研究論文

Mg-8 mass%Li 合金の組織および機械的性質に及ぼす Nd ならびに Ag 添加の影響

大内 清明*・岩澤 秀*・鎌土 重晴**
小島 陽**・二宮 隆二***

Effects of Nd and Ag additions on the microstructures
and mechanical properties of Mg-8 mass%Li alloys

Kiyoaki OHUCHI*, Shigeru IWASAWA*, Shigeharu KAMADO**
Yo KOJIMA** and Ryuuji NINOMIYA***

Mg-8 mass%Li-Nd-Ag alloys with compositions of 0, 3, 6 mass%Nd and 0, 2 mass%Ag were melted in a mild steel crucible by a fluxless method. The effects of neodymium and silver additions on the microstructures and mechanical properties of the Mg-8 mass%Li alloy was investigated. The increase in neodymium results in the increased amount of Mg_3Nd compounds and the decreased amount of the primary α phase. Silver is soluble in both the primary β phase and Mg_3Nd compounds and, therefore, causes no microstructural change for ternary alloys. Work hardening of the Mg-8 mass%Li alloy is degraded by the neodymium addition because of decrease in the primary α phase, whereas it is upgraded by the silver addition. A hot-rolled binary alloy softens by isochronal annealing at temperatures above 373 K. The recrystallization temperature is raised up to 423 K by the addition of neodymium. Age hardening phenomena are observed for all alloys T6 heat-treated after hot-rolling. The increase in hardness is caused by the precipitation of the α phase from the supersaturated β solid solution and also due to the oxidation or loss of lithium. Tensile strength of all hot-rolled alloys decreased exponentially with increasing test temperature from room temperature to 573 K. No clear improvement of both mechanical strength and heat resistance is observed by the additions of neodymium and silver. This is due to the fact that the fraction of the α phase decreases with increasing neodymium, although the amount of the Mg_3Nd compounds increases.

Keywords: Mg-Li-Nd-Ag alloy, work hardening, annealing characteristics, age hardening, tensile property

(Received March 13, 1992)

1. 緒 言

実用金属中最も軽量であるマグネシウムに水の約半分の重さしかないリチウムを添加した Mg-Li 合金はプラスチックと同等の軽さとなる。しかもリチウム添加に伴う体心立方晶の β 相の晶出により、良好な塑性加工性を有する¹⁾。著者らはこれまで、比較的強度が高く塑性

加工性に優れた Mg-8 mass%Li (α + β) 合金に希土類元素 (La, Ce, Nd) を 1 および 2 mass% 添加し、希土類元素を含む化合物相を晶出されることにより、強度および耐熱性が向上すること、ならびにその効果はネオジウムが最も大きいことを明らかにした²⁾。このことは希土類元素を増やし、化合物相を多くすることにより、一層の強度および耐熱性の向上を図れる可能性を示唆してい

* 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)。

*** 三井金属鉱業(株)総合研究所 (上尾市)。Corporate R & D Center, Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. (Ageo-shi, Saitama)。

る。そこで本研究では、Mg-8 mass%Li 合金をベースにネオジウムを3および6 mass%添加した合金の溶製を行った。さらに第四元素としてMg-Li合金の β 相を固溶強化する銀³⁾を2 mass%添加した合金の溶製も同時に行い、これらの合金の組織および機械的性質に及ぼすネオジウムならびに銀添加の影響を検討した。

2. 実験方法

本実験では、純度99.9%のMg, Li, NdならびにAgを用い、高周波誘導真空溶解炉をアルゴン雰囲気（炉内圧 8.8×10^4 Pa）とし、フラックスレス法で合金を溶製した^{4),5)}。得られた合金の化学組成をTable 1に示す。

溶製したインゴットをアルゴンガス気流中で573 K $\times$ 75.6 ks均質化処理し、各面を約5 mm面削し、冷間および熱間圧延に供した。

冷間圧延は圧下率10%/パスとし、最終圧下率95%まで行い、その際の加工硬化特性を調査した。かたさはビッカースかたさ試験機を使用し、荷重98 N保持時間15 sの条件で測定した。熱間圧延は473 Kで圧下率10%/パスとし、最終圧下率95%まで行い、その板材より焼なまし用、時効処理用および引張試験用の試料を採取した。焼なましは323~623 Kまでの50 Kごとの温度に3.6 ks保持し、空冷後ビッカースかたさ試験を行い、軟化特性を調査した。

