

AL-Li-Cu-Mg-Zr合金の析出組織と延性に及ぼすLi,Cu,Mgの影響

鄭 子 樵 北 山 誠 二 大 谷 南海男

Effect of Solute Content on the Precipitation and Tensile Properties of Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloys

Ziqiao Zheng, Seiji Kitayama and Namio Ohtani

The aging characteristics of a series of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys at 190°C have been studied to determine the effect of solute content on the precipitation and tensile properties. Results indicated that the increase in Cu and Mg content encourages the homogeneous precipitation of S' phase throughout the matrix. Widespread precipitation of S' phase decreases slip coplanarity and promotes homogeneous deformation. Therefore the mechanical properties of the alloys containing a large amounts of Cu and Mg are improved.

1. 緒 言

Al-Li系合金は高比強度、高比弾性率を有するため、次の世代の航空機用構造材料として期待され、多くの研究開発が行われている。^{(1)~(3)} 実用化のための一つの課題は本合金の靱性と延性が既存合金に比べて劣ることで、その改善が必要である。この靱、延性の低い原因としては(1)整合析出相 δ' (Al₃Li)と転位との相互作用に起因するすべりの集中^{(4)~(5)}、(2)粒界への安定相の析出による無析出帯(PFZ)の形成⁽⁶⁾、(3)Na,K,Hなどの粒界偏析^{(7)~(8)}、および(4)粗大介在物の存在など⁽⁹⁾が論じられている。これに対する改善法としては、合金組成の検討や、加工熱処理による組織制御と合金製造技術の改良が試みられている。

筆者らの一人(鄭)は、すでに実用化を目指す8090相当合金についての時効組織と機械的性質を調べ、析出組織制御のための加工熱処理について検討した⁽¹⁰⁾。その結果、この合金の主要な時効硬化相である δ' 相以外に、S'(Al₂CuMg)相の均一析出が δ' 相による集中すべりを抑制することによって、合金の延性が改善されることを明らかにした。さらに靱、延性の改善に寄与するS'相の析出過程の時効温度と時効時間に対する依存性および常温時効の影響などを調べた⁽¹¹⁾。本研究では合金組成の検討を目的として、Al-Li-Cu-Mg-Zr系合金において、Li,Mg,Cuなど合金元素の含有量を変えた場合の時効析出過程と機械的性質との関係を調べた。

2. 実験方法

実験に用いた Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金はアルゴン気流中で溶解，鑄造し， $520^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 均質化処理して各面を5mm面削後，熱間および冷間圧延によって厚さ2mmの板材とした。その化学組成をTable. 1に示す。これらの試料をガラス管にアルゴンとともに封入して $520^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$ 溶体化処理

Table. 1 Chemical Composition of the alloy (mass%)

Alloy	Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe	Al
A	2.76	1.74	0.86	0.15	0.025	0.05	bal.
B	2.33	2.09	1.49	0.10	0.031	0.15	bal.
C	2.44	1.19	0.70	0.12	0.040	0.02	bal.
D	1.99	2.15	1.18	0.14	0.019	0.08	bal.
E	1.66	2.15	1.29	0.14	0.050	0.15	bal.

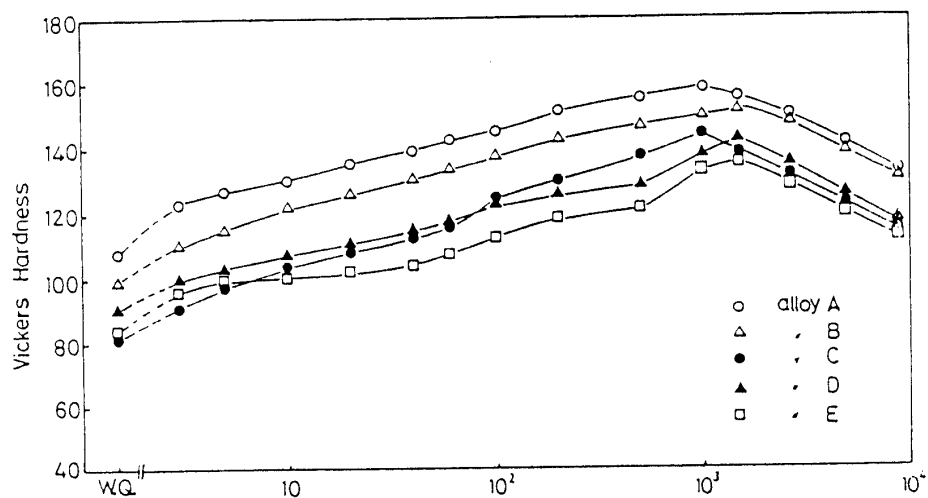
後，氷水中に焼入れた。時効処理はオイルバス中で 190°C ，所定の時間行なった。試料の一部は時効処理前に5%の冷間圧延（予加工）を行なった。

