

展望

耐熱鋼および耐熱合金開発の現状と将来展望-2

自動車エンジン部品用耐熱マグネシウム合金の開発

Development of Heat-resistant Magnesium Alloys for Automotive Engine Parts

鎌土重晴
Shigeharu Kamado

長岡技術科学大学 機械系 教授

小島 陽

Yo Kojima

長岡技術科学大学 学長

1 はじめに

地球環境問題からCO₂排出量の削減と次世代エネルギーへの対応が迫られている。このような社会的背景から、実用金属中最も軽量なマグネシウム合金の自動車部品への応用が期待されている¹⁻³⁾。その中でも、トランスミッションケース、オイルパン、エンジンブロックのように軽量化に有効なエンジン周りの部品への応用には耐熱性が要求される。しかしながら、図1に示すように、既存のダイカスト用マグネシウム合金、Mg-2%Al-1%Si (AS21、合金組成は以後すべて質量%で表す)、Mg-4%Al-1%Si (AS41)、Mg-4%Al-2%RE (AE42、RE：含有割合がおおよそ50%Ce-25%La-20%Nd-5%PrのCeを主体とした希土類元素)では、現在使用されているダイカスト用アルミニウム合金 (A380) より耐熱性の面でかなり劣る⁴⁻⁶⁾。そのため、オートマチック車のトランスミッションケースの使用温度、約175℃でも使用可能な耐熱マグネシウム合金の開発が強く要望され、国内外

の材料メーカー、ダイカストメーカーが耐熱マグネシウム合金開発研究を進めている⁷⁻¹⁴⁾。

著者らも自動車のパワートレイン系部品に適用可能なダイカスト性および耐熱性に優れるマグネシウム合金の開発を進めてきた¹⁵⁻²²⁾。その具体的な目標として以下の特性を掲げた。

- (1) 現在、トランスミッションケースに適用されているADC12ダイカスト用アルミニウム合金に匹敵する耐熱性
- (2) 既存のダイカスト用マグネシウム合金であるMg-9%Al-1%Zn (AZ91D) 合金並みのダイカスト性

本稿では、これまで国内外で検討されている耐熱マグネシウム合金の種類と、著者らが進めてきた研究成果について述べる。

2 国内外で検討されている耐熱マグネシウム合金

表1²³⁻²⁵⁾にこれまでに国内外で開発された代表的なダイカスト用耐熱マグネシウム合金の組成を示す。AS21X合金はAS21合金をベースとしてREを少量加えた合金で、ベース合金よりクリープ特性は改善されているものの、ダイカスト性は必ずしも改善されていない。耐熱性向上のため、Mg-5%Al-0.3%Mn (AM50) 合金をベース合金として、Srを大量に添加したAJ52合金は150～175℃の温度範囲におけるクリープ特性は良好であるが、ダイカスト性を維持するためには、溶湯温度720℃、金型温度300-350℃まで上げる必要がある。また、Srを含む母合金が高価であるという問題点もある。AJ52号金のSrを少なくし、その代替元素としてCaを少量添加したN合金でもAJ52合金と同様にダイカスト性に問題点を抱えている。そのため、アルミニウムを6%まで増やし、耐熱性を維持しつつ、鋳造性を改善したAJ62合金

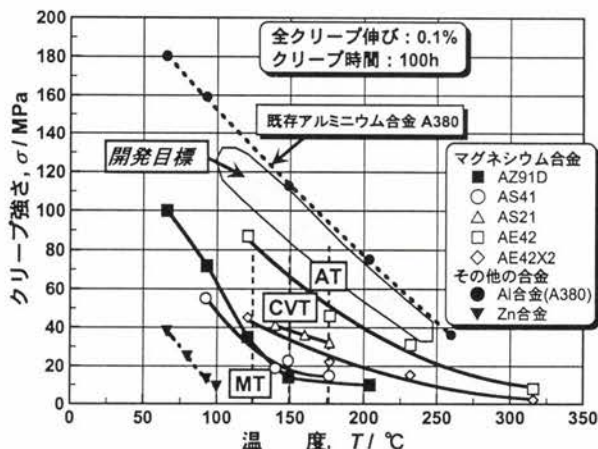


図1 各種マグネシウム合金のクリープ強さの温度依存性
MT：マニュアルトランスミッション、CVT：ベルト式トランスミッション、AT：オートマチックトランスミッション

