Mg-Zr 系合金の合金元素について (第1報)

市 川 理 衛*

On the alloying elements for Mg-Zr system alloys (Ist Report)

(UDC 669.721.5 : 296)

ICHIKAWA Riei*

Grain refining effect of Zr on magnesium is caused by Zr which solves into molten magnesium alloy. A study was made on solubility of Zr in molten magnesium alloy and effect of Zr on cast structure of such alloy, when one of such metals as Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Fe, Li, misch metal, Mn, Pb, Si, Sn, Th, Ti and Zn is contained in magnesium as an alloying element.

The solubility of Zr at the temperature of 700°C is; 0.5-0.6% in Mg-Ag-Zr, similar to Mg-Zr binary alloy in Mg-Be-Zr, about 0.45% in Mg-Bi-Zr, 0.5% in Mg-Ca-Zr, 0.55-0.6% in MgCd-Zr, 0.5-0.55% in Mg-Ce-Zr, 0.4-0.5% in Mg-Cu-Zr, 0.35-0.5% in Mg-Li-Zr, 0.55-0.6% in Mg-Misch metal-Zr, 0.4-0.5% in Mg-Pb-Zr, more than Mg-Zr binary alloy in Mg-Th-Zr, 0.45% in Mg-Ti-Zr, 0.75-0.8% in Mg-Zn-Zr and considerably decreases in Mg-Sn-Zr as Sn increases. Solubility of Zr in magnesium is remarkably prevented by Al, Fe, Mn and Si contained. Solubility of Zr in Mg-Zn-Zr containing Al, Fe, Mn and Si is not so decreased as in the case of Zn being not contained.

The grain refining effect of Zr on the cast structure is dependent on the quality of Zr which is to be solved in molten alloys.

(Received July 23, 1960)

1. 序 言

Mg-Zr 系合金の添加成分として, Zn, R. E. および Th などを主要成分とする合金が米国などでは規格化しているようであり, わが国でも研究¹⁾²⁾³⁾が行われているようである。

Mg-Zr 系合金に於てジルコン添加による種々の有用効果のうち, 最大の効果は結晶組織の微細化効果であるが, 結晶粒微細化効果を助長する合金元素, あるいは阻害する成分元素として Zn, Cd, ..., あるいは Al, Si, ..., などがあげられているが,⁴⁾⁵⁾これらの成分は単に有効であるか, または有害であるかの区別をしているだけであつて, どの程度有効か, あるいはどの程度有害かについては, あまり詳細な報告は見当らぬので, 種々の配合成分を変えた合金の融体におけるジルコンの溶解度および鑄造組織を主眼として, Mg-Zr 系合金の添加成分について系統的に比較検討することとする。

2. 実験方法および結果

2.1 700°におけるジルコンの溶解量

マグネシウムへのジルコン添加による結晶粒微細化効果の大きいということは, マグネシウムが凝固する際に結晶核となるべきジルコン量が多いことであるから, 合金が熔融状態の時同時に溶解しているジルコン量が多い程ジルコンの添加効果が大きく, またその効果は合金成分の種類および量によつても左右されるので, 種々の合金成分がそれぞれ含まれた時の合金のメルト中のジルコンの溶解度を比較することによつていかなる金属元素が Mg-Zr 系合金の配合合金成分として望ましいかが判定できると考えて以下の実験を行う。

供試マグネシウム—ジルコンの添加に際してあらかじめ有害成分などの存在をさけるために蒸留高純度マグネシウム (Fe < 0.0007%) を用い一個の合金試料の全溶解量を各30grとする。

添加合金成分 Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Fe, Li, Mn, Pb, R. E., Si, Sn, Th, Ti および Zn とする。

これらの添加方法は, Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Pb, R. E. (Ce50~55%, La25~30%, Dy20~22% および Fe 1%の Misch metal), Sn および Zn はそのまま, Be は BeCl₂ とマグネシウム粉末との混合圧縮塊で,

* 名古屋工業大学金属工学科, 助教授

Assist. Prof. Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology.

