研究論文

Mg-Li および Mg-Li-Zr 系合金の軟化および再結晶挙動*

藤谷 渉**・馬越 佑吉**

Softening and recrystallization behavior of Mg-Li and Mg-Li-Zr alloys*

Wataru FUJITANI** and Yukichi UMAKOSHI**

Binary Mg-Li and ternary Mg-Li-Zr alloys with α or β single phase, and $(\alpha+\beta)$ two phases were cold rolled and then annealed at temperatures between 325 K and 525 K. Softening and recrystallization processes of these alloys were investigated by micro Vickers hardness measurement, and optical and electron microscopic observation. The recrystallization of the binary alloy with the α phase occurred at 360 K, and deformation twins and slip bands acted as nuclei for new recrystallized grains. Addition of Zr suppressed the recrystallization and the recrystallization temperature of the ternary alloy was about 90 K higher than that of the binary alloy. The $(\alpha+\beta)$ phases were effective in suppressing the recrystallization and softening of these alloys at high temperatures, because needle-like precipitates formed in β phase during annealing and they suppressed grain growth.

Keywords: Mg-Li alloy, Mg-Li-Zr alloy, recrystallization, softening, grain growth

(Received May 29, 1995)

1. 結 言

マグネシウム系合金は軽量かつ高比強度合金として注目されているが、hcp 構造に由来する強い結晶塑性異方性のため、その加工性に難点がある。この加工性改善の一方策として、例えば Mg に大量の Li を添加し、hcp 構造の α 相中に加工性に富む bcc 構造の β 相を共存させると、室温で圧延加工も可能となるほど変形能は改善される。さらに少量の Zr の添加により、結晶粒を微細化し、より加工性が改善される¹⁾。また α 単相においても、Li および Zr の適性添加量を選択すれば、結晶粒微細化が達成され、均一変形を助長し、圧延加工も可能となる。最近、著者らは結晶粒度をほぼ一定に調整した種々の六方晶系マグネシウム合金について、すべりあるいは双晶変形といった変形モードと変形能の関係を調べ、固溶元素の変形能に及ぼす影響を明らかにした²⁾。その結果によると、Mg-Li 系合金はすべりならびに双晶によって変形するが、室温近傍では双晶変形に比べ転位運動が容易となりすべり変形が均一に起こるため、ある程度の加工性を示す。このように Mg-Li 系合金は室温における展伸用合金としての実用化の可能性を秘めている。

このようなマグネシウム合金を軽量耐熱材料として使用する際には、高温軟化挙動ならびに再結晶温度が問題となり、実用上は溶質元素を添加することで再結晶温度

を上昇させ、材料の耐熱性の改善が図られている^{3),4)}。さて、Mg に微量の Zr を添加した Mg-Zr 合金は加工性に優れ、純マグネシウムに比べ再結晶温度も上昇する⁵⁾。したがって、代表的な展伸用 Mg-Zn 系合金や、Th あるいは希土類元素を含む耐熱性マグネシウム合金などには、再結晶温度の上昇、再結晶後の粒成長の抑制、時効硬化などの目的で Zr が添加されている^{6)~9)}。

Mg-Li 二元合金の再結晶温度は比較的低く、その軟化ならびに再結晶挙動については若干の報告がなされている^{10)~13)}が不明な点も多い。また、この二元合金に Zr を添加することで再結晶温度の上昇が期待され、その軟化、再結晶挙動も興味深い。

本研究では、 α 単相および $(\alpha+\beta)$ 二相組織を有する Mg-Li 合金およびそれに微量の Zr を添加した三元合金を冷間圧延し、その後の加熱処理に伴う硬度変化、組織観察を行い、高温軟化ならびに再結晶挙動と Zr 添加の影響について調べた。

2. 実験方法

Table 1 に示す α 単相の Mg-4Li と $(\alpha+\beta)$ 二相組織を有する Mg-8Li 二元合金およびそれに約 0.2mass% Zr を添加した三元合金を実験に用いた。また、 β 単相の特性を知るため Mg-14Li も用意した。試料の溶製は純 Mg (99.8%), Li (99.8%) および Mg-30mass%Zr 母合金を各合金組成に配合し、フラックスとして LiCl