表1 最近開発された耐熱マグネシウム合金の組成 (mass%)

合金名	Al	Zn	Mn	Si	Ca	RE	Sr
AS21X	1.9-2.5	-	0.05-0.08	0.7-1.2	-	0.06-0.25	-
AJ52	4.53	0.018	0.27	0.010	-	-	1.75
N	4.55	0.001	0.25	<0.010	0.19	-	0.53
MRI-153	4.5-10	-	0.15-1.0	-	0.5-1.2	0.05-1.0	0.01-0.2
ACM522	5.3	-	0.17	-	2.0	2.6	-

が開発され、その合金を用いてアルミニウム合金とのハイブリッド構造にしたエンジンプロックが実用化されている。MRI-153 合金については特許に記されている組成範囲しか明らかにされていないが、この合金もクリープ特性は大幅に改善されている。ACM522 合金はCaおよびREを添加し、耐熱性を向上させた合金で、既にオイルパンに搭載されている。いずれの合金もCa、RE、Sr等を添加し、Al-Mg-Ca系、Al-RE系あるいはAl-Sr系化合物を粒界近傍に晶出させ、耐熱性、特にクリープ特性を向上させている。最近では、AlとCaのみを添加したMg-5～6%Al-2～3%Ca合金でも、粒界を被覆する(Mg, Al)₂CaあるいはAl₂Ca化合物の存在により、200℃までの耐熱性を確保できること、そのクリープ特性は化合物の粒界被覆率に依存することも明らかにされている²⁶⁾。

しかしながら、粒界に沿って大量の化合物を晶出させた場合、ダイカスト時に熱間割れを生じやすくなる。既存のダイカスト用アルミニウム合金製トランスミッションケースでは、軽量化と剛性を同時に満足させるため、リブ構造を多数取入れた薄肉複雑形状となっている。マグネシウム合金はアルミニウム合金より更にヤング率が低いため、軽量化を達成するためには、図2に示すような薄肉複雑形状が必須となる。そのような形状まで歩留まり良くダイカストするためには、鑄造性(流動性、耐熱間割れ性、耐焼付け性等)も満足させる必要がある。そのためには、上述したような粒界近傍に晶出する化合物の量と晶出形態を制御することが重要なポイントとなる。

3 耐熱性の改善

3.1 ミッシュメタルからLa単独添加による
ミクロ組織変化

著者らは、自動車向けトランスミッションケース用マグネシウム合金として、耐熱性と耐熱間割れ性を兼ね備えた合金、Mg-0.5%Zn-6%Al-1%Ca-3%RE (ZAXE05613) 合金を開発してきた¹⁵⁻²⁰⁾。図3に示すように、ZAXE05613合金のミクロ組織中には、針状および粒状のAl-RE化合物および