Li はリチウム塩 $[\text{LiCl}, \text{LiF}(3:1)]$ の圧縮塊で, Th は $\text{ThF}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{KCl}(1:1:1)$ の熔融塩で, Ti はマグネシウム, チタン各粉末の混合物 (Ti 15% の割合) の圧縮成型塊を $640^\circ, 1\text{hr}$ アルゴン気流中で焼結したもので, さらに Fe, Mn および Si はそれぞれ Mg-Fe (約 0.1%), Mg-Mn(4%) および Mg-Si (4%) の母合金の形で添加した。

添加量は Ag 2~6%, Be 0.1%, Bi 1~5%, Ca 1~5%, Cd 1~5%, Ce 2~6%, Cu 0.5~1%, Li 3~6%, misch metal 1~5%, Pb 2~5%, Sn 1~5%, Th~5%, Ti 1~2.5%, Zn 1~10%, Al 1~3%, Fe 0.02~0.1%, Mn 0.2~2% および Si 0.2~3% とする。

添加ジルコニウム—Mg-Zr (Zr 約 20%) の母合金あるいは $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{KCl}(1:1)$ の混合熔融塩で添加した。添加量は融体でジルコニウムの溶解度をこえて過剰になるようにジルコニウム量で 3% とする。ただし Al, Fe, Mn および Si を含む試料についてはジルコニウムの添加量は 0.5~10% の間で適宜増減させた。

内径約 20mm, 長さ約 200~230mm の鋼製パイプの一端を封じて坩堝とし, 前記蒸溜高純度マグネシウムを溶解後配合成分を添加 (Ag, Cu は 800° , Be は $800\sim 900^\circ$, Th は $900\sim 950^\circ$ その他は $700\sim 750^\circ$ で添加) し, さらに Zr を添加して数分間十分攪拌後坩堝に蓋を閉じ, $700^\circ, 30\text{min}$. 静置後容器共水冷する。水冷試料の上端部の化学分析によつて合金成分量およびジルコニウム量を決定した。

この操作をとると試料上端部附近では 700° で合金成分の存在の下でジルコニウムは理論的には溶解限度迄溶解して平衡を保ち, 残りの過剰のジルコニウムおよびジルコニウムが合金成分とで化合物を作るならば生成した化合物は共に試料下端部に沈下すると考えられるから, 水冷試料の上端部の化学分析によつて, 特に可溶 Zr の値を求めればジルコニウムの溶解度の値が判るはずであるが, ジルコニウムが上記の操作でメルト中で完全に溶解限度迄溶解し得ないにしても, 700° におけるジルコニウムの溶解限度の近似値として化学分析値を採用しても差支えないと考える。

例えば Fig. 1 に示すように, Mg-2Ce-3Zr (数字は添加量) 合金の 700° よりの水冷試料の, 上端部より下端部に至る等間隔で 4 個所における Zr の分析値より明らかなように, マグネシウム合金に溶解した以外の過剰の Zr などは殆んど完全に試料下端部に沈下して, 試料上半部ではメルトの時合金に溶解していた Zr のみの値として差支えなく, また 700° での 30min. 静置することは過剰の遊離ジルコニウムをほとんど完全に沈下し, しかも容器より鉄が溶融合金中に拡散するおそれはほとんどない⁶⁾と考えられる。

700° よりの水冷試料の上端部の化学分析結果より, る。

Fig. 1 Zr content on some parts of water cooled test piece of Mg-2Ce-Zr alloys.

Fig. 2 Solubility of Zr in magnesium alloys containing various elements at 700° .

