超軽量・超塑性 Mg-Li 合金の研究

二宮 隆二*・三宅 行一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 10 (2001), pp. 509-513

A study of superlight and superplastic Mg-Li based alloys

Ryuuji NINOMIYA* and Koichi MIYAKE*

Keywords: Mg-Li Alloy, superplastic, tensile property, microstructure, plastic deformation

1. はじめに

近年、マグネシウム合金は家電製品や自動車用部品に使用されてきている。マグネシウムが実用金属中で一番軽い金属であり、プラスチックとその密度がほとんど変わらないことから、マグネシウム合金を使用することで各種部品の軽量化や電磁波シールド性などで優れた効果をもたらしている。このような流れの中、加工能率の向上や製品の薄肉化等のために、プレス加工法や鍛造加工法を用いたマグネシウム合金製品の製造が試みられている。最近では、プレス成形や鍛造成形によって MD ケースなどが製造されている¹⁾。

しかしながら、このような塑性加工にはマグネシウム合金の中でも塑性加工性に優れた AZ31 合金が一般的に用いられているが、その加工温度は室温ではなく高温である。よって、塑性加工による製品の寸法精度などを考えた場合、室温で成形可能な塑性加工性に優れたマグネシウム合金が望まれている。

このような要望に応えるものの一つとして、NASA で開発された ASTM 規格合金の LA141A 合金がある²⁾。この合金はリチウムを約 14% (以下、mass% は % とする)、アルミニウムを約 1% 含んだマグネシウム合金であり、国内ではファクト社より製造販売する旨の報告がなされた³⁾。

一方、G. G. Dancel ら⁴⁾は 1990 年に軽量合金として Mg-Li 合金について研究を行い、Mg-Li 共晶合金で超塑性現象が発現することを報告している。また、東ら⁵⁾は Mg-Li 合金に Y を添加し結晶粒を微細化することによって更に優れた超塑性現象を示すことを明らかにしている。

著者らは、室温塑性加工性に優れ、超塑性現象が利用可能な Mg-Li-Y 合金を研究した。本解説では、その際に調べた Mg-Li 二元合金の基本的特性⁶⁾および Mg-Li-Y 合金圧延板の機械的性質、超塑性特性⁵⁾および塑性加工性について述べる。また、この合金を用いた成形例を示す。

2. Mg-Li 合金の特性

図 1 に Mg-Li 二元状態図⁷⁾を示す。状態図より明らかな

図 1 Mg-Li 二元状態図

ように Mg 中に Li は最大 5.5% 固溶し、その後 α , β 共存領域になり 8.5% 以上で β 単相領域になる。そこで、Mg に Li を 2% 刻みで最大 20% まで添加した場合の比重、組織、硬さ、格子定数、耐食性について調査した結果を示す。

表 1 に実験に使用した合金の化学成分を示した。各合金は高周波真空溶解炉を用いて Ar 雰囲気中で溶製した。組織観察には腐食液として 1% 塩酸アルコール溶液を用い、硬さ測定にはマイクロビッカース硬さ計を用い荷重 100 g、保持時間 10 s の条件で測定した。耐食性評価のために塩水噴霧試験を行い 700 h 後の外観を観察し、その耐食性を評価した。

図 2 に各合金の比重を示した。Li 含有量が増加するに従って比重は直線的に減少しており、Mg-Li 合金は一般的な Mg 合金よりも更に軽量化が達成できることを示唆している。実際に Li 含有量を 10% 以上にして加工性に劣る稠密六方晶の Mg (α 相) から塑性加工性に優れた立方晶 (β 相) にした合金が数多く研究されている^{8)~10)}。中でも、鎌土ら¹¹⁾は世界最軽量合金として水に浮く比重 1 以下の合金を試作研究し報告している。

* 三井金属鉱業株式会社総合研究所 (〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1333-2)。Corporate R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (1333-2, Haraichi, Ageo-shi, Saitama 362-0021).

受理日：平成 13 年 5 月 15 日

表1 試験に用いた Mg-Li 二元合金の化学成分分析結果 (mass%)

記号	Li	Mg
pure Mg	0.00	残
Mg-2Li	1.83	残
Mg-4Li	3.59	残
Mg-6Li	5.51	残
Mg-8Li	7.26	残
Mg-10Li	9.81	残
Mg-12Li	11.30	残
Mg-14Li	13.30	残
Mg-16Li	14.90	残
Mg-18Li	17.40	残
Mg-20Li	20.00	残

図2 Li含有量と比重の関係

図3に各合金の光学顕微鏡写真を示した。図1の状態図の通り、6%Liおよび8%Li合金のみやや微細化した $\alpha+\beta$ の二相共存組織となっている。

