メルトドラッグ法による純マグネシウムと AZ31 マグネシウム合金のストリップキャスティング

西田 進一*・本村 貢**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 55, No. 7 (2005), pp. 315-320

Strip casting of pure magnesium and an AZ31 magnesium alloy by the melt drag process

Shinichi NISHIDA* and Mitsugu MOTOMURA**

Magnesium is the lightest structural material, so that it will be possessed to diffuse in future. But its formability, which is poor at room temperature, is an obstacle. Continuous strip casting process is well suited to make strip of such materials. In this study, we made an attempt to apply the melt drag process, which is kind of single roll continuous strip casting process, for production of pure magnesium and magnesium alloy AZ31 strip. Melt magnesium is very activated, and we designed experimental apparatus for melt magnesium. Fine strip of pure magnesium was cast in the range of roll speed: 5~20 m/min, and the strip thickness was 1.4~2.4 mm. AZ31 fine strip was cast in the range of 5~30 m/min, the strip thickness was 0.6~1.6 mm. Roll speed much affected the strip thickness in low roll speed. And the thinner strip thickness is, the more refining grain size is.

(Received January 11, 2005)

Keywords: *magnesium, continuous strip casting, rapid solidification, melt drag Process, AZ31 magnesium alloy*

1. 緒 言

マグネシウム合金は、その軽量性を始めとした優れた諸特性を持ち、アルミニウム合金に続く次世代の構造用金属材料といわれて久しい。しかし、ダイカストやチクソモールドイング以外の用途、中でも展伸材への用途は極少量に留まっているのが現状のようである。その普及の障害となる理由として、マグネシウム合金の難加工性がもたらす素材のコスト、特に圧延等によって生産される板材のコストが非常に高いという点が挙げられる。自動車のボディへの適用などで、マグネシウム合金の爆発的な普及が見込まれており¹⁾、その普及のためには、広幅で安価、かつ、常温での成形性や機械的性質に優れたマグネシウム合金の板材が必要不可欠であるといえる。

そのような難加工性の材料の薄板作製には、薄板連続 casting 法が適しているといえる。溶湯から直接薄板を製造する双ロール薄板連続 casting プロセスが 1865 年に H. Bessemer により提案²⁾されて以来、我が国内においても多くの研究・開発³⁾が行われてきた。連続薄板 casting 法は本来の目的である、省工程による設備費・エネルギー費の低減のみならず、圧延とはまったく異なる加工条件であるため本来熱間圧延が不可能または圧延歩留まりの悪いとされていた材料から良好なストリップの作製が可能となると期待され、また、急冷効果により従来の加工方法では得ることのできなかったような組織を

持つ材料を作製することが可能であるという効果も注目に値する点である。

薄板連続 casting プロセスは多くのプロセスが考案され、研究されているが、これらは双ロール法と単ロール法に大別することができる。近年、マグネシウム合金では、双ロール法による板の casting において、薄い板の製造やロール周速の高速化⁴⁾、双ロール casting によるマグネシウム合金の半凝固製造法の検討⁵⁾が行われている。しかし、純マグネシウムおよびマグネシウム合金については、メルトドラッグ法によって薄板を作製したという報告例はほとんどない。アメリカの Battele Development Corp. で考案されたメルトドラッグ法は単ロール法の一つであり、双ロール法と比較し高いロール周速で薄い板の製造が可能であることが考えられ、薄板の製造やロール周速の高速化に有効であると考えられ、かつ、装置の機構の簡潔さから今後薄板作製改善の大きな可能性を有していると考えられる。そこで我々は本研究において、マグネシウムの溶湯に適した実験装置を設計製作し、メルトドラッグ法により薄板を作製する際に基本的と考えられる成形因子について調査を行い、メルトドラッグ法の純マグネシウム薄板およびマグネシウム合金薄板の作製条件を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

メルトドラッグ法には、Fig. 1 に示すように (a) クロー

* 早稲田大学大学院理工学研究科機械工学専攻大学院生 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)。Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering & Science, Waseda University, Graduate Student (3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555).

