

論説

Paper

Ca 添加 Mg 合金の制御圧延技術の開発

廣中智久^{*1}, 吉田広明^{*2}

Development of Controlled Rolling for Ca Added Magnesium Alloys

Tomohisa Hironaka and Hiroaki Yoshida

Synopsis

In general, SF_6 gas is widely used in order to protect the molten magnesium against oxidation. But SF_6 gas is a typical green house gas being the source of global warming, so that the usage will be prohibited in near future. Ca is known to be effective for improving the oxidation resistance for magnesium alloy melts. However, it was reported that the addition of Ca would be resulted in the degradation of hot workability and mechanical properties. It is effective for the improvement of mechanical properties and formability to control the microstructure by controlled rolling process. The purpose of this study is the establishment of the technologies for controlled rolling process in Ca added magnesium alloys using isothermal rolling machine for suppression of edge cracks. In this study, the hot workability, recrystallization behavior and tensile properties after rolling of AZ61-xCa ($x = 0 \sim 0.45$ mass%) was investigated.

The results are as follows:

1. The addition of Ca was resulted in the significant degradation of hot workability because of the Al_2Ca phase. The Al_2Ca phase remained even after solution treatment at 698 K for 24 hr.
2. The recrystallization progression and grain growth rate of AZX610 alloys are obviously slower than that of steel. So multi-pass rolling with low reduction process can be effective to obtain fine microstructure without edge cracks.
3. Better in-plane isoropic ductility was obtained by texture control in controlled rolled AZX610 at 673 K compared with that of 573 K.

1. 緒 言

マグネシウムは実用金属中最軽量であり、その比強度はプラスチックやアルミニウム合金のそれを上回る。またプラスチックには無い放熱性、電磁波遮蔽性、振動吸収性などの優れた性質を有する¹⁾ことから、軽量化が求められる携帯用電子機器の筐体を中心にその需要を拡大してきた。さらに、輸送機器の軽量化による CO_2 削減など、低環境負荷材料としても注目され、自動車などへの適用が欧米を中心に盛んに検討され始め、採用される機会も増えてきている^{2)~4)}。しかし、マグネシウムは最密六方晶構造(hcp)に起因して、すべり系が少なく、室温付近では極めて塑性加工性が悪い。そのため、マグネシウム製品のほと

んどがダイカストやチクソモールドイングによるものであり、圧延、押出材などの展伸材は、量的に極めて少量である⁵⁾。今後、更なるマグネシウム合金の需要拡大には、強度と延性の両方が必要な構造部材への展伸材の適用が必要条件であるといえる。

マグネシウム合金の需要拡大に向けての課題のひとつとして、溶湯の防燃化問題がある。溶解したマグネシウム合金は大気と接触すると激しく反応し、燃焼する。そのため、大気中の酸素との接触を遮断する防燃ガスとして六フッ化硫黄(SF_6)ガスが主に使用されている。しかしながら、 SF_6 ガスの地球温暖化係数は CO_2 ガスの23900倍であるため、京都議定書において排出抑制対象ガスとして指定され、今後、その使用が制限もしくは禁止になる。 SF_6 ガ

2007 年 5 月 31 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

スに替わる防燃方法として, Ca を添加することにより防燃効果を示すことが報告されており⁶⁾, SF_6 ガスフリーでの溶解・ casting が期待され, 注目されている. しかしながら, その一方で Ca 添加マグネシウム合金は Al-Ca 系化合物に起因した塑性加工性, 機械的性質の低下を示すことも報告されている^{7)~9)}.

そこで本研究では, Ca を添加したマグネシウム合金の加工性を考慮した制御圧延技術の開発を行った. 構造用部材への適用を考慮し, アルミニウム合金 5000, 6000 系と同等の強度を持つ AZ61 合金に Ca を添加した AZX610 合金について, 圧延時の割れを回避しつつ, 強度, 延性の優れた機械的特性を得るための組織制御技術開発にとりくんだ.

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材の化学成分値を Table 1 に示す. Ca 添加量は 0.13, 0.45 mass% である. (Ca 添加量が 0.13 mass% のものを AZX6101 合金, 0.45 mass% のものを AZX6104 合金と以後, 称す.) また, 比較材として Ca 無添加の AZ61 合金を用いた. 鋳塊の熱間加工性の評価について AZ61, AZX6104 合金を用いて実施した. また, 再結晶, 粒成長挙動調査ならびに圧延試験については AZX6101 合金を用いた.

