

技術論文

Technical Paper

マグネシウム合金の加工性に及ぼす鑄造組織微細化元素の影響

熊川敬亮*, 鈴木寿穂*

Effect of Grain Refining Elements on Formability of Magnesium Alloys

Keisuke Kumagawa and Toshio Suzuki

Synopsis

The purpose of the present work is to make clear the effects of Zr and Zn on as-cast microstructure and the formability of magnesium alloys. For the investigation, ingots of 0.1-1.5 mass% zirconium containing magnesium alloys were prepared. In addition, 0.8 mass% zirconium containing magnesium alloys with 0.5-6.0 mass% zinc were also manufactured. The grain sizes in the as-cast samples were measured from microstructure observation using an optical microscope. To evaluate the formability, the compression and rolling test were performed. The results are as follows.

1. As the amount of zirconium increase, as-cast microstructures were refined. When the content of Zr exceeds more than 0.8 mass%, the refining effect was remarkable.
2. The formability was improved by the addition of zinc to the 0.8 mass% Zr containing magnesium alloy. The improvement was most efficient around 0.5 mass% zinc, consequently, the maximum reduction ratio without surface cracks in compressive test achieves 70 % at 423 K. The same enhancement of the formability by the addition of zinc was also confirmed on rolling test.

1. 緒 言

マグネシウム合金は軽量かつ高比強度であるため、携帯用電子機器筐体、小型家電製品筐体などとして使用されている。また、近年では環境問題の観点から、自動車および輸送機器の軽量化のニーズが強まっており、マグネシウム合金の構造部材への適用が徐々に進んできている。

現在、マグネシウム合金のほとんどがダイキャストを始めとする鑄造プロセスで製造されているが、大型の薄板製造が困難、高強度や高剛性が得られにくい、鑄造欠陥が発生するなどの問題があり、適用製品の拡大ができていない。

そこで、最近では鑄造に代わり、塑性加工プロセスの研究^{1),2)}が盛んに行われてきており、その中でも工業的に量産効率の高い圧延加工プロセス^{3),4)}が注目されてきている。圧延材は鑄造材と比べて、組織が微細であるた

め、成形性⁵⁾、強度、剛性に優れ、また圧延時に素材の鑄造欠陥を圧着できるというメリットもある。

しかし、マグネシウム合金の結晶構造は六方稠密(hcp)であるため、すべり系が少なく、加工性が非常に悪いことが知られている。そのため、マグネシウム合金の圧延加工の実用化事例はほとんど無い。最近の研究で小圧下、多パス工程により、実験室規模において圧延に成功したという報告があるが^{6),7)}、工業的な規模での圧延成功例は未だ少ない。また、圧延可能であっても、大型(広幅)スラブの圧延加工には、高度な加工技術を要し、さらに、鑄造歩留りが低いことなども起因して、製品価格が高くなっており、マグネシウム合金の使用は、上述した一部の電化製品の筐体など、特定の分野に限られている。

今後、マグネシウム合金の需要を拡大するためには、展伸材量産化によるコスト削減および高強度展伸材の製造が重要であり、そのためには圧延用スラブの鑄造組織

2009年7月7日受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd)

および加工組織制御による圧延加工性向上が重要である。

鑄造組織制御の手法として、凝固時の冷却速度アップもしくはZr添加による鑄造組織の微細化が有効であると考えられる。前者においては汎用マグネシウム合金であるMg-3 mass% Al-1 mass% Zn合金（以下、AZ31合金）においてその効果を確認済みであり⁸⁾、加工性向上に成功したものの、量産規模の圧延可能レベルまでには至らなかった。一方、後者においては、Zr添加により鑄造組織が微細になることは知られているが、効果の定量的な評価および加工性に及ぼす影響は未だ不明のままである。

また、加工性向上の手法としてZnの微量添加が有効であることが知られているが、その詳細については不明である。

そこで本報では、ZrおよびZn添加がマグネシウム合金の鑄造組織と加工性に及ぼす影響を調査し、量産規模での圧延加工の可能性を検討した。

2. 供試材および実験方法

2. 1 供試材

2. 1. 1 成分の考え方

供試材には、Table 1に示すZ1, Z2, Z3, Z4, ZZ5, ZZ6, ZZ7, ZZ8の8合金を用いた。これらの内、Zn無添加合金についてはZrが鑄造組織に及ぼす影響を明確にすると共に、Zr添加量最適化を図ることを目的とし、Zn添加合金についてはZn添加量がマグネシウム合金の加工性に及ぼす影響を調査することを目的とした。ここで、ZZ8合金は高強度鑄造用マグネシウム合金として使用される合金であり、低加工性マグネシウム合金である。そのため、加工性を考慮する場合、Zn添加量を6 mass%以

