研究論文

Mg-Li 系 2 元合金の引張特性に及ぼす 添加元素の影響

井上 誠*・松澤 和夫**・丹野 敦***
大内 清明****・小島 陽*****

The effect of additional element on the tensile
properties of Mg-Li binary system alloy

Makoto INOUE*, Kazuo MATSUZAWA**, Osamu TANNO***
Kiyoaki OHUCHI**** and Yo KOJIMA*****

High temperature tensile properties of Mg-8 and 13 mass%Li alloys containing Al, Cu, Zn or Ag have been investigated. Ultimate tensile strength and 0.2% proof stress decreased with increase in test temperature. Elongation of Mg-8%Li alloy was higher than that of Mg-13%Li alloy, while the ternary alloys were more ductile than the binary alloys. Mg-8%Li-1%Zn alloys annealed at 443 K showed superplastic strain up to about 840% at the test temperature of 573 K. Annealing in the recovery temperature range was effective for the development of superplasticity.

Keywords: Mg-Li alloys, superplasticity, mechanical property, recrystallization, cavitation

(Received July 5, 1991)

1. 緒 言

マグネシウムは、海水中に無尽蔵に存在する資源で、近年、自動車部品に対して、その軽量性とすぐれた切削性のため、国産車でも積極的に採用され始めた¹⁾。

Mg-Li 系合金はきわめて低密度であり、実用合金である LA141A (Mg-14 mass%Li-1 mass%Al) 合金の密度は、1.35 Mg/m³ である。また、Mg に Li を 6 mass% 以上添加することにより、体心立方晶の β 相が現れる。さらに、Li を 11 mass% 以上添加することにより、結晶構造を体心立方晶の単相に変えることができ、最密六方晶の Mg の冷間加工性を改善することが可能である。規格化された Mg-Li 系合金は主として ($\alpha+\beta$) 相合金お

よび β 相合金に第 3 元素を添加した合金であり、2 元合金に比べすぐれた機械的特性が報告されている^{2)~9)}。

本研究では、低密度で冷間圧延性が改善された 8 mass%Li を含む 2 元合金 ($\alpha+\beta$ 相、以下合金 A と記載する) および 13 mass%Li を含む 2 元合金 (β 相、以下合金 B と記載する) に、4 種類の添加元素 (Al, Cu, Zn, Ag) を第 3 の合金元素としてそれぞれ所定の量添加し、得られた各々の合金について試験温度を 293~623 K の範囲に選び、引張特性と試験温度との関係から、合金元素添加の効果について検討した。また、Mg-8 %Li-1 %Zn 合金については、超塑性現象の発現がみられたので、超塑性の観点からも検討を行った。

* 富山工業高等専門学校 (富山市)。Toyama National College of Technology (Toyama-shi, Toyama).

** 東京都立工業高等専門学校 (東京都)。Tokyo Metropolitan Technical College (Shinagawa-ku, Tokyo).

*** トーア・スチール(株) (姫路市)。Toa Steel Co., Ltd. (Himeji-shi, Hyogo).

**** 長岡技術科学大学大学院 (長岡市)。Graduate School, Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

***** 長岡技術科学大学 (長岡市)。Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

Table 1 Chemical composition of Mg-Li alloys (mass%)

公称組成	Li	Al	Ag	Cu	Zn	Fe	Na	K
Mg-8Li	6.9	—	—	—	—	0.005	0.001	<0.001
Mg-8Li-1Al	7.9	1.0	—	—	—	0.007	0.001	<0.001
Mg-8Li-3Al	8.1	3.0	—	—	—	0.006	0.001	<0.001
Mg-8Li-5Al	8.5	5.0	—	—	—	0.007	0.002	<0.001
Mg-8Li-1Ag	8.8	—	0.93	—	—	0.004	0.002	<0.001
Mg-8Li-6Ag	8.4	—	6.20	—	—	0.005	0.001	<0.001
Mg-8Li-12Ag	8.3	—	12.1	—	—	0.004	0.001	<0.001
Mg-8Li-1Cu	8.1	—	—	1.0	—	0.015	0.001	<0.001
Mg-8Li-1Zn	8.3	—	—	—	0.99	0.011	0.001	<0.001
Mg-13Li	13.0	—	—	—	—	0.008	0.003	<0.001
Mg-13Li-1Al	13.2	1.0	—	—	—	0.009	0.004	<0.001
Mg-13Li-3Al	12.7	3.0	—	—	—	0.007	0.004	<0.001
Mg-13Li-5Al	12.4	4.8	—	—	—	0.006	0.003	<0.001
Mg-13Li-6Ag	12.3	—	6.10	—	—	0.006	0.003	<0.001
Mg-13Li-1Zn	12.8	—	—	—	0.97	0.007	0.004	<0.001

