

# 微量元素を添加したAZ91合金の凝固組織と機械的性質

金森陽一<sup>\*</sup>, 樋尾勝也<sup>\*</sup>, 柴田周治<sup>\*</sup>

## Microstructure and Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloys Containing Trace Additional Elements

by Yoichi KANAMORI, Katsuya HIO and Shuji SHIBATA

The effects of trace additional elements (bismuth, antimony, tin, strontium) on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys were examined. The intermetallic compounds ( $Mg_3Bi_2$ ,  $Mg_3Sb_2$ ,  $Al_4Sr$ , etc) were formed by the addition of 0.5mass% bismuth, antimony or strontium. The microstructures of AZ91 magnesium alloys containing bismuth, antimony or strontium were featured with fine grains. The addition of bismuth, bismuth+tin or tin+strontium improved the mechanical properties of AZ91 magnesium alloy.

Key words: AZ91 magnesium alloy, trace additional elements, microstructure, mechanical properties

### 1. はじめに

マグネシウム (Mg) 合金は、実用金属の中で最も軽量であることから、電子機器の筐体、自動車部品など、幅広い応用が期待されている。特に自動車部品では燃費向上を目的に、その適用が強く望まれており、既にハンドルの心がねなどにおいて採用され始めている<sup>1)</sup>。しかしながら、さらに Mg 合金の応用拡大を図るためには、優れた機械的性質が必要となる重要保安部品や耐熱性が必要な部品などへの採用が望まれる。

Mg 合金の適用が期待される耐熱部品としては、トランスミッションケース、オイルパンなどが挙げられる。これらの部品は約 420K の環境<sup>2)</sup>において使用されたため、これらの部品に適用するためには、この環境で使用可能な Mg 合金が必要となる。既存の耐熱 Mg 合金としては、Mg-希土類元素 (RE)-Zr-Ag 系合金、Mg-Zn-RE-Zr 系合金などがあり<sup>3)</sup>、400~500K において優れた耐熱性を

有している。これらの合金の優れた耐熱性は、結晶粒界に網目状に形成した高温で安定な Mg-RE 化合物によるものである。しかし、これらの合金は RE を含有していることから高価となるため、その利用は限られている。このため、RE を使用しない、いわゆる RE レスで耐熱性を向上させることが望まれている。

Bi, Sb, Sn などの元素は Mg 合金と融点の高い金属間化合物を形成する<sup>4)</sup>ことから、これらの元素添加により、Mg 合金の耐熱性を向上させることが期待できると考えられる。

そこで本研究では、RE レスで Mg 合金の耐熱性を向上させることを目的とし、まず微量元素を単独及び複合添加したときの Mg 合金の凝固組織及び室温での機械的性質の検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料作製

市販の AZ91 合金を母合金とし、約 600g の母合金を SF<sub>6</sub> ガス雰囲気下の鉄るつぼに入れて電気炉

---

<sup>\*</sup> 金属研究室研究グループ

で溶解した。完全に溶け落ちた後、Bi, Sb, Sn, Srを単独及び複合添加した。添加には純金属を用いた。その純度は、99.999%Bi, 99.999%Sb, 99.9%Sn, 99%Srである。添加した元素の目標成分は、単独、複合添加ともに0.5mass%とした。

添加後、973Kまで昇温し、その温度で5min間保持した。その後、30mm×75mm×25mmの試料作製用金型に注湯し、100MPaの圧力をかけながら凝固させた。

作製した試料についてはICP発光分析法により成分分析を行い、添加元素の含有量を測定するとともに、主要合金元素の含有量がAZ91合金の規格内に入っていることを確認した。表1に本検討合金の化学成分を示す。なお、X線回折の比較用として、目標成分：約2mass%の試料も作製した。

