チクソモールド成形された AM60B および AZ91D マグネシウム合金の機械特性と水素発生に及ぼすカーボン添加の影響

橋本 嘉昭¹ 日野 実² 柳屋 岳彦³ 山口 毅³ 水戸岡 豊⁴
金谷 輝人^{5,*}

¹株式会社 STU (現在: 日本マテリアル株式会社 STU 研究開発センター)

²広島工業大学工学部機械システム工学科

³株式会社日本製鋼所

⁴岡山県工業技術センター

⁵岡山理科大学

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 3 (2020), pp. 109-114
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids IV
© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Influences of Carbon Addition on Mechanical Properties and Hydrogen Evolution of Thixomolded AM60B and AZ91D Magnesium Alloys

Yoshiaki Hashimoto¹, Makoto Hino², Takehiko Yanagiya³, Takeshi Yamaguchi³, Yutaka Mitooka⁴
and Teruto Kanadani^{5,*}

¹STU Co., Ltd. (Present: STU R&D Center, JAPAN MATERIAL Co., Ltd.), Soja 719-1102

²Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193

³The Japan Steel Works, Ltd., Hiroshima 736-8602

⁴Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, Okayama 701-1296

⁵Okayama University of Science, Okayama 700-0005

In this study, the effects of carbon nanoparticles fixed to the surfaces of AM60B and AZ91D magnesium alloy chips on the mechanical properties were examined. The manufacture of magnesium-carbon alloy is not easy because carbon does not possess the property of wettability for magnesium. However, magnesium alloy chips fixed to carbon nanoparticles enable magnesium-carbon alloys to be produced by the thixomolding process. Mechanical properties such as the tensile and fatigue strengths were improved by only 0.1 mass% of the carbon addition because of the decrease in the void and the refinement of crystal grains. In addition, the AZ91D magnesium alloy was proven to be more effective than the AM60B magnesium alloy for the decrease in the void and the refinement of crystal grains by the carbon addition. The aluminum content of the AZ91D magnesium alloy is higher than that of the AM60B alloy. It seems that the void formation is based on the hydrogen by the reaction between aluminum in the magnesium alloy and water. Therefore, the effect of carbon addition on the mechanical properties was dependent on the aluminum content in the magnesium alloys. [doi:10.2320/jinstmet.JB201905]

(Received August 19, 2019; Accepted January 8, 2020; Published February 7, 2020)

Keywords: AM60B magnesium alloy, AZ91D magnesium alloy, carbon addition, thixomold forming, mechanical property

1. 緒 言

マグネシウム合金は、軽量で比剛性が高く、放熱性、防振性、電磁波シールド性に優れるなど多くの特性を有しているため、様々な携帯電子機器フレームに適用され、その多くがチクソモールド成形法によって成形されている¹⁾。著者らは、チクソモールド成形において、出発原料である AZ91D マグネシウム合金チップの表面にカーボンナノ粒子を 0.1 mass% 付着させることによって機械的性質や湯流れ性が大幅

に向上することを報告した^{2,3)}。現在、ノート PC やタブレットをはじめとする種々の電子機器フレームに適用され、機器の小型化や軽量化に貢献している⁴⁾。

一方、輸送機器分野では、地球温暖化対策の一環として、燃費向上を目的とした車両重量の軽減が緊急の課題となっており、マグネシウム合金が軽量材料として期待され、その適用は増加傾向にある⁵⁾。チクソモールド成形法は、薄肉で複雑形状品の成形に適しており、その特長を活かし、携帯電子機器フレーム等に多用されてきたが、今後、自動車等への適用を拡大させるためには、成形材の肉厚を増大させる必要がある。しかし、肉厚の増加とともに凝固収縮による鑄巣や空気の巻き込みによるボイドなどの鑄造欠陥が生じやすく、機械特性の低下が懸念される。特に自動車等の輸送機器分野

* 岡山理科大学名誉教授 (Professor Emeritus, Okayama University of Science)

