ECAP 加工を施した Mg-8 mass%Li 2 相合金の超塑性

古井 光明¹ Cheng Xu² 曾田 哲夫³ 井上 誠⁴
穴田 博¹ Terence G. Langdon²

¹富山大学工学部物質生命システム工学科

²南カリフォルニア大学航空・機械工学および材料科学科

³富山大学工学部機械知能システム工学科

⁴富山工業高等専門学校環境材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 9 (2006), pp. 729-734

© 2006 The Japan Institute of Metals

Superplasticity in a Mg-8 mass%Li Two-Phase Alloy Processed by an ECAP Method

Mitsuaki Furui¹, Cheng Xu², Tetsuo Aida³, Makoto Inoue⁴,
Hiroshi Anada¹ and Terence G. Langdon²

¹Department of System Engineering of Materials and Life Science, Faculty of Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555

²Departments of Aerospace & Mechanical Engineering and Materials Science, University of Southern California, Los Angeles
CA90089-1453

³Department of Mechanical and Intelligent System Engineering, Faculty of Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555

⁴Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, Toyama 939-8630

Significant phase refinement and dispersion were achieved in a cast Mg-8 mass%Li alloy through processing by equal-channel angular pressing (ECAP) using a die having an internal channel angle of 110° and a pressing temperature of 473 K. Following extrusion and subsequent ECAP through 2 passes, the alloy exhibited superplasticity over the temperature range from 423 to 473 K. A maximum fracture elongation of >950% was attained at 473 K with an initial strain rate of $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The measured strain rate sensitivity was of the order of 0.6. The maximum elongation is high in comparison with other Mg alloys tested in tension at the same temperature and strain rate. The activation energy for superplastic flow was essentially equal to the value for grain boundary diffusion of Mg. The use of ECAP gives a significant improvement in strength and ductility at room temperature.

(Received March 27, 2006; Accepted June 21, 2006)

Keywords: equal-channel angular pressing, magnesium-lithium alloy, strain rate sensitivity, superplasticity

1. 緒 言

マグネシウムはその結晶構造に起因して室温での塑性加工性に劣る。塑性加工性を中心とした Mg の特性改善には、合金化¹⁾や結晶粒微細化²⁾などが挙げられる。前者では、Y などの添加により Mg の軸比 c/a を減少させて、 $c+a$ すべりを含む非底面すべりの活動により延性を向上させる試み³⁾があるものの、マトリックスの結晶構造は最密六方晶のままである。一方、Mg に Li を約 6 mass% 添加すると、Mg 固溶体 α 相中に体心立方構造の Li 固溶体 β 相が晶出する。この β 相の晶出によって $\alpha+\beta$ 二相共晶組織を呈し、冷間加工性が著しく改善される⁴⁾。特に α 相と β 相の体積割合がほぼ等しい 8~10 mass%Li の組成では、超塑性が発現することも分かっている⁵⁾。

最近では、せん断変形による加工ひずみを与えて、ナノオーダーレベルの結晶粒をもつバルク状材料を創製する強ひずみ加工法が注目されている。中でも金型中で交差する同径

の 2 つの溝を通して材料を押出し、曲がり角でせん断変形を加える ECAP 法⁶⁻⁸⁾は、加工前後で材料の断面形状が変化しないため原理的に押出し回数に制限がなく、バルク状態のまま極めて大きな加工ひずみを加えることができる利点がある。Horita ら⁹⁾は押出しに続いて ECAP 加工を施す強ひずみ加工法 EX-ECAP を Mg-0.6 mass%Zr 合金に適用し、ナノサイズレベルの結晶粒微細化により、超塑性が発現することを報告している。しかしながら、Mg-Li 合金に ECAP 法などの強ひずみ加工を試みた例は、Kamado ら¹⁰⁾による高強度化・高延性化を目指したわずかの報告があるにすぎない。

そこで本研究では、Mg-8 mass%Li 合金に関し、超塑性特性のさらなる向上にむけて、押出しと ECAP を組み合わせた強ひずみ加工法を適用し、得られた破断伸びやひずみ速度感受性指数を他の加工法と比較して、EX-ECAP 法の優位性を明らかにすることを目的とする。