700° における合金成分量と, 同時に溶解するジルコニウム量を両軸にとれば Fig. 2 (a), (b), (c) に示したようにな

Fi.2 (a), (b) に示したように、ジルコンの溶解量は合金成分の種類および量の変化によつて差異を生じ、Mg-Ag-Zr系では大凡 0.5~0.6%, Mg-Zr 合金にベリリウムを添加する時はジルコンの溶解度はベリリウムの添加によつて低下せず、Mg-Bi-Zr 系ではジルコンの溶解量約0.45%, Mg-Ca-Zr 系では約0.5%, Mg-Cd-Zr系では大凡0.55~0.6%, Mg-Ce-Zr 系では大凡、0.5~0.55%, Mg-Cu-Zr 系では銅量の増加に伴い減少の傾向があり、大凡 0.4~0.5%, Mg-Li-Zr 系ではリチウムの増加につれて減少するが、なお約0.35%以上の値を示し、Mg-Misch metal-Zr 系では大凡 0.55~0.6%, Mg-Pb-Zr系では鉛量の増加に伴つて、ジルコン量は低下するが、なお 0.4% 以上の溶解量を示し、Mg-Sn-Zr 系では錫量少量ならば、ジルコンはかなり溶解するが、錫量の増加と共に著しく減少する。Mg-Th-Zr 系ではジルコンの溶解量は Mg-Zr 2 元合金の場合よりもやや増加の傾向があり、Mg-Ti-Zr 系ではチタン量0.01~0.03%に対してジルコン溶解量は約0.45%であることを示し、Mg-Mn-Zr 系では亜鉛の増加に伴いジルコンの溶解量はわづかながら増加の傾向がある。

次に **Fig.2(c)** に示すように、それぞれ Al, Fe, Mn および Si が存在する時、ジルコンの添加によつてアルミニウム、鉄、マンガンおよびケイ素はジルコンとで化合物を作つてメルト下端部へ沈下して除かれ、したがつてジルコンおよびそれぞれの含有成分の残量が試料上部では平衡状態を保つて溶解している量を **Fig.2 (c)** に意味するものであるが、Mg-Al-Zr 合金では少量のアルミニウムの存在でジルコンの溶解量は急激に低下し、アルミニウムの増加に伴いさらに低下するが、アルミニウムが増加 (Al 約0.5%以上) しても、約 0.2%迄のジルコンの溶解量を示し、Mg-Fe-Zr 合金では鉄量の増加につれてジルコンの溶解量は鉄の存在しなくなる迄ほぼ直線的に低下し、Mg-Mn-Zr 合金では Mg-Al-Zr 合金の場合に似てジルコン量はマンガンの存在によつて著しく低下するが、マンガンが増加 (約 0.5%) しても、ジルコンは最低溶解量約0.1%を有し、またMg-Si-Zr 合金でも少量のケイ素の存在によつてジルコン量は急激に低下するがケイ素量が増加しても約 0.05~0.1% のジルコンはケイ素と同時に溶解し得ることが認められる。

以上の実験結果から、合金成分の種類および量の差異によつて合金の融体におけるジルコンの溶解度が大きく影響されることが認められたが、ジルコンのメルトにおける溶解量を低下しない順に合金成分を列記すると次のようになる。(ただし合金成分量によつて順位に多少の前後移動はする。)

Zn, Th, Ag, Cd, Ce, Misch metal, Ca, Be, Bi, Pb,

Li, Ti, Cu, Sn, Al, Mn, Si および Fe。

2.2 ジルコンの歩留りにおよぼすベリリウム添加効果

ベリリウムの少量添加はマグネシウム溶湯の燃えを防止するに卓効があるが、ベリリウムの添加が Mg-Zr 系合金のジルコンの歩留りに影響があるかどうかをさらに詳細に検討するために、Mg-3Zr, Mg-3Ag-3Zr, Mg-1Ca-3Zr, Mg-2Misch metal-3Zr および Mg-2Zn-3Zr 合金 (数字は配合量) について、ベリリウムを添加した場合としない場合につき比較検討した。

試料溶解条件は 2.1 項に記したと同じ。またベリリウムの添加条件も前項記述と同じく BeCl_2 の形で 0.1% の添加とする。ベリリウム添加試料は分光分析によつて、少数点以下 3 位のオーダーのベリリウム含有量を有することが認められている。

水冷試料について得られたジルコン量を比較して図示すれば **Fig.3** のように、ベリリウムの添加は合金のメルトにおけるジルコンの溶解限度には影響をあたえない

Fig.3 Comparison of solubility of Zr in several Mg-Zr system alloys containing Be or not containing Be at 700°.

Fig.4 Solubility of Zr in Mg-Zn-Zr alloys containing Al, Fe, Mn and Si at 700°.