では厳しい耐久性が要求され、構造部材に適用するためには疲労特性を含む機械特性を明らかにする必要がある。

本研究では、AM60B および AZ91D マグネシウム合金チップを用い、チクソモールドニング法によって肉厚の異なる試験片を作製し、機械特性に及ぼすチップ表面へのカーボン修飾の効果および肉厚の影響を検討するとともにカーボン修飾によるボイド抑制機構を考察した。

2. 実験方法

チクソモールド成形に用いるチップは、市販の AM60B および AZ91D マグネシウム合金インゴットからチップングマシンによって約 4 mm × 2 mm × 2 mm に削りだし、作製した。AM60B および AZ91D マグネシウム合金チップの化学組成を Table 1 に示す。チップ表面にカーボンナノ粒子を付着させるため、カーボンナノ粒子をチップ重量の 0.1 mass% 添加し、ミキサーによって一定時間攪拌した。チクソモールド成形は、マグネシウム用チクソモールドマシン((株)日本製鋼所製, M280-MGIIe, 型締め力 2750 kN)を使用した。

マグネシウム合金チップおよびその表面にカーボン付着処理を施したチップを用い、同一条件下でそれぞれチクソモールド成形を行った。引張試験について、AM60B 合金は直径 13 mm の丸棒(長さ 140 mm)、AZ91D 合金は平板(200 mm × 100 mm × 2 mm)を用い、AM60B 合金は直径 10 mm、平行部 30 mm、AZ91D 合金は幅 10 mm、平行部 60 mm のダンベル状試験片に加工して使用した。なお、AZ91D 合金について、AM60B 合金と同様に丸棒成形品を加工した場合、平行部に欠陥が露出し、伸びが低下するため、板厚 2 mm の平板を使用した。疲労試験は Fig. 1 に示す R 部の直径が 4 mm および 7 mm の 2 種類の試験片を評価した。なお、疲労試験片は成形後、表面からおよそ 0.15 mm まで旋盤加工した。各試験片 R 部の表面粗さを共焦点走査型レーザ顕微鏡(オリンパス(株)製 OLS4000)によって測定するとともに、表面および断面観察を行い、ボイド等の casting 欠陥の状態を確認した。また、R 部の断面について、電子線背面散乱図形(EBSD)解析を行った。疲労試験は、回転曲げ疲労試験機(YRB200 : (株)山本金属製作所)を用い、回転数 3150 rpm (52.5 Hz) で行った。さらに AZ91D マグネシウム合金について、ボーカルマス高感度質量分析装置を用い、出発原料のインゴットおよびチクソモールド成形材のガス分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 チクソモールド成形材に及ぼす原料チップへのカーボンナノ粒子付着の影響

Fig. 2 には、AM60B 合金チップ表面へのカーボンナノ粒

子付着処理前後のチップ外観を示す。インゴットから削りだしたままのチップは光沢を有した銀白色であるが、ミキサーによって 0.1 mass% のカーボンナノ粒子を表面に付着させたチップは黒色で光沢も失われた。添加したカーボン量は重量比 0.1 mass% と微量であるがチップ外観の色調を大きく変化させた。AZ91D 合金チップも AM60B 合金の外観と同様であった。一方、カーボン添加有無のチップをそれぞれ出発原料とし、チクソモールド成形した試験片は、カーボン添加の有無によらず、全て銀白色を呈しており、チップの段階で認められた外観での色調の違いは消失した。また、切削加工後の外観(Fig. 1)は、金属光沢を有した銀白色であり、チップ表面に付着したカーボンナノ粒子による成形材の外観への影響は認められなかった。なお、旋盤加工後の試験片を目視観察した結果、カーボン添加の有無にかかわらず、試験片の表面には鑄巣などの顕著な欠陥は認められなかった。

Fig. 3 には、AM60B 合金について、旋盤加工後の試験片 R 部表面を SEM によって観察した結果を示す。カーボン添加の有無によらず試験片はともに切削加工に基づくツールマークが観察されるが、ボイド等の顕著な鑄造欠陥は観察されず、AZ91D 合金についても同様であった。また、表面粗さが疲労強度に対して影響を及ぼすことから⁶⁾、各々の試験

Fig. 1 Appearances of the thixomolded AZ91D fatigue specimens. (a) R: $\phi 4$ mm, (b) R: $\phi 7$ mm.

