

# 難燃性マグネシウム合金切削屑の薄板状固化成形 および集合組織の解析

(地独) 東京都立産業技術研究センター 事業化支援本部技術開発支援部

副主任研究員 小船 諭史

(平成 28 年度 奨励研究助成 AF-2016042)

キーワード：マグネシウム合金，固相リサイクル，集合組織

## 1. 研究の目的と背景

マグネシウム合金は比強度が高く、輸送機器などの軽量化に寄与する構造材料として注目を集めている。現在、マグネシウム合金の利用は、ダイカストおよびチクソモールディングが大半を占めている<sup>1)</sup>が、今後、展伸材の用途拡大の期待が大きく使用量増大とともに資源リサイクル技術の高度化も欠かせない要素となることが想定される。一般に金属材料のリサイクルは再溶融する方法で行われるが、マグネシウム合金は、高温下で燃焼する点が問題と成り得る。近年は、難燃性マグネシウム合金の量産化など、でリスクは低減したものの、切削加工などにより排出される小さな切削屑は、比較的低い温度で燃焼することが知られている<sup>2)</sup>。そのため、マグネシウム合金のリサイクルには、六価フッ素硫黄などの防燃ガスが必要であり、オゾン層破壊など環境負荷が懸念される。

マグネシウム合金切削屑のリサイクルについて、千野ら<sup>3-5)</sup>や會田ら<sup>6)</sup>は、再溶解せずに、塑性加工により固相状態のままリサイクルする手法を提案している。他方で、マグネシウム合金の結晶構造は六方晶であり、圧延や押出成形を施した板材は、底面が板面に平行に発達した集合組織を形成し、板材の二次成形性に悪影響を及ぼすことが知られている<sup>7)</sup>。これを改善するために、塑性加工法の一つである ECAE による集合組織制御が試みられてきた<sup>8)</sup>が、ECAE を薄板材に適用することは困難である。ECAE に類似した手法として、中村ら<sup>9)</sup>がアルミニウム粉末等を薄板状に固化成形法として開発した摩擦押し出しが挙げられ、この手法をマグネシウム合金に適用すれば、固相リサイクルと同時に集合組織の制御へ期待ができる。

本研究では、摩擦押し出しによるマグネシウム合金切削屑の薄板状固化成形を試み、押出条件が集合組織および機械的性質に及ぼす影響を調査したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材

供試材には難燃性マグネシウム合金 AZX612 圧延材(板厚 2mm)とし、供試材にフライス加工を施して切削屑を採取した。供試材の化学成分および切削屑の外観写真を表 1、図 1 にそれぞれ示す。

### 2・2 固化成形方法

まず、切削屑を室温において 400MPa の圧力で圧粉成形を施して、約 36×10×5mm の切削屑ビレットを作製した。

表 1 供試材の化学成分[mass %]

Al	Ca	Zn	Mn	Cu	Si	Fe	Mg
6.24	1.96	1.00	0.16	≤0.01	0.03	≤0.01	Bal.



10mm

図 1 切削屑の外観写真

次に、切削屑ビレットを図 2 に示すような底部に細い経路が設けられたコンテナに投入し、パンチを介して圧力を負荷すると同時に、アンビルを駆動させ、経路から材料を押し出成形した。押し出条件は、押し出温度を 300、350、400℃、パンチ圧力を 240MPa、押し出比を 20、出側の押し出速度を 20mm/min にそれぞれ制御した。経路の断面寸法は入側が 36×10mm、出側が 36×0.5mm であり、成形後の板材寸法は厚さが 0.5mm、幅が 36mm、長さが約 36mm とした。ここで、材料の方向指示記号について、押し出方向を ED (Extrusion Direction)、押し出直交方向を TD (Transverse Direction)、板厚方向を ND (Normal Direction) とそれぞれ定義する。なお、切削加工を施す前の圧延材については、圧延方向を RD (Rolling Direction) と定義し、それ以外の方向は押し出しと同一の記号を用いる。

### 2・3 評価方法

固化成形体の評価として、マクロおよびマイクロ組織観察、底面集合組織解析、室温引張試験、室温 V 曲げ試験を実施した。マクロおよびマイクロ組織は、板材の ED-ND 断面を研磨および腐食後、光学顕微鏡を用いて観察した。結晶粒径は切断法に準じて、ED および ND に平行な線分に交差する結晶粒数から補正係数を用いずに求めた。底面集合組織は、(0002) について、Schulz の反射法により、あおり角  $\theta$  から 75°の範囲を 5°毎に X 線回折パターンを測定し、極点図を解析した。また、一部の試料については、マイクロ結晶方位を調べるために 1 $\mu$ m 毎に EBSD 分析を実施した。室温引張試験は、固化成形体から ED (ED サンプル) および TD (TD サンプル) にそれぞれ平行部を持つ試験