2. 実 験 方 法

供試材である Mg-8 mass%Li 合金の溶製は高周波真空溶解炉を用いて、アルゴン雰囲気中でフラックスレス法にて行った。出発材料は真空蒸留法¹¹⁾によって作製された 99.99 mass%純度の超高純度 Mg と 99 mass%純度の工業用純 Li である。得られたインゴットはアルゴン雰囲気中にて、573 K, 86.4 ks の均質化処理を行った。その後、直径 $\phi 60 \times$ 高さ 40 mm の円柱形状に切り出し、573 K にて 5 mm/s の押出し加工を施した。押出し比は 36 : 1 ($\phi 60 \text{ mm} \rightarrow \phi 10 \text{ mm}$) である。直径 10 mm の押出し材は 60 mm 長さにカットして ECAP 加工に供した。

ECAP 加工は 110° のチャンネル交差角、 20° のチャンネル交差部近傍の局面部の角を持つダイスを用いて行った。プレス温度は 473 K、プレス速度は 7.5 mm/s とした。試料はダイス内にて 473 K, 300 s の予備加熱を行い、各パスごとに 180 s 加熱した後、加工ルート B¹²⁾ にて 2 パスのプレスを与えた。なお、試料とダイスの潤滑には二硫化モリブデンを用いた。

ECAP 加工後の試料はゲージ長さ 4 mm、ゲージ幅 3 mm を持つ厚さ 2 mm の板状引張試験片に切り出した。引張試験は温度 423~573 K、初期ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ にて行った。試験雰囲気は大気である。また、押出しと ECAP を組み合わせた強ひずみ加工法による試料 (Cast + Extrude + ECAP: ECAP 材) と共に、均質化処理したままの試料 (Cast : 铸造材)、それに 473 K にて累積圧下率 80% の温間圧延を施した試料 (Cast + Roll : 圧延材)、押出しを加えた試料 (Cast + Extrude : 押出し材) についても試験した。

また、機械研磨によって鏡面を得た試料を室温の 5% 硝酸メタノールにて腐食し、光学顕微鏡によるミクロ組織観察に供した。ここでは主に引張試験前の試料について、加工および引張方向に垂直な α 相、 β 相の幅を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織観察

押出しに続いて 2 パスの ECAP 加工を施した Mg-8 mass%Li 合金 ECAP 材のミクロ組織を Fig. 1(d)、铸造材を Fig. 1(a)、圧延材を Fig. 1(b)、押出し材を Fig. 1(c) に

Fig. 1 Optical micrographs of the Mg-8 mass%Li alloy in the as-cast, cast + roll, cast + extrude and cast + extrude + ECAP conditions: the working direction is indicated.

Fig. 2 Width distributions of α and β phases in the Mg-8 mass%Li alloy with the different processing routes: the average widths of both phases, W_α and W_β , are indicated.

それぞれ示す。いずれも hcp-Mg 固溶体である白い α 相と、bcc-Li 固溶体の β 相が共存する $\alpha + \beta$ 二相組織を呈しており、両相の面積割合は α 相が約 55%、 β 相が約 45% である。鋳造材では形や大きさの異なる α 相が分布する組織を呈するのに対し、加工を与えた試料では加工方向に伸びた薄いパンケーキ状の組織をもつ。

加工方向に垂直な α , β 両相の幅の大きさとその存在割合を加工の異なる試料に対して整理した結果を Fig. 2 に示す。図中の破線で示す両相の幅の大きさの平均値 $\overline{W_\alpha}$, $\overline{W_\beta}$ は、ECAP 材が最も小さく、押出し材、圧延材、鋳造材の順に大きくなる。また相の幅の存在範囲は、ECAP 材では 7.5 μm までにおさまるが、押出し材、圧延材、鋳造材の順に広がり、鋳造材の α 相では 175 μm にまで存在範囲が及ぶ。すなわち、相の幅の平均値に対応するミクロ組織の細かさと、相の幅の存在範囲の大きさが示すミクロ組織のばらつきから、ECAP 材のミクロ組織が最も微細で均一であり、押出し材、圧延材、鋳造材の順に粗大で不均一なミクロ組織を呈することが分かった。