溶体化処理は693 K $\times$ 10.8 ksの条件で、その後の等温時効は室温、373 Kおよび423 Kで行い、その後、直ちにビッカースかたさ試験を行い、時効硬化曲線を求めた。

引張試験片は、熱間圧延材から機械加工により標点間距離20 mmで引張軸と圧延方向が平行になるように採取した。引張試験は、インストロン型引張試験機を使用

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

alloy	Li	Nd	Ag	Mg
Mg-8%Li	7.16	—	—	bal.
Mg-8%Li-3%Nd	8.14	2.98	—	bal.
Mg-8%Li-6%Nd	8.22	5.87	—	bal.
Mg-8%Li-3%Nd-2%Ag	8.28	3.02	1.87	bal.
Mg-8%Li-6%Nd-2%Ag	8.48	5.97	1.94	bal.

し、大気中において初期歪速度を 8.3×10^{-4} /s、試験温度を室温~573 Kの範囲として行った。

光学顕微鏡による試料の組織観察では、二元合金のみ5%硝酸エタノールでエッチングを施し、その他の合金ではエッチングを施さず観察した。化合物相の同定はX線ディフラクトメータ法を用い、CuK α 線にて管電圧40 kV、管電流100 mAの条件で行った。また、各構成相への合金元素の分布状態を確認するため、EPMA分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 均質化処理材の組織

各合金の均質化処理材の組織をFig. 1に示す。二元合金の組織は β 相中に板状の α 相が存在した($\alpha+\beta$)共晶組織を呈する。3 mass%Nd添加合金の組織は微量の α 相、デンドライト状の β 相および化合物から成る。一方、その他の三元、四元合金では、組織中には α 相は存在せず、(β +化合物)の二相組織となる。ネオジウム添加量の増加に伴い化合物の量は増加するが、銀の添加に伴う組織の大きな変化は認められない。今回溶製した三元および四元合金のリチウム含有量はMg-Li二元

Fig. 1 Optical microstructures of specimens homogenized at 573 K for 75.6 ks.

Fig. 2 Chart of X-ray diffraction patterns of homogenized specimens. (a) Mg-8%Li, (b) Mg-8%Li-6%Nd-2%Ag.

系状態図の $(\alpha + \beta)$ 二相領域に当たるが、前述のように3 mass%Nd添加合金を除いて α 相が確認されないことから、ネオジム添加量の増加に伴い、状態図上では $(\alpha + \beta + \text{化合物})$ の三相領域から $(\beta + \text{化合物})$ の二相領域に移行すると考えられる。

均質化处理材のX線回折結果をFig. 2に示す。二元合金では α 相および β 相のピークのみが認められ、 $(\alpha + \beta)$ 二相組織であることがわかる。ネオジム添加合金の組織中に認められる化合物は、この回折結果より Mg_3Nd ⁶⁾と同定された。6 mass%Nd-2 mass%Ag添加合金では、 α 相のピークは認められなくなる。このことはマイクロ組織と対応し、ネオジム添加量の増加に伴い α 相は減少し、ついには消滅するといえる。Fig. 3に均質化处理材のEPMA面分析結果を示す。マグネシウムは β 相中に、ネオジムは Mg_3Nd 化合物相中に濃化する。また、銀は β 相および Mg_3Nd 化合物相の両相にほぼ均一に分布する。これらの結果は線分析でも同様に認められた。これらのことより、銀は β 相および Mg_3Nd 化合物相の両相に固溶するといえる。

3.2 加工硬化特性

冷間圧延による加工硬化特性をFig. 4に示す。圧下率0%，すなわち均質化处理したままでのかたさを比較すると、二元合金が最も小さく、6 mass%のネオジム添加によりHV値で3程度かたさが増加し、2 mass%Ag添加によりさらに5程度かたさが増加する。3 mass%Nd添加合金を基準に考えると、単位質量当たりの硬化への寄与は、ネオジム添加よりも銀添加の方が大きいことがわかる。各合金とも圧下率0～20%の範囲で顕著な加工硬化を示す。加工硬化率は二元合金が最も大きく、95%の塑性変形により43%加工硬化し、その硬化挙動は大西らの結果⁷⁾とほぼ一致する。ネオジム添加合金の加工硬化率は二元合金に比べて小さく、ネオジム添加量の増加でさらに小さくなり、6 mass%Nd添加合金では圧