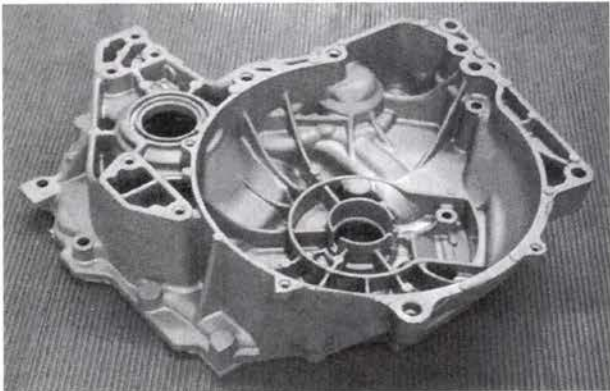


図2 開発合金を用いたダイカスト試作例：トランスミッションケース

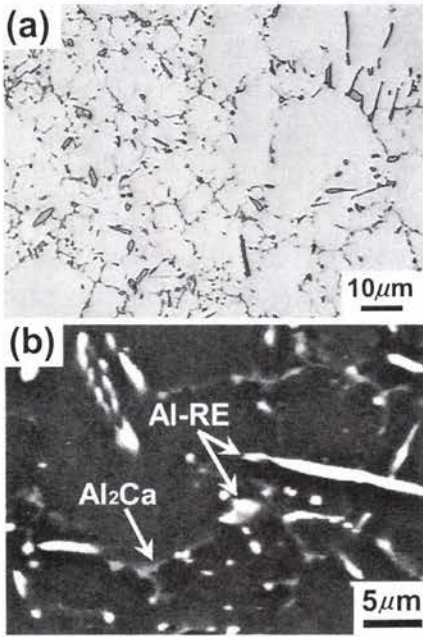


図3 ZAXE05613合金ダイカスト材の(a) 光学顕微鏡組織および(b) SEM写真

最終凝固部となる粒界に沿ってAl₂Ca化合物が晶出する。PowellらはAl-RE系化合物としてAl₂REおよびAl₁₁RE₃が晶出し、前者の化合物は粒状でNdが濃化し、後者の化合物は針状で、Laが濃化することを報告している²⁷⁾。クリープ特性の改善を考えた場合、化合物は粒界に沿って、あるいは

交差するように針状に晶出した方が好ましいと考えられる。そこで、ZAXE05613合金試料中の晶出化合物のEPMA定量分析を行った。その結果を図4に示す。彼らの結果と同様に、針状の $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 化合物にはLaが多く含まれ、粒状の Al_2RE 化合物にはCeおよびNdが多く含まれる。そこで、REとしての希土類元素の混合物、ミッシュメタル (MM) に代えてLa単独で添加したMg-0.5% Zn-6% Al-1% Ca-3% La (ZAXLa05613) 合金ダイカスト材を作製し、耐熱性の評価・検討を行った²¹⁾。

図5に示すように、ZAXE05613合金およびZAXLa05613合金のダイカスト材ともに粒界に沿って Al_2Ca が晶出し、また、REをMMからLa単独添加することにより、アスペクト比の大きなAl-La針状化合物が増加する。さらに、これ

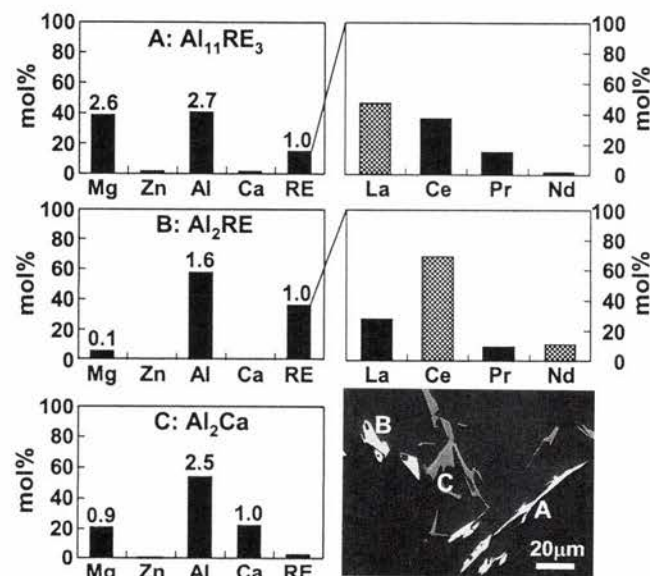


図4 DSC測定後のZAXE05613合金試料のSEM写真およびEPMA定量分析結果

らのMg-RE化合物の面積率を画像処理により測定した結果、6.8%から8.1%と増加していることがわかった。このことは、2種類のMg-RE化合物の化学量論組成からわかるように、 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物の方が同じ量の希土類元素量でも化合物を形成するに足るアルミニウムを含有すれば、体積率は多くなるためである。

