研究論文

MC8 マグネシウム合金の組織に及ぼす 凝固条件の影響

鎌土 重晴*・佃 誠*
徳富 一郎**・広瀬 喜興**

Effect of solidification conditions on structures of
unidirectionally solidified EZ33A alloy

Shigeharu KAMADO*, Makoto TSUKUDA*
Ichirou TOKUTOMI** and Kikou HIROSE**

Liquid cooling rate (V_{LC}), average cooling rate of solidification range (V_{SC}), temperature gradient (G), moving rate of solid-liquid interface (R) and G/R were changed as solidification conditions. Structures of ingots are all equiaxed by presence of grain refining zirconium. The grain size is primarily affected by V_{LC} and decreases exponentially with its increase. With increasing R and decreasing G , the amount of Mg-RE-Zn eutectic compound increases. It crystallized along grain boundaries nucleating at boundary triple junctions. The morphology of the eutectic compound remains unchanged after a heat treatment for 5h at 215°C.

Keywords: magnesium casting alloy, microstructure, solidification, heat treatment, cooling rate

(Received July 6, 1987)

1. 緒 言

MC8 (ASTM 規格では EZ33A) マグネシウム合金は希土類元素 (Mischmetal, 以下 RE と略す) の添加により耐熱性を, Zn の添加により常温強度および铸造性を, さらに Zr の添加により結晶粒を微細化し, 強度および铸造性を向上させた合金である。この合金は铸造性, 溶接性, 耐圧性などに優れ, 特にマグネシウム合金中でも高温での強度の低下が少ないため, 軽量化を目的とした航空機部品などに多用されている。しかし本合金は JIS 規格に定められている機械的性質, 特に耐力値を満足させることが困難とされており, この点をマイクロ組織あるいは合金元素量の観点から満足させることができる最適条件を求める必要が生じてきた。

本合金系の組織および機械的性質に及ぼす合金元素量, 熱処理については多数の報告があり¹⁾, 著者の一人も本合金系における Zr の添加方法, 常温から高温に至

るまでの機械的性質に及ぼす合金元素量, 熱処理の影響, 铸造性, 酸化防止のための鋳物砂への配合剤, 実体強度について広範囲にかつ詳細に調べ報告している^{2)~10)}。また著者らも本系合金の組織および機械的性質に及ぼす冷却速度および Zr 量, RE 量の影響について検討している^{11), 12)}。しかし組織および機械的性質に及ぼす凝固条件としては金型と砂型に鋳込んだ場合の比較あるいは冷却速度を取上げているにすぎない。

著者らはこれまで AC4C アルミニウム合金^{13), 14)}および MC2 マグネシウム合金^{15), 16)}の組織および機械的性質に及ぼす凝固条件の影響を検討し, 報告してきた。そこで本研究でも同様な手法を用い, MC8 マグネシウム合金について種々の冷却条件にて一方向凝固することにより, 異なった凝固条件の試験片を作製した。そして凝固組織に及ぼす溶湯冷却速度, 凝固区間冷却速度, 温度勾配, 固液界面移動速度の影響について検討した。

* 津山工業高等専門学校 (津山市)。Tsuyama National College of Technology (Tsuyama)。

** (株)神戸製鋼所 (名古屋市)。Kobe Steel Ltd. (Nagoya)。

Table 1 Chemical composition of EZ33A alloy (wt%)

Mark	Zn	RE	(Ce	La	Pr	Nd)	Zr	Cu	Ni	Mg
JIS	2.0~3.1	2.5~4.0					0.5~1.0	<0.10	<0.01	Rem.
A	2.46	3.00	1.60	0.67	0.17	0.57	0.76	0.001	0.011	Rem.
B	2.43	2.77	1.49	0.62	0.15	0.51	0.57	0.001	0.008	Rem.
C	2.47	3.05	1.61	0.69	0.18	0.57	0.77	0.001	0.011	Rem.
D	2.46	2.94	1.55	0.67	0.17	0.55	0.80	0.001	0.011	Rem.
E	2.45	3.05	1.62	0.70	0.17	0.57	0.64	0.001	0.008	Rem.
F	2.52	2.94	1.54	0.71	0.15	0.54	0.62	0.001	0.008	Rem.