試料の時効硬化の様子はビッカース硬さを測定して調べた。引張試験片は引張軸が圧延方向と一致するように切り出し，全長70mm，幅6mm，標点間距離20mmとした。これらの試験片を用い，クロスヘッドスピード0.5mm/minで室温引張試験を行なった。

3. 実験結果

3.1 時効硬化特性

試料の時効硬化特性を調べるため， 190°C で時効したときの時効時間とビッカース硬さの関係を測定した。その結果をFig. 1に示した。通常の時効硬化性合金の時効挙動と同様に，時効時間



の増加とともに硬さは増大し，ピーク値に達した後，過時効状態となって硬さは低下する。

合金Aは他の合金に比べて最大の硬さを示すが，これは，この合金のLi含有量が最も多いため，に主要な時効硬化相である δ' 相の析出量が多いためである。合金Bは合金Cに比べてLiの含有

量はやや少ないが, Cu, Mgの含有量が多くて, 合金Cより高い硬さを示しており, これは合金元素Cu, Mgの強化効果を示唆している。合金Cは溶体化処理状態と時効初期の硬さが合金D, Eに比べてやや低い, 時効の進行に伴って高くなる傾向がある。この原因としては, 合金CはLi, Cu, Mgの総含有量が少ないために, 合金の固溶硬化効果が小さい。しかしLi含有量が多いから, 時効に伴って δ' 相の析出量が多くなり, 時効硬化効果が徐々に大きくなるためと考えられる。Cu, Mgの少ない合金A, Cはほぼ16hでピーク硬さに達するが, Cu, Mgの多い合金B, D, Eではピーク硬さに達するまでの時効時間は24hと幾らか長くなる。

3.2 時効による組織

各試料の溶体化処理後, 氷水焼入れ状態での光学顕微鏡組織を調べたが, その一例をFig. 2に示した。いずれの試料も直径数 μm の微細結晶粒で構成されており, 圧延方向に伸びた未再結晶粒

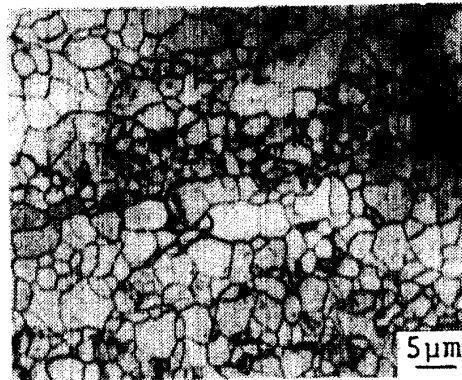


Fig. 2 Optical micrograph of as-quenched alloy C.

組織が一部残っていることが認められる。これはZrの添加によって形成された Al_3Zr 相が組織的に安定で, 母相と整合しているために再結晶を抑制するからであろうと思われる。