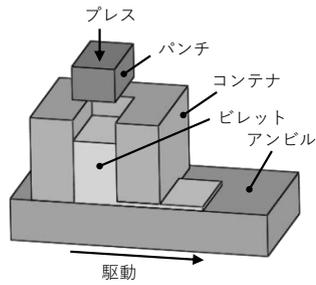


図2 固化成形方法.

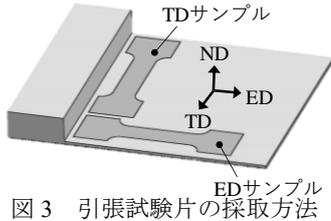


図3 引張試験片の採取方法

片 (平行部長さ: 10mm, 板幅: 4mm) を採取し, 初期ひずみ速度  $1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  の条件下で実施した. 室温 V 曲げ試験は, 幅が 10mm, 長さが 36mm の短冊状の試験片を ED および TD に採取して, 角度が  $90^\circ$ , 幅が 14mm の V 溝を設けたダイおよび角度が  $90^\circ$ , 先端半径が 0.5 から 3.5mm の範囲で 0.5mm 毎に異なる半径の V ポンチを用いて実施した.

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 マクロおよびミクロ組織観察

図4に  $350^\circ\text{C}$  の押出温度で固化成形した板材のコンテナ出口近傍の光学顕微鏡写真を示す. 図4で観察できる鍛流線は, せん断面 (図中に白矢印で示した点  $P_1$ ,  $P_2$  を結ぶ線分) を境界に密になっており, 図中の上部部で観察できる切削屑の輪郭が出口近傍で不鮮明になっている. 図5に  $350^\circ\text{C}$  の押出温度で固化成形した板材のEBSD分析で得られた粒界マップおよび同視野におけるEDS分析で得ら

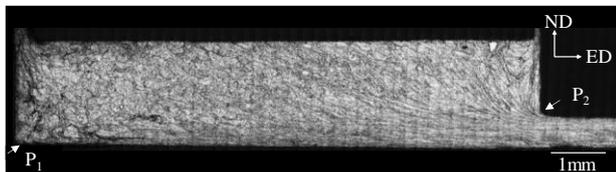


図4 出口部近傍の光学顕微鏡写真

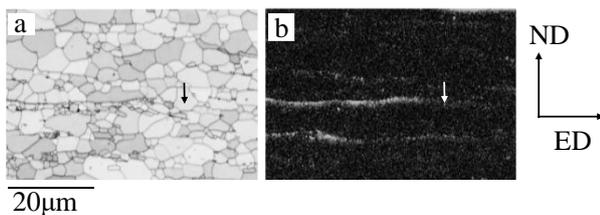


図5 固化成形体のEBSD・EDS分析結果: (a) EBSD粒界マップ, (b) EDS酸素分布マップ

れた酸素マップを示す. 酸素成分は押出方向に多少の凹凸を伴って断続的に分布していることが分かる. また, 図5中に矢印で示した箇所のように, 切削屑同士の接合界面を突出して成長したであろう結晶粒が観察できる. このことから, 加工中に切削屑を覆っている酸化膜が塑性変形により薄く引き延ばされ, 分断されること切削屑同士が接合されていることを示唆している.

図6に各押出温度における固化成形体 (出口通過後) のミクロ組織を示す. いずれの押出温度で固化成形した場合も, 大きな欠陥はなく, 切削屑同士の接合は良好と考えられる. 結晶粒は, 切削加工前の圧延材および押出温度が  $300, 350, 400^\circ\text{C}$  で固化成形した場合において, それぞれ  $8.9, 5.8, 6.6, 8.7\mu\text{m}$  であり, 押出温度が低いほど, より微細であることが分かる<sup>10)</sup>. また, 図5で観察されるように, 酸化物周辺では微細な結晶粒が存在している. これは, 押出成形中の動的再結晶および押出成形後の静的再結晶により生じた新成粒の粒成長が酸化物によって抑制されたためと考えられる<sup>4)</sup>.

