

foilメタラジ-を利用した急凝固Mg箔を 基材とする複合材料の開発

姫路工業大学 工学部 材料工学科

助教授 岩崎 源

(平成3年度研究開発助成 AF-91011)

1. 研究の背景

マグネシウムは、アルミニウムより軽量であり、強度と耐食性が向上すれば、アルミニウムに代わって多くの用途が開けることは間違いない¹⁾。その上鉄鋼、アルミニウム、銅など重要な金属材料が資源の大半または全てを海外からの輸入に頼っている中でマグネシウムは海水中に豊富に含まれるため海に囲まれた日本においては十分に自給自足が可能な金属である²⁾。

しかし、現在マグネシウムの需要の大部分がアルミニウム合金添加剤としてであり、マグネシウム合金としての需要は極一部である。その理由として、マグネシウム合金の大部分が鋳物用合金であることからわかるように成形が困難であることが挙げられる。そのため、加工熱処理による組織制御も制限され、微細組織をつくることは容易ではなく、強度をはじめ耐食性の向上も限界にきているのが現状である。

そこで飛躍的な材質改善を考える場合に他の合金で実証されている急凝固法がある。急凝固により期待される事象として組織の微細化及び新しい合金相の形成がある。組織の微細化に関しては、Mg-Li合金でインゴット材より結晶粒径が1/30に、またMg-2wt%Mnでは1/12に微細化することが報告されている³⁾。

そして、新しい合金相の形成については、Mg-23.3at%Znでアモルファス相が⁴⁾、Mg₃₂(Al, Zn)₄₉合金で準結晶相が形成されることが報告されている⁵⁾。

また、急凝固により得られる合金はその性質上、粉末、箔など微少なものであり、製品化するにはこれらをバルク化することが必要である。バルク化する過程での加熱による結晶粒の粗大化が問題となるが希土類元素が組織安定化剤として働くことがC. F. Changらにより報告されている⁶⁾。

そこで本研究では、まだ報告のされていないMg-Al系、Mg-Al-Y系の合金について、単ロール急凝固法で急凝固箔を作製し、マイクロ組織と生成相及び機械的強度を調査することを目的とした。また、急凝固箔のバルク化について、O. D. Sherbyらにより研究が行われているfoilメタラジ-と呼ばれる積層材作製技術⁷⁾を応用することとし、作製した板材の機械的性質の調査も併せて行った。

2. 試料の作製及び強度試験法

2.1 試料の組成

本研究において作製し試験した試料の組成は、Table 1に示すとおりである。

2.2 試料の作製

(1) インゴットの作製および溶体化処理

高純度Mg, Al、さらには、Mg-Y母合金をひょう量し各合金の成分調整を行った後、アルゴンガス雰囲気中で高周波加熱炉による溶解、鋳造で、25x25x約50mmのインゴットを作製した。そしてアルゴンガス雰囲気中、673Kで86.4ksの均質化処理を行った。

(2) 急凝固Mg合金箔の作製

使用した急凝固装置は日新技研製単ロール式非晶質金属作製装置で、回転する直径300mmの銅製ロール上に熔融金属を噴射し急凝固箔を作製する方式である。

まず、(1)で作製した合金約6gを石英管にいれ、アルゴンガス雰囲気中で高周波加熱により溶解、約1130Kでアルゴンガス圧(0.2kf/cm²)により800rpmで回転する単ロールに噴射させ連続した厚さ80~120μm、幅3~5mmの箔を作製した。

(3) foilメタラジ-によるバルク材の作製

合金箔を長さ約40mmに切断し4枚積層し型くずれしないように市販のアルミニウム箔で包み、潤滑剤黒鉛を表面に塗布する。それを623Kの炉内に60s保持した後、圧下率約70%の圧縮変形により各合金箔を接合し板状のバルク材を作製する方法を用いた。

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Specimen NO.	Al	Y	Mg
	(wt%)		
1	5	1	bal.
2	5		bal.
3	9	1	bal.
4	9		bal.
5	12	1	bal.
6	12		bal.
7	15	1	bal.
8	15		bal.
9	33	1	bal.
10	33		bal.