各合金の δ' 相析出状況はCu, Mgの添加量の多少の相違にかかわらず同じである。Fig. 3は合金A

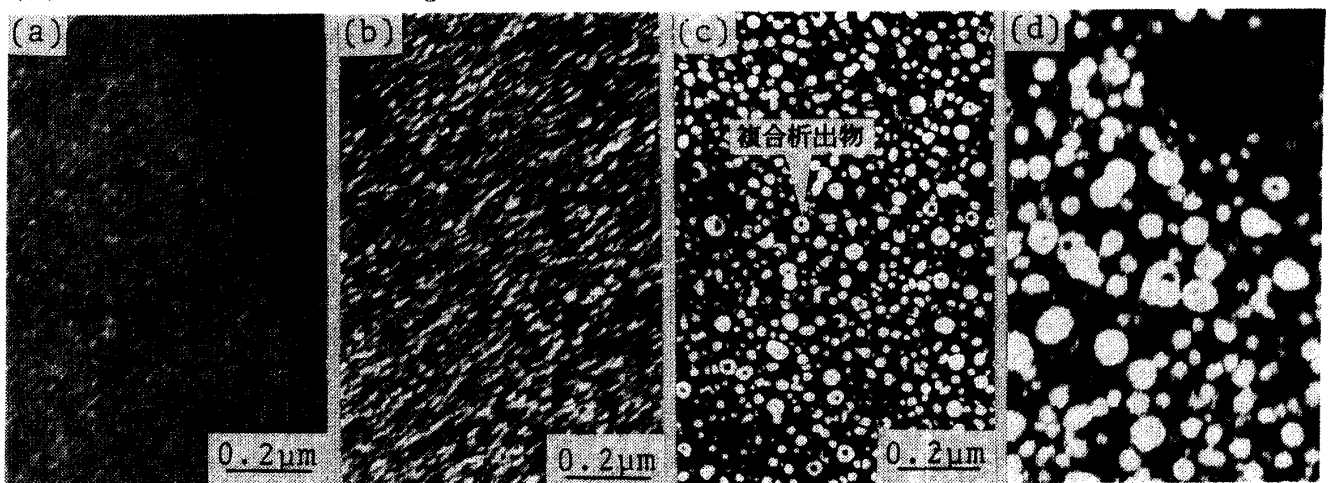


Fig. 3 Dark field images δ' precipitation in the specimen A as quenched and aged at 190°C for various periods.

(a) as quenched, (b) aged for 1h, (c) aged for 16h, (d) aged for 150h.

の190℃時効の各段階における δ' 相の析出形態の電顕写真の一例である。焼入れ状態 (Fig.3,a) で、既に極めて微細な δ' 相が認められるが時効が進むに従って δ' 相は球状に大きく成長する (Fig.3,b)。同時に中心部は準安定の Al_3Zr 相で、その周囲を δ' 相が包囲している複合析出物も認められるようになる (Fig.3,c)。150h時効後の過時効段階では δ' 相はさらに大きくなり、また δ' 相の極端に少ない領域が認められている (Fig.3,d)。この領域は平衡相である δ 相の析出域に対応しているという報告がある⁽¹²⁾。

一方、 δ' 相以外の重要な析出相である S' 相の析出過程はCu,Mg含有量によって変化する。すなわち、Fig.4 (a) に見えるように、Cu,Mgの多い合金Bでは190℃,16hのピーク時効段階で、 S' 相

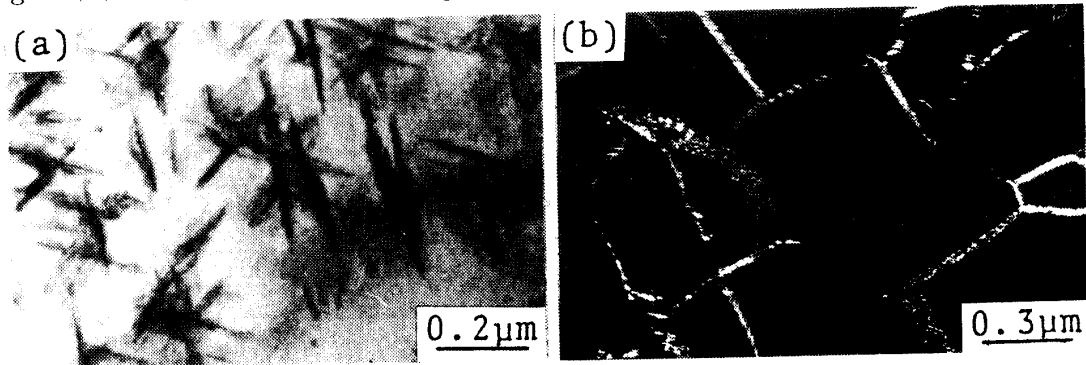


Fig. 4 TEM micrographs showing the precipitation characteristic of S' phase in the specimens aged at 190℃ for 16h.

(a) alloy B, in bright field image, (b) alloy C, in dark field image.