下で設計する必要がある。以上を考慮し、最適Zn添加量を見極めるために、ZZ5～ZZ8合金を供試材として使用した。

2. 1. 2 製造方法

本実験では、マグネシウムインゴット製造に当社保有の大小2種の抵抗加熱炉を使用しており、それぞれ実験規模インゴット製造、量産規模インゴット製造を目的としたものである。製造条件についてはTable 2に示した。また、両炉において、インゴットの鑄造欠陥発生を防ぐため、さまざまな技術を用いて鑄造、凝固を実施しているが、本報では内容の詳細説明を割愛する。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 ミクロ組織

Table 1. Chemical compositions of the test material.

Alloys	(mass %)		
	Zn	Zr	Mg
Z1	<0.01	0.1	Bal.
Z2	<0.01	0.3	Bal.
Z3	<0.01	0.8	Bal.
Z4	<0.01	1.5	Bal.
ZZ5	0.5	0.8	Bal.
ZZ6	1.0	0.8	Bal.
ZZ7	2.0	0.8	Bal.
ZZ8	6.0	0.8	Bal.

Table 2. Melting condition of each furnace.

Furnace	For small scale test	For bench scale test
Crucible size (mm)	φ 90 × 300 H	φ 600 × 980 H
Ingot size (mm)	150 × 30 × 300 L	100 × 750 × 1800 L
Melt temperature (K)	1003	1003
Cast temperature (K)	1003	1023
Melting capacity (kg)	2.3	300
Cover gas	Ar + SF ₆	CO ₂ + SF ₆

得られたインゴットについて、鋸切断およびエメリーソーにより 10 mm 角の試料を切り出し、これをマイクロ試料とした。エッチング液にはエタノール 100 ml, 酢酸 5 ml, 純水 10 ml ピクリン酸 6 g を混合させたものを使用し、このエッチング液に 10 秒程度観察面を浸し、組織を出現させた。また、結晶粒径の測定は、光学顕微鏡写真より結晶粒をランダムに 50 個抽出し、それぞれの面積を画像解析ソフトによって求め、得られた面積から、結晶粒を真円と仮定して直径を算出し、その平均を平均結晶粒径とした。

2. 2. 2 端面拘束圧縮試験による加工性評価

Fig.1 に端面拘束圧縮試験の概要を示す。端面拘束圧縮試験とは金型に同心円状の溝を付与し、試験片端面の摩擦係数を 1 としたものである。つまり試験片端面を完全に拘束した状態で圧縮変形を行うことができるため、圧縮時の摩擦係数の影響を取り除いた試験であるといえる。

圧縮試験には 500 t プレス機を使用し、試験温度 373 ~ 623 K, 圧縮率 20 ~ 70 %, ひずみ速度 6.7 /s の一定条件で行った。試験片は、各インゴットから 20 mm 角のサンプルを切り出し、Zn 添加合金については、673 K で 3 h の条件にて熱処理を実施したものとした。ここで、熱処理条件は事前に均質化条件を調査した結果、凝固過程で発現する低融点化合物が完全に母相に固溶する条件である。その後、旋盤加工およびエメリー切断により φ 15 mm × 22.5 mm とし、得られた試験片を圧縮試験片とした。

試験片の加熱方法は加熱誘導コイルを使用し、試験片側面に熱電対をセットすることにより試験片の加熱温度制御を実施した。また、試験片両端部に雲母シートをセットし、金型への抜熱を抑制した。ただし、本実験では、圧縮変形中の試験片温度を測定しておらず、加工発熱の影響については考慮していない。

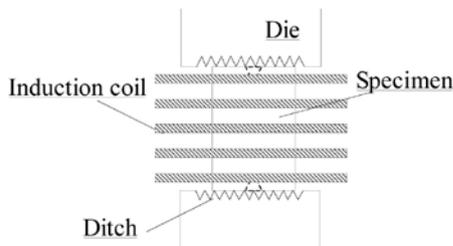


Fig.1. Schematic illustration of compression test apparatus.

