



ダイカスト用耐熱マグネシウム合金の特徴と車載展開

Features and Vehicle Application of Heat Resistant Die Cast Magnesium Alloy

水谷 学*
Manabu Mizutani

吉田 克仁
Katsuhito Yoshida

河部 望
Nozomu kawabe

才川 清二
Seiji Saikawa

マグネシウム合金開発部では、世界で初めて高強度で耐食性の優れたAZ91合金の板材開発に成功、電子機器の筐体で製品化を推進しているが、より軽量化ニーズが高く、大きな市場が期待できる輸送機器へも展開すべく検討を開始した。しかしながら、輸送機器分野では、AZ91合金では対応できない新たな要求特性も明らかになり、それに対応すべく新合金の開発に取り組んでいる。本報告では、輸送機器分野で、マグネシウム合金を適用することにより大きな軽量化効果が期待されるパワートレイン用ダイカスト部品をターゲットに、既存の耐熱マグネシウム合金の課題であった铸造性やリサイクル性を克服する合金開発を富山大学と共同で取り組み、これらの課題をほぼ克服した新合金を開発したので紹介する。

Since the successful development of the world's first AZ91 alloy sheet, which has high strength and superior corrosion resistance, we started the magnesium alloy business with the AZ91 alloy sheet used for the case body of mobile electronic devices. For application to transportation vehicle parts, however, the properties of AZ91 were not sufficient and we launched the development of new Mg alloys. Recently we have successfully developed a high-temperature creep resistant Mg alloy that can be applied to automobile powertrain components through a collaborative research with the University of Toyama. The new alloy has overcome the drawbacks of conventional creep resistant Mg alloys, such as the low castability and inferior recyclability. This paper introduces major properties of the developed alloys, which are necessary for practical applications in transportation vehicle parts.

キーワード：耐クリープ、耐熱、マグネシウム合金、ダイカスト、軽量化

1. 緒 言

マグネシウムは比重が1.8とアルミニウムの2/3、鉄の1/4であり、構造用実用材料のなかで最も軽い金属である。マグネシウムは目的に合わせ各種元素を添加した合金が開発されており、主な合金としては耐食性を高めたAZ91D^{*1}や靱性を向上させたAM60、AM50^{*2}があり、比強度や比剛性が高いことから自動車分野ではハンドルの芯金やキーシリンダーロックなどに適用されている⁽¹⁾。なお、これらの製品は、マグネシウム合金の加工性が劣ることからほとんどが鋳物であり、その製法は大量生産に適すること、比較的急冷ができることからダイカスト法^{*3}が適用されている⁽¹⁾。

一方、マグネシウム合金を適用することでより大きな軽量化が期待できる部品としては、重量の大きなオイルパンやトランスミッションケースなどのパワートレイン部品が注目される。しかしながら、これらの部品は耐熱性が要求され、AZ91やAM60では耐熱性が低く、最高で150℃程度の耐熱性が要求された場合、クリープ変形を発生し締結ボルトに緩みが生じてしまうという課題があり適用ができなかった⁽²⁾。AZ91やAM60の耐熱性が低い理由は晶出物であるβ相(Mg₁₇Al₁₂)が、室温では強度が高いものの、

120℃以上の高温では著しく強度が低下するためである⁽³⁾。この対策として、これまではβ相の晶出を抑制するためAlの添加量を減らし、かつ高温でも安定な晶出物を生じるSiや希土類元素(以下REと示す)、Ca、Srを単独または複合添加した耐熱マグネシウム合金が開発され実用されてきたが、ダイカストでの铸造性が劣る、またリサイクルが困難などの課題があった⁽²⁾。この度、当社は富山大学と共同で実用されている耐熱マグネシウム合金の課題を克服した耐熱マグネシウム合金の開発に成功したので、以下に紹介する。

