研究論文

Mg-Li 二元合金の加工硬化と焼鈍特性

大西 忠一*・伊藤太一郎*

Work-hardening and annealing characteristic of Mg-Li binary alloys

Tadakazu OHNISHI* and Taichiro ITO*

Work-hardening, annealing characteristic, tensile properties and corrosion resistance of Mg-Li binary alloys, containing 8, 12 and 20 wt% lithium, were investigated. The 8Li alloy, which has ($\alpha + \beta$) eutectic structure, shows relatively high initial strength and high ability to work-hardening, while β single phase alloys of 12Li and 20Li have lower strength and limited ability to work-hardening. However, plastic formability of these β phase alloys is extremely superior to the alloy containing α phase. Hardened states of these alloys are stable at room temperature, but at elevated temperatures recovery and recrystallization occur quickly. The density of alloy decreases with increasing the lithium content and that of 20Li is only 1.19 g/cm³. The corrosion resistance of 8Li in 100% humidity is similar to other commercial magnesium alloys, but these of 12Li and 20Li are considerably inferior. The resistances in dry air are fairly good.

Keywords: Mg-Li alloy, work-hardening, annealing characteristic, tensile properties, corrosion resistance

(Received June 9, 1988)

1. 緒 言

マグネシウムは大量に使用されている金属中では最も軽量であることを特徴とする。これにさらに軽量な元素であるリチウムを添加すればより一層軽量で、したがって、より比強度に優れた合金の得られる可能性がある。そうした観点から Mg-Li 合金に関する研究は早くから行われてきており、LA91 (Mg-9 wt%Li-1 wt%Al), LA141A (Mg-14 wt%Li-1 wt%Al), LAZ933 (Mg-9 wt%Li-3 wt%Al-3 wt%Zn) といった実用合金も開発されている。しかしながら、この系に関する研究はなお断片的で、かつ、最近の研究は少なく、十分にその特性が把握されているとはいえない。そこで本研究では、Mg-Li 2 元合金の基礎的な性質を調べるため若干の検討を行った。

Mg-Li 系は単純な共晶型の状態図を作り、Mg に Li を約 5.5 wt% 以上添加すると Mg の固溶体 α 相と共に Li の固溶体 β 相が晶出し、Li 約 8.5 wt% 以上では β 単相となる^{1),2)}。Mg は hcp 構造を有するため一般に冷間加工性に幾分劣っているが、 β 相は bcc 構造であるため

その晶出により塑性加工能の向上が期待できる。こうした点から、合金組織としては ($\alpha + \beta$) あるいは β 単相の方が興味深い。本研究ではほぼ ($\alpha + \beta$) 共晶組織を持つ合金と 2 種の β 単相合金につき、加工性や加工硬化の程度、加熱時の軟化特性、引張性質、耐食性などを検討した。

2. 実験方法

入素材は The Lithium Corporation of America において 3 in ϕ ビレットに溶解鋳造され、昭和アルミニウム(株)にて 12 mm ϕ に押出された丸棒である。試料としては ($\alpha + \beta$) 共晶組成に近い 8Li (Mg-8.08 wt%Li (23.5 at%)) と、 β 単相である 12Li (Mg-11.9 wt%Li (32.1 at%)) および 20Li (Mg-20.1 wt%Li (46.8 at%)) の 3 種を用いた。これらの押出し材組織は Fig. 1 に示した。8Li は片状の共晶組織、12Li と 20Li は押出し時に再結晶したほぼ等軸の β 単相組織になっていた。これらの押出し棒より小片を切り出し、300°C で 1 hr 加熱処理したものを以後の実験に供した。まず、室温において圧延加工を施したときの加工性の良否と、加工硬化の程度をビッカ-

* 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai-shi, Osaka).

Fig. 1 Microstructures of as-received Mg-Li alloys.

ス硬度測定により調べた。次いで、所定量の圧延を施した試料を室温から250°Cの温度に加熱したときの軟化特性と再結晶後の結晶粒度を測定した。ただし、8Liは共晶組織を有していて各結晶粒の判別が困難であったので、共晶粒子径を測定することで代用した (Fig. 1 では片状組織を呈しているが、その後の加熱処理により粒状化してくる)。これらの試験のほか、引張試験、X線回折による構成相の同定と格子定数の測定、100%湿度空気中と乾燥空気中での耐食試験なども実施した。なお、熱処理はすべて大気中加熱で行ったが、この際試料表面より脱Liあるいは脱Mgが生じ性質の変化する可能性が考えられるので、用いた試料は押し棒よりの切り出し寸法を変え、圧延後の板厚が約4 mmとなるようにすると共に、測定に当たっては表面層を0.1~0.3 mm 削除して約3.5 mm 厚としたものを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 加工硬化