表1 本検討合金の化学成分 mass%

	Al	Zn	Mn	Bi	Sb	Sn	Sr
無添加	9.10	0.71	0.22				
Bi	8.79	0.64	0.26	0.58			
Sb	8.92	0.60	0.29		0.48		
Sn	8.85	0.60	0.30			0.63	
Sr	8.39	0.60	0.23				0.48
Bi+Sb	8.77	0.57	0.28	0.56	0.62		
Bi+Sn	8.51	0.56	0.28	0.54		0.55	
Bi+Sr	8.38	0.62	0.21	0.46			0.54
Sb+Sn	8.40	0.58	0.25		0.57	0.55	
Sb+Sr	8.54	0.62	0.21		0.23		0.35
Sn+Sr	8.20	0.59	0.20			0.54	0.49

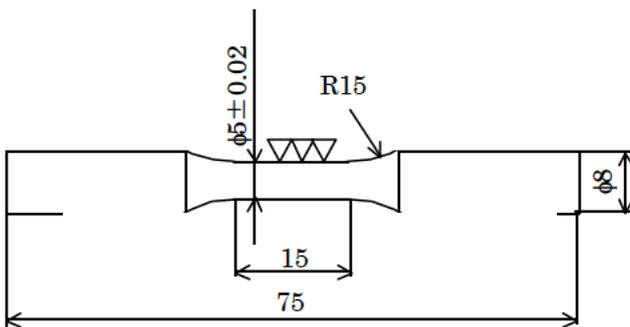


図1 φ8mm丸棒試験片 (単位: mm)

## 2. 2 評価

作製した試料の評価としては、X線回折による相同定、光学顕微鏡観察、平均粒径測定、引張試験を行った。

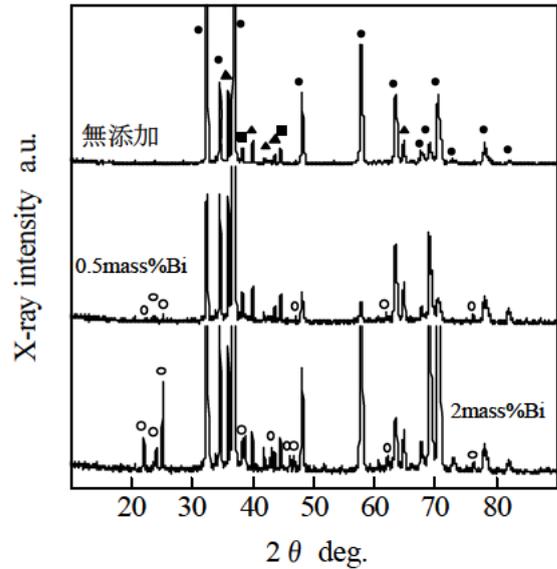


図2 Bi単独添加のX線回折結果

● : Mg ▲ : Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ■ : Al<sub>6</sub>Mn  
○ : Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>

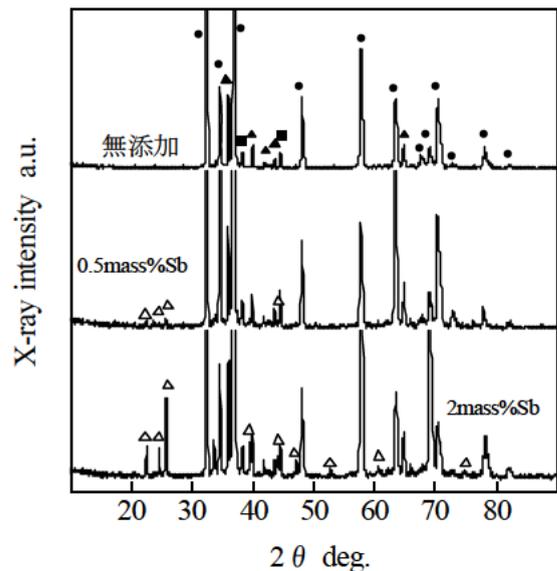


図3 Sb単独添加のX線回折結果

● : Mg ▲ : Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ■ : Al<sub>6</sub>Mn  
△ : Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>

光学顕微鏡観察、平均粒径測定、X線回折については、試料中心部について行った。

引張試験では、試料中心部より、図1のφ8mmの丸棒試験片を作製し、クロスヘッド速度：1mm/minで試験を行った。なお、耐力については0.2%耐力とした。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 X線回折による相同定