2. 実験方法

本研究ではMC8 マグネシウム合金塊を用い、Table 1 に示す組成の一方凝固インゴットを溶製した。

溶解は軟鋼製るつばを用い、酸化防止を図るため不活性ガスとしてSF₆を密閉したるつば中へ流量30 ml/min で1分間ずつ10 min おきに流し、溶湯表面を空気+SF₆の保護雰囲気とした。一方凝固インゴットケース（内径102 mm、高さ180 mm）への注湯はスチールウールをつめた溶湯ろ過器を通して行った。一方凝固はケース底部に加圧水をスプレーすると共に電気炉を上昇させて行った。ケース中にはインゴット各部の冷却曲線を得るため、インゴット底部から6, 31, 56, 81, 106 mm の位置にCA 熱電対を設置した。

得られたインゴットは直径102 mm、高さ約145 mm で、その中央部から結晶成長方向に対して平行にマクロ組織観察用試験片を採取した。その両側の一方を as cast 材とし、他方を T5 処理材とした。その熱処理条件は215°C で5 hr の人工時効とした。次に12.5 mm 間隔で底部より9か所を輪切りにし、それからミクロ組織観察用試験片を採取した。マクロ組織は#600までエメリー紙で研磨し、20% HNO₃ 水溶液で2 min 腐食して現出した。ミクロ組織は最終仕上げ研磨を粒径0.05 μm のアルミナ懸濁液を用い、3% ナイタル液で5 sec 腐食して現出した。凝固条件としては溶湯冷却速度 (V_{LC})、凝固区間冷却速度 (V_{SC})、温度勾配 (G)、固液界面移動速度 (R) および G/R を求めた。算出方法は前報¹⁾に詳述している。

本合金の組織は後述するようにすべて等軸晶組織となった。その結晶粒径は顕微鏡写真上の一定断面積 (S) あたりの結晶粒個数 (n) を数え、結晶粒を円形と仮定し、その直後を $\{4(S/n)/\pi\}^{1/2}$ より求めた。また共晶化合物の量は二次元の画像解析により共晶化合物が占める面積割合とした。

重回帰分析はF検定において95%以上の有意性をもつ因子だけを相関の強い因子から順番に取り入れて段階的

な重回帰分析を行う繰返しプログラムを用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 組織に及ぼす凝固条件の影響

本実験の凝固条件では過冷は認められなかった。

Fig. 1 に as cast 材の結晶成長方向に平行な断面のミクロ組織を示す。得られた組織はZrの結晶粒微細化作用により六角形あるいは円形状の等軸晶組織である。結晶粒内部の下部から上部に向かって、すなわち結晶成長方向に向かって灰色のZrの偏析を示す有核組織がみられる。結晶粒径は溶湯冷却速度、固液界面移動速度が大きくなるにつれて小さくなる。粒界部にみられる黒色相はMg-RE-Znの共晶化合物¹⁷⁾で、溶湯冷却速度が大きくなるにつれて結晶粒個数が増え、粒界の三重点が増えることから、この共晶化合物の個数は増えるものと考えられるが、それらは細かく分散する。

Fig. 2 に溶湯冷却速度が約1.1°C/secで、温度勾配、固液界面移動速度および G/R が異なる試験片のミクロ組織を示す。温度勾配が小さく、しかも固液界面移動速度が大きいく、すなわち G/R が最も小さい(a)では共晶化合物は結晶粒界の三重点から各結晶粒界に細長く伸び、結晶粒界のほぼ全域にわたって晶出する。逆に G/R が最も大きな(d)では共晶化合物は結晶粒界の三重点付近にのみ晶出する。さらに結晶粒径も温度勾配あるいは G/R が大きくなるにつれて小さくなる。T5処理材でも顕微鏡組織では as cast 材と何ら変化は認められなかった。

3.2 結晶粒径および共晶化合物量に及ぼす凝固条件の影響

Fig. 3 および Fig. 4 に結晶粒径および共晶化合物量に及ぼす溶湯冷却速度および凝固区間冷却速度の影響を示す。結晶粒径は溶湯冷却速度が大きくなるにつれて両対数グラフ上で直線的に減少する。凝固区間冷却速度で整理した場合にも同様な傾向がみられるが、冷却速度が大きいくところでのばらつきが大きくなる。それらの関係は結晶粒径 (GS) に μm、溶湯冷却速度および凝固区間

Fig. 1 Microstructures of longitudinal section of EZ33A alloys unidirectionally solidified at various conditions.