炉内温度とポンチ表面温度についてそれぞれ温度制御を行った。

(4) 比較材の作製

(1) で作製した均質化処理材から厚さ4.5mmの板を切り出し、523Kで圧下率約70%の圧延およびアルゴンガス雰囲気中、573K、0.5hでの再結晶焼鈍を行い、比較材を作製した。

2.4 引張試験

引張試験は、加熱炉を取り付けたインストロン型引張試験機を使用した。試験温度を室温、373K、473K及び573K、クロスヘッド速度0.5mm/min一定とした。箔の引張試験片形状は、長さ約40mm、ゲージ長さ25mm、幅3mmとし、特殊なチャックを作製して使用した。バルク材の引張試験片は長さ40mm、幅6mm、包んでいたアルミニウム箔をゲージ長さ10mmの部分のみ取り除いたものである。

2.5 組織観察

各試料について、光学顕微鏡での組織観察を行い、急凝固箔は走査電子顕微鏡及び透過電子顕微鏡も行った。

2.6 硬さ試験

箔およびバルク材の硬さ測定は荷重25gで幅方向に垂直な面で行った。

3. 実験結果

3.1 X線回折による組織の同定

X線回折法によるMg-Al系及びMg-Al-Y系急凝固箔の組成を調べた結果、Alの添加量5-9wt%ではMgとAlの化合物はなく、Alはすべて固溶しているものと考えられる。添加量12-33wt%ではMgとAlの中間相である $Mg_{17}Al_{12}$ の二相であることがわかった。また、Yの析出物は検出されず、すべて固溶しているものと考えられる。

3.2 急凝固箔の組織

Fig. 1に急凝固箔の断面の光学顕微鏡写真の一例を示す。この図より急凝固箔はMg-33wt% Alにおいて、ロール非接触面側に共晶組織が一部現れている以外は非常に微細な組織を有していることがわかる。また、Mg-5wt% Alではロール接触面（下面）から非接触面（上部）へと極めて細いストライエーションが直線的に伸びていて、一方向凝固に近い凝固過程であったことを示している。Fig. 2は同じくMg-5wt% Al急凝固箔の透過電子顕微鏡写真である。細いストライエーションは幅やく0.3-0.5 μm の細長いデンドライト組織であることがわかる。しかもデンドライト内は転位密度が極めて高く、急冷時のひずみが多く残っていることを示している。さらに、この急凝固箔に573Kで10ksの焼鈍を行ったときに観察されたTEM写真をFig. 3に示す。焼鈍後の組織はデンドライトが消滅し、方向性を持った細長い回復粒になっている。転