図2~5にそれぞれBi, Sb, Sn, Sr単独添加

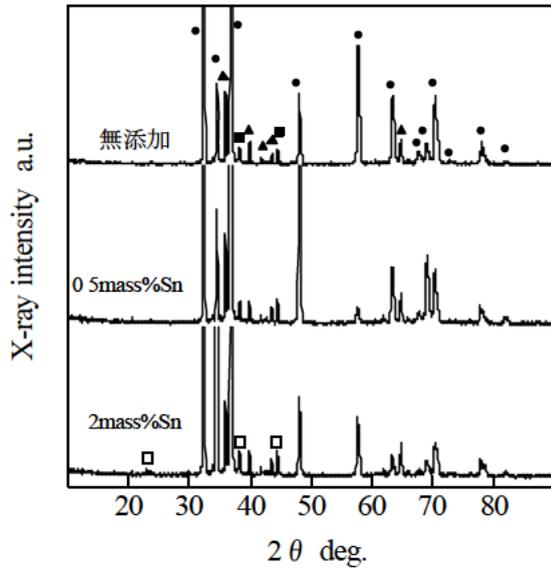


図4 Sn 単独添加の X 線回折結果

● : Mg ▲ : Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ■ : Al<sub>6</sub>Mn  
□ : Mg<sub>2</sub>Sn

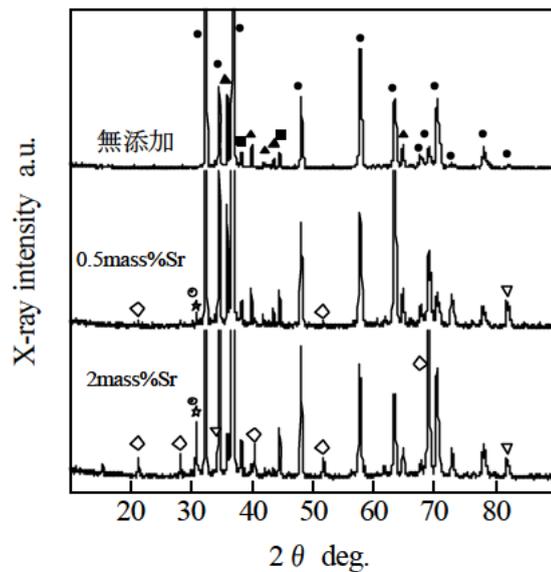


図5 Sr 単独添加の X 線回折結果

● : Mg ▲ : Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ■ : Al<sub>6</sub>Mn  
◇ : Al<sub>4</sub>Sr ☆ : Al<sub>2</sub>Sr  
▽ : Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> ◎ : Mg<sub>2</sub>Sr

の X 線回折結果を示す。なお、比較のために、無添加、約 2mass%の結果も合わせて示す。図 2 の 0.5mass%Bi の回折線において、回折ピークは弱いものの、Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> の回折ピークが検出された。この結果から、Bi 添加により Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> が生成することがわかった。2mass% Bi の回折線においても、Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> の回折ピークは強くなっているが、0.5mass%Bi と同様に Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> 以外の回折ピーク

は検出されなかった。図 3 でも、図 2 と同様に、0.5, 2mass%Sb において Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> のピークが検出され、Sb 添加により Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> が生成することがわかった。図 4 の 0.5mass%Sn では Sn 系の化合物は検出されなかったが、2mass%Sn では、Mg<sub>2</sub>Sn の回折ピークが検出され、Mg<sub>2</sub>Sn が生成したことがわかった。0.5mass%Sn において、Mg<sub>2</sub>Sn が検出されなかったのは、Sn がマトリックスに固溶されたためではないかと考えられる<sup>5)</sup>。一方、Sr では図 5 に示すとおり、Bi, Sb, Sn とは異なり、複数の化合物の回折ピークが検出された。生成すると思われる化合物から推定すると、おおよそ Al<sub>4</sub>Sr, Al<sub>2</sub>Sr, Mg<sub>2</sub>Sr, Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> などが生成したと考えられる。ただし、これらの化合物の回折ピークは、Mg, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Al-Mn 化合物の回折ピークと一部または大部分が重なること、強度が弱いことから、正確に相を同定するには詳細に検討する必要がある。