#### 3・2 底面集合組織解析

図6にフライス加工を施す前の圧延材および切削屑の固化成形により得られた板材の(0002)極点図および集積強度  $I_{\text{max}}$  を示す. 固化成形体の底面集合組織は, 板面法線方向から反押出方向に約  $10^\circ$  傾斜して発達している. また, 集積強度は圧延材と比較して, 増大しており, 押出温度が高くなるほどこの傾向は顕著である. 底面の傾斜について, Mukai<sup>9)</sup>は, マグネシウム合金 AZ31 に ECAE を複数パス施すことで, せん断面 (ECAE の場合  $45^\circ$ ) と一致することを報告している. 本実験で得られた結果は, せん断面の  $2.86^\circ$  とは異なる原因は, 塑性流動過程における切削屑同士の相対的なすべりおよび材料/コンテナ間の摩擦により, 塑性流動が理論的に求まるせん断面角度が鈍角になったためと推定される. しかし, 底面の傾斜方向は他の報告と一致しており, 底面が傾斜するメカニズムは同様

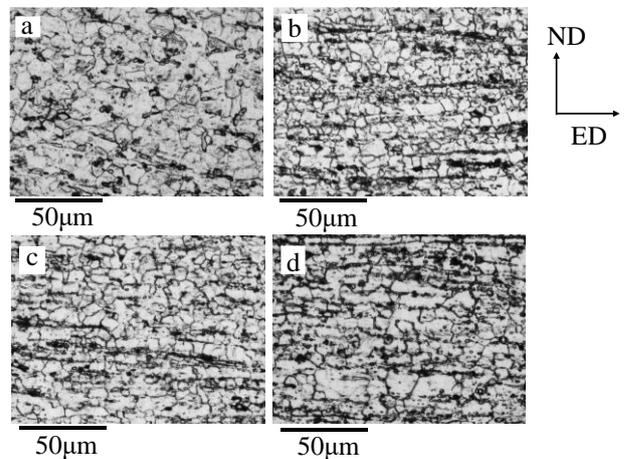


図6 固化成形体のミクロ組織: (a) 圧延材, (b) 押出温度  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $350^\circ\text{C}$ , (d)  $400^\circ\text{C}$

と考えられる。

次に、集積度の増大について、Huang ら<sup>11)</sup>は、AZX912 マグネシウム合金押出材の集合組織と押出温度との関係を調査しており、本研究同様に、高い押出温度ほど、高い集合組織を示すことが報告されている。集合組織の形成過程を調べるために、塑性流動が生じ始める箇所について、EBSD 分析を行った。図 8 に粒界マップと同視野における逆極点マップを示す。図中の白線は方位差  $\theta$  が  $3^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$  の粒界である。この領域においては、細粒と粗粒との混合組織であり、粗粒は切削屑輪郭内に多くの粒が観察でき、結晶方位もランダムな粒が多い。一方、細粒は切削屑輪郭が不明瞭であり、結晶方位は底面が板面に平行に集積しつつあるように観られる。粗粒内には細粒が観察されないことから、切削屑境界あるいは結晶粒界から再結晶が進行して、その過程で底面集合組織が発達したものと考えられる。