が粒内に多量に認められるのが、同じ時効条件でもCuとMgの少ない合金Cでは亜粒界に僅かにラス状の S' 相が認められるに過ぎない。

時効前の予加工は、既に報告したとおり⁽¹⁰⁾、 S' 相の均一析出を促進する硬化が大きい。Fig.5に時効前に5%冷間予加工を行なった試料C,Dに見られる S' 相を示した。この写真から、Cu,Mgの少ない合金Cに比べて、Cu,Mgの多い合金Dでは予加工によって S' 相が遥かに均一微細に析出することがわかる。

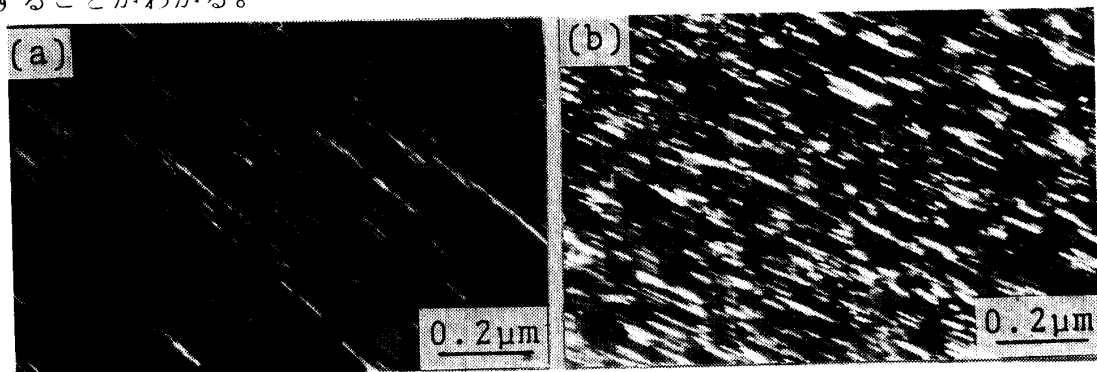


Fig. 5 Dark field images showing S' precipitates for the specimens given 5% rolling reduction prior to aging at 190℃ for 16h.

(a) alloy C, (b) alloy D.

3.3 機械的性質

これらの試料について室温引張試験を行い、一般的な機械的性質を調べた。Table 2 は190°Cで時効した場合の合金A～Eの引張強さ(σ_b)、($\sigma_{0.2}$)と伸び(δ)が時効時間によってどう変化

Table 2 Tensile properties of alloys A-E as quenched and aged at 190°C

Alloy	as quenched.			aged for 2h.			aged for 16h			aged for 24h			aged for 60h		
	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
A	384	319	8.6	498	448	5.6	521	477	4.5	512	452	4.6	467	423	4.9
B	370	288	8.8	480	431	7.5	502	443	6.5	508	447	6.3	461	417	6.8
C	325	245	11.0	477	418	6.0	491	435	5.8	479	415	5.8	433	374	6.4
D	343	256	13.9	457	396	9.6	478	418	8.0	487	423	7.5	441	392	7.6
E	313	229	15.0	443	385	12.5	449	391	8.5	464	409	7.8	407	356	7.7

するかを検討したものである。時効の進行とともに引張強さ、耐力は増大して、前に述べた硬さの変化と同様な変化を示している。すなわち引張強さはピーク強さに達した後、過時効によって低下する。伸びと強さは逆で、時効の進行とともに、次第に減少してほぼピーク時効で最低になり、その後やや増大する。

各試料について見ると、合金Aは強さは高いが伸びが小さい。一方、合金B, Dは高い強さと同時に伸びも大きい。このような機械的性質の相違は当然、合金の析出組織に関連しているはずである。その性格な理解は極めて困難であるが、一つの理由としては、次のように説明できる。すなわち合金B, DはCuとMgの含有量が高いのでS'相の析出体積率も大きい。これが強さの向上に寄与すると共に、前述の δ' 相によるすべりの集中を抑制するために延性が改善されるものと思われる。

4. 考 察

4.1 機械的性質と析出組織との関係

Al-Li系合金の強度が高いのは、微細で高密度に析出する δ' 相の析出強化作用のためである。時効の進行に伴って δ' 相は析出量が増加すると共に大きく成長する。そのために合金の強度も増大する。過時効状態では δ' 相がさらに成長し、その一部は析出した安定相 δ (AlLi)相と T_1 (Al₂CuLi)相に吸収され、消滅するために時効軟化して強度が低下する。

