論説



AZ61 鋳造材の熱間加工性に及ぼす熱処理と Ca 添加の影響

高林宏之*,清水哲也*

Effects of Heat Treatment and Calcium Addition on Hot-Workability of Cast AZ61 Alloy

Hiroyuki Takabayashi and Tetsuya Shimizu

Synopsis

Recently magnesium alloys sheets have been widely applied to the chassis of electronics appliances such as laptop PCs, cellular phones, digital cameras. So far AZ31(Mg-3 mass%Al-1 mass%Zn) with relatively good hot-workability has been used for the material of such applications. On the other hand higher strength sheets are strongly required because high rigidity and stiffness are necessary to the chassis with smaller form factors.

In this study the effect of heat treatment and small amount of calcium addition up to 0.03 mass% on the hot-workability of cast AZ61(Mg-6 mass%Al-1 mass%Zn) alloy was investigated.

Although AZ61 has poor hot-workability in the as-cast condition, it drastically improves by heat treatment at 673 K for 360 ks because of the dissolution of β -Mg₁₇Al₁₂ phase that becomes the origin of crack.

Heat treated AZ61 with small amount of calcium addition has better hot-workability than that without calcium addition. That is due to the suppression of grain growth in the heat treatment by existing calcium bearing inclusions as small particles with pinning effect.

The hot workability of AZ61 with 0.01 mass% calcium is as good as that of AZ31, a conventional magnesium alloy for hot rolling.

1. 緒 言

実用金属中で最も軽いマグネシウムは、再溶解・精錬に必要なエネルギーが低く、リサイクル性に優れた合金りであり、自動車・自動二輪車部品、家電製品などのさまざまな分野で環境問題対策素材として注目を集めている。また製法面では、従来用いられてきたダイキャスト、チクソモールド法の他、国内の圧延用素材の供給環境が整ってきたことから、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ、デジタルカメラなどの携帯用電子機器筐体を中心に圧延板材の適用が増加している^{2),3)}.

現状,上記筐体用途には、Mg 合金の中では比較的良好な加工性を有する AZ31(Mg-3 mass%Al-1 mass%Zn) 合金が,主に使用されている。一方で携帯用電子機器類は小型

化に伴う薄肉・堅牢化が進んできており、使用される素材の高強度化のニーズが高まっている。AZ31合金では、主に結晶粒微細化による強度および延性の向上が図られているものの⁴⁾、工業規模の製造において結晶粒微細化による強度の向上には限界があり、材料自体に、より高い強度を有することが求められるようになってきている。

そこで本研究では AZ31 合金に比べ高強度が得られる AZ61(Mg-6 mass%Al-1 mass%Zn) 合金に着目し, 鋳造状態と溶体化処理後の熱間加工性を評価した. またこの際, AZ31 合金と同様に, AZ61 合金においても結晶粒微細化が加工性の向上に有効であると考え,結晶粒径を制御する手法として, Ca 系化合物を利用することを併せて検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試材

Table 1 に今回用いた供試材の化学成分を示す。0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金は, 高周波誘導加熱炉を用いて SF_6 + Ar の混合ガス中にて溶製し,120 mm × 120 mm × 350 mm の形状に造塊した。組織調査用の試料はインゴットミドル部の 1/4 幅,1/4 厚さ位置にて採取し,加工性評価用試料は,インゴットミドル部からボトム部間にて採取した。熱処理は,試料を 673 K に保持した電気炉内に挿入し,72 ks,あるいは 360 ks 保持した後,水冷却 (WC) する条件で実施した.

なお,比較材の AZ31 合金は,市販の厚さ 150 mm ×幅 550 mm ×長さ 1400 mm のスラブ材を用い,組織調査,加工性評価用試料は 1/2 長さ,1/2 幅の表層付近より採取した.熱処理は,試料を 673 K に保持した電気炉内に挿入し,72 ks 保持した後,水冷却する条件で実施した.

現状,Ca の存在形態に関しては諸説あるが,本研究では Ca を最大で 0.03 mass% 程度しか添加していないため,得られる組織は,Fig.1 の Mg-Al-Zn 系状態図 5 から,主に α -Mg と β - $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物の二相であると考えられる.Fig.2 に,市販されている Thermo-CALC 社製シミュレーションソフト(Thermo-CALC AB ver.Q/Mg data base ver.2)で作成した Mg-Al-Zn 系状態図を示す.これより平衡状態における融点,凝固点,共晶温度, β - $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物析出温度は,それぞれ 889 K,770 K,709 K,581 K と算出される.また同シミュレーションソフトを用いて各温度における α -Mg および β - $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物中の構成成分を Table 2 に示す.

