

高成形性 AZX マグネシウム合金薄板材の開発に対する 熱加工プロセス手法の確立

千葉工業大学 附属総合研究所

研究員 野田 雅史

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011017)

キーワード: 難燃性, マグネシウム合金, 圧延加工, 成形性

1. 研究の目的と背景

近年, 実用金属材料で最軽量である Mg 合金は電子情報機器部材の他に, 自動車・航空機・鉄道車両などの工業分野に使用され始めている. その大部分は鋳造材やダイカスト・チクソモールド材¹⁾²⁾であるが, その背景には Mg 合金地金が Al 合金に比べ高価であることが挙げられる. Mg 合金の塑性加工方法は押出加工が多く, 種々の工業部材の作製や加工方法の選択肢を広げること, 組織と機械的特性の基礎特性を知ることが Mg 合金展伸材の需要向上に対する 1 つの課題である. 一方で, 鉄道車両では, 難燃性が求められる²⁾ことから, 燃焼温度を向上させた Ca 添加 Mg 合金³⁾の使用が検討されている. しかしながら, 新合金が種々開発される中, 高強度 Mg 合金の基礎特性や塑性加工プロセスに関する調査の多くは押出加工⁴⁻⁵⁾, 鍛造加工⁶⁻⁷⁾, 圧延加工⁸⁻¹¹⁾で行われている. AZ 系 Mg 合金は 493 K で強ひずみ加工が可能であるが¹²⁾, Mg-RE 合金の多くは 673 K で加工される⁴⁻⁵⁾など材料に特性が大きく依存することも知られている. Mg 合金の場合, その結晶構造に起因して加工性や強度が大きく問題視されると同時に, 結晶組織変化に伴う機械的特性の変化を十分に調査することは重要である.

Mg-Zn-Al 合金に Ca 金属を添加することで発火温度が 1053 K 以上に達することが知られ³⁾, Ca 添加による組織変化や引張特性について報告されている¹⁰⁻¹¹⁾. Watanabe ら¹⁰⁾は AMCa602 合金押出材の圧延成形性を調査し, 圧延加工温度 573 K までは耳割れが生じることを明らかにした. D.Y. Chang ら¹¹⁾は AZ31-xCa (x=0~2 mass%)合金鋳造材 (板厚 10 mm) を用いて, 圧延加工前の保持加熱温度及び Ca 添加量による金属間化合物が耳割れ発生に及ぼす影響について報告している. これら報告¹⁰⁻¹¹⁾における圧延加工温度は, 静的再結晶温度近傍またはそれ以上の加工温度で行われている. しかしながら, 圧延 1 パスでの最大圧下量や再加熱を行わない圧延加工プロセスと強度向上に伴う組織変化については検討されていない. 難加工材料として知られる Mg 合金において, 1 回に大きな圧下量を付与できることや再加熱を必要としないことは工業的にも利点を有する.

本研究では, AZ31 合金に Ca を添加することで難燃化した Mg-3Al-1Zn-1Ca (mass%)合金 (以下 AZX311 合金と称す) の更なる高強度化に及ぼす温間圧延加工プロセスと

加工中に生じる組織変化が高強度化に及ぼす影響について調査した.

ここで, Ca 添加 Mg 合金の塑性加工による高強度化に関する多くの報告は, 出発材として押出材を用いており, 操業ベースで作製した粗大結晶組織を有する難燃性 Mg 合金の機械的特性と組織に及ぼす圧延加工の影響と塑性加工性及び溶湯清浄度が塑性加工製に及ぼす影響に関して報告した例は少ない. 本研究では, Ca を 1 mass% 添加した AZ 系 Mg 合金押出材を出発材として圧延加工による薄板材作製と組織の微細化による強度向上を調べ, 次に押出材に比べて初期結晶組織が粗大である鋳造材の作製と板材作製及び作製板材の成形性について調査した.

2. 実験方法

受入材は AZX311 合金の押出材で, 受入材から幅 40 mm × 長さ 80 mm × 板厚 3 mm の圧延供試材を切断し, 押出方向と圧延方向が平行となるよう圧延加工した. 圧延加工は供試材を 473 K で 0.6ks 保持した後に 3 パス (3 → 2 → 1.5 → 1 mm) で行い, 加工後は水冷した. 圧延ロール温度は 473 K とし, パス間では再加熱を行わず, ロール径 180 mm の 2 段圧延機をロール周速 83 mm・s⁻¹ に設定した. 各圧延加工温度における限界圧下量を調査するにあたり, 比較のため Mg-6Al-1Zn-1Ca (mass%)合金押出板材を使用した.

出発材を押出加工材とした場合の高強度化機構と塑性加工を調査した後に, 作製板材の大型化を目的に, 耐食性を向上可能とする Al 添加量を増加させた Mg-10Al-0.2Mn-1Ca 合金を鋳造材にて作製した. 鋳造は 20 kg 溶湯を Ar 雰囲気にて溶解し, バブリングした後に幅 95 mm × 板厚 15 mm × 長さ 2 m の鋳型に上方鋳造方法により鋳造した. 本鋳造により, 溶湯清浄化が圧延特性や組織形成に及ぼす影響及び作製板材の機械的特性について調査した.

引張試験は幅 4 mm × 長さ 20 mm × 板厚 1 mm の平行部寸法を有する試験片を圧延材から切り出し, 初期ひずみ速度 5 × 10⁻⁴ s⁻¹ にて室温で行った. 硬さはピッカース硬度計により, 荷重 2.94 N を 20s 負荷した. 熱処理は圧延材に熱処理温度 423~773 K にて電気炉内で 3.6ks 保持した後水冷した. 引張方向と圧延方向は平行である. 塑性加

工性評価には、圧延板材から直径 36 mm の円板を切り出し、室温～523 K にて初期ひずみ速度 $2.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ にてユニカルカップ試験を行った。組織観察には光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び結晶方位解析 (EBSD) を用い、圧延材の縦断面にて組織観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 圧延加工による難燃性 Mg 合金の高強度化と圧延加工に及ぼす加工プロセスの影響

