Mg-Th 系合金に関する研究 (第1報)

Mg-Th-Zr 系合金の熱処理と機械的性質について*

森永 卓一** 高橋 恒夫****
今野 尚雄**** 沢田 良夫****

Study on Mg-Th alloy (1st Report)

(UDC 546. 3-19'46'841)

On the heat treatment and mechanical properties of Mg-Th-Zr alloy*

MORINAGA Takuichi**, TAKAHASHI Tsuneo***, KONNO Hisao****, SAWADA Yoshio****

The effects of chemical composition and heat treatment condition on the mechanical properties of Mg-Th-Zr alloys were investigated. Mg-Th mother alloy containing 10~25% Th prepared with ThF_4 and magnesium was used for thorium addition to the Mg-Th-Zr alloys. The results obtained are as follows:

(1) In case of artificial aging of solution heat treated Mg-3%Th-0.7%Zr alloy, there are two step age-hardening at aging temperatures from 180 to 205°C and one step age-hardening above 230°C.

(2) In case of the Mg-3%Th-0.7%Zr alloy, the higher the hardness, the better the mechanical properties at room temperature, from which it seems that both are proportionate.

(3) From a practical viewpoint, Mg-3%Th-0.7%Zr alloy solution heat treated at 565°C, for 2hr and artificial aged in 4hr at 280°C has the highest mechanical properties. It has ultimate tensile strength of 25.0 kg/mm², tensile yield strength of 12.5 kg/mm², elongation of 10.5% and hardness (Rockwell F scale) of 60.5.

(4) The elevated temperature mechanical properties above 200°C of Mg-3%Th-0.7%Zr alloy were obviously superior to AZ 63 alloy. It has ultimate tensile strength of 12.9 kg/mm², tensile yield strength of 8.3 kg/mm² and elongation of 21.2% at 300°C as artificial aged for 4hr at 280°C.

(5) The addition of thorium up to 3.0% improves room and elevated temperature mechanical properties and the addition of zirconium up to 0.6% improves only the room temperature mechanical properties.

(Received Dec. 5, 1963)

1. 緒 言

従来からマグネシウム合金としては Al と Zn とを含む AZ 系合金が多く用いられてきたが、最近では Zr を含む合金 (Mg-Zn-Zr 系, Mg-RE-Zr 系, Mg-RE-Zn-Zr 系, Mg-Th-Zr 系, Mg-Th-Zn-Zr 系および Mg-RE-Ag-Zr 系合金など) が広く研究され、一部は外国においてすでに実用合金として規格も作られ、鋳物および展伸材として航空機用材料に使用されている。¹⁾ このうち Mg-Th-Zr 系合金は高温における機械的性質、特にクリープ強度の優れた点が特徴であり、²⁾ ASTM 規格

の HK31A 合金 (Th 2.5~4.0%, Zr 0.4~1.0%, Zn 0.3%以下, 残部 Mg) は、砂型鋳物で 300°C 以上の温度での使用に耐える。

このたび著者らはフッ化トリウムをマグネシウムで還元して Mg-Th 合金をえることができたので、Th を含むマグネシウム合金の諸性質について研究を行なった。

本報では Mg-Th-Zr 系合金の熱処理と機械的性質についての結果について報告する。

2. 供試々料

試料の作成にあたって、Th は ThF_4 : NaCl: KCl=2:

*日本金属学会 (1962-4) および学会 (1962-6) に発表

**東京工業大学 教授 工博 Prof., Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

***東京工業大学 助教授 工博 Assis. Prof., Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

****東化工(株)研究課 Azuma Kako Co. Ltd., Tech. Dept.

1:1 の混合熔融塩を金属マグネシウムで還元して製造³⁾した Th 含有率10~25%の Mg-Th 母合金を用いて添加した。実験に用いた Mg-Th 母合金の分析値は **Table 1** のとおりであり、顕微鏡組織は **Photo. 1** のとおりである。**Table 1** から明らかなように、母合金には、トリウムの原鉱石に含まれている希土類元素が少量含まれている。

Zr の添加は、あらかじめ溶製した $ZrCl_4 : NaCl : KCl = 2 : 1 : 1$ の Zr 添加用フラックスを用いて行なった。⁴⁾

試料は厚さ 5 mm の軟鋼板を溶接して作った内径 170 mm、深さ200mm のルツボを用い、シリコニットを発熱体とする電気炉で **Fig. 1** に示すような方法によつて溶製した。1回の溶解量は2.5~4kg であり、これを約150℃ のアルミニウム鑄物合金用の JIS 金型に鑄造した。鑄造の際にフラックスの巻き込みをさけるために、鑄造の直前に少量の CaF_2 をルツボに加え、フラックスを凝固させて取り除いた。

試料の目標成分は、熱処理および試験温度の影響を調べる場合は Th 3.0%、Zr 0.7 % であり、Zr 含有率の影

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of Mg-Th-Zr alloy.