Fig. 2 Appearances of the magnesium chips. (a) AM60B chips, (b) Carbon fixed AM60B chips.

Table 1 Chemical composition of AM60B and AZ91D magnesium alloy chips (mass %).

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
AM60B	5.98	<0.01	0.38	0.03	0.002	0.001	0.0007	0.0008	bal.
AZ91D	9.00	0.75	0.04	0.04	0.003	0.005	0.0007	0.0015	bal.

Fig. 3 SEM images of each specimen surface at R part.

片の表面粗さを測定した結果、全ての試験片の表面粗さ R_a は $0.540 \pm 0.030 \mu\text{m}$ の範囲内であり、合金の違いならびにカーボン添加の有無によって大きな差異はないことを確認した。なお、切削加工による残留応力も疲労強度に影響を及ぼすことが予想されるが、実験に供した試験片は全て同じ条件で切削加工を行っているため、本実験の目的である疲労強度に対するカーボン添加の影響を明らかにするという点については可能と考えられる。

Fig. 4 には、各試験片 R 部での断面マクロ写真を示す。いずれの試験片も大小様々なボイドが観察され、これらのボイドはチクソモールド成形による凝固収縮およびエアの巻き込み等によって生成されたものと推測される。AM60B 合金および AZ91D 合金ともに $\phi 10 \text{ mm}$ の厚肉部(チャック部)のボイドは、径の細い R 部でのそれよりも数およびサイズともに増加している。また、R 部について、 $\phi 7 \text{ mm}$ の部位は $\phi 4 \text{ mm}$ よりもボイドの数およびサイズともに増加していることから、チクソモールド成形では厚肉部でよりボイドが生じやすいことがわかる。さらにこれらのボイドは、金型に接した外周部よりも心部ほど多く、R 部の目視観察および SEM 観察(Fig. 3)においてボイド等の顕著な鑄造欠陥が認められなかった結果と合致している。

一方、カーボン添加の影響について、両者のボイドを比較すると、AM60B 合金および AZ91D 合金ともにカーボン添加によってボイドの発生数および大きさともに減少した。このようにチップ表面に付着したカーボンナノ粒子は成形時に材料内に生じるボイドを減少させる効果を有していることがわかった³⁾。なお、カーボン未添加の AM60B 合金と AZ91D 合金を比較すると、AZ91D 合金は、AM60B 合金よりもボイドの数が多く、また、大きなボイドが生じている。このことは、合金中のアルミニウムがボイドの形成に密接に関わっていることを示唆している。

Fig. 5 には、R 部断面の外周付近での EBSD 解析結果を示す。カーボン未添加の場合、AM60B 合金および AZ91D 合金ともに R 部 $\phi 4 \text{ mm}$ での結晶粒のサイズは $\phi 7 \text{ mm}$ のそれよりも細くなっている。これは、金型の径が細いため、R 部 $\phi 7 \text{ mm}$ の部位よりも R 部 $\phi 4 \text{ mm}$ の部位の冷却速度が速いこ

Fig. 4 Cross-sectional macroscopic photographs of each specimen at R part.

とに起因する。カーボン添加によって、AM60B 合金および AZ91D 合金とも結晶粒が細くなっているが、両者を比較すると AZ91D 合金の方が AM60B 合金よりも微細化がより顕著に認められた。特にカーボン添加した AZ91D 合金の R 部 $\phi 7 \text{ mm}$ における結晶粒は最も微細であった。これまでカーボン添加による結晶粒の微細化について、添加したカーボンが析出核として作用することによって結晶粒を微細にさせることが明らかにされている⁷⁾。本実験におけるカーボン添加も同様の効果を示していると思われるが、合金の種類によって微細化の効果が異なる結果は、添加したカーボンがそのまま析出核として作用するのではなく、例えばカーボンと合金中の成分が反応した生成物が析出核として作用していることも考えられることから、今後、この点については更なる検討を行う予定である。