3. 1. 1 圧延加工による結晶粒微細化と高強度化

受入材及び 473 K で再加熱を行わずに 3 パス圧延加工した圧延材の機械的特性と OM 組織を Table 1 と Fig. 1 に示す。Fig. 1(a), (b) は受入材と圧延材の OM 組織であり、(c), (d) は同一試料の組成像を SEM にて観察したものである。受入材の平均粒径は $20 \mu\text{m}$ であり、混粒組織を呈していた。引張試験方向 0° と押出方向は平行である。受入材の 0.2% 耐力は 0° と 90° 方向で約 35% 異なるが、引張強さは同じであった。Table 2 に 473 K で 3 パス圧延加工した圧延材と他種 Mg 合金の機械的特性と加工温度を示し、Fig. 2 に 3 パス圧延材の inverse pole figure (IPF)、結晶粒界マップ及び pole figure (PF) マップを示す。Table 1 より 3 mm 板材を 1 mm に圧延加工するのみで、圧延材の 0° と 90° 方向の耐力は 361 MPa と 298 MPa に向上し、強度の異方性は 18% まで低減できた。伸びは引張方向に依らず約 6% を示した。引張強さは 0° と 90° 方向で 373 MPa と 325 MPa を示し、約 50 MPa の差が生じた。強度の異方性は結晶組織による影響を受けたと考えられる。

Table 1 Tensile properties and hardness of as-received and as-rolled samples of AZX311 magnesium alloy.

Materials	Tensile direction	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Hardness (HV)
received	0°	200	270	10	65
	90°	130	270	16	
as-rolled	0°	361	373	7	95
	90°	298	325	6	

Fig. 1 に示す OM 及び SEM 組織から、受入材での Al_2Ca 化合物の平均粒径は $2.5 \mu\text{m}$ であり、 Al_2Ca 化合物と Mg 相が層状に形成されている。圧延材は受入材に比べて Mg 相に Al_2Ca 化合物が微細に分散しており、その平均粒径は $0.9 \mu\text{m}$ である。圧延加工中に Mg 相は微細化し、 Al_2Ca 化合物は微細粉砕と Mg 相への微細分散が生じ、室温強度の向上と伸びの維持に効果を示したと考えられる。鋳造材では、 Al_2Ca 化合物相の粒界ネットワークが塑性加工によって破壊されると、鋳造材と比較して延性が改善すると報告されている¹⁰⁻¹¹⁾。本研究では、圧延加工により Mg 相と Al_2Ca 化合物が微細化することで、受入材に比べて強度は向上し、伸びは 7% 程度を維持できたと考えられる。

圧延材は受入材に比べて微細粒を形成したが、Fig. 2 に示す IPF マップより測定視野の 27% が圧延方向に伸長

した未再結晶領域 (Fig. 2(c)) であり、混粒組織は残存していた。圧延材の IPF 及び PF マップから、(0001) 面の集合組織強度 (以降 I_{max} と称す) は 9.5 である。IPF マップを再結晶領域 (Fig. 2(b)) と未再結晶領域 (Fig. 2(c)) に分割し、それらの PF マップを Fig. 2(c)-(d) に示す。再結晶及び未再結晶領域における (0001) 面の I_{max} は 7.0 と 21.8 であり、それらの面積割合は 73% と 27% を示した。平均粒径は $2 \mu\text{m}$ と $13 \mu\text{m}$ であった。圧延加工後の Mg 相と Al_2Ca 化合物の平均粒径は $2 \mu\text{m}$ と $0.9 \mu\text{m}$ であり、強度向上の因子として Mg 相及び Al_2Ca 化合物の微細化と Mg 相中への Al_2Ca 化合物の微細分散が有効であった。一方、圧延材には圧延方向に伸長した平均粒径 $13 \mu\text{m}$ の未再結晶組織が残存している。ここで、Fig. 2 に AZX311 合金圧延材の結晶方位解析結果を示す。再結晶領域のみを解析した (0001) 面の I_{max} が 7.0 であり、AZX311 合金圧延材は汎用 AZ31Mg 合金^{8), 12)} で報告される I_{max} よりも高く、集合組織の発達も高強度化の一因であると考えられる。Ninomiya ら¹³⁾ は希土類及び Ca 添加合金や AZ91 及び AM60 合金を比較し、金属間化合物の形成、融点及び高温での機械的特性が類似することを報告している。本研究結果と Mg-RE 合金塑性加工材⁴⁻⁵⁾ を直接比較することは困難であるが、Ca 添加 Mg 合金は塑性加工後の組織と機械的特性も Mg-RE 合金に類似すると考えられる。

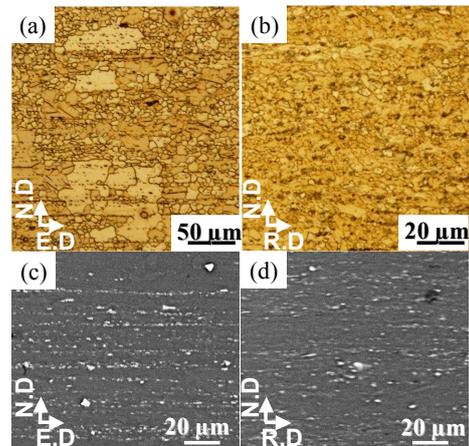


Fig. 1 Optical and SEM micrographs of as-received samples (a and c) and as-rolled samples (b and d) of AZX311 magnesium alloy at 473 K.

本研究では、加工温度 473 K にて再加熱を行わずに、相当塑性ひずみ 1.26 を付与した。作製した圧延薄板材の耐力は Table 2 に示す Mg-RE 合金の押出材及び圧延材の耐力に匹敵した。本研究での圧延加工温度は Mg-6Al-2Ca 合金¹⁴⁾、Mg₉₇Zn₁Y₂ 合金⁴⁾、RE 複合添加 Mg 合金⁵⁾ に比べ約 200 K、AZ31-xCa (x=0~2 mass%) 合金¹¹⁾ に比べて約 100 K 低くしても顕著な耳割れを生じずに圧延材を作製することができた。本研究では圧延加工パス間に再加熱を行っていないため、組織の均一化に及ぼす再加熱中に生じる回復と静的再結晶による影響を排除できる。すなわち、AZX311 合金の圧延加工により生じる未再結晶組織の残存が強度の異方性に影響を及ぼすことが分かった。

Table 2 Mechanical properties and deformation temperature of AZX311 and various Mg alloys at room temperature.