3.2 引張試験

鋳造、圧延、押出し、ECAP それぞれの加工状態の試料を、473 K にて $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で試験した破断後の Mg-8 mass%Li 合金引張試験片と共に、得られた破断伸びの値を Fig. 3 に示す。特に ECAP 材では局部的なネッキングを伴うことなく、他の試料よりも大きい 970% のゲージ部破断伸びが得られた。

Fig. 4 は破断伸びに対するひずみ速度の影響を 4 つの加工状態の試料についてまとめたものである。引張温度 473 K では、いずれの試料の破断伸びも本研究において最も小さいひずみ速度である $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で最も大きく、ひずみ速度の増加に伴って減少する。破断伸びは ECAP 材が最も大きく、次いで押出し材、圧延材、鋳造材の順番となった。この破断伸びの大きさの順番は、Fig. 2 で示したミクロ組織の細かさとばらつきの順番に対応している。また、引張温度 473

Fig. 3 Appearance of specimens processed by the different routes and subsequently tested in tension to failure at 473 K using the strain rate of $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: the upper specimen is untested.

K では特に低ひずみ速度域において試料による明瞭な破断伸びの違いが見られるものの、温度が低い 423 K ではその差はわずかである。

低試験温度でも比較的大きな破断伸びが得られた押出し材と ECAP 材における超塑性発現を検証するために、0.2% 耐力とひずみ速度を両対数プロットし、グラフの傾きからひずみ速度感受性指数 m 値を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。ここで、最も小さいひずみ速度である $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では特に、押出し材、ECAP 材共に小さな応力で変形が進行する Fig. 6 のような超塑性特有の応力ひずみ曲線を示した。一方、高ひずみ速度域では $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のような低応力変形は認められず、最大応力の後は単調に応力が減少して破断に至る。以上のような応力ひずみ挙動より、超塑性の流動応力としては 0.2% 耐力を選択した。押出し材、ECAP 材

Fig. 4 Elongation to failure versus strain rate for the Mg-8 mass%Li alloy tested at the tensile temperature of 423 and 473 K.

Fig. 5 The 0.2% proof stress as a function of strain rate for the Mg-8 mass%Li alloy in the cast + extrude and cast + extrude + ECAP conditions using the tensile temperatures of 423 and 473 K.

Fig. 6 Nominal stress versus elongation over a range of strain rates at 473 K for the Mg-8 mass%Li alloy in the cast + extrude and cast + extrude + ECAP conditions.

共に、最大伸びを示す $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度域における m 値は、 $0.4 \sim 0.6$ のような超塑性発現時に見られる大きな値を示した。DSC 測定より、供試材 Mg-8 mass%Li 合金の融点は 877 K であることから、融点の半分である 439 K よりも低い 423 K でも超塑性が発現する、いわゆる低温超塑性¹³⁾が起きているものと推測される。なお、同じ温

度やひずみ速度域で比較した場合、ECAP 材の m 値の方が押し出し材のそれよりも大きい。 m 値の大きさの順番は、先の破断伸びの大きさに対応して、ECAP 材が最も大きく、次いで押し出し材、圧延材、鋳造材の順番となった。

報告されている Mg-Li 2 元系合金の高温引張試験データを、本研究の結果と共にまとめて Table 1¹⁴⁻²⁰⁾ に示す。

Table 1 Comparison of the tensile data for Mg-Li binary alloys.

	T(K)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	d(μm)	m	ϵ_f (%)	Sample preparation	Reference
Mg-4%Li	623	5×10^{-3}	—	0.25	65	Cast→Extrude→ECAP	(14)
Mg-5.5%Li	623	4×10^{-2}	—	0.2	180	Cast→Homogenize→Warm roll	(15)
Mg-8%Li	523	4.2×10^{-4}	30	—	275	Cast→Homogenize→Warm roll	(16)
Mg-8%Li	623	8.3×10^{-4}	16.4	0.52	400	Cast→Homogenize→Cold roll→Anneal	(17)
Mg-8%Li	473	1.0×10^{-4}	—	0.6	970	Cast→Homogenize→Extrude→ECAP	This study
Mg-8.5%Li	623	2×10^{-4}	15	—	610	Cast→Homogenize→Warm roll	(18)
Mg-9%Li	453	3×10^{-4}	6.1	0.52	460	Cast→Cold roll→Anneal→Press [Foil Metallurgy]	(19)
Mg-9%Li	473	1×10^{-3}	3	—	450	Cast→Cold roll→Anneal→Press [Foil Metallurgy]	(20)
Mg-13%Li	473	4.2×10^{-4}	—	—	217	Cast→Homogenize→Warm roll	(16)

Fig. 7 Estimate of activation energy for the Mg-8 mass%Li alloy in the cast + extrude + ECAP condition.

