Al-Li 合金の δ' 相析出に及ぼす Cu および Mg 微量添加の影響の計算機シミュレーション*

横田 純一** ・ 廣澤 渉一***
里 達雄**** ・ 神尾 彰彦****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 2 (1999), pp. 51-56

Computer simulation of the effects of trace-additional Cu and Mg elements on the δ' phase precipitation in an Al-Li alloy*

Jun-ichi YOKOTA**, Shoichi HIROSAWA***
Tatsuo SATO**** and Akihiko KAMIO****

The Monte Carlo computer simulation has been performed to elucidate the effects of the trace-additional elements of Cu and Mg on the δ' phase precipitation in an Al-Li alloy. The assumed alloy composition in this work was Al-8 mol%Li with additional 0.25 mol%Cu or Mg. The aging temperature employed for the simulation was 463 K. With increasing Monte Carlo step the precipitation of the δ' phase with the $L1_2$ -type ordered structure was clearly confirmed in the simulated atom configurations. Based on the simulated atom configurations the solute atom concentration of the matrix, size and number density of the δ' phase were determined as a function of the Monte Carlo step. While Cu addition to an Al-Li alloy exerts almost no effects on the precipitation of the δ' phase, Mg addition has the significant effects to accelerate the precipitation of the δ' phase and also to produce increased number density of the refined δ' precipitates. These characteristic effects of the additional elements on the δ' precipitation are closely related with the ordering parameters among quenched-in excess vacancies, Li atoms and trace-additional elements. The computer simulation demonstrates that Mg atoms preferentially exist at the second nearest neighbor positions of the Li atoms and attracts vacancies to form Mg/Li/Vacancy complexes in the alloy containing Mg. These Mg/Li/Vacancy complexes further attract Li atoms and act as the effective nucleation sites for the δ' phase. This mechanism explains the accelerated precipitation of the δ' phase in the Al-Li alloys containing Mg.

(Received March 4, 1998)

Keywords: aluminum-lithium alloy, additional elements, delta prime phase, Monte Carlo simulation

1. 緒 言

Al-Li 系合金に微量元素を添加すると、主要強化相である δ' 相 (Al_3Li , $L1_2$ 型構造) の時効析出挙動に変化が生じることが知られている¹⁾。しかしながら、微量添加元素の効果のメカニズムは十分には解明されていない。時効析出挙動が変化するメカニズムを明らかにするためには、 δ' 相の析出過程を原子レベルで解析することが重要である。そのためには析出現象を模式的に再現しうる計算機シミュレーションが有効な方法の一つになる。最近では、高分解能電子顕微鏡やアトムプローブ電界放射型イオン顕微鏡 (AP-FIM) 等で析出物の原子配列や構成元素を直接観察・解析することが可能になっているが、低温時効のごく初期過程の観察は一般には困

難であり、また、時効析出現象における空孔と溶質原子の相互関係の解明は難しいという問題がある。

本研究では、Al-Li 合金の δ' 相形成に及ぼす微量添加元素の影響について素過程のメカニズムを解明するため、モンテカルロ法による計算機シミュレーションを試みた。モンテカルロ法の利点としては、空孔の一つ一つを直接動かしながら変化を進展させるため、原子レベルでの析出現象の解析が可能であること、また、空孔を介して原子の移動を行うため、空孔と各原子との相互作用がどのように析出現象に影響するかを観測できること、などが挙げられる^{2)~4)}。これまでも析出現象や相分解過程についてモンテカルロ法を用いた計算機シミュレーションは行われているが^{4),5)}、従来の研究では原子間のポテンシャルの変化に注目した研究や母相中の弾性

* 軽金属学会第93回秋期大会 (平成9年11月) で一部発表。

** 東京工業大学大学院 (東京都) [現在: 通商産業省]。Graduate student of Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo) [Present: The Ministry of International Trade and Industry]。

*** 東京工業大学大学院 (東京都) [現在: 日本学術振興会特別研究員, ロンドン大学インペリアルカレッジ]。Graduate student of Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo) [Present: Imperial College, University of London]。

**** 東京工業大学工学部金属工学科 (東京都)。Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

歪の影響を調べた研究が多く^{5),6)}, 微量添加元素が析出物の生成・成長に及ぼす影響について調べた研究は少ない。本研究では微量添加元素として, Al-Li 合金に通常添加される Cu および Mg を取上げ, L1₂ 型規則構造をもつ δ' 相の形成に及ぼすこれらの微量添加元素の影響について計算機シミュレーションを用い検