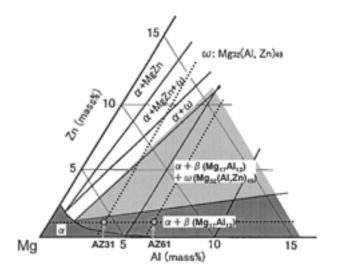


Fig.1. Mg-Al-Zn ternary phase diagram at 298 K.

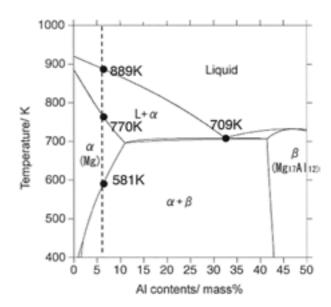


Fig.2. Calculated compositions of the phases of Mg-Xmass%Al1 mass%Zn base alloy by Thermo-CALC.

Alloy	Si	Al	Zn	Mn	Fe	Ca	Cu	Ni	Mg
0 mass%Ca	0.003	5.20	0.80	<0.001	0.013	<0.001	<0.003	<0.005	Bal.
0.01 mass%Ca	0.003	5.23	0.81	0.04	0.006	0.013	<0.003	<0.005	Bal.
0.03 mass%Ca	0.004	4.93	0.75	0.05	0.007	0.025	<0.003	<0.005	Bal.
AZ31	0.01	2.95	1.13	0.46	0.006	-	<0.003	<0.005	Bal.

Table 2. Calculated compositions of the phases of AZ61 alloy by Thermo-CALC(mass%).

Temp.[K]	Phase	Mg	Al	Zn	
700	α-Mg	93	6	1	
600	α-Mg	93	6	1	
500	α-Mg	95.8	3.4	0.8	
500	β-Mg ₁₇ Al ₁₂	55.3	40.3	4.4	
400	α-Mg	98.2	1.3	0.5	
400	β-Mg ₁₇ Al ₁₂	54.8	40.6	4.6	

2. 2 試験方法

2. 2. 1 ミクロ組織観察

ミクロ組織は、鋳造状態および溶体化処理後の状態について、6%ピクリン酸エタノール(100 ml)、蒸留水(10 ml)、水酢酸(5 ml)エッチング液を用いて、供試材の長手方向に対し垂面を光学顕微鏡にて観察した。

2. 2. 2 組織の同定

組織の同定は、ミクロ組織試料を用いて、ミクロ組織観察と同様の面にて XRD:X-ray Diffraction、SEM/EDX: Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Micro Analyzer にて実施した.

2. 2. 3 示差熱分析

溶体化処理温度の選定のため、鋳造状態の試料を用い、 高純度アルゴン気流中、昇温速度 10 K/min にて 903 K ま で加熱する条件にて、DTA: Differential Thermal Analysis (示 差熱分析) を実施した.

2. 2. 4 熱間加工性

熱間加工性の評価には,下記の高温高速引張試験,および圧延試験を実施した.

2.2.4.1 高温高速引張試験

高温高速引張試験の概略を Fig.3(a) に示す. 試験片形状は直径 6 mm, 平行部の長さ 90 mm とし, 軸方向が供試材の長手方向と一致するように採取した. 通電加熱により所定の温度 (523, 623, 673, 693 K) まで 200 s で加熱し, 60 s 保持後, 引張速度 50.8 mm/s で引張破断させた. その際の変形抵抗と破断絞りを測定した.

2.2.4.2 圧延試験

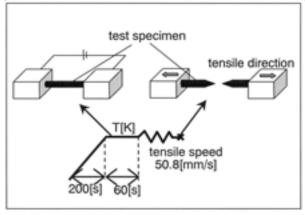
圧延試験の概略を Fig.3(b) に示す. 試験片形状を厚さ 10 mm ×幅 50 mm ×長さ 150 mm とし, 圧延方向が供試材の長手方向と一致するように採取した. 試験は試験片を 673 K で 20 min 加熱処理した後, 1 パスあたり約 30 % の圧下率にて圧延を実施し, 厚さ約 2 mm の板材になるまで, 前述の加熱と圧延を繰り返した.

