ジルコニウムを含むマグネシウム合金の研究

(第1報) Mg-Zr 合金圧延材の研究

田 中 浩* 五月女 和男**

Study on Magnesium alloys containing Zirconium (UDC669.725:296)

(1st report) On the properties of rolled Mg-Zr alloys

TANAKA Hiroshi* SOUTOME Kazuo**

With a growing demand for the extensive use of Magnesium alloy materials of good mechanical and thermal properties, studies on the effect of the addition of Zirconium to Magnesium alloys have heretofore been continued pretty laboriously. However, little investigation on of the addition of Zirconium to wrought, especially rolled, Magnesium alloy materials has been reported yet.

So that we studied the characteristics of Magnesium rolled sheets containing Zirconium of various amount. The results obtained were as follows;

- (1) The addition of Zirconium was much effective to refinement of the ingot structure which resulted in the better ingot working.
- (2) As for mechanical properties, it improved the ductility of the alloy much better than that of Magnesium alone.
- (3) It raised up the recrystallization temperature.
- (4) It improved workabilities of Mg-Zr rolled sheet.
- (5) As to the orientation, its strength decreases with an increase of Zirconium addition.

(Received Dec. 5, 1956)

1. 緒 言

マグネシウムにZrを添加するとその鑄塊の結晶粒が微細化され且機械的性質の改善されることはSauerwald, Emley¹⁾等によつてかなり古くより知られて居たがマグネシウムへのZrの添加方法の困難性やZr添加マグネシウム合金の需要少く、かかる材料の必要性が乏しかつたため、これに関する研究は殆ど行われていなかった。

しかるに近時、海外に於ては強力並びに耐熱性マグネシウム合金の要望と共に希土類、Zn, Cd, Th等を含有するMg-Zr合金が本格的に研究され需要の増大と共に一部規格化され実用に供されて来ているが実際にはマグネシウムへのZrの添加方法やマグネシウム合金に対するZrの効果等についても未知、未解決の点が多い様である。したがつてMg-Zr系合金の研究に当つてまづ予備的試験の意味でマグネシウムにZrを少量添加合金せしめた圧延材を作成しその加工性やその他の諸性質について検討してみたのでその結果を取まとめて報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の成分

マグネシウム及びその合金にZrを添加するには現在までのところ(1)金属ジルコニウム(スポンジ、粉末、板)(2)ジルコニウム母合金(Mg-Zr, Zn-Zr)(3)ZrCl₄又はそれを含む塩類(4)ZrF₄又はそれを含む塩類等の各種の方法が考えられているがこの実験にはMg-Zr母合金(Zr33%配合)を使用した。Fig. 1に示すSauerwaldの状態図²⁾より見るとマグネシウム中へのZrの溶解度は大体760°Cで0.6~0.7%w.t.と推定されるので実験には配合量Zr2.0%w.t.までのものを数種類準備した。実験に使用した原料及び合金試料の分析値をTable 1に掲げる。実験に当つては出来るだけ高純度の材料を使用し不純物の影響を排除しよう努めた。マグネシウムの原料は蒸溜マグネシウムで現在工業的に得られる最高水準のものである。試料の溶解鑄造条件はMgCl₂-KCl-NaCl-NaF系の溶剤を使用し750°Cで溶剤散布、Mg-Zr母合金

* 古河電気工業株式会社、日光電気精銅所 技術副部長 工博

** 同所

* The Nikko Copper Works, The Furukawa Electric Co., Ltd.