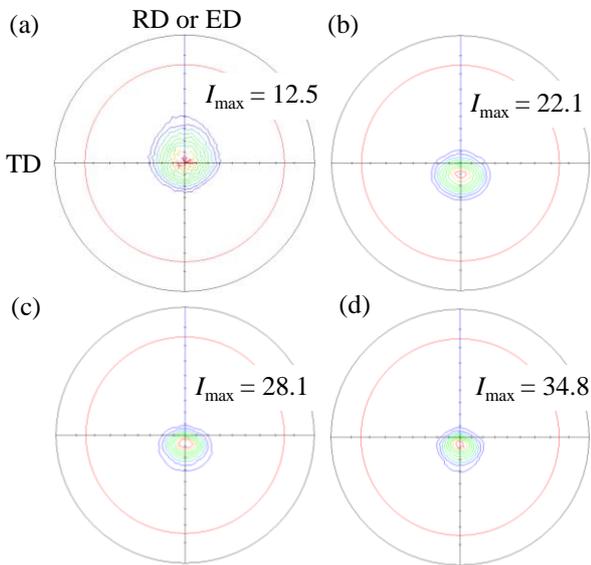


図 7 固化成形体の(0002)極点図：(a) 圧延材，(b) 押出温度 300°C，(c) 350°C，(d) 400°C

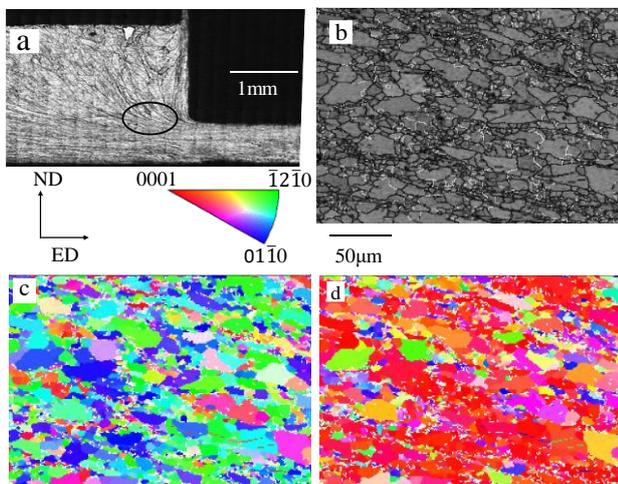


図 8 塑性流動中の EBSD 分析結果 (押出温度は 300°C)：(a) 観察視野，(b) 粒界マップ，(c) IPF マップ (TD)，(d) IPF マップ (ND)

### 3・3 室温引張試験

図 9 に室温引張試験で得られた公称応力-公称ひずみ線図を示す。固化成形後の板材の変形挙動は、ED サンプルでは塑性域において大きな加工硬化を示し、局所伸びの領域が小さいのに対し、TD サンプルでは、加工硬化が小さく、局所伸びの領域が大きい。引張試験で得られた 0.2% 耐力、引張強さおよび破断伸びと押出温度との関係を図 10 に示す。まず、0.2% 耐力は ED サンプルでは、切削加工前の圧延材より小さく、TD サンプルでは、圧延材より増大している。この傾向は、押出温度が 400°C の条件においてより顕著であり、0.2% 耐力が ED サンプルでは 127MPa、TD サンプルでは 223MPa であり、大きな面内異方性を示した。マグネシウム合金の 0.2% 耐力は、集合組織に大きく依存することが報告されている<sup>12,13)</sup>。固化成形体の集合組織は、前述のように、底面が反押出方向に約 10° 傾斜しているおり、集積度が極めて大きい。このため、底面すべりの平均 Schmid 因子は、ED において大きく、TD では小さい値となり、結果として、変形挙動に面内異方性が生じたものと考えられる。

次に、引張強さについて、ED サンプルではいずれの押出温度でも圧延材と同等以上であるのに対し、TD サンプルでは、押出温度が 400°C 未満の押出温度では、引張強さ

