

急凝固法による Ca および Ce を添加した Mg-6%Zn-1%Zr 合金の組織と性質

菅 又 信 (機械工学科)

1. 緒言

マグネシウムは構造用金属材料の中で中、最も軽量な材料であり、比強度と比剛性がアルミニウム合金より高い。また、プラスチック材料に比べてリサイクル性や電磁波遮蔽性等において優れている。しかし、高温での強度不足や室温での塑性加工性が劣るなどの短所もあり利用が少ないのが現状である。アルミニウムに比べて製造コストが高いマグネシウム材料の利用拡大には、さらに高い強度を示す材料の開発が望まれている。

非常に大きい冷却速度 ($10^3 \sim 10^7 \text{K/s}$) で合金溶湯を急凝固すると、凝固生成する化合物の微細化、微細結晶粒の生成、溶質の固溶限拡大などが達成される。これらの金属組織は、材料の機械的性質の向上に効果があり、新しい合金組成の材料開発に急凝固法が注目されている。

本研究ではマグネシウム合金材料の機械的性質の向上に、急凝固法を適用した。Mg-Zn-Zr 系の ZK61 合金は Zn による固溶硬化と中間相 MgZn の析出硬化により強度が上昇する熱処理型の合金であり、Zr 添加により結晶粒微細化がはかれる。Mg への Ca の最大固溶量は 0.98at% (1.61mass%) であり、Ca の添加によって生成する Mg_2Ca は耐クリープ性の向上に寄与する。また、Ca は溶湯の酸化防止や材料の熱処理においても酸化を抑制する。Ce の Mg に対する最大固溶量は 0.09at% (0.52mass%) と少なく、Mg 中における拡散速度は遅い。Mg₁₂Ce の分散により、マグネシウム合金材料の高温強度およびクリープ抵抗を改善する¹⁾。Mg-Ce 基合金の急凝固 P/M 材で、亜鉛を添加した 3 元系合金で高い強度を示すと報告されている²⁾。すなわち、鑄造用マグネシウム合金の中で高い強度を示す ZK61 合金に Ca, Ce を添加して急凝固 P/M 材を作製し、Ca および Ce 量による材料特性への影響を明らかにすることを目的

とした。

2. 実験方法

2.1 P/M 材の作製

Table 1 Designation, nominal and analyzed composition of test alloys.

Designation	Nominal Composition (mass%)	Analyzed composition(mass%)			
		Zn	Zr	Ca	Ce
ZK61	Mg-6Zn-1Zr	5.90	0.74	----	----
CA2	Mg-6Zn-1Zr-2Ca	5.68	0.60	2.05	----
CA4	Mg-6Zn-1Zr-4Ca	5.52	0.61	4.23	----
CA6	Mg-6Zn-1Zr-6Ca	5.00	0.75	6.44	----
CE2	Mg-6Zn-1Zr-2Ce	5.80	0.41	----	2.24
CE4	Mg-6Zn-1Zr-4Ce	5.55	0.55	----	4.59
CE6	Mg-6Zn-1Zr-6Ce	5.28	0.64	----	5.70

本実験に用いた試料の合金記号、目標組成および作製した P/M 材の化学分析結果と密度を Table 1 に示す。ZK61 合金に純金属の Ca および Ce を添加して、軟鋼製の蓋付きるつぼ中で溶解した後、鑄造温度を合金の液相線温度より 100K 高い条件で金型に鑄込み合金鑄塊とした。Fig.1 は急凝固フレークを作製するガスアトマイズ法と単ロール法を組み合わせ

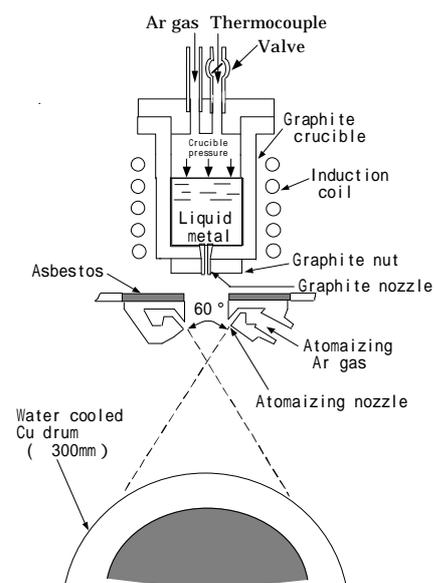


Fig.1 Schematic illustration of rapid solidification apparatus.

