軽金属鋳造材を用いた鍛造技術に関する試験研究事業(第４報)

行武栄太郎* 磯山亮** 勝山秀信**

１.はじめに

軽量化に関する取り組みは様々な工業分野で検討が進んでおり，その背景には，近年の国際的な排ガス規制強化による，輸送機器をはじめとする様々な工業製品における構造設計の軽量化がある。特に，構造材料の軽量化ニーズは需要が高く，軽金属材料を構造用材料に適用することが強く求められている。これら軽量化の課題を解決すべく実用金属中で最も軽量であるマグネシウム合金は，近年，注目されている軽金属材料の一つである。

茨城県では，これまでに「茨城マグネシウムプロジェクト」等を実施して，マグネシウム合金を用いた加工技術の開発を積極的に進めており，茨城県をマグネシウム産業の一大集積地とすべく，基盤技術の研究開発，製品化支援など積極的に取組んでいる。

製品化支援において，マグネシウム合金展伸材の素材コストはアルミニウム合金展伸材と比較して 10 倍以上と高額であることが課題である。一方，マグネシウム地金（インゴット：鋳塊）単価はアルミニウム地金単価と同等であり，地金を直接溶解して製造する鋳造材及び鋳造製品では，展伸材の加工と比べ安価となる。しかし，強度（耐力），加工性（延性）が劣るため，それらの改善が不可欠である。そこで，軽量化ニーズに対応する技術として安価な鋳造材を用いたものづくり加工技術を高めることを目指した。

２.目的

本研究事業は，安価な鋳造材を用いた成形加工技術に関する試験研究が目的であり，鋳造材を鍛造加工することで緻密な金属組織及び機械的特性向上を実現できる加工技術の開発を目指している。

平成 28 年度[1)]には超音波を溶湯へ付加させながらマグネシウム合金を凝固させることで，一般的な鋳造法による金属組織と比較して微細な金属結晶組織を得ることに成功した。

平成 29 年度[2)]は液相と固相が混在する溶湯を凝固させる半凝固鋳造について検討し，凝固率，凝固温度を調整することで，一般的な鋳造材と比較して微細（平均粒径：20μｍ以下）の結晶組織を得ることに成功した。

平成 30 年度[3)]は，鋳造材を鍛造加工可能とする金型設計（数値解析手法による塑性流動特性の検討等）及び鍛造加工条件が得られ，カップ形状の鍛造加工品を得ることに成功した。

今年度は，鍛造材の鍛造加工適性を向上させるため，合金組成の見直しを実施し，新たな添加元素による各種影響（結晶組織，機械的特性，鍛造特性等）を検討した。

３.研究内容

3.1　供試材

本試験研究ではマグネシウム合金として，一般的に市販しており容易に入手できる AZ 系（アルミニウム，亜鉛添加型合金）を用いた。AZ 系マグネシウム合金には数種類の合金が存在するが，一般的な鋳造合金である AZ91 マグネシウム合金を用いた。

表 1 に入手した AZ91 マグネシウム合金の代表的な添加元素成分を示す。マグネシウムを母材とした合金であり，アルミニウム約 9mass%，亜鉛約 1mass% が添加された汎用鋳造合金である。

表 1 AZ91 マグネシウム合金の添加元素成分(mass%)

Al	Zn	Mn	Cu	Fe	Si	Bal
9.18	0.72	0.22	0.004	0.002	0.03	—

表 2，3 に評価サンプルの代表的な添加元素成分を示す。金属カルシウム（Ca），ミッシュメタル（Mm）を新たな添加元素とし，その添加影響を評価した。

AZ91 合金を母材としたマグネシウム合金であり，金属カルシウム約 2mass%添加した鋳造合金(AZX912)と，金属カルシウム約 2mass%とミッシュメタル約 2mass%を添加した鋳造合金（AZXM9122）の２種類を作製した。なお，添加したミッシュメタルはランタン（La），セリウム（Ce）の混合比率（mass%）が 2:1 である。

表 2 AZ91+2Ca(AZX912)の添加元素成分（mass%）

Al	Zn	Mn	Ca	La	Ce	Bal
9.05	0.70	0.21	1.72			—

表 3 AZ91+2Ca+2Mm(AZXM9122)の添加元素成分(mass%)

