中心に存在するものは観察されなかった。これら灰色の粒子はアルミニウムカーバイドと同程度のサイズ（約 $4\ \mu\text{m}$ ）であった。灰色の粒子は、1023 K において急冷凝固した試料中には観察されないことから、1023 K の溶湯中では溶解していることがわかる。

Fig. 8 は 973 K において採取した過熱処理材の反射電子像である。矢印で示す粒子は Fig. 7 の灰色の物質に相当する。Fig. 9 は矢印 3 の定性分析の結果である。検出された元素は Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Si, C, O とかなり多い。なおここでは Au 蒸着を行っているため Au のピークが検出された。

Fig. 9 Result of EPMA qualitative analysis at the particle shown by an arrow No. 3 in Fig. 8.

次に面分析を行い、これらの元素の分布を解析した。Fig. 10 は矢印 4 について面分析した結果である。これにより粒子は Al, Mn, Fe, Si, C, O で構成されていることが確認され、何らかのマンガン化合物であると思われる。この粒子はデンドライトの中心に存在することから初晶マグネシウムの核生成物質になっているものと考えられる。マンガン化合物は包晶反応によって形態が変化することが知られており、Nelson⁷⁾は過熱処理の際に、マグネシウムと格子定数が近い六方晶系または六方晶癖である MnAl_4 の出現を予測している。また、過熱処理では溶湯の過熱により介在物等は溶解し、溶湯は清浄になり過冷が容易に起こりやすい状態であると考えられる。そして衝風冷却により溶湯が急冷されることにより、初晶マグネシウムの核生成効果のある MnAl_4 が多数晶出し、衝風冷却による溶湯の急冷効果と相まって、過冷が発生する。そして過冷により包晶反応による斜方晶癖の MnAl_6 への変態を阻止された MnAl_4 が核生成物質として作用すると考えられる。なお、化合物に検出された構成元素から、アルミニウムカーバイドと何らかの関連性があると予想されるが、さらに検討を進めるには高倍率で高分解能の観察および分析が必要となる。

Fig. 11 および Fig. 12 は 923 K および 873 K において急冷凝固採取した試料の光学顕微鏡組織である。過熱処理材では採取温度が低下するに従い多量のマンガン化合物が観察された。これに対し未処理材では、化合物量は少なく、これは最高加熱温度が 1023 K と低いために溶湯の冷却区間が短いことに起因すると思われる。過熱処理材では化合物量の増加に

Fig. 11 Cast structures quenched at 923 K.

Fig. 12 Cast structures quenched at 873 K.

伴いデンドライトの中心に存在するマンガン化合物が多く観察された。しかしその中心以外の箇所においても多数存在していることから、この温度区間に晶出する化合物は、核生成物質としての効力は低く、したがって、すべての化合物が核生成物質として作用するとは限らないといえる。また、未処理材では、デンドライトの中心に存在するマンガン化合物は、どの採取温度においても観察されなかったことから、核生成物質として効力のない状態で晶出すると考えられる。一般に、過熱処理は溶湯を973 K前後で注湯するので、以上の結果は注湯後に起こる溶湯内での反応を示唆する結果と考えられる。

Fig. 13 Heterogeneous nucleus and dendrite crystals quenched at 923 K.

Fig. 13は923 Kにおいて急冷凝固採取した過熱処理材である。デンドライトの中心に存在するアルミニウムカーバイドから晶出したと考えられるマンガン化合物が観察された。この場合は、高温から存在しているアルミニウムカーバイドの格子定数や結晶構造は、マンガン化合物のそれに近いために、核生成サイトとして作用したと推測される。したがってマンガン化合物は単独で晶出する以外に、アルミニウムカーバイド経由で晶出するものもあると考えられる。

また、両化合物は格子定数や結晶構造が近いゆえに、Fig. 13では両者からデンドライトが成長すると思われたが、成長の起点はアルミニウムカーバイドであった。Marcantonio⁸⁾らは、複数の核生成物質が存在する場合に、過冷の度合により核生成物質としての作用に優先順位が与えられると報告している。本研究で行われた過熱処理において初晶マグネシウム晶出時における過冷の状態では、アルミニウムカーバイドがマンガン化合物よりも優先的に核生成物質として作用すると推測される。

4. 結 言

AZ91マグネシウム合金の過熱処理による結晶粒微細化について溶湯の急冷凝固法により組織観察を行い、以下に示す結論を得た。

(1) 過熱処理を施したAZ91Eマグネシウム合金中には、核生成物質と考えられるAl, C, Oから構成される物質、Al, Mn, Fe, Si, C, Oからなるマンガン化合物が観察される。

(2) Al, C, Oから構成される物質は初晶マグネシウム、マンガン化合物の核生成物質として作用する。

(3) 未処理材ではAl, C, Oから構成される物質は観察されず、また核生成物質として作用しているマンガン化合物は観察されない。

(4) マンガン化合物は、過熱処理を施した合金にのみ核生成物質として作用する。

参 考 文 献

- 1) N. Tiner: Metals Technology, **12** (1945), 13.
- 2) 海藤浩二, 茂木徹一, 佐藤英一郎: 軽金属, **45** (1995), 708.
- 3) V. B. Kurfman: Trans. AIME, **221** (1961), 540.
- 4) 佐藤英一郎: 鑄造工学, **68** (1996), 12.
- 5) 中原勝儼: 無機化合物錯体辞典, 講談社, (1997), 448.
- 6) M. Fujisige: J. American Ceramic Soc., **65** (1982), 40.
- 7) C. E. Nelson: Trans. AFS, **56** (1948), 1.
- 8) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: Met. Trans., **5** (1974), 1325.