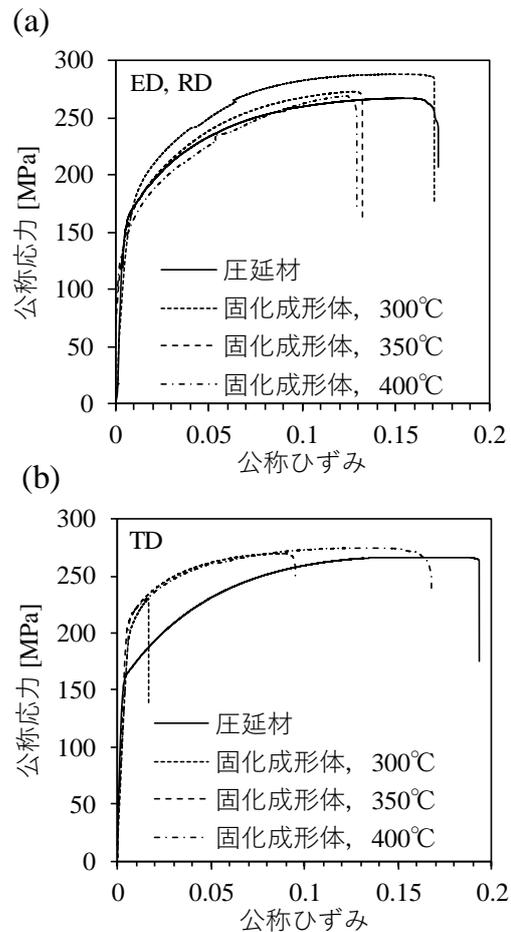


図 9 室温引張試験の公称応力-公称ひずみ線図：(a) RD および ED サンプル，(b) TD サンプル

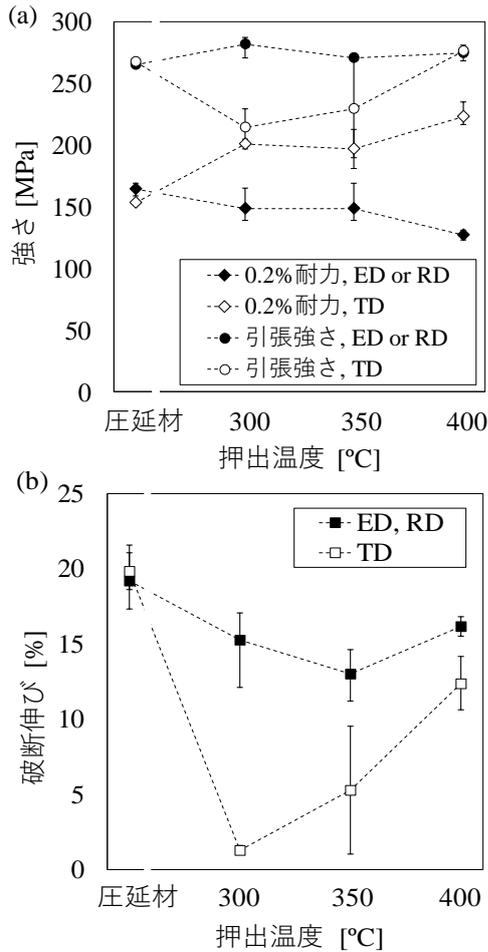


図10 引張試験結果：(a) 押出温度と0.2%耐力および引張強さとの関係，(b) 押出温度と破断伸びとの関係

が圧延材と比較して引張強さが小さいが、押出温度が400°Cの場合は、圧延材と同等以上である。また、破断伸びは全体的に圧延材よりも小さい値を示しており、特にTDサンプルにおいては、押出温度が400°C未満の場合に著しく小さいが、押出温度が400°Cの場合では、最大で14.2%の伸びを示した。押出温度と機械的性質との関係は、EDにおいては押出比に応じたせん断ひずみの付与により比較的低温で切削屑同士の固相接合が可能であるが、TDにおいては静水圧成分による切削屑相互の流動や塑性変形による原子間距離の近接のみのため、押出温度が高温になるほど変形抵抗の低下および原子拡散の促進が強固な接合に寄与したためと推定される。

### 3・4 室温V曲げ試験

V曲げ試験は、引張試験において10%以上の破断伸びが得られた400°Cの押出温度で固化成形した板材について実施した。曲げ試験後に稜線上の亀裂の有無を観察し、亀裂が生じない最小曲げ半径 $R$ と板厚 $t$ との関係からV曲げ限界( $R/t$ )を求めた。図11に試験後の稜線部写真の一例、図12に圧延材と固化成形体のV曲げ限界をそれぞれ示す。固化成形体の曲げ成形性は、EDサンプルでは、

圧延材より著しく悪く、TDサンプルでは同程度である。底面集合組織を傾斜制御したマグネシウム合金板材について、成形性が向上することが報告されており<sup>14)</sup>、本研究結果と異なる。そこで、EDサンプルとTDサンプルの破壊様式がどのように異なるかを調べるために、前節の引張試験後の試験片について破面観察を実施した。図13に押出温度400°Cで固化成形した引張試験片の破面のSEM像を示す。EDサンプルは、図13(a)のような全体的に凹凸が少ないせん断的な破壊が生じたであろう破壊様式であるのに対し、TDサンプルでは、複数の箇所で見られるような局部延性の高いディンプル破壊が観察された。従って、EDサンプルでは、局部伸びに先立ってせん断帯が形成されたと推定される。V曲げ試験においても、比較的小さな曲げ半径においても、引張側表面に近傍でせん断帯が形成され、割れが生じやすいと考えられる。この結果から、マグネシウム合金板材の二次成形性向上には、底面すべりの平均Schmid因子増大のみならず、局所的な変形を生じさせないために各結晶粒におけるSchmid因子の偏差縮小や集積度の緩和などの制御が同時に必要であることが示唆された。