** 早稲田大学理工学部機械工学科 (東京都)。Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering & Science, Waseda University (Shinjuku-ku, Tokyo).

Fig. 1 The single roll melt drag process. (a) closed top type, (b) opened top type (v : roll speed, h_1 : meniscus position, h_2 : molten metal height).

ズドトップタイプと (b) オープンドトップタイプがある。クローズドトップタイプよりオープンドトップタイプの方が機構的に簡略で薄板の成形因子の数が少ないと考えられる。機構が簡略で薄板の成形因子の制御が容易であることが単ロール法の利点であり、この点を考慮し、本研究ではオープンドトップタイプについて研究を行った。Fig. 1(b) において、 v : ロール周速 m/min, h_1 : 液面位置 (ロール中心から溶湯の頂点までの距離) mm, h_2 : 溶湯高さ (ノズル底部から溶湯頂点までの距離) mm をそれぞれ示している。

本実験では、供試材として、純マグネシウムインゴットおよび AZ31B マグネシウム合金押出用ビレットを弓鋸盤を用いて切断し、鋳塊として使用した。切断の際に水をかけながら切断し切粉の発火を抑えた。溶解の際には鋳塊を十分に乾燥させた。以下に、使用器具類、単ロール実験装置の詳細を記す。マグネシウム溶湯はその活性さゆえ、アルミニウムでのメルトドラッグとはまったく異なるアプローチが必要となった。

2.1 実験器具と溶解方法

溶解はるつばを用いて、電子自動制御マッフル炉にて行った。マグネシウム溶湯の燃焼を抑えるため、炉内雰囲気アルゴンガス雰囲気とした。フラックスは使用していない。1 回の実験につき、約 1kg を溶解した。炉の設定温度は 800°C であるが、長時間の溶解は溶湯表面に酸化物などの不純物を大量に発生させることから、炉内の溶湯温度を測定し、目標の溶湯温度に達した後、すぐに実験を行った。

るつばの材質としてニッケルを含まない耐熱鋼板 (SUS430) を選んだ。マグネシウム中のニッケル含有量が 0.002% を超えると耐腐食性は劇的に低下することが報告されており、マグネシウム溶湯への溶け込みを防止するため SUS430 が推奨されている。るつばは円筒形に溶接し、直径 110mm、高さ 150mm である。このステンレス鋼製のるつばに同じく SUS430 製の蓋・取手・熱電対用保護管を作製し、胴回りに断熱材

Fig. 2 The nozzle.

Fig. 3 The single roll melt drag experimental setup.

を巻いて利用した。これは、溶解炉から実験装置までの移動の間、溶湯の燃焼を抑え、温度低下を軽減するためである。また、蓋の上部には、溶解炉内でアルゴンガスの誘導管を通す穴と熱電対を入れる保護管用の穴が開いている。

溶湯溜めであるタンディッシュ (以下、ノズルと表現) と、溶湯がノズルへと流れる樋の材料はけい酸カルシウム系断熱材 (レセパル H) を用いた。この材料はマグネシウム溶湯と反応してしまうため対策を施している。ノズルと樋に実験で使用する前に、タルクとタルクの体積比約 10% の量の水ガラス (けい酸ナトリウム溶液) を水でといたものを塗布し、それを約 400°C 以上の炉で焼き固めることで、マグネシウム溶湯との反応を防いでいる。Fig. 2 にノズルの概要図を示す。本研究では注湯を手動で行っているため、ノズル内の溶湯量 (溶湯高さ) を制御するため段差を設けている。出口幅は 60mm であり、板幅 60mm の薄板が作製される。なお、ノズルはレセパル板を鋸、帯鋸盤で切断し、フライス盤で加工した後、凝固ロールに研磨紙を巻いてノズルのロール接触面を研磨し、ロールの曲率を仕上げていく。溶湯温度の低下と含まれる水分との反応を避けるため実験前に 400°C で予熱した。

