

## 冷間加工が可能な超軽量合金の開発

報告者 大学院総合理工学研究科 東大阪ものづくり専攻 教授 沖 幸男  
共同研究者 株式会社ヤマニ 取締役社長 紙田雅一郎  
大阪府立大学大学院 工学研究科 准教授 辻川正人

### 1. 背景

地球温暖化の主因のひとつである二酸化炭素ガスによる温室効果を低減するために、国内で 2 割を占める運輸移動関連での排出量低減は急務である。この分野での排出量低減は電力駆動によるエネルギー変換効率の向上と慣性質量の低減によって達成されるべきである。慣性質量の低減には高比強度材料の使用が最も効果的である。

金属としてのマグネシウムは鉄の 25%、アルミニウムの 65% の密度を持つ材料である。また、地殻構成元素としてクラーク数で第 5 の存在量をもち、人体にも必須の元素である。しかし、構造材料としてのマグネシウム合金の現状は、一般的な AZ31 合金の比強度（強度／密度 [ $10^3 \times \text{MPa/kg/m}^3$ ]）が 150 と A7075-T6 材の 200 に代表される高力アルミニウム合金に劣っている。比強度の向上を目指した材料開発が必須とされている。

同時に、結晶が稠密六方構造を持つことから、冷間加工による底面すべり以外のすべり系の活動が不十分であり、冷間加工性が鋼板やアルミニウム合金板にくらべ著しく劣る。温間での加工という制限は自動車等の比較的大型で大量生産製品の生産性を大きく阻害する。冷間加工性の向上を目指した材料開発もまた必須である。

さらに、マグネシウム合金の耐食性はイオン化傾向が大きく有効な犠牲陽極となる元素は無い。効果的な表面保護皮膜の開発がマグネシウム合金の一般化を大きく推進する。これらの問題は、原子番号 3、密度 0.54 という最軽量金属元素で体心立方構造を持つリチウムを合金化し、その表面をアルミニウムでクラッドすることで解決可能と考えられる。この合金開発によってマグネシウム合金の最大限の利用が推進され、自動車等の軽量化を大きく促進し、高効率の運輸機器による二酸化炭素ガス排出量の低減につなげることができる。

### 2. 目的

この研究の目的は溶解鑄造と圧延等の塑性加工の全てのプロセスを通して Mg-Li 合金の品質を改善することである。さらに、比強度の向上を目的として、合金添加を行い耐力及び引張強さを向上させることにある。

### 3. 研究組織

本年度の研究は、近畿大学が中心となり、ヤマニが合金を作製する。

## 4. 研究方法

材料の強化には次のような方法がある。

固溶強化 (solid-solution strengthening)

—溶質原子を固溶させ、原子配列の乱れにより転位運動を妨げて強化する。

析出強化 (precipitation strengthening)

—母相中に炭化物や金属間化合物を析出させ転位運動に対して抵抗力を持たせる。

結晶粒微細化 (grain refinement)

—多結晶金属の引張りによる降伏強さは結晶粒径に依存し、ホールペッチの式で与えられる。結晶粒径を細かくすると降伏強さが向上する。

合金強化のため、Al、Ag、Ca、Si、Y、Zn を Mg-Li 系合金に添加した。マグネシウム合金中の各元素の役割を表 1 に示す。本研究で試験を行った Mg-Li 系合金は強化方法により図 1 のように分類される。

Table 1 添加元素の Mg 合金中での役割

元素	Mg 合金中での役割
Al	ダイカスト性（流動性、鑄造割れ性、引け性等）を改善し製品の内部および外観品質を高める。また固溶体硬化、晶出物 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) 分散強化により強度を高めるが、伸びを減少させる。
Ag	$\beta$ 相の固溶強化
Ca	Mg 合金中に固溶
Si	母相中に $\text{Mg}_2\text{Si}$ が微細に分散し、耐クリープ性を向上させる。耐食性に関してはほとんど関与しない。
Y	$\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ の金属間化合物を形成、母相中に析出する。
Zn	固溶体硬化が期待できると同時に重金属不純物の耐食性に及ぼす悪影響を軽減する役割がある。