3.2 耐熱性

図6に本検討合金の試験温度175℃、引張応力50 MPaにおけるクリープ曲線を示す。比較材としてAZ91D、AS41、AE42既存マグネシウム合金およびADC12アルミニウム合金の測定結果も併記した。本検討合金は、既存のダイカスト用マグネシウム合金より、初期伸びが小さく、クリープひずみも大幅に小さくなる。また、La単独添加のZAXLa05613合金は、ZAXE05613合金よりもさらに耐熱性が改善され、パワートレイン系部品として既に使用されているADC12アルミニウム合金に匹敵するクリープ特性を示す。

図7にZAXLa05613合金のクリープ試験前後のSEM像およびTEM像を示す。既存耐熱マグネシウム合金のAE42合金では、150℃以上の温度条件でクリープ試験を行った場合、針状の $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 化合物が粒状あるいは塊状の Al_2RE に分解し、かつ化合物中から排出される余剰なAlは $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ を形成し、その結果、クリープ特性の劣化を招くことが報告されている²⁸⁾。今回開発したZAXLa05613合金では、クリープ試験前後で、化合物の形態変化は全く見られず、針状形態を維持している。このことは、ミッシュメタルからLa単独添加にすることにより、本実験条件の範囲内では $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物が熱的に安定に存在しえるようになることを示唆している。また、1200hのクリープ試験後でも化合物の周囲には多数の転位が観察されることから、熱的に安定で、粒界に晶出

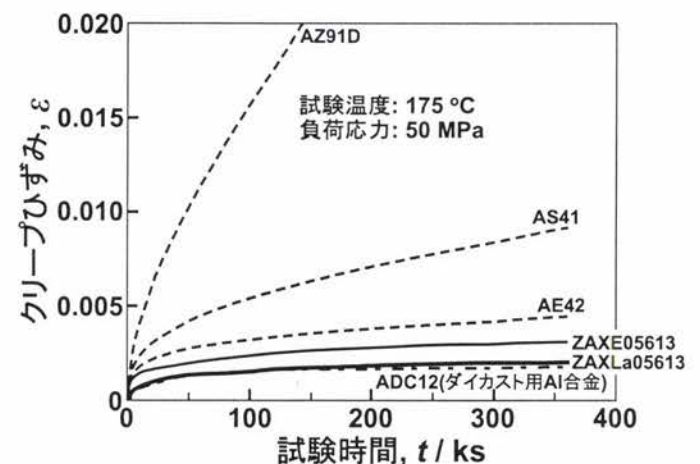


図6 ZAXLa05613合金ダイカスト材のクリープ曲線

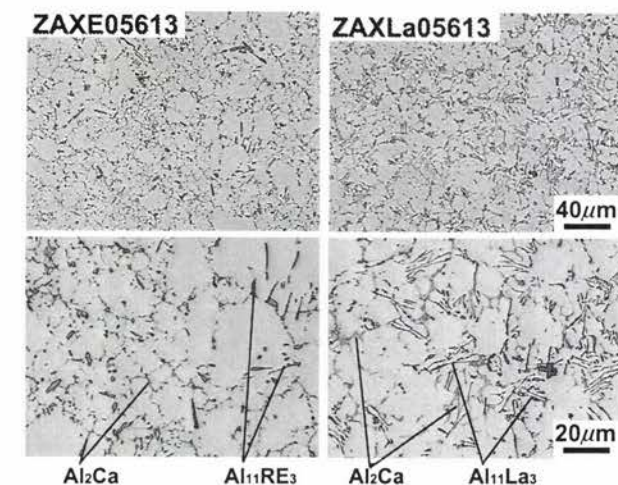


図5 ZAXE05613合金およびZAXLa05613合金ダイカスト材のマイクロ組織

する Al_2Ca および粒界を横切る $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物が転位のピン止めの役割を十分に果たし、クリープ変形を抑制しているものと考えられる。なお、175℃、65 MPa以下のクリープ試験条件では、そのクリープ特性は現在エンジン周りに使用されているダイカスト用アルミニウム合金に匹敵する。