ことが明らかである。

2.3 Mg-Zn-Zr 合金のジルコンの歩留りにおよぼす有害不純物

Mg-Zr 系合金における代表的合金成分である亜鉛が含まれた Mg-3Zn-Zr 合金において、アルニウム、鉄、マンガンをおよびケイ素がそれぞれ含まれた時、ジルコンの添加効果すなわちジルコンの歩留りにいかなる影響があるかについて次のように検討した。

試料作成条件は 2.1 項に於て記したとおりの水冷試料とする。水冷試料の上端部の化学分析値は、700°における過剰ジルコンの添加により除去された残りのアルミニウム、鉄、マンガンをおよびケイ素および同時に試料中に溶解したジルコン量であるから、これを両軸にとれば Fig. 4 に示したとおりで、この場合もそれぞれアルミニウム、鉄、マンガンをおよびケイ素の存在によつてジルコンの歩留りが著しく減少することが明らかである。ただ Mg-Zn-Zr 合金では 2.1 項に記した亜鉛を含まない同様条件の場合に比べてジルコンの溶解量すなわち歩留りの低下がわづかながら回復できる。

2.4 組織微細化におよぼすジルコンおよび合金成分の影響

鑄造組織におよぼすジルコンおよび合金成分の影響を知るために、2.1 項に記した実験に使用した試料の下端部の過剰ジルコンおよびその他が沈下した部分を削除して、更にこれを 700°より金型鑄造 (Mg-Th-Zr, Mg-Be-Zr 合金は砂型鑄造) した試料につき検討する。

鑄造組織の顕微鏡写真あるいはマクロ組織は Photo. 1 に示す。含有ジルコンの影響については、合金成分量のいかにかわらず、いづれの合金においても、凝固時のジルコンの造核効果にもとづく組織微細化作用が著しいことを示し、合金成分量の影響については、合金成分量の増加によりジルコンによる組織微細化をさらに助長している程度で、合金成分それ自体による微細化効果としては著しくない。ただ錫を含む合金については、錫量少量ならばジルコンの添加効果は認められるが、錫量が多くなると、ジルコンによる微細化効果は失われ、Mg-Sn 系の第 2 相の分布する粗大鑄造組織を示し、Fig. 2 にも示すようにこの合金はジルコン量の低下が著しい。またマグネシウムにベリリウムを添加することにより生じ易い鑄造組織の粗大化はジルコンの添加により、Photo. 1 に示すように微細化が可能である。

次にアルミニウム、マンガンをおよびケイ素を含む合金のジルコン添加による、ジルコン添加効果の阻害状況の詳細については既報⁹⁾のとおりであるから、ここでは重複をさける。

2.5 ジルコンによる不純物除去効果

ジルコン添加に対する有害成分アルミニウム、鉄、マ

ンガンおよびケイ素の含有された合金にジルコンを添加することにより、これら有害成分はジルコンと化合物を生成して溶融試料下端部に沈下するが、この効果を利用して有害不純物特に鉄およびケイ素などを除去あるいは低下し得ることはすでに詳細に報告⁹⁾し、またこれら有害不純物とジルコンとの合金のメルト中での相互関係については 2.1 項に記したとおりであるから重複をさけることにする。

3. 結果に対する検討

マグネシウムとジルコンとは格子常数が近似しているため、マグネシウム中にジルコンが溶解している際の Liquid が凝固の時、溶融点の高いジルコンが凝固の核になり易く、したがって結晶粒は微細になると考えられるが、ジルコン添加による組織微細化効果を支配するのは、合金のメルト中に溶解するジルコン量の多少にかかっているから、以上の実験結果から、合金のメルトの状態で種々の合金成分の存在の下で同時に溶解するジルコンの溶解限度の近似値、すなわち凝固の際に実際に造核作用にあづかるべきジルコン量の値、および鑄造組織とより比較すると、ジルコンの添加効果を支配する合金成分は他の報告⁴⁾に記されているような順位とかなり異つた順位が得られ、2.1 項に記したとおりである。

これらの成分のなかで亜鉛よりチタンに至る迄が組織微細化に対する有効合金成分と考えられ、銅に関しては有効合金成分中に区分⁴⁾されているが、本実験結果からは必ずしもこの区分中に入れることは適當でない、錫は少量ならばジルコンの効果に有害な影響がないが、錫量多くなると、ジルコンの添加効果を阻害するし、アルミニウム、マンガンを、ケイ素および鉄は最も有害な成分であることは云うまでもない。しかし逆にいえばマグネシウムの耐蝕性を低下させる鉄やケイ素を除去するのにジルコン添加は効果⁹⁾があることにもなる。