2. 2 高温高速引張試験

AZ61 ならびに AZX6104 合金鋳造材の熱間加工性を GLEEBLE1500 (DSI 社製) による高温高速引張試験によって評価した. $\phi 290$ の Direct Chill (DC) 鋳塊 (三協立山アルミ (株) 製) から $20\text{ W} \times 20\text{ h} \times 190\text{ L}$ の試料を切り出し, $698\text{ K} \times 24\text{ hr}$ にて溶体化処理を施した後, 直径 6 mm , 平行部長さ 90 mm の試験片に加工したものを高温高速引張試験に供した. 平均結晶粒径は約 $500\text{ }\mu\text{m}$ であった. 試験条件は温度 $523 \sim 698\text{ K}$ でクロスヘッド速度 50.8 mm/s 一定で行い, 破断後の絞り値を測定した.

2. 3 均一圧縮試験

最適な制御圧延プロセスを設計するためには, 再結晶, 粒成長挙動を明らかにする必要がある. そのために, 加工条件とマイクロ組織の関係を正確に定量評価することのできる均一圧縮試験を実施し, 再結晶, 粒成長挙動の調査を行った. 溶体化処理後の AZX6101 合金鋳塊から $\phi 15 \times$

22.5 L の円柱状試験片に加工し, 試験片両端面にはガラスを主成分とする潤滑剤を保持するための溝を設けたものを均一圧縮試験に供した. Fig.1 に示す加熱温度, 加工条件, 保持時間ならびに冷却速度の制御可能な 50 tonf 油圧プレス (熱間加工シミュレータ) を用いて, 試験温度 $573 \sim 673\text{ K}$, ひずみ速度 6.0 s^{-1} , 真ひずみ 0.2, 0.4 にて均一圧縮変形させた後, $573 \sim 673\text{ K}$ で $0.1 \sim 3000\text{ s}$ 保持し, 水冷によって組織を凍結した. 上記条件においての試験後, ミクロ組織を観察し, 画像処理によって再結晶分率, 再結晶粒径を求めた.

2. 4 多段鍛造試験

熱間加工シミュレータを用いた恒温, 多段の端面拘束圧縮試験により, 圧延工程を簡易的に模擬し, 累積ひずみ一定の条件下において 1 パスあたりのひずみがマイクロ組織に及ぼす影響を調査した. 溶体化処理後の AZX6101 合金鋳塊から $\phi 15 \times 22.5\text{ L}$ の円柱状試験片に加工し, 端面拘束圧縮試験に供した. 実験条件を Fig.2 に示す. 各パスは加工と 120 s の保持から成り, いずれも 673 K の恒温条件で実施される. 累積ひずみ ϵ_{total} は 0.8 と一定とし, 1 パスあたりのひずみ ϵ_n を 0.1, 0.2, 0.4 とした. それぞれ所定の履歴を経た直後に水冷によって組織を凍結した.

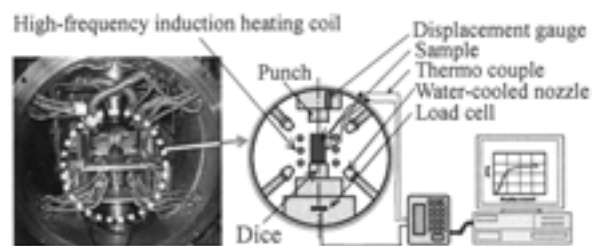


Fig.1. Schematic diagram of forging simulator.

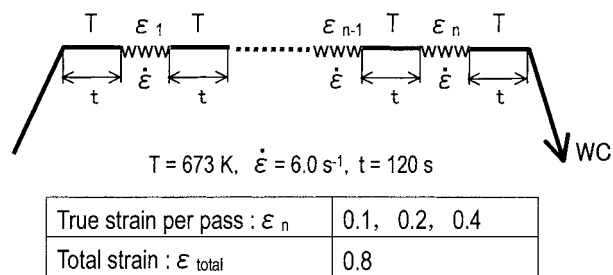


Fig.2. Conditions of isothermal multiple compression.

Table 1. Chemical compositions of magnesium alloys used in this study (mass%).

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ca	Mg
AZ61	6.20	0.80	0.26	0.007	0.009	<0.01	Bal.
AZ6101	5.47	0.91	0.20	0.02	0.009	0.13	Bal.
AZ6104	6.10	0.81	0.17	0.005	0.004	0.45	Bal.