2.2 実験装置

Fig. 3 に実験装置の概要図を示す。大気中にて実験を行ったところ、溶湯がすべて発火、燃焼し大変危険だったため、るつばから凝固ロール頂点部に至る溶湯の経路をすべて保護ガスであるアルゴンガス雰囲気で覆うことが可能な構造とし、設計製作した。実験装置の主な仕様を以下に示す。基本的構造としては、アルミニウム用メルトドラッグ装置と同様に、るつばが入る注湯器、樋、ノズル、凝固ロールで構成されている。また、マグネシウム溶湯と酸化鉄は一種のテルミット

Pouring Temperature [°C]	670	710	750
Roll Speed [m/min]	50	10	30
Solidification Roll Side
Free Solidification Side

60mm

Fig. 4 The strips of pure magnesium.

反応を起こし非常に危険であるため、できる限り鋼材の使用を避けた。水冷ロールは直径 300 mm, 幅 200 mm, 材質は A5052, 肉厚 20 mm である。実験前に 1200 番の研磨紙でロール表面を研磨した。実験装置の外壁は、装置内の溶湯の熱による変形を防ぐため断熱材を厚さ 2 mm の SUS304 板で挟み、外壁の厚さは計 30 mm とした。外壁の一部にガラスを設置し、内部の様子を観察できるようにした。実験には保護ガスを用いており、装置内の密閉性が重要となるため、るつぼ搬入口と薄板排出口を除いてシリコンゴムで埋めることで密閉性を確保した。装置作製後、装置内にて線香を焚き、密閉を確認した。また、装置内に残留していると思われる空気を抜くため、装置後部に排気管を取付け、エアポンプにて排気を行った。

2.3 保護ガス

本研究では、実験装置内の保護ガスとして、アルゴンガスを用いた。アルゴンガスを選定した理由は、一般的に不活性ガスとして広く使用されており入手が容易なためである。保護ガスの流量は 25 l/min とし、るつぼの直上から保護ガスを注入できる構造とした。炉から取出したるつぼは大気中を運ばれるため、溶湯表面に発火が見られた。そのため、実験装置にはあらかじめ保護ガスを約 5 分以上注入しておくことで、装置内に搬入されたるつぼ内の溶湯がすぐに消火されることが確認された。実験終了後も溶湯が完全に凝固し発火の恐れがなくなるまで継続して保護ガスを注入した。

2.4 実験方法

装置内に搬入された溶湯は目標の注湯温度に達するまで保持された。目標の注湯温度に達した後、注湯器をるつぼごと傾け注湯を行った。溶湯は樋を通り、ノズル内に溜まり、凝固ロールと接触して溶湯は凝固し、薄板となって掻き上がる仕組みである。ノズル内の溶湯高さ (Fig. 1(b) : h_2) は、るつぼからの溶湯の注湯量の調節を手動で行い、目視によって確認した。ノズルとロールの間隔は溶湯の漏れを考慮し 1 mm 以下とした。

本研究において、最初に純マグネシウムを用いて本プロセスのマグネシウムへの適用可能性を探った。続いて、実用合金である AZ31 マグネシウム合金を用いて薄板作製を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 注湯温度とロール直前の溶湯温度 (純マグネシウム)

Fig. 4 に作製された薄板の写真を示す。純マグネシウムを用いて実験を行った。注湯温度を 670°C, 710°C, 750°C, ロール周速を 10 m/min, 30 m/min, 50 m/min と変化させ計 9 パター

Fig. 5 Temperature in the tundish.