- (a) $V_{LC}=0.33^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $G=14.7^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.030\text{ cm}/\text{sec}$
- (b) $V_{LC}=0.76^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $G=19.8^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.040\text{ cm}/\text{sec}$
- (c) $V_{LC}=1.64^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $G=24.6^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.067\text{ cm}/\text{sec}$
- (d) $V_{LC}=5.22^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $G=28.4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.113\text{ cm}/\text{sec}$

Fig. 2 Microstructures of longitudinal section of EZ33A alloy unidirectionally solidified with constant liquid cooling rate ($1.10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) at various conditions.

- (a) $G=18.3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=7.8 \times 10^{-2}\text{ cm}/\text{sec}$, $G/R=2.4 \times 10^2^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$
- (b) $G=19.4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=7.0 \times 10^{-2}\text{ cm}/\text{sec}$, $G/R=2.8 \times 10^2^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$
- (c) $G=18.2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=6.3 \times 10^{-2}\text{ cm}/\text{sec}$, $G/R=2.9 \times 10^2^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$
- (d) $G=22.4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=5.3 \times 10^{-2}\text{ cm}/\text{sec}$, $G/R=4.2 \times 10^2^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$

Fig. 3 Effect of liquid cooling rate on equiaxed grain size and area fraction of eutectic compound of EZ33A alloy castings.

Fig. 4 Effect of average cooling rate of solidification range on equiaxed grain size and area fraction of eutectic compound of EZ33A alloy castings.

冷却速度に°C/secの単位を用いると次式で表される。

$$GS = 55.9 V_{LC}^{-0.272} \quad (r^2 = 0.683)$$

$$GS = 56.6 V_{SC}^{-0.167} \quad (r^2 = 0.382)$$

ここで r は相関係数を示し、 r^2 は決定係数で、結晶粒径の全変動のうち、その因子で説明できる割合を示す。溶湯冷却速度で整理した場合に大きな決定係数が得られたことから、結晶粒径は溶湯冷却速度に強く影響されるといえる。

Fig. 5 Change in equiaxed grain size and area fraction of eutectic compound with temperature gradient in EZ33A alloys solidified unidirectionally.

Fig. 6 Influence of moving velocity of solid-liquid interface on equiaxed grain size and area fraction of eutectic compound of EZ33A alloy castings.

共晶化合物量は溶湯冷却速度および凝固区間冷却速度が大きくなるにつれて、ばらつきはあるものの直線的に増加する傾向が認められる。

Fig. 5～Fig. 7にそれぞれ温度勾配、固液界面移動速度および G/R の影響を、溶湯冷却速度を0.30～0.50, 0.51～0.90, 0.91～1.50, 1.51°C/sec以上の4水準に分類して示す。結晶粒径は温度勾配および固液界面移動速度が大きくなるにつれて、両対数グラフ上ではほぼ直線的に

Fig. 7 Effect of G/R on equiaxed grain size and area fraction of eutectic compound of EZ33A alloy castings.

減少する。溶湯冷却速度範囲別にみると、同一冷却速度において温度勾配が大きくなるほど、また固液界面移動速度が小さくなるほど結晶粒径は小さくなる。そのため Fig. 7 に示すように G/R が大きくなるにつれて同一冷却速度では結晶粒径は小さくなる。Hunt¹⁸⁾ および著者ら^{13), 15)} は AC4C アルミニウム合金および MC2 マグネシウム合金を用いて一次デンドライトアーム間隔およびデンドライトセルサイズを温度勾配および固液界面移動速度で整理すると、冷却速度で整理した場合と同程度の重決定係数が得られた。そこで本研究でも同様な手法により回帰式を求めた。

$$GS = 414G^{-0.803} \cdot R^{-0.121} \quad (r^2 = 0.736)$$

本合金でも結晶粒径は温度勾配および固液界面移動速度の両者によっても溶湯冷却速度で整理した場合よりも大きな決定係数が得られる。したがってこれらの因子も結晶粒径を決定するうえで重要な因子といえる。

共晶化合物量は溶湯冷却速度範囲別にみると、温度勾配が大きくなるほど、また固液界面移動速度が小さくなるほど減少する傾向が認められる。そのため Fig. 7 に示すように G/R で整理した場合、共晶化合物量は G/R が大きくなるにつれて減少し、両対数グラフに表すと直線関係が得られる。この結果は前報¹⁵⁾ の MC2 マグネシウム合金の場合と同様である。本合金の場合 Zr の結晶微細化作用により凝固様式は自由凝固に相当すると考えられる。しかし組織は Fig. 2 に示すように G/R に強く影響される。Zr の偏析形態は凝固初期における個々の等軸晶中の成長過程を示すものと考えられる。Fig. 2 にみられるように G/R が小さい場合、偏析した Zr は花卉