* 軽金属学会第87回秋期大会（平成6年11月）で発表。

** 大阪大学工学部（吹田市）。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka).

Table 1 Chemical compositions and equilibrium phases of binary Mg-Li and ternary Mg-Li-Zr alloys (mass%)

Alloy	Li	Zr	Phase
Mg-4Li	4.3	—	α
Mg-8Li	7.81	—	$\alpha + \beta$
Mg-14Li	14.44	—	β
Mg-4Li-0.2Zr	4.6	0.22	α
Mg-8Li-0.2Zr	7.98	0.16	$\alpha + \beta$

を用いて、Ar ガス気流中で行った。溶湯温度は二元合金の場合993 K、三元合金では1093 K に調整し、その後 $10 \times 20 \times 60 \text{ mm}^3$ の鉄鋳型中に速やかに鋳造した。凝固時の冷却速度は約 10^2 K/s であった。得られた鋳塊を切断および面削し、723 K で約 3 mm の厚さまで熱間圧延を行った。つぎに、試料をパイレックス管中に Ar 封入し、723 K で24 h の均質化熱処理を施した後氷水中に焼き入れた。試料の冷間圧延は室温で1パス2~3%の圧下量で行った。目視して割れが確認できる加工度まで圧延を続けた結果、 α 単相の場合、hcp 構造の塑性異方性を反映して著しく加工硬化するが、Mg-4Li 合金においても圧延加工限界は40%を上回った。Zr の添加は加工性をやや改善した。また β 相の共存により80%以上の冷間加工が可能となる。そこで、 α 単相合金は40%、($\alpha + \beta$) ならびに β 単相合金は40、60および80%まで冷間圧延を行った。冷間圧延前の各試料の結晶粒度は約 $50 \mu\text{m}$ に調整した。試料の熱処理は室温から523 K の温度領域で各温度30 min の等時焼なましを行った。また、348 K から498 K の各温度で所定の時間等温焼なましを行った。それらの試料について、マイクロ・ビッカース硬さの測定 (荷重50 g) を行った。組織観察は光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (Hitachi H-800) により行った。結晶粒度の測定はリニアインターセプト法により算出される切片長さを用いた。

3. 結 果

3.1 α 単相合金の再結晶挙動

Fig. 1 に室温で40%の圧延加工を施した α 単相の Mg-4Li および Mg-4Li-0.2Zr 合金を、各温度で30 min の等時焼なましを行ったときの硬さ測定による軟化曲線を示す。冷間圧延後の硬さは二元合金に比べ三元合金の方がわずかに高くなっている。Zr 添加によっても電子顕微鏡観察の結果、加工前に析出物が認められないことから、この硬化は Zr による固溶体硬化によると思われる。焼なましに伴い二元合金の硬度は350 K 近傍から低下し始め、温度上昇に伴い緩やかに軟化が進行し、450 K 近傍ではほぼ一定値となる。一方、三元系は約425 K を

Fig. 1 Variation in hardness of cold-rolled Mg-4Li and Mg-4Li-0.2Zr alloys with 40% reduction in thickness during isochronal annealing for 30 min.

過ぎた付近から軟化を開始し、二元系と比べればかなり高温まで硬さが高い状態に保たれる。いま、硬さが加工状態と完全軟化状態の間まで低下した1/2軟化温度を再結晶温度と定義すれば、再結晶温度は三元系で約90 K 高くなり、Zr 添加による再結晶抑制効果が認められる。二元系の軟化曲線が緩やかに低下するのは、hcp 結晶構造に由来するすべりの異方性^{(4),(5)}に起因して変形が不均一となり、すべり帯、双晶などの比較的大きな蓄積エネルギーを有する部分において再結晶がより低温で開始され、高温まで徐々に試料の各部分に進展するためと考えられる。また、三元系で再結晶温度が高くなるのは、加工により導入された転位等の格子欠陥が加熱の際の再配列に当たって固溶 Zr によって固着されるため、加工組織が高温まで比較的安定であるためと考えられる。このことを明らかにするため、組織観察を行った。