4 熱間割れ感受性の低減

熱間割れは粒界に晶出する化合物が多くなるほど生じやすいと言われている。そこで、Mg-0.5%Zn-4%Al-1%合金をベース合金として、La量を0.5%~2.0%、Ca量を0.5%~1.8%の範囲で変化させて、熱間割れ感受性を評価した²²⁾。

図8に本検討合金の熱間割れリング試験結果を示す。リング試験は、外径70 mm、溝幅10 mmのリング試験用金型を用い、溶湯鋳込み温度約700℃、金型温度約250℃の条件で

行った。La量が1.3%以上で、かつCa量が0.8%以下の合金で熱間割れが発生した。このことは $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物の晶出が熱間割れに密接に関連することを示唆している。図中には熱間割れが発生したC-0513合金と発生しなかったA-0505合金のリング試験片外観写真を示しているが、熱間割れは最終凝固部となる1ヶ所で下から上まで貫通するように発生する。図9は熱間割れが発生したC-0513合金の破面および破面近傍のマイクロ組織である。写真(a)に示すように、表面に滑らかなデンドライトアームが観察されることから、凝固収縮の際に割れが発生しているものと推測される。また、写真(b)に示すように、割れの表面には、 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 針状化合物が観察され、割れは針状化合物に沿って伝播する。このことは、凝固収縮時に粒界に層状に晶出する $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物とマトリックスとの界面で割れが発生し、針状化合物に沿って進展することを示している。図10に代表的な検討合金の冷却時の示差熱量分析曲線(以下DSC曲線と記す)を示す。検討合金は凝固時にマグネシウム固溶体、 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物、 Al_2Ca 化合物の順に晶出する。通常、凝固過程では固相率が40~50%で、凝固殻が強度を発生するようになると言われている²⁹⁾。50%の固相率に対応する温度を凝固時の発熱量が全発熱量の50%に達する温度と仮定して求め、図中に示している。熱間割れが発生する合金ではその温度は $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物が晶出する温度と重なり、熱間割れが発生しない合金では $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物が晶出する前に固相率が50%に達し、すでに凝固殻が強さを発生するようになる。以上の結果から、凝固殻が強度を有するようになる温度で $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 化合物が晶出す