Mg-8 mass%Li 合金の中では、温間圧延による動的再結晶を利用した Inoue ら¹⁶⁾や、冷間圧延と焼きなましによる加工熱処理を施した Fujitani ら¹⁷⁾の結果に比べて、本研究の ECAP 材は試験温度が低いにもかかわらず、それらよりも大きな破断伸びと m 値を示している。

高温変形は拡散が関与する現象である。すなわち、高温変形時の活性化エネルギーを求めることにより、超塑性変形において粒界すべりが継続するための附随調整機構を推測できる。一般に金属の超塑性構成方程式は式(1)²¹⁾で表せる。

$$\dot{\epsilon} = A(Gb/kT)(\sigma - \sigma_0/G)^n(b/d)^p D \quad (1)$$

ここで $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は定数、 G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は流動応力、 σ_0 はしきい応力、 n は応力指数、 d は結晶粒径、 p は結晶粒径指数、 D は拡散係数である。各引張試験温度における σ を、温度を考慮した G で割った値を 4×10^{-4} としたときの ECAP 材のひずみ速度と温度の逆数の関係を Fig. 7 に示す。グラフの直線の傾きから、Mg-8 mass%Li 合金 ECAP 材の活性化エネルギーは 96 kJ/mol となった。純 Mg の自己格子拡散および自己粒界拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 135 kJ/mol および 93 kJ/mol²²⁾ である。以上のことから、Mg-8 mass%Li 合金の超塑性変形における附随調整機構は粒界拡散が支配的だと考えられる。積層箔を高温で圧着した試料を用い 423~523 K の温度範囲で引張試験した Metenier ら¹⁹⁾は、Mg-9 mass%Li 合金の活性化エネルギーを 98 kJ/mol と報告している。また、Mg-11.5 mass%Li-

Table 2 Tensile properties at room temperature with the different processing routes for the Mg-8 mass%Li alloy tested at the strain rate of 1.0×10^{-4} s⁻¹.

Specimen	U.T.S (MPa)	Elongation (%)
Cast	78	40
Cast + Rolling	116	81
Cast + Extrude	118	98
Cast + Extrude + ECAP	123	108

1.5 mass%Al 合金を 473~623 K の温度範囲で試験した Sirvakesavam ら²³⁾が算出した活性化エネルギーは 95 kJ/mol であり、いずれも本研究による活性化エネルギーとほぼ一致している。

Table 2 は室温で試験した 4 つの加工状態の試料の引張強さと伸びの関係を示す。铸造状態の Mg-8 mass%Li 合金に対して、圧延や押出し、ECAP の加工を施すことにより、Fig. 2 に示したようにマイクロ組織の細かさや均一性が向上して、引張強さと伸びはいずれも増加する。一般に金属の引張強さと伸びにはトレードオフの関係があるが、Mg は大きなテイラー因子を持つことから、ECAP などの強ひずみ加工によって結晶粒を微細化することにより、強度と共に加工性も向上する²⁴⁾ことが原因と考えられる。

4. 結 言

超塑性特性のさらなる向上を目指して、押出しと ECAP を組み合わせた強ひずみ加工法を Mg-8 mass%Li 合金に適用したときの、破断伸びやひずみ速度感受性指数を他の加工法と比較し、次のような結果を得た。

(1) 押出しに続いて ECAP 加工を施した Mg-8 mass%Li 合金は、473 K、 1.0×10^{-4} s⁻¹ の引張条件下で、970% の大きな破断伸びを示した。

(2) 473 K、 1.0×10^{-4} s⁻¹ の引張条件下での Mg-8 mass%Li 合金の破断伸びの大きさは、ECAP 材が最も大きく、次いで押出し材、圧延材、铸造材の順番となった。この破断伸びの順番は、試料の α , β 両相の幅の平均値と相の幅の存在範囲の大きさの順番に対応する。