2. 5 圧延試験

溶体化処理後の大型圧延用スラブ (140t × 550W × 1450L) をステッセルミルおよび2段圧延機にて板厚 10t まで熱間圧延し、続いて中間焼鈍を施したものを供試材とした。中間焼鈍後の平均結晶粒径は 35 μm であった。

中間焼鈍後、10t × 200W × 130L の板形状試料を切り出し、最終板厚 2t まで制御圧延を実施した。Fig.3 に圧延試験の外観写真を示す。圧延ロール胴部直径 ϕ 240 の2段圧延機を用いて、供試材を 573 K および 673 K に加熱し、圧延ロールを約 423 K に加熱した後に圧下率 10 ~ 40 %/pass にて制御圧延を実施した。圧延後 573 ~ 673 K × 1800 s で焼鈍を施した。これらの試料に対して光学顕微鏡によるミクロ組織観察、Electron Back Scattering Pattern (EBSP) による集合組織解析を実施した。EBSP に関しては測定範囲は 200 μm (幅方向) × 300 μm (圧延方向)、ビームステップ間隔は 1 μm で測定を行った。また室温において引張試験を行った。引張試験片形状は、JIS13B 号を圧延方向に対して平行および垂直に試験片を採取した。試験条件はクロスヘッド速度 20 mm/min 一定で行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 熱間加工性

Fig.4 に高温高速引張試験の結果を示す。Ca 添加により熱間加工性が著しく低下することがわかる。Fig.5 に AZX6104 合金の鋳造まま材と溶体化処理材の EPMA 面分析結果を示す。溶体化処理後も粗大な Al-Ca 系化合物が残存している。この粗大な Al-Ca 系化合物が破壊の起点とな

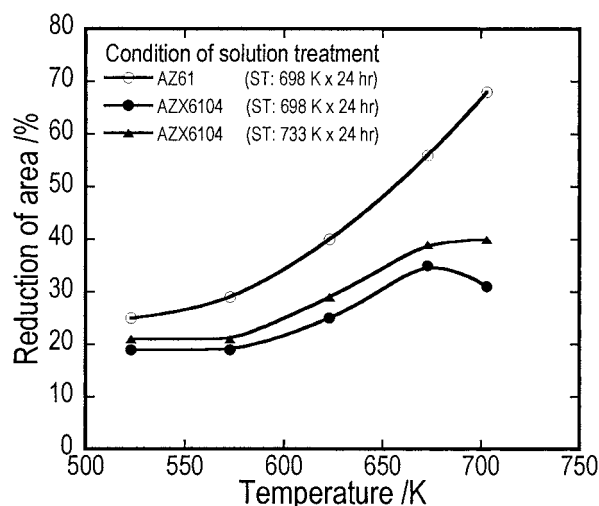


Fig.4. Result of the high speed tensile test of AZ61 and AZX6104 alloys after solution treatment.

り、熱間加工性を低下させているものと考えられる。Al-Ca 系化合物は融点が 1352 K と高温であるため¹⁰⁾、溶体化処理条件での消失は困難である。また Al-Ca 系化合物の形態制御による加工性の改善について検討した。溶体化処理条件 733 K × 24 hr にて実施した結果、Fig.5 に示すように Al-Ca 系化合物の固溶ならびに細分化が顕著に生じたが、熱間加工性の向上はあまり見られなかった。これより Al-Ca 系化合物の形態制御による加工性の改善は困難であるといえる。よって、Ca 添加マグネシウム合金の圧延時の割れを回避するためには、小圧下工程ならびに各パス間のリヒート時において再結晶による加工組織の回復を図ることが必要であると考えられる。

3. 2 再結晶、粒成長挙動

Fig.6 に均一圧縮試験後のミクロ組織を示す。加工直後 (保持時間約 0.1 s) のミクロ組織より、再結晶が変形双晶境界からも生じ、活動すべり系の温度依存性に起因して、低温、高ひずみ条件ほど顕著となる。高温条件では非底面すべりが活発に活動するが、低温条件では底面すべりのみの活動となり、均一変形には独立なすべり系が五つ必要であるとする von Mises の条件を満たすことができず、そのため、双晶変形が付随的に生じたものと考えられる。Fig.7, Fig.8 に均一圧縮試験後、等温保持したときの再結晶分率ならびに再結晶粒径の変化を示す。高温、高ひずみ条件ほど加工直後の再結晶分率は高い値を示すが、その後の長時間での等温保持においても再結晶が完了しにくく、再結晶進行速度の温度、ひずみ依存性がほとんど見られない。再結晶粒の成長挙動では保持時間が 300 s 以降の粒成長速度が極めて遅く、また同一温度条件においてひずみ増

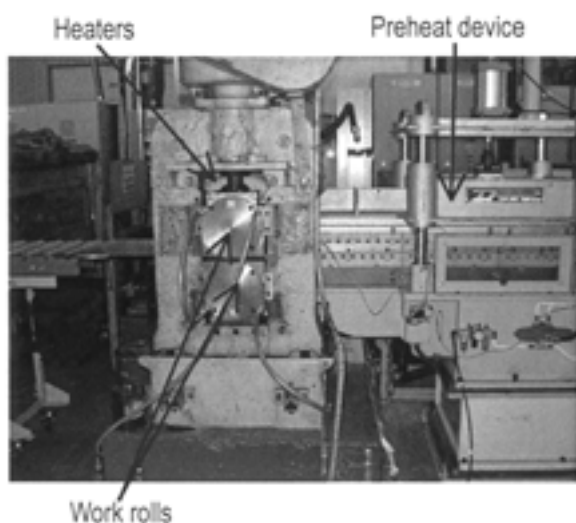


Fig.3. Appearance of the isothermal rolling machine used in the experiments.