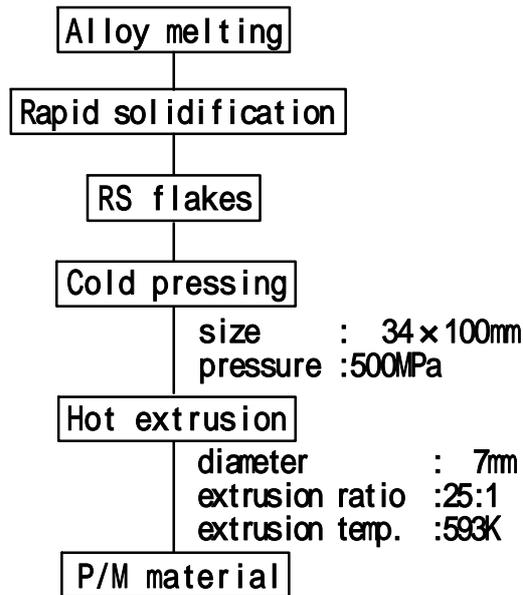


Fig.2 Process chart for P/M material

た，急凝固装置である。黒鉛るつぼ中で合金鋳塊を再溶解して，合金溶湯に一次ガスを加えて溶湯を流出させて，下部に設けたアトマイズノズルより Ar ガスを噴射して液滴とする。速度を得た液滴は水冷ドラムに衝突して厚さが 30 μm 程度のフレークとなる。得られた急凝固フレークを固化成形して P/M 材とする工程を Fig.2 に示す。フレークを直径 34mm の金型に充填して 500MPa の圧力を加えて冷間プレスして予備圧縮体とした。その圧縮体をピレットとして，593K で 1.8ks の予備加熱をした後，押出比が 25 : 1，温度が 593K，ラム速度が 5mm/min，の条件で熱間押し出しをして直径 7mm の P/M 材を作製した。

3.実験結果と考察

3.1 組織と硬さ

Fig.3 に一例として CA6 合金の光学顕微鏡写真を示す。(a) は急凝固したままのフレークであり，微細なデンドライトセル状組織が観察された。(b) は 673K で 7.2ks 加熱したフレークである。デンドライトセル状組織は消滅し，粒径が 3~4 μm 程度の結晶粒が認められ，粒内には微細な化合物が析出している。また，結晶粒界には約 1~2 μm 程度の化合物粒子が観察された。(c) は押し出しま材であり，フレークで見られたデンドライトセル状組織は見られず，粗大な化合物が分散している。(d) は 673K で 7.2ks 加熱した P/M 材であり，結晶粒の粗大化が認め

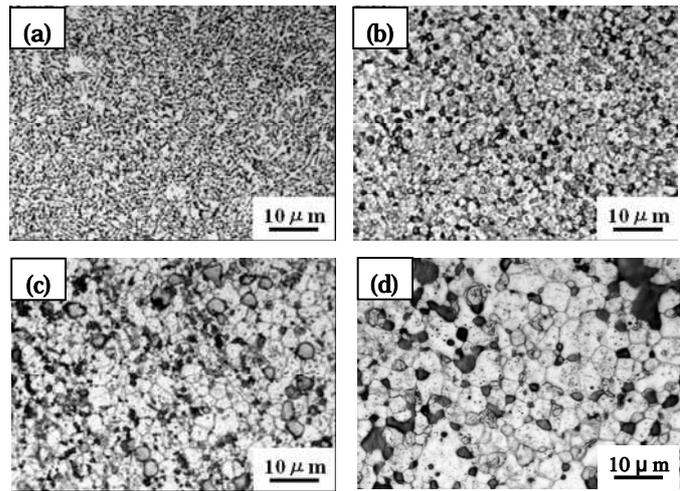


Fig.3 Optical micrographs of CA6 alloy

- (a) As-RS-flake.
- (b) RS-flake annealed at 673K for 7.2ks.
- (c) As extruded P/M materials.
- (d) P/M materials annealed at 673K for 7.2ks.