ンの実験を行った。液面位置 h_1 は 110 mm, 溶湯高さ h_2 は 15 mm である。

上記 9 パターンの実験を行った結果、Fig. 4 に示されているわずか 3 パターンにおいて一部金属光沢を持つものの、全体的に酸化したフレーク状の塊が作製された。これらのすべての条件で安定して長く薄板は作製されなかった。実験後のノズルの様子を観察すると、ノズル内に大量の溶湯が凝固していることが確認された。本実験装置では溶湯は、るつぼから樋を経てノズルに至る。700°C における純マグネシウムの凝固潜熱は $230 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、同温度における純アルミニウムの凝固潜熱 $394 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ と比較してみても、凝固しやすい金属といえる。そのため、本実験装置の溶湯の経路にて大気への放熱等により著しい溶湯温度低下が起きていると推測された。

以上のことを確かめるべく、ノズル内の溶湯温度測定を行った。温度測定には、K 型熱電対 $\phi 1 \text{ mm}$ を用い、ノズルの上から設置し、1 秒ごとの温度を測定した。熱電対を設置し

Fig. 6 The strips of pure magnesium (pouring temperature: 770°C).

たこと以外は通常の実験と同様、ロールを回転させ薄板を作製した。測定箇所と注湯温度 770°C のときの測定結果を Fig. 5 に示す。ノズルへの熱の流出も考えられたため、熱電対の先端はノズル底部と接触させた。

Fig. 5 より注湯温度が 770°C のとき、ロール直前の溶湯温度は約 660°C となっていることがわかる。純マグネシウムの融点は 650°C であり、10°C 程度超えているにすぎない。本プロセスでは溶湯はるつぽから樋を経てノズルへと至る。その際、溶湯の温度は平均約 100°C ほど低下する。注湯温度が 670°C, 710°C, 750°C のとき、測定されたノズル内の溶湯温度はそれぞれ、570°, 640°C, 600°C である。純マグネシウムの融点は 650°C であり、いずれの注湯温度においても溶湯はノズル内で凝固してしまい、薄板が掻き上がらないことになる。しかし、実際の実験では注湯温度が 670°C, 710°C, 750°C のとき薄板が作製されている。その理由として、本実験における注湯方法とノズル内溶湯温度測定方法が挙げられる。本実験では注湯は手動で行っている。そのため、るつぽから注湯される溶湯の流量は一定ではなく、注湯量が少ないときは温度低下量が大きく、また注湯量が多いときはその逆となる。また、ノズル内溶湯温度を測定するための熱電対はノズル底部へと接触させている。ノズルの材質は断熱材であるものの、溶湯からかなりの熱量が奪われていると考えられる。ノズルの底部付近と側面部付近では溶湯は即座に凝固し、掻き上がることができない。しかし、その上にさらに注湯された溶湯が来ると、その溶湯は十分に融点を超えているため掻き上がって薄板となる。しかし、その薄板はノズルの中央部のみからの掻き上がりとなるため、Fig. 4 に示されているように板幅方向がノズル幅 60mm よりも小さくなる。

3.2 ロール周速と板厚 (純マグネシウム)

前述の実験にて、るつぽからノズルへと至るまでに約 110°C の溶湯温度低下が起きていることが判明した。溶湯温度をあまり上げすぎると、燃焼や酸化に悪影響を与える恐れがあるため、注湯温度を 770°C とし、ロール周速を、5 m/min, 10 m/min, 20 m/min, 30 m/min, 50 m/min と変化させ純マグネシウムでの薄板作製実験を行った。液面位置 h_1 : 110mm, 溶湯高さ h_2 : 15mm である。

作製された薄板の写真を Fig. 6 に示す。作製された直後の薄板は非常に脆く、サンプルの採取には慎重さを必要とした。また、測定した板厚とロール周速の関係を Fig. 7 に示す。板厚はポイントマイクロメータを用いて板幅方向に 10mm 間隔

Fig. 7 Roll speed and strip thickness of pure magnesium (h_1 : 110mm, h_2 : 15mm, pouring temperature: 770°C).