Fig. 2 に二元および三元系 α 単相合金を40%冷間圧延した試料の加工状態、軟化途中および終了直後の組織を示す。(a)に示す二元合金の加工組織中には結晶粒を横切る形で、広い領域に双晶が不均一に分布し、また随所に変形帯も認められる。一方、(d)に示す Zr 添加した三元合金において、双晶の形態は微細であり、また変形帯の形成頻度は二元系に比べて少なく、比較的均一な加工組織を示した。再結晶粒は、二元合金を345 K で30 min 焼なましした後、光顕観察でごく一部に認められた。一方、三元合金の場合423 K で再結晶粒が現れ、軟化曲線の変化とよく対応している。このように Zr 添加により、より高温まで加工組織が安定となることが確認された。(b)に二元合金を398 K で30 min 焼なましした軟化途中の組織を示す。加工組織中の矢印で示す位置に再結晶により生じた微細等軸粒組織が認められる。この再結晶粒は変形帯や双晶の近傍に多く認められ、加工によって導入される変形帯や双晶が再結晶の核として作用することを示している。三元合金を423 K で30 min 焼なましした軟化途中の組織を(c)に示す。微細な再結晶粒が随所に認められ、これらは二元合金に比べ均一に分布している。(c)および(f)に両合金の完全軟化終了直後

Fig. 2 Optical micrographs of Mg-4Li (a~c) and Mg-4Li-0.2Zr (d~f) alloys annealed for 30 min after cold-rolling. (a) as rolled, (b) 398 K, (c) 498 K, (d) as rolled, (e) 423 K and (f) 498 K.

Fig. 3 Variation in hardness of Mg-4Li and Mg-4Li-0.2Zr alloys with annealing time at various temperatures. (a) Mg-4Li alloy and (b) Mg-4Li-0.2Zr alloy.

の組織を示すが、試料全体が等軸粒組織となっている。また、変形帯や双晶に沿う形で再結晶したと思われる伸長した再結晶粒も認められ、Zr添加により結晶粒は微細化されている。

さらに、再結晶に伴う軟化挙動を詳細に調べるため、Fig. 1 から求めた再結晶温度近傍における等温焼なましに伴う硬さ変化を Fig. 3 に示す。Mg-4Li 合金の硬さは焼なまし初期の回復段階ではあまり低下しないが、再結晶に伴って徐々に低下し、不均一再結晶核の生成、成長といった Fig. 2 の結果と対応している。また、焼なまし温度の上昇に伴って軟化曲線は短時間側に移行し、再結晶後の硬さも低下する。一方、三元合金の場合、回復

Fig. 4 Variation in hardness of cold-rolled Mg-8Li and Mg-8Li-0.2Zr alloys during isochronal annealing for 30 min. Reductions in thickness were 40%, 60% and 80%. (a) Mg-8Li alloy and (b) Mg-8Li-0.2Zr alloy.

段階における硬さ低下を示した後、再結晶に伴って、急速に低下する。二元合金に比べ三元合金で軟化開始時間は、423 K で比較すれば明らかに長時間側へ移行し、再結晶抑制に Zr 添加が有効に作用している。

3.2 ($\alpha+\beta$) 二相合金の再結晶挙動

($\alpha+\beta$) 二相組織からなる Mg-8Li および Mg-8Li-0.2Zr 合金について各温度で 30 min の等時焼なましした際の軟化曲線を Fig. 4 に示す。冷間圧延後の硬さは 40, 60, 80% と圧延加工度の増加とともに高くなり、同一加工度でみれば二元合金より三元合金の方が Zr の固溶硬化によりわずかに高くなる。焼なましに伴い二元合金の硬さは単調に低下し、加工度の増加に伴って、軟化挙動はより明瞭になる。一方、三元合金は、約 350 K ~ 375 K 付近でわずかに硬さの増加を示した後軟化する。また、いずれの加工度においても硬化後の硬さ変化は二

Fig. 5 Optical micrographs of Mg-8Li (a~c) and Mg-8Li-0.2Zr (d~f) alloys isochronally annealed at various temperatures for 30 min after 80% cold-rolling.
(a) as rolled, (b) 423 K, (c) 498 K, (d) as rolled, (e) 448 K and (f) 398 K.

