Mg-Zr 系合金結晶粒度に対する 有効合金成分について*

市 川 理 衛**

Riei Ichikawa: On Favorable Alloying Elements for Mg-Zr System Alloys.

When one of the components Ag, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Li, Misch metal, Sn, Ti and Zn were contained in magnesium as alloying elements, the solubility of Zr in the melt of such a magnesium alloy and the effects of soluble Zr in the molten alloy on the cast structures were studied and the possibility of production of intermetallic compounds by the alloying elements and Zr over the solubility limit in the molten alloys was investigated by X-ray analysis. The results obtained were as follows: The solubility of Zr at 700° was about 0.5~0.6 % in Mg-Ag-Zr, 0.45 % in Mg-Bi-Zr, 0.5 % in Mg-Ca-Zr, 0.55~0.6 % in Mg-Cd-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, 0.45 % in Mg-Ti-Zr, 0.75~0.8 % in Mg-Zn-Zr and considerably decreased in Mg-Sn-Zr by increase of Sn. The grain-refining effect of Zr on the cast structure depended on the quantity of Zr soluble in the molten magnesium alloy. Intermetallic compounds of the alloying elements and Zr were obtained as Mg-Cu-Zr and Mg-Sn-Zr when Zr was over the solubility limit in the molten alloy.

(Received May 23, 1959)

I. 緒 言

Mg-Zr 系合金において Zr の添加効果を阻げない有効合金成分金属は Zn, Cd, Ce などであると⁽¹⁾⁽²⁾いわれていてこれらを合金組成の主体とする 3 元或いは 4 元合金が多く発表されているが、本研究では次の観点から Mg-Zr 系合金の有効合金成分を検討することにする。

Mg への Zr 添加効果は熔融 Mg 中の Zr の溶解度が大きく左右して、熔融状態で Mg に合金成分が溶解している時これと同時に溶解する Zr の溶解度が大きいほど Zr の添加効果が大きく、逆に Zr の溶解度が小さいか或いは合金成分と Zr とで化合物を作るかの場合は Zr の効果が阻害されるはずとなるので、Mg に Ag, Bi, Ca など 11 種類の合金成分金属がそれぞれ含まれた場合の Zr の溶解度の大小の比較を主眼としてどの成分金属が Mg-Zr 系合金の配合成分として望ましいか、また熔融状態で Zr が溶解度を

こえて過剰に存在した場合、過剰 Zr は合金成分金属と化合物を作るものかどうかなどについて実験的に検討する。

II. 実験方法

供試 Mg: Zr に対して有害成分である Fe, Si および Al などの存在をさけるために蒸溜高純度 Mg(Fe<0.0007%)を用い、1 個の合金試料の全溶解量を 30g とする。

添加合金成分: Ag, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Li, Misch metal (Ce 50~55%, La 25~30%, Dy 20~22%, Fe 1%), Sn, Ti および Zn とする。これらの添加方法は Ag, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Misch metal, Sn および Zn はそのまま、Li はリチウム塩 [LiCl, LiF(3:1)] の圧縮塊および Ti は Mg, Ti 各粉末の混合物 (Ti 15% の割合) の圧縮成型塊を 640°, 1hr アルゴン気流中で焼結したもので添加した。添加量は Ag 2~6%, Bi 1~15%, Cd 1~5%, Ce 2~6%, Cu 0.5~1%, Li 3~6%, Misch metal 1~5%, Sn 1~5%, Ti 1~2.5% および Zn 1~6% とする。

添加 Zr: Mg-Zr (Zr 約 20%) の母合金を用いその添加量は融体で Zr の溶解限度をこえて過剰になるように Zr

** 名古屋工業大学金属工学教室

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) F. Sauerwald: Z. Metallk., **45**(1954), 257.

(2) F. Sauerwald: Z. Metallk., **40**(1949), 41.

量で 3% とする。

溶解は既報⁽³⁾の方法と同じく円柱型鋼製坩堝中で Mg を溶解後配合成分を添加 (Ag, Cu は 800°, その他は 700~750° 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し 700° で 30min 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 Zr 量を決定し, 下端部の沈下物に富む部分を探り X 線分析を行った, X 線試験用試料は弱硫酸 (H_2SO_4 1, Water 100) で溶解後沈澱を濾過, 残渣を乾燥したものおよび目的によつては水冷試料そのまゝで用いた。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 Zr は溶解限度まで溶解して平衡を保ち, 残りの過剰 Zr およびもし Zr が合金成分と化合物を作るとすれば生成した化合物は共に試料下端部に沈下していると考えられるから, 水冷試料上端部の化学分析によつて特に可溶 Zr の値を求めれば Zr の溶解限度の近似値がわかるし, 試料下端部の X 線の調査によつて溶解限度をこえた過剰の Zr の状態を判定することが可能であると考ええる。

さらにこれら試料の下端の沈下物を除いた部分の金型鑄造組織により試料の熔融状態で溶解していた Zr および配合成分量が組織微細化に及ぼす影響を調査した。

III. 実験結果

1. 700° における Zr の溶解量

化学分析結果より 700° における合金成分の溶解量と同時に溶解する Zr 量を両軸にとれば Fig.1 に示す如くで,

Fig.1 Solubility of Zr in Mg containing various alloying elements at 700°.