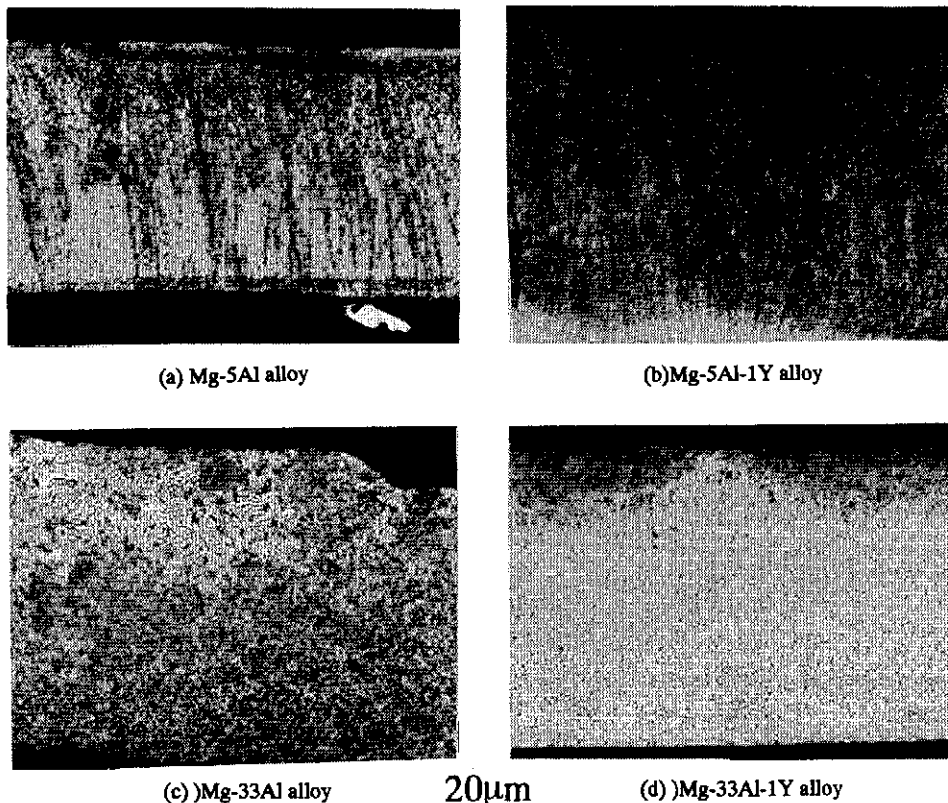
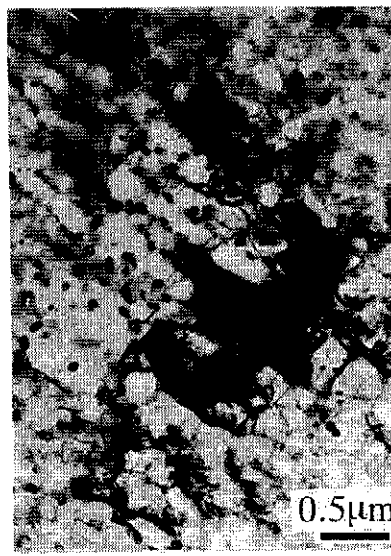


Fig. 1 Optical micrographs showing solidification behaviour.



Fig. 2 Transmission electron micrograph showing a microstructure of ribbon at a plane parallel to the chilled surface of Mg-5Al-1Y alloy.



(a) Mg-5Al alloy



(b) Mg-5Al-1Y alloy

Fig. 3 Transmission electron micrographs showing microstructures of two alloys after annealing at 573K for 10ks.

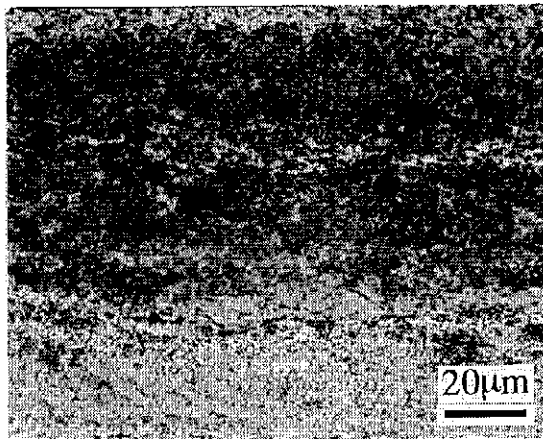


Fig. 4 Optical microstructure of lamination after consolidation by a hot upsetting at 573K viewing from a direction perpendicular to that of compression for Mg-5Al-1Y-0.5Si alloy.



Fig. 5 Transmission electron micrograph of the laminations of Mg-5Al-1Y alloy after consolidation by a hot upsetting at 573K.