2. 耐熱マグネシウム合金の開発

2-1 添加元素の効果と既存合金の設計

これまで、耐熱性を向上させるためにマグネシウムに添加される元素とその効果については下記の通り考えられている^{(1), (3)}。

Alは添加量が多いと高温での強度を低下させるβ相(Mg₁₇Al₁₂で表されるMg-Al系化合物)を晶出し、耐熱特性が低下するが、铸造性、耐食性、室温強度を高めるためにある程度の添加は必要と考えられる元素である。一般に9%程度添加すると铸造性、耐食性、室温強度は良好とさ

れるが、耐熱性を確保するために、これらの特性を犠牲にして6%以下が選定されることが多い。

REは、高温強度の高いAl-RE系の晶出物を生成することで耐熱性を向上させる。しかしながら、REは非常に活性なため、大気中の酸素と安定な酸化物を生成しやすく、リサイクル時には高価なRE添加合金専用の特殊なフラックスを用いる必要があるとされている。

Siは、高温強度の高いMg-Si系の金属間化合物が結晶粒界に微細に生成することで耐熱性を向上させるが、REなどと比較すると、耐熱性向上効果は小さい。

Caは、高温強度の高いAl-Ca系化合物を生成し、耐熱性を向上させる。しかしながら、多量に添加すると溶湯表面に厚い酸化物を生成し、ダイカスト品に混入することで材料欠陥となりやすい。

Srは、高温強度の高いAl-Sr化合物を生成し耐熱性を向上させるが、一般的には铸造性を低下させると考えられている。

以上の各元素の特徴を表1にまとめる。これまでの耐熱合金は、Al量を低減し、Ca、Sr、REを適度に添加することで耐熱性を確保するものの、铸造性や耐食性、リサイクル性のある程度犠牲にしていたという課題があった^{(2),(3)}。

表1 各特性に与える添加元素の影響

元素	耐熱特性	铸造性	材料強度	耐食性	リサイクル性
Al	↓↓	↑	↑↑	↑	↑↑
RE	↑↑	↓	↑	↑	↓↓
Si	↑	↑	↑	—	—
Sr	↑	↓	↑	—	↓
Ca	↑↑	↓↓	↑	—	↓

↑：向上 ↓：低下 —：影響小

2-2 合金組成の設計

このような従来の課題に対して、当社では、耐熱性に加え、铸造性、耐食性、リサイクル性を向上させた合金開発に取り組んだ。铸造性、耐食性、リサイクル性を確保するために、Al量を9%程度にすることを前提とし、その際に課題となるβ相の晶出量の低減、究極的には晶出を抑制することを目標とした。このため、AlがMgよりも優先的に化合物を生成し、耐熱性を確保できる元素を検討した。候補の元素はRE、Ca、Srが考えられるが、REの添加はリサイクルが困難になること、Caは2%以上添加すると酸化物の増加によりリサイクルが困難になることから、Srと少量のCaの組み合わせでβ相の析出を抑えることを考えた。Srは、Al₂SrやAl₄Srの化合物、またCaはAl₂Caの化合物を生成することからβ相を生成しないAl量になるためのSr量、Ca量を検討、その結果、Alを9%添加しても、Srが3%、Caが1%でβ相が晶出しないことを確認できた。なお、一

般的なMg合金と同様に、不純物のFeをAl-Mn化合物中に取り込んで低下する目的で、微量のMn添加を行っている⁽⁴⁾。この開発した耐熱マグネシウム合金（以下AJX931と記載）の構成元素であるMg、Al、Srは、铸造用Al合金を構成する元素でもあるため、アルミ合金への添加材としてリユーズも可能になると期待できる。

2-3 開発合金と既存合金の特性評価

既存の耐熱マグネシウム合金の中で、現在量産車に適用されているAS31（Mg-Al-Si系合金）、AE44（Mg-Al-RE系合金）、MRI153M（Mg-Al-Ca-Sr系合金）の3合金^{(2),(6)}を選択し、AJX931と比較評価した。表2に評価した合金の化学組成を示す。