2. 試料および実験方法

2.1 試料

合金の溶製は、高周波誘導真空溶解炉を用い、アルゴン雰囲気中でフラックスレス溶解し、金型铸造した。作製した合金の化学組成を Table 1 に示す。8%Li 2 元合金の分析値は 6.9% と公称組成より低くなっている。得られた铸塊は 573 K, 86.4 ks の均質化処理後、約 140×100×40 mm の形状へ面削した。圧延は最終圧下率約 95% まで 473 K で温間圧延を行い、厚さ約 2 mm の板材とした。引張試験片は、この板材より引張軸が圧延方向と平行になるように機械加工した。試験片の形状および寸法を Fig. 1 に示す。

2.2 実験方法

引張試験はインストロン引張試験機を用い、熱処理温度 (293~623 K, 保持時間 3.6 ks), 試験温度 (293~623 K, 保持時間 1.8 ks) および引張速度 (初期ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-4} \sim 8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) を変えて行った。試験温度の影響を調査するために行った熱処理過程を Fig. 2 に示す。熱処理温度は、合金 A および B に Al および Ag 添加した 3 元合金は 473 K 以上の温度で焼なましを施すと、硬化する様相を呈する⁸⁾ので、熱処理温度の影響について検討した一部の試料を除き、すべての合金が軟化状態となる 443 K を選んだ。試験温度の影響の調査において、もっとも大きな伸びを示した Mg-8 mass% Li-1 mass% Zn 合金についてのみ、とくに、ひずみ速度および熱処理温度の影響についても検討した。

引張試験後の破面観察を走査型電子顕微鏡 (SEM)

Fig. 1 Size and shape of specimen.

Fig. 2 Schematic illustration of thermomechanical processing.

で行った。光学顕微鏡組織は 5% 硝酸エタノールでエッチングした試料を用い、铸造組織および圧延後の横断面を観察した。硬さは圧延面について、ビッカース硬さ試験機を用い、荷重 98 N, 15 s の測定条件で測定した。

Fig. 3 Optical microstructures of as cast Mg-8%Li alloys.

Fig. 4 Optical microstructures of as cast Mg-13%Li alloys.

3. 結果および考察

3.1 合金元素の影響と鑄造組織

本研究で溶製した合金の鑄造組織を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

Fig. 3 の合金 A 並びにこれに各合金元素を添加した鑄造組織は、いずれも二相 ($\alpha + \beta$) 組織を呈している。合金 A と合金 A に Al を添加したものは α 相が丸みを帯びて現れており、Cu, Zn, Ag 添加合金は棒状に現れている。

Fig. 4 の合金 B 並びにこれに各合金元素を添加した鑄造組織は、いずれも β 相の単相組織を呈している。合

金 B および 1%Zn, 6%Ag および 1%Al 添加合金は、粒界が明確に現れている。一方、3%Al および 5%Al 添加合金は、明確な粒界が現れておらず、粒界に微細な析出物が多く現れている。

3.2 合金元素の添加と引張特性

3.2.1 試験温度の影響

熱処理温度 443 K, 3.6 ks の条件で熱処理を行い、初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で引張試験を行った合金 A 系の試験温度と引張特性との関係を Fig. 5 から Fig. 7 に示す。

Fig. 5 に示すように引張強さは、すべての合金が温度の上昇とともに低下している。室温では最小値の 1%

Fig. 5 Changes of the ultimate tensile strength (U.T.S.) with test temperature for Mg-8%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at an annealing temperature of 443 K.

Fig. 6 Changes of the 0.2% proof stress with the test temperature for Mg-8%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at annealing temperature of 443 K.

Ag 合金, 最大値の12%Ag 合金の引張強さがそれぞれ 145 MPa, 230 MPa であるが, 423 K ではいずれも 100 MPa 以下になった。さらに 473 K 以上では添加元素の影響もほとんどみられず, 30 MPa 以下になっている。室温から 423 K の温度範囲では Ag 添加合金の場合, 1, 6, 12% と添加量が増加するに従い, 引張強さが大きくなっている。一方, Al 添加合金の場合, 添加量の影響

Fig. 7 Changes of the elongation with test temperature for Mg-8%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at an annealing temperature of 443 K.

