高純度 Mg–3%Al–1%Zn 合金の室温における引張特性と圧延加工性

灰谷 直*・田村 洋介**・為広 博**・河野 紀雄**
Hiroshi SODA***・Alexander McLEAN***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 5 (2007), pp. 185–190

Tensile and cold-rolling properties of high-purity Mg–3mass%Al–1mass%Zn alloy

Tadashi HAITANI*, Yosuke TAMURA**, Hiroshi TAMEHIRO**, Norio KONO**
Hiroshi SODA*** and Alexander McLEAN***

A high-purity AZ31 magnesium alloy containing no manganese was prepared using distilled magnesium (>99.99%). The tensile and cold-rolling properties were then examined and compared with a commercial-purity AZ31 magnesium alloy. The high-purity alloy exhibited excellent tensile ductility and cold-rolling workability. It achieved a cumulative reduction of 20% with a high surface finish before cracks formed. It was found that the high-purity alloy deformed more uniformly, showing twin deformations distributed evenly across the specimen, while the commercial alloy contained highly deformed regions resulting in early crack formations. Due to the high amount of cold reduction and uniform deformation characteristics of the high-purity alloy, the annealed specimen exhibited a recrystallized structure with a fine, uniform grain size of 2 μm .

(Received August 14, 2006 Accepted January 11, 2007)

Keywords: high-purity AZ31 alloy, tensile properties, cold rolling properties, recrystallization, texture

1. 緒 言

最密六方構造を有するマグネシウム合金は、冷間における塑性加工が困難なため、主に鋳造により加工・成形されている。しかしノートパソコンをはじめとした電子機器筐体 utilizes されるなど、近年、マグネシウム合金製品は、薄肉・高付加価値化の傾向をたどっており、従来の重力鋳造やダイカストにとどまらず、塑性加工のニーズも高まってきた。ゆえに現在、AZ31 合金などを中心に塑性加工性を改善する試みがなされている。

一般に高純度金属材料は、耐食性および延性に優れるなど、実用純度の材料とは異なった性質を示す¹⁾。したがってマグネシウム合金を高純度化することで、塑性加工性等いくつかの合金特性を改善し得ると考えられる。AZ31 合金の場合、微量成分元素として添加されているマンガン (Mn) が、押出加工性や陽極酸化皮膜の生成に悪影響を及ぼすと報告されている^{2),3)}。Mn は、もともと耐食性を害する鉄 (不純物元素) を除去する目的で添加されている⁴⁾。したがって高純度 AZ31 合金の場合は、特に Mn を成分元素として添加する必要はない。それにより高純度 AZ31 合金では、延性向上が期待でき、以上に述べた押出加工性や表面処理の問題も解決できる。さらに結晶粒微細化により優れた機械的性質・加工性を付与できれば、組織中に Al–Mn 化合物を含まない高品質薄板・箔材料の開発にもつながる。

本研究では、高純度 AZ31 合金の引張特性および圧延加工性に関し組織観察を通じて検討することとした。

2. 実験方法

真空蒸留精製⁵⁾によって得られた高純度マグネシウム (>99.99%)、市販の高純度アルミニウム (99.99%) および市販の高純度亜鉛 (99.99%) を用いて、目標組成 Mg–3Al–1Zn 合金 (以下、高純度 AZ31 合金と記す) の溶製を行った。合金の溶解・鋳造には、るつばからの不純物混入を避けるためマグネシア製のるつばを用い、るつば内壁には特級酸化マグネシウム試薬 (99%) を塗布した。溶解および注湯時には、溶湯の酸化と燃焼を防止するため、六ふっ化硫黄 (SF_6) と二酸化炭素 (CO_2) の混合ガスを使用した。合金溶湯は金型 (室温) に注湯し、120×80×20 mm 形状の鋳塊を得た。また市販の AZ31 合金を用い、以上に示す溶解・鋳造方法に従って実用 AZ31 合金鋳塊 (120×80×20 mm) も同様に作製した。**Table 1** に高純度 AZ31 合金および実用 AZ31 合金の化学分析値を示す。得られた合金は、ほぼ目標組成となっており、高純度 AZ31 合金に含まれる Mn, Fe および Si の量は、いずれも 0.001% より少なくなった。