** Ditto

Fig. 1 Phase diagram of Mg-Zr

結果は実際それらの結果と大差ないものが得られ、その再現性が確かめられた。Fig. 2にZrの添加量と合金量との関係を示すが、この結果によると一般に合金歩溜は低くてZr配合量1%以下の場合で40~50%の、配合量2~3% wt.と増えると25%位の歩溜率に低下することが判った。

2.3 試料鑄塊の組織

実験試料の鑄造組織をPhoto. 1に示す。この鑄造組織に於ける結晶粒度を測定したのがFig. 3である。この結

添加攪拌し850°C30分の鎮静処理後700°Cで金型に鑄造し且Feその他不純物からの試料の汚染を極力防止するように努めた。

2.2 Zrの添加歩溜

Zrの添加方法についてはSaunders, Strieter³⁾の詳細な研究や報文の報告文献⁵⁾もあるが実験の

Table. 1 Composition of samples (%)

	Zr Added	Zr Soluble	Zr Insoluble	Fe	Si	Mn
Ingot	—	—	—	0.002	0.007	0.003
A	—	—	—	0.001	0.006	0.003
B	0.2	0.046	0.014	0.001	0.006	0.003
C	0.5	0.268	0.024	0.001	0.006	0.003
D	1.0	0.456	0.029	0.001 ²	0.006	0.003
E	2.0	0.488	0.034	0.001 ²	0.006	0.003

Cu, Zn, Al; tr.

果によるとZr添加による鑄造組織の微細化は合金Zr量0.4~0.5% w. t. でかなり顕著になり効果的である。この組織微細化傾向に於ても他文献と同じ結果で示すことが判った。

2.4 実験方法 上述のMg-Zr合金試料について

(1) 圧延加工性 常温150°C, 300°C, 450°Cと圧延温度別に限界圧延率を測定しZr添加の影響を調べた。

(2) 圧延加工特性 350°Cの圧延温度で圧延率20%で加工を行い350°C3時間の中間焼鈍を繰返して1mm厚の圧延板を作り焼鈍後冷間加工を行い性能の変化を測定して加工硬化能に及ぼすZrの影響を調べた。なおこの実験に使用した試験片はASTM規格に準じG.L.=2"巾 $\frac{1}{2}$ "のものである。

(3) 焼鈍特性 5~15%の冷間加工を行った試料を150°C, 250°C, 350°C, 450°Cの各温度で3時間の焼鈍処理を行いZr含有量別に焼鈍曲線を取りあわせて冷間加工による機械的性質、特に異方性の変化状況を調べた。更にX線透過法によつて再結晶開始温度を調べZr添加の再結晶に及ぼす影響を検討した。X線撮影条件はCuK α 線40KV10mAで20分の露出である。それと併せて焼鈍処理による再結晶組織の結晶粒度を測定し粒生長の温度範囲及びこれに及ぼすZrの影響を測った。

(4) 熱処理特性 Mg-Zr系状態図よりすると包晶反応を呈し温度上昇によつてマグネシウム中へのZrの溶解限があるので、本実験

Photo. 1 Microstructure of cast samples, Acetic glycol etchant, as cast, $\times 100$.

- (1) Sample A. alloyed Zr=0 %
- (2) Sample B. alloyed Zr=0.05 "
- (3) Sample C. alloyed Zr=0.37 "
- (4) Sample D. alloyed Zr=0.46 "
- (5) Sample E. alloyed Zr=0.49 "

Fig. 2 Relation diagram between added Zr and alloyed Zr

Fig. 3 Grain size of samples as cast

Fig. 4 Roll workability of samples

試料の溶体化処理を行い焼戻による析出硬化度を測った。硬度測定はピツカース硬度計で行いあわせて電気比抵抗の変化も測定した。試料の溶体化処理は550°C20時間加熱後水焼入250°Cで焼戻処理を行った。なお550°Cの加熱は $K_2Cr_2O_7-Na_2Cr_2O_7$ 浴にて、250°Cの加熱は油槽にて行つた。

(5) 腐食試験 純マグネシウムと比較した耐食性を調べる目的で3%食塩水溶液(20°C)中に於ける腐食試験を乾湿法により行いあわせて550°C溶体化処理後の試料についても腐食試験を行つた。

(6) 板材の加工特性 Mg-Zr 合金板の二次加工特性を調べて Zr 添加による板材の加工性向上の程度を検討した。常温エリクセン値、各焼鈍条件による90°の折曲試験、福井式深絞りダイスを使つて深絞り試験等と一連の加工性試験を行い板材二次加工の適否を検べた。以上の如き諸性質について検討を加え Zr のマグネシウムに与える影響を調べた。