3.2 機械特性へのカーボンナノ粒子添加の効果

引張試験より得られた各合金の 0.2% 耐力、引張強度、および伸びを Table 2 に示す。各合金ともにカーボン添加によって 0.2% 耐力、引張強度および伸びが向上しており、引張特性に対してカーボン添加の有用性が明らかになった。しかし、カーボン添加の効果は、AZ91D 合金の方が AM60B 合金よりも大きく、合金の化学組成によって異なった。Fig. 4 に示したボイド発生への抑制効果および Fig. 5 に示した結晶粒サイズの微細化は AZ91D 合金が AM60B 合金よりも大きく、引張特性と一致している。

Fig. 6 には、回転曲げ疲労試験によって得られた AM60B 合金の S-N 曲線を、Fig. 7 には、AZ91D 合金の S-N 曲線を示す。なお、低荷重領域では回転数が 10^7 回に達しても破断

Fig. 5 Grain boundary maps obtained by EBSD analysis for AM60B and AZ91D alloy at R part.

Table 2 Tensile properties of various specimens.

Alloy type	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
AM60B alloy	142	266	24.2
AM60B+C alloy	153	270	27.2
AZ91D alloy	158	186	2.0
AZ91D+C alloy	187	213	3.0

Fig. 6 Relation between stress amplitude (σ_a) and number of cycles to failure (N) for AM60B alloy. Fig. 7 Relation between stress amplitude (σ_a) and number of cycles to failure (N) for AZ91D alloy.

に至らなかったため、その時点で試験を終了し、その時の疲労強度(図中の矢印)を用いて評価した。両合金ともに R 部 $\phi 4$ mm の試験結果は、R 部 $\phi 7$ mm のそれと比較し、大きく変動しているが、これは肉厚の薄い R 部 $\phi 4$ mm 試験片の方が Fig. 4 に示したボイドの影響を受けやすいためと考えられる。

AM60B 合金について、R 部 $\phi 4$ mm の試験結果では変動が大きいため、疲労強度の値を定めることは困難であるが、カーボン添加によって疲労強度は僅かに向上した。一方、R 部 $\phi 7$ mm の試験結果では変動が抑制され、カーボン添加によって疲労強度が 6% 程度向上し、0.2% 耐力の 7% 向上と同程度であった。なお、R 部 $\phi 7$ mm の疲労強度が、R 部 $\phi 4$ mm のそれよりも低下しており、肉厚の増加が疲労強度を低下させるいわゆる寸法効果⁸⁾が認められた。しかし、その他にも疲労強度が大幅に低下している要因として、疲労強度に対して重要な因子である結晶粒サイズの影響が考えられる。Fig. 5 に示した EBSD 解析結果から、カーボン添加の有無によらず、R 部 $\phi 7$ mm の結晶粒サイズは R 部 $\phi 4$ mm のそれよりも粗大になっており、この結晶粒の粗大化も疲労強度の低下につながっていると考えられる。

次に、AZ91D 合金について、AM60B 合金と同様に R 部 $\phi 4$ mm の試験結果では変動が大きいため、疲労強度を求めることは難しいが、カーボン添加によって疲労強度は明らかに向上している。一方、R 部 $\phi 7$ mm の試験結果では変動が抑制され、カーボン添加によって疲労強度は 97 MPa と未添加の 80 MPa に比べ、20% 程度向上し、同じカーボン添加した AM60B 合金の R 部 $\phi 7$ mm での疲労強度 92 MPa を上回った。Table 2 に示した引張特性において、AM60B 合金の引張強度および伸びは AZ91D 合金のそれらを大幅に上回っており、特に疲労強度と密接に関わる伸びはおおよそ 10 倍高い値を示している。本来、引張特性の結果に基づけば、AM60B 合金の疲労強度は、AZ91D 合金のそれよりも高い値を示すことが予想される。カーボン添加した R 部 $\phi 4$ mm では、AM60B 合金の疲労強度が AZ91D 合金のそれを上回っており、引張特性を反映した結果となっている。しかし、肉厚の増した R 部 $\phi 7$ mm では、逆の結果を示したが、これには Fig. 5 に示した結晶粒サイズが影響していることが考えられる。すなわちカーボン添加した R 部 $\phi 7$ mm における AZ91D 合金の結晶粒サイズは同じ径の AM60B 合金のそれよりも大幅に微細化されており、疲労強度の向上に寄与していると考えられる。