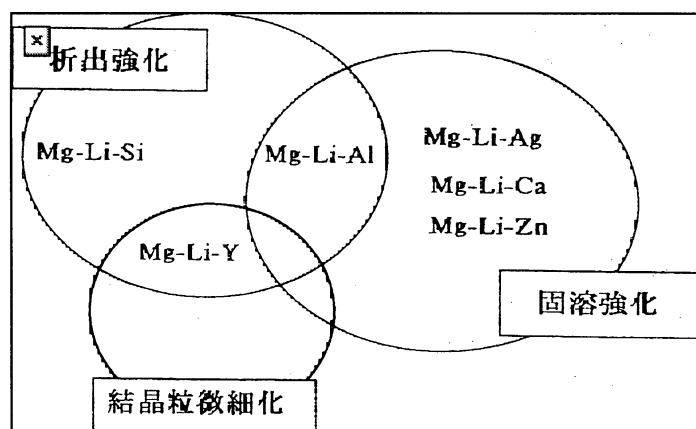


図 1 Mg-Li 系合金の強化方法による分類

## 5. 研究成果

## 5. 1 Mg-Li 系合金の強化に及ぼす添加元素の影響

本研究で明らかとなった固溶強化を施した Mg-Li 系合金の室温変形特性を以下に示す。  
固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温変形特性

## (A) 押し出し材

## 0.2%耐力

図 2 は固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の押し出し材の 0.2%耐力と Li 添加量の関係である。

## Ca の効果

Mg-Li-Ca 系合金の 0.2%耐力は Mg-Li 二元系合金の 0.2%耐力と比較して、 $\alpha$  相域で向上しており、 $\beta$  相の 0.2%耐力には影響を与えていない。Ca は hcp の  $\alpha$  相を固溶強化する。

## Zn の効果

Mg-Li-Zn 系合金の 0.2%耐力は Mg-Li 二元系合金の 0.2%耐力と比較して、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で向上している。さらに、Mg-Li 二元系合金では bcc の  $\beta$  相域より hcp の  $\alpha$  相域の 0.2%耐力が低い傾向を示すが、Mg-Li-Zn 系合金では  $\alpha$  相域より  $\beta$  相域の方が高い 0.2%耐力を示す。Zn は bcc の  $\beta$  相を固溶強化していることが明らかとなった。Mg-Li-Ag 系合金の方が Mg-Li-Zn 系合金よりその効果は大きい。

## Ag の効果

Mg-Li-Ag 系合金の 0.2%耐力は Mg-Li 二元系合金の 0.2%耐力と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で向上している。さらに、Mg-Li 二元系合金では bcc の  $\beta$  相域より hcp の  $\alpha$  相域の 0.2%耐力が高い傾向を示すが、Mg-Li-Ag 系合金は  $\alpha$  相域より  $\beta$  相域の方が 0.2%耐力は高い。Ag が bcc の  $\beta$  相を固溶強化していることが確認できる。 $\beta$  相域での 0.2%耐力向上の効果は Mg-Li-Ag 系合金の方が Mg-Li-Zn 系合金より大きい。

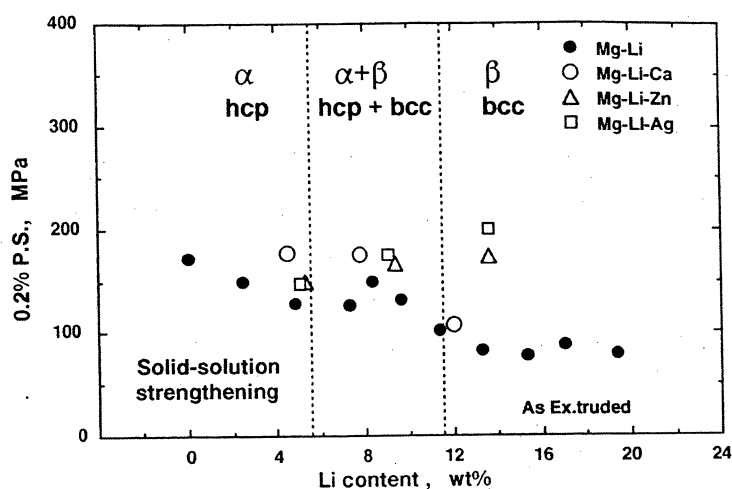


図 2 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における 0.2%耐力と Li 添加量の関係 (押し出し材)

