

論説



Paper

Mg 合金スラブ品質に及ぼす鑄造条件と Ca 添加の影響

鈴木寿穂*, 熊川敬亮*, 芝田智樹*

Effects of Casting Condition and Ca Addition on Slab Qualities of Magnesium Alloy

Toshio Suzuki, Keisuke Kumagawa, and Tomoki Shibata

Synopsis

Products made with magnesium alloy rolled sheets, such as cases of personal computers and so on, are recently increased by the advantage of the light weight. On the other hand, Ca addition into magnesium is also focused by a lot of researchers from the metallurgical point of view.

The purpose of this study is to make clear the effect of casting conditions and Ca addition on the slab qualities of magnesium alloy. The results are follows.

1. By using of water cooled mold, the cooling rate at the center of the slab is about 5 times higher than that with non-water cooled mold. The high cooling rate reduces β phases ($Mg_{17}Al_{12}$), refines the grain size and enhances the hot workability.
2. The using of immersion nozzle and moving mold reduce the splash of the molten metal and improve the slab surface qualities.
3. Low casting rate reduces the porosity defects inside slabs.
4. Ca addition to magnesium alloy creates Al-Ca inter-metallic precipitates in place of β phases. Moreover, it makes the hot workability worse remarkably.

1. 緒 言

マグネシウム合金は、近年、その軽量性から、自動車のシリンダヘッドカバーやステアリングホール芯金などに、また軽量性に加え、放熱性、電磁波シールド性などの特徴から、ノートパソコン、デジタルカメラの筐体などにも用いられるようになってきている。しかし、その多くの製品は、ダイカストやチクソモールディングによる製品であり、溶解・鑄造したままの形状で使用される。それに対して、圧延や押し出しなどの塑性加工を加え、機械特性を向上させた展伸材の普及量は、まだ極めて少ない。これは、マグネシウム合金が最密六方格子構造であり、常温での加工が難しいことや、ピレットやスラブ・メーカーが少な

く、製造コストが高いことが大きな要因である。

また、全てのマグネシウム溶解鑄造に共通した大きな課題として、溶湯の防燃に関する問題が挙げられる。マグネシウムは蒸気圧が高く、活性な粉塵を発生しやすいため、通常、大気に開放された炉で溶解される。その際、空気と反応して溶湯が燃焼することを防ぐため、シールガスとして SF_6 が一般的に使用されるが、 SF_6 ガスは、地球温暖化係数が約 23900 と非常に高いため、その排出抑制が、地球環境保護の観点から社会的ニーズとなっている。

近年、 SF_6 ガスに替わる新たな防燃方法として、Ca の添加されたマグネシウム合金の研究開発が注目を集めており、数多くの研究がなされている^{1)~3)}。Ca 添加は、溶解中、湯面に軟質な CaO 皮膜を形成し、防燃効果があるこ

とが知られており、 SF_6 フリー溶解が可能となる。

本研究の最終目的は、板圧延用の Ca 添加マグネシウム合金スラブの製造技術を開発することである。しかし、Ca 添加材の検討以前に、一般的な Ca を添加しない合金に関しても、これまで圧延用スラブに関して研究報告がほとんどされておらず、その品質が不明確であった。そこで、本報では、第 1 ステップとして、展伸材として汎用的な AZ31B を選択し、スラブ品質に及ぼす各種 casting 条件の影響の調査を実施した。

初めに、 casting 組織および加工性に及ぼす冷却速度の影響について調査を実施した。一般的に、金属が凝固する際の冷却速度を大きくした場合、その dendrite 組織や晶析出物が微細化することが知られている。マグネシウム合金についても同様なことが予想され、ミクロ偏析や、加工性に悪影響を与える β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) の生成抑制・微細化により、均質化熱処理温度・時間の低減や圧延性向上などが期待できる。しかし、スラブが大型化すれば、晶析出物や結晶粒径の粗大化が予想されるため、それらの生成挙動を casting 段階で制御しておくことが重要となる。

第 2 に、 casting 速度が内部のザク欠陥（凝固収縮に起因する、密閉型の小孔の集まり）に及ぼす影響について調査した。スラブのように矩形形状の場合、広幅面からの凝固が支配的となるため、ザク欠陥が発生しやすい。欠陥サイズが大きい場合、圧延によっても圧着できず板製品の特性を低下させる原因となるため、できるだけ欠陥の発生を抑制する必要がある。そのためには、 casting 速度を制御し、凝固挙動を適正化することが有効な対策と考える。

また、第 3 に、注湯方式が及ぼす表面品質への影響について調査した。一般的に casting 方式には、鉄 casting への batch casting と、連続 casting のようにスラブを下方へ引き抜く方式とがあるが、スラブの場合、不均一凝固しやすく、凝固割れによる湯漏れの高リスクが高いため、連続 casting プロセスの採用は難しい。そこで、本研究においては、鉄 casting への batch casting 方法を採用した。