3. 結果および考察

3. 1 ミクロ組織観察

供試材の光学顕微鏡による観察結果を Fig.4 に示す. 供試材 0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金は, 平均結晶粒径がいずれも約 100μ m であり, AZ31 合金に比較すると小さい結晶粒径となっていた. また, 0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金では, 結晶粒界・粒内に最大で百数十 μ m にもなる塊状化合物と, 塊状化合物周辺, あるいは結晶粒界部に共晶状の化合物が観察された.

0 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金の XRD 結果を Fig.5 に示



(a) high speed tensile test at elevated temperature.

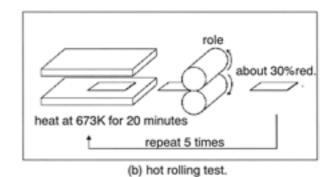


Fig.3. Schematic illustrations of (a)high speed tensile test at elevated temperature and (b)hot rolling test.

す. Fig.2, 3 の状態図から予想されたように,両合金とも α -Mg と β -Mg $_{17}$ Al $_{12}$ の二相が同定された. また,両合金の SEM/EDX の測定結果を Fig.6 に示す. Table 2 の計算状態図から得られた各相の構成成分と比較すると,結晶粒界・粒内に観察される塊状化合物は Mg, Al 比から β -Mg $_{17}$ Al $_{12}$ 化合物であると考えられる. また,Ca 添加した0.03 mass%Ca 合金では, β -Mg $_{17}$ Al $_{12}$ 化合物中への Ca 固溶が確認される. 一方,共晶状の化合物はマトリックスとの成分の比較から, β -Mg $_{17}$ Al $_{12}$ 化合物と α -Mg より構成されると考えられる. なお,本合金系の組織には,他にも少量ではあるが,結晶粒界,粒内において数十 μ m の板状 Al-Mn 系化合物,結晶粒内において数十 μ m の粒状 Al-Fe 系,Al-Fe-Mn 系化合物,および結晶粒界部に見られる塊状 Mg,Si 化合物が存在する.

次に、溶体化処理実施後の光学顕微鏡による観察結果をFig.7 に示す。ここで溶体化処理温度は後述する示差熱分析の結果から、 β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物の溶融開始温度直下の673K に決定した。溶体化処理(673 K × 72 ks, 360 ks)材では、本件の調査範囲内で加熱保持時間によらず、供試材0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金には共晶状、

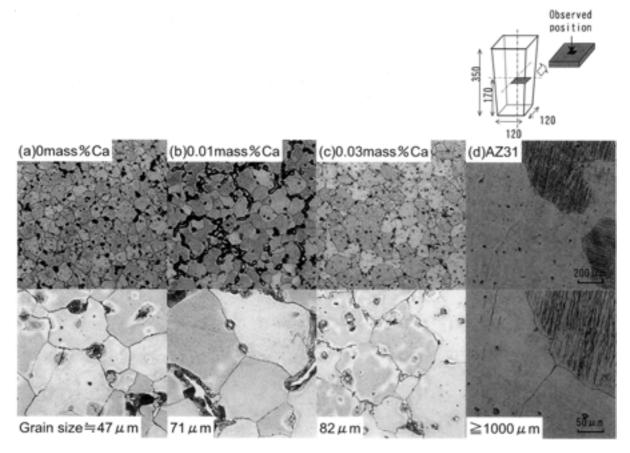


Fig.4. Microstructures of experimental alloys in the as-cast condition.

あるいは結晶粒内・粒界 β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物が認められなかったことから、これらの化合物は母相へ固溶したものと考えられる。また、結晶粒径の変化を見ると、Ca を添加した 0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金に比較して、Ca を添加していない 0 mass%Ca 合金では溶体化処理時間の増加にともない結晶粒が著しく粗大化していた。一方、0.01 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金の結晶粒径は、溶体化処理673 K \times 360 ks/WC 後も結晶粒の成長が抑制されていた。