Photo. 1 Microstructure of a Mg-21%Th alloy furnace-cooled. Primary dendrites of Mg in a eutectic of (Mg+Mg₅Th).

響を調べる場合は Th 3.0%、Zr 0.02, 0.4, 0.6, 0.7および 0.8%で、実際には溶解時の損失を考慮に入れて配合を行なった。供試々料の配合成分と分析結果を **Table 2** に示す。Mg-3% Th-0.7 %Zr 合金のうち、熱処理の影響を調べる場合はNo. 12~16の試料を用い、試験温度の影響を調べる場合には No. 17~20 の試料を用いた。

3. 試験方法

引張試験は30 t アムスラー試験機を用いて行なった。常温引張試験では JIS 4 号試験片を用い、耐力の測定は試験機に X-Y エックステンソメーターを取り付け、応力-歪曲線を画かせて、これより 0.2% 耐力を求めた。高温引張試験では平行部の直径 11mm、標点距離 36 mm の試験片を用い、治具に取り付けたダイヤルゲージの読

Table 1 Chemical composition of Mg-Th mother alloys. (%)

Th	RE*	Fe	Si	Zn	Mn	Al	Cu
25.30	0.16	0.13	0.04	0.07	Tr	Tr	Tr
16.08	0.16	0.09	0.04	0.06	Tr	Tr	Tr

* RE indicates rare earth metals.

Table 2 Chemical composition of samples (%)

Composition								
Sample No.	Designed		Added		Analysed			
	Th	Zr	Th	Zr	Th	Zr	Fe	Si
1	0	0.7	0	3.0	—	0.75	—	—
2	0.5	"	0.7	"	0.54	0.59	—	—
3	1.0	"	1.3	"	1.06	0.62	0.02	0.01
4	2.0	"	2.6	"	1.78	0.65	—	—
5	3.0	"	4.0	"	3.54	0.63	—	—
6	"	0	3.6	0	2.89	—	—	—
7	"	0.2	"	0.5	3.06	0.15	—	—
8	"	0.4	"	1.0	3.16	0.33	—	—
9	"	0.6	"	2.0	2.66	0.64	—	—
10	"	0.7	"	3.0	2.67	0.61	—	—
11	"	0.8	"	4.0	2.46	0.58	—	—
12	"	0.7	4.0	3.0	3.39	0.89	0.02	0.01
13	"	"	"	"	3.04	0.77	—	—
14	"	"	"	"	3.11	0.88	0.02	0.01
15	"	"	3.6	2.5	3.34	0.76	0.01	0.01
16	"	"	"	"	3.34	0.75	—	—
17	"	"	"	"	3.34	0.52	—	—
18	"	"	"	"	3.23	0.47	—	—
19	"	"	"	"	3.21	0.51	—	—
20	"	"	"	"	3.19	0.52	0.03	0.01

みから応力—歪曲線を画いて0.2%耐力を求めた。

硬さ試験は $\frac{1}{16}$ '' ボールで荷重60kgのロツクウエルFスケールによって測定した。

4. 実験結果ならびに考察

4.1 硬さにおよぼす溶体化および焼もどし処理条件の影響

Mg-Th 2元合金状態図²⁾によれば、MgとMg₂Thとの共晶はTh 42%、共晶温度582°Cであり、共晶温度における α 固溶体へのThの溶解度は4.5%である。著者らは試料の溶体化処理を565°Cで行なつたが、この温度で溶体化処理を行なう場合の加熱時間と硬さとの関係を明らかにするため下記の実験を行なつた。すなわち金型鑄造試料から15×15×10mmの試料を切りだし、酸化を防ぐため内部に少量の硫黄を入れてSO₂ふん囲気についた円筒形の鉄製容器に入れて565°Cのマツフル炉中に置き、一定時間ごとに取りだして水中に投じ急冷し、硬さを測定した。えられた結果をFig. 2に示す。これからわかるように溶体化処理が進むにしたがつて幾分軟化が起り、加熱時間2hrでほぼ平衡に達している。Th含有率は高いものの方がいずれの場合も硬さが大である。

Fig. 2 Relation between hardness and solution treatment time in Mg-Th-Zr alloys.