Fig. 3 EPMA images of homogenized Mg-8%Li-6%Nd-2%Ag alloy. (a) SEM image, (b) Mg-K α X-ray image, (c) Nd-K α X-ray image, (d) Ag-K α X-ray image

下率10～60%の範囲での加工硬化はほとんど認められず、60%以上の圧下率では逆にかたさが低下する傾向さえ認められる。本合金の場合、マトリックスは β 単相であるため、転位等の欠陥はマトリックス中を比較的容易に動くことができるものと考えられる。そのため、強加工により導入されたそれらの欠陥は化合物の周囲に蓄積され、ひずみエネルギーが過剰となり、圧延による摩擦熱で回復が生じ、かたさが低下するものと予想される。一方、銀の添加により、 $(\beta + \text{Mg}_3\text{Nd})$ 二相合金の加工硬化率は大きくなる。

以上のことから、加工硬化率はネオジム添加量の増加に伴い小さくなるといえる。これはネオジム添加による

Fig. 4 Work-hardening curves of specimens.

α 相の減少によって説明できる。また、四元合金のかたさおよび加工硬化率の増加は銀の添加による β 相の固溶強化によるものと考えられる。

3.3 等時焼なまし軟化特性

圧下率95%の熱間圧延材の等時焼なまし軟化特性を Fig. 5 に示す。圧延したままの状態でのかたさは、均質化処理状態と同様にネオジム添加量の増加に伴いわずかに大きくなり、銀の添加により HV 値でさらに 5 程度大きくなる。二元合金は 373 K 付近から軟化を開始するのに対して、ネオジム添加の三元および四元合金では 423 K までかたさを保持する。軟化挙動への銀添加の影響は認められない。また、軟化の程度は二元合金が最も大きく、三元合金と四元合金はほぼ同じである。以上のことから、ネオジムの添加は二元合金の再結晶開始温度を 50 K 程度高温側へ移行させるとともに、軟化速度を小さくするといえる。これらはネオジム添加合金中の Mg_3Nd 化合物相が合金の熱的安定性に対して有効に作用するためと考えられる。

3.4 時効硬化特性

著者らは前報²⁾で Mg-8 mass%Li 二元合金において β 相への α 相の析出による時効硬化現象が生じることを確認した。しかしながら、この硬化挙動は諸住らの報告³⁾にあるように酸化あるいは脱リチウムに起因する α 相の析出によるものと考えられ、その判定は困難である。そこで本研究では、すべての合金について溶体化処理後、室温、373 K および 423 K で等温時効処理を行い、これらの合金の硬化挙動および α 相の析出機構について検討した。熱間圧延材の時効硬化特性を Fig. 6 に示す。室温時効では、二元合金は 70 ks から、3

Fig. 5 Changes in Vickers hardness for hot-rolled specimens on isochronal annealing. Specimens were annealed for 3.6 ks at each temperature.

Fig. 6 Changes in Vickers hardness for solution heat-treated specimens on isothermal ageing at (a) room temperature and (b) 373 K.

mass%Nd 添加合金は200 ks から硬化し始め、他の合金に比べ顕著な硬化挙動を示し、5000 ks 後では HV 値で5程度かたさが増加する。一方、他の三元および四元合金も200~500 ks 後から硬化し始めるが、その硬化量は約2で、前述の二つの合金と比較すると小さい。373 Kでの人工時効では、二元合金が時効開始後0.7 ksの短時間で硬化し、3 mass%Nd 添加合金も10 ksと室温時効より短い時効時間で硬化を開始する。他の合金は室温時効とほぼ同様な傾向を示す。さらに423 Kでの時効では、二元合金が過時効による軟化を示した。

溶体化処理後と373 Kおよび423 Kで2000 ksの時効処理後のマイクロ組織をFig. 7に示す。溶体化処理後、3 mass%Nd 添加合金では、圧延したままの状態で存在していた α 相が認められないことから、溶体化処理によって β 相中にマグネシウムが過飽和に固溶しているものと考えられる。 α 相の体積率等の検討は行っていないが同様なことが二元合金でも生じているものと考えられる。また、ネオジム添加合金の化合物が粒状化しているのは、熱間圧延の際に分断され、溶体化処理により球状化が進むためである。373 Kで2000 ksの時効後の組織には、各合金とも β 相中に針状の α 相の析出が認められ、このことが時効硬化の主因と考えられる。この析出 α 相は、423 Kでの時効後の組織に認められるように、時効温度の上昇および時効時間の経過に伴い粗大化し、軟化を招く。また、本報には図示しないが、二元および