Materials	YS (MPa)	UTS (MPa)	δ (%)	HV	Temp. (K)	Ref.
AZX311, extruded	200	270	10	65	-	This work
AZX311, rolled (RD)	361	373	7	95	473	This work
AZ31, ECAPed for 4 pass	320	350	7	84	493	[12]
AZ31, rolled (RD)	198	270	22	-	573	[8]
AZ91, Differential speed rolled (RD)	327	394	9	-	473	[9]
AMCa602 rolled	250	280	2.5	-	573	[10]
AZ31-1.5Ca	285	305	6.5	-	648	[11]
Mg97Zn1Y2, extruded	370	400	7	-	673	[4]
Mg-Gd-Y-Zn-Zr, extruded	419	461	3.6	-	673	[5]

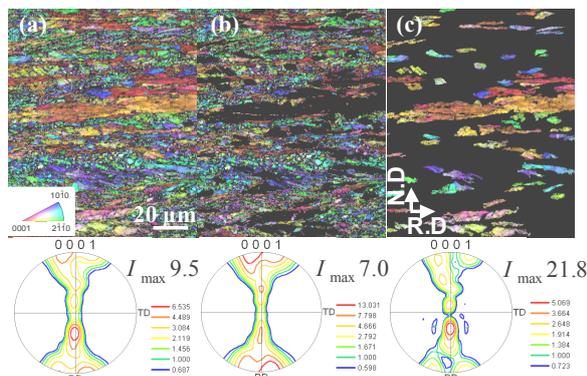


Fig. 2 IPF and (0001) PF maps of rolled samples of AZX311 alloy. The intensity of texture is indicated in each of the IPF maps. The recrystallized region is shown in (b) and the nonrecrystallized region in (c).

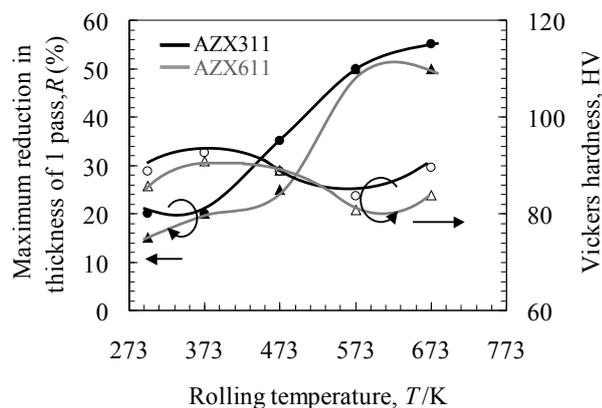


Fig. 3 Curves showing the maximum reduction in thickness and the hardness of samples of AZX311 and AZX611 alloys after one pass of rolling at various temperatures.

3.1.2 圧延加工における限界加工曲線

Mg合金にCaを添加することで加工性が乏しくなる¹¹⁾ことが知られている。受入材の初期組織は混粒組織であるため、耳割れを抑制した薄板材を作製するためには加工温度と1パスあたりの限界圧下率の関係を知る必要がある。受入材を幅65mm、長さ50mm、板厚3mmに切断し、電気炉により種々の加工温度において0.6ks保持し加工に供した。ここで、加工温度が473K以上の場合は圧延ロール温度を473K一定とし、供試材のみ目的温度に加熱した。

AZX311合金の圧延加工1パスにおける限界圧下率曲線と硬さの関係をFig.3に示す。Fig.3にはAZX611合金の結果を比較のため示す。Fig.4には圧延加工温度373

～673Kにおいて限界圧下率を付与した後のOM組織を示す。Fig.3より、圧延加工温度473Kで限界圧下率は35%であり、加工温度が573Kに上昇すると、限界圧下率は50%に達した。圧延温度473Kにおける圧下量はAZX611合金に比べてAZX311合金は約14%圧下量が大きく付与できた。AZX311合金は加工温度の上昇と共に単調に限界圧下率が上昇し、AZX611合金のように加工温度673Kで限界圧下率が低下することはなかった。AZX611合金では、加工温度が溶体化温度に近づくため、粒成長を抑制するAl₂Ca化合物が固溶し、限界圧下率が低下したと考えられる¹⁴⁾。AZ31合金の鍛造成形性では、限界鍛造加工率が加工温度の上昇に伴い増加することが報告⁶⁾されており、AZX311合金の限界圧下率挙動と符合する。AZX311合金及びAZX611合金共に圧延加工後の硬さはHV80～90であった。圧延温度が473K以上になると一旦低下し、その後673Kで数HVの上昇するが、両材において顕著な違いは認められなかった。

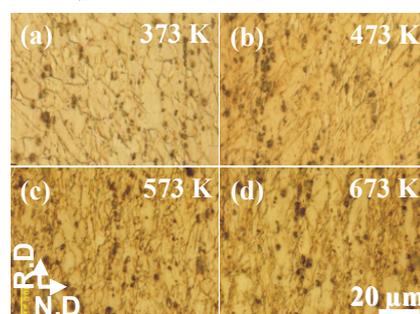


Fig. 4 Optical micrographs of AZX311 rolled alloys after one pass rolling at 373 K to 673 K.

Fig.2とFig.4に示した473K圧延材のOM組織を比較すると、3パス圧延材では未再結晶領域が確認できるが、受入材に比べ全体が微細な結晶組織を呈していた。一方、1パス圧延材では、大圧下圧延加工に伴うせん断変形が残存し、粗大粒と微細粒から成る混粒組織であった。試験温度573Kまでは、加工温度と圧下率の増加に伴い微細結晶粒が形成される割合は増加した。しかし、試験温度が673Kに達すると、得られる結晶組織に占める粗大粒の割合が増加していた。以上より、AZX311合金の圧延加工温度は結晶粒成長を伴わない473Kが効果的であると考えられる。すなわち、再加熱を行わずとも、数パスの軽圧下圧延の繰り返しを行うことで、汎用AZ31Mg合金に比べ、集合組織は発達するが、受入材に比べMg相とAl₂Ca化合物が微細化することで、高強度化を達成できたと考えられる。AZ31-xCa(x=0～2mass%)合金¹¹⁾では鋳造材の圧延加工性を調査しており、本研究に比べて圧延温度は150K高く、耐力と引張強さは100MPa程度低い。初期組織はデンドライト組織に比べ等軸粒を用いることで、圧延加工温度の低下を可能とし、結果として高強度を得られることが分かる。すなわち、AZX311合金においても初期組織依存性を有することが分かった。