### 引張強さ

図 3 は固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の押し出し材の引張強度と Li 添加量の関係である。

#### Ca の効果

Mg-Li-Ca 系合金の引張強度は Mg-Li 二元系合金の引張強度と比較すると、 $\alpha$  相域で向上しており、 $\beta$  相の引張強度には影響を与えていない。溶質原子 Ca は hcp の  $\alpha$  相を固溶強化する。

#### Zn の効果

Mg-Li-Zn 系合金の引張強度は Mg-Li 二元系合金の引張強度と比較すると  $\alpha$ 、 $\beta$  相、 $\alpha + \beta$  二相域で向上している。その程度は、 $\beta$  相域が最も大きい。Mg-Li 二元系合金の引張強度は結晶構造が hcp 構造になると低下するが、溶質原子 Zn は引張強度の低い bcc の  $\beta$  相の固溶強化に特に有効である。

#### Ag の効果

Mg-Li-Ag 系合金の引張強度は Mg-Li 二元系合金の引張強度に対し、 $\alpha$  相、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で向上している。 $\beta$  相域で顕著に引張強度の向上が確認される。Mg-Li 二元系合金の引張強度は結晶構造が bcc 構造になると低下するが、Ag の溶質原子は引張強度の低い bcc の  $\beta$  相の固溶強化に特に有効である。

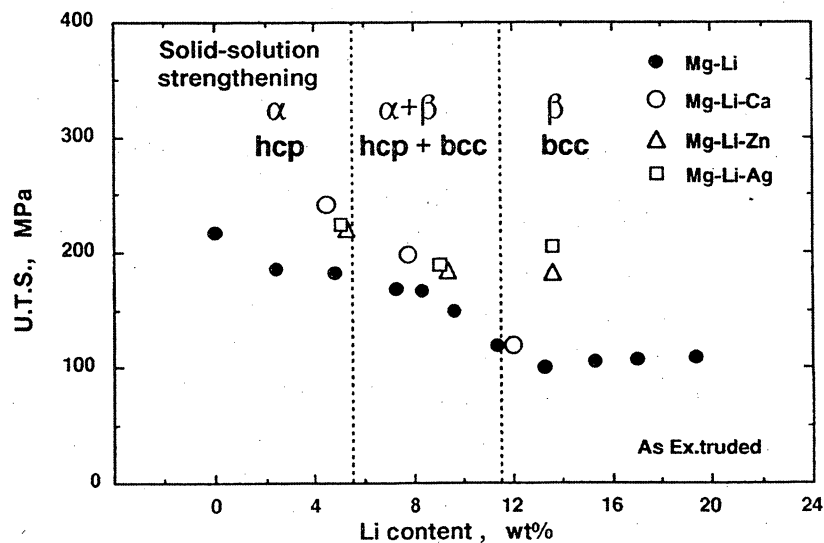


図 3 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における引張強度と Li 添加量の関係 (押し出し材)

### 破断伸び

図 4 は Mg-Li 二元系合金、固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の押し出し材の破断伸び値と Li 添加量の関係である。