階の軟化曲線となり、再結晶の遅滞現象がみられる。圧延加工度80%の両合金試料の再結晶温度を比較すると三元系で約30 K 高くなり、Zr 添加による再結晶抑制効果が認められる。つぎに、三元合金で現れる約350 K~375 K 付近における硬さの増加および再結晶の遅滞現象について検討するため、組織観察を行った。

Fig. 5 に80%冷間圧延した両合金の加工状態、軟化途中および完全軟化直後の組織を示す。(a)および(d)に両合金の加工組織を示すが、 $(\alpha+\beta)$ 相のうち α 相中には双晶が認められる。双晶の発生頻度は加工度が大きいにもかかわらず、Fig. 2 の α 単相に比べて少ない。また、変形帯や結晶粒を横断する大きい双晶は認められない。これは、 α 相と β 相の室温における加工性が大きく異なることに起因して、冷間圧延時に加工性に富む β 相がより多くの変形を担い、その結果 α 相の実効的な変形量が少なくなるためと考えられる。(b)および(e)に示す両合金の軟化途中の組織では、 α 相中に微細な等軸粒組織が認められ、再結晶の開始が確認された。一方、 β 相中には針状の析出物が認められた。この析出物は電子線回折の結果および二元系平衡状態図から考えて β 相中に過飽和に固溶したMgが、焼なましに際して針状 α 相として析出したものと考えられる。三元合金でみられる硬さの上昇は、この析出物に起因すると思われる。一方、二元合金で硬さの上昇が認められないのは、析出と再結晶が同時に起こるためである。また、再結晶に先行して析出が生じる三元合金の場合、その再結晶過程は析出物により抑制され遅滞すると考えられる。(c)および(f)に示す両合金の完全軟化直後の組織では α 相のほぼ全域が微細な再結晶粒で覆われている。一方、 β 相中の針状析出物の成長が認められた。両合金の α 相の再結晶後の結晶粒はZr添加により微細化された。二元合

金の軟化直前の透過電子顕微鏡による微細組織観察の結果によれば、 α 相中には細かな双晶がみられ、多数の転位も認められた。一方、 β 相中には広い範囲で微細な亜結晶粒が認められ回復段階であることがわかった。三元合金の軟化直前状態においても同様に回復組織が認められた。

つぎに、再結晶過程の温度依存性および焼なましの際に、 β 相中に析出し硬さの増加をもたらしたと思われる針状 α 相析出物について詳細に検討するため等温焼なましを行った。Fig. 6 に $(\alpha+\beta)$ 相二元合金および三元合金を各温度で等温焼なまししたときの軟化曲線を示す。二元合金では比較的低い焼なまし温度の398 Kでは、加熱初期に α 相析出による硬さの増加が認められる。焼なまし温度が高くなると軟化開始時間はより短時間側に移行し、硬さの増加は消失する。398 Kで焼なまししたときの組織観察結果をFig. 7に示す。(a)に示す圧延状態では α 相中に双晶の存在が確認された。一方、 β 相中にはすでに微細な針状析出物が認められる。10 min 焼なましを行った(b)では針状析出物の量が増加し、微細均一に分散している。300 min 焼なましした(c)では α 相中の所々で再結晶が開始し、 β 相中の析出物は変形組織に依存した特定方向に成長した。3000 min 焼なましした(d)ではさらに再結晶が進行し、 α 相のほぼ全域が微細な等軸再結晶組織となる。また、 β 相中の析出物の等軸化が認められる。さらに熱処理が進んだ(e)では α 相中の再結晶粒は成長し、また β 相中の析出物は粗大化している。このように、析出物の成長は低温でも比較的早く起こる。二元合金の軟化曲線のうち焼なまし温度が比較的低い398 Kにみられるように、再結晶に先行して析出が開始する場合は硬さが増加し、再結晶と同時に析出が始まる比較的高温の焼なましでは硬さは単調

Fig. 6 Variation in hardness of Mg-8Li and Mg-8Li-0.2Zr alloys with annealing time at various temperatures. (a) Mg-8Li alloy and (b) Mg-8Li-0.2Zr alloy.