加工性評価は、圧縮試験後の試験片表面の割れの有無により行い、試験は各条件において n=3 で実施し、その内、2 個以上割れが生じなかった場合を圧縮可能とみなした。圧縮可能な限界の圧縮率を限界圧縮率とし、この値を用いて加工性の優劣を判断した。

2. 2. 3 温間圧延による加工性評価

Z3 合金, ZZ5 合金について、実験規模インゴットから鋸切断により Top, Bot 部を除去し、30 t × 250 W × 150 L の材料を切り出した。この材料をフライス加工により 20 t × 180 W × 130 L に加工後、ZZ5 合金においては 673 K で 3 h の条件にて熱処理を実施した。熱処理後の結晶粒粗大化については今回実施した条件において生じないことを検証済である。熱処理後、さらにエメリー紙で試験片表面を研磨し、これを圧延試験片とした。圧延試験機には 2 段ロール圧延機を使用し、潤滑にはシリコン系の潤滑剤を用いた。試験条件は、Table 3 および Fig.2 に示すとおりであり、圧延加工に重要な条件（パス数、圧下率、温度条件）を量産規模で圧延する際に適用されると考えられる条件で実施した。ただし、小規模インゴットは量産規模インゴットと比較し、試験片が小さく、圧延加工後における試験片の温度低下が大きいため、実験用試験片では各パス終了後、673 K で 5 min のリヒート工程を設けた。

2. 2. 4 量産ラインでの加工性実証試験

Table 4 に試験条件、Fig.3 にパススケジュールを示す。供試材には Z3 合金, ZZ5 合金を用い、試験片は、鑄造により得られたインゴットの表面をフライス加工後、鋸切断により Top 部および Bot 部を除去することで、80 t

Table 3. Rolling condition. (for small scale test)

	Condition
Work Temperature (K)	673
Roll Temperature (K)	373
Roll Size (mm)	φ 240
Rolling Speed (m/min)	6.7
Reheat Condition	673 K × 5 min
Start Thickness (mm)	20
Final Thickness (mm)	2

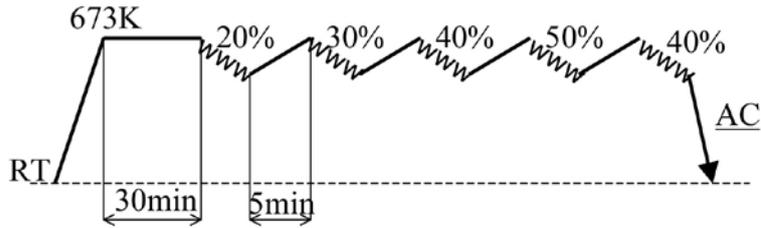


Fig.2. Pass schedule of rolling examination at small scale test.

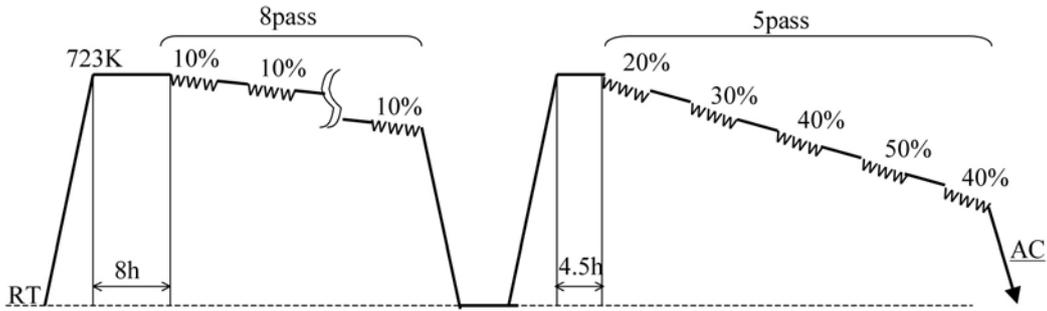


Fig.3. Pass schedule of rolling examination at bench scale test.