3.1.3 AZX311 合金圧延薄板材の熱処理特性

熱処理に伴う圧延材の強度と伸びの変化を Fig. 5 に示し、OM 組織を Fig. 6 に示す。熱処理は 473~773 K にて 3.6ks 雰囲気大気として行った。本研究結果と AZ31Mg 合金の強度特性¹²⁾を比較のため Fig. 5 にそれぞれの室温引張特性を示す。熱処理後 AZ31Mg 合金加工材と同等の耐力を示した熱処理温度 473 K 及び緩やかな強度低下を生じながら最大伸びを得た熱処理温度 573 K の IPF 及び PF マップを Fig. 7 に示す。Fig. 5 より熱処理温度 423 K までは耐力の低下は認められず、伸びは約 10% であった。熱処理温度が 448 K で耐力は 305 MPa まで低下するが、伸びは 14% まで向上した。熱処理温度が 473 K 以上に達すると、耐力は 244 MPa まで低下するが、伸びは約 20% まで向上した。AZX311 合金圧延材を熱処理温度 473 K にて 3.6ks 保持した後の強度は、AZ31Mg 合金を強ひずみ加工の代表的な ECAP(Equal Channel Angular Pressing) で高強度化したときと同程度である¹²⁾。しかし、伸びは約 10% と大きく、Ca を 1 mass% 添加することで高温熱処理後も伸びを向上させながら強度を維持できることが分かった。熱処理温度が 473~673 K の範囲では、AZ31Mg 合金で報告される¹²⁾顕著な強度の低下と結晶粒成長は認められなかった。熱処理温度 473~673 K での AZX311 合金の平均結晶粒径は Fig. 6~7 より、それぞれ 3.2~5.3 μm を示した。Fig. 6(f) には 573 K で 3.6ks 熱処理した後 Al_2Ca 化合物の分布の一例を示す。 Al_2Ca 化合物は Mg 相中に微細分散しており、 Al_2Ca 化合物が結晶粒界に形成されることによって、結晶粒成長を抑制していた。

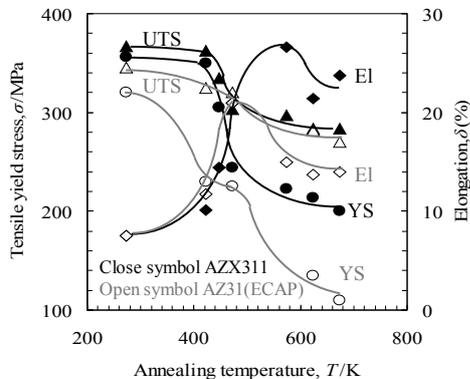


Fig. 5 Relationships between the annealing temperatures for AZX311 and AZ31 Mg alloys and mechanical properties. Annealing was performed at 473 to 673 K for 3.6 ks

熱処理温度の上昇に伴う Al_2Ca 化合物の面積率は圧延材、473 K 及び 673 K 熱処理材でそれぞれ 4.5%、3.8% 及び 3.1% を示した、粒径は 0.9 μm 、1.1 μm 及び 1.3 μm を示した。一方、熱処理温度が 773 K に達すると Mg 相の平均粒径は 20 μm まで急激に粒成長し、 Al_2Ca 化合物の面積率は 2.3% まで減少し、その平均粒径は 1.8 μm に成長した。熱処理温度が均質化処理温度^{10-11), 13)}に近く、粒成長を抑制した Al 及び Ca が Mg 相内に固溶したものと考えられる。Aljarrah ら¹⁴⁾は Al-Mg-Ca 合金の DSC(Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量測定)

分析により、吸熱発熱反応が 723~813 K で生じることを報告している。このことから AZX311 合金の溶体化温度が 623 K 以上であることが分かる。Fig. 7(a)-(c) 及び Fig. 7(d)-(f) に示した 473 K 及び 573 K 熱処理材の IPF、結晶粒界マップ及び PF マップをそれぞれ比較する。熱処理温度の上昇に伴い、Mg 相の結晶粒径が 3.2 から 4.6 μm に成長する間に、結晶粒は等軸状に変化し、Fig. 7(c), (f) に示す(0001)面の I_{max} は 7.0 から 3.3 に低下した。再結晶領域は 473 K 熱処理材で 91.4% を示し、573 K 熱処理材では 96% にまで向上した。PF マップより熱処理温度を上昇させても圧延集合組織を形成しているように伺えるが、IPF マップより、473 K で 3.6ks 熱処理を行うことで静的再結晶し、熱処理温度 573 K では粒成長に至っていた。

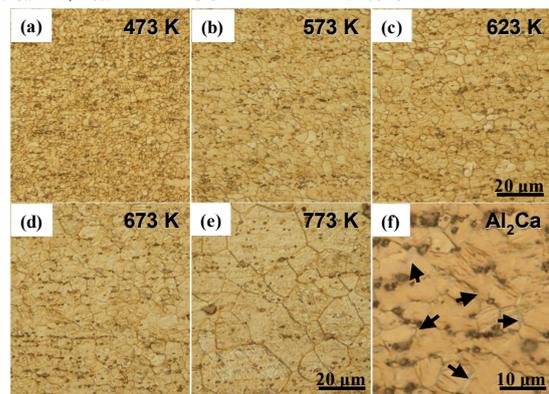


Fig. 6 Optical micrographs of samples of AZX311 alloy annealed for 3.6 ks at 473 K (a), 573 K (b), 623 K (c), 673 K (d), or 773 K (e); (f) shows the dispersion state of Al_2Ca compounds in the alloy after annealing at 573 K for 3.6 ks.

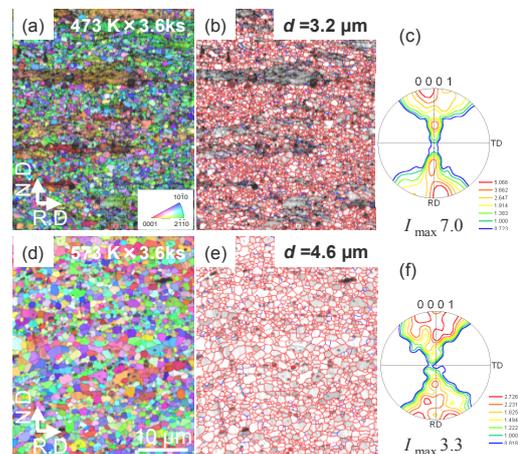


Fig. 7 IPF, grain-boundary, and PF maps of samples of AZX311 alloy annealed at 473 K (a)-(c) or 573 K (d)-(f). The intensity of texture is indicated on each of the PF maps. In the grain-boundary maps, the red line indicates the high-angle boundary ($\theta \geq 15^\circ$).