溶体化処理($673~K \times 360~ks/WC$)後の SEM/EDX の測定結果を Fig.8 に示す、0~mass%Ca 合金では,結晶粒成長抑制に寄与するような化合物の存在は認められなかった。このため 0~mass%Ca 合金では $\beta~Mg_{17}Al_{12}$ 化合物の固溶化後,結晶粒の成長を抑制する効果が得られず,加熱時間の増加とともに結晶粒が著しく粗大化したものと考えられる。一方, $Ca~添加した~0.03~mass\%Ca~合金では結晶粒界に数 <math>\mu~m$ の粒状 Ca~系化合物の存在が確認される。このため $\beta~Mg_{17}Al_{12}$ 化合物の固溶化後,結晶粒の成長抑制に,Ca~系化合物の存在が寄与したものと考える。

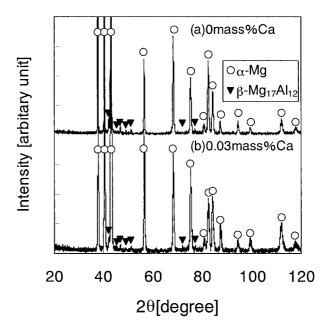


Fig.5. XRD patterns of (a)0 mass%Ca and (b)0.03 mass%Ca alloy in the as-cast condition.

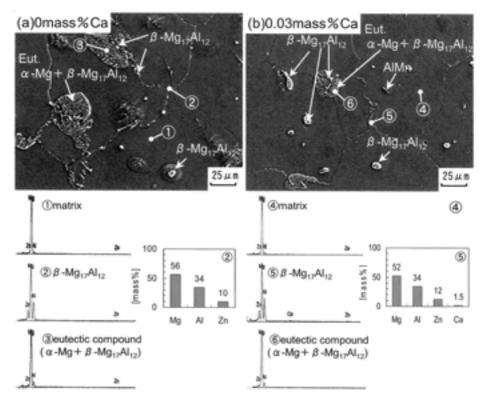
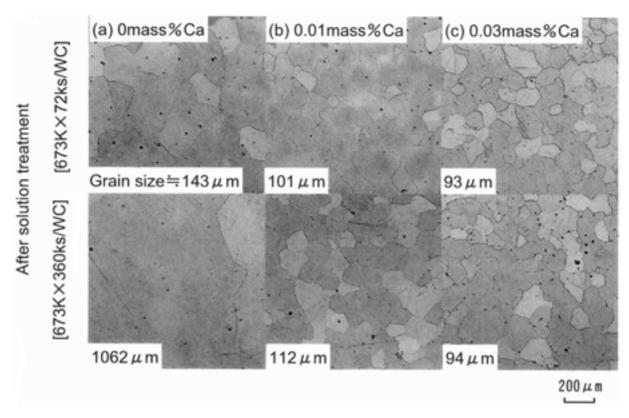


Fig.6. SEM images and EDX analysis of (a)0 mass%Ca and (b)0.03 mass%Ca alloy in the as-cast condition.



 $Fig. 7.\ Microstructures\ of\ the\ (a) 0\ mass\% Ca,\ (b) 0.01\ mass\% Ca,\ and\ (c) 0.03\ mass\% Ca\ alloys\ after\ solution\ treatment.$

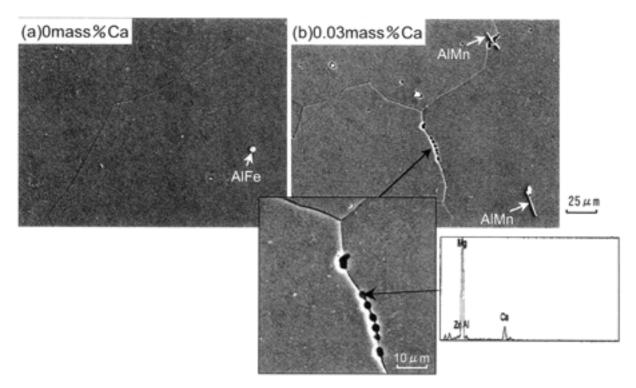


Fig.8. SEM images of the (a)0 mass%Ca and (b)0.03 mass%Ca alloy after solution treatment at 673 K for 360 ks water cooling.