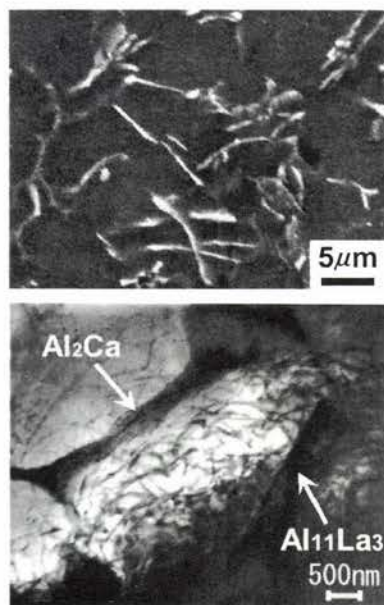


図7 1200h クリープ試験したZAXLa05613合金ダイカスト材のSEM像およびTEM像
試験温度：175℃、負荷応力：50MPa

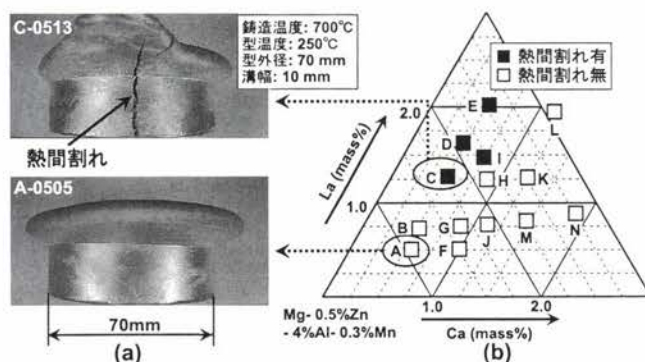


図8 リング割れ試験結果ならびに熱間割れ試験後の概観

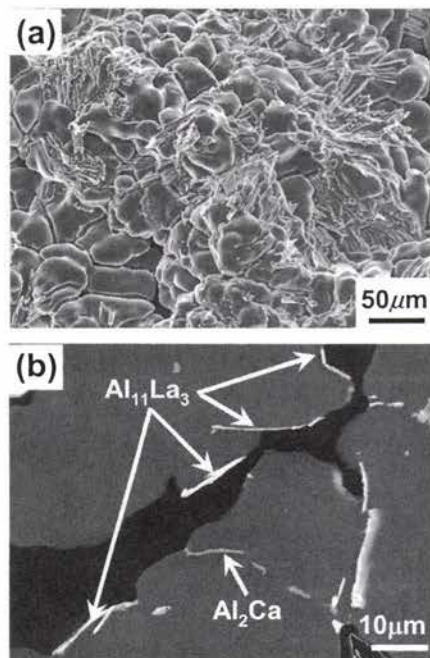


図9 C-0513合金リング試験片の熱間割れ表面の(a) SEM像および(b) その近傍のマイクロ組織

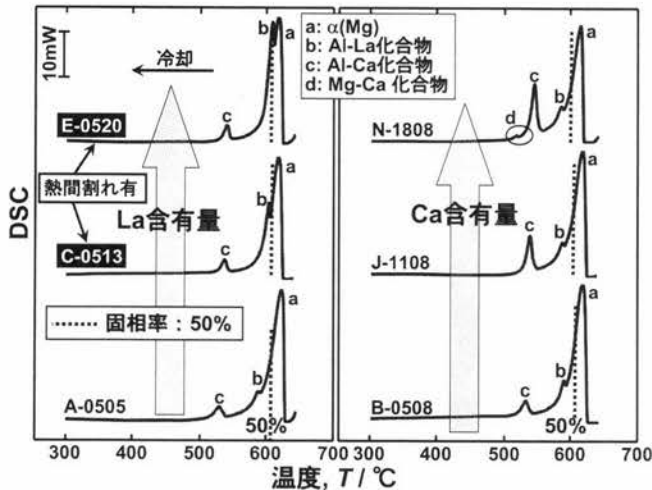


図10 検討合金のDSC曲線
合金組成は図8参照のこと。

る発熱反応により凝固が停滞し、しかもマグネシウム固溶体のデンドライトアーム間に $Al_{11}La_3$ 化合物が分離共晶化合物として層状に晶出するため、凝固収縮時にその界面から割れが発生し、伝播しやすくなるものと考えられる。以上のことから、熱間割れを回避するためには、固相率が40～50%で共晶反応のような発熱反応が生じないような合金選択をする必要がある。

5 おわりに

本稿では、自動車のエンジン周りの部品へ適用可能なマグネシウム合金の開発研究の流れを耐熱性と凝固時の熱間割れを中心に述べた。これらの特性を両立するためには、粒界化合物の種類、量、形態を制御することが重要である。Mg-Zn-Al-Ca-RE系合金では粒界に晶出するAl-RE系およびAl-Ca系化合物がクリープ特性を向上させる。Al-RE系化合物としては、粒状の Al_2RE および針状の $Al_{11}RE_3$ 化合物が晶出するが、従来から使用されている軽希土類元素の混合物であるミッシュメタルからLa単独添加に変えることにより、熱的安定性に優れた $Al_{11}La_3$ 針状化合物が晶出するようになり、クリープ特性はさらに改善される。一方、熱間割れを抑制するためには、凝固時のマグネシウム固溶体のデンドライトアームが成長・連結し、凝固殻が強さを発生した後にこれらの化合物が晶出するような合金組成を選択する必要がある。