で 5 点、計 3 箇所を測定し、その 15 点の平均を取った。メルトドラッグ法で作製されたマグネシウム薄板は、自由凝固側の凹凸が激しく、そのため板厚も測定箇所により大きなばらつきがあった。一例として、ロール周速 30 m/min で作製された薄板の板厚を示す。平均板厚は 0.87 mm である。計 15 点の測定結果より、最も厚い部分は 1.33 mm, 最も薄い部分は 0.55 mm であった。

ロール周速 30 m/min, 50 m/min の実験においては、薄板はフレック状、もしくは板幅が不均一となり、安定した薄板を作製することができなかった。これは、ロール周速が速いために、ノズル内での凝固が不十分であり溶湯の掻き上げが不良であったと考えられる。Fig. 6 より、薄板の中央部分には金属光沢が見られるが、エッジ部は黒く酸化していることがわかる。これは、エッジ部が中央部より早くロールから剥離し、抜熱が不十分であったためと考えられる。また、自由凝固側が凝固ロール側と比較し黒く酸化している。これは、メルトドラッグ法は凝固ロール方向への一方向抜熱プロセスのため、薄板の両側の温度差がもたらした結果であると考えられる。板厚については従来のアルミニウムでのメルトドラッグ法と同様の傾向が得られ、純マグネシウムにおいても、低ロール周速域ではロール周速が板厚に大きな影響を与えるということがわかった。

3.3 ロール周速と板厚 (AZ31 マグネシウム合金)

本プロセスをマグネシウムに適用できることが判明したため、続いて展伸用合金である AZ31 マグネシウム合金を用い

Fig. 8 The strips of magnesium alloy AZ31 (pouring temperature: 740°C).

Fig. 9 Roll speed and strip thickness of AZ31 (h_1 : 110 mm, h_2 : 15 mm, pouring temperature: 740°C).

て薄板作製実験を行った。実験方法は純マグネシウムの場合と同様である。

AZ31 の液相線は 630°C である。実験を行うにあたり、前述の純マグネシウムと同様にノズル内の溶湯温度を測定した。注湯温度 740°C のとき、ノズル内の溶湯温度は液相線を約 10°C 上回る 640°C であった。注湯温度を 740°C とし、ロール周速を 5 m/min, 10 m/min, 30 m/min, 50 m/min と変化させて薄板作製実験を行った。作製された薄板の写真を Fig. 8 に示す。液面位置 h_1 : 110 mm, 溶湯高さ h_2 : 15 mm である。また、測定した板厚とロール周速の関係を Fig. 9 に示す。板厚の測定方法は純マグネシウムと同様である。

メルトドラッグ法において、板厚は主に、ロール周速、液面位置、溶湯高さ、そして注湯温度で決定される。前者の 3 つは、ノズル内の溶湯の凝固ロールへの接触時間とまとめることができ、接触時間が長くなるほど板厚も大きくなる。Fig. 9 より、接触時間が板厚に与える影響は低ロール周速域で顕著であることがわかる。これは、溶湯が全周速域にて一定の固相率で掻き上げられるのではなく、ロール周速がある程度低速の場合は、凝固層の上に乗った溶湯が表面張力によって掻き上げられていると考えられ、実験結果より、ロール周速が約 30 m/min 以下でその状態となっていると考えられる。また、今後さらに高速化しても板厚の減少は少ないと考えられる。

3.4 断面組織観察 (AZ31 マグネシウム合金)

結晶粒径を測定するため、断面組織観察を行った。代表的

Fig. 10 The microstructures of strip cross-section.

Fig. 11 Strip thickness and average grain size.

な観察結果を Fig. 10 に示す。また、測定された板厚と結晶粒径の関係を Fig. 11 に示す。作製された薄板を進行方向に垂直に切断し樹脂埋めした後、研磨紙 (80 番, 400 番, 1200 番) で研磨を行い、アルミナ粉を水で溶いたものをを用いバフ研磨で鏡面に仕上げた。エッチング溶液の各溶剂量は、ピク