Al	Zn	Mn	Ca	La	Ce	Bal
9.25	0.81	0.25	1.63	0.67	1.43	—

マグネシウム合金は大気溶解では溶湯表面が発火するため，防燃ガス（アルゴン，窒素，六フッ化硫黄等）中での溶解が一般的である。しかし，溶湯に金属カルシウムを添加することで，溶湯表面にカルシウムを主成分とする保護膜が形成され，大気中でのマグネシウム溶解を可能とする。この特性は，国立研究開発法人産業技術総合研究所（九州センター）の坂本[4)]らにより試験研究が進められた。このように，カルシウム添加により大気中での溶解が可能となることで，取り回し等，実用化面での利点（危険性の低下）が大き

*研究推進グループ　**IT・マテリアルグループ

いことが期待できる。しかし，構造用材料として用いるためには，カルシウム添加が機械的特性等に及ぼす影響について評価する必要がある。そこで，本試験研究では 2mass%の金属カルシウムを AZ91 合金へ添加した際の機械的特性等に及ぼす影響を評価した。

ミッシュメタルはレアメタルの一種であり，複数の希土類元素（レア・アース）が含まれる合金である。主に鉄鋼材の脱酸剤および脱硫剤として用いられており，イットリウム等の他希土類元素と比較して安価に入手可能な希土類元素である。また，希土類元素であるジルコニウムをマグネシウム合金へ添加することで金属結晶粒が微細化 [5]することが確認されている。一方，ジルコニウムを添加するには特殊環境での合金製造が必要であり，素材単価も高価であるため使用量の多い構造用材料への適用が困難である。そこで本試験研究では，希土類金属中では安価であるミッシュメタルを用いることでの結晶組織および機械的特性への影響を評価した。

3.2　鋳造評価

鋳造評価では，約 1kg の溶解が可能なカーボン製の坩堝を用いて，防燃ガス中（アルゴン＋六フッ化硫黄）で AZ91 合金を溶解した。溶解温度は 700℃とし，約 30 分保持した後に鋳型に注湯した。

図 1 に供試材の鋳造材評価用サンプル製作に用いた鋳型を示す。評価用サンプル製作鋳型にはランズレー鋳型と呼ばれる純銅製金型を用いた。本鋳型は，一般的に鋳造材の品質評価に用いられており，下部に設計された円柱状（約φ12mm×約 100mm）のサンプルを得ることができる。金型素材に純銅を用いることで冷却速度が大きくなり，偏析の少ない健全な円柱状のサンプルが得られる。

図 1 ランズレー鋳型外観

図 2 にランズレー金型で作製した評価用サンプルを示す。評価用サンプル外観は，鋳型と同様の形状をしており，表面は金属光沢を有する健全なサンプルを得た。図 2 上部の円柱状の箇所より機械的特性及び組織観察に必要な各種評価用サンプルを採取した。円柱状サンプル以外の箇所は押湯と呼ばれ，円柱状サンプルにポロシティー等の内部欠陥発生を抑制するために設けられている。押湯は円柱状サンプル体積の 3 倍以上を設けることが一般的である。円柱状サンプル内部の欠陥観察には X 線 CT 装置（非破壊観察）を用いて 100μm 以上のポロシティーのないことを確認した。

図 2 評価用サンプル外観

なお，金属カルシムを添加した鋳造材では，溶湯温度 700℃以上においても，燃焼防止に使用している防燃ガスを用いることなく鋳造が可能であり，鋳造中に著しい発火は無く，安定した湯面状態であることが確認された。

3.3　鍛造評価

鍛造評価には，φ50mm×300mm の円柱状の評価用サンプルが得られる鋳型を用いた。鋳型素材には SKD 61 を用い，鋳造評価用サンプル作製方法と同様に，防燃ガスを噴霧しながら各供試材を鋳造し鋳型に注湯した。鋳型表面はガスバーナーを用いて十分に乾燥させ，鋳型表面温度が 100℃以上になるよう加熱した。溶湯と接する鋳型表面には BN（ボロンナイト）離型剤を均一に塗布した。注湯時の溶湯温度は 700℃とした。

円柱状の評価用サンプルは高さ約 25mm となるように精密コンター及び汎用旋盤を用いて加工した。採取箇所は鋳型底部から 50mm の箇所から上部方向に 4 個程度採取した。予備実験により鋳型底部は冷却速度が高いことが確認されており，均一な鋳造組織を有するサンプルを得るため，鋳型底部より 50mm 程度離れた箇所から評価用サンプルを採取した。なお，全ての評価用サンプルは X 線 CT 装置（非破壊観察）により 100μm 以上の欠陥がないことを確認した。