に低下する。一方、三元合金の場合、423 K、448 K および 473 K いずれの焼なまし温度においても加熱初期に明瞭な硬さの増加が認められる。このように三元合金の場合は、再結晶に先行して析出が開始し、Zr 添加により微細な α 相析出物が再結晶の進行を妨げ、 β 相の再結晶が抑制されと考えられる。 α 相の析出が起こらない β 単相の場合は、再結晶温度は低くなるが^{10,11)}、本研究の場合も後述のように同様の傾向を示した。

4. 考 察

α 単相組織を有する Mg-Li 合金は、hcp 構造にもかかわらず良好な加工性を示し、室温で 40% を上回る圧延加工が可能であった。さらに、Zr の少量添加は加工性改善に効果的であった。従来、Zr 添加は結晶粒微細化

をもたらし、これが変形能改善の主因とされているが、本研究の場合、両合金の結晶粒度は約 50 μm と一定に調整されており、Zr 添加による変形能改善は、変形モードに由来するものと思われる²⁾。二元および三元合金においては、その双晶の発生ならびに変形帯の形態は著しく異なり、前者は不均一な変形組織を呈するが、後者は微細で均一な変形組織形態となる。このように Zr 添加が、明らかに双晶の発生ならびに転位の移動度に影響を及ぼし、変形モードを変化させ、その結果加工性改善をもたらしている^{1),2)}。このような変形組織形態の違いは、再結晶挙動にも影響を及ぼす。二元合金で認められる結晶粒を横切る明瞭な双晶ならびに変形帯近傍には再結晶の駆動力となる大量の蓄積エネルギーが導入されているため、再結晶粒の核生成を容易にする。このような双晶ならびに変形帯は不均一に分散しているため、再結晶粒の発生は場所的に不均一となり、軟化は低温から徐々に進行する。一方、三元合金では均一な微細変形組織を反映して、再結晶粒の発生は高い焼なまし温度で比較的均一に観察され、再結晶後の結晶粒度の微細化をもたらす。

さて、等温焼なましの際の 1/2 軟化時間と温度との関係より、再結晶の見かけの活性化エネルギーを求めると Mg-4Li および Mg-4Li-0.2Zr 合金では、それぞれ 63 kJ/mol、202 kJ/mol であった。また、 β 単相の Mg-14Li は 56 kJ/mol となり、二元合金の活性化エネルギーは Mg および Li の粒界拡散の活性化エネルギー 67 kJ/mol¹⁶⁾、51 kJ/mol¹⁷⁾ に近い値を示す。一方、三元合金の再結晶の活性化エネルギーは非常に大きい値を示すが、少量の Zr 添加が溶質原子の拡散を抑制し、このような大きい値をもたらしたとは思えない。一般に再結晶の際の転位の再配列ならびに粒界移動は溶質原子によって著しく影響を受ける。Zr 添加は変形組織の均一化による局所的な再結晶核発生のための蓄積エネルギーの変化を

Fig. 7 Optical micrographs of cold rolled Mg-8Li alloy after annealing at 398 K. (a) as rolled, (b) 10 min, (c) 300 min, (d) 3000 min and (e) 70000 min.

もたらずのみならず、転位、粒界との相互作用によりその移動度を低下させ、再結晶を抑制するものと思われる。

($\alpha+\beta$) 二相組織を有する二元合金を変形した場合、 α 相と β 相の加工性が大きく異なることに起因して、冷間圧延時に比較的軟らかい β 相がより多くのひずみを担うことから α 相の変形量が少なくなる。そのため、この合金の α 相中の双晶発生頻度は、 α 単相合金を40%冷間圧延した場合に比べて少なくなったと考えられる。一方、Zr添加した三元合金では α 相の変形能は改善されるため実効的な β 相の加工度が低くなることから、($\alpha+\beta$) 二相間の変形量の差は軽減され、より均一な変形が進行すると思われる。その結果、再結晶核生成場所となる局所的な高ひずみ領域が少なくなり、再結晶温度の上昇がもたらされると考えられる。一方、 β 相中には焼なまし初期に微細な α 相の析出が認められ、その後の再結晶挙動はより複雑となった。二元合金を等時焼なまししたときの軟化曲線は単調に低下したが、等温焼なましの結果、焼なまし温度が398 Kと比較的低い場合、焼なましに伴う軟化に先立って針状の α 相析出による硬さの増加が認められた。このように焼なまし温度が比較的低い場合は再結晶に先行して析出が始まり硬さの増加が現れると考えられる。一方、三元合金では等時焼なましおよび等温焼なましに伴う軟化に先立って明瞭な硬さの増加が認められた。Zr添加量が少ないため、過飽和固溶体からの α 相析出の駆動力は三元合金とそれほど変わるとは考えられず、むしろZr添加による β 相の再結晶が抑制されるため、再結晶に先行して α 相の析出が起こると考えられる。