冷間圧延の加工度とビッカース硬度との関係を Fig. 2 に示す。初期硬度は $(\alpha+\beta)$ 2相組織の8Liが最も高く、 β 単相の12Liがこれに次ぎ、20Liが最も低かった。 β 相はLiの固溶体であるので、Mgの固溶度としては12Liの方が高く、このためより高硬度になっていると考えられる。加工硬化の程度もまた8Liが最も大きく、12Li, 20Liでは小さかった。これは8Liがhcp構造の α 相を含むのに対し、12Li, 20Liがbcc構造の β 単相から成ることに起因している。また、 β 相が塑性変形能に優れることは圧延時の割れの発生状態からも認められた。すなわち、8Liでは約80%以上の圧延において試料端部に割れの発生が認められたのに対し、12Li, 20Liでは本実験での最大加工度98%の圧延まではまったく問題がなかった。このことはすでに認められているように^{3)~6)}、Li濃度がある程度以上多くして β 相を含む組織とした方が塑性変形能を著しく改善できることを示している。

各合金についてX線回折により調べた構成相、結晶系、格子定数、および合金の比重、融点、電気伝導度を Table 1 に示した。Li量が多いほど当然の結果として比

Fig. 2 Reduction in thickness vs. Vicker's hardness curves of specimens.

重が小さくなり、20Liでは約1.2 g/cm³しかなく、Mg-Li系の特徴をいかに示している。電気伝導度は各合金とも低く、約10%IACS程度であった。 α 相および β 相の格子定数は過去の報告例^{1),7)~11)}と共に Fig. 3にも示している (8Liからの測定結果は $(\alpha+\beta)$ 領域の境界上にプロットしている)。Mg原子よりもLi原子の方が原子半径が小さいので、Liの固溶により α 相の格子定数はa軸、c軸ともに小さくなる。一方、 β 相の格子定数は途中で最小値を持つ特異な変化を示し、Vegard則からの大きな負の偏倚を示すことが知られている^{8),9)}。この原因についてはいくつかの考えが示されているが^{8),12),13)}、HerbsteinとAverbach¹²⁾はMg-MgやLi-Liの組合せよりもMg-Liの異種原子間の結合がより強く優先し、原子間隔が両者の平均よりも小さくなるためであるとしている。本実験の測定は β 相範囲の一部ではあるが、彼らの結果に最もよく一致していた。

3.2 軟化特性

所定量の冷間圧延を施した試料をその後室温から250°Cの温度範囲で加熱し、そのときの軟化特性をビッ

Table 1 Some typical physical properties of Mg-Li alloys

	Pure Mg	8%Li	12%Li	20%Li	Pure Li
Structure	α	$\alpha + \beta$	β	β	β
Crystal structure	hcp ($a = 3.209 \text{ \AA}$ $c = 5.211 \text{ \AA}$)	hcp + bcc ($a = 3.191 \text{ \AA}$ $c = 5.128 \text{ \AA}$ $a = 3.517 \text{ \AA}$)	bcc $a = 3.515 \text{ \AA}$	bcc $a = 3.501 \text{ \AA}$	bcc $a = 3.510 \text{ \AA}$
Specific gravity	1.74	1.42	1.29	1.19	0.53
Melting point	650°C	588°C	~590°C	~500°C	180°C
Electric conductivity	37%IACS	11%IACS	12%IACS	10%IACS	18%IACS

Fig. 3 Changes of lattice constants of α -Mg (hcp lattice) and β -Li (bcc lattice) with the lithium content, including other works^(1),7)~11).

カース硬度測定により調べた。Fig. 4 には80%加工材についての結果を示している。各合金とも室温では最長試験時間600 hr でもほとんど変化が認められなかった。しかし、高温では速やかに軟化再結晶する。8Li では100°Cでも10 min 程度から軟化が始まり、徐々に進行して数1000 min で再結晶を完了していた。高温ではより早くから軟化が始まり、かつ、急速に進行した。12Li と20Li もほぼ類似した挙動を示したが、温度に対する変化は8Li よりも均一であり、低温度域での軟化開始は遅くともその進行は速かった。たとえば、20Li の100°C加熱では軟化の開始は約30 min 程度で8Li よりも遅いが、再結晶の終了は100 min 程度でかえって早く終了していた。また、全体に12Li よりも20Li の方がやや速く軟化が起っていた。このような差異、特に、8Li で温度依存性が大きく変化する原因については明らかでないが、この合金が2相組織を持つことと関係しているのかもしれない。

Fig. 5 は加熱時間を30 min 一定として、軟化特性に及ぼす加工度の影響を示したものである。加工度の高いほど再結晶温度が低下するのは通常の傾向であるが、加工度依存性は8Li がやや大きく、12Li, 20Li では小さかった。また、12Li よりも20Li の方が幾分再結晶温度が

Fig. 4 Annealing characteristics of 80% rolled specimens at various temperatures.