Zr 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示し, Mg-Ag-Zr では大凡 0.5~0.6%, Mg-Bi-Zr では約 0.45%, Mg-Ca-Zr では約 0.5%, Mg-Cd-Zr では大凡 0.55~0.6%, Mg-Ce-Zr では大凡 0.5~0.55%, Mg-Cu-Zr では Cu 量の増加に伴い減少の傾向があり大凡 0.4~0.5%, Mg-Li-Zr では Li 量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-Mischmetal-Zr では大凡 0.55~0.6%, Mg-Sn-Zr では Sn 量少量ならば Zr はかなり溶解するが Sn 量増加と共に著し

く減少する, Mg-Ti-Zr では Ti 量 0.01~0.03% に対して Zr 溶解量は約 0.45% であることを示し, Mg-Zn-Zr では既報⁽³⁾の如く Zr の溶解量は Zr の増加に伴いわずかながら増加の傾向がある。また比較のために有害不純物 Al, Fe, Mn および Si が含有した時の同様条件における Zr の溶解量⁽³⁾を図に挿入した。

2. 組織微細化に及ぼす Zr および合金成分の影響

Photo.1 は熔融 Mg 中に溶解している合金成分および同時に溶解限度まで溶解している Zr が鑄造組織に及ぼす影響を示すものである。Zr の影響については合金成分量の多少にかかわらずいずれの合金においても凝固時の Zr の造核作用に基づく組織微細化効果が著しいことを示し, 合金成分の影響については合金成分量の増加により Zr 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組織微細化効果としては著しくない。以上の如く Zr の効果が明瞭であるが Sn を含む場合のみ Sn は含有量の増加により Zr の効果は失われ, Mg-Sn の第 2 相の分布する粗大鑄造組織を示し, Fig.1 にも示す如くこの合金は Zr 量の低下が著しい。

3. X 線試験結果

X 線回折試験結果は Fig.2 および Table 1 に示す如くで, Table 1 における化学分析値は 700° において Mg に溶解した合金成分量と Zr 量を示し, その試料の下端部の沈降物にとむ部分を主に X 線回折試験にかけたものである。

Mg-Ag-Zr 合金では単体 Zr が多量に認められ次で少量の Mg および Ag, その他 ZrC, ZrH などの Mg-Zr 母合金から入った化合物, Mg と Ag との金属間化合物, Ag の酸化物および Fe_2Zr などが認められる。次に Ag と Zr とで生成する金属間化合物の有無であるが, Ag-Zr 2 元合金では $AgZr$ および $AgZr_3$ の 2 種の化合物が認められている⁽⁴⁾が, 本研究における 3 元系の成分範囲では $AgZr$ の組成の位置に少量の反射線が認められるが確認し得るほど明確ではない。Mg-Bi-Zr および Mg-Ca-Zr 合金では共に多量の単体 Zr と少量の成分金属の単体, ZrO_2 , ZrC, ZrN および ZrH などの Zr 化合物, Mg, Bi 或いは Ca の酸化物および窒化物, Mg と Bi 或いは Ca との金属間化合物および Fe_2Zr などが認められるが, Bi 或いは Ca と Zr との金属間化合物が生成するかどうかは明らかでない。Mg-Cd-Zr 合金では上と同様に多量の単体 Zr を主としてその他 Table 1 中に示す如き単体或いは化合物が認められるが, Cd-Zr 2 元合金において認められている Cd_2Zr などの金属間化合物⁽⁵⁾の存在は本 3 元系の合金成分範囲では十分確認に至っていない。MgCe-Zr, Mg-Li-Zr および Mg-Mischmetal-Zr 合金ではそれぞれ Table 1 中に示す如く単体 Zr を初めとして配合成分金属の単体或いは化合物の存在が認められたが, 合金成分である Ce, Li または Mischmetal の組成金属と Zr とでそれぞれ金属間化合物を生成するか否かは明らかでない。Mg-Cu-Zr 合金では Table 1 中に示す如く単体金属および化合物などが認められたが, Cu と Zr とでは $CuZr_2$ の組成の金属間化合物⁽⁶⁾が少量認められた如くで

(4) N.Karlsson: Acta Chem.Scand., 6(1952),1424.