Mg-Li-Ca、Mg-Li-Zn、Mg-Li-Ag 系合金はみな良好な破断伸び値が得られている。

Mg,Li-Ag 系合金は  $\beta$  相域で破断伸び値の低下がみられる。

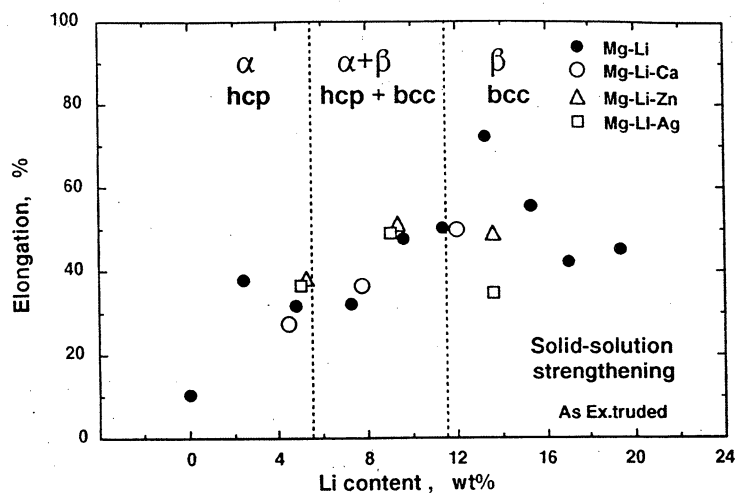


図 4 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における破断伸び値と Li 添加量の関係 (押し出し材)

#### (b) 焼鈍材

##### 0.2%耐力

図 5 は固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の焼鈍材の 0.2%耐力と Li 添加量の関係である。比較のため、Mg-L に元系合金の 0.2%耐力も掲載した。

##### Ca の効果

Mg-Li で a 系合金の 0.2%耐力は熱処理を施すことによって Mg-L に元系合金の 0.2%耐力とほとんど同じになる。熱処理によって、結晶粒が粗大化し、0.2%耐力の向上はみられなかったものと考えられる。

##### Zn の効果

Mg-Li-Zn 系合金の 0.2%耐力は Mg-L に元系合金の 0.2%耐力と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で大きく向上している。

##### Ag の効果

Mg-Li-Ag 系合金の 0.2%耐力は Mg-L に元系合金の 0.2%耐力と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  単相域で向上する。その度合は  $\alpha + \beta$  二相域が最も大きい。

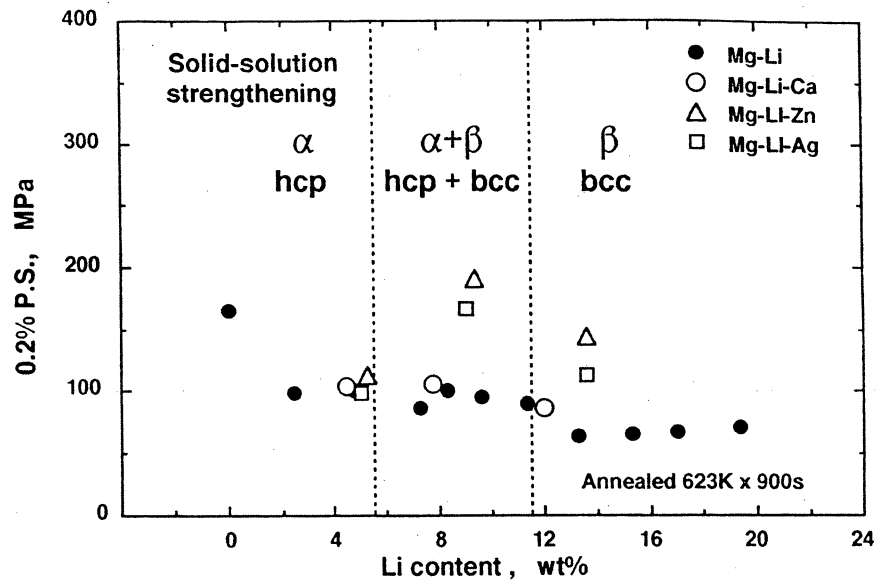


図5 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における  
0.2%耐力と Li 添加量の関係（焼鈍材）

#### 引張強さ

図5は固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の焼鈍材の引張強度と Li 添加量の関係である。