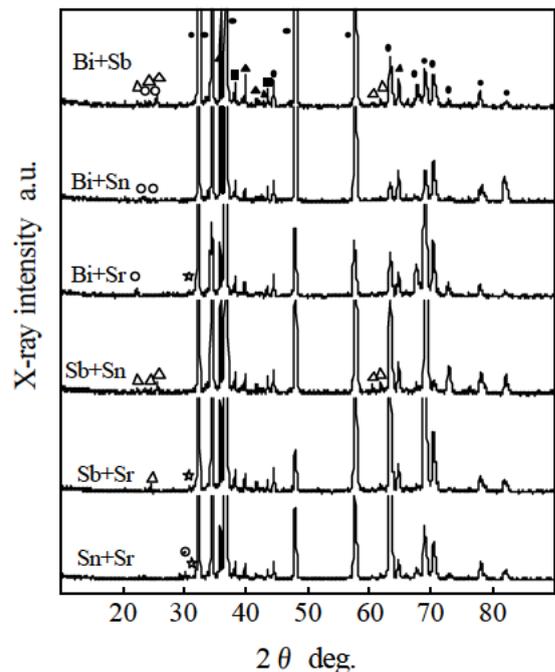


図6 複合添加の X 線回折結果

● : Mg ▲ : Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ■ : Al<sub>6</sub>Mn  
○ : Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> △ : Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>  
☆ : Al<sub>2</sub>Sr ◎ : Mg<sub>2</sub>Sr

図 6 に複合添加して作製した試料の X 線回折結果を示す。図 6 から Bi+Sb : Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Bi+Sn : Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Bi+Sr : Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Sr, Sb+Sn : Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Sb+Sr : Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Sr, Sn+Sr : Al<sub>2</sub>Sr, Mg<sub>2</sub>Sr の回折ピークが検出された。複合添加した

場合においても、単独添加で検出された化合物が検出され、複合添加により生成したと考えられる化合物の回折ピークは確認できなかった。ただし、回折ピークが弱い場合、相の同定が困難であり、複合添加による化合物の生成の可能性も否定できない。

表 2 に同定された化合物の結晶構造、六方晶の軸比  $c/a$  及びその融点を示す<sup>4)</sup>。また、参考として Mg のデータも合わせて示す<sup>6)</sup>。表 2 から、結晶構造が六方晶で、軸比  $c/a$  が Mg に近い化合物として  $Mg_3Bi_2$ 、 $Mg_3Sb_2$ 、 $Mg_2Sr$  が該当することがわかる。また、これらの化合物の融点は AZ91 合金の相の融点：約 868K よりも高い。従って、これらの化合物が生成される条件については、異質核による組織微細化<sup>7)</sup>が期待できると考えられる。

表 2 生成した化合物の結晶構造と融点

化合物	結晶構造	$c/a$	融点 K
$Mg_3Bi_2$	六方晶	1.586	1096
$Mg_3Sb_2$	六方晶	1.581	1501
$Mg_2Sn$	立方晶		1051
$Mg_2Sr$	六方晶	1.630	879
$Mg_{17}Sr_2$	六方晶	1.018	953
$Al_4Sr$	正方晶		1313
$Al_2Sr$	正方晶		1209
Mg	六方晶	1.623	923

### 3.2 凝固組織と平均粒径

図 7 に Bi, Sb, Sn, Sr を単独添加した試料の凝固組織を示す。Bi, Sb 添加では、棒状の  $Mg_3Bi_2$ 、 $Mg_3Sb_2$  が粒界付近に観察された。これらの大きさは約  $5\mu m$  であり、非常に小さかった。また、観察された  $Mg_3Bi_2$  の量は  $Mg_3Sb_2$  に比べ非常に少なかった。Sr 添加では粒界付近に Sr 化合物が観察された。Sr 系化合物の量は、 $Mg_3Sb_2$  と同様に、比較的多かった。Sn 添加では、Sn 系化合物が観察されず、Sn はマトリックス中に固溶したと考えられる。