3. 2 示差熱分析結果

0 mass%Ca, 0.03 mass%Ca 合金の DTA 結果を Fig. 9 に示す。両合金とも 700 K 程の温度域にて吸熱反応が確認される。この吸熱反応は、Fig. 3 の計算状態図に見られる共晶温度に近いこと、および供試材の組織同定結果から、 β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物の溶融反応と考えられる。0 mass%Ca 合金の溶融反応は約 687 K より開始し 698 K にて反応が極大となる。一方、0.03 mass%Ca 合金の β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物の溶融反応は約 691 K より開始し 704 K にて反応が極大となる。本件では SEM/EDX の測定結果から、 β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物中への Ca の固溶が確認されており、 β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物に Ca が固溶することで熱的安定性が向上したものと考える。

3.3 熱間加工性

3. 3. 1 高温高速引張試験

Fig.10 に鋳造まま材の高温高速引張試験の結果を示す.変形抵抗は、Ca 添加の有無によらず、試験温度の上昇に伴いほぼ直線的に低下し、673 K以上になるとさらに低下が著しくなる傾向にある。また、絞りも Ca 添加の有無によらず、40%以下と低く、特に673 K以上で絞りは急激に低くなる傾向にあり、試験温度703 K 近傍に至っては、絞りの値が0%となっている。

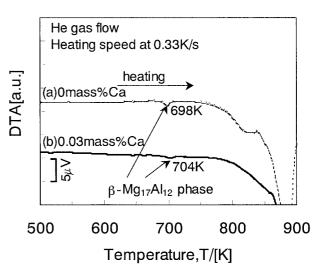


Fig.9. DTA results of (a)0 mass%Ca and (b)0.03 mass%Ca alloy in the as-cast condition.

試験温度 $623 \, \mathrm{K}$ で実施した試験片破断部の断面組織を Fig.11 に示す。Ca 添加の有無によらず、試験温度 $623 \, \mathrm{K}$ では、結晶粒界に多数存在する β - $\mathrm{Mg}_{17}\mathrm{Al}_{12}$ 化合物を起点にクラックが形成されている。また、示差熱分析にて試験温度 $703 \, \mathrm{K}$ では β - $\mathrm{Mg}_{17}\mathrm{Al}_{12}$ 化合物が溶融する結果を得ており、上記の結果とあわせると、この温度域では変形の初期に低応力で溶融 β - $\mathrm{Mg}_{17}\mathrm{Al}_{12}$ 化合物を起点として、破断

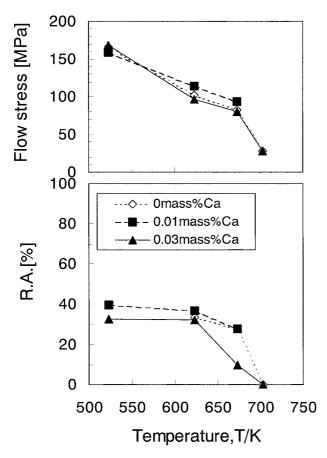


Fig.10. Results of the high speed tensile test of 0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, and 0.03 mass%Ca alloys in the as-cast condition.

が生じるため、変形抵抗および絞りが著しく低下したものと考えられる.

次に、溶体化処理材(673 Kimes 360 ks/WC)の高温高速 引張試験の結果を Fig.12 に示す. β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物の固 溶後は、鋳造状態で見られた 673 K 以上の温度域での変形 抵抗および絞りの急激な低下は確認されない.変形抵抗は Ca 添加の有無によらず、試験温度の上昇にともない、ほ ぼ直線的に低下する傾向にある.一方, 絞りは鋳造状態に 比較すると Ca添加の有無によらず、試験温度が高いほど 値が高くなる傾向が見られる. この際, Ca添加した 0.01 mass%Ca,0.03 mass%Ca 合金で 0 mass%Ca 合金に比較して 高い絞り値が得られている. これは、Ca 添加の有無によ らず β -Mg₁₇Al₁₂化合物の固溶により一様に熱間加工性が 改善される一方で、0 mass%Ca 合金では溶体化処理時に結 晶粒の粗大化が伴うため,結晶粒成長による延性および熱 間加工性の低下が生じ、結晶粒の成長が抑制されていた 0.01 mass%Ca,0.03 mass%Ca 合金の方が, 高い熱間加工性 が得られる結果になったものと考えられる.