3.3 カーボンによるボイドの抑制効果

前節において、成形材内部に生じるボイドおよび結晶粒サイズが機械特性に影響を及ぼすことが判明した。ここではボ

イドの発生要因とカーボンによるボイドの抑制作用について考察する。Fig. 4 に示したようにカーボン未添加の場合、AZ91D 合金に生じたボイドは、AM60B 合金のそれよりも大きく、数も多い。また、これまでアルミニウムを含まない Mg-Zn 合金チップによるチクソモールド成形品に関して、カーボン未添加および添加にかかわらず、目視で確認できるボイドは生じないことが確認されている。このことは、合金中のアルミニウムがボイドの形成に密接に関わっていることを示している。

そこで、アルミニウム量の多い AZ91D 合金について、出発原料のインゴットおよびチクソモールド成形後にボイドがより多く生じたチャック部($\phi 10$ mm)をそれぞれガス分析し、その結果を Table 3 に示す。インゴットについて、 H_2 は 10.09 cc/Mg100 g であり、全てのガスの中で最も多く検出され、その他のガスはそれぞれ 1.00 cc/Mg100 g 以下であった。カーボン未添加の成形材では、 H_2 、CO/N および CO_2 が増加しており、特に H_2 量は、364.02 cc/Mg100 g と著しく増加した。一方、カーボン添加した成形材のガス量は全ての成分で未添加のそれよりも減少し、特に H_2 量は 1/4 以下に減少した。CO/N および CO_2 はエアに起因するガスであり、チクソモールド成形時に材料中に巻き込まれたエアと推測される。そのためボイドの多いカーボン未添加材の CO/N および CO_2 量はボイドの少ないカーボン添加材のそれよりも多く検出される。次に、 H_2 は大気中に多く存在するガスでないことから、通常、材料に起因するガス成分である。インゴットでの H_2 量は 10.09 cc/Mg100 g であるが、チップ加工後、チクソモールド成形によって H_2 量は 364.02 cc/Mg100 g まで増大する。このようにチクソモールド成形時に H_2 が生成すると同時に、生成した H_2 がボイドの形成に関与していることが推測される。カーボンを添加した成形材の H_2 量が 79.27 cc/Mg100 g と、カーボン未添加材のそれよりも大幅に減少し、ボイドも減少する結果は H_2 によるボイド形成を示唆している。

次に、チクソモールド成形における H_2 の生成要因について、以下に考察する。ガス分析において、チップの水素量は、インゴットのそれよりも大幅に増加する結果が得られており、この結果はチクソモールド成形前のチップ表面には大気中の水蒸気が吸着し、表面に水酸化マグネシウムが生成していることを示唆している。チクソモールド成形時にチップはシリンダ内で加熱され、スクリュューによって機械的に攪拌されながら射出側に送られる。水酸化マグネシウムはおおよそ 600 K 以上に加熱されると酸化マグネシウムと水に分解することから⁹⁾、マグネシウムチップはシリンダ内で 873 K 付近まで加熱されるため、チップ表面の水酸化マグネシウムは酸化マグネシウムと水に分解する。これまでアルミニウムと水

Table 3 Results of gas analysis (cc/Mg100 g).

Gas type	H_2	H_2O	CO/N ₂	O_2	HCl	CO_2	NO ₂	SO ₂	CxHy	Total
Ingot	10.09	0.71	0.16	0.02	0.00	0.18	0.00	0.00	0.03	11.21
AZ91D magnesium alloy	346.02	0.12	67.59	0.00	0.36	6.18	0.11	0.08	27.78	446.83
Magnesium-carbon alloy	79.27	0.00	34.03	0.00	0.10	0.57	0.03	0.02	2.66	116.72

の接触によって大量の水素が発生することが報告されており¹⁰⁾, 水酸化マグネシウムの分解によって生じた水が AZ91D 合金中のアルミニウムと反応し, 大量の水素が発生したものと考えられる. AZ91D 合金よりも合金中のアルミニウム量の少ない AM60B 合金のボイドが, AZ91D 合金のそれよりも減少する結果もアルミニウムと水の反応による水素発生によって説明することができる.