位密度はまだ高く、幅約 $0.5\mu\text{m}$ の微細な亜結晶粒からなる組織である。組織内には直径 $0.1\mu\text{m}$ 程度の小さい粒状の析出物が結晶粒界に沿って多く存在するのがわかる。この析出物は元素分析から Mg_2Si であることがわかった。このSiは急凝固箔作製の過程で石英チューブから混入したものと考えられる。結果的には Mg_2Si 粒子が微細であるため亜結晶粒の成長を抑制する働きをしていると思われる。Yの添加によりFig.3 (b) でわかるように結晶粒内は転位密度が高く回復が遅れることがわかる。尚、Al量が33wt%の場合は急凝固箔は非常に脆くTEM観察を行うことが出来なかった。

3.3 フォイルメタラジ-法により作製した急凝固箔積層材の組織

Fig. 4 にMg-5Al-1YおよびMg-15Al-1Y積層材の接合断面組織を、また、Fig. 5 にMg-5Al-1Y積層材のTEM写真を示す。Fig. 4 からわかるようにAl添加量が多くなると箔の接合状態が悪くなるようである。一方ミクロ組織はTEM写真でわかるように、積層化の過程で急凝固箔組織は回復組織から再結晶組織へと変化し、結晶粒径 $1-1.5\mu\text{m}$ の微細組織となっていることがわかる。このようにMg-5wt% Al急冷材は動的再結晶型の合金であるといえる。この傾向はY添加の場合により顕著であった。その理由は固

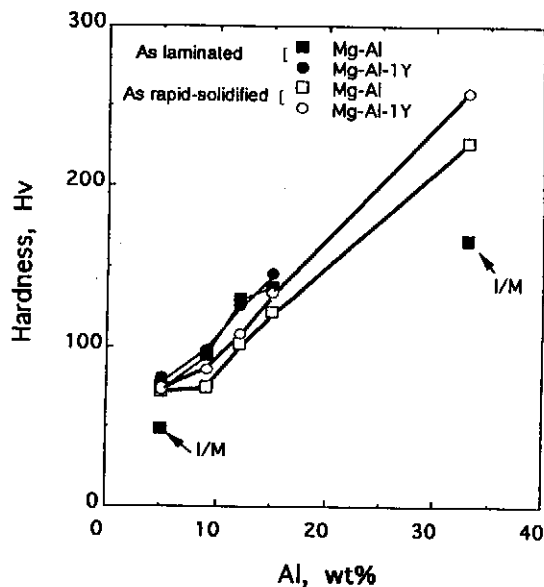


Fig. 6 Variation in hardness of the rapid-solidified alloys and the laminated alloys.

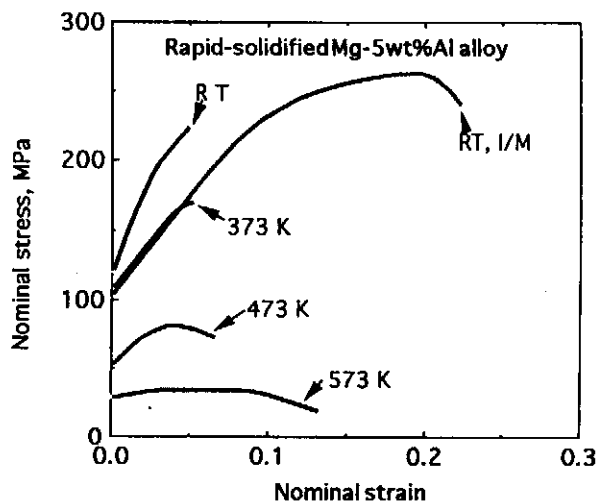


Fig. 7 Nominal stress vs nominal strain for the rapid-solidified Mg-5Al alloy at elevated temperatures.

溶したY原子による転位の固着が増したためであると推察される。

3.4 急凝固箔および積層材の機械的性質

(1) 硬度

Fig. 6 に各合金の急凝固箔および積層材のピッカース硬度を、一部I/M材の硬度とともに示す。各合金の硬度はAl添加量とともにほぼ直線的に増加し、急凝固箔の硬度はI/M材より50~80%程度上昇することがわかる。これは急凝固箔の結晶粒微細化の他に、転位密度増加と固溶Al量の増加による効果であると思われる。さらに、5から15wt% Al添加の場合について積層材の硬度も示している。