評価用サンプルは、型締め力650トンのコールドチャンバータイプダイカストマシンを使用し試作した。図1に試作したサンプルの外観を示す。铸造性、耐熱性、機械的的特性の評価が可能な形状としており、比較材を含めて全てのダイカストサンプルで評価を行った。

表2 評価した合金の化学組成

合金名	Al	Ca	Sr	RE	Si	Mn	Fe	Be	Mg
AS31	3.7	—	—	—	0.9	0.26	0.0008	0.0009	Bal.
MRI153M	7.7	1.0	0.25	—	—	0.23	0.0011	0.0026	Bal.
AE44	3.9	—	—	4.0	—	0.27	0.0006	0.0015	Bal.
AJX931	9.0	1.0	3.1	—	—	0.23	0.0014	—	Bal.

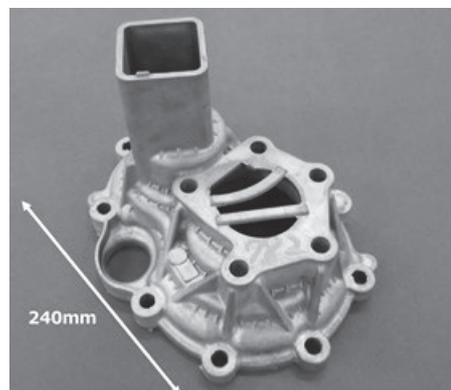


図1 ダイカストしたサンプル形状

3. 新規耐熱マグネシウム合金

3-1 開発合金の金属組織

AJX931のダイカストサンプル断面のSEM観察組織を図2に示す。黒色部の初晶α-Mg相と、そのセル間隙および粒界上に白色の晶出及びラメラ状の共晶組織が観察される。FE-SEMで観察した金属組織ならびにEDX分析の結果を図3に、またXRD測定結果を図4に示す。これらの結果

から白色コントラストで示される化合物は Al_2Sr 、 Al_4Sr であり、グレーのコントラストで示される化合物はC15型 Al_2Ca またはC36型 $(Mg,Al)_2Ca$ で、ダイカストが急冷であることからC36型が支配的に晶出していると考えられる。SEM観察においては β 相が確認できず、合金設計の狙い通りAl-Sr系とAl-Ca系の耐熱化合物が支配的に晶出した組織形態を示していることが確認できた。