3. 実験結果

(1) 圧延加工性 実験結果を Fig. 4 に示すが圧延温度

を常温150°C, 300°C, 450°Cと変えた場合に純マグネシウムでも300°Cではかなりの良加工性を呈するが、Zrの微量添加でこれが更に改善されて来る。300°Cを越えると十分な双晶変形も行われる模様で Zr 添加の好影響がうかがわれる。通常マグネシウム合金の圧延加工に当つては押出、水圧鍛造等の予備加工を実施することが推奨せられているけれども、Zrの添加によればかかる予備加工を行わずともかなりの良

Fig. 5 Mechanical properties of samples

Fig. 6 Tensile properties of annealed samples

Fig. 7 Recrystallization temp. of samples

Fig. 8 Recrystallized grain size of samples

加工性を呈することが判つた。

(2) 加工特性 1 mm厚きの板試料に 5, 10, 15 %の冷間加工を行い機械的性質の変化を測定し Fig. 5 に結果を示す。

(a) 硬度 (VHN5kg) 純マグネシウムの硬化曲線と異つて微量の Zr 添加により 5 %加工で硬化し加工硬化能の大きいことが判る。(b) 抗張力 元来、マグネシウム合金の圧延材に於ては異方性の著しいものがあるが、本合金の場合も例外でなく、Zr 含有による抗張力の値には大差は生じないが Zr 含有量の増すに従いその異方性は漸減し又加工に伴う抗張力の増加も少く且それは圧延に直角方向の試片のみに認められる。(c) 降伏比(耐力/抗張力) これはジルコニウム合金量に逆比例して徐々に低下し且冷間加工の影響も少くなつて来る。僅かな加工歪で降伏比の異方性は消失或は逆転する。(d) 伸率 Zr

の含有により最も顕著な差を示すものはこの伸率であつてジルコニウム合金量の増加と共に順次伸率の値を増してその異方性が現れて来る。そして伸率に於ても圧延に直角方向が高い値を示している。

(3) 焼鈍特性 焼鈍試験は冷間圧延率、焼鈍温度、焼鈍時間について行つたがその中 10 %加工材 3 時間焼鈍の結果を Fig. 6 に示す。

(a) 硬度 焼鈍温度硬度曲線よりみると純マグネシウムは 150~200°C で軟化が著しいが Zr 添加で硬度軟化曲線は漸時なだらかになる。従つてその硬度値による再結晶開始温

度の判定は困難になる。(b) 抗張力 冷間加工によつて増大した値は圧延に直角方向であるが焼鈍によつてこの値が漸時軟化するが、Zr 極微量含有のものだけは殆ど軟化しない。又 350°C の焼鈍により抗張力の異方性はほぼ消失する様である。(c) 伸率 加熱温度が高くなるに従い伸率も回復して Zr 含有量の増加に従い伸率は大きくなるが過焼鈍をすると伸率の異方性には逆転傾向がある。純マグネシウムで 250~300°C、Zr 添加では 350°C の焼鈍が異方性を消す、ただし抗張力と同じく Zr 極微量含有するものでは異方性は消失しない。(d) 再結晶温度 Fig. 7 は X 線透過法により再結晶開始温度を調べた結果を示すが Zr 含有量の増大につれ、その温度は漸次高くなり純マグネシウムで 120°C のが Zr 0.5 % で 240°C に増大する。(e) 再結晶粒度 400~450°C の加熱では何れも再結晶粒の生長を呈するが Zr 添加でこの傾向はかなり低く

Photo. 2 Microstructure of rolled and annealed samples. Acetic glycol etchant. $\times 450$

- (1) Sample A annealed at 350°C.
- (2) Sample A rolled 10%.
- (3) Sample B annealed at 350°C.
- (4) Sample B rolled 10%.
- (5) Sample C annealed at 350°C.
- (6) Sample C rolled 10%.
- (7) Sample D annealed at 350°C.
- (8) Sample D rolled 10%.
- (9) Sample E annealed at 350°C.
- (10) Sample E rolled 10%.