図 8 に平均粒径を示す。単独添加についてみると、無添加の平均粒径：約  $145\mu m$  に対し、Bi, Sb, Sr では、平均粒径が約  $120\sim 125\mu m$  となり、組織が微細化した。この組織の微細化の理由は、添加により生成した  $Mg_3Bi_2$ 、 $Mg_3Sb_2$ 、 $Mg_2Sr$

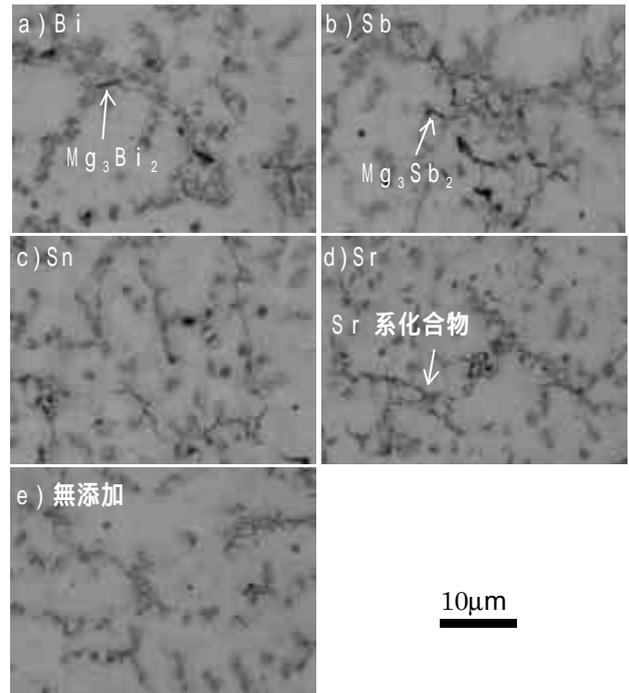


図 7 単独添加の凝固組織

などによる異質核生成によるものと考えられる。これに対し、Sn では、六方晶の化合物が生成しないため組織微細化しなかったと考えられる。

複合添加では、無添加に比べ、すべての条件において平均粒径が小さくなっており、組織が微細化した。特に Sn+Sr では平均粒径が約  $75\mu m$  となり、著しい組織の微細化が確認された。この理由は不明であるが、X 線回折では特定できていない化合物が複合添加により生成しており、これによる異質核生成が有力であると考えられる。なお、図 6 の Sn-Sr の X 線回折線には、約

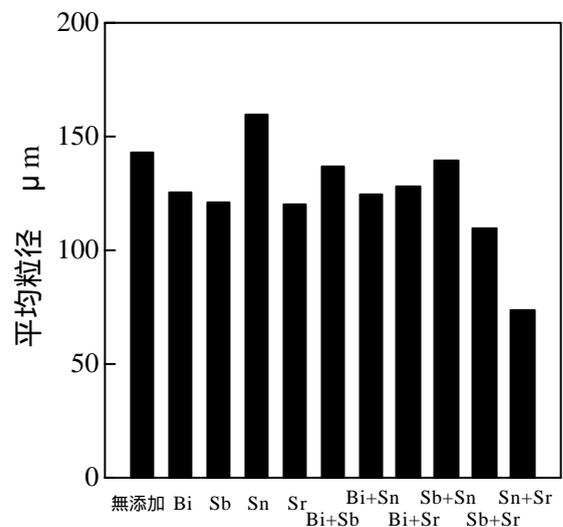


図 8 平均粒径

23deg.に特定できていない弱い回折ピークがある。

Bi+Sn, Sb+Sn, Sn+Sr では, Sn 単独添加に比べ, 平均粒径は小さくなっており, これは Bi, Sb, Sr 添加の効果であると考えられる。また, Bi+Sb, Bi+Sr, Sb+Sr のように単独の添加でも異質核となる化合物を生成し得る元素を複合添加した組み合わせにおいては, 単独添加と組織微細化の効果はほぼ同じ程度であった。