Table 2に各合金を40%冷間圧延し30 minの等時焼なましを行ったときの1/2軟化温度を再結晶温度(T_R)として示す。 α 単相の二元合金の T_R は低いがZr添加により転位の固着、粒界の移動度が抑制され、 T_R は上昇する。($\alpha+\beta$) 二相合金の T_R は二元および三元合金ともに高い値を示す。硬さ変化および組織変化から明らかのように再結晶は α 相中において先行し、ついで β 相中に起こる。 β 相自体の再結晶温度はMg-14Li合金の例に示したように α 相の T_R とそれほど大きい違いを示さない。本来、 β 単相の場合に比べれば実効的な加工度は高くなっているため、Table 2に示された β 単相の場合の値より低温側に T_R は遷移すべきであるが、再結晶に先立って起こる微細な α 相析出物が転位の再配列を抑制し、その結果再結晶温度を上昇させる。Zr添加が α 単相の場合ほど T_R 上昇をもたらさない点も、($\alpha+\beta$) 二相合金中の β 相の再結晶の抑制が α 微細析出物の硬化に負うところが多いことを物語っている。

Table 2 Recrystallization temperature (T_R) of Mg-Li and Mg-Li-Zr alloys

Alloy	T_R (K)	Phase
Mg-4Li	360	α
Mg-8Li	435	$\alpha+\beta$
Mg-14Li	380	β
Mg-4Li-0.2Zr	450	α
Mg-8Li-0.2Zr	460	$\alpha+\beta$

5. 結 言

α 単相、($\alpha+\beta$) 二相および β 単相組織を有するMg-Li二元合金ならびにZrを少量添加した三元合金を冷間圧延し、その後の焼なましに伴う軟化、再結晶挙動を調べ、以下のことが明らかとなった。

(1) α 単相合金の再結晶は加工により導入された双晶ならびに変形帯を核として起こり、Zr添加はこの再結晶を抑制する。

(2) ($\alpha+\beta$) 二相合金の焼なまし初期に β 相中に針状の微細な析出物(α 相)が現われ、これが硬さの増加をもたらす。

(3) ($\alpha+\beta$) 二相合金の再結晶温度は α および β 単相に比べ上昇する。この再結晶温度の上昇は β 相中に再結晶に先立って析出する微細な α 相に起因している。

参 考 文 献

- 堀 茂徳, 藤谷 渉: 軽金属, **40** (1990), 285.
- 藤谷 渉, 馬越佑吉: 軽金属, **45** (1995), 181.
- 堀 茂徳, 田井英男, 片山博彰: 伸銅技術研究会誌, **20** (1981), 205.
- 堀 茂徳, 竹原 晃, 西江泰介: 軽金属, **29** (1979), 16.
- 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, **4** (1955), 520.
- 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, **5** (1956), 59.
- 寺井士郎: 軽金属, **7** (1957), 54.
- 諸住正太郎: 軽金属, **36** (1986), 453.
- 小島 陽, 鎌土重晴: 金属, **10** (1993), 19.
- 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, **9** (1956), 429.
- 大西忠一, 伊藤太一郎: 軽金属, **39** (1989), 15.
- 藤谷 渉, 古城紀雄, 堀 茂徳, 久米山寛治: 軽金属, **42** (1992), 125.
- M. Sahoo and J. T. N. Atkinson: J. Mater. Sci., **17** (1982), 3564.
- H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Trans. JIM., **4** (1963), 134.
- H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Trans. JIM., **4** (1963), 1.
- P. G. Shewmon: J. Metals, **8** (1950), 918.
- P. Heitjans, A. Korblein, H. Ackerman, D. Dubbers, F. Fujiwara and H. J. Stoskman: J. Phys. F, Metal Phys., **15** (1985), 41.