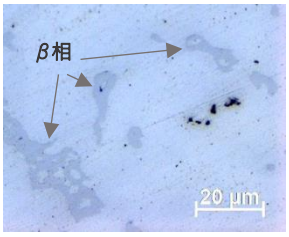
鍛造評価には，平成 30 年度に作製した鍛造評価用金型 [3]を用いて，アマダ製 110t 油圧サーボプレスを用いて，ストローク速度 20mm/s 一定で鍛造加工した。金型温度は 300℃一定とし，パンチおよびダイを電気式ヒータで加熱した。潤滑剤には耐熱性の高いモリブデン系の固形潤滑剤を用いた。評価用サンプルは，金型内に設置後，評価用サンプル表面が金型温度と同温度となるまで保持し，さらに同温度で 5 分間保持後，鍛造加工を開始した。評価用サンプル温度測定には汎用接触式温度計を用いて測定した。

4．研究結果と考察

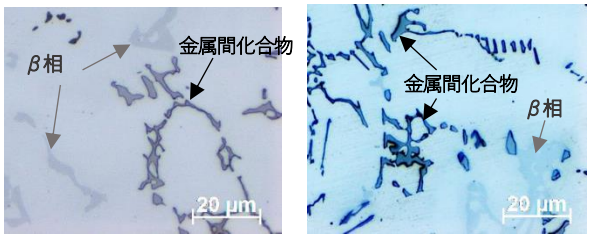
4.1　鋳造評価

図 3 に，各供試材のランズレー鋳型で得られた鋳造評価用サンプルの光学金属顕微鏡による金属組織観察写真を示す。

AZ91 合金では，一般的なα相（初晶）とβ相とが混在する組織であることが確認された。β相は XRD（X 線回折）及び SEM（走査型電子顕微鏡）による元素マッピングにより Al と Mg との金属間化合物（$Mg_{17}Al_{12}$）であることが確認された。また，示差走査熱量測定装置（DSC）による各相の生成温度領域測定では，Al と Mg の金属間化合物であるβ相は約 430℃程度で発生することが確認された。これは，Al と Mg との二元系状態図における固相・液相線温度と一致しており，凝固中約 430℃でβ相が発現することが確認できた。



(a) AZ91



(b) AZX912　　(c) AZXM9122

図 3 各供試材の鋳造組織

AZ91 合金へカルシウム（Ca）を添加した AZX912 においては，AZ91 合金と同様に Al と Mg との金属間化合物であるβ相が観察された。また，数μm 以下の微細な柱状及び粒状の晶出物も観察されたため，XRD 及び SEM による元素マッピングにより Al と Ca で構成される金属間化合物 Al_2Ca であることが確認された。また，DSC による熱分析により 500℃以上で生成されることが確認された。500℃以上の温度領域で 2 種類のピークが観察されたため，母合金である Mg と Ca，添加元素である Al と Ca との各二元系状態図により約 530℃付近で生成する金属間化合物は Mg と Ca との晶出物であり，約 500℃付近で生成する金属間化合物は Al と Ca との金属間化合物であることが確認された。Mg と Ca との金属間化合物 Mg_2Ca[6]は金属光学顕微鏡では明瞭に観察されない。これは，晶出する金属間化合物が非常に微細であることが考えられ，高分解能な装置（透過型電子顕微鏡等）での観察が必要であり，今後の検討課題としたい。なお，Al と Ca の金属間化合物である Al_2Ca は結晶粒内及び粒界で観察され，そのサイズは様々である。一般的に金属間化合物の硬度は高く脆い特性を示し，Al_2Ca のビッカース硬さは 150HV 以上の高い硬度を示した。

AZ91 合金へ Ca と Mm（ミッシュメタル）を添加した AZXM9122 合金では AZ91 合金と同様にβ相が初晶の周囲に観察され，AZX 912 と同様に晶出物である Al_2Ca が確認された。また，AZ91 合金，AZX912 と異なる層状のラメラ組織の晶出物が観察された。