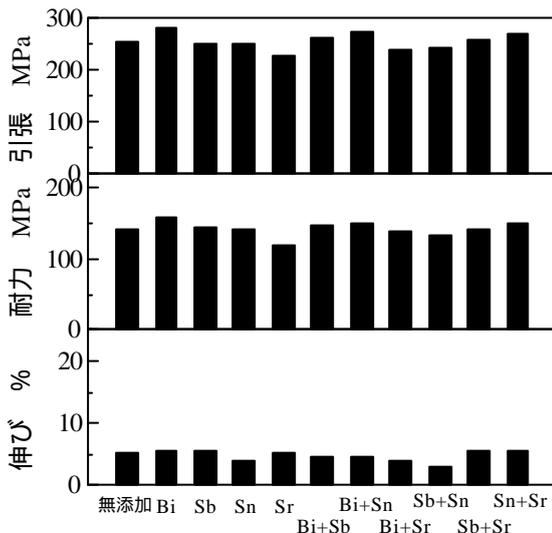


図9 機械的性質

### 3.3 室温での機械的性質

図9に単独及び複合添加したときの添加条件と機械的性質(引張強さ, 耐力, 伸び)の関係を示す。微量元素の添加により, 種々の化合物が生成し, 平均粒径の変化などを生じているが, 単独及び複合添加ともに機械的性質の変化は小さかった。

単独添加についてみると, 無添加に比べて, Bi 添加においてわずかに機械的性質が向上した。これに対し, Sb, Sr 添加では, Bi とほぼ同程度の平均粒径であるにもかかわらず, 機械的性質が向上しなかった。この理由としては, Bi 添加では, Sb, Sr 添加に比べ生成した化合物量が少なく, このため固溶量が多くなり, 固溶硬化を生じたのではないかと考えられる。また, Sn 添加では, 無添加の引張強さとほぼ同じであった。Sn 添加による固溶硬化の効果は若干の結晶粒の粗大化により相殺されたと考えられる。

複合添加では, Bi+Sn, Sn+Sr において機械的性質が向上した。これは, 組織微細化と固溶硬化

の相乗効果によるものであると考えられる。Bi+Sn, Sn+Sr と同様の効果が期待できると考えられる Sb+Sn において, 機械的性質が向上しなかった理由については不明であり, 検討が必要である。

## 4.まとめ

Bi, Sb, Sn, Sr を単独および複合添加したときの AZ91 合金の凝固組織及び室温での機械的性質の検討を行った。その結果, 以下のことが明らかとなった。

- (1)Bi, Sb, Sn, Sr を 0.5mass% 単独添加すると, Bi:  $Mg_3Bi_2$ , Sb:  $Mg_3Sb_2$ , Sr: Mg 及び Al の Sr 系化合物が生成し, Sn は固溶される。
- (2)Bi, Sb, Sn, Sr を複合添加すると, 単独添加により生成する化合物を生成し, 複合添加による新たな化合物の生成は確認できなかった。
- (3)Bi, Sb, Sr を単独あるいは複合添加することにより組織が微細化する。
- (4)Bi 単独添加及び Bi+Sn, Sn+Sr の複合添加において機械的性質が向上した。

## 参考文献

- 1)神戸 洋史:“自動車におけるマグネシウム合金の利用と今後の動向”講習会教材 21世紀をリードするマグネシウム合金の加工技術, 日本機械学会, p35-38(2001)
- 2)福岡 泰博:“Mg-Zn-Al-Ca系耐熱クリープマグネシウム合金の開発”. 鑄造技術講演会テキスト, 日本鑄造工学会東海支部, p19-23(2001)
- 3)佐藤 英一郎:“耐熱マグネシウム合金”. マグネシウム技術便覧(日本マグネシウム協会編). カロス出版. p75-77(2000)
- 4)長崎 誠三ほか:“変態図及び状態図集”. 改訂3版 金属データブック, p500, p560-561(1995)
- 5)大村 博幸:“ダイカスト用マグネシウム合金の耐クリープ性に及ぼす添加元素の影響”. JSPS Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys. Vol.45, p293-299(2004)
- 6)長崎 誠三ほか:“元素の結晶構造”. 改訂3版 金属データブック, p38(1995)
- 7)井川 克也ほか:“結晶微細化”. 鑄造凝固, 日本金属学会, p136-138(1992)