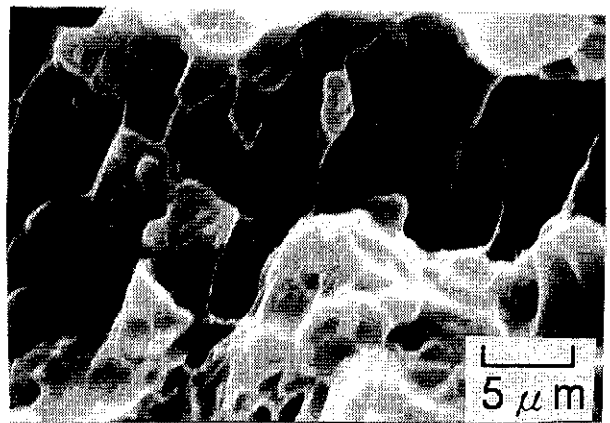


Fig. 8 SEM micrograph showing voids in the rapid-solidified Mg-5Al alloy.

積層化の過程で硬度は低下せず、逆に上昇する傾向があることがわかる。動的再結晶の影響で微細結晶粒組織が維持できたことによると思われる。

(2) 引張変形特性

Fig. 7 に Mg-5wt% Al急凝固箔について、室温、373K、473Kおよび573Kにおける公称応力-公称ひずみ線図を示す。急凝固箔の引張強さはI/M材に比較して硬度ほどには向上していない。破断伸びはI/M材の方が大きくなっている。このように硬度が上昇したにもかかわらず急凝固箔の強度が上昇しなかったのは、Fig. 8の破面写真でわかるように、箔の内部に急凝固時にできた多くのポイドが含まれているためであると思われる。Alの添加量が33wt%と増すと、延性が極端に低下し、箔を直接チャッキングすることができなくなったため引張試験は行っていない。

Fig. 9は積層材の応力-ひずみ曲線を示す。(a)はMg-5wt% Al材、(b)はMg-5wt% Al-1wt% Y材である。温度573Kのもとで圧縮率70%の圧縮変形を与えることで積層化を行ったところ、これらの図でわかるように降伏応力、引張強さともにI/M材より著しく向上した。伸びも改善され、室温で約5%を示した。このように機械的性質が急冷箔より改善された理由は積層過程で内部欠陥が除去されたこと、動的再結晶が進んでマイクロ組織に方向性がなくなったためと思われる。とくにYの添加は組織の微細化に効果があり、それゆえ、強度が増すことがわかる。473Kでの降伏応力はI/M材の室温での値と同じであることは注目すべきである。

Fig. 10はMg-Al-1wt% Y系積層材の引張強さをAl添加量に対して示している。この図はAl量が増しても引張強さは増加しない結果となっている。これは本研究で試験したフォイルメタラジー法による積層化が不完全なものであったことを示している。それは、Alの増加とともに急冷