3.1.4 圧延材及び熱処理材の破断面組織

結晶組織が破断面形成におよぼす影響を調査するため、未再結晶組織が残存する圧延材及び等軸粒を呈した 573 K 熱処理材の破断面と板面の SEM 組織を Fig. 8 に示す。Fig. 8(a), (c) は破断面組織であり、(b), (d) は板面組織であ

る。破断面にはディンプル底などに微細分散した Al_2Ca 化合物が認められ、延性破壊型の破面を呈している。圧延材及び 573 K 熱処理材の引張試験結果及び破断面組織より、 Al_2Ca 化合物が破壊の起点となることはなかった。破断後の板面組織において、圧延材では結晶粒界を境に凹凸が確認でき、結晶粒界での変形が作用していた。しかし、573 K 熱処理材では結晶粒界での凹凸はなく、粒内に変形模様が認められた。SEM 組織より、ミクロ的には結晶粒内または粒界での変形が熱処理温度により異なることが分かった。これは Al_2Ca 化合物が結晶粒界に形成され、熱処理温度 573 K まで微細分散を維持すると同時に Mg 相も $4.6 \mu\text{m}$ を維持したことに起因すると考えられるが、 Al_2Ca 化合物の顕著な成長は認められなかった。

3.2 AZX311Mg 合金高強度薄板材のコニカルカップ試験と振動特性

AZX311Mg 合金薄板材の種々の温度におけるコニカルカップ試験の結果を Fig. 9 に示す。加工温度が 423 K 以上に達するとコニカルカップ値が 28.6 mm を示し、微細粒を有する A5083 合金相当以上¹⁵⁾の絞り値を得ることが出来た。Fig. 9 より、試験温度 423 K 以上の加工温度では、AZX311 合金の絞り値は向上し、再結晶領域の面積割合も増加した。AZX311Mg 合金は Al_2Ca 化合物が結晶粒粒界に形成されることで、極端な結晶粒成長を起こさず、強度の低下が少ないことが報告されている⁷⁾。コニカルカップ試験前の加熱保持中において極端に軟化せず、加工温度 423 K において変形前と変形中に静的及び動的再結晶が生じることで、圧延薄板材の未再結晶領域が更に減少し、塑性変形能が向上したため良好な絞り値を得たと考えられる。ここで、Mg 合金は振動吸収性に優れていることが知られている中で、Mg 合金の減衰波形はしばしば報告されているものの、Al 合金や鉄鋼材料との比較は無い。そこで、本研究では種々の圧延及び押出合金から幅 20 mm×長さ 200 mm×板厚 1 mm の短冊試験

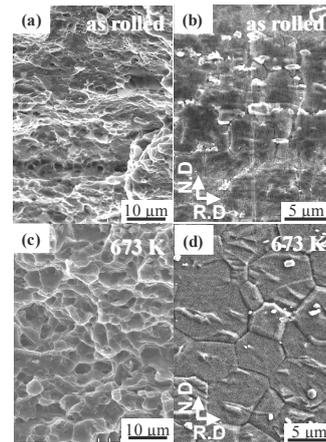


Fig. 8 SEM micrographs of fracture surfaces (a and c) and plate surfaces (b and d) after tensile testing. (a) and (b) are as-rolled samples; (c) and (d) are samples annealed at 673 K.

片を作製し、片持ち梁にてひずみ振幅 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の減衰比を調査した。変位を 0.45 mm 程度にしたのは、Mg 合金が各種車両部材に適応されたときの、乗り心地向上と振動数を知ることが Mg 合金の用途拡大にも寄与するためである²⁾。減衰波形を得ることは、時刻歴応答解析などに役立つものの、1 材料に 1 波形存在するため、Fig. 10 に室温において SUS304, A7075, A6N01, A5083, AZ61, AZ31, Mg-RE, Mg-Zn-RE 及び AZX311 などに代表される難燃性 Mg 合金の減衰比を示した。Fig. 10 より、減衰比は鉄鋼材料, Al 合金, Mg 合金の順で良く、Al 及び Mg 合金共に添加元素や熱処理条件によって減衰比に影響が見られ、一定値は示さず、材料種類別の値である。これら微小振幅下における減衰比の関係は本研究で明らかとなった。Fig. 10 に示した減衰比と素材種別において、Mg 合金領域の中では Mg-RE 合金と AZ 系 Mg 合金の間に幾つかの solid symbol が認められる。これらの箇所が難燃性 Mg 合金であって、Al 添加量が少なくなるほど減衰比は良くなる傾向にあった。

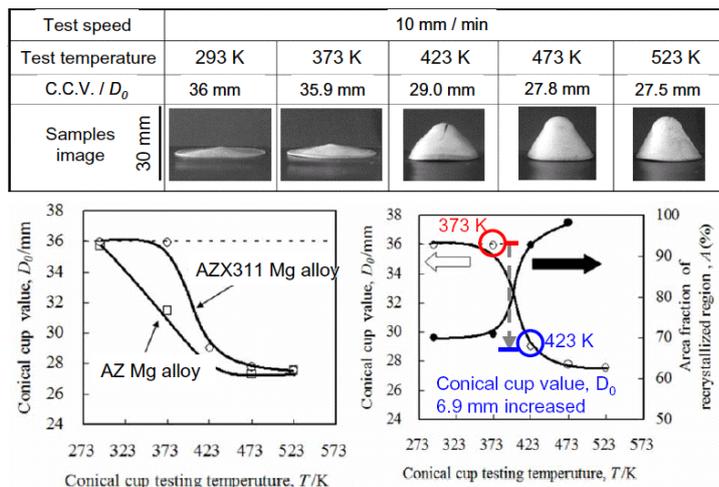


Fig. 9 Appearance of conical cup sample and the relationship between the conical cup value and the testing temperature. The conical cup test were performed at various temperatures at an initial strain rate of $2.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

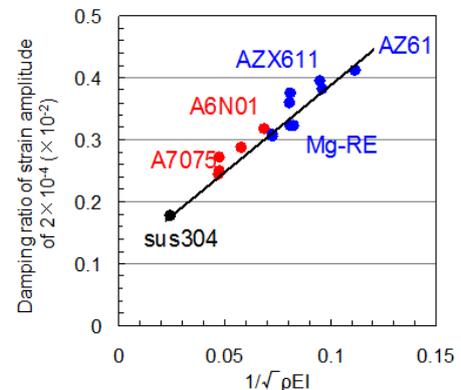


Fig. 10 Damping properties of various rolled and extruded alloys. The sample thickness was 1 mm.