押えられていることが **Fig. 8** より判る。Zr 添加試料の加工及び焼鈍状態での結晶粒は細かく 0.035~0.04 mm で、350°C の焼鈍処理では結晶粒の生長は無いことが判った。焼鈍特性については更に試料の焼鈍前の加工度、焼鈍時間等が夫々影響するがその影響は普通他金属に於てみられるものと大差ない程度である。又参考までに各 Zr 含有量の試料についての加工及び焼鈍状態の顕微鏡組織を **Photo. 2** に示す。

(4) 熱処理特性 焼入、焼戻処理による硬化量は **Fig. 9** に示す様にブリネル硬度で Zr 含有量の少いものでは 250°C 15 時間の焼戻により硬化し Zr 含有量の多いものでは 10 時間前後より若干硬化し始め 25~30 時間で飽和するが、その硬化量は少くブリネル硬度で 4 程度であつて本系合金では熱処理効果は期待出来ないと思われる。又

Fig. 9 Characteristics of heat treated samples 1. Hardness test

Fig. 10 Characteristics of heat treated samples 2. Specific resistance test

これと併せて比抵抗値を測定した結果を **Fig. 10** に示すが Zr の含有量に比例し焼戻処理により比抵抗増加し 10 時間焼戻で最高値を示し、以後漸減することが判った。

(5) 腐食試験 20°C 3% NaCl 水溶液中に於ける腐食後の抗張力、伸率の測定結果を **Fig. 11** に示す。Zr の完全固溶相のみの場合には純マグネシウムより優れた耐食性を示すが、その他は Zr 添加量に比例して腐食量増大し性能は悪化する。又同時に 15% 加工材と焼鈍材との比較を行つたが加工歪の影響もあつて腐食は促進されることが判った。別に 550°C 溶体化処理後の試験片についても腐食試験を行つたが、その結果は何ら改善せられるものではないことが判った。

(6) 溶材の二次加工性 Mg-Zr 合金板を使用して各種の加工品を製作する場合の資料として板の加工性を調べその結果 **Fig. 12, 13, 14, 15** に示す如きものが得られ

Fig. 11 Corrosion test date of samples

Fig. 12 Ericksen value of samples

Fig. 13 Characteristics of bend test

Fig. 14
Relation of
deep drawing
ratio and it
worked
temperature

Fig. 15 Deep drawing force of samples

た。

(a) 常温エリクセン試験 マグネシウム合金の加工は一般に加熱して行うのが常識であるが、常温に於てエリクセン試験を行い板加工性一般の傾向を検討してみた。結論として Zr の添加によつて若干向上する程度であるが、Zr 量の増えるに従い加工、焼鈍の相違によるエリクセン値の差は少くなる。

Table 2 Height of ears after deep drawing test.

Limited drawing ratio 60% (blank dia. 40mm)

	A	B	C	D	E
°C	mm	mm	mm	mm	mm
200	0.36	0.97	0.83	1.48	0.80
250	0.58	1.08	3.45	0.59	1.88
300	0.76	—	3.30	1.86	2.57
350	0.71	2.33	2.08	1.46	1.97

Limited drawing ratio 70% (blank dia. 45mm)

	A	B	C	D	E
C	mm	mm	mm	mm	mm
300	2.38	1.80	1.57	4.35	0.92
350	1.12	3.78	1.27	2.13	1.42

(b) 90° 折曲げ試験 Zr の添加によつて折曲げ試験値は向上して来るが Zr 0.5 % でその改善は著しくなる。350° C の焼鈍処理による材料の再結晶軟化によつてかなりの折曲性を現すが板材の加工方向による相違が現れ圧延方向に採つた試料程焼鈍の影響が大きいという結果が得られている。