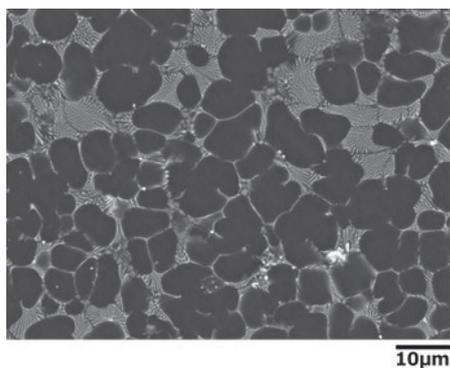


図2 AJX931ダイカスト材のマイクロ組織

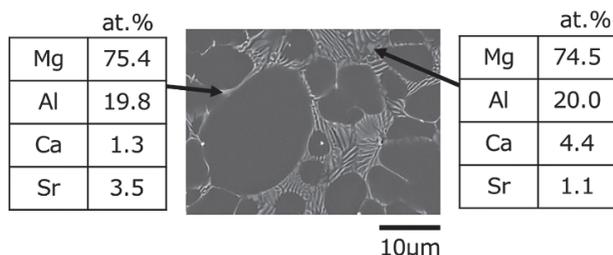


図3 AJX931ダイカスト材のFE-SEMによるEDX点分析

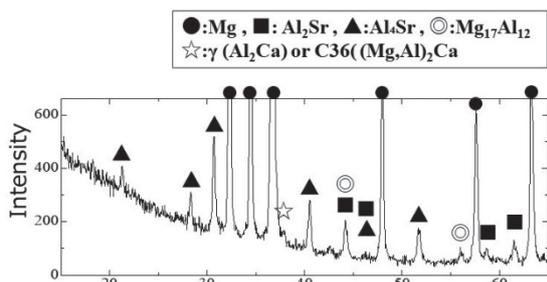


図4 AJX931ダイカスト材のXRD測定

3-2 耐熱特性

耐熱特性は実際の使用環境を想定し、鋳物底部に見られる内径 $\Phi 11$ mmのボス穴部分に鉄製M10ボルトを、電食対策のアルマイトワッシャと共に相手材であるアルミニウ

ム合金 (ADC12) 製ブロックに初期軸力13.5kNにて締結後、150°Cの恒温槽で300時間保持し、室温に戻した後の締結軸力低下をひずみゲージ法で測定した (図5)。測定結果を図6に示す。結果は初期締結軸力に対する残留軸力の割合を示しており、残留軸力が高いほど耐熱性が高いことを意味する。なお、参考までに測定したAZ91は3%であった。AS31やMRI153Mは28~36%とAZ91に比べれば耐熱性は高いが、80~90%と言われているAl合金と比べると3~5割程度であるため、部品の材質をアルミニウムからマグネシウムへ材料置換する場合は大幅な設計変更なしには適用困難と考えられる。一方で、AJX931とAE44は耐熱特性が60%以上と他の合金に比べて高く、アルミニウム合金に対しては7~8割程度であり、比較的小さな設計変更で材料置換可能な期待が持てる。AJX931はREやCaを多量に含有していないにも関わらずAE44と同等もしくはそれ以上の良好な耐熱性を示している。

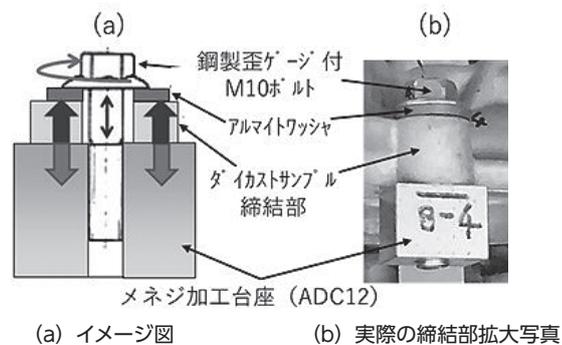


図5 残留軸力の測定方法

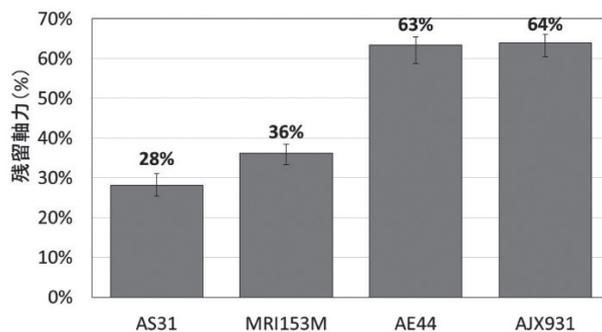


図6 既存耐熱合金と開発合金の残留軸力の比較

3-3 ダイカスト鋳造性 (鋳造割れ評価)

ダイカスト鋳造した鋳物の割れを評価した結果を図7に示す。割れ評価結果は、割れの程度に応じて点数付けして鋳物10個に発生した点数をカウントし、鋳物1個当たり発生した平均割れ点数を合金の鋳造割れ性として示した。