状を呈するが、 G/R が大きいと円形状になる。最終的に個々の等軸晶は Fig. 2 に示すような形態となるが、それらの等軸晶の成長過程によって共晶化合物の形態および晶出量に変化するものと考えられる。

以上の結果をもとに各凝固条件の総合的な寄与度と相関を求めるために重回帰分析を行い、次式を得た。

$$EC = 63.4G^{-0.302} \cdot R^{0.342} \quad (r^2 = 0.753)$$

$$\left(\begin{aligned} EC &= 116V_L^{0.350} \cdot G^{-0.833} \quad (r^2 = 0.716) \\ EC &= 23.4V_L^{0.312} \cdot G^{-0.287} \quad (r^2 = 0.744) \end{aligned} \right)$$

ここで EC は共晶化合物量(%)である。重回帰分析での因子導入に伴う重決定係数の増加量はマイクロ組織因子の変動のうち凝固条件の各因子で説明できる場合、すなわちその因子の寄与率を示す。結晶粒径は溶湯冷却速度に最も強く影響され、その寄与率は68.3%である。このことは Zr が包晶反応により α 固溶体の晶出温度よりも高い温度で結晶の核として生成されるため、凝固開始直前における溶湯冷却速度が結晶粒径に最も寄与するものと考えられる。共晶化合物量は温度勾配の $-1/3$ 乗および固液界面移動速度の $1/3$ 乗に比例して多くなる。温度勾配および固液界面移動速度の共晶化合物への寄与率は、重回帰分析での因子導入に伴う重決定係数の増加量よりそれぞれ7.5%および67.8%となった。これは前述したように個々の等軸晶の成長過程に起因するものと考えられる。なお本実験の結果では溶湯冷却速度および凝固区間冷却速度も結晶粒径および共晶化合物量に対して固液界面移動速度と同様な影響を及ぼすため、共晶化合物量の回帰式へ固液界面移動速度に代えて入れた結果についても括弧内に示した。

4. 結 言

一方向凝固した MC8 マグネシウム合金の組織に及ぼす凝固条件の影響について検討した。凝固条件としては溶湯冷却速度 (V_L)、凝固区間冷却速度 (V_{SC})、温度勾配 (G)、固液界面移動速度 (R) および G/R を求めた。得られた結果を要約すると次のごとくである。

(1) 本合金の凝固組織は Zr の結晶微細化作用が働き、すべてのインゴットで等軸晶組織となった。

(2) 結晶粒径 (GS) は溶湯冷却速度に最も強く影響され、回帰式は次式で表される。

$$GS = 55.9V_L^{0.272}$$

(3) Mg-RE-Zn 共晶化合物の晶出量 (EC) および晶出形態も凝固条件に強く影響される。固液界面移動速度が大きく、温度勾配が小さいほど共晶化合物量は増え、粒界の三重点から各粒界に伸びた形態をとる。逆の凝固条件では共晶化合物量は減少し、粒界の三重点付近にのみ晶出するようになる。共晶化合物量に対する回帰式は次式で表される。

$$EC=63.4G^{-0.302} \cdot R^{0.342}$$

(4) T5処理材でも共晶化合物はそのまま残存し, as cast 材と同様な形態を示す。

参 考 文 献

- 1) E. F. Emley: *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, (1966), 284.
- 2) 佃: 軽金属, 9-2 (1959), 74.
- 3) 佃: 軽金属, 9-3 (1959), 35.
- 4) 佃: 軽金属, 9-3 (1959), 45.
- 5) 佃: 軽金属, 9-3 (1959), 53.
- 6) 佃: 軽金属, 9-4 (1959), 48.
- 7) 佃: 軽金属, 9-4 (1959), 61.
- 8) 佃: 軽金属, 9-6 (1959), 34.
- 9) 佃: 軽金属, 9-6 (1959), 48.
- 10) 佃: 軽金属, 10-1 (1960), 39.
- 11) 鎌土, 佃, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 784.
- 12) 鎌土, 佃, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 792.
- 13) 鎌土, 佃, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 261.
- 14) 鎌土, 佃, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 268.
- 15) 鎌土, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 714.
- 16) 鎌土, 佃, 徳富, 広瀬: 軽金属, 37 (1987), 721.
- 17) E. F. Emley: *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, (1966), 285.
- 18) D. G. McCartney, J. D. Hunt: *Acta Metallurgica*, 29 (1981), 1851.