(3) 423 K において最大破断伸びを示すひずみ速度域における Mg-8 mass%Li 合金 ECAP 材の m 値はおよそ 0.5 となり、低温超塑性が発現しているものと考えられる。

(4) 室温での Mg-8 mass%Li 合金の引張強さと伸びは共

に、加工に伴いミクロ組織の細かさや均一性が向上することにより増加する。

本研究は文部科学省長期在外研究員として南カリフォルニア大学にて実施したことを記し、ここに謹んで謝意を表します。また、試料の作製や実験の実施にあたり、有益なご助言をいただきました長岡技術科学大学の小島 陽教授、鎌土重晴教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) I. A. Anyanwu, S. Kamado and Y. Kojima: Mater. Trans. **42**(2001) 1206–1211.
- 2) H. Watanabe, H. Tsutsui, T. Mukai, K. Ishikawa, Y. Okada, M. Kohzu and K. Higashi: Mater. Trans. **42**(2001) 1200–1205.
- 3) S. R. Agnew, M. H. Yoo and C. N. Tome: Acta Mater. **49**(2001) 4277–4289.
- 4) H. Takuda, T. Enami, K. Kubota and N. Hatta: J. Mat. Process Technol. **101**(2000) 281–286.
- 5) Y. Kojima, M. Inoue and O. Tanno: J. Japan Inst. Metals **54**(1990) 354–355.
- 6) V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy and V. I. Kopylov: Russ. Metall. **1**(1981) 99–105.
- 7) V. M. Segal: Mater. Sci. Eng. **A197**(1995) 157–164.
- 8) M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: J. Mat. Sci. **36**(2001) 2835–2843.
- 9) Z. Horita, K. Matsubara, K. Makii and T. G. Langdon: Scr. Mater. **47**(2002) 255–260.
- 10) S. Kamado, T. Ashie, Y. Ohshima and Y. Kojima: Mater. Sci. Forum **350–351**(2000) 55–60.
- 11) M. Inoue, T. Yamaguchi, S. Kamado and Y. Kojima: J. Japan Inst. Light Metals **48**(1998) 174–178.
- 12) M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. **A257**(1998) 328–332.
- 13) M. Mabuchi, K. Ameyama, H. Iwasaki and K. Higashi: Acta Mater. **47**(1999) 2047–2057.
- 14) S. R. Agnew, G. M. Stoica, L. J. Chen, T. M. Lillo, J. Macheret and P. K. Liaw: *Ultrafine Grained Materials II*, Ed. by Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran and T. C. Lowe, (TMS, 2002) pp. 643–652.
- 15) K. Higashi, K. Kubota and G. Neite: *Magnesium Alloys and their Applications*, ed. B. L. Mordike and F. Hehmann, (DGM Informationsgesellschaft mbH, 1992) pp. 293–231.
- 16) M. Inoue, K. Matsuzawa, O. Tanno, K. Ohuchi and Y. Kojima: J. Japan Inst. Light Metals **42**(1992) 67–73.
- 17) W. Fujitani, K. Higashi, N. Furushiro and Y. Umakoshi: J. Japan Inst. Light Metals **45**(1995) 333–338.
- 18) K. Higashi and J. Wolfenstine: Mater. Lett. **10**(1991) 329–332.
- 19) P. Metenier, G. Gonzalez-Doncel, O. A. Ruano, J. Wolfenstine and O. D. Sherby: Mater. Sci. Eng. **A125**(1990) 195–202.
- 20) G. Gonzalez-Doncel, J. Wolfenstine, P. Metenier, O. A. Ruano and O. D. Sherby: J. Mater. Sci. **25**(1990) 4535.
- 21) R. S. Mishra, T. R. Bieler and A. K. Mukherjee: Acta Mater. **45**(1997) 561–568.
- 22) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press Oxford, 1982) pp. 44.
- 23) O. Sivakesavam and Y. V. R. K. Prasad: Mater. Sci. Eng. **A323**(2002) 270–277.
- 24) R. Armstrong, I. Codd, R. M. Douthwaite and N. J. Petch: Philos. Mag. **7**(1962) 45–58.