しかし、 batch casting にも、表面品質に関して課題がある。溶湯を casting 型内へ自由落下で注ぐ場合、飛散する溶湯が casting 型内壁に付着することにより、湯じわ、二重凝固、気泡巻き込みが生じて、表面性状の悪化が懸念される。これらの欠陥は、圧延時に割れの原因となるため、面削して除去する必要がある。 casting 歩留りを低下させる要因となる。この改善策として下注ぎ方式も検討したが、ボトム側に大きなパイプ状の引巢欠陥を誘発したため、採用には至らなかった。以上の検討に基づき、 batch casting の上注ぎにおいて、 casting 型高さに相当する長いノズルと、 casting 型下降を組み合

せた、ノズル浸漬方式を考案した。これは、連続 casting と同様に湯面で溶湯を供給することで飛散を抑制し、表面性状の向上を図るものである。注湯方式の詳細については、2.7 節にて述べる。

最後に、Ca 量が 1 水準ではあるが、前述の調査によって得られた適正な casting 条件を用いて、約 0.45 mass% の Ca を添加した AZ31B および AZ61、さらに比較用に Ca を含まない AZ61 のスラブを casting し、 casting 組織と加工性に及ぼす影響について調査を実施した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に、本研究で用いたマグネシウム溶解装置の概略図を、また設備仕様を Table 1 に示す。本装置では、350 kg のマグネシウム合金を溶解し、 casting 型へ casting することが可能である。溶解は、鉄るつば内へ装入した原料を、Ar ガス、または Ar ガスと SF_6 ガスをシールガスとして通気した雰囲気下で、電気抵抗加熱式によって加熱することによって行う。 casting は、メタルポンプにより casting 型へ溶湯を注湯することによりスラブを製造する。 casting 型は鉄製であり、圧延板の製造に適した扁平な板状の長方体である。内容積は、マグネシウム合金で約 250 ~ 300 kg 分に相当し、 casting 型内部には casting 前後に渡って、Ar ガスを通気している。

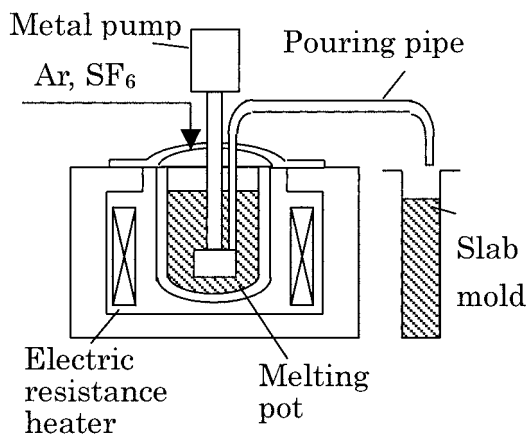


Fig.1. Schematic view of magnesium melting furnace.

Table 1. Specifications of magnesium melting furnace.

Melt amount	350 kg/ch
Heating method	Electric resistance heater
Power supply	60 kW
Melting pot size	Inner diameter: 600 mm Inner depth: 980 mm
Slab size	Width: 600 mm Thickness: 160 mm Height: 1700 mm

2. 2 供試材

Table 2 に調査に使用したマグネシウム合金の成分組成を示す。本研究では、展伸用として一般的な合金である AZ31B について調査を行い、注湯条件や鑄型の冷却条件などを変えて、そのスラブ品質を調査した。また、その他の主要な合金元素として、Al 量と Ca 量に着目した。Al 添加は、高強度化効果があることが、また前述したとおり、Ca については防燃効果が知られている。それら元素の鑄造組織への影響を観察するため、AZ61、および AZX310、AZX610 (AZ31B と AZ61 をベース合金として Ca を約 0.45 mass% 添加した合金) を製造して、鑄造組織の調査を行った。溶解時におけるシールガスは、AZ31B と AZ61 については、Ar と SF₆ の混合ガスを使用し、Ca を含有した AZX310 と AZX610 については、Ar ガスのみを使用して溶解を行った。

Table 2. Chemical compositions of magnesium alloys/mass%.

Alloy	Al	Zn	Mn	Ca
AZ31B	2.98	0.89	0.20	<0.01
AZ61	5.47	0.87	0.21	<0.01
AZX310	2.86	0.85	0.19	0.45
AZX610	5.87	0.79	0.20	0.46

Ar 雰囲気下で防燃に必要な Ca 量は、事前の検討結果より、本試験炉の場合、約 0.2 mass% 程度以上であるが、ここでは、安全を見て、それよりも多い添加量を供試材とした。また、溶解量 15 kg の別の小型炉では、約 0.1 mass% 程度の Ca 量でも燃焼せず、溶解は可能であった。防燃に必要な適正 Ca 量は、各溶解炉のシール性や湯面の大きさに依存するものと考えられる。