低いようである。再結晶温度を軟化の midpoint で定義するとすれば、8Li の20%圧延材では約210°C、80%圧延で約120°Cであった。12Li, 20Li ではそれぞれ195°C、150°Cと、160°C、125°C程度である。加熱時間が長くなればさらに再結晶温度が低く現れることはFig. 4からも容易に分かるから、一般的な経験則として知られているように金属材料の再結晶温度はその融点の0.4程度まで下がり得ると考えると、Table 1 に示した各合金の融点から再結晶温度は70~35°C程度まで下がり得ると考えられ、この系の合金は室温以上の温度での使用には耐えられないといえよう。

種々の加工度、加熱温度について再結晶後の結晶粒度を測定し、再結晶図としてまとめたものをFig. 6 に示

Fig. 5 Annealing characteristics under the condition of 30 min heating of specimens rolled with several degrees.

す。8Liのみは結晶粒の判別が困難であったので共晶粒子寸法で測定した (α , β 両相粒子の平均で、両相とも加熱により粒状化している)。通常認められる傾向と同様、強加工低温加熱では微細化傾向が、一方、低加工高温加熱では粗大化の傾向が認められた。8Li ではその傾向は比較的小さいが (粒度ではなく粒子径ではあるが)、12Li, 20Li では低加工高温加熱時にかなり顕著な粗大化傾向が認められ、特に、20Li は約10%程度の加工を施した場合に低温でもかなり粗大な結晶粒に成長することが観察された。

Fig. 6 Recrystallization diagrams of Mg-Li alloys.

3.3 引張性質

各合金の圧延材を室温でインストロン試験機により引張試験した。試験片のゲージ寸法は $10 \times 3.5 \times 3.5$ mmであり、引張速度は0.2 mm/minである。結果はFig. 7に示す。硬度変化 (Fig. 2) 同様8Liが最も高強度で、かつ、かなり加工硬化する。これに対し、12Liと20Liは強度も低く、また、ほとんど硬化しないことが分かる。伸び値は12Liが最も高く、加工に伴って徐々に低下するが、80%圧延でも40%以上あった。8Liがこれについて伸び値が高い。しかし、20Liのみは伸び値が低く、圧延前で13%しかなく、圧延に伴って徐々に増加するものの、80%圧延でも29%に留まった。20Liの伸びが通常の傾向とは逆に加工に伴って増加するのは、Fig. 8に引張破面の様相を示したように、8Liと12Liがディンプル形成による延性破壊を生じるのに対し、20Liの非圧延材は粒界割れ傾向を有することに起因していると考えられる。この粒界割れ傾向は加工度の低い場合ほど顕

Fig. 7 Changes of the tensile strength and the elongation of specimens with the degree of reduction.

Fig. 8 Fracture surfaces of tensile-failed specimens.

著で、加工度が高くなるとディンプル形成による延性的傾向を強める。これが加工度の増加に伴って伸び値の向上する原因になっていると考えられる。 β 相合金がある種の試験条件下や温度域で粒界割れを生じ、低延性となることはすでに観察されており¹⁴⁾、Naの粒界偏析等がその原因として考えられている^{14),15)}。しかし、本実験では粒界割れの原因についてまでは明らかにできなかった。

3.4 耐食性

一般にマグネシウム合金は耐食性に難があり、実用的観点からはその改善が重要である。そこで、本実験でも80%圧延し、200°C、30 min加熱で再結晶させた試料を100%湿度空気中と乾燥空気中に暴露し、重量変化を測定することで耐食性の評価を試みた。結果はTable 2に示している。100%湿度中での腐食速度は8Liで8.5 mg/dm²/day (mdd)であり、参考のために示した実用合金LA91やLA141Aについての値^{4),5)}とはほぼ同等であった。JacksonとFrost⁵⁾は、Mg-Li系実用合金の耐食性は工業用マグネシウム合金とほぼ同じで、これらが防錆処理を必要とするならMg-Li系合金も防錆処理が必要である、と述べている。この見解は8Liについては当てはまり、Mgにさらに活性なLiが添加された合金としては驚くほど耐食性がよいといえる。しかし、12Liと20Liの β 相合金では腐食速度が大きくなり、特に20Liでは通常の室内雰囲気でもきわめて短時間に表面が厚い腐食生成物に覆われ、ミクロ組織の観察すら困難なほどであり、これらの合金の耐食性は非常に悪かった。乾燥空気中での耐食性はTable 2からも明らかなように各合金ともかなり良好で、1か月程度放置しても金属光沢を残し