Table 4. Rolling condition. (for bench scale test)

	Condition
Alloy	Z3, ZZ5
Work Temperature (K)	723
Roll Temperature	R.T
Roll Size (mm)	φ 460
Rolling Speed (m/min)	60
Start Thickness (mm)	80
Final Thickness (mm)	3

× 700 W × 1500 L の試験片を得た。圧延加工には4段圧延機を使用し、途中、材料の極度の温度低下を防ぐため、圧延加工中に一度材料を加熱炉に戻し再加熱を行う2ヒート圧延にて実施した。

3. 結果および考察

3. 1 Zr添加が鑄造組織に及ぼす影響

Fig.4 に Z1 ~ Z4 合金の鑄造組織を示す。Zr 添加量が多くなるにつれて結晶粒は微細になり、添加量が 0.8 mass% を超えるとその効果が顕著に現れた。Fig.5 に Mg-Zr 二元系状態図⁹⁾を示すが、Zr 添加量が 0.6 mass%

を超えると Zr の晶出が顕著に起こり始めることがわかり、このため、Zr 添加量が 0.8 mass% 以上の合金において結晶粒微細化効果が顕著になったと考えられる。

Fig.6 に Zr 添加量と平均結晶粒径の関係を示す。この結果より、マグネシウム合金における Zr 添加量と結晶粒径の関係が明確になった。Zr の過剰摂取は作業性の悪化、原料コストの増加に伴うマグネシウム合金製造コストアップに繋がることや、0.8 mass% を超える添加では結晶粒微細化の効果は飽和することから、以降の加工性評価実験には Zr 単独添加合金として Z3 合金のみを使用した。

また、マグネシウム合金は通常、温間で圧延加工されるため、圧延加工時にはインゴットを加熱する必要がある。マグネシウム合金は 773 K 以上に加熱すると燃焼する特性を有しているため、圧延加工する際には安全、品質面を考慮してこの温度に到達しない程度の加熱を行う。また、量産規模のインゴットを内部まで十分に加熱するためには数時間程度の加熱が必要であり、高温加熱後の鑄造組織が粗大化しないことが重要である。

そこで 723 K 保持における結晶粒径変化を調査し、Fig.7 に得られた熱処理時間と結晶粒径の相関を示す。12 h 保持後も結晶粒は粗大化しておらず、圧延加工前の加熱時に微細鑄造組織を維持したままであるといえる。

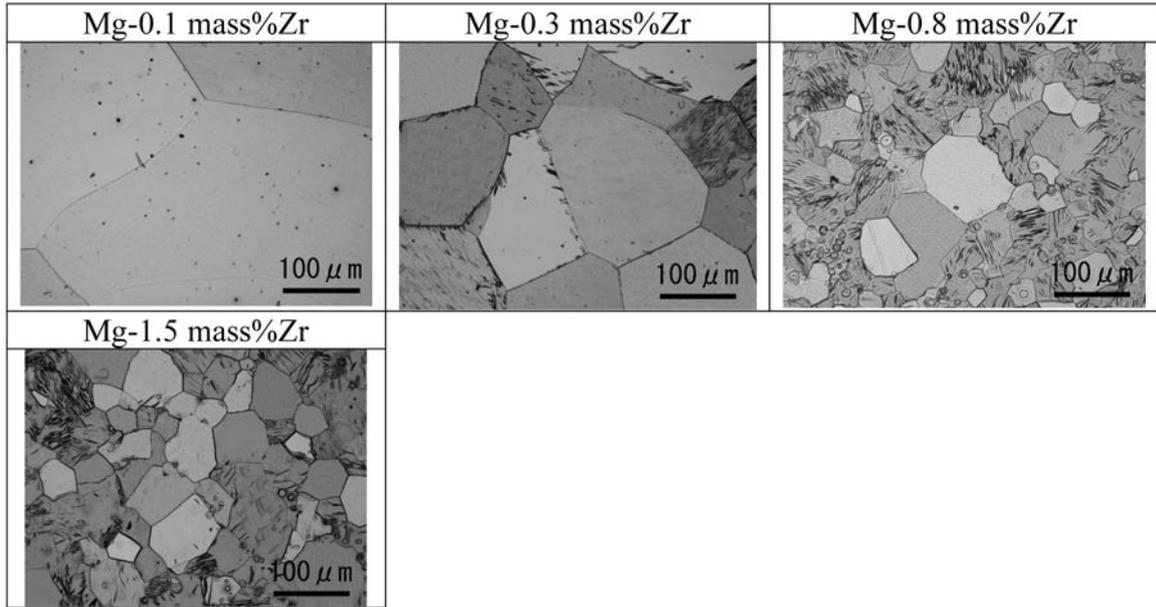


Fig.4. Microstructures of Mg-X mass%Zr alloys in as-cast condition.