2. 3 鑄型の冷却条件

Fig.2 に、鑄型の冷却条件に関する概略図を示す。条件としては、(a) 水冷式鑄型と (b) 非水冷式 (放冷) 鑄型の 2 水準を試行し、それらの冷却速度と鑄造組織の比較を行った。対象合金は、AZ31B を選定した。水冷式鑄型では、計 28 m³/hr の冷却水を鑄型側面および底部鉄製定盤に流し

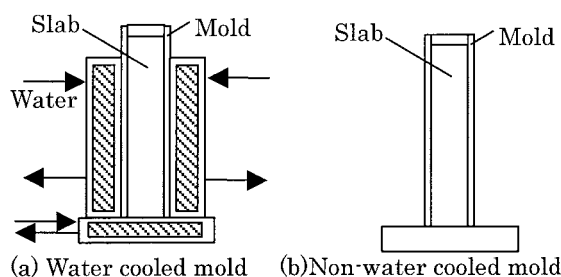


Fig.2. Schematic view of water cooled mold and non-water cooled mold.

て鑄型を冷却した。また、AZ31B 以外の合金である AZ61、AZX310、AZX610 については、水冷式の鑄型への鑄造のみを行った。

2. 4 冷却速度の測定方法

鑄造したスラブ内部の凝固過程における冷却速度を把握するため、前述した AZ31B の (a) 水冷式鑄型と (b) 非水冷式鑄型の 2 水準において、K タイプ・シース被覆熱電対を鑄型内部にセットして、スラブ内部温度の経時変化の直接測定を行った。Fig.3 にスラブ内の温度測定を実施した位置を示す。測定は、スラブの 1/2 高さ、幅中心において実施した。厚み (T) 方向に対しては、表層、表層から T/6、T/3、T/2 (厚み中心) の 4 箇所に熱電対を配置した。測定した熱電対の起電力データは、1 sec 間隔でアナログ/デジタル変換機を介してパソコンへ取込み、冷却速度を評価した。冷却速度としては、AZ31B の液相線温度から固相線温度までの温度差を、その温度域を通過するのに要した時間 (部分凝固時間) で除した平均冷却速度を採用した。また、本合金の液相線温度および固相線温度は、平衡状態図計算ソフト Thermo-Calc を使用して求めた数値である、液相線 904 K、固相線 826 K を使用した。

2. 5 鑄造組織の観察

鑄造したスラブの内部から試料を切り出して、ミクロ組織の観察を実施した。観察は、スラブの 1/2 高さ・幅中心において、T/6 の位置より約 10 mm × 10 mm × 10 mm の試料を切り出し、樹脂へ埋め込んで光学顕微鏡で写真撮影を行った。試料の観察方向は、スラブの縦断面方向とした。マグネシウム合金の鑄造まま (As cast) の組織には、共晶化合物である β 相、また、Ca 添加時には Al-Ca 金属間化合物の生成が予想される。それらを観察するとともに、結晶粒についても観察を実施した。結晶粒を現出させるためのエッチングには、6% ピクリン酸エタノール (100 ml) : 蒸留水 (10 ml) : 酢酸 (5 ml) の割合で混合した腐食液を使用した。観察した析出物の同定には、走査型電子顕微鏡 (SEM) の X 線分析を用いた。

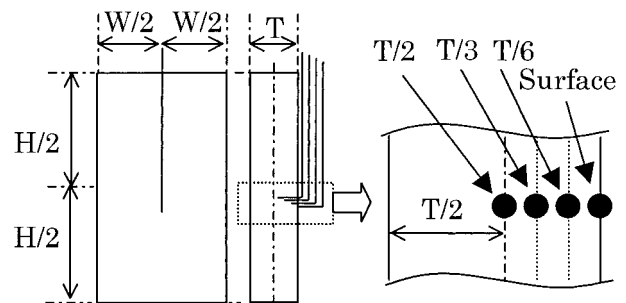


Fig.3. Temperature measurement positions in the slabs.

また、通常の圧延工程では、圧延前のスラブに均質化処理を施し、ミクロ偏析や β 相などを消失させる工程を経る。そこで、本研究においても、均質化処理の影響を確認するため、723 Kで各保持時間で同処理を施した際のミクロ組織についても観察を実施し、As castのミクロ組織との比較を実施した。AZ31Bの水冷式鋳型と非水冷式鋳型の2水準については、画像解析により、観察視野に対する析出物の面積率と結晶粒径を測定し、その挙動を調査した。

2.6 熱間加工性の測定

圧延用スラブの熱間加工性の評価は、GLEEBLE 1500 (Duffers 社製) による高速高温引張試験にて行った。評価試料には、通常の圧延工程と同じように、あらかじめ698 Kで24 hrの均質化処理を実施した。高速高温引張試験の条件は、703 Kで200 sec加熱した後、373 ~ 703 Kの各温度へ冷却し、60 sec保持した後、50.8 mm/sの成形速度で負荷を与え、絞り値を測定した。