120×80×20 mm 形状の合金鋳塊をフライス盤により 100×70×16 mm 形状に加工し、熱間圧延に供した。なお熱間圧延前には、組織の均質化およびフライス加工等により導入された加工組織を除去するため、653 K で 43.2 ks の焼なまし

* 千葉工業大学大学院生 (〒 275–0016 千葉県習志野市津田沼 2–17–1)。Graduate Student, Chiba Institute of Technology (2–17–1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275–0016)。

** 千葉工業大学工学部 (習志野市)。Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba)。

*** Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto (Toronto, Ontario, Canada)。

Table 1 Chemical composition of high-purity and commercial AZ31 alloys (mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
High-purity AZ31	2.9	1.08	<0.001	<0.001	<0.001	bal.
Commercial AZ31	3.1	0.98	0.23	0.1	0.005	bal.

Fig. 1 Dimension (in mm) and relative direction of the tensile specimen taken with respect to the rolling direction (RD) of AZ31 sheet.

を行った。その後 653K で 300s の焼なましを行いながら 1 パスあたり 0.1mm ずつの圧下を繰り返し、厚さ 3mm の板（以下、熱間圧延材と記す）とした。熱間圧延材を 653K で 1 パスあたり 0.05mm ずつ厚さ 1mm となるまで圧延し、ワイヤカット放電加工機により **Fig. 1** に示す JIS 14 号比例試験片（平行部長さ 23mm、平行部幅 8mm、標点間距離 16mm、厚さ 1mm）を作製した。Fig. 1 の引張試験片を 653K で 3.6ks 焼なまし後、インストロン万能試験機により初期ひずみ速度 $1.04 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で引張試験を行った。なお高純度 AZ31 合金の量に限りがあったため、本研究では試験片の数を多くとりやすいという理由から、TD が引張方向となるように試験片を採取した。

また熱間圧延材から $20 \times 80 \times 3 \text{mm}$ 形状の冷間圧延用試料を切出し、熱間圧延材の圧延方向に対して 90 度方向に、1 回の圧下量を 0.05mm とし、目視により表面割れが著しくなるまで冷間圧延を繰り返した。なお冷間圧延した試料は、再結晶微細化挙動および集合組織を明らかにするため、所定時間の焼なましを行った。

各試料は、圧延方向に対して垂直方向（ND）、圧延方向（RD）および横断面方向（TD）の光学顕微鏡組織観察を行った。光学顕微鏡組織観察に当たっては、試料をバフ研磨により鏡面に仕上げた後、腐食液（6% ピクリン酸アルコール：150ml、酢酸：30ml、蒸留水 20ml）で 3~5 秒腐食し組織を現出した。また結晶粒径を切片法により求めた。

X 線回折により、Schulz 反射法を用いて集合組織を調べた。回折装置に Rigaku-RINT2000H/PC、X 線には $\text{CoK}\alpha$ 線を使用した。走査領域（ α ）を $15 \sim 90^\circ$ 、走査領域（ β ）を $0 \sim 360^\circ$ とし、印可電圧 30kV、電流 100mA のもとで行った。さらに冷間圧延した試料および再結晶させた試料の圧延面は、背面反射電子回折装置を備えた走査型電子顕微鏡（SEM/EBSP）を用いて結晶方位分布を調べた。SEM/EBSP の操作は、加速電圧 5~15kV および照射電流 2.0nA の条件で行った。

Fig. 2 Photographs showing the difference in surface appearance between (a) high-purity and (b) commercial AZ31 alloy sheets after hot rolling to 3mm from 16mm in thickness. **Fig. 3** Optical micrographs showing the grain structure of tensile specimens for (a) high-purity and (b) commercial AZ31 alloys.