がみられるのは 3% までであった。

Fig. 6 は合金 A 系の 0.2% 耐力に関するもので, 引張強さと同様に, すべての合金が温度の上昇とともに低下している。室温では最小値の 1% Ag 合金, 最小値の 12% Ag 合金の 0.2% 耐力がそれぞれ 120 MPa, 210 MPa であったが, 423 K ではすべての合金が 70 MPa 以下になり, さらに 473 K では 30 MPa 以下になっている。第 3 元素による影響も, 引張強さに与える影響と同様であった。

Fig. 7 の合金 A 系の伸びの変化を示すもので, すべての合金が 523 K まで温度の上昇とともに伸びが増加しているが, 523 K から 573 K の温度をピークに低下している。

合金 A の伸びの最大値が 523 K における約 270% であるのに対し, 添加元素を加えたものはすべてが 300% 以上の伸びを示した。1% Zn を添加したものは, 室温では約 50% の値が温度の上昇とともに増加し, 523 K から 598 K の範囲で 450% 以上の大きな伸びを示し, 573 K では約 840% のピーク値を示した。840% の伸びを示した 1% Zn 添加合金の破断前後の形状を比較した例について Fig. 8 に示した。破断後の試験片はほとんど局所的なネッキングを伴わず, 超塑性に特徴的な一様伸びを示す傾向が見られる。

Fig. 9 に室温および 573 K での引張試験後の破面の様相を示す。室温, 573 K ともに等軸ディンプルが多数生じた延性型の破面を呈しているが, 大きな伸びを示した 573 K の方が室温に比べ, ディンプルが拡大した破面を

Fig. 8 Appearance of tensile specimens pulled to fracture for Mg-8%Li-1%Zn alloy at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at a test temperature of 573 K.

Fig. 9 Scanning electron micrograph of the fracture surface of Mg-8%Li-1%Zn alloy.
(a) room temperature and (b) 573 K.

呈している。変形量が大きくなるほど、粒界での空洞の形成が著しくなり、大きな空洞が多数観察される。これは超塑性変形に特徴的なものである¹⁰⁾。

合金 A 系と同一条件で試験を行った合金 B 系の試験温度と引張特性との関係を Fig. 10 から Fig. 12 に示す。

Fig. 10 は合金 B に関する結果で、合金 A 系と同様、すべての合金が温度の上昇とともに低下している。しかし、全体的に合金 A 系に比べ値が低い。室温では、最小値の合金 B および最大値の 5%Al 添加合金がそれぞれ 100 MPa, 155 MPa の値を示すものが、423 K ではこれらの合金を含めすべて 50 MPa 以下の値を示した。合金 B に第 3 元素を添加することによりいずれも引張強さの向上を示したが、1%Zn 添加合金の場合、大きな効果が認められなかった。Fig. 11 に示す 0.2% 耐力も、引張強さと同様に、合金 A 系に比べ値が小さくなっている。第 3 元素の影響も、引張強さと同様な傾向を示している。Fig. 12 の合金 B 系の伸びは、423 K までは 8%Li 系合金とほぼ同様な傾向を示している。しかし、473 K 以上では、8%Li 系合金で見られるような、急激な伸びの増加は認められなかった。第 3 元素の影響については、473 K までは合金元素を添加したものに比較してももっとも大きな伸びを示しているが、523 K 以上になると合金 B の伸びは低下している。

3.2.2 ひずみ速度の影響

合金 A に 1%Zn を添加した合金が大きな伸びを示し

Fig. 10 Changes of the ultimate tensile strength (U.T.S.) with the test temperature for the Mg-13%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at an annealing temperature of 443 K.

Fig. 11 Changes of the 0.2% proof stress the test temperature for Mg-13%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at an annealing temperature of 443 K.

たので、さらに、伸びに及ぼすひずみ速度の影響を調べた。熱処理温度 443 K, 3.6 ks の処理を行い、試験温度 573 K で、初期ひずみ速度を変え引張試験を行った。初期ひずみ速度と伸びおよびひずみ速度感受性指数 m 値との関係を Fig. 13 に示す。 m 値は変形を均一と仮定し、近似的に初期ひずみ速度と最大流動応力との関係 (両対数) から、超塑性の特徴的な S 字形曲線の勾配により求めた。ネッキングを生じない均一伸びを示すため

Fig. 12 Changes of the elongation with test temperature for Mg-13%Li alloys at an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and at an annealing temperature of 443 K.