2.7 注湯方式の条件

Fig.4 に、溶湯を鋳込む際に用いた注湯ノズルと鋳型の概略図を示す。注湯方式の影響を調査するため、AZ31Bのスラブを対象に、(a) 鋳型を固定し、鋳型上端のノズルから溶湯を自由落下させる方式と、(b) 鋳型内に注がれた湯面に対して、ノズルが一定深さだけ常に浸漬されるように鋳型を下降させる方式の2水準によりスラブを製造し、表面性状へ及ぼす影響を評価した。また、前述したAZ31B以外の合金であるAZ61, AZX310, AZX610については、すべて(b)の鋳型下降方式で鋳造した。

2.8 表面形状の測定

スラブの表面性状を定量評価するため、前述の2水準の注湯方法で鋳造したAZ31Bのスラブについて、移動型レー

ザ変位計を用いて表面形状を測定した。スラブ広幅面片面の幅中心において、高さ方向1.5 mの直線上を、約0.15 mm間隔で表面変位を測定し、平均粗さを算出して比較した。

2.9 鋳造速度の検討

AZ31Bのスラブを対象に、鋳造速度が(a)40 kg/minと(b)80 kg/minの2水準で鋳造した場合について、ザク欠陥の発生状況に及ぼす影響について調査を行った。ザク欠陥の定量評価は、超音波探傷により、スラブの広幅面から探傷を行い、ある特定の基準値より大きい欠陥の存在する領域を検出して、広幅面に対する面積率を算出して評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 冷却速度に及ぼす鋳型冷却方式の影響

Fig.5 に、AZ31Bを対象に水冷式と非水冷式の鋳型に鋳込んだ時の、スラブ内部の冷却曲線を示す。予想どおり、水冷式の方が、非水冷式に比較して速く冷却されていることが分かる。両者ともT/2 ~ T/6の位置の熱電対について

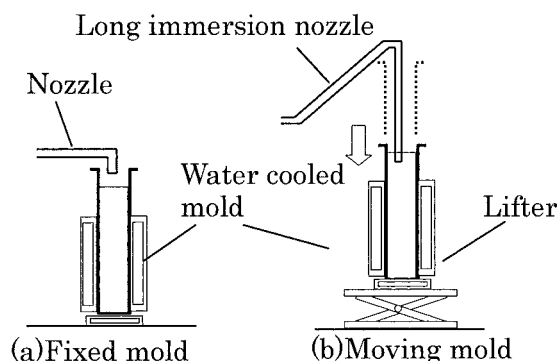


Fig.4. Schematic view of molten metal pouring nozzles and mold motion.

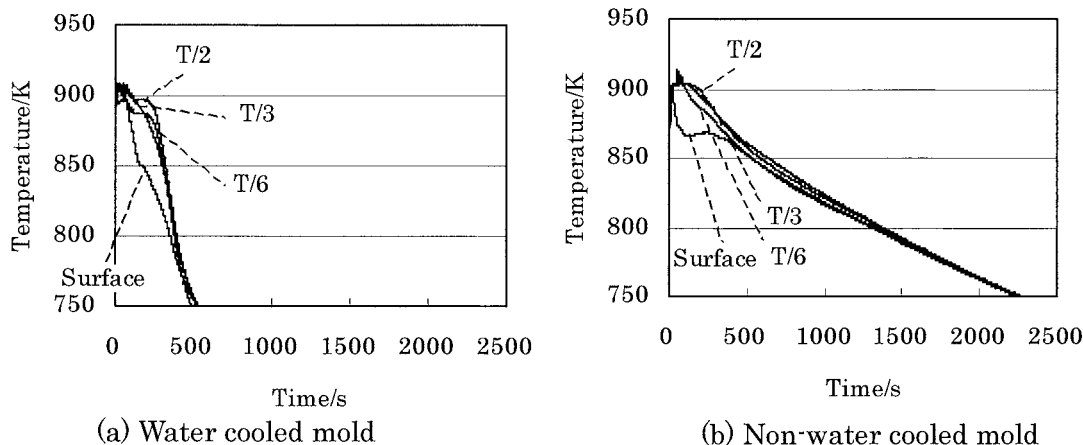


Fig.5. Cooling curves inside AZ31B slabs with (a) water cooled mold and (b) non-water cooled mold.