3. 結果および考察

3.1 引張特性

熱間圧延材の外観写真を **Fig. 2** に示す。Fig. 2(a) は高純度 AZ31 合金の熱間圧延材、Fig. 2(b) は実用 AZ31 合金の熱間圧延材である。高純度 AZ31 合金の圧延面は、なめらかで光沢を有しているのに対し、実用 AZ31 合金の圧延面は白くて無光沢の状態である。押出加工において、マンガンは表面酸化を促進すると報告²⁾されているが、熱間圧延でも同様に表面酸化の影響が確認された。

Fig. 3(a) と **(b)** に、それぞれ高純度 AZ31 合金および実用 AZ31 合金の引張試験片における光学顕微鏡組織を示す。

Fig. 4 Stress-strain curves for high-purity and commercial AZ31 alloys. The initial stress rate was $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Table 2 Values of elongation, UTS and yield strength (0.2%) for high-purity and commercial AZ 31 alloys

	High-purity AZ31	Commercial AZ31
Elongation (%)	31	23
U T S (MPa)	246	271
Yield strength (MPa)	145	188

高純度 AZ31 合金，実用 AZ31 合金ともに結晶粒径は約 $15 \mu\text{m}$ であり，それぞれ ND, TD および RD の各断面において組織に差は認められなかった。

Fig. 4 に高純度 AZ31 合金および実用 AZ31 合金の応力-ひずみ曲線，Table 2 に引張試験結果を示す。高純度 AZ31 合金の破断伸びは 31%，実用 AZ31 合金の破断伸びは 23% であり，高純度 AZ31 合金は延性に優れていることが明らかとなった。吉田等⁶⁾は，Mn を 0.002% および Fe を 0.003% 含む Mg-2.97Al-0.81Zn 合金を圧延方向に引張った場合，破断伸びが約 23% となることを報告している。本研究における引張方向は，圧延方向に対して 90° であるものの，微量の Mn, Si および Fe が延性低下の要因になっていると考えられる。

高純度 AZ31 合金の 0.2% 耐力および引張強さは，実用 AZ31 合金の場合よりも小さい。0.2% 耐力は，高純度 AZ31 合金で 145 MPa，実用 AZ31 合金で 188 MPa となり，実用 AZ31 合金の方が 43 MPa 高い。引張強さに関しては，実用 AZ31 合金で 271 MPa および高純度 AZ31 合金で 246 MPa となり，その差は 25 MPa である。Fig. 4 に示すように，実用 AZ31 合金では，降伏後ほとんど加工硬化せずに破断するのに対し，高純度 AZ31 合金では一様伸びが大きく，その間の加工硬化も顕著である。そのため引張強さにおける高純度 AZ31 合金と実用 AZ31 合金の差は，耐力における場合よりも小さくなっている。

Fig. 5(a) に高純度 AZ31 合金および Fig. 5(b) に実用 AZ31 合金の破断面付近における光学顕微鏡組織を示す。高純度 AZ31 合金においては，図中矢印で示すように個々の結晶粒が引張方向に長く伸びており，粒内にはそれぞれ複数の変形双晶（以下，双晶）が観察される。一方実用 AZ31 合金では，引張方向における結晶粒の伸びがほとんど認められず，双晶も高純度 AZ31 合金に比べ粗大で不均一に分布している。

実用 AZ31 合金と高純度 AZ31 合金の成分元素による組織学的な違いは，高純度 AZ31 合金中に Al-Mn 化合物が存在し

Fig. 5 Optical micrographs at the fracture location of tensile specimens, showing the formation of more uniform deformation twins in (a) high-purity alloy compared with (b) commercial alloy.

Fig. 6 Difference in surface appearance of high-purity and commercial AZ31 sheets after cold rolling, showing (a) good ductile properties and (b) extensive cracks. The cumulative reduction in thickness was 14%.

ないことである。Al-Mn 化合物は硬くて脆い金属間化合物であるため，変形中にそれ自体に割れが生じるか，あるいはそれとマトリックスとの界面が剥離することにより破壊の起点を形成する可能性がある。しかし引張試験後の破面観察においては，Al-Mn 化合物が破壊に関与している箇所は確認されなかった。なお破壊は双晶界面から生じると言う報告があ

Fig. 7 Optical micrographs, showing more uniform cold-deformation properties in high purity AZ31 alloy (a) compared with the commercial alloy (b). Darker areas in the micrographs are due to deformation. The cumulative reduction in thickness was 20%.