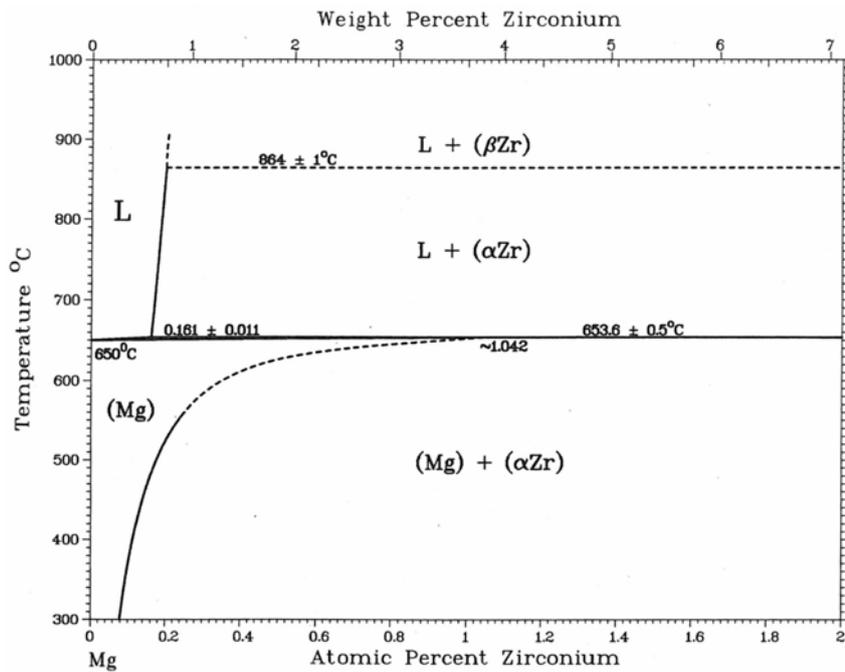


Fig.5. Phase Diagram of Mg-Zr Binary System.

3. 2 圧縮加工性

緒言で述べたとおり, Zn 添加はある添加量までは加工性向上に有効と知られているが, その最適値は不明である. そこで, 鑄造組織の微細化を確認した Z3 合金および Z3 合金に Zn を複合添加した ZZ5 ~ ZZ8 合金の加工性を評価し, Zn の最適値を求めた.

Fig.8 に 423 K における圧縮試験後の試験片外観写真, Fig.9 に各温度における限界圧縮率をまとめた. ZZ5 合金において限界圧縮率のピークを示しており, これ以上の Zn 添加は過剰添加となり加工性は徐々に悪化していく傾向となった. 本結果より, Zn 添加量の最適値は 0.5 mass% 付近にあると考えられ, ZZ5 合金においては Z3

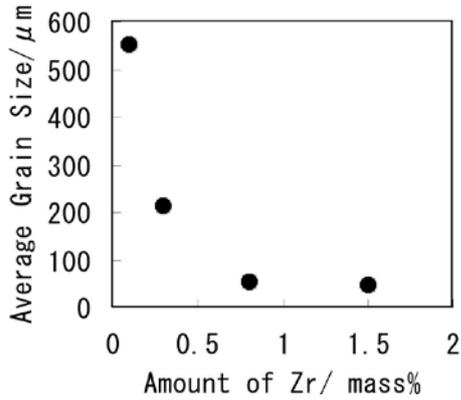


Fig.6. Relation between grain size and amount of Zr in as-cast condition.

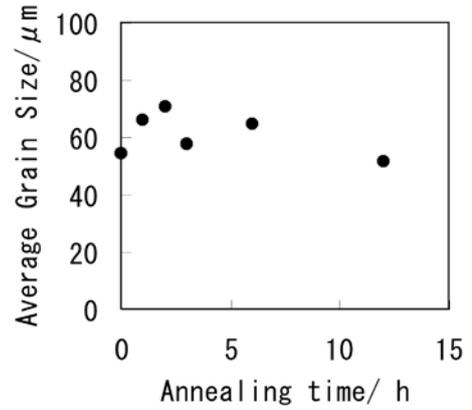


Fig.7. Effect of annealing time on grain size of Z3 alloy. Annealing treatment was carried out at 723 K.