Fig. 14 Changes of Vickers hardness and elongation with annealing temperature for Mg-8%Li-1%Zn alloys at test temperature of 573 K.

Fig. 13 Changes of m value (strain rate sensitivity exponent) and the elongation with initial strain rate for Mg-8%Li-1%Zn alloys at a test temperature of 573 K.

には、ネッキング部分の弱化を相殺する効果が必要である。超塑性は変形速度にきわめて依存する粘性的挙動であり、 m 値をネッキング発生に対する抵抗値と考え、 m 値と伸びとの関係も調査した。

伸びはひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の最大約840%をピークに、 1.7×10^{-4} から $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で400%以上の伸びを示し、速度が早くなるほど伸びは減少している。 m 値

は最大0.72の大きな値を示したが、最大伸びを示したひずみ速度 ($4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) より、やや早いひずみ速度側 ($8.3 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の勾配) に移っている。

3.2.3 熱処理温度の影響

A 合金に1%Znを添加した合金について熱処理温度を変え、試験温度573 K、初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。熱処理温度と伸びおよびビッカース硬さとの関係を Fig. 14 に示す。また523 K、573 K および623 K の熱処理後の横断面の光学顕微鏡組織を Fig. 15 に示す。

Fig. 14の結果によると、伸びは硬さがやや急激に軟化している423 Kの熱処理温度から急激に増加し、423 Kから523 Kの熱処理温度で450%以上の伸びが得られた。しかし、573 Kでは硬さが軟化状態にもかかわらず、伸びが急激に減少している。Fig. 15より、A合金に1%Znを添加した合金の光学顕微鏡組織は、523 Kでは圧延状態とほとんど変わらないパンケーキ状組織を呈している。それが伸びが急激に低下した573 Kでは、再結晶が始まっており、623 Kではさらに粗大化した再結晶組織が確認できる。したがって、硬さの低下が見られるが、組織に大きな変化が見られない、423~523 Kの温度で熱処理を施すことによって、超塑性伸びが得られた。

4. 結 言

低密度で冷間圧延性が改善された Mg-8 mass%Li ($\alpha + \beta$) および Mg-13 mass%Li (β 相) の2元合金に、さまざまな第3元素 (Al, Cu, Zn, Ag) を加え、高温引

Fig. 15 Optical microstructures of the specimens annealed at (a) 523 K, (b) 573 K, and (c) 623 K for 3.6 ks.

張特性を現象論的に調査し、以下のような結果を得た。

(1) 8%Li, 13%Li系合金のいずれにおいても、添加

元素を加えたものも、加えないものも、熱処理条件443 K, 3.6 ks, 初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、引張強さおよび0.2%耐力は、温度の上昇とともに低下している。

(2) 伸びは8%Li系合金の方が、13%Li系合金に比べ大きな値を示し、添加元素を加えることによりさらに伸びの向上がみられる。とくに8%Li-1%Zn合金は、最大約840%の値を示した。

(3) 8%Li-1%Zn合金において熱処理条件443 K, 3.6 ks, 試験温度573 K, 初期ひずみ速度 1.7×10^{-4} から $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で400%以上の伸びが得られた。また、ひずみ速度感受性指数 m 値は最大0.72であった。

(4) 8%Li-1%Zn合金において熱処理温度423~523 K (回復状態), 試験温度573 K, 初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、450%以上の伸びが得られた。

参考文献

- 1) 平沢良和：マグネシウムマニュアル，軽金属協会，(1990)。
- 2) 小島 陽：金属，**57** (1987)，14。
- 3) M. W. Toaz and E. J. Ripling: J. Inst. Metals **85** (1956-57)，137。
- 4) P. D. Frost NASA SP5028, (1965)。
- 5) R. J. Jackson and P. D. Frost: NASA SP5068, (1967)。
- 6) 松澤和夫，越原俊夫，小島 陽：軽金属，**39**(1989)，45。
- 7) 堀 茂徳，藤谷 歩：軽金属，**40** (1990)，285。
- 8) 松澤和夫，越原俊夫，落合鍾一，小島 陽：軽金属，**40** (1990)，659。
- 9) 小島 陽，井上 誠，丹野 敦：日本金属学会誌，**54** (1990)，109。
- 10) 東 健司，大西忠一，中谷義三：伸銅技術研究会誌，**22** (1983)，124。