る⁷⁾。

3.2 冷間圧延と焼なまし

Fig. 6(a) および **(b)** に、それぞれ冷間圧延（累積圧下率 14%）した高純度 AZ31 合金と実用 AZ31 合金の外観写真を示す。**Fig. 6(a)** に示すように、高純度 AZ31 合金の場合、端割れ等は観察されず、結果的に累積圧下率 20% まできれいな表面状態を保ったまま圧延することができた。一方実用 AZ31 合金は、**Fig. 6(b)** に示すように累積圧下率 14% において、すでに圧延方向に垂直に表面割れが観察される。一般に実用 AZ31 合金は、圧下率 10~16% までしか冷間圧延できない⁸⁾と報告されており、本研究でもそれと一致する結果となった。以上に示すように高純度 AZ31 合金は実用 AZ31 合金に比べ冷間圧延性に優れている。

Fig. 7(a) および **(b)** に、それぞれ累積圧下率 20% の高純度 AZ31 合金と実用 AZ31 合金の光学顕微鏡組織を示す。ここで双晶等によるひずみを多く含む部分は、他の部分よりも腐食されやすいため、光学顕微鏡組織写真では、コントラストにおいて暗い部分となる。

Fig. 7(a) に示すように、高純度 AZ31 合金では、組織全体にひずみが均一に分布しており、割れも観察されない。一方実用 AZ31 合金では、ひずみがあまり存在しない領域と圧縮変形帯^{6),9)}のような高ひずみ領域が混在した不均一な変形組織となっている。また圧縮変形帯においては、それに沿って割れが存在する。

マグネシウム合金の塑性変形は、結晶配向、合金成分および種々のすべり系や双晶が関係しているため^{10),11)}。本研究結果から、変形機構の詳細を論じることは困難である。しかし高純度 AZ31 合金の場合、組織中にひずみが均一に分布しや

Fig. 8 Optical micrographs of (a) high-purity and (b) commercial AZ31 alloy sheets after annealing at 473 K for 3.6 ks (1 h), showing the recrystallized grain structure.

すく、圧縮変形帯のような高ひずみ領域が形成されにくいため、実用 AZ31 合金よりも延性が大きくなったと考えられる。

Fig. 8(a) および **(b)** は、累積圧下率 20% の高純度 AZ31 合金と実用 AZ31 合金をそれぞれ 473 K で 3.6 ks 焼なまししたときの再結晶組織である。結晶粒径は高純度 AZ31 合金で 2 μm、実用 AZ31 合金で 5 μm となった。これは同じ圧下量でも高純度 AZ31 合金の方が大きな蓄積エネルギーを有していたことを示唆している。また **Fig. 7** で示したように、実用 AZ31 合金では、ひずみが不均一に導入されるため、結果的に再結晶粒径のばらつきも大きく、特に圧縮変形帯に沿った割れ付近の再結晶粒は極めて微細になった。

3.3 集合組織

マグネシウム合金の場合、一般に圧延加工組織およびその再結晶組織とも圧延面は底面集合組織を形成する。例えば AZ31 合金の圧延において、圧延面は $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、また再結晶集合組織として $\{0001\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ が報告されている¹²⁾。そこで冷間加工材および再結晶材の圧延面における (0002) 正極点図を作成し、高純度 AZ31 合金および実用 AZ31 合金の集合組織における特徴を調べた。**Fig. 9(a)** および **(b)** は、それぞれ累積圧下率 14% における高純度 AZ31 合金と実用 AZ31 合金の (0002) 正極点図である。**Fig. 9** に示すように、各極点図は中心において最も底面の極が集中しており、いずれも真円に近い形となっている。すなわち各結晶粒の底面は圧延方向と平行になっているものが多い。**Fig. 10(a)**, **(b)**

Fig. 9 (0002) pole figures of cold-rolled AZ31 sheets. The cumulative reduction was 14%.

Fig. 10 (0002) pole figures of recrystallized AZ31 sheets, annealed at 473K for 1.8ks (30 min).

Fig. 11 Electron Back Scatter Patterns (EBSP) of recrystallized AZ31 sheets, annealed at 473K for 1.8ks (30 min).