Alloy	30 %	40 %	50 %	60 %
Z3				
ZZ5				
ZZ6				
ZZ7				
ZZ8				

Fig.8. Outer views of specimens compressed at 423 K after homogenization heat treatment at 673 K for 3 h.

合金対比約 1.5 倍の限界圧縮率を得ることができた。

3. 3 圧延加工性

Fig.10 に圧延試験後の試験片外観写真を示す。ZZ5 合金は圧延終了後においてもエッジ割れはほとんど発生せず、良品質な圧延薄板を製造することが可能であった。

Fig.11 では各合金の最大エッジ割れ長さの比較を行っており、ZZ5 合金は他合金と比較し、エッジ割れが小さく、優れた圧延加工性を有していることがわかる。ここで、汎用マグネシウム合金である AZ31 合金を比較材として示した。以上より、マグネシウム合金の加工性を向上させるためには、Zr 単独添加ではなく Zr, Zn の複合添

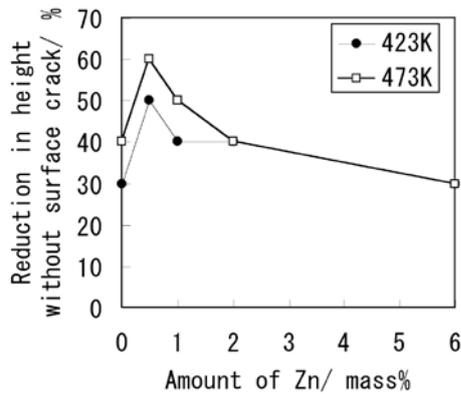


Fig.9. Comparison of maximum reduction ratio without surface cracks on Zr containing alloys with Zn alloy.

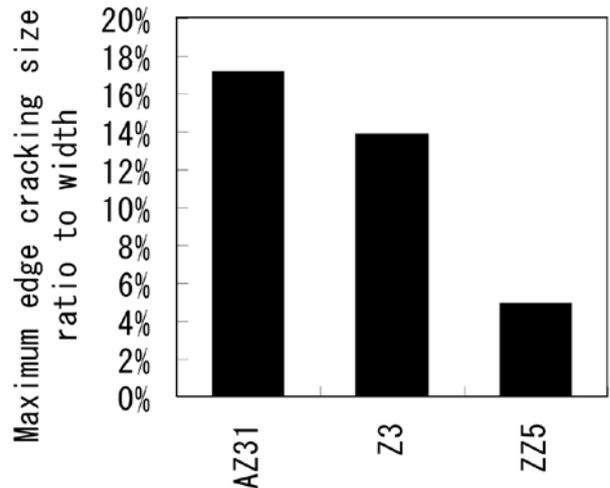


Fig.11. Comparison of maximum edge cracking size on rolled plates.

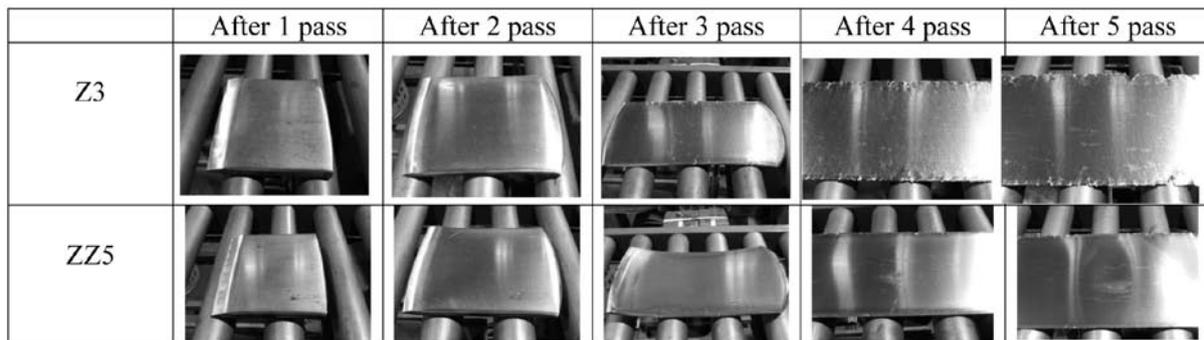


Fig.10. Outer views of rolled plates at 673 K after each pass at small scale test. Roll temperature of 373 K and rolling speed of 6.7 m/min.