は、液相線温度である 904 K 近傍で、いったん、曲線の傾きが小さくなり、凝固開始が確認できる。その後、表層に近い T/6, T/3, T/2 の順に冷却速度が増加して冷却されていくが、773 K 以下では 3 点ともほぼ同じ線上に重なっている。表層の熱電対は、明確な凝固の開始は確認できないが、急速に冷却された後に復熱しており、他の内側 3 点の冷却曲線に近い挙動となった。これらは、マグネシウム中における熱伝導が速いためにスラブ内部の温度が均一になり、最終的にマグネシウムより熱伝導性の低い鉄鑄型の温度降下に冷却速度が律速されることを示している。固液共存温度域（液相線 904 K, 固相線 826 K）における平均冷却速度は、非水冷の鑄型では 0.08 ~ 0.11 K/s（中心 ~ T/6）であるのに対し、水冷鑄型では 0.38 ~ 0.52 K/s（中心 ~ T/6）であり、水冷鑄型のスラブ中心部では、非水冷に対して約 5 倍の冷却速度を示した。他の水冷鑄型に鑄造した AZ61, AZX310, AZX610 のスラブについては内部測温を行っていないが、熱物性値が大きく変わらないことから、AZ31B の水冷鑄型とほぼ同様の冷却速度が得られていると推察される。

3. 2 鑄造組織に及ぼす冷却速度の影響

Fig.6 に、AZ31B について (a) 水冷鑄型、(b) 非水冷鑄型に鑄造したスラブのマイクロ組織の光学顕微鏡写真を示す。左側は、As cast の組織であり、右側は、723 K で 24 hr の均質化処理をした後の組織を示している。写真を見ると、As cast では、(a) は β 相がほとんど存在せず、(b) は β 相が生成している。 β 相は、凝固時にデンドライト樹間にマイクロ偏析した Al 元素と Mg により生成されることから、(a) の採用により、冷却速度が大きくなり、デンドライトが微細化され溶質濃化が抑制されたものと推察する。また、均質化後の組織写真では、 β 相が消失して、結晶粒の粒界が明確に現れている。写真中で黒い粒は、均質化処理後もそのまま残留する Al-Mn 化合物である。

Fig.7 に、各保持時間で均質化処理をした時の析出物の面積率、および結晶粒径の経時変化を示す。ここで評価した面積率とは、写真上である色調以上の濃さを持つ粒を画像解析において抽出して面積を求めており、 β 相、Al-Mn 化合物は画像処理では識別できないため、全ての析出物を