図 4 に AZXM9122 で観察されたラメラ組織を示す。このラメラ組織を SEM で元素分析した結果，Al とミッシュメタルに含まれる La，Ce が確認された。Mg は観察されないことから，Al とミッシュメタルとの化合物であることが予測され，Al と Ce との化合物 $AlCe_3$，Al と La との化合物 $LaAl_2$ であることが考えられるが，XRD による観察では各化合物（$AlCe_3$，$LaAl_2$）の明瞭なピークは観察されないため，さらなる分析が必要である。また，AZX912 と同様に DSC による熱分析では，500℃以上の温度域での 2 種類のピークが観察された。これらは，ミッシュメタルと Al との化合物が，冷却過程においてβ相より先に晶出することを示唆する。なお，Ce は一般的に Al と化合物を生成しやすい組み合わせであり，Al は添加された Ca より先に $AlCe_3$ として Ce との化合物を晶出することが予測されるが，DSC で独立した明瞭なピークが観察されないことから，Al_2Ca と同時に晶出することが考えられる。La の挙動についてはさらなる分析が必要である。

各供試材の平均結晶粒径を比較すると，AZ91 合金が最も大きく平均粒径 30μm 以上を示した。Ca を添加した AZX912，Ca，Mm を添加した AZXM9122 は，AZ91 合金と比較して平均結晶粒径が小さくなり，平均粒径 20μm 以下であることが確認された。これは，DSC の熱分析から推察されるように，硬度の高い金属間化合物（Al_2Ca，$AlCe_3$ 等）がβ相より先に晶出することで，晶出した金属間化合物が障壁となり凝固過程でのα相の成長を抑制するピン留め効果が影響していると考えられる。これにより機械的特性（耐力等）の向上も期待できる。

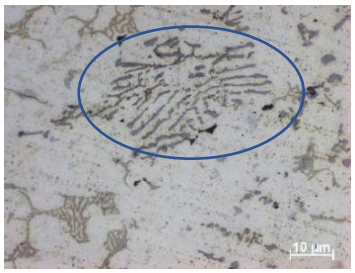


図 4 ラメラ組織（AZXM9122）

図 5 に RT（室温）から 300℃での温度範囲での各供試材の圧縮耐力を示す。圧縮試験片はランズレー鋳型で得られた評価用サンプルより，φ8mm×15mm（アスペクト比 1:2）の円柱状の試験片を機械加工により採取した。圧縮条件は圧縮速度一定（1mm/min）として，試験片両端にはテフロンシートによる潤滑を行い試験評価した。

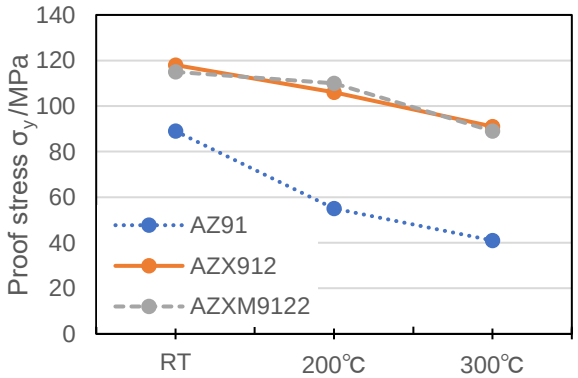


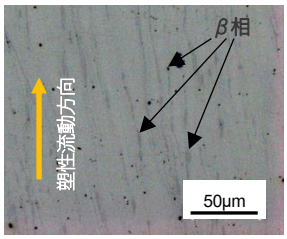
図 5 各供試材の音感圧縮体力変化

室温（RT）では，AZ91 合金より Ca，Mm を添加した AZX912，AZXM9122 の耐力が 25%以上高いことが確認された。これは，β相以外の金属間化合物によるピン留め効果が影響していると考えられる。また，圧縮試験温度が上昇するにつれ，AZ91 合金では大きく圧縮

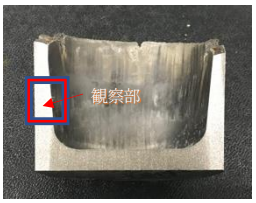
耐力が低下するが，AZX912 合金，AZXM9122 合金の圧縮耐力は AZ91 合金と比較して低下率が小さく，熱間での変形抵抗が大きくなることが確認された。これは，β相以外の Al_2Ca，$AlCe_3$ 等の高温（500℃以上）で晶出する金属間化合物により，圧縮試験温度 300℃でも安定した結晶構造が維持され，更に各金属間化合物によるピン留め効果により，変形の駆動力である転位の移動が阻害されることで温度上昇による耐力低下を小さくすると考えられる。

4.2　鍛造評価

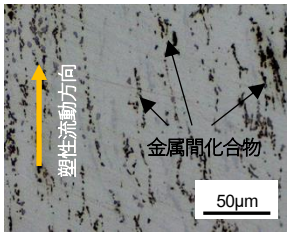
図 6 に金型温度 300℃での各供試材の鍛造加工（カップ形状）後の側部の塑性変形組織を金属光学顕微鏡で観察した結果を示す。