また本合金が低靱、延性である主要な原因としては、 δ 相がLi₂型の規則構造をもち、母相格子と完全に整合した球状の準安定相で、プレーナな転位の移動によって切断され、ひずみの集中が起りやすいことが挙げられる。⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ この δ' 相の析出量が多いほど、強度は高いが伸びが低くなるのは、このためである。本研究でも、Li含有量が最も多い合金Aでは、やはり強度は高いが伸びが小さい。これに対して、Liの少ない合金Eでは δ' 相の析出体積率が比較的小さいため、強度はあまり高くないが伸びは大きい。合金B, CではLi含有量はほぼ同程度であるが、Cu, Mgの含有量は合金Bが合金Cよりも多いのでCuとMgによる固溶強化の程度が大きい。また前述の

析出組織からもわかるように、CuとMgに富んだ合金では粒内にS'相の析出量が多いので、これが合金の強度に貢献すると同時にプラナーすべりを抑制するために、強度が高いと同時に延性が改善される可能性がある。これらの理由から合金Bでは強度と同時に伸びも幾分改善されているものと思われる。このような合金組織の調整によってさらに優れた機械的性質をもつ Al-Li合金が得られることが可能である。

4.2 S'相の析出におよぼすCuとMgの影響

S'相は格子定数 $a = 400 \text{ \AA}$, $b = 9.23 \text{ \AA}$, $c = 7.14 \text{ \AA}$ の斜方格子の準安定相(Al_2CuMg)である。Al-Cu-Mg合金におけるS'相の析出状況はCuとMgの組織比によって異なるが、常に不均一の核生成が高密度の転位ループとヘリカル転位上に起こり、母相の $\{210\}$ 面上に成長方向が $[001]$ 方向と平行にラス状に析出する⁽¹⁵⁾。Al-Li-Cu-Mg-Zr合金では、空孔とLiの結合エネルギーが大きいので⁽¹⁶⁾、溶体化処理したときの転位ループとヘリカル転位の生成が少ない。このためにCuとMgの少ない合金A, Cなどでは、S'相がピーク時効段階までに、粒界あるいは亜粒界上にわずかに不均一に析出するだけである。

これに対してCuとMgの多い合金D, Eでは、ピーク時効段階まではS相が粒内に均一核生成によって析出することが認められる。またCuに富んだ合金(例えば2.3~2.5Li, 2.0~0.6Mg)とMgに富んだ合金(例えば2.5Li, 1.4Cu, 1.0Mg)でも、Sは均一核生成によって析出するという類似の報告がある⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。析出相の時効析出過程は通常の核生成とその成長によって進行する。この際の析出相の自由エネルギー変化 ΔG は式(1)であらわされる。

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s \quad (1)$$

ここで ΔG_v は単位体積当たりの自由エネルギー差で負の値、 γ は母相と析出相との界面エネルギー差で A は界面の面積、 ΔG_s は単位体積当たりのひずみエネルギー差である。本研究で δ' 相の析出におけるこれらの因子の変化と組成の関係を詳細に検討することは極めて困難である。しかし ΔG_v については若干の考察が可能である。すなわち、 ΔG_v の大小は溶体化処理温度から焼入れて得られた過飽和度に依存する。すなわち過飽和度が大きいほど析出の駆動力が大きく析出しやすい。CuとMgに富んだ合金では、溶解度曲線から明らかになるように、焼入れ後の過飽和度が大きいので、析出は均一核生成によって起こりやすいはずである。

一方、高温から冷却する間に凍結された過剰空孔は溶質原子の移動を助けるので、溶質原子のクラスター生成に寄与する。これらのクラスターが析出相の核として作用して新相の析出が促進される。しかし前述のとおり、空孔とLiとの結合が強いので空孔がLi原子に捕えられる。

一方、Mgの添加によって、合金中のLi原子の固溶度を減少し、Li原子はAl原子と結合して δ' 相(Al_3Li)の析出が促進される⁽¹⁹⁾。従って δ' 相の析出とともに母相に固溶したLi原子の量が少なくなると、Li原子によって捕獲されていた空孔が徐々に開放されるはずである。これらの自由な空孔はお互いに集まって転位ループをつくと同時にCu, Mg溶質原子と結合して溶質クラスターを形成する可能性がある。この空孔による転位ループあるいは溶質クラスターの形成は、い