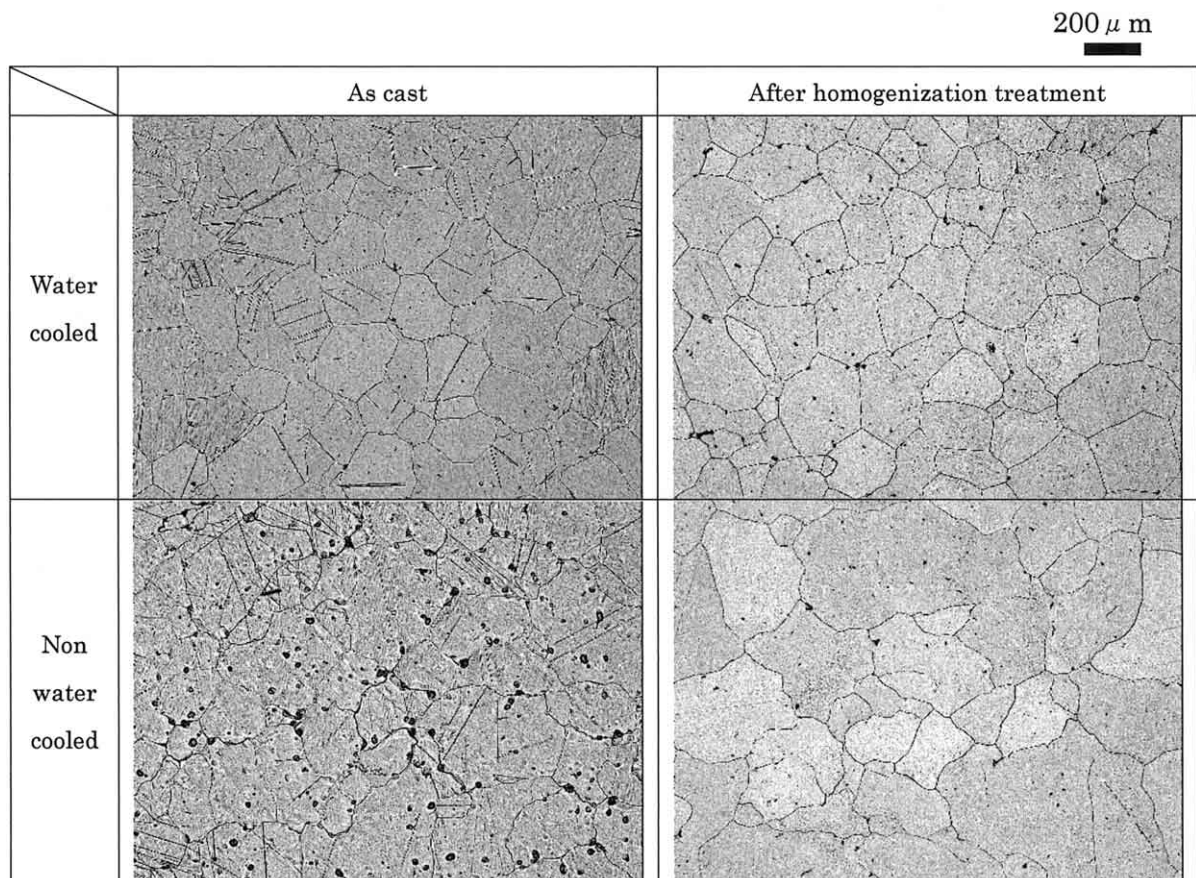


Fig.6. Microphotographs of AZ31B with (a) water cooled mold and (b) non-water cooled mold.

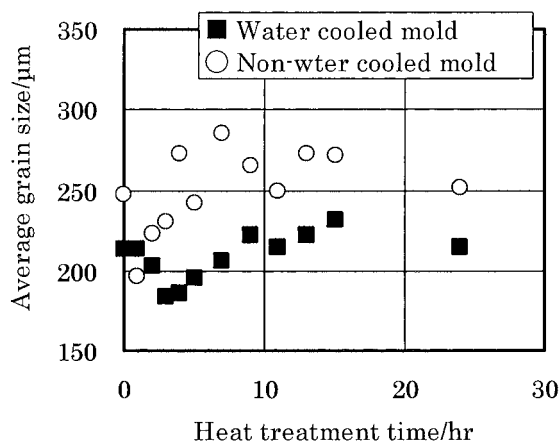
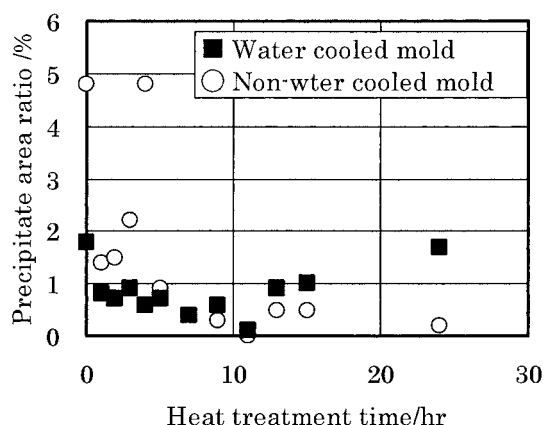


Fig.7. Effects of mold cooling on precipitate area ratio and grain sizes of AZ31B slab.

合計した値である。しかしながら、Fig.6 の写真における形状などから、Fig.7 の結果は、大部分が β 相の傾向を示すものであると考える。Fig.7 より、As cast 時点において、析出物は、水冷鋳型では少なく、非水冷鋳型では約 5 % ほど存在するが、5 hr 程度の均質化熱処理で消失している。結晶粒径については、水冷鋳型の方が非水冷鋳型よりも約 50 μm 程度細かい。As cast 組織においては、デンドライトが粒界となることが多いことから、デンドライトの微細化に伴い、結晶粒も微細化されたと推察する。また、均質化処理時間の増加に伴い、粗大化しているようにも見えるが、元の粒径が 200 μm 以上と非常に大きいことから、その成長はわずかである。

上記の結果より、凝固時の冷却速度の増加が、 β 相生成の抑制、結晶粒の微細化に効果的なことが確認され、実際の製造工程において均質化熱処理時間を短縮できる可能性を示唆した。

3. 3 熱間加工性に及ぼす冷却速度の影響

Fig.8 に、AZ31B について水冷鋳型、非水冷鋳型に鋳造したスラブの熱間加工性の測定結果を示す。水冷鋳型に鋳造したスラブの方が、軽微ではあるが、絞り値が約 5 % 程度向上していることが分かる。ここでは、均質化した試料を評価しており β 相の影響は無いため、前述の結晶粒微細化によって加工性が向上したものと推定する。通常は、絞り値で 40 ~ 50 % 以上あれば、圧延可能といわれており、鋳型水冷化による絞り値の向上によって、圧延加工温度域が低温側へ 50 K 程度拡大された。

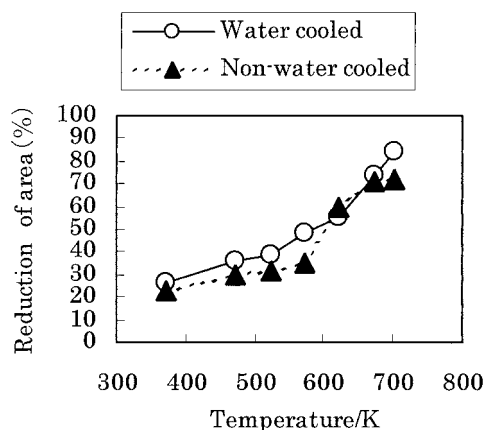


Fig.8. Hot workabilities of AZ31B cast in water cooled mold and in non-water cooled mold.