#### Ca の効果

Mg-Li-Ca 系合金の引張強度は、Mg-Li 二元系合金の引張強度と比較すると、 $\alpha$  相域で向上している。

#### Zn の効果

Mg-Li-Zn 系合金の引張強度は、Mg-Li 二元系合金の引張強度と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で向上している。Mg-Li 二元系合金の引張強度は結晶構造が bcc 構造になると低下するが、溶質原子 Zn は引張強度の低い bcc の  $\beta$  相の固溶強化に特に有効である。

#### Ag の効果

Mg-Li-Ag 系合金の引張強度は Mg-Li 二元系合金の引張強度と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で向上している。Mg-Li 二元系合金の引張強度は結晶構造が bcc 構造になると低下するが、溶質原子 Ag は引張強度の低い bcc の  $\beta$  相の固溶強化に特に有効である。

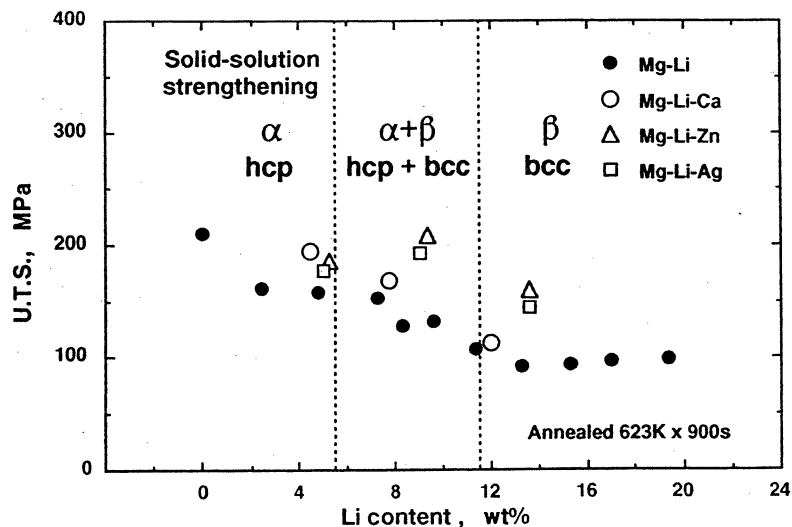


図 6 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における 0.2%耐力と Li 添加量の関係 (焼鈍材)

#### 破断伸び値

図 7 は Mg-Li 二元系合金、固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の焼鈍材の破断伸び値と Li 添加量の関係である。Mg-Li 合金の固溶強化が延性に及ぼす影響を比較検討する。

Mg-Li-Ca、Mg-Li-Zn、Mg-Li-Ag 系合金はみな良好な破断伸び値を示している。ただし、Mg-Li-Zn、Mg-Li-Ag 系合金の破断伸び値を Mg-Li 二元系合金の破断伸び値と比較すると、 $\alpha + \beta$  二相、 $\beta$  相域で低下している。

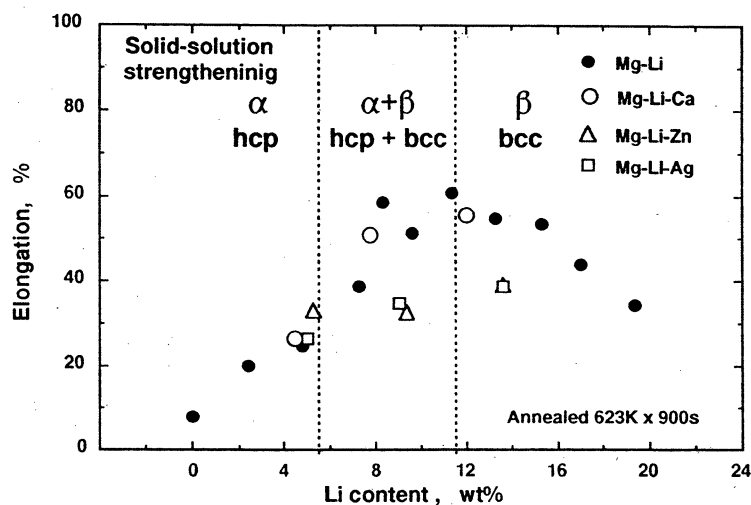


図 7 固溶強化タイプ Mg-Li 系合金の室温における 破断伸び値と Li 添加量の関係 (焼鈍材)