(c) 深絞り試験 深絞り角 60° の福井式ダイスを用い板厚 1 mm の試験片で限界絞り率と絞り温度との関係を調べその結果を Fig. 14, 15 に示す。Fig. 14 にある様に良好に絞りの出来る範囲は 150~200° C の加熱では 50% 絞り率迄、それ以上は漸時加工温度を上昇させる必要があり 70% を絞るには 300° C の加熱が必要である。しかしかかる絞り限界範囲測定値に及ぼす Zr 合金量の影響は判然とせず、0.5%Zr 程度までの材料では図示する範囲内に分布されていると見てよい。又同時に最大絞り力を測定し絞りの難易性を検討したが Fig. 15 に結果を示す。これによると絞り温度の低い範囲 (200~250° C) では Mg-Zr 合金材の方が低荷重で絞れ加工温度の上昇によつてマグネシウムの加工性が向上し Mg-Zr 合金材の絞り力はマグネシウムのそれよりも上廻ることが示されている。しかしこの程度の絞り力の相違があつても実際には余り差が現れないと思われる。同時に深絞り後試料に生ずる異方性を現わす耳については耳の発生方向、高さが問題であるが、15%加工材を各絞り温度に加熱後絞り試験を行つた結果耳の発生方向は板材の圧延方向に平行に 2 つ生じ Zr 添加によつて 15~30° 範囲で若干圧延方向と傾いて発生する。耳の高さについては Table 2 に絞り温度、絞り率によつて相違して来る模様を示したが、一般に Zr の添加により高さは増加し Zr 量が増えたと又漸次低くなる傾向のあることが言える。

4. 結 語

以上の実験結果によつて Mg-Zr 系合金圧延加工材の特性が大体明らかになつたが要約すると次の如き事が言える。

- (1) マグネシウムの Zr の添加はその鑄造組織の微細化に顕著な効果を示すがそれが加工性を向上させ圧延作業を容易ならしめる。
- (2) 圧延材の機械的性質の中でその微細組織に伴つて伸率の向上で目立っている。
- (3) 再結晶温度が上昇する。
- (4) Zr の添加によつて Mg-Zr 合金圧延材の異方性はマグネシウムに比べて変化して来る。
- (5) 板材の二次加工性が改善される。
- (6) Mg-Zr 二元系合金では熱処理効果は殆ど無い。等であるが Zr 添加歩溜りの不良、及びその添加方法、鑄塊中の Zr の偏析等未解決の問題が残つており更に十分検討する余地のあることを強調する次第である。

参 考 文 献

cf. 1) F. Sauerwald : Z. f. Metallkunde **40**, Feb. 1949 (他に多数在)。
E. F. Emley : Journal Inst. Met. **6**, Feb. 1949 (他に多数在)。
2) F. Sauerwald : Z. Anorg. Chem. **255**, 212, 1947.
3) W. P. Saunders, F. P. Strieter : A. F. S. Transactions Vol. **60**, 1952,
4) 諸住正太郎、佃誠 ; 名古屋工業技術試験所報告 Vol. 3, No. **6**, 1954, Vol. 4, No. **3**, No. **9**, 1955.

訂 正 表 No. 21

★電解コンデンサー陽極用高純度アルミの誘電体皮膜に関する研究 (第 4 報) 川島浪夫、中村雄造、西坂基

頁	行	誤	正
54	英 文 4 行目	98.998%	99.998%
54	" 10行目	to use copper	to use silicon and copper
54	" 11行目	it is said	it was confirmed
54	" 11行目	99.993~99.8%	99.970~99.991%
54	" 12行目	0.00~0.003%	0.001~0.003%
54	右、下から 4 行目	電気密度	電流密度
55	左、上から 3 行目	40°±70° C	40°±2° C
57	Table 2 下	99.967	99.969
58	Fig. 7 上	99.993	99.994
59	右、上から 6 行目	有害である Fe	有害である Fe
59	右、上から 11 行目	無害である Si	無害である Si