3 mass%Nd 添加合金では、析出相は試料全体に均一な大きさで一様に分布するのに対して、その他の合金では、析出相の大きさが不均一でその量は試料の中央部よりも端部で多くなった。しかも423 Kで5000 ksの時効後では、Fig. 8に示すように、すべての合金において試料の端部に集中的な α 相の析出が認められる。これは諸住ら⁸⁾が指摘しているように試料表面のリチウムの酸化あるいは脱リチウムにより、端部のLi含有量が減少し、組成が β 単相領域から $\alpha+\beta$ 二相領域へ、さらに α 単相領域へと移行するためと考えられる。そのような端部のLi含有量の減少により、中心部と端部の間にリチウムの濃度勾配が生じ、それが駆動力となって中心部から端部へのリチウムの拡散が促されることが予想される。それにより中心部でもLi含有量が少なくなり、 α 相の析出が認められるようになるものと推測される。以上の時効硬化挙動ならびにマイクロ組織観察結果から、初晶 α 相の存在する二元および3 mass%Nd 添加合金では、過飽和固溶体からの α 相の析出と酸化・脱リチウムに起因する α 相の析出が同時に起こり、その他の合金では後者による析出のみが生じているものと考えられる。

3.5 引張特性

熱間圧延材の室温から573 Kにおける引張強さおよび伸びと試験温度の関係をFig. 9に示す。引張強さは、各合金とも試験温度の上昇に伴い指数関数的に減少す

Fig. 7 Optical microstructures of Mg-8%Li, Mg-8%Li-3%Nd and Mg-8%Li-3%Nd-2%Ag alloys. Specimens were (a) solution heat-treated at 693 K for 10.8 ks and then aged at (b) 373 K and (c) 423 K for 2000 ks.

Fig. 8 Optical microstructures of edges of specimens aged at 423 K for 5000 ks.

る。室温での引張強さを比較すると、二元合金と銀添加の四元合金がほぼ等しく、三元合金ではそれらより10 MPa 程度小さくなる。473 K 以上では、三元合金が二元および四元合金をわずかに上回る。今回溶製した二元合金は $(\alpha + \beta)$ 二相組織であるのに対して、三元および四元合金のマトリックスは3 mass%Nd 添加合金を除いて β 単相であるため、比較として β 単相の Mg-13 mass%Li 二元合金の引張特性も併示した⁹⁾。今回の三元および四元合金は β 単相の二元合金より明らかに大きな引張強さを有することがわかる。以上のことから、引張強さにおいてネオジム添加の影響が顕著に認められないのは、三元および四元合金のマトリックス中に α 相が存在していない(3 mass%Nd 添加合金だけは α 相が微量に存在する)というマイナスの効果によって、Mg₃Nd 化合物相の効果が相殺されるためと考えられる。また、銀添加による10 MPa 程度の引張強さの増大は β 相の固溶強化によるものと考えられる。

一方、伸びは、各合金とも室温で50%以上の高い値を示し、373 K までの低温側では、ネオジム添加合金の方が二元合金より良好な伸びを示す。これはマトリックス中の β 相がネオジム添加により多くなるためと考えられる。しかし、二元合金の伸びは試験温度の上昇に伴い増加し、573 K では408%と非常に大きな値を示す。この結果は前報⁹⁾の結果とはほぼ一致する。破面近傍の組織観察をした結果、室温では圧延方向に引き延ばされた $(\alpha + \beta)$ の層状組織⁴⁾の α 相内で亀裂が生じ、それらが連結し、破断に至るが、473 K では α 相が高温引張中に分断され、粒状化が進み、573 K では分断ならびに粒状化がさらに進み、粗大化した α 相と超塑性変形特有の大きな空洞^{9),10)}が認められた。したがって、二元合金で認められた伸びの向上は、分断ならびに粒状化した α

Fig. 9 Ultimate tensile strength and elongation as a function of test temperature for as-rolled specimens.