0.5, 1.0, 2.0 and 3.0% Th, 0.7% Zr constant

Fig. 3 Relation between hardness and artificial aging times in Mg-3%Th-0.7%Zr alloy.

次に溶体化処理した試料の焼もどしによる硬さの変化を調べるために、565°Cで2hr加熱して溶体化処理を行なつた試料から15×15×10mmの試料を切りだし、マツフル炉で180~355°Cの温度で焼もどしを行なつて、硬さを測定した。

3%のThを含む試料の実験結果をFig. 3に示す。180°Cでは1hrで幾分硬化が起り、16hr以上経過してからふたたび硬化し、128時間でもなお硬化する傾向が見られる。205°Cでは4時間から2段目の硬化が起り16~32hrで最高の硬さに達する。このように180~205°Cでは2段硬化が認められる。230°C以上では2段硬化は認められない。Fig. 3で最高の硬さが得られたのは280°Cで1~16hr焼もどしを行なつた場合である。280°Cで32hr以上の場合および焼もどし温度330°C以上の場合には時間の経過にしたがつて軟化している。

Th含有率0.5, 1.0および2.0%の試料を用いて行なつた実験結果はFig. 4のとおりである。Th含有率1.0および2.0%の場合には230°Cでも2段硬化が認められた。Th 0.5%の場合には焼もどしによる硬化はわずかであった。

以上のように3.0%のThと約0.7%のZrを含むMg-Th-Zr合金は、溶体化処理後焼もどしを行なう場合最高の硬さが得られるのは焼もどし温度280°Cの場合であり、焼もどし温度180~205°Cでは2段硬化の起ること

Fig. 4 Relation between hardness and artificial aging times in Mg-Th-Zr alloys. (Th 0.5, 1.0 and 2.0%, Zr 0.7%)

を明らかにした。

HK31A 合金の熱処理条件として溶体化処理は 565°C 2 hr, 焼もどしは 205°C, 16 hr であるが, これは 2 段目の硬化が起つた直後の状態である。

4.2 常温の機械的性質におよぼす熱処理条件および化学組成の影響

Fig. 5 は 3% の Th を含む Mg-Th-Zr 合金の熱処理条件の異なる試料について, 引張試験および硬さ試験を行なった結果である。鑄放しで引張強さは 16 kg/mm² のものが溶体化処理によって引張強さは 20.8 kg/mm² となり, さらに各温度で焼もどしすることにより引張強さは増加している。280°C で 4 hr 焼もどしを行なったものでは引張強さは最高値を示し 25 kg/mm² であり, 耐力, 12.5 kg/mm, 伸び 10.5% と優れた性質を示している。205 および 230°C では焼もどし時間が長くなるに従って引張強さ, 耐力, 硬さ共に増加の傾向を示し, 330°C では時間が長くなるに従って減少する傾向が見られる。このように引張強さおよび耐力は硬さの大きいものが大であり, 硬さと引張強さがほぼ対応していることが明らかである。

Fig. 5 Relation between mechanical properties and heat treatment in Mg-3%Th-0.7%Zr alloys.

Fig. 6 Relation between mechanical properties, of Mg-Th-Zr alloy and its Th contents. (Zr 0.7% constant)

以上の結果から常温の機械的性質についてのみ考えるならば, Mg-3%Th-0.7%Zr 合金の焼もどし温度としては 205°C 16 hr よりもむしろ 230°C, 16hr または 280°C, 4 hr の方がよい。**Fig. 6** は Th 含有率 0~3.0% の Mg-Th-0.7%Zr 合金を 565°C で 2 hr 溶体化処理後 205°C で 16 hr, および 230°C で 4 hr 焼もどしを行なった試料の機械的性質を示したものである。Th 含有率の増加に従って引張強さ, 耐力および硬さは増大し, 伸びは減少しているが, 焼もどし温度については 205°C, 16 hr よりも 230°C, 4 hr の方が幾分優れている。

Fig. 7 は Mg-3%Th-Zr 合金の Zr の配合率と機械的性質との関係を示したものである。**Table 2** では Zr の配合率を 2.0% 以上に増加しても Zr の分析値には変化が現われていないが, **Fig. 7** で引張強さおよび伸びには大きな影響を与えている。このように Zr による結晶粒微細化によって引張強さおよび伸びが改善され, Mg-Th-Zr 合金としての強度を示しているのである。

4.3 高温の機械的性質におよぼす試験温度, 保持時間および Zr 配合率の影響

Fig. 7 Relation between mechanical properties of Mg-Th-Zr alloy and its Zr contents. (Th 3.0% constant)

Fig. 8 Elevated temperature mechanical properties of Mg-3%Th-0.7%Zr alloys.