は、それぞれ再結晶材（焼なまし時間 14.4ks, 温度 473K）の（0002）正極点図である。圧延材の場合と同様、各合金とも底面の極は極点図の中央に集積しているが、高純度 AZ31 合金再結晶材の極点図は、真円ではなく圧延方向に伸長した楕円形になっており、高純度 AZ31 再結晶材の場合、実用 AZ31 合金に比べ結晶粒の底面が主として圧延方向に若干傾斜している場合が多くなることを示している。なおこの原因

を含め、高純度 AZ31 合金の集合組織については、今後より詳細に検討する予定である。

Fig. 11 は再結晶材に関し EBSD により、局所的に結晶方位解析を行った結果である。各結晶粒の色はステレオ三角形における色に対応しており、結晶粒ごとの方位関係が示されている。なお EBSD 測定にあたっては、試料のひずみを完全に除去するために十分な焼なまし（温度 473K, 時間 14.4ks）を行った。そのため Fig. 11 においては、それぞれ多少結晶粒成長を起こした組織が示されている。ここで実用 AZ31 合金および高純度 AZ31 合金とも、圧延面は底面に配向しているが、細かい結晶粒に関しては、ランダム方位の結晶粒となっている。これはいずれも再結晶粒が核生成した後、成長していく過程で底面集合組織が形成されることを示唆している。

4. 結 言

高純度 AZ31 合金に着目し、その機械的性質と圧延加工性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 高純度 AZ31 合金の破断伸びは 31%, 実用 AZ31 合金の破断伸びは 23% となった。このように高純度 AZ31 合金は優れた延性を示す

(2) 実用 AZ31 合金の場合、累積圧下率 14% で表面割れが目立つのに対し、高純度 AZ31 合金では累積圧下率 20% まできれいな表面状態を保ったまま冷間圧延が可能である。

(3) 高純度 AZ31 合金の場合、冷間圧延によるひずみは組

織中均一に分布する。その結果、実用 AZ31 合金で見られるような圧縮変形帯およびそれによる割れを起こしにくく、高い延性を示すと考えられる。一方、実用 AZ31 合金を冷間圧延した場合、ひずみは高純度 AZ31 合金に比べ不均一に分布し、その結果、焼なましによる再結晶組織も高純度 AZ31 合金よりも不均一になりやすい。

(4) 高純度 AZ31 および実用 AZ31 合金における圧延加工組織は、圧延面において、それぞれ同様の底面集合組織を形成する。また各合金の再結晶組織も底面集合組織となる。しかし実用 AZ31 合金の極点図がほぼ真円であるのに対し、高純度 AZ31 合金の場合は、圧延方向にやや伸長した楕円形となり、底面方位分布に差異が見られた。

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業社会連携研究事業のご支援により行われたものである。実験の一部は、千葉工業大学大学院生の柳澤 毅君に協力して頂いた。また船見国男教授（千葉工業大学）には、いろいろとご援助を賜った。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 木村 宏：まてりあ, **33** (1994), 3-4.
- 2) 村井 勉, 松岡信一, 宮本 進, 沖善 成, 永尾誠一, 佐野秀男：軽金属, **53** (2003), 27-31.
- 3) 村井 勉：軽金属, **54** (2004), 472-477.
- 4) E. F. Emley: Principle of Magnesium Technology, Pergamon Press, Oxford, (1966), 180-183.
- 5) 田村洋介, 灰谷 直, 河野紀雄, 茂木徹一, 佐藤英一郎：軽金属, **48** (1998), 237-241.
- 6) 吉田 雄, シーザー ローレンス, 関根卓義, 鎌土重晴, 小島陽：日本金属学会誌, **68** (2004), 412-417.
- 7) 吉田 雄, Lawrence CISAR, 鎌土重晴, 小島 陽：軽金属, **52** (2002), 559-565.
- 8) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧, カロス出版, (2000), 241-245.
- 9) 大森梧郎：軽金属, **26** (1976), 336-346.
- 10) 小池淳一, 宮村剛夫：軽金属, **54** (2004), 460-464.
- 11) 大山 礼, 小池淳一, 鈴木真由美, 丸山公一：日本金属学会誌, **68** (2004), 27-33.
- 12) 村上 雄：軽金属, **52** (2002), 536-540.