加が重要であるといえる。

3. 4 量産規模圧延試験

Fig.12 に圧延試験後の薄板の様子を示す。Z3 合金においては薄板全長に渡ってエッジ割れが確認されており、圧延加工が困難であることがわかる。一方、ZZ5 合金のエッジにはほとんど割れは確認されず、良品質なマグネシウム薄板を製造することが可能であった。

以上より、ZZ5 合金は量産機においても従来マグネシウム合金対比、良好な圧延加工性を有していることを証明でき、これまで不可能であった圧延加工を実現できた。

3. 5 Zn添加が加工組織におよぼす影響

これまでの結果より、ZZ5 合金は優れた加工性を有していることを確認した。マグネシウム合金の塑性変形は、主に動的再結晶および底面すべりを伴い生じる。そこで、本節では、加工性向上の原因をこれらに着目して解明すべく、圧縮試験後のマイクロ組織および集合組織を調査した。

Fig.13 に試験温度 423 K で圧縮率 50 %条件にて圧縮試験したサンプルのマイクロ組織および極点図を示す。観察部位は、圧縮試験後に試験片を 2 等分するよう縦断し、得られた切断面の端部である。極点図の作成については X 線回折を用い、(0001) 面の集合レベルを調査した。マイクロ組織を比較すると、組織中に結晶粒を分断する線として現れる双晶が ZZ5 合金で顕著に確認された違いがあったものの、両合金において動的再結晶挙動の差異は確認できなかった。一方、極点図を比較すると、

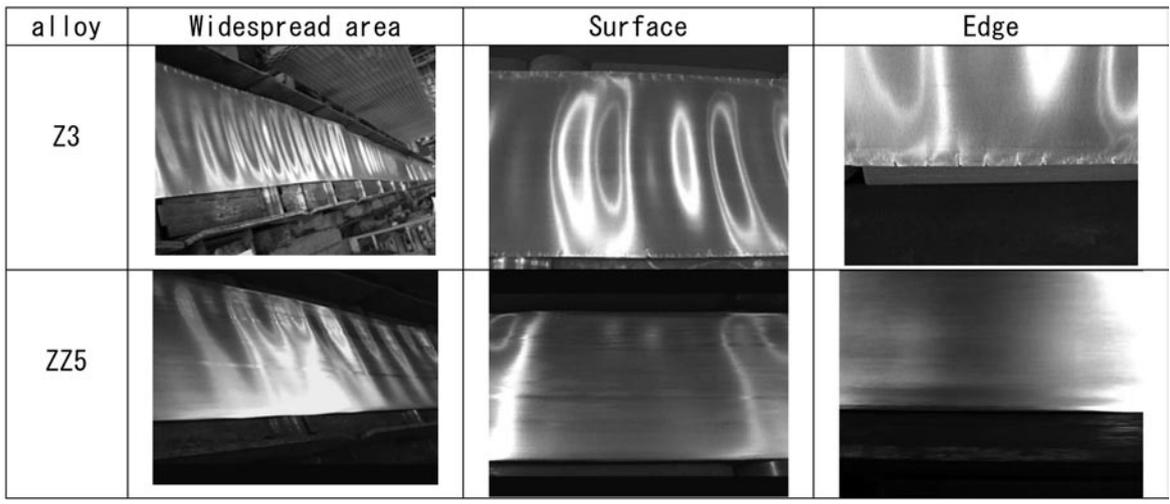


Fig.12. Outer views of bench scale rolled plates of Z3 alloy and ZZ5 alloy.