Fig.13に試験温度 673 K で実施した試験片破断部の断面 組織を示す。鋳造まま材の結果と比較すると,Ca 添加の 有無によらず,結晶粒界でのクラック形成は減少が認められる。これより β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物を固溶することによって熱間加工性の改善が図られることが明確となった。また,Fig.12 で 0 mass%Ca 合金に比較して 0.01 mass%Ca 合金にて,523 ~ 703 K のいずれの温度域でも高い絞り値が

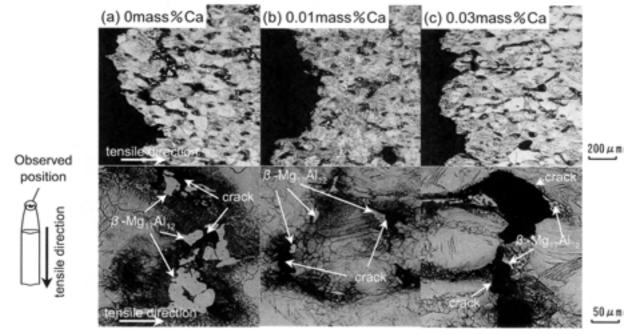


Fig.11. Cross-sectional microstructures of (a)0 mass%Ca, (b)0.01 mass%Ca, and (c)0.03 mass%Ca alloys in the as-cast condition after the high speed tensile test at 623 K.

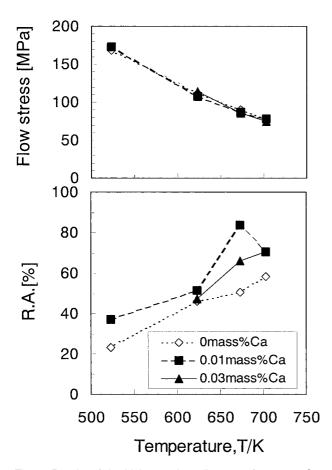


Fig.12. Results of the high speed tensile test of 0 mass%Ca, 0.01 mass%Ca, and 0.03 mass%Ca alloys after solution treatment at 673 K for 360 ks.

得られた原因の一つとして,結晶粒微細化による効果が考 えられる. これはマグネシウム合金が稠密六方晶 (hcp) 構 造を有するため、すべり系が少なく、再結晶が生じる温度 (一般的に約 500 K) 以下では、結晶粒界に生じる応力集 中により, 粒界すべりが誘起され易いため, 結晶粒微細化 により結晶粒界部の応力集中が緩和され,破断に至るまで の塑性変形量が増加したものと考えられる.一方で,再結 晶温度(約500K)以上では、結晶粒径が微細であるほど、 動的再結晶の核形成サイトとなる結晶粒界面積が増加す るため,破断に至るまでの塑性変形量が増加したものと考 えられる. なお, 0.01 mass%Ca,0.03 mass%Ca 合金では, 一部で数十 μm 程の粗大な Al-Mn 系化合物とマグネシウ ム固溶体の界面を起点としたクラックの形成も観察され ている. したがって, 粗大な Al-Mn 系化合物も β-Mg₁₇Al₁₂ 化合物と同様に熱間加工性の劣化因子の一つになりうる と考えられる. しかし、本供試材では Al-Mn 系化合物の 総量が少ないため、Al-Mn 系化合物の存在による熱間加工 性の低下量は極めて少ないものと判断される.

高温高速引張試験にて最も高い絞りの得られた 0.01 mass%Ca 合金と AZ31 合金の結果を Fig.14 に示す. 0.01 mass%Ca 合金は,AZ31 合金に比較して $523 \sim 703$ K の試験温度で,変形抵抗が $10 \sim 30$ MPa 程高いが,絞り値は AZ31 合金とほぼ同等の結果が得られている.

以上より,破壊の起点となる β - $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物の固溶, および微細な結晶粒組織とすることで, AZ61 合金におい

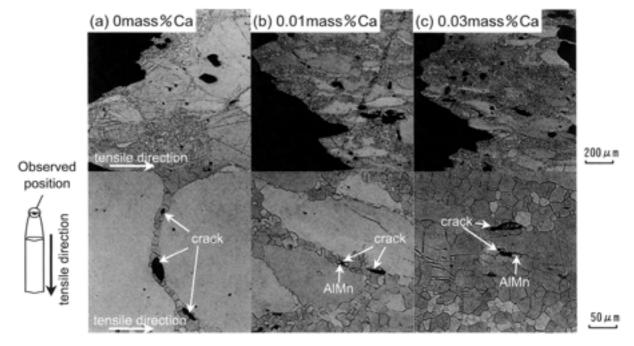


Fig.13. Cross-sectional microstructures of (a)0 mass%Ca, (b)0.01 mass%Ca, and (c)0.03 mass%Ca alloys after solution treatment at 673 K for 360 ks water cooling ,after the high speed tensile test at 673 K.