3. 4 表面性状に及ぼす注湯方式の影響

Fig.9 に、(a) 自由落下注湯かつ鋳型固定式と (b) 浸漬ノズル注湯かつ鋳型下降式のスラブ表面のレーザー変位計により測定した表面形状を示す。(a) は、湯じわや飛散した溶湯による不均一な凝固肌をしているが、(b) は、平坦な表面形状をしている。平均粗さは、(a) は 8.7 mm で、(b) は 0.35 mm であり、ノズルを浸漬して湯面下で溶湯を供給することが、均一な凝固シェルを順次形成させ、良好な表面品質を得るのに有効であることが確認された。

3. 5 ザク欠陥に及ぼす鋳造速度の影響

Fig.10 に、AZ31B について (a) 40 kg/min と (b) 80 kg/min の 2 水準で鋳造した場合の超音波探傷により検知されたザ

ク欠陥の面積率を示す。 casting 速度と欠陥面積率は比例関係であり、本研究で用いたスラブ形状に関しては、40 kg/min まで casting 速度を低速化することで、ザク欠陥をほぼ抑制できることが分かる。

一般的に、マグネシウム合金の連続 casting における丸ビレットの引抜速度は、約 0.1 m/min 程度（6 インチ ϕ ビレットで約 4 kg/min, 12 インチ ϕ ビレットで約 16 kg/min）であり、非常に遅い速度で casting されている。これは、マグネシウムが活性金属であるため、潤滑用モールドパウダーを使用できず、凝固割れしやすいことに起因している。それに対して、鉄 casting へのバッチ casting は、 casting 型とスラブとの摩擦による凝固割れが無い。このことから、連続 casting よりも casting 速度を速くして生産性を向上できる利点がある。しかし、メタルプール（スラブ内の液相で形成される領域）

が深くなりやすいため、中心部に凝固収縮に伴うザク欠陥が散発することが懸念される。特にスラブのような矩形形状では、広幅面同士の凝固シェルがブリッジング現象を起こし、ザク欠陥を発生しやすい。ザク欠陥が大きいと圧延後も圧着されずに残留してしまい、板製品の機械特性や成形性を低下させる原因となるため、できるだけ発生を防止することが望まれる。 Fig.10 の結果は、 casting 速度を低速化することで、メタルプールが浅くなり、ブリッジングに伴うザク欠陥の発生が抑制された結果と推察する。

3. 6 casting 組織に及ぼす Ca の影響

Fig.11 に、AZ61, AZX310, AZX610 の As cast のミクロ組織の写真を示す。 AZ61 は、 β 相が多量に生成しており、AZ31B の非水冷 casting 型より多い。一方、Ca を添加した AZX310 には、 β 相がほとんど無く、代わりに Al-Ca 化合物が生成している。また、AZX610 については、Al-Ca 化合物と β 相の両方の存在が SEM により確認された。状態図からは、 β 相より Al-Ca 化合物の方が高温で生成され

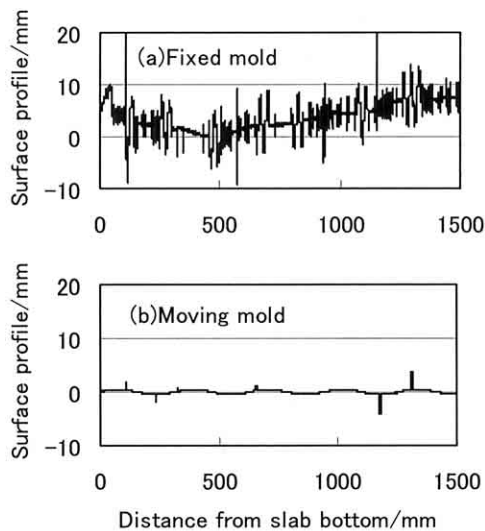


Fig.9. Surface profile of AZ31B slab measured by laser displacement sensor.

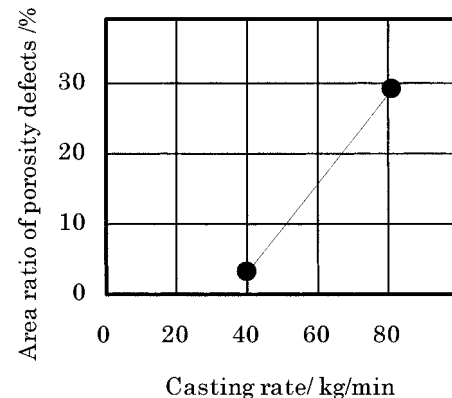


Fig.10. Relation between casting rate and porosity defects detected by ultrasonic sensor.