割れの点数は、割れの開口部が0.5mm以上の割れを3点、0.5mm未満かつ長さが10mm以上の筋状の割れを2点、それ以下の割れを1点とした。

図1に示す形状では、AS31が6.7点、MRI153Mが11.5点であるのに対し、AJX931は2.0点、AE44の0.3点には及ばないものの良好な結果であった。各合金の金属組織を図8に示す。割れの少なかったAE44やAJX931と割れの多かったAS31やMRI153Mの組織形態を比較すると、割れの少ないAE44やAJX931のほうが共晶の晶出量が多いことが確認できる。このことからAS31やMRI153Mに比べてAJX931やAE44は多元共晶組成に近い組成となっているため凝固収縮に対する溶湯補給性がよく、割れの発生が少なかったものと推測される⁽⁵⁾。また、AJX931はAlを9mass%含有していることから他の耐熱マグネシウム合金に比べて融点が30~40℃程度低い。Mgの溶解には一般に鉄るつぼが使用されるが、700℃以上で溶解するとるつぼ

から溶湯中に鉄が溶出し、耐食性を劣化させるため700℃以下で溶解する。温度ばらつきも考えて耐熱マグネシウム合金は690℃程度で溶解することが多いが、例えば620℃の融点の合金は、過熱度^{*4}を最大70℃までしか確保できない。AJX931の場合は過熱度を最大で100~110℃に設定可能であり、晶出量の多さも相まって良好な流動性を示す。

3-4 機械的性質

機械的性質は図1のサンプルに予め設定した煙突形状の平面部から図9に示す形状の引張試験片を切り出して評価した。部品設計に必要な0.2%耐力の結果を図10に示す。耐熱特性を向上させる目的でAlの添加量を4mass%以下にしたAS31やAE44は0.2%耐力が低い。これに対してAl添加量が8mass%以上に多い合金では0.2%耐力が高く、特に開発合金のAJX931は156MPaと最も高い値を示した。

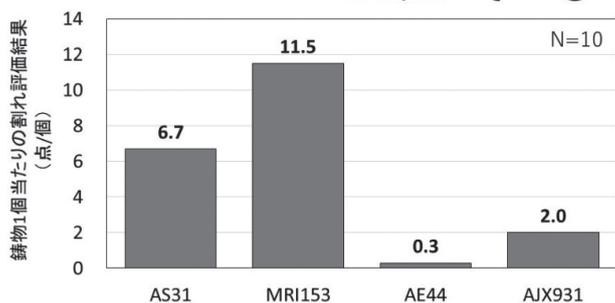
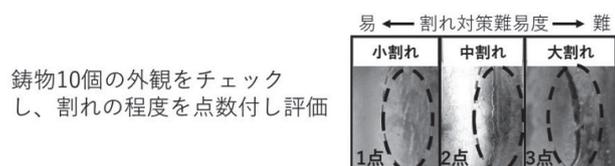