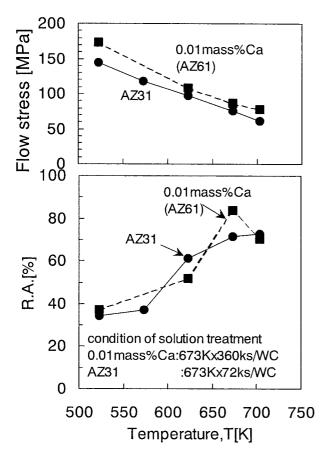


Fig.14. Results of the high speed tensile test of 0.01 mass%Ca, and AZ31 alloys after solution treatment.

ても,一般的に圧延加工が行われている AZ31 合金スラブ 材相当の熱間加工性が得られることが明らかとなった.

3. 3. 2 圧延試験

圧延を実施した後の試料の圧延面外観を Fig.15 に示す. 試料の圧延面外観は,0.01 mass%Ca 合金で最も良好であった. 0 mass%Ca 合金ではエッジ部に割れが多数発生し,AZ31 合金ではエッジ部の割れはほとんど確認されないものの表面にしわ状の模様が見られ,必ずしも良好とはいえない状態であった. エッジ部の割れに関しては,高温高速引張試験での結果と対応する結果が得られたものと考えられるが,AZ31 合金でのみ確認された圧延後の試料外観に現れるしわ状模様の原因は明確ではなく,今後,圧延板材の表面性状に及ぼす組織の影響も調査する必要がある.

以上の結果より、少量の圧延試験においても、先の高温高速引張試験と同様な傾向が得られ、Caを微量添加したAZ61合金(0.01 mass%Ca合金)にて現行の圧延用素材のAZ31合金スラブ材に相当する熱間加工性、および表面性状の良好な圧延板材が得られた。

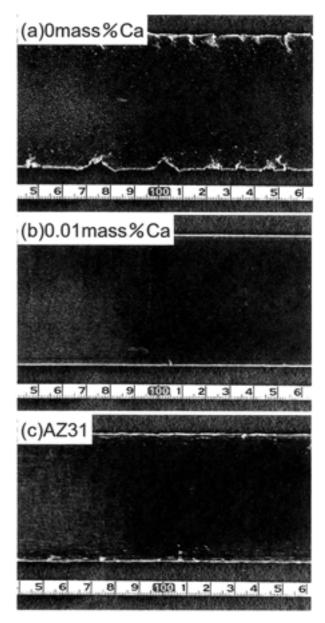


Fig.15. External surfaces of hot-rolled alloy sheets(t=2 mm); (a)0 mass%Ca, (b)0.01 mass%Ca, and (c)AZ31.

4. 結果および考察

本研究では、Mg-Al-Zn 系合金の熱間加工性に及ぼす溶体化処理および微量 Ca 添加の影響を調査し、下記の結論を得た。

- (1) AZ61 合金では,溶体化処理 (673 K × 360 ks/WC) により β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物を固溶することで,熱間加工性が向上する.
- (2) Ca を 0.01 mass% 添加した AZ61 合金は,溶体化処理 (673 K \times 360 ks/WC) 後も結晶粒成長が抑制されるため, Ca 無添加の AZ61 合金に比較して,高い熱間加工性が得

られた.

(3) Ca を 0.01 mass% 添加した AZ61 合金にて、一般的な圧延用素材である AZ31 合金スラブ材に相当する熱間加工性が得られた。

以上より、AZ61 鋳造材の熱間加工性改善には、結晶粒の微細化、および β -Mg₁₇Al₁₂ 化合物を固溶させる必要があることが明確となった。今後、鋳造条件、接種剤種類・量などの詳細な検討による鋳造材の結晶粒微細化、および溶体化処理時の結晶粒成長を抑制する手段を検討することで、これまで圧延板材としてほとんど生産されていないAZ61、AZ91、ZK60 合金といった比較的高強度材の圧延加工も可能であると考えられる。

(文献)

- 1) 原田幸明,井島清:まてりあ,43(2004),4,264.
- 2) 木村浩一:アルトピア,4(2003),9.
- 3) 白土清:素形材, 10(2005), 6.
- 4) 八代利之:第2回熱処理セミナー, (2004), 5-1.
- 5) 日本マグネシウム協会編:マグネシウム技術便覧, (2000), 90.