一方, カーボンナノ粒子をチップ表面に付着させることによって成形材に生じるボイドが抑制されるが, ボイドが前述のアルミニウムと水の反応による水素発生であるならば, チップ表面のカーボンナノ粒子がアルミニウムと水の反応を抑制することになる. カーボンには吸水性があり, 特に微細化するほど吸水性が大幅に増大する¹¹⁾. 実験に用いたカーボンナノ粒子の平均粒径は 20 nm と極めて微細であるため, 良好な吸水性を有しており, 水酸化マグネシウムの分解によって生じた水を吸水する. そのためアルミニウムと水の反応が抑制され, 結果的に水素発生が減少したと考えられる.

Fig. 8 には, 成形部の厚さが 0.5 mm の渦巻き金型を用い, 同一条件(射出温度 853 K, 射出速度 2.5 m/s)にてチクソモールド成形を行った成形品の外観を示すが, カーボン添加した AZ91D 合金の流動長は未添加のそれと比べ, 大幅に伸張しており, 湯流れ性が向上した. これは射出成形時に溶湯が金型内へスムーズに流入されたことを示しており, この結果も前述したカーボン添加によるシリンダ内での溶湯中の水素ガス減少を支持している.

4. 結 言

チクソモールド成形による AM60B および AZ91D マグネシウム合金の機械特性に及ぼすチップ表面へのカーボンナノ粒子修飾の効果を検討した. その結果, チップ表面へのカーボン修飾は成形品の結晶粒を微細化させるとともに材料内部に生じるボイドを減少させる作用を有しており, 引張特性のみならず疲労特性を含む機械特性を向上させることが明らかになった. その際, カーボン添加の効果は合金の種類によ

Fig. 8 Appearances of fluidity testing by thixomolding. (a) AZ91D magnesium alloy, (b) Magnesium-carbon alloy.

て異なり, アルミニウム添加量が多い AZ91D 合金の方がより効果的に作用することが判明した. なお, カーボンによるボイド抑制について, チップ表面に修飾したカーボンナノ粒子がチップ表面に生成した水酸化マグネシウムの加熱によって生じる水を吸水し, 合金中のアルミニウムと水との反応を抑制することによって水素ガスの発生を減少させるためと推測される.

文 献

- 1) T. Toyoshima: *Advanced Magnesium Technologies and their Applications (Popular Edition)*, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2012) p. 35 (in Japanese).
- 2) Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: *Mater. Trans.* **57** (2016) 183-187.
- 3) Y. Mitooka, M. Hino, K. Murakami, H. Uchiyama and Y. Hashimoto: Japanese Patent No.5137049, Chinese Patent No.ZL201280002710.7, Korean Patent No.10-1310622, German Patent No.112012001625.
- 4) Y. Hashimoto, M. Hino, K. Murakami, K. Saito and T. Kanadani: *Materia Japan* **55** (2016) 21-23 (in Japanese).
- 5) S. Takeda: *Materia Japan* **53** (2014) 594-598 (in Japanese).
- 6) T. Noguchi, K. Shimizu and N. Horikawa: *J. JFS* **87** (2015) 360-368 (in Japanese).
- 7) M. Suresh, A. Srinivasan, U.T.S. Pillai and B.C. Pai: *Procedia Engineering* **55** (2013) 93-97.
- 8) M. Komoto and K. Harumoto: *Mater. Testing* **3** (1954) 214-220 (in Japanese).
- 9) T. Sato, S. Ikoma, F. Ozawa and T. Nakamura: *Gypsum & Lime* **1982** (1982) 283-289 (in Japanese).
- 10) S. Osaki, T. Harano, J. Ikeda, K. Ichitani, P. Zhao and Y. Takeshima: *J. JILM* **58** (2008) 139-145 (in Japanese).
- 11) M. Mizushima: *Seisan-Kenkyu* **12** (1960) 344-349 (in Japanese).