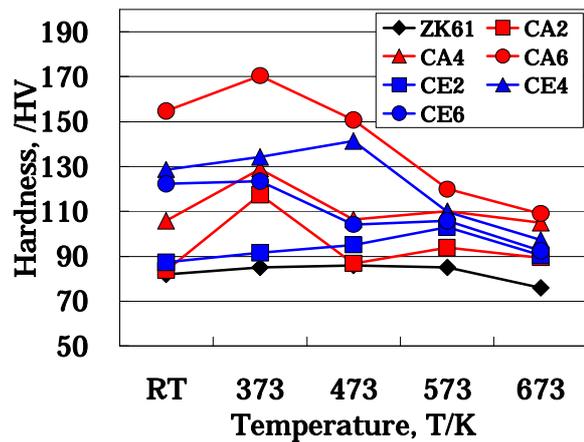


Fig.4 Hardness of RS-flakes annealed at various temperatures for 7.2ks.

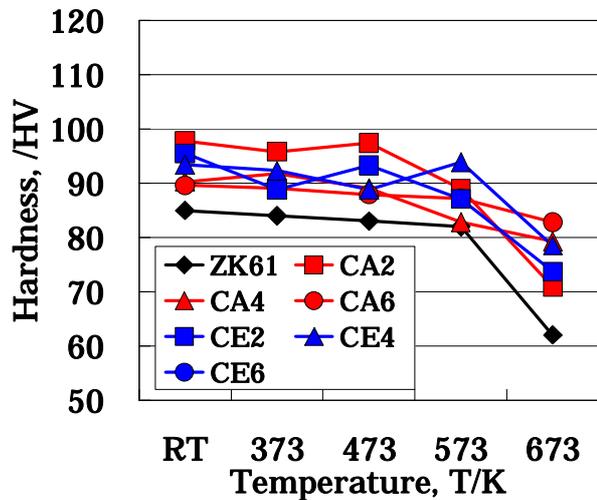


Fig.5 Hardness of P/M materials annealed at various temperatures for 7.2ks.

られた。

Fig.4 に焼きなまし温度に対する急凝固フレークの硬さ変化を示す。373K で加熱後は、ZK61 合金はほとんど変化を示さないが、Ca を添加した CA2 合金、CA4 合金、CA6 合金は時効硬化による硬さの増加を示した。加熱温度の上昇とともに ZK61 合金、CA2 合金、CA4 合金の硬さは低下する傾向を示した。CA6 合金は 573K、673K の高温加熱によって硬さは大きく低下した。CE2 合金は 573K の加熱まで硬さは上昇する傾向を示した。CE4 合金は 473K の加熱で最も高い硬さを示した。CE6 合金は最大の硬さを示したが、473K 以上では加熱温度の上昇とともに軟化する傾向が見られた。

Fig.5 に焼きなました P/M 材の硬さを示す。いずれの合金においてもフレークに比べて硬さが低下している。その低下量は添加量の多い合金ほど顕著である。これは急凝固によって生成した微細な晶出組織が押出工程の加熱によって粗大化するためである。ZK61 合金と比較するとすべての P/M 材において硬さの増加が見られ、Ca および Ce の添加による硬さの向上が得られた。673K の高温加熱によって硬さは大きく低下した。

3.1 引張強さと伸び

Fig.6 に常温における各合金の P/M 材の引張強さを示す。Ca を添加した CA 系合金は ZK61 合金に比べて低い引張強さを示した。これは P/M 材作製工程において押し温度が若干高過ぎたために急凝固の効果が見られなかったことによると考えている。Ce を添加した CE 系合金は ZK61 合金と比較すると若干高い引張強さを示した。CA 系合金および CE 系合金ともに添加量による引張強さの大きな差は見られなかった。

Fig.7 に Fig.6 に示した引張試験で測定した常温における各合金の P/M 材の破断伸びを示す。CA 系合金と CE 系合金ともに ZK61 合金と比較すると低い破断伸びを示した。CE2 合金は他の合金と比較し若干高い 5% の伸びを示した。このように、得られた P/M 材の常温における延性は低く脆性的な性質であることがわかる。

3.2 時効硬化

Fig.8 に CA 系合金のフレークの 373K での焼戻しによる時効硬化曲線を示す。急凝固によって強制固溶した Ca の析出によって、すべてのフレークにおいて、焼戻しの初期にやや軟化した後に、約 7.2ks