図7 ダイカスト鑄造性（鑄造割れ）評価

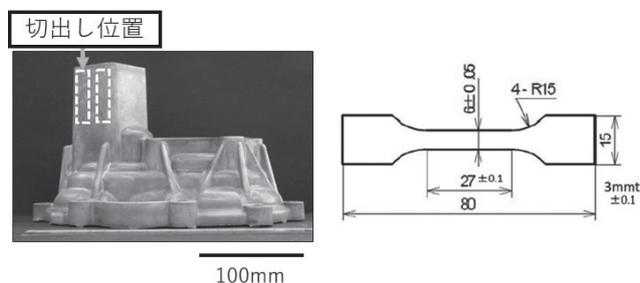


図9 試験片の切り出し位置と引張試験片形状

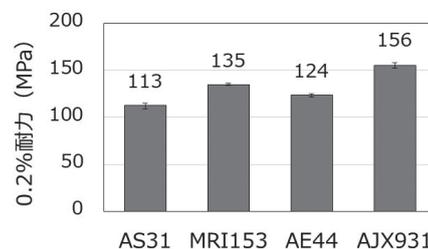


図10 既存耐熱合金と開発合金の0.2%耐力の比較

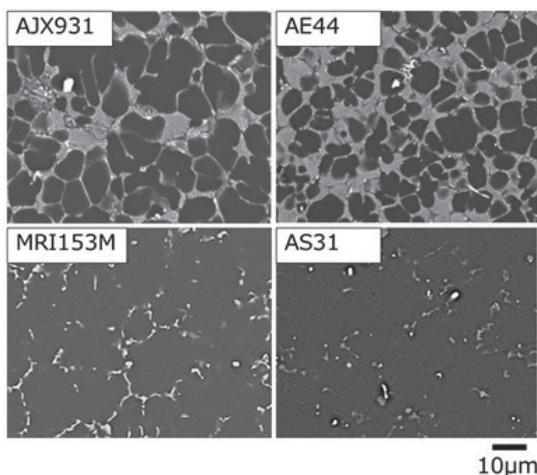


図8 ダイカストした各合金のマイクロ組織

3-5 耐食特性

鑄造性の良好なAJX931とAE44に絞り、耐食性の評価を行った。

ダイカストしたサンプルに表面処理など実施せずそのままの状態での200時間の塩水噴霧試験（JISZ2371：5% NaCl、35℃）した外観を図11に示す。両合金とも若干白錆が発生しているものの、AE44では塩水のたまりやすい部位で、AJX931に比べて多くの孔食が発生していることが確認された。例として図11の全体写真中に四角で囲った部分の拡大を下部に示した。このことからAJX931はAE44

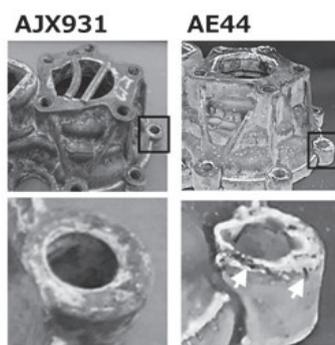


図11 200時間塩水噴霧試験したサンプル外観

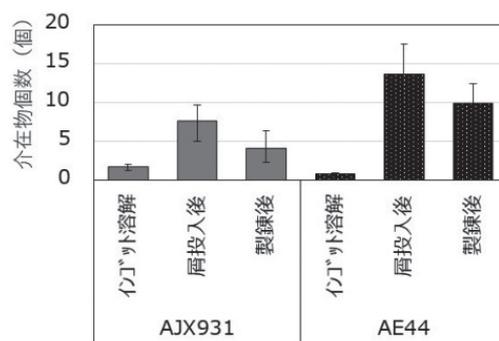


図12 介在物量の評価結果

に比べて良好な耐食性を示しており、AJX931の耐食性は実用レベルにあることが期待される。

3-6 リサイクル基礎評価

リサイクル性を評価する目的で簡易的な実験を行ったので以下に紹介する。新塊50kgを溶解し、そこにダイカストの方案屑^{*5}を50kg投入し、溶解・精錬後にインゴット castingを行い、リサイクルの課題となる不純物や介在物を調査してリサイクル性を評価した。精錬は鉄製のパイプを用いて溶湯中にArガスを吹き込んで行った。市販のAE44には溶湯状態での酸化を抑える目的で約15ppmのBeが添加されているが、Beは再溶解の際に減少するため今回の実験では方案屑溶解時にAl-2.5% Beを用いてBeを20ppm狙いで添加した。なお、AJX931はCa添加により防燃効果が得られているため、Beの添加は行っていない。介在物の評価は、新塊溶解時、方案屑投入時、精錬後のタイミングで溶湯をサンプリングし、延べ棒状の金型に castingし、強制破面を10倍のルーペを用いて破面中に存在する介在物の数をカウントした。溶湯の成分は、各合金とも新塊溶解時と方案屑溶解時で主成分に大きな変化はなかった。リサイクル時に最も混入することが多い不純物のFeも、AJX931は精錬後に24ppmであった。これは、Mnを微量添加しているため、Feを50ppm以下に制御できたと考える。介在物量を評価した結果を図12に示す。介在物量はインゴットを溶解した状態では若干AE44のほうが少ないが、肩投入後、精錬後ともにAJX931のほうが少ない。このことからリサイクル時の介在物はAJX931のほうが容易に除去できることが期待できる。