3.3 難燃性マグネシウム合金板材の幅広化に伴う鑄造材の作製と高強度化

3.3.1 上方鑄造による難燃性 Mg 合金の作製

溶解は各金属を目的組成に秤量した後に、鋼製坩堝内に投入後、電気炉にて 700℃まで昇温して溶解した。溶解は Ar 雰囲気で行い、20 min の Ar ガスバブリングした後に、溶湯温度が 660℃になった時点でスラグを除去し直ちに湯出、上方鑄造により鑄造した¹⁶⁾。溶解作業は溶解中に秤量金属の燃焼を防ぐため、坩堝に鋼製の蓋を設置し大気を遮断した。Fig. 11 に示す溶解昇温時の Mg 合金インゴット表面における部分的な燃焼が生じることで酸化物が形成され、溶解鑄造時に形成されるスラッジやスラグといった形成物のほかに、溶湯自体に内在する介在物となる。

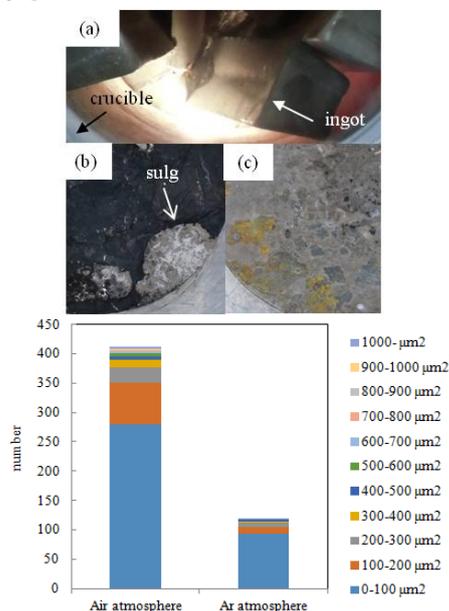


Fig. 11 The firing from the ingots surface during elevated temperatures in an air atmosphere (a). Melt surface state after the bubbling in Air (b) and in Ar atmosphere (c). Relationships between number of cavitations and melting atmosphere.

鑄造雰囲気は Ar 雰囲気にて溶解・Ar ガスバブリング後に静置した後に、上方鑄造を行った。AZ61 及び AZX611 合金鑄造材の公称応力-ひずみ曲線を Fig. 12 に、縦断面及び破断面組織を Fig. 13 に示す。AZ61 合金は溶解中に燃焼したものと燃焼を抑止したものの 2 種類を示す。AZX611 合金では Ar 雰囲気にて溶解することで溶湯が燃焼することはなかった。溶解中の燃焼を抑止した場合(Fig. 13(b)), YS と UTS はそれぞれ 116 MPa と 239 MPa を示し、伸びは 19%であるが、燃焼を伴うと(Fig. 13(a)), YS と UTS はそれぞれ 82 MPa と 180 MPa を示し、伸びは 13%であった。鑄造材に介在物や酸化物を巻き込むことで、十分な塑性変形が得られないまま途中破断するため、燃焼を伴わない溶湯を使用すると引張特性は安定してい

た。燃焼を伴い酸化物を巻き込むことで、破面の一部は亀裂の進展とともに空隙の形成及び部分的に脆性破面を呈していた。一方、燃焼を伴わない AZ61 合金は通常の延性破面を呈していた。ここで、Ca を 1 mass%添加した AZX611 合金は酸化物の巻き込みなどは認められず、YS は 139 MPa と AZ61 合金よりも高いが、8%程度の伸びに留まった。Fig. 13 より結晶粒界に Al-Ca 化合物を形成したため、AZ61 合金に比べて塑性変形が Al-Ca 化合物に阻害されることで早期に破断したと考えられる。溶解鑄造時に燃焼が生じた場合と生じない場合での溶湯スラグ量は 1/4 低減でき、鑄造材内部に形成される空隙の面積割合も Fig. 11 に示したように低減でき、難燃性 Mg 合金の溶解鑄造工程では、インゴット昇温時から湯出に至るまでは燃焼を防ぐことが重要である。

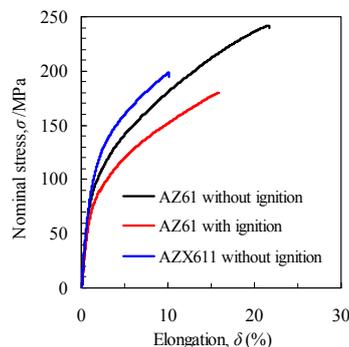


Fig. 12 Nominal stress-strain curves for AZ61 and AZX611 cast materials.

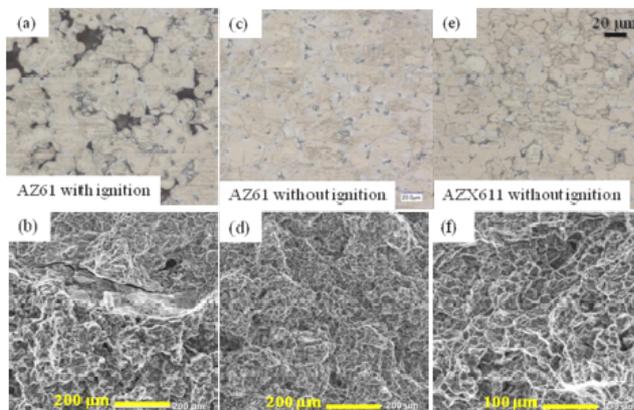


Fig. 13 Cross-sectional optical micrographs [(a), (c), and (e)] and SEM micrographs of fracture surfaces [(b), (d), and (f)] of AZ61 [(a)-(d)] and AZX611 [(e) and (f)] cast materials with ignition during heating [(a) and (b)] and without ignition during heating [(c)-(f)].