Fig. 9 Relation between mechanical properties and holding times at 300°C, the testing temperature.

Fig. 8 は熱処理条件の異なる Mg-3%Th-0.7%Zr 合金の高温における機械的性質を示したものである。高温引張試験では試験機に試料をとりつけて規定温度に昇温してから10min 保持後に引張試験を行なった。ここで焼もどし温度に 205°C 16 hr と 280°C 4 hr を選んだのは、前者は HK31A 合金の焼もどし条件であり、後者は著者などの常温における試験で最高の強度が得られた条件である。**Fig. 8** から、焼もどし条件の違いによる高温強度の差異は認められなかった。

Fig. 8 には、比較のために AZ 63 合金（金型鑄造試料 T6 処理）の高温引張試験の結果を点線で記入したが、200°C 以上では明らかに Mg-3%Th-0.7%Zr 合金が優れている。

次に高温における保持時間の影響を調べる目的で、試験片を300°C の引張試験温度に 24および96 hr 保持後に試験を行ない、**Fig. 9** の結果を得た。205°C で 16 hr 焼もどしたもののより 280°C で 4 hr 焼もどしたもののの方が300°C に 96 hr 保持した場合の強さの低下が少なかった。このことおよび常温の機械的性質が 280°C、4 hr 焼もどしの方が優れていたことから考慮すると、著者らの行なった実験では焼もどし条件としては 205°C、16 hr よりむしろ 280°C、4 hr の方が優れていた。

Fig. 10 は Th 含有率 3%一定で、Zr 添加率の異なる試料を用いて 300°C における引張試験を行なった結果である。常温の試験では Zr 添加率の増加にしたがつて引張強さが増加したが、300°C の高温においては 0.5%以上の添加による引張強さの増加は認められなかった。

5. 総 括

3%までの Th と、0.7%までの Zr を含む Mg-Th-Zr 系合金の熱処理と機械的性質について実験を行なった結果について総括すると次のようである。

(1) 溶体化処理した Mg-3%Th-0.7%Zr 合金を焼もどしする場合、180~205°C では 2 段硬化が認められた。230°C 以上では硬化は 1 段であり、さらに 280°C 以上で

Fig. 10 Relation between elevated temperature mechanical properties of Mg-Th-Zr alloy and its Zr contents. (Th 3.0% constant)

は 1 度硬化したものが時間の経過により軟化することが認められた。

(2) Mg-3%Th-0.7%Zr 合金は焼もどした時の硬さの大きいものが常温における引張強さおよび耐力が大であり、強さと硬さがほぼ対応していることを明らかにした。

(3) 常温で最高の強さおよび硬さが得られたのは 280°C で 4 hr 焼もどしを行なった場合であり、引張強さ 25kg/mm²、耐力 12.5 kg/mm²、伸び 10.5%、硬さはロックウェル F スケールで 60.5 であった。

(4) Mg-3%Th-0.7%Zr 合金を用いて 350°C までの温度で高温引張試験を行なった結果、200°C 以上では明らかに AZ 63 合金より強く、300°C において引張強さ 12.9 kg/mm²、耐力 8.3kg/mm²、伸び 21.2% であった。350°C になれば強度は急激に減少するが、280°C、4 hr 焼もどしのは 300°C に 96 hr 保持した後でも強度の減少はわずかであった。

(5) 文献による HK 31A 合金 (Th 2.5~4.0%, Zr 0.4~1.0%, 残部 Mg) の焼もどし処理は 205°C、16 hr であるが、この実験では 280°C、4 hr 処理の方がむしろ優れていた。

参 考 文 献

- 1) Defence Metals Information Center Memorandum, 20, May 29 (1959).
- 2) T. E. Leontis, Metal Progress 72, No. 2, (1957) 97.
- 3) 小川芳樹, 久松敬弘, 河村和孝, 日本鋳業会誌 75, (1959) 223.
- 4) 佃誠, 軽金属, 9, No. 35 (1957) 74.
- 5) A. S. Yamamoto, W. Rostoker, Trans A.S.M. 50, (1958) 1090.
- 6) A.S.M Metals Handbook Vol. 1 8th Edition (1961).