Table 2 Corrosion resistance of annealed specimens in 100% humidity air and in dry air at 35°C. Those of commercial LA91 and LA141A alloys were also showed as references^{4),5)}

	in 100% humidity	in dry air
Mg-8%Li	8.5 mdd	0.96 mdd
Mg-12%Li	39 mdd	1.0 mdd
Mg-20%Li	320 mdd	3.1 mdd
LA91	9.0 mdd	—
LA141A	10.0 mdd	—

*mdd: mg/dm²/day.

ているほどであった。したがって、耐食性のよい合金組成を工夫する (LA141AではAlが1 wt%添加されている) と共に、適切な防錆処理を施して外部雰囲気との絶縁を図れば、実用化への可能性が期待できるかもしれない。

4. 結 言

8, 12, 20 wt%Liを含むMg-Li 2元合金の押出し材につき、加工硬化特性、軟化特性、引張性質、耐食性等を調べた。結果を要約すると以下の通りである。

(1) 8Liは(α + β)共晶組織、12Liと20Liは β 单相組織を有する。軟化材の初期硬度は8Liが最も高く、加工による硬化の程度も大きかった。12Liと20Liは硬度値も低く、かつ、余り加工硬化しない。塑性加工性は β 相合金の方が優れている。

(2) 加工材は室温では軟化しないが、高温では速やかに再結晶し、耐熱性は非常に低い。各合金とも強加工低温加熱では再結晶粒の微細化傾向が、低加工高温加熱では粗大化傾向が観察された。ただし、8Liでは結晶粒の判別が本実験ではできなかった。

(3) 合金の比重はLi量が多いほど小さく、20Liでは1.19 g/cm³であった。また、各合金とも電気伝導度は低く約10% IACS程度であった。

(4) 引張強度も8Liが最も高く、加工硬化の程度も大きい。12Liと20Liは強度が低く、ほとんど加工硬化しない。伸び値は12Liが最もよく、ついで8Liの伸びが大きかった。20Liの伸びは加工前には非常に小さく、粒界割れの発生がその原因と考えられた。加工度が大きくなると粒界割れ傾向が抑制され、延性傾向を強めて伸び値の増加が観察された。

(5) 8Liの100%湿度中での耐食性はMg-Li系実用合金や他の工業用マグネシウム合金と同程度であった。しかし、12Li、20Liの耐食性は著しく劣る。乾燥空気中での耐食性は各合金とも比較的良好であった。

参 考 文 献

- 1) G. Grube, H. V. Zeppelin and H. Bumm: *Z. Electrochem.*, **40** (1934), 160.
- 2) W. E. Freeth and G. V. Raynor: *J. Inst. Metals*, **82** (1953-54), 578.
- 3) R. E. Lee and W. J. D. Jones: *J. Materials Science*, **9** (1974), 469.
- 4) P. D. Frost: NASA SP-5028, (1965), pp. 45.
- 5) R. J. Jackson and P. D. Frost: NASA SP-5068, (1967), pp. 59.
- 6) 堀 茂徳, 藤谷 渉: 轻金属学会第72回春期大会講演概要, (1987), 59.
- 7) R. Berry and G. V. Raynor: *Nature*, **171** (1953), 1078.
- 8) D. W. Levinson: *Acta Met.*, **3** (1955), 294.
- 9) F. H. Herbstein and B. L. Averbach: *Acta Met.*, **4** (1956), 407.
- 10) D. Hardie and R. N. Parkins: *Phil. Mag.*, **4** (1959), 815.
- 11) R. S. Bush: *Trans. AIME*, **188** (1950), 1460.
- 12) F. H. Herbstein and B. L. Averbach: *Acta Met.*, **4** (1956), 414.
- 13) G. Fournet: *J. Phys. Radium*, **14** (1953), 374.
- 14) M. W. Toaz and E. J. Ripling: *J. Inst. Metals*, **85** (1956-57), 137.
- 15) R. J. M. Payne and J. D. L. Eynon: *J. Inst. Metals*, **86** (1957-58), 351.