3.3.2 冷却速度向上による微細組織鑄造材

板厚 3 mm 材で高強度化を発現すると同時に、出発材を鑄造材とすべく、鑄造材の結晶粒微細化について調査した。AMX1001 合金の重力鑄造材と冷却工程を加えた鑄造材の OM 組織を Fig. 14(a)-(b)に示す。Fig. 14(a)における Mg 相の平均粒径は 600 μm であり、デンドライト組織を呈するのに対して、冷却を付与することで等軸形状

の約 100 μm の結晶粒を得ることが出来た。Fig. 14(a)より、Al-Ca 金属間化合物がデンドライトアームに沿って形成され、ネットワーク組織を呈しているが、Fig. 14 (b)では結晶粒界に形成されると同時に、Mg 相内に微細分散していた。著者等は初期結晶粒が微細になると、圧延加工における限界圧下率が3倍にまで向上することを明らかにしており、後の圧延加工を初めとする塑性加工を容易化できる鋳造材を作製できた。

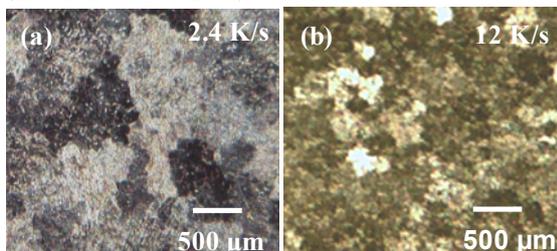


Fig. 14 Optical micrographs of (a) gravity cast and (b) with cooling cast materials.

Fig. 15(a)-(b)に重力鋳造材、冷却付与鋳造材の外観像を示す。冷却を過冷却とすると断面に引け巣が生じ、内部組織はMg相とAl-Ca金属間化合物相の凝固速度と析出速度に差異が生じ、これら界面で空隙が形成成長していることが分かった。しかしながら、鋳造材及び冷却付与鋳造材ともに、鋳造材の端部は微細組織で有り、鋳造材全体が均一か出来てはいなかった。一方で、内部組織の不均一化に伴い、後に実施する圧延工程においては、鋳型と溶湯間での冷却差により生じる湯境から割れが発生し易くなることを明らかにできた。ここで、Fig. 14-15より、重力鋳造材ではAl-Ca金属間化合物の発達が著しいため、鋳造後に溶体化処理が必要なことが伺える。

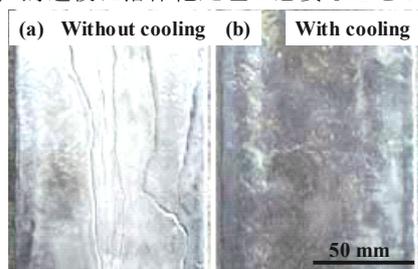


Fig. 15 Photograph of surface of cast material. (a) without cooling and (b) with cooling cast material.

3.3.3 AMX1001 合金微細鋳造材の圧延加工と組織変化

板厚 3 mm で高強度板材を作製するために、高強度化に有効な多パス圧延を用い、素材温度と圧延ロール表面温度を 523 K に設定し、ロール速度は 10m/min とした。Fig. 16 に重力鋳造材と冷却付与鋳造材を用いた圧延加工材の組織を示す。初期組織が微細なほど、圧延加工材は微細であり、Al-Ca 金属間化合物が Mg 相内に微細分散しており、圧延加工中に金属間化合物の粉砕が生じていた。初期組織が粗大な場合、圧延加工によるせん断変形は認められるが、Mg 相が湾曲しており、多くの結晶粒

は未再結晶粒であった。初期組織が微細な鋳造材を板厚 3 mm (総圧下率 74%) まで加工したときの耐力と引張強さはそれぞれ 344 MPa と 366 MPa であり、伸びは 5% であった。

総圧下率 24% 及び 48% 圧延材の光頭組織と EBSD 解析により得た inverse pole figure maps を Fig. 17 に示す。Fig. 17 より総圧下率が 24% 程度では鋳造組織が圧延方向に対して伸長し、板厚方向に潰れていることが分かる。圧下率を増加させるに伴い、Al-Ca 金属間化合物相は Mg 相内に微細分散し、一部に未再結晶組織が残存するものの、再結晶領域が形成されていた。しかしながら、圧延加工中に再加熱を行わなかったため、結晶配向は(10-10)に配向しており、異方性が強いことを示唆するものであった。難燃性 Mg 合金の高強度化には圧下率の増加とロール速度があ大きく依存することが知られているが、鋳造材を出発材として圧延加工により高強度化した場合は、これら報告と同じ傾向にあることが分かった。

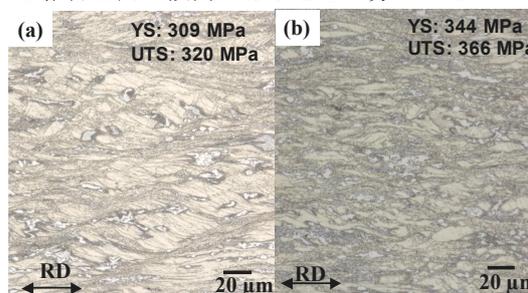


Fig. 16 Optical micrographs of as rolled materials (a) gravity cast and (b) rapid cooling cast materials.

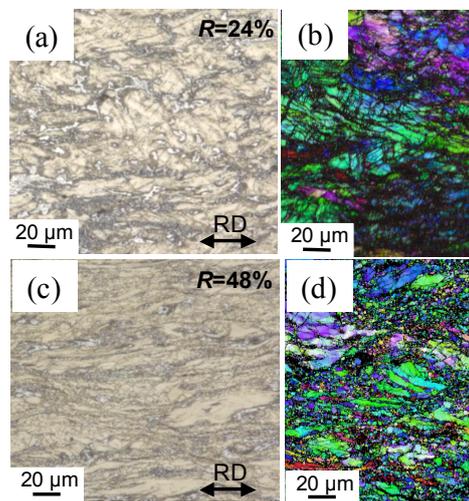


Fig. 17 Optical micrographs and IPF maps of rolled material. Reduction in thickness is (a), (c) 24% and (b), (d) 48%.