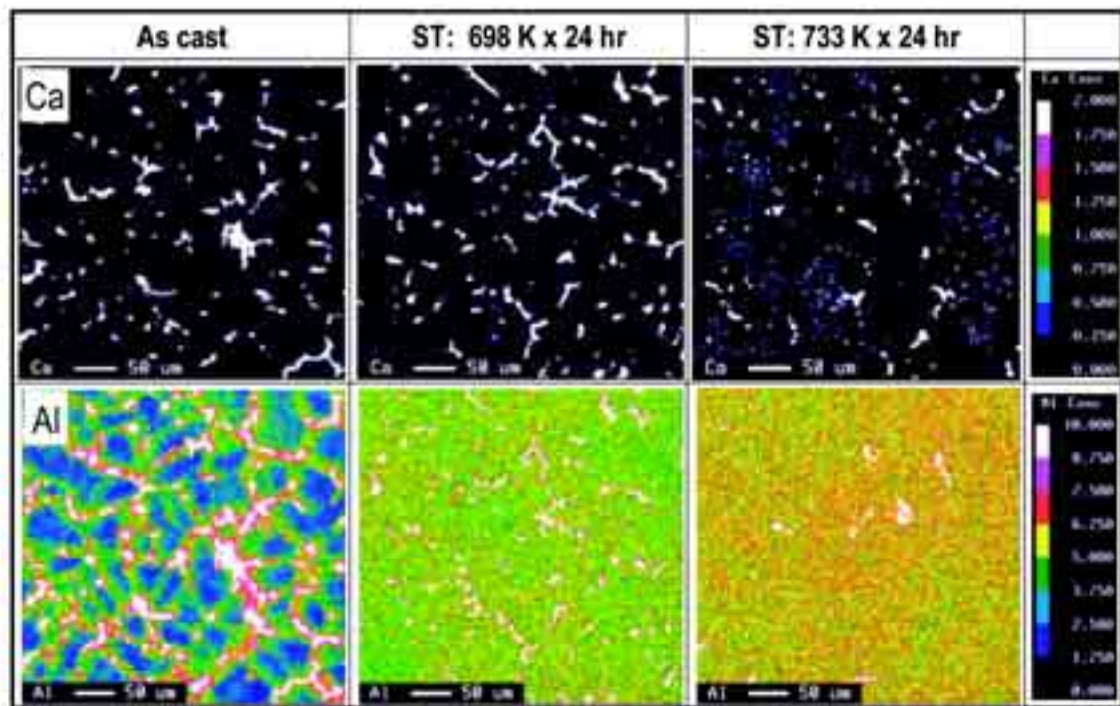


Fig.5. EPMA mapping image of AZX6104 alloys.

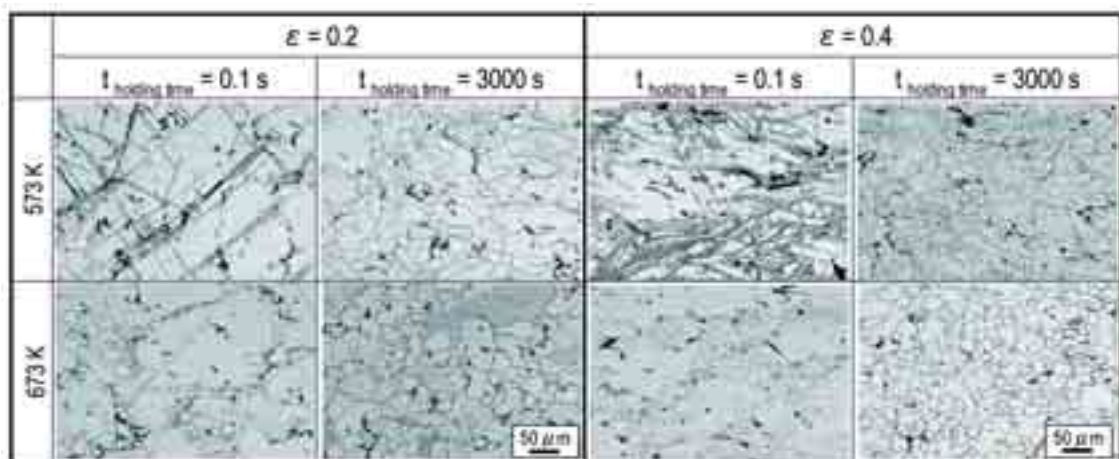


Fig.6. Microstructure evolution of AZX6101 alloys after uniform compression.

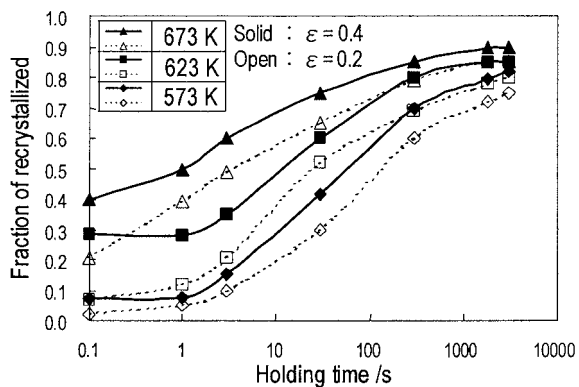


Fig.7. Static recrystallization behavior of AZX6101 alloy.

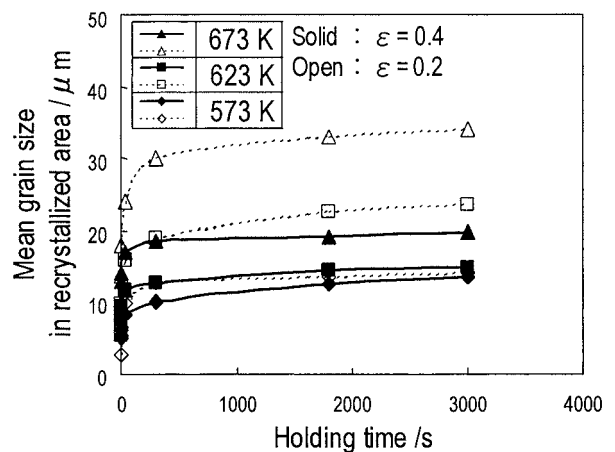


Fig.8. Grain growth behavior of AZX6101 alloy.

加にともない粒成長速度が低下する。上記のようにマグネシウム合金の再結晶、粒成長挙動は鉄鋼材料のそれとは異なり、特異な挙動を示した。これらの挙動は、隣接し合う結晶粒界の界面エネルギー差が小さいことと、集合組織の発達に伴う、優先成長するための方位差が非常に小さいことに起因しているものと推察される。この現象の解明は、今後の課題である。

以上の再結晶、粒成長挙動の結果から、大圧下圧延ほど 1 パスあたりの微細化効果は大きい。また一方で、粒成長速度が非常に遅いことから、小圧下、多パス圧延工程においても微細化が可能であると考えられる。つまり、同一累積圧下率においては、結晶粒径の 1 パスあたりの圧下率依存性は小さいものと推測され、制御圧延工程の指針としては、圧延加工性が非常に低いことを考慮すると、小圧下、多パス圧延が、Ca 添加マグネシウム合金においては特に有効であると考えられる。

3. 3 多段鍛造試験

Fig.9 に同一累積ひずみ条件下における多段鍛造試験後の試験片外観写真ならびにマイクロ組織を示す。これより 1 パスあたりのひずみ量 0.4 の大圧下工程では、試験片に割れが生じるが、1 パスあたりのひずみ量 0.1 の小圧下工程では割れが生じなかった。また、マイクロ組織観察写真から 1 パスあたりのひずみ量の結晶粒微細化への寄与はあまり見られず、同一累積ひずみ条件下において結晶粒径への 1 パスあたりの圧下率依存性は小さいことが明らかとなった。

3. 4 圧延加工性

Fig.10 に圧延後の外観写真を示す。圧延温度 573 K では

エッジ割れが、小圧下圧延工程においても顕著に生じる。しかしながら、圧延温度 673 K における 20 %/pass 以下の小圧下工程ではエッジ割れは、ほとんど見られない。これより圧延温度 673 K での小圧下、多パス圧延工程がエッジ割れの抑制に対して有効であることが分かった。Fig.11 に光学顕微鏡によるマイクロ組織観察写真、Fig.12 に圧延、焼鈍条件と平均結晶粒径の関係を示す。多段鍛造試験結果同様に、1 パスあたりの圧下率が及ぼす微細化への寄与はあまり見られず、同一累積圧下率条件では結晶粒径は 1 パスあたりの圧下率に依存しない。このように、1 パスあたりの圧下率に関係なく、累積圧下率が微細化に効果があるということは、圧延加工性が非常に低く、大圧下が困難な Ca 添加マグネシウム合金の組織制御にとって重要な利点といえる。

3. 5 圧延材の集合組織解析および機械的性質

Fig.13 (a)(b) に圧延温度の異なる供試材の 623 K × 1800 s 焼鈍後の (0001), (10 $\bar{1}$ 0) 極点図をそれぞれ示す。圧延温度 673 K, 20 %/pass で圧延したものを 673 K 圧延材、圧延温度 573 K, 20 %/pass で圧延したものを 573 K 圧延材とする。いずれの圧延条件においても底面集合組織を形成し、焼鈍後もそれは維持される。しかしながら、673 K 圧延材は 573 K 圧延材に比べ、底面集合組織の集積が分散し、ダブルピークを形成した。集合組織は活動すべり系に依存し、ダブルピークの生成には錐面 $\langle c+a \rangle$ すべりの関与が明らかになっており¹¹⁾、圧延温度の上昇により非底面すべりの活動がより活発になったためと考えられる。Fig.14 に圧

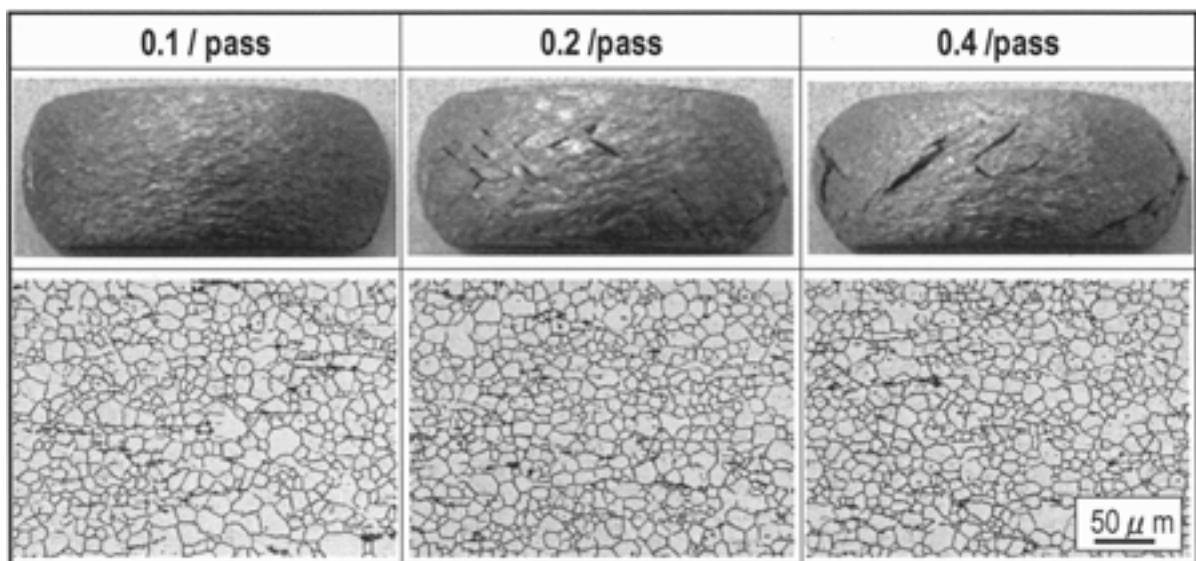


Fig.9. Microstructures and appearances of isothermal multiple deformation process at 673 K for AZX6101 alloys.

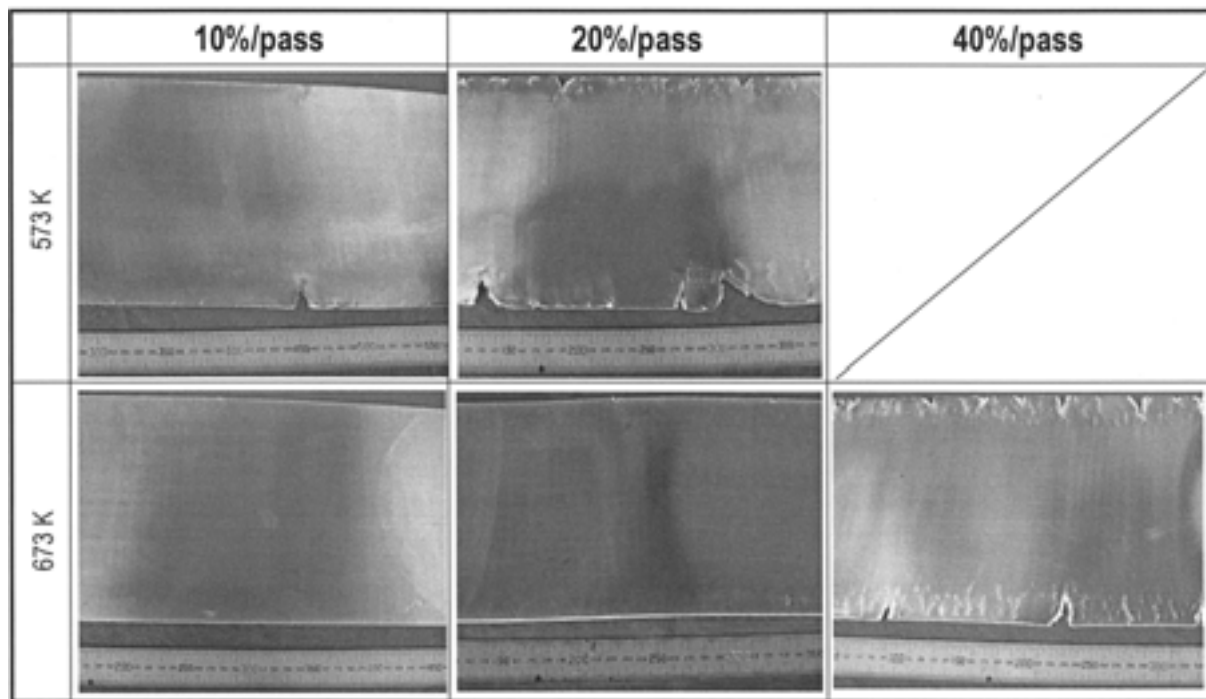


Fig.10. Change in external features of control-rolled AZX6101 alloy sheets with rolling temperature and reduction per pass.

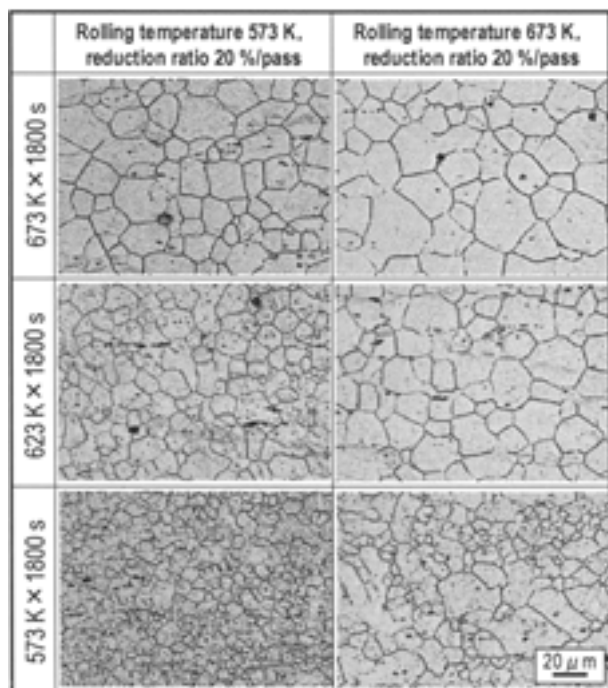


Fig.11. Microstructures of control-rolled AZX6101 alloys sheets after annealing.

延, 焼鈍条件と機械的性質との関係を示すが, 上記のような底面集合組織の差異に起因し, 673 K 圧延材は 573 K 圧延材に比べ, 底面すべりが容易に生じるために 0.2 % 耐力, 引張強さは低い.

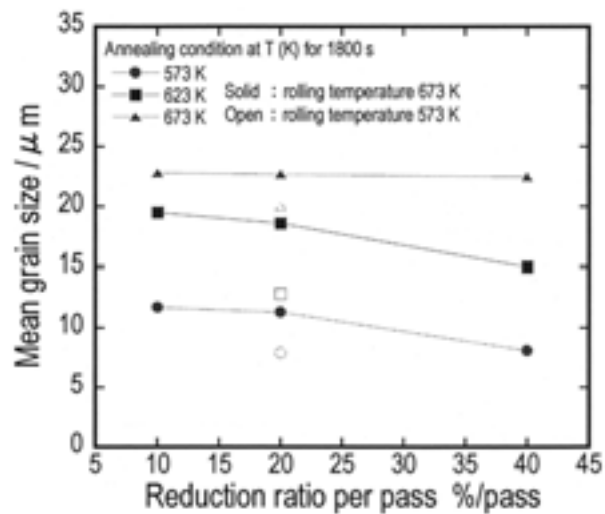


Fig.12. Change in mean grain size with rolling temperature and reduction per pass for AZX6101 alloys.

0.2 % 耐力, 引張強さの引張方向による差異は, 圧延温度によらず垂直方向が高い値を示した. 特に 573 K 圧延材において 0.2 % 耐力の異方性が強く, これは底面集合組織が圧延方向に伸長が起因しているためと考えられる. 破断伸びについては, 573 K 圧延材よりも結晶粒が粗大な 673 K 圧延材が引張方向によらず良好であった. この結果は, 底面集合組織の分散化によるものであり, マグネシウム合金の室温での延性は, 結晶粒径よりも結晶方位分布に対する

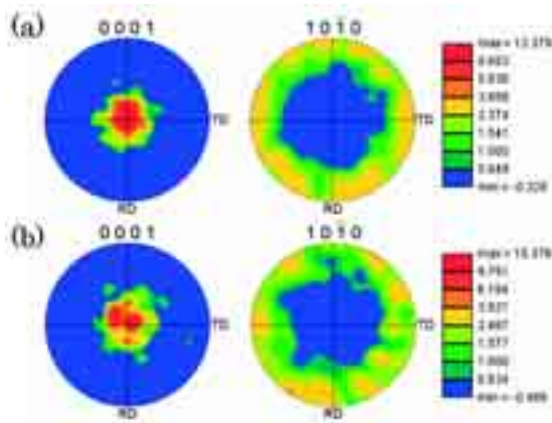


Fig.13. The (0001), (10 $\bar{1}$ 0) planes texture of control-rolled AZX6101 alloys sheets at rolling temperature (a)573 K (b)673K after annealing.

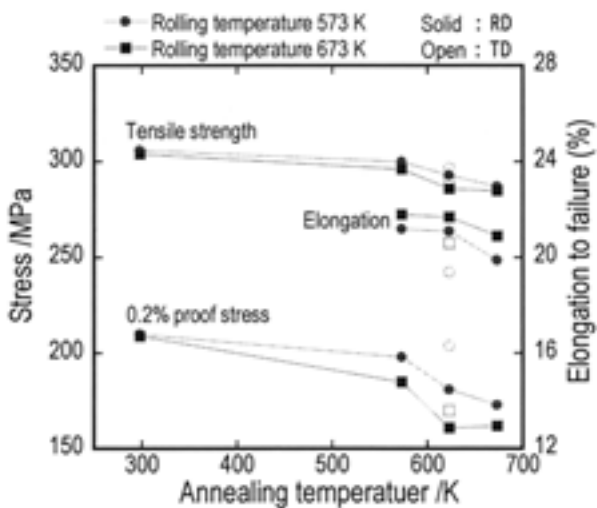


Fig.14. The variation of mechanical properties of control-rolled AZX6101 alloys sheets as function of annealing temperatures.

依存性が強いといえる。

以上の結果より、熱間加工性が著しく低い Ca 添加マグネシウム合金において、圧延温度 673 K での小圧下、多パス制御圧延は、エッジ割れ抑制と、結晶粒の微細化、異方性の低減、ならびに室温の延性向上の両立に対して有効であることが明らかとなった。

4. 結 言

Ca 添加マグネシウム合金 AZX610 の制御圧延技術の確立を目指し、圧延加工性、再結晶挙動、圧延・焼鈍材の集合組織および機械的性質についての調査を実施し、以下の知見を得た。

1) Ca 添加によりマグネシウム合金の熱間加工性は著しく低下する。溶体化処理後も Al-Ca 系化合物が粗大に存在

し、加工性を低下させているものと考えられる。

2) AZX6101 合金の粒成長挙動は、粒成長速度は非常に遅く、また同一温度条件でひずみの増加にともない粒成長速度が低下という特異な現象が生じる。

3) エッジ割れの抑制と集合組織制御の観点より、Ca 添加マグネシウム合金 AZX6101 合金の最適な制御圧延工程として圧延温度 673 K における小圧下、多パス工程が有効であることが明らかとなった。

4) 圧延温度の上昇により非底面すべり系の活動がより活発になったため、673 K 圧延材は 573 K 圧延材に比べ、底面集合組織の集積が分散し、これにより 673 K 圧延材の室温延性が向上し、また機械的性質の異方性が低減された。

本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 (NEDO) 助成事業「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」の成果の一端を紹介したものである。

(文 献)

- 1) B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001), 37.
- 2) G. S. Cole : Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003), 43.
- 3) S. Schumann and H. Friedrich : Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003), 51.
- 4) Alan A. Luo : Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003), 57.
- 5) 千野靖正, 馬渕守 : 軽金属, **51** (2001), 498.
- 6) 秋山茂, 上野英俊, 坂本満, 平井寿敏, 北原晃 : まてりあ, **39** (2000), 72.
- 7) X. Q. Zeng, Q. D. Wang, Y. Z. Lu, W. J. Ding, C. Lu, Y. P. Zhu, C. Q. Zhai, CQ and X. P. Xu : J. Mater. Sci. **36** (2001), 2499.
- 8) Q. Jin, J. P. Eom, S. G. Lim, W. W. Park and B. S. You : J. Kor. Foundryment's Soc. **23** (2003), 251.
- 9) C. D. Yim, B. S. You, J. S. Lee and W. C. Kim : Mater. Trans., **45** (2004), 3018.
- 10) H. Okamoto : J. Phase Equilibria, **19** (1998), 598.
- 11) S. R. Agnew, M. H. Yoo and C. N. Tome : Acta Mater., **49** (2001), 4277.