次にこれら合金の硬さ測定の結果を図4に示した。各合金の硬さはLi添加量が増加するに従い向上し、共晶組成に近い8%Li(化学分析値7.26%)で最高値を示した。それ以上のLi添加は逆に硬さを低下させている。これはMg側およびLi側の α 、 β それぞれの固溶体が最大に固溶強化されたポイントが共晶領域であることに起因していると考えられる。

図5に各合金の格子定数変化を示す。図5(a), (b)には α 相の格子定数を示している。 α 相はhcp構造であるので、 a , c 軸それぞれの格子定数を示したが、いずれもLi含有量に対してほぼ直線的に減少しており、6および8%Li合金では同じ格子定数となっている。また、図5(c)に β 相の格子定数を示したが、 α 相同様二相共存領域を越えた10%Li以上ではLi含有量に従って格子定数が減少している。

最後に図6に耐食性評価結果を示した。700 h 塩水噴霧後の腐食生成物除去後の試験片外観を示したが、Li含有量が4~12%の間で良好な耐食性を示していることがわかる。しかし、比較として試験したAZ91E合金に比べると明らかに耐食性は劣っている。

以上の結果より Mg-Li 合金では硬さ、耐食性の視点から

図3 Mg-Li 二元合金の組織

図4 Li含有量とビッカース硬さの関係

状態図における共晶領域が優れていると考えられる。そこで、Mg-Li 共晶領域であり、 β 相がマトリックスとなる8.5%Li合金と、この合金に結晶粒微細化剤としてYを添加した合金の圧延材の特性を調査した結果、このY添加材が非常に優れた塑性加工性を示すことを見出した⁵⁾。以下にその合金の特性について述べる。

3. Mg-Li-Y 合金の特性

Mg-8.5%Li合金と Mg-8.5%Li-1.0%Y合金の機械的性質を表2に示した。各合金を室温にて冷間圧延し所定の厚みにした圧延材と、圧延後350℃で30 min 焼なまし処理した焼な

図5 各合金の格子定数変化

まし材の2種類の試験片を作製した。この2種類の板より機械加工にて平板試験片を作製し、引張試験に供した。引張試験は室温でひずみ速度 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて行った。表2よりY添加合金は圧延まの状態で無添加材に比べて引張強さ、0.2%耐力で優れているが、焼なまし材においてはYの添加効果は認められない。

また、はじめに述べたように Mg-Li 共晶合金は超塑性特性を持った合金である。図7は、Mg-8.5%Li合金および Mg-8.5%Li-1.0%Y合金の350°Cにおけるひずみ速度と伸びの関係を示している⁵⁾。Mg-8.5%Li合金は、ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において600%近い伸びを示す。一方、1.0%Yを加えた合金では、最大の破断伸びは約400%と低くなるが、その際のひずみ速度は $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と、Mg-8.5%Li合金に比べて20倍の速度で超塑性現象が発現している。したがって、Mg-8.5%Li-1.0%Y合金は、より生産性の高い合金と言える。

この Mg-8.5%Li-1.0%Y合金の圧延材について、その塑

図6 塩水噴霧700 h後の腐食生成物除去後の外観

表2 Mg-8.5%Li合金と Mg-8.5%Li-1.0%Y合金圧延板の機械的性質

	圧延材			焼なまし材 (350°C, 30 min)		
	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)
Mg-8.5%Li	138	125	46	121	86	65
Mg-8.5%Li-1.0%Y	166	132	44	121	90	64

表3 Mg-8.5%Li-1.0%Y 合金圧延板の塑性加工性

圧延方向	圧 延 材		焼なまし材 (350°C, 30 min)	
	V 字曲げ R 値	エリクセン値	V 字曲げ R 値	エリクセン値
平 行 直 角	クラック 折 損	5.06	0.1 0.4	8.08

注1) V字曲げは最初 $R=0.8$ で行い、折損しないものについては徐々に R を小さくした。

注2) エリクセン値は A 方法で 2 号試験片で採取した。

図7 Mg-8.5%Li 合金と Mg-8.5%Li-1.0%Y 合金圧延板の破断伸びに及ぼすひずみ速度の影響

図8 プレス成形による携帯電話ケース試作例

性加工性について評価した結果を表3に示す。圧延ままの状態ではV字コーナ R が0.8のV字曲げ試験において、圧延方向に平行方向に曲げた場合にはクラックが、直角方向に曲