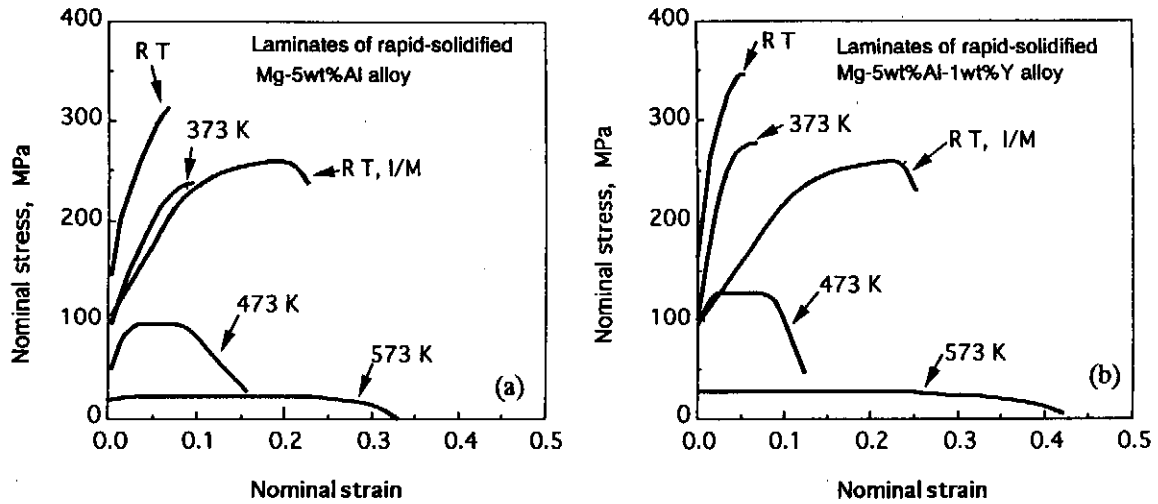


Fig. 9 Nominal stress vs nominal strain for the laminated Mg-5Al alloy (a) and Mg-5Al-1Y alloy (b) at elevated temperatures.

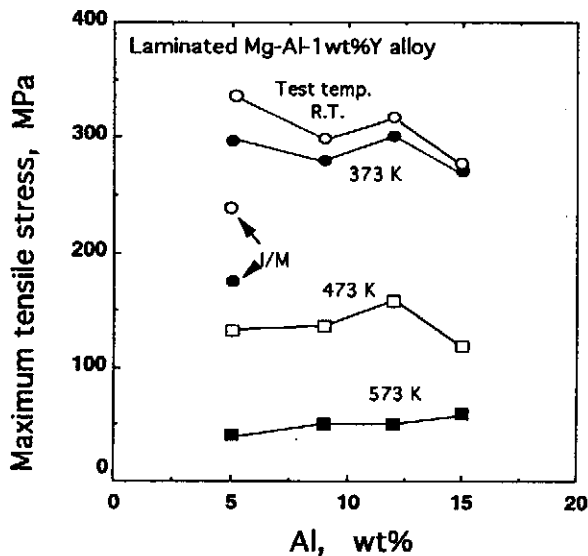


Fig. 10 Variation in ultimate tensile strength of the laminated alloys at elevated temperatures.

の延性が乏しくなり接合が困難となるためであって、積層化の方法に改善が必要である。

4. 結 言

マグネシウム合金の機械的性質の向上を目的として、Mg-Al系について急冷凝固箔を作製し、フォイルメタラジー法により積層材を作ることを試みた。そして、それらについて硬度、降伏応力および引張強さ等の機械的性質を、室温から573Kまでの温度範囲で調べた。その結果以下のような成果を得た。

- (1) 試験したすべての合金において、急冷凝固によりサブミクロンオーダーの微細結晶粒組織が得られた。

- (2) すべての合金において急冷凝固箔はI/M材よりも50-80%硬度が上昇した。
- (3) Mg-5wt%AlおよびMg-5wt%Al-1wt%Y合金急冷凝固箔の強度は、内在する欠陥のためI/M材よりも低くなったが、573Kでの圧縮変形による箔の積層化により欠陥が減少し強度が大幅に向上した。
- (4) 1wt%のYを添加することにより、急冷凝固箔の高温での組織安定性が増し、結晶粒粗大化が抑制でき、硬度の上昇、積層材の強度向上が得られた。
- (5) Mg-(9-33wt%)Al合金の急冷箔は、Al量とともに硬度は高くなるが延性が減じ、フォイルメタラジー法による積層化は困難であることがわかった。今後改善を行う必要がある。

参考文献

- 1) Magnesium Technology, The Institute of Metal, (1987), 36
- 2) 根本 茂, 軽金属, 27 (1986), 403
- 3) F. F Hauser, Trans. Amer. Soc Metals, 50 (1958), 129
- 4) Ivana Stulikova, International Journal of Rapidly Solidification, 3 (1987), 185
- 5) Subash Chandra, Philosophical Magazine, 58 (1988), 185
- 6) C. F. Chang, Rapidly Solidified Material, eds P. W. Lee and R. S. Carbonara, Amer. Soc. for Metals, (1985), 129
- 7) O. D. Sharby, Materials Science and Engineering, A125 (1990), 195