3.3.4 強度向上に及ぼす圧延加工の影響

Fig. 18 に圧下率の増加に伴う強度の上昇を示し、Fig. 19 に結晶組織の変化を示す。圧下率の増加に伴い室温強度は上昇するが、総圧下率が 60% 程度までは耐力は 200 MPa から 240 MPa 程度の上昇に留まるのに対して、総圧下率が 80% にまで上昇すると、耐力は 300 MPa 程度に達する。すなわち、熱間または温間圧延加工にて高強度化

を達成するためには、総圧下率は60%以上が必要となる。

試料温度と圧延ロール温度が高いほど、強度が低下し伸びは向上することが野田らによって報告されている¹⁷⁾。これは、圧下後に於ける再加熱や加工中の熱により、動的及び静的再結晶が作用しているためである。本研究では、ロール温度と試料温度に温度勾配を設けることで圧延加工を行っており（ロール温度 200°C，試料温度 300°C），ロール温度を 200°C に設定することで，試料温度が圧延加工中に抜熱反応を示しても，Mg 合金が動的に組織変化する 200°C 以上の温度を確保するようにした。また，加工後に短時間の再加熱を行うことで，静的再結晶を促した。Fig. 19 より，圧延加工後の結晶組織は混粒化しているため，圧下速度と 1 パスあたりの圧下率を適切に設定する必要がある。圧延速度においては，押出加工同様に Mg 合金においても，加工速度を早くするに伴い強度の低下が顕著になり，等軸組織が得られ易いことが知られている。このとき，Al 金属が高含有している難燃性 Mg 合金の高強度化には，ロール速度 10 m/min が有効である。一方で，大圧下圧延を実施すると，未再結晶組織が多く残存するといった問題もある。そのため，高強度化と延性を両立するためのパススケジュールの確立は今後の重要な課題である。

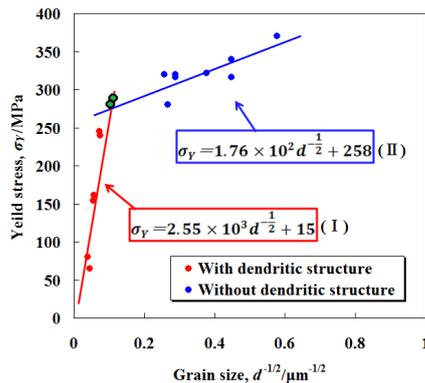


Fig. 18 Relationship between total reduction in thickness and mechanical properties of flame resistance rolled Mg alloy

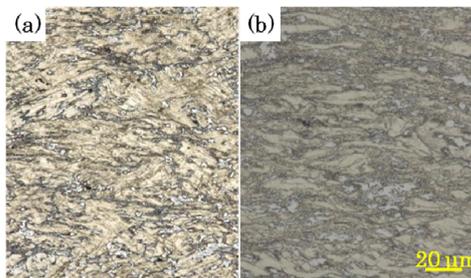


Fig. 19 Optical micrographs of rolled magnesium alloy. Reduction in thickness was (a) 60% and (b) 80%.

4. 結言

AZX311 合金薄板材を圧延加工により作製した結果，耐力と引張強さは 361 MPa と 373 MPa を示し，伸びは 6% を得た。圧延加工後の組織は再結晶領域と未再結晶領域より形成されるが，受入材に比べ Mg 相と Al₂Ca 化合物が微細化したことで，高強度化を達成できた。圧延加

工 1 パスあたりの限界圧下率は加工温度の上昇に伴い単調に増加し，最大で 50% を示した。熱処理温度の上昇に伴い結晶粒径は粗大化するが，熱処理温度 673 K での粒径は 5.3 μm を示し，Al₂Ca 化合物が形成されることで著しい結晶粒成長を抑制していた。

成形性は Ca を添加しても加工温度を 323 K 以上とすることで，通常の Mg 合金または Al 合金同等以上の絞り性を得ることが可能であり，Al-Ca 化合物の形成により Al 合金に比べて耐熱性を有していることが分かった。鑄造材を出発材としても，溶解鑄造中に燃焼を防ぐことで引張挙動が安定し，内部に介在物や空隙の形成を抑制出来ることが分かった。鑄造材で高強度化する場合，圧延加工による総圧下率は 60% 以上が必要となり，総圧下率の上昇に伴い内部組織の均一化と Mg 相への Al-Ca 化合物の微細分散が確認できた。

参考文献

- 1) Luo A.A. : Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003), 57-66.
- 2) 森久史・辻村太郎・石塚弘道 : 鉄道総研報告, **25-10** (2011), 35-38.
- 3) 秋山茂・上野英俊・坂本満・平井寿敏・北原晃 : まてりあ, **39-1** (2000), 72-74.
- 4) Hirano M., Yamasaki M., Hagihara K., Higashida K., & Kawamura Y. : Mater. Trans., **51-9** (2010), 1640-1647.
- 5) Homma T., Kunito N., Kamado S. : Scripta Mater., **61** (2009), 644-647
- 6) 松本良・小坂田宏造 : 軽金属, **57-7** (2007), 274-279.
- 7) 斎藤尚文・渡津章・袴田昌高・岩崎源・坂本満 : 軽金属, **60-2** (2010), 88-92.
- 8) X. Huang, K. Suzuki, A. Watazu, I. Shigematsu, N. Saito : Mater. Sci. Eng. A, **488** (2008), 214-220.
- 9) Kim W.J., Park J.D., & Kim W.Y. : J. Alloys and Compounds, **460** (2008), 289-293.
- 10) H. Watanabe, M. Yamaguchi, Y. Takigawa, K. Higashi : Mater. Trans., **49** (2008), 1262-1269.
- 11) Yim C.D., You B.S., Lee J.S., & Kim W.C. : Mater. Trans., **45** (2004), 3018-3022.
- 12) Su C.W., Lu L., & Lai M.O. : Mater. Sci. Tech., **23-3** (2007), 290-296.
- 13) Ninomiya R., Ojio T., Kubota K. : Acta Metall. Mater., **43** (1995), 669-674.
- 14) Aljarrah M., Medraji M., Wang X., Essadipi E., Muntasar A., & Denes G. : J. Alloys and Compounds, **436** (2007), 131-141.
- 15) 野田雅史・船見国男・岡田真人 : 日本機械学会論文集(A 編), **78-789**, (2012), 665-668.
- 16) Ito T., Noda M., Mori H., Gonda Y., Fukuda Y., Yanagihara S., Materials Transactions, advance view (2014), <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MC201401>.
- 17) Noda M., Funami K., Mori H., Gonda Y., Fujino K. : Light Metal Alloys, InTech (2014) Chapter 6, 125-144.