5. 2 成果発表

論文

1. T. Morishige, M. Tsujikawa, M. Hino, S. Oki, T. Hirata, K. Higashi, “Strengthening of cast Mg alloys by Friction Stir Processing”, TMS2008, Magnesium Technology 2008 edited by TMS, 005(2008) Paper No. 0221.
2. H. Takahara, M. Tsujikawa, Y. Okawa, M. Taniguchi, S. Oki, Kenji Higashi, “Optimum processing for three-dimensional friction stir welding”, Proc. 7th International Symposium on Friction Stir Welding, Awaji, Japan, 20-22 May 2008, paper No. 2A-3.
3. T. Morishige, M. Tsujikawa, M. Hino, S. Oki, T. Hirata, K. Higashi, “Effect of second phase dispersion by Friction Stir Processing on cast Mg alloys”, Proc. 7th International Symposium on Friction Stir Welding, Awaji, Japan, 20-22 May 2008, paper No. 4B-2.
4. H. Takahara, M. Tsujikawa, S-W. Chung, Y. Okawa, K. Higashi, S. Oki, “Optimization of Welding Condition for Nonlinear Friction Stir Welding”, Materials Transactions, 49,6(2008), 1359-1364.
5. M. Tsujikawa, H. Takahara, Y. Okawa, S. Oki, K. Higashi, “Optimum Processing and Tool Controls for Three-dimensional Friction Stir Welding”, Materials Transactions, 49, 8, (2008), 1911-1914.
6. T. Morishige, M. Tsujikawa, S. Oki, M. Hino, T. Hirata, K. Higashi, “Microstructural Modification of cast Mg alloys by Friction Stir Processing”, International Journal of Cast materials, 21, 1-4 (2008), 109-113.

学会発表

1. T. Morishige, M. Tsujikawa, M. Hino, S. Oki, T. Hirata, K. Higashi, “Strengthening of cast Mg alloys by Friction Stir Processing”, TMS annual meeting 2008, 9-13 Mar., New Orleans.
2. T. Morishige, M. Tsujikawa, S. Oki, M. Hino, T. Hirata, K. Higashi, “Microstructural Modification of cast Mg alloys by Friction Stir Processing”, 10th Asian Foundry Congress, 20 May (2008), Nagoya Japan
3. H. Takahara, M. Tsujikawa, Y. Okawa, M. Taniguchi, S. Oki, K. Higashi, “Optimum processing for three-dimensional friction stir welding”, 7th International Symposium on Friction Stir Welding, Awaji, Japan, 20-22 May
4. T. Morishige, M. Tsujikawa, M. Hino, S. Oki, T. Hirata, K. Higashi, “Effect of second phase dispersion by Friction Stir Processing on cast Mg alloys”, 7th International Symposium on Friction Stir Welding, Awaji, Japan, 20-22 May 2008.



5. 辻川正人, 森重大樹, 武田恭子, 沖 幸男, 日野実, 紙田雅一郎, “純アルミニウム溶射と圧延によるマグネシウム－リチウム合金の保護皮膜”, 日本鑄造工学会第 152 回全国講演大会, 名古屋, 5/24-25,
6. 森重大樹, 辻川正人, 沖 幸男, 日野実, 平田智丈, 東健司, 高杉隆幸, “摩擦攪拌による鑄造マグネシウム合金の組織改質”, 日本鑄造工学会第 152 回全国講演大会, 名古屋, 5/24-25.
7. S. Oki, M. Tsujikawa, T. Morishige, M. Kamita, “Thin Protective Aluminum Layer on Mg-Li Alloy by Plasma Spraying and Cold Rolling”, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE2008, Garmisch-Partenkirchen (Germany), September 15 - 19, 2008

#### 6. 今後の展開

冷間鍛造用あるいは冷間プレス用の素材として棒材や板材を多くの製造業に供給することを目的に合金組成の最適化を行なう。(平成 21 年度 経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業を申請中)