AJX931とAE44の精錬後に castingしたインゴットの外観写真を図13に示す。どちらも防燃ガスを吹きかけることなく大気中でインゴットの castingを試みたが、AE44は変色し、さらには燃焼が発生したため、防燃ガスを吹きかけながら castingした。インゴットの外観は、AJX931は大気中での castingながら白銀色の金属光沢を示しているのに対して、AE44はBeを添加し、防燃ガスを吹きかけたにもかかわらず表面が茶色く変色し、燃焼の跡もわかる。AJX931は溶湯を清

AX931：防燃ガスなし

AE44：防燃ガスあり

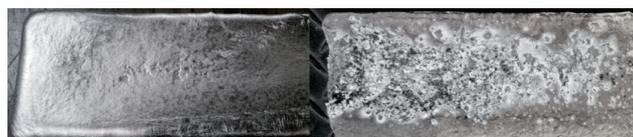


図13 製錬した溶湯で castingしたインゴット外観

浄に保ちやすく、さらに1mass%のCaが防燃効果を有するため、溶湯のハンドリングが良いことが確認できた。ただし、炉壁に生じたドロス^{*6}は燃焼することがあるため、完全に防燃ガスを使用せずに溶解することは困難であった。

3-7 総合評価

耐熱マグネシウム合金の「耐熱特性」、「 casting性 (割れ)」、「材料強度 (0.2%耐力)」、「耐食性」、「リサイクル性」について評価した。耐熱特性、 casting性はAJX931以外では希土類元素の添加されたAE44が良好な結果であったが、0.2%耐力、耐食性及びリサイクル性については、AJX931が優れる結果が得られた。

4. 結 言

既存の耐熱マグネシウム合金と比べ、高い耐熱特性と優れた casting性、耐食性、材料強度を兼ね揃えた新しい耐熱マグネシウム合金AJX931の開発に成功した。また、開発合金は構成元素にREを含有しないことから容易にリサイクルが可能と考えられる。AJX931は従来の耐熱マグネシウム合金の課題を解決した合金と考えており、輸送機器への実用が期待される。今後は開発合金の実車適用を目指し、用途開発に取り組んでいきたい。

用語集

※1 AZ系合金

マグネシウムにアルミニウムと亜鉛を添加した合金系で、良好な強度、機械的性質をもつ。

※2 AM系合金

マグネシウムにアルミニウムを添加した合金で、良好な靱性をもつ。

※3 ダイカスト法

溶けた金属を精密な金型に高圧で圧入して急冷凝固させる鑄造方法。鑄物の表面性状や寸法精度に優れ、高い生産性を誇ることから自動車部品に多く採用される生産プロセス。

※4 過熱度

溶解温度と合金の融点の差。過熱度を大きくすると、鑄造工程中に溶湯の温度低下が生じても流動性を確保できる。

※5 方案屑

ダイカストにおいて必ず発生する端材で、金型の製品部に金属溶湯を流し込む湯道や押し湯部。鑄造後に製品部から切り離される。材料コストだけでなく環境面からもリサイクルされることが望ましい。

※6 ドロス

金属溶解時に溶湯表面に浮上する酸化物。

参考文献

- (1) 鎌土重晴、小島陽、まてりあ 38 (1999) 4
- (2) 才川清二、軽金属 60 (2010) 11
- (3) 武田秀、まてりあ 53 (2014) 12
- (4) 中津川勲、まてりあ 38 (1999) 4
- (5) 川畑博之、西野直久、相川智広、大竹和実、弦間善和 軽金属60 (2010) 11
- (6) 日本マグネシウム協会・HP掲載資料 (2013)

執筆者

水谷 学* : マグネシウム合金開発部



吉田 克仁 : マグネシウム合金開発部
部補 (PhD)



河部 望 : マグネシウム合金開発部
次長



才川 清二 : 富山大学 教授
(工学博士)



*主執筆者