リン酸 4.2g, エタノール 70ml, 氷酢酸 10ml, 水 10ml であり, 15 秒間のエッチングを行った。

Fig. 10 より, 測定された平均結晶粒径は非常に粗大なものだった。通常メルトドラッグ法では凝固ロールによって溶湯が冷却されるため, 凝固ロール側の方が冷却速度が大きく, したがって結晶粒も微細なものとなるが, 凝固ロール側と自由凝固側では結晶粒径の差はほとんど見られなかった。また, 薄板中央部とエッジ部においても結晶粒径の差はほとんど見られなかった。全体的に結晶粒径のばらつきが大きいという印象を得た。マグネシウムのメルトドラッグ法で結晶粒径がプロセスのどの時点で決定されるかは定かではないが, これらの理由として, 溶湯がかなり早い時点, おそらくノズルから出た直後, あるいはノズル内で, 凝固ロールから剥離していると考えられ, 凝固ロール側と自由凝固側の冷却速度がほぼ等しくなっているためと考えられる。薄板の凝固ロール接触面を観察すると, 溶湯とロールの接触状態は, 板幅方向, 長手方向いずれにおいても様ではなく, 冷却速度が場所によって異なると考えられ, したがって結晶粒径のばらつきも大きくなると考えられる。

Fig. 11 より, 板厚が薄いほど結晶粒径が細くなるという傾向を得た。ロール周速が速いほど結晶粒径が細くなるということであり, ロールによる冷却時間が短くなるにもかかわらず, 結晶粒径は微細化されている。この理由については, 高ロール周速では掻き上がる溶湯量が少なく, ゆえに単位長さあたりの熱量も少なく, 放熱による冷却速度が大きくなるためと考えられる。マグネシウムはアルミニウムと比較して結晶粒径が降伏応力に大きく影響する。よって, マグネシウムにおいて結晶粒径を小さくすることが他の金属より重要である。現時点では急冷されているとは言いがたく, 今後, 溶湯のロールへの固着力の増加, あるいは溶湯とロールの濡れ性の改善により, 更に結晶粒径が微細化されると期待される。

4. 結 言

メルトドラッグ法による純マグネシウムおよび AZ31 マグ

ネシウム合金薄板の作製条件を明らかにすることを試み, 以下の結論を得た。

(1) マグネシウムの溶湯に適したメルトドラッグ法により, 純マグネシウムでは, ロール周速 5m/min~20m/min の範囲において, 板厚 1.4mm~2.4mm, 板幅がノズル出口幅と一致した連続的な薄板の作製が可能であることを明らかにした。また, AZ31 マグネシウム合金では, ロール周速 5m/min~30m/min の範囲において, 板厚 0.6mm~1.6mm, 同様に板幅がノズル出口幅と一致した連続的な薄板の作製が可能であることを明らかにした。いずれの実験試料においても, 溶解量によるが, 鋳造長さは約 1m 程度である。

(2) マグネシウムのメルトドラッグ法において, ロール周速が速くなるほど溶湯とロールとの接触時間が短くなり, 作製される薄板の板厚が薄くなる傾向を得た。また, ロール周速が板厚に与える影響は周速 30m/min 以下の低ロール周速域において顕著に現れた。

(3) メルトドラッグ法によって作製された AZ31 薄板は, 板厚が薄くなるほど結晶粒径が細くなるという傾向を得た。しかしこれは現時点ではロールによる冷却の影響ではないと考えられる。

なお, その後の研究において, 装置内の保護ガスの改善と, 薄板の冷却の改善を試みたところ, さらなる美しい薄板が作製可能となり, またロール周速 100m/min においても薄板の作製が可能となった。詳細は追って報告する。

最後となりましたが, 実験材料を御試供いただいた三協アルミニウム工業株式会社に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小原 久: 素形材, **45** (2004), 14.
- 2) H. Bessemer: U. S. Patent, 49053 (1865).
- 3) 塩沢正一, 草川隆次, 松浦佑次: 塑性と加工, **1** (1960), 99-106.
- 4) 杉浦泰夫, 松井哲司, 上山 崇, 羽賀俊雄: 軽金属学会第 106 回春期大会講演概要, (2004), 229-230.
- 5) H. Watari, K. Davey, M. T. Rasgado, T. Haga and S. Izawa: J. Mater. Process. Technol., **155/156** (2004), 1662-1667.