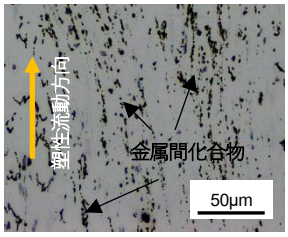
(a) AZ91



鍛造カップ断面



(b) AZX912



(c) AZXM9122

図 6 各供試材の鍛造加工後の金属組織観察

AZ91 合金では母相（α相）が変形方向に大きく伸展した塑性変形組織が観察される。また，β相（灰色）もα相と同様に伸展した塑性変形組織がα相周辺に観察される。AZX912 合金，AZXM9122 合金の鍛造加工後の塑性変形組織では，AZ91 合金と同様に変形方向に伸展した結晶組織が観察されたが，晶出したβ相以外の粒状の金属間化合物（黒色）は塑性流動方向にランダム及び層状に分布していることが確認され，鋳造材と比べ細かく分断されていることが観察された。細かく分断されることで，金属間化合物の粒界面積が増加し，さらなるピン留め効果により硬さ等の機械的特性の向上が推察される。また，金属間化合物周辺には再結晶した等軸で微細な結晶組織も観察された。これは，塑性変形中に発生した動的な再結晶[7]であることが予測される。

各供試材とも鍛造加工サンプルの側部と底部とで硬さが異なることが確認された。側部の硬さは，底部と比較して高いビッカース硬さを示し，Ca，Mm を添加した各供試材のビッカース硬さは鍛造前と比べ 30%以上上昇した。鍛造加工による塑性流動性を CAE 数値解析（非線形動的構造解析ソフトウェア LS-DYNA）により底部と側部との相当塑性歪み量を比較すると，側部の相当塑性歪み量が相対的に大きくなることが確認され，ビッカース硬さの上昇に塑性歪み量が起因していると考えられる。また，この傾向はβ相以外の金属間化合物が細かく分散することでのピン留め効果の向上と一致する。

鍛造加工中の加工負荷について，油圧サーボプレスに設置されている油圧計により最大加工負荷を観察した。各供試材を金型温度 300℃で鍛造加工した。各供試材で加工終盤で大きく上昇し最大加工負荷を示す。これは，加工終盤ではパンチとダイとの隙間が減少し加工抵抗が増加することに起因しており，その傾向は CAE 数値解析結果とも一致する。

鍛造加工による最大加工負荷は各供試材で異なり，AZ91 合金では約 570kN を示した。Ca，Mm をそれぞれ添加した AZX912 合金，AZX9122 合金では AZ91 合金と比べ約 25%高い約 700kN を示した。これは，図 5 に示す 300℃での各供試材の圧縮耐力と同様な傾向を示すことから，評価サンプル中の金属間化合物が影響していると考えられる。また，各供試材の 300℃での材料特性を用いた CAE 数値解析結果においても，加工負荷が上昇する傾向が確認された。

５．まとめ

AZ91 マグネシウム合金へ Ca，Mm を添加することで得られた AZX912 合金，AZXM9122 合金の鋳造性，鋳造組織及びその機械的特性，さらには鍛造加工特性への影響を評価した。

- AZ91 マグネシウム合金へ Ca，Mm を添加した鋳造合金が作製できた。
- Ca を添加することで，鋳造中の発火が抑制された。
- Ca，Mm を添加した鋳造材の結晶粒径は AZ91 と比べ微細化し，20μm 以下の結晶組織を得た。
- Ca，Mm 添加による金属間化合物の結晶粒界，粒内の晶出により圧縮耐力が向上する。
- Ca，Mm 添加による金属間化合物には温間(300℃)での耐力低下の抑制効果がある。（耐熱強度向上）

参考文献

1) 行武栄太郎他：茨城県工業技術センター研究報告，第 45 号（2017）
2) 行武栄太郎他：茨城県工業技術センター研究報告，第 46 号（2018）
3) 行武栄太郎他：茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告，第 47 号（2019）
4) 坂本満：軽金属，66(5)，2016，240-245
5) 佐藤英一郎：鋳造工学，68（12），1996，1084-1093
6) 市川理衛　他：軽金属，14(2)，1964，264-268
7) Eitaro Yukutake　他:Materials Transactions，44（4），2003