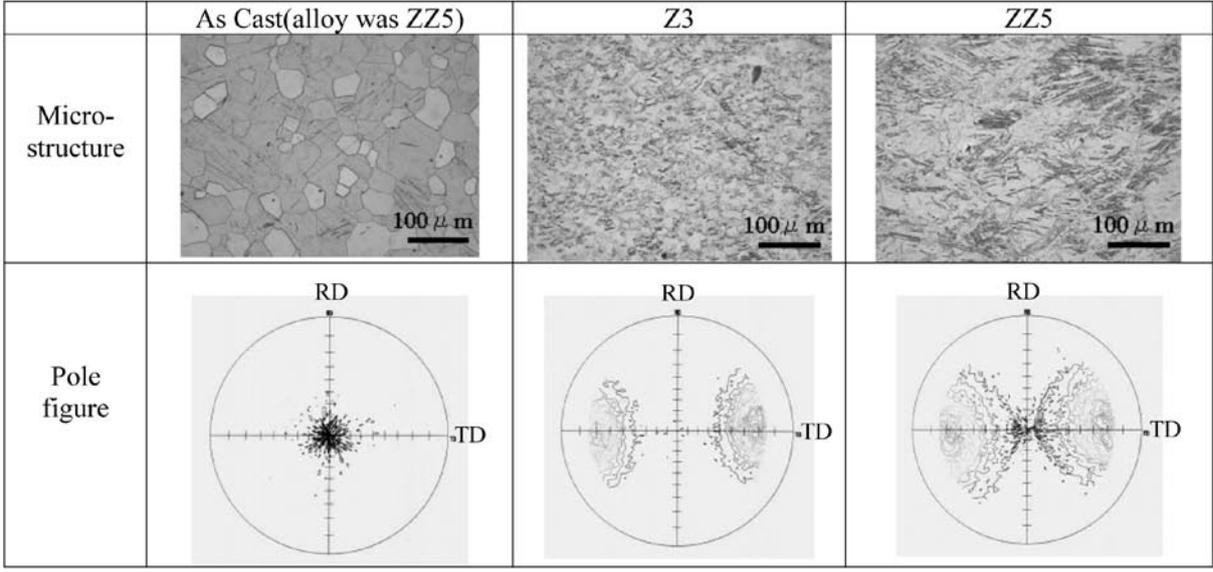


Fig.13. Microstructure and (0001) pole figure on Mg-Zn-Zr alloy specimens at reduction of 50 % at 423 K.

Z3合金はTD付近の集積度が高く、圧縮方向に対して垂直方向に底面が集合していることがわかる。ZZ5合金においてはTD方向の集積度がZ3合金対比低くなっており、底面集合組織が緩和していることが確認された。これは、マイクロ組織にて観察された双晶によるものと考えられ、この影響によりZZ5合金の低温での加工性が大幅に向上したと考えられる。双晶が発生しやすくなった原因については現在調査中であり、今後解明していきたい事象である。

4. 結 言

本実験において Zr および Zn 添加がマグネシウム合

金の casting 組織および加工性におよぼす影響を明確にした。得られた結果を以下にまとめる。

- (1)Zrを添加することで、マグネシウム合金の casting 組織を微細化でき、Zr添加量が0.8 mass%を超えると、その効果は顕著にあらわれた。
- (2)Zr添加により得られた微細 casting 組織は、723 Kで12 h保持しても、結晶粒の粗大化は確認されず、熱的に安定であった。
- (3)ZZ5合金は優れた加工性を有しており、Z3合金対比約1.5倍の限界圧縮率が得られた。この原因は、加工中の顕著な双晶発生による底面集合組織の緩和によると推察される。

(4) また、ZZ5 合金を量産規模の圧延機にて圧延試験した結果、従来マグネシウム合金では不可能であった板厚 3 t の薄板を、エッジ割れなく製造することが可能であった。

(文 献)

- 1) Yuichi Miyahara, Kazuhiro Adachi, Yasuhiro Maehara, Zenji Horita and Langdon Terence G. : Materials Science Forum, 488 (2005) , 473.
- 2) Alan A.Luo, Anil K.Sachdev and Raja K.Mishra. : Annual World Magnesium Conference proceedings, 64, 2007, 67.
- 3) 灰谷直, 田村洋介, 為広博, 河野紀雄 : 軽金属 , 57 (2007) , 185.
- 4) 戸梶恵郎 : 材料 , 52 (2003) , 821.
- 5) 松本 良 : 軽金属学会第 113 回秋期大会講演概要 , (2007) , 309.
- 6) 廣中智久 : 第 57 回塑性加工連合講演会論文集 , (2006) , 29.
- 7) 廣中智久 : 軽金属学会第 112 回春期大会講演概要 , (2007) , 235.
- 8) 熊川敬亮 : 軽金属 , 59 (2009) , 19.
- 9) マグネシウム技術便覧 : カロス出版 , 87.