(5) P.Pietrowsky: J. Metals, 6(1954),219.

(6) C.E.Lundin, D.J.Mcpherson and M.Hansen: J. Metals, 5(1953),273.

ある。 Mg-Ag-Zr

Mg-Sn-Zr 合金ではTable 1に示す如く合金組成よりの単体および化合物以外に, Sn-Zr 2元合金で認められている⁽⁷⁾。 Sn_2Zr なる金属間化合物がこの場合も認められた。

Mg-Ti-Zr 合金ではTable 1の如くで, Tiの状態としてはTiは高温でもMgに殆んど溶解せず, またTi-Zr 2元系では高温で全率固溶

Ag 2.0% 4.5% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Ca-Zr

Ca 0.7% 3.5% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Ce-Zr

Ce 1.7% 4.5% 5.6% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Misch metal-Zr

Misch metal 1% 5% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Li-Zr

Li 4.2% $\times 400$ Ti 0.03% $\times 400 \times 2/3$

Mg-Bi-Zr

Bi 0.8% 2.8% 4.9% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Cd-Zr

Cd 0.9% 2.5% 4.7% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Cu-Zr

Cu 0.2% 0.8% $\times 400 \times 2/3$

Sn 0.8% 3.1% 3.8% $\times 400 \times 2/3$
Mg-Zn-Zr

Zn 5% 3% 6% $\times 400 \times 2/3$

Photo.1 Effects of alloying elements on microstructures of Mg-Zr system alloys.

体を作るから本実験の成分量および溶解温度で Ti は単体 Ti として存在することが認められた。 Mg-Zn-Zr 合金では Fig.2 および既報⁽⁸⁾の如く Zr は大部分単体 Zr とし

て存在し, その他少量の ZrC および ZrH の組成で存在するが, Zn-Zr 2元合金で認められている Zn_2Zr なる金属間化合物⁽⁹⁾は本実験の場合, もし生成しているにしても少量であるためか確認し得ない。

IV. 結果に対する考察

Mg-Zr 2元合金においては融体においても固体におい

(7) H. Nowotny and H. Schachner: Mh. Chem., 84 (1953), 169.

(8) 市川: 本誌, 23(1959), 192.

でも、溶解限度或いは固溶限をこえた Zr は Mg と金属間化合物を生成せず単体 Zr のまゝである⁽⁹⁾⁽²⁾⁽⁸⁾が、Mg-Zr-(合金成分元素)という形の 3 元合金では添加合金成分元素と Zr とで化合物を生成しない場合と生成する場合の二つに分けると、

Zr と合金成分元素との間で化合物を生成しない時—化合物を生成しない場合、或いは生成しても合金量などの関

を含む温度範囲では組成は主として liquid + (Zr と合金成分元素との化合物) であり、liquid 中の Zr の溶解量は化合物の生成のため減少し、固体となると組成は α Mg + (Mg と合金成分元素との化合物) + (Zr と合金成分元素との化合物) となると考えられる。Zr と合金成分元素とで化合物が生成するには、温度、合金成分の種類、量および Zr との親和力の差異などの諸因子が一定でないから、

本実験における条件で以上の如く Zr と合金成分元素とで化合物を生成する場合と生成しない場合とに単純に 2 種類に分けることは当を得ないかもしれないが、実験結果から使用合金を 2 群に分類すると、前者には Mg-Ag-Zr, Mg-Bi-Zr, Mg-Ca-Zr, Mg-Cd-Zr, Mg-Ce-Zr, Mg-Li-Zr, Mg-misch metal-Zr, Mg-Ti-Zr および Mg-Zn-Zr 合金が該当し、後者には Mg-Cu-Zr, Mg-Sn-Zr および既報⁽³⁾(8)の合金がこれに当る。

前者に属する合金は融体 (700°) における Zr の溶解度が合金成分の種類および量によつて差はあるがいずれも可なり大きい。Zr と合金成分とで金属間化合物を生成しない合金が多い。また鑄造組織においてはいずれも微細組織を示し、単体 Zr および Mg と合金成分との化合物が認められる。

後者に属する合金では融体 (700°) における Zr の溶解量は合金成分量の増加につれて可なり減少の傾向を示し、Zr と合金成分とで金属間化合物の生成が認められ、鑄造組織において特に Mg-

Fig.2 X-ray diffraction patterns of various Mg-Zr system alloys.