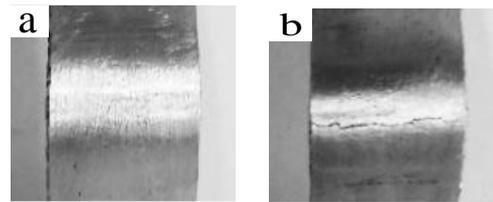


図11 室温V曲げ試験後のサンプル：(a) 亀裂なし，(b) 亀裂あり

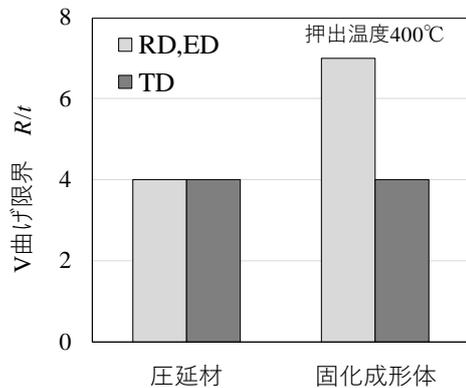


図12 室温V曲げ試験結果

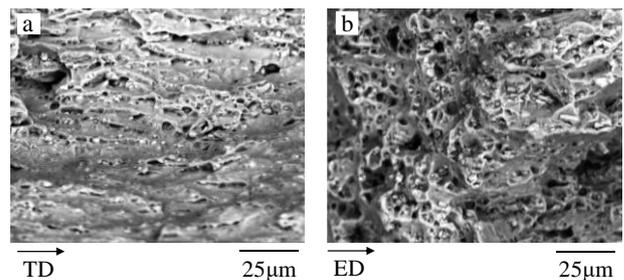


図13 引張試験後の破面のSEM像（押出温度：400°C）：  
(a) EDサンプル，(b)TDサンプル

#### 4. 結言

本研究では、AZX612 難燃性マグネシウム合金切削層の薄板状への固化成形および集合組織の制御を摩擦押し出し法により試みた。その結果、以下のような知見を得た。

- 1) 押し出温度が 400°C で固化成形した板材は、ED サンプル、TD サンプルともに十分な機械的性質が得られ、固化成形が可能であることが示唆された。
- 2) 固化成形体の集合組織は、底面が反押し出方向に約 10° 傾斜した。また、集合組織の集積度は、極めて高く、押し出温度が高いほどこの傾向は顕著であった。傾斜配向した底面の影響を受けて、0.2%耐力は切削加工前の圧延材と比較して、ED サンプルで減少、TD サンプルで増大したため、結果的に大きな面内異方性を示した。
- 3) 室温 V 曲げ成形性は、ED サンプルにおいて圧延材より著しい低下が観られた。この原因は、引張側表面に近傍でせん断帯が形成されたためと推定された。これにより、マグネシウム合金の成形性向上には、底面すべりの Schmid 因子の偏差を小さくする結晶方位制御ならびに集積度の緩和によって、局所的な変形を抑制することが有効であることが示唆された。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 28 年度奨励研究助成を受けて実施しました。謝意を示します。

#### 参考文献

- 1) A.A.Luo: *J. Magnes. Alloys*, **1** (2013), 2.
- 2) 鈴木一孝・斎藤尚文・黄新勝・湯浅元仁・千野靖正: *軽金属*, **66-5** (2016), 266.
- 3) Y.Chino・T.Hoshika・J.S.Lee・M.Mabuchi: *J. Mater. Res.*, **22-3** (2006), 756.
- 4) 千野靖正・馬淵守: *軽金属*, **57-6** (2007), 250.
- 5) 千野靖正・馬淵守: *塑性と加工*, **44-504** (2003), 15.
- 6) 會田哲夫・高辻則夫・松木賢司・鎌土重晴・小島陽: *軽金属*, **54-11** (2004) 532.
- 7) 高津正秀・喜井健二・長田祐希・西尾弘之・東健司・井上博史: *軽金属*, **60-5** (2010) 237.
- 8) T.Mukai・M.Yamanoi・H.Watanabe・K.Higashi: *Scr. Mater.*, **45** (2001) 89-94.
- 9) 中村保・平岩正至・富沢康治: *日本機械学会論文集 C 編*, **59-557** (1993) 193.
- 10) 酒井拓: *日本金属学会会報*, **22-12** (1983), 1036.
- 11) X.Huang・Y.Chino・M.Yuasa・H.Ueda・M.Inoue・F.Kido・T.Matsumoto: *Mater. Sci. Eng. Ser. A*, **679** (2017) 162.
- 12) Z.Yu, H.Choo, Z.Feng, S.C.Vogel: *Scr. Mater.*, **63** (2010) 1112.
- 13) J.Suh・J.V.Hernández・D.Letzig・R.Golle・W.Volk: *Mater. Sci. Eng. Ser. A*, **650** (2016) 523.
- 14) Q.Wang・B.Jiang・A.Tang・S.Ma・Z.Jiang・Y.Chai・B.Liu・F.Pan: *Mater. Sci. Eng. Ser. A*, **689** (2017), 395.