ずれもS'相の生成を促進するので、Cu, Mgに富んだ合金では、多量のS'相の均一析出が見られるものと考えられる。

5. 結 論

Al-Li-Cu-Mg-Zr系合金の時効析出過程および析出組織に対するLi, Cu, Mgの影響を検討して、次の結論を得た。

(1) 時効時間の経過とともに硬度が増大し、Cu, Mgの少ない合金では190℃×約16h時効でピーク時効状態に達し、その後過時効軟化する。これに対してCu, Mgの多い合金ではピーク硬さに達するまでの時効時間は約24hと長くなる。

(2) Cu, Mgの少ない合金では、190℃でピーク時効段階までは、時効による析出相は主に δ' 相でS相は亜粒界などだけに見られる。一方、Cu, Mgの多い合金ではS'相が結晶粒内に均一析出する。

(3) Al-Li-Cu-Mg-Zr系合金の時効硬化に最も寄与しているのは δ' 相であるが、S'相による析出強化とCu, Mgの固溶強化もまた硬化に貢献する。Li含有量の増大とともに合金強度が増大するが、伸びは少なくなる。これに対してCu, Mgの増加につれて合金の強度が増大すると同時に伸びも幾らか改善される。

(4) Cu, Mgの多い合金では時効に先だって5%程度の圧延加工（予加工）を与えると、同一の時効条件下では予加工していないものに比べて析出したS'相が微細均一となり、同時に伸びも幾分改善されるようである。

参 考 文 献

- 1) H.M.Flower and P.J.Gregson: Mater.Sci. and Technol., 3(1987), 81.
- 2) C.J.Peer, B.Evans and D.S.McDarmaid: Metals and Mater., 8(1987), 449
- 3) A.F.Smith: Aluminum-Lithium Alloys IV (ed.G.Champier et al.), Les Edition de Physique, France(1987), C 3-49.
- 4) T.H.Sanders, Jr., E.A.Ludwiczak and R.R.Sawtell: Mater. Sci.Eng., 43(1980), 247.
- 5) E.A.Starke, Jr., E.A.Sanders, Jr. and I.G.Palmer: J.Metals, 33(1981), 24.
- 6) T.H.Sanders, Jr. and E.A.Starke, Jr.: Acta Met., 30(1982), 927
- 7) J.A.Wert and J.B.Lumsden: Scripta Met., 19(1985), 205.
- 8) W.S.Willer, M.P.Thomas, D.J.Lloyd and D.Creber: Aluminum-Lithium Alloys III (ed.C. Baker et al.), Inst. Metals, London(1986), 584.
- 9) K.K.Sankaran and J.E.O Neal:Aluminum-Lithium Alloys II (ed.T.H.Sanders et al.), Met.Soc.AIME, Warrendale(1983), 393.
- 10) 鄭 子樵, 堀 茂徳: 軽金属, 39(1989), 269
- 11) 鄭 子樵, 堀 茂徳, 古城紀雄, 大谷南海男: 日本金属学会秋期大会(第103回)講演概要, (1988), 259
- 12) D.B.Williams: Aluminum-Lithium Alloys (ed.T.H.Sanders et al.), Met.Soc.AIME, New York,(1981), 89.
- 13) D.Webster: Met.Trans. A, 10A (1979), 1913.
- 14) F.S.Lin, S.B.Chakraborty and E.A.Starke, Jr., Met.Trans. A, 13A (1982) , 401.
- 15) R.N.Wilson and P.G.Partridge: Acta Met., 13(1965), 1321.
- 16) S.Ceresara, A.Giarda and A.Sanchez: Philos.Mag., 35(1977), 97.
- 17) P.J.Gregson, H.M.Flower, C.N.J.Tite and A.K.Mukhopadhyay: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) , 349.
- 18) R.J.Ker, J.W.Bohlen and G.R.Chanani:Aluminum- Lithium Alloys II , (ed.T.H.Sanders et al.), Met.Soc. AIME, Warrendale, (1983), 255.
- 19) S.J.Harris, B.Noble and K.Dinsdale, Aluminum-Lithium Alloys IV, (ed.G.Champier et al.), Les Edition de Phrsique, France(1987), C 3415.