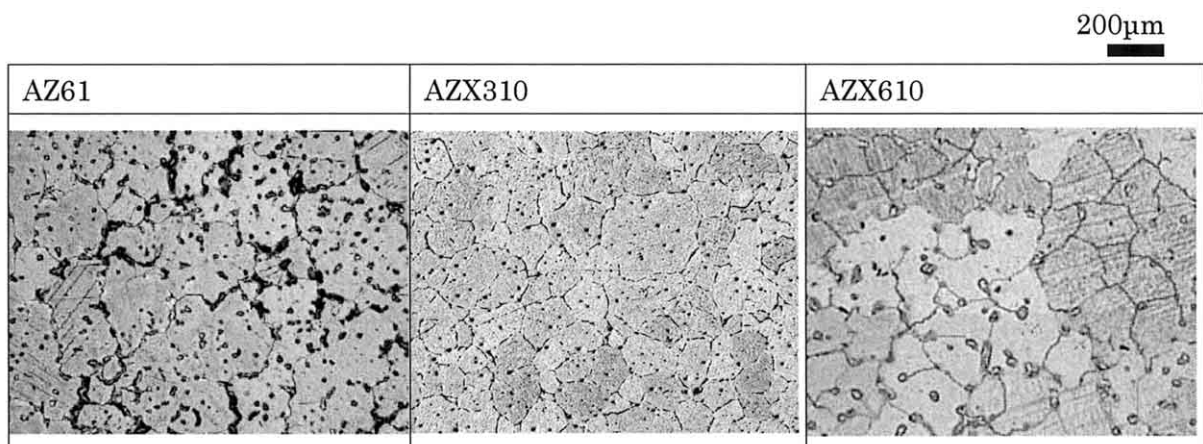


Fig.11. Microphotographs of AZ61, AZX310 and AZX610.

るため、Caを添加した場合、Al-Ca化合物の方が優先的に生成され、Alの残留分が β 相を生成したものと推察する。結晶粒径についてはAZ31Bと比較して、AZ61、AZX310、AZX610も同程度であった。

3. 7 熱間加工性に及ぼすCa添加の影響

Fig.12に各合金の熱間加工性の測定結果を示す。絞り値は、AZ31B、AZ61、AZX310、AZX610の順に低下しており、Al量とCa量が多いほど低い値を示している。添加量を比較して、AlよりCaの方が、少量の添加で熱間加工性を悪化させる影響が強いといえる。これは、Ca添加によりAl-Ca化合物が生成し、素地との界面からポイドを形成し、破壊されやすくなったためと推察する。

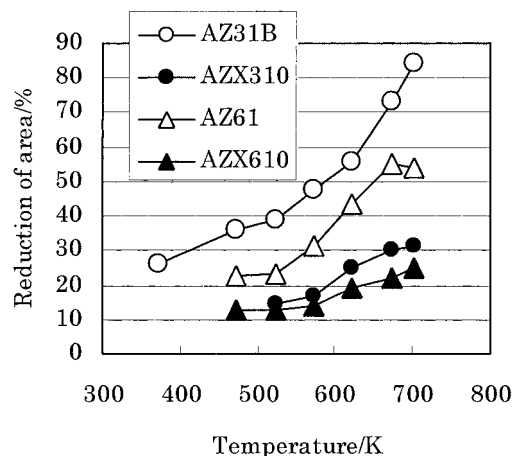


Fig.12. Hot workabilities of AZ31B, AZ61, AZX310, and AZX610.

4. 結 論

圧延用マグネシウム合金スラブの casting において、 casting 条件と Ca 添加条件を変え、スラブ品質に与える影響を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 水冷 casting を用いることでスラブ中心部で約5倍の冷却速度が得られた。冷却速度を大きくすることにより、 β 相生成が抑制され、結晶粒は微細化し、熱間加工性が向上されることを確認した。
- 2) 浸漬ノズルと casting 下降による注湯方式により、溶湯の飛散を抑え、スラブの表面性状を向上させることが可能である。
- 3) casting 速度を低速化することにより、ザク欠陥を抑制することが可能である。
- 4) Ca 添加は、As cast において Al-Ca 化合物を生成し、 β 相の生成を抑制する。また、熱間加工性を著しく低下させる。

この研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成金交付を受けて実施中である「SF₆フリー高機能発現マグネシウム合金組織制御技術開発プロジェクト」助成事業成果の一端を紹介したものである。

(文 献)

- 1) 鈴木寿穂, 高林宏之, 清水哲也, 芝田智樹: 軽金属学会春期大会講演概要, 108(2005), 3.
- 2) 鈴木寿穂, 高林宏之, 芝田智樹, 五十川幸宏: 軽金属学会秋期大会概要, 109(2005), 83.
- 3) 山下友一, 清水和紀, 池ヶ谷明彦, 河部望, 大石幸広, 斎藤研, 附田之欣, 五十川幸宏, 鈴木寿穂, 坂田雅史: アルトピア, 36(2006), 27.