係で極く少量の場合は融体を含む温度範囲の組成は主として Liquid + Zr であり Zr の liquid への溶解度は 2 元 Mg-Zr 合金の場合と大差なく、凝固過程を経て固体では α Mg (偏析した Zr を含む) + (Mg と合金成分元素との化合物) + Zr という組成となり、liquid の凝固時に生ずる偏析 Zr の造粒効果などのために微細組織となる。

Zr と合金成分元素との間で化合物を生成する時—融体

Sn-Zr 合金および既報の Al, Fe, Mn および Si を含む合金⁽¹⁰⁾は Zr の効果が失われていて粗粒である。

V. 結 言

Mg-Zr 系合金に 11 種類の金属元素がそれぞれ含まれた時の熔融 Mg 合金中の Zr の溶解度、鑄造組織に及ぼす熔融合金中の可溶 Zr の影響および Zr と合金成分とで金属間化合物を生成するかどうかを検討した。

(9) G.A.Mellor: J.Inst. Metals, 77(1950), 163.

(10) 市川: 軽金属, No.23(1957), 44.

(1) 合金成分量によつて差はあるが、熔融 Mg-Zr 合金の Zr の溶解度を低下させない (Zr の効果の大きい) 順に合金成分をあげると Zn, Ag, Cd, misch metal, Ce, Ca, Bi, Li, Ti, Cu および Sn である。

(2) Cu および Sn を含む合金は Zr とこれら合金成分とで金属間化合物の生成が認められ、Zr の溶解量を可なり低下する。

(3) 鑄造組織の微細化は熔融時に溶解した Zr 量に左右

される。

終りに本研究に対して終始御懇切な御指導を賜つた名古屋大学工学部久恒中陽教授に深く感謝するものである。大池正孝、土居貞夫両工学士が実験に協力されたことに対して謝意を表したい。蒸溜マグネシウム素材を御提供にあつた旭化成株式会社の方々に感謝の意を表するものである。本研究に当り軽金属奨学会の研究資金の援助を得たことを記して謝意に代える。

Table 1 Chemical components of upper and of test pieces and components by X-rays analysis.

Allo's (Added quantity)	Chemical analysis value of upper end of samples			Components by X-rays analysis	Rem- arks
	Added eleme- nts	Zr	Mg and others		
Mg-3Ag-3Zr	Ag 2.9	0.604	Res.	Zr, Mg, Ag, Ag ₂ O, Mg ₃ Ag, ZrC, ZrH, Fe ₂ Zr	※
Mg-5Bi-3Zr	Bi 4.9	0.423	〃	Zr, Mg, Bi, MgO, Bi ₂ O ₃ , Mg ₃ Bi ₂ , ZrO ₂ , ZrC, ZrH, ZrN, Fe ₂ Zr	※
Mg-5Ca-3Zr	Ca 3.5	0.492	〃	Zr, Mg, Mg ₂ Ca, CaO, Ca ₃ N ₂ , CaO-ZrO ₂ , ZrC, ZrH, ZrN, ZrO ₂ , Fe ₂ Zr	※
Mg-3Cd-3Zr	Cd 2.5	0.590	〃	Zr, Mg, Cd, MgO, CdO, ZrC, ZrN, ZrO ₂ , ZrH	※
Mg-5Ce-3Zr	Ce 4.4	0.621	〃	Zr, Mg, Ce, MgCe, Mg ₂ Ce, Mg ₃ Ce, MgLa, CeO ₂ , ZrC, ZrH, ZrN, Fe ₂ Zr	※
Mg-1Cu-3Zr	Cu 0.8	0.394	〃	Zr, Mg, Cu, MgO, Mg ₃ N ₂ , Mg ₂ Cu, CuZr ₂ , ZrC, ZrN, ZrH, Fe ₂ Zr	※
Mg-6Li-3Zr	Li 4.2	0.379	〃	Zr, Mg, Li, LiMgN, Li ₂ O ₂ , ZrC, ZrN	†
Mg-5Misch metal-3Zr	5	0.531	〃	Zr, Mg, Ce, La, Dy, MgCe, Mg ₃ Ce, MgLa, Mg ₃ La, CeO ₂ , ZrC, ZrH, ZrN, Fe ₂ Zr	※
Mg-5Sn-3Zr				Zr, Mg, Mg ₂ Sn, Sn ₂ Zr, ZrC, ZrN, ZrO ₂	†
Mg-2.5Ti-3Zr	Ti 0.03	0.432	〃	Zr, Mg, Ti, ZrC, ZrN, ZrO ₂	×

* X-rays samples were taken from precipitations which were obtained by dissolving the Lower end of test pieces in dilute H₂SO₄. † X-rays samples were taken from lower end of test pieces. × X-rays sample was taken from centre of test piece. • : Large amount.