図9 後方押出加工による小型角型缶試作例

図10 ブロー成形によるソケットカバー試作例

げた場合には折損が生じた。しかし、焼なまし材ではコーナ R がそれぞれ0.1および0.4までクラックの発生なしに加工できた。また、エリクセン試験においても圧延ままの状態では5.06であった値が焼なましすることによって8.08まで向上している。よって、この合金の圧延加工による圧延異方性や加工硬化の影響を焼なましによって減少させることができる。

4. 塑性加工例

最後に、この Mg-8.5%Li-1.0%Y 合金圧延板焼なまし材を用いて試験的に塑性加工を行った例について紹介する。図8に板厚0.6 mmを用いて室温にて携帯電話ケースをプレス成形した例を示した。コーナ部およびヒンジ部に割れもなく良好な成形ができています。次に、後方押出成形（インパクト成形）によって角型缶を成形した例を図9に示した。成形は長さ29.3、幅7.2、高さ11.7 mmの素材を長さ29.7、幅7.8、高さ55（製品有効高さであり成形後切断前では70 mm位になる）、厚み0.5 mmに室温で後方押出1工程で行った。コーナ部にクラックの発生もなく良好な成形性を示している。

また、超塑性現象を利用した成形法の一つに、ガス圧で成形を行うブロー成形法がある。実際に板厚1.0 mmの板を用いて350°Cにてソケットカバーをブロー成形法にて試作した結果を図10に示した。ブロー成形における成形圧力は0.5 MPaを40 sそして1 MPaを60 sの2段階としたが、成形品コーナ部など良好な成形ができています。

このように Mg-Li 合金は一般の Mg 合金に比べ軽量であり、塑性加工性に優れた材料として有望である。

5. おわりに

1990年に G. G. Dancel ら⁴⁾によって Mg-Li 共晶合金の超塑性現象が報告されて以来、この超塑性現象の活用法の研究がなされ Mg-Li-Y 合金にて実用上の塑性加工に利用できることが明らかとなった。最近でもこの Mg-Li 合金に第3元素添加の研究や加工法の研究^{12)~14)}は続いている。

しかしながら、Mg-Li 合金を用いれば室温塑性加工が可能であることは明らかとなっているものの、本合金への表面処理の研究がほとんど報告されていないのが現状である。よって、今後優れた表面処理方法の開発がなされれば、Mg-Li 合金がマグネシウムダイカスト製品のように広く実用化されていくと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 濱 葆夫：マグネシウム成形セミナー「ここまで進んだマグネシウムの成形技術」，日本マグネシウム協会，(2000)，52.
- 2) ASM: Magnesium and Magnesium Alloys, ASM Specialty Handbook, (1999), 19.
- 3) 石原正仁：マグネシウム成形セミナー「ここまで進んだマグネシウムの成形技術」，日本マグネシウム協会，(2000)，17.
- 4) G. Gonzales Dancel et al: J. Mater. Sci., **25** (1990), 4535.
- 5) H. Higashi, K. Kubota and G. Neite: Magnesium Alloys and Their Applications (eds. B. L. Mordike and F. Hehmann), DGM Informations gesellschaft, (1992), 293.
- 6) 二宮隆二，久保田耕平，佐藤 勉：軽金属学会第82回春期大会講演概要，(1992)，121.
- 7) ASM: Binary Alloy Phase Diagrams (ed. T. B. Massalski), (1990), 1487.
- 8) H. Haferkamp, Fr.-W. Bach, P. Bohling and P. Juchmann: Magnesium Alloys and Their Applications (eds. B. L. Mordike and F. Hehmann), DGM Informations gesellschaft, (1992), 243.
- 9) T. Aida, H. Hatta, C. S. Ramesh, S. Kamado and Y. Kojima: Proc. Third International Magnesium Conference (ed. G. W. Lorimer) The Institute of Materials (1997), 343.
- 10) N. Saito, M. Mabuchi, M. Nakanishi, T. Asahina, K. Kubota and K. Higashi: Proc. Third International Magnesium Conference (ed. G. W. Lorimer), The Institute of Materials, (1997), 431.
- 11) 小島 陽，鎌土重晴：まてりあ，**33** (1994)，956.
- 12) H. Takuda, S. Kikuchi and K. Kubota: Magnesium Alloys and Their Applications (ed. K. U. Kainer), WILEY-VCH Verlag GmbH, (2000), 285.
- 13) S. Kamado, T. Ashie, Y. Ohshima and Y. Kojima: Materials Science Forum, Vols. 350-351 (eds. Y. Kojima, T. Aizawa and S. Kamado), 2000 Trans Tech Publications, (2000), 55.
- 14) 大島 裕，足永竜矢，吉田 雄，鎌土重晴，小島 陽：軽金属学会第98回春期大会講演概要，(2000)，31.