実際の実用化・事業化に際しては量産化に伴う問題等が残されている。本研究成果が今後、更なる改良に際して有益となることを期待する。

本研究成果はNEDO地域新生コンソーシアム研究開発事

業「自動車向け鋳鍛工用マグネシウム合金の開発およびその加工技術の開発」のグループメンバーの努力の結晶であり、関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) G. S. Cole : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 43.
- 2) S. Schumann and H. Friedrich : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 51.
- 3) T. Kaneko and M. Suzuki : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 67.
- 4) W. E. Mercer : SAE Technical Paper No.900788, SAE, Pennsylvania, (1990)
- 5) 鎌土重晴, 小島陽 : 工業材料, 日刊工業新聞社, 50 (2002) 8, 26.
- 6) 小島陽, 鎌土重晴 : 自動車技術, 自動車技術会, 56 (2002) 10, 21.
- 7) A. A. Luo : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 57.
- 8) H. Westengen and P. Bakke : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 35.
- 9) E. Aghion, B. Bronfin, D. Eliezer, F. Von Buch, S. Schumann and H. Friedrich : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 407.
- 10) M. S. Yoo, Y. C. Kim, S. Ahn and N. J. Kim : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 419.
- 11) G. Yuan, M. Liu, W. Ding and A. Inoue : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 425.
- 12) T. Tsukeda, R. Uchida, M. Suzuki, J. Koike and K. Maruyama : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 439.
- 13) A. A. Luo : Magnesium Technology 2000, TMS, Warrendale, Pennsylvania, (2000), 89.
- 14) M. O. Pekguleryuz and Jean Renaud : Magnesium Technology 2000, TMS, Warrendale, Pennsylvania, (2000), 279.
- 15) I. A. Anyanwu, S. Kamado, T. Honda, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Mater. Sci. Forum, 350-351 (2000), 73.
- 16) I. A. Anyanwu, T. Honda, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Magnesium Alloys and Their Applications, Wiley-VCH, Weinheim, (2000), 110.
- 17) S. Kamado, I. A. Anyanwu, S. Nozawa, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Proc. of the 4th Pac. Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing, (2001), 1175.

- 18) I. Anyanwu, Y. Gokan, S. Nozawa, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 445.
- 19) Y. Gokan, I. Anyanwu, S. Nozawa, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Mater. Sci. Forum, 419-422 (2003), 451.
- 20) I. A. Anyanwu, Y. Gokan, S. Nozawa, A. Suzuki, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Mater. Trans., 44 (2003), 562.
- 21) I. A. Anyanwu, Y. Gokan, S. Nozawa, A. Suzuki, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida : Mater. Sci. Eng. A, A380 (2004), 93.
- 22) I. A. Anyanwu, A. Suzuki, S. Kamado and Y. Kojima : Mater. Sci. Forum, 488-489 (2005), 805.
- 23) A. P. Druschitz, et al. : Magnesium Technology 2002, ed. by H. I. Kaplan, TMS, Warrendale, (2002), 117.
- 24) D. Argo, et al. : Magnesium Technology 2002, ed. by H. I. Kaplan, TMS, Warrendale, (2002), 87.
- 25) F. V. Buch et al. : Magnesium Technology 2002, ed. by H. I. Kaplan, TMS, Warrendale, (2002), 61.
- 26) Y. Mori, Y. Terada and T. Sato : Mater. Trans., 46 (2005), 1749.
- 27) B. R. Powell, V. Rezhets, M. P. Balogh and R. A. Waldo : Magnesium Technology 2001, TMS, Warrendale (2001), 175.
- 28) I. P. Moreno, T. K. Nandy, J. W. Jones, J. E. Allison and T. M. Pollock, Scripta Mater., 48 (2003), 1029.
- 29) M. C. Flemings : Solidification Processing, McGraw Hill, USA, (1974), 257.

(2005年12月26日受付)