ベリリウムの添加はマグネシウム合金溶湯の燃えを防止する卓効があるが、鑄造組織を粗大化する欠点反面においてあるといわれているが、ジルコンの添加によりこの欠点を除去できるし、またジルコンの存在はベリリウムの添加効果にも有害な影響をあたえない。

4. 結 言

Mg-Zr 系合金における、ジルコン添加による鑄造組織微細化効果におよぼす合金成分を、それら各成分の存在におけるメルトの際のジルコンの Solubility の大きさおよび鑄造組織の観察から、良好な順に並べると、Zn, Th, Ag, Cd, Ce, Misch metal, Ca, Be, Bi, Pb, Li, Ti, Cu, Sn, Al, Mn, Si および Fe である。以上のうち Zn より Ti 迄が有効成分、Cu 以下が有害成分と区分し得る。

(a) Mg-Ag-Zr

Ag 2.0%, Zr 0.62%

Ag 4.5% Zr 0.58% × 400

(b) Mg-Bi-Zr

Bi 0.8%, Zr 0.40%

Bi 2.8%, Zr 0.51%

Bi 4.9%, Zr 0.42% × 400

(c) Mg-Ca-Zr

Ca 0.7%, Zr 0.51%

Ca 3.5%, Zr 0.49%, × 400

(d) Mg-Cd-Zr

Cd 0.9%, Zr 0.50%

Cd 2.5%, Zr 0.59%

Cd 4.7%, Zr 0.57% × 400

Photo. 1 [A]

Photo. 1 Effects of alloying elements and zirconium on microstructures of Mg-Zr systems alloys.

Be の添加はジルコンの添加効果をおとさない。

Fe, Si, Mn および Al などの有害成分はジルコンの添加によつて除去され得る成分でもある。

参 考 文 献

- 1) 諸住, 名古屋工業技術試験所報告, **6, 8** (1957), 412. その他
- 2) 諸住, 名古屋工業技術試験所報告, **5, 2** (1956), 59. その他
- 3) 佃, 軽金属, **9, 3**, (1959), 35.
- 4) F. Sauerwald; Z. Metallk.,

45, (1954), 257.

- 5) F. Sauerwald; Z. Metallk., **40**, (1949), 41.
- 6) G. A. Mellor; J. Inst. Metals, **77**(1950), 613.
- 7) E. F. Emley; J. Inst. Metals, **75**(1948~49), 481.
- 8) 市川; 軽金属No. **23**, (1957), 44.
- 9) 市川; 軽金属No. **26**, (1957), 65.
- 10) K. E. Mann; Z. Metallk., **44**(1953), 161.

(e) Mg-Ce-Zr

Ce1.7%, Zr0.56%

Ce4.5%, Zr0.62%

Ce5.6%, Zr0.48% $\times 400$

(f) Mg-Cu-Zr

Cu 0.2%, Zr 0.54%

Cu 0.8%, Zr 0.49% $\times 400$

(g) Mg-Misch metal-Zr

Mischmetal 1%, Zr0.56%

Mischmetal 5%, Zr0.50% $\times 400$

(h) Mg-Sn-Zr

Sn 0.8%, Zr 0.46%

Sn 3.1%, Zr 0.13%

Sn 3.8%, Zr 0.09%, $\times 400$ **Photo. 1 [B]**

(i) Mg-Pb-Zr

Pb 2.8%, Zr 0.59%

(j) Mg-Li-Zr

Pb 4.8%, Zr 0.41% $\times 400$ Li 4.2%, Zr 0.38% $\times 400$

(k) Mg-Th-Zr

Th 2.5%, Zr 0.75%

Th 4%, Zr 0.72%

(l) Mg-Ti-Zr

Ti 0.03%, Zr 0.43% $\times 400$

(m) Mg-Zn-Zr

Zn 1.5%, Zr 0.76%

Zn 3%, Zr 0.88%

Zn 6%, Zr 0.74% $\times 400$

(n) Mg-Be (0.1%) Mg-Be(0.1%)-Zr (2%)

Photo. 1 [C]