相が回転による粒界すべりを誘発するためと考えられる。一方、ネオジム添加の三元合金の伸びは333 K をピークにそれ以上の温度では小さくなる。また、銀の添加は三元合金の高温側での伸びを大きくする。三元合金の破面近傍の組織では試験温度による違いは認められず、

亀裂は化合物中あるいは化合物と β 相の界面で生じ、引張方向に引き延ばされていた。三元合金では、それらが連結されて破断に至るものと推察される。しかし、473 Kの試験片では、破面近傍の表層部に Fig. 8 に示したような酸化・脱リチウムにより形成されたと思われる α 相が部分的に引き裂かれたような領域が認められた。333 K以上での伸びの減少は、このような領域だけが伸びる不均一変形によりくびれが生じ、破断に至るためと考えられる。また四元合金でも試験温度にかかわらず、化合物中あるいは化合物と β 相の界面に細長く伸びた亀裂が認められたが、573 Kでも表層部には三元合金のような α 相は認められなかった。このことが四元合金の高温での伸びを良好にしたものと考えられる。また473 K以上の温度では、三元合金では3 mass%Nd合金が、四元合金では6 mass%Nd合金が高い伸びを示す。これは前者では化合物量が少ないため、亀裂の発生起点が少なくなることが、後者では均質化処理および熱間圧延時に化合物の粒子径が大きくなり、粒子間距離が広がったことにより、亀裂の連結が困難になったことが原因と考えられる。

4. 結 言

本研究では、一層の強度および耐熱性の改善を目的として、Mg-8 mass%Li合金をベースにネオジムを3および6 mass%添加した合金ならびに第四元素としてさらに銀を2 mass%添加した合金を溶製し、これらの合金の組織および機械的性質に及ぼすネオジムならびに銀添加の影響を検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) Mg-8 mass%Li合金へのネオジムの添加はMg₃Ndを晶出させるとともに α 相を減少させ、ネオジム添加合金のマトリックスは3 mass%Nd添加合金を除き β 単相となる。

(2) 均質化処理材、熱間圧延材および溶体化処理材のかたさはネオジムの添加によってわずかに大きくなり、銀の添加によりHV値でさらに5程度増加する。

(3) 冷間圧延による加工硬化率は二元合金が最も大きく、圧下率95%で43%硬化する。ネオジム添加による α 相の減少により三元合金の加工硬化は小さいが、四元合

金では銀の添加により α 相が固溶強化され、加工硬化率は大きくなる。

(4) 95%熱間圧延材の再結晶開始温度はネオジム添加により、二元合金より50 K程度高温側へ移行するとともに、軟化速度も小さくなる。

(5) 溶体化処理+時効処理中に、2種類の機構による β 相中への α 相の析出が認められ、その微細析出により各合金とも硬化する。二元および3 mass%Nd添加合金では、時効による過飽和固溶体からの析出と酸化・脱リチウムに起因する析出が認められ、かたさの増加も大きくなる。その他の合金では、後者による析出だけが認められる。

(6) ネオジム添加合金の室温における引張強さは、マトリックスが β 単相であるため、化合物の引張強さへの正の効果が相殺され、($\alpha+\beta$)二元合金と同等かそれ以下である。しかし、高温では、三元合金が二元合金の引張強さをわずかに上回る。銀の添加に伴う β 相の固溶強化によって、三元合金に比べ10 MPa程度引張強さが向上する。

終わりに、本研究の一部は日本マグネシウム協会の助成金によることを付記し、深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 小島 陽：金属，**57** (1987)，14.
- 2) 丹野 敦，大内清明，松澤和夫，鎌土重晴，小島陽：軽金属，**42** (1992)，3.
- 3) R. K. Wyss: 「Advances in magnesium alloys and composites」 edited by H. Paris, W. H. Hunt (The Minerals, Metals, and Materials Society), (1988), 25.
- 4) 松澤和夫，越原俊夫，小島 陽：軽金属，**39** (1989)，45.
- 5) 松澤和夫，越原俊夫，落合鍾一，小島 陽：軽金属，**40** (1990)，659.
- 6) S. Delfino, A. Saccone and R. Ferro: Metall. Trans. A, **21A** (1990)，2109.
- 7) 大西忠一，伊藤太一郎：軽金属，**39** (1989)，15.
- 8) 諸住正太郎，武内朋之：金属物理，**3** (1957)，235.
- 9) 井上 誠，松澤和夫，丹野 敦，大内清明，小島陽：軽金属，**42** (1992)，67.
- 10) 藤谷 渉，古城紀雄，堀 茂徳，久米山寛治：軽金属，**42** (1992)，125.