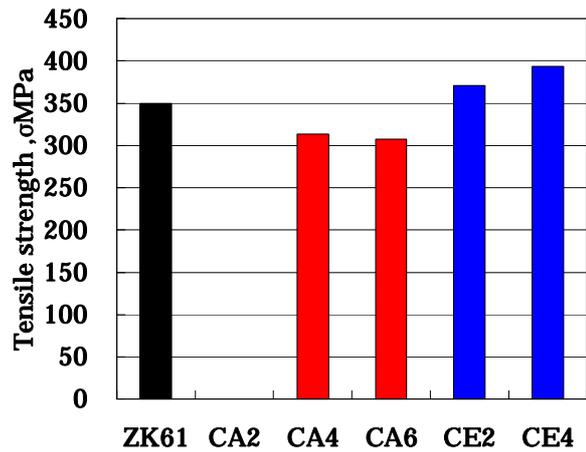


Fig.6 Tensile strength of P/M materials at RT.

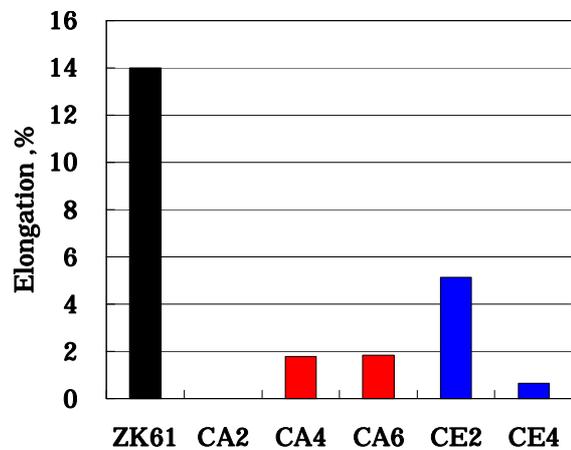


Fig.7 Elongation of P/M materials at RT.

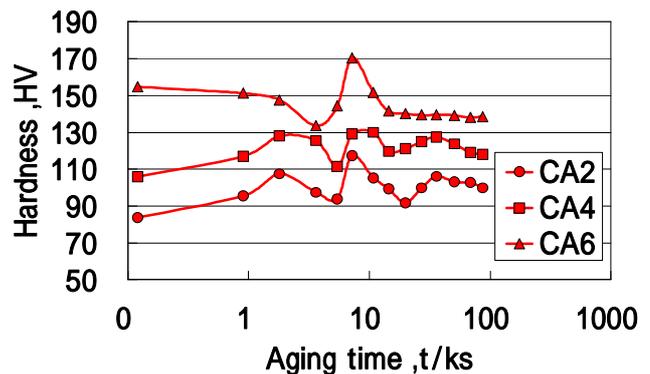


Fig.8 Age-hardening curves of RS-flakes at 373K.

で時効硬化を示した。急凝固したままの硬さと最高硬さの差を時効硬化量とすると Ca 添加量の多い CA6 合金は約 70HV の時効硬化量を示した。

1. 結言

(1) 急凝固したままのフレークの光学顕微鏡組織では微細な dendritic cell 組織が認められ、CA6 合金では 673K で 7.2ks 加熱することにより

デンドライトセル状組織は消滅して、結晶粒界には化合物粒子が観察された。

- (2) Ca および Ce 添加合金は ZK61 合金と比べてフレークおよび P/M 材で高い硬さを示した。Ca 添加合金のフレークは 373K での加熱により、Ce 添加合金は 473 または 573K での加熱により時効硬化を示した。最も時効硬化量の大きい合金は Ca 添加量の多い CA6 合金であり、約 70HV の時効硬化量を示した。
- (3) CA 系合金および CE 系合金ともに添加量による引張強さの大きな差は見られなかった。また、両合金系ともに ZK61 合金と比較すると、低い破断伸びを示した。

参考文献：

- 1) T.Miyazaki, J.Kaneko and M.Sugamata : Mater. Sci. Eng. , A181/A182 (1994) 1410 .
- 2) 埴 悟史, 菅又 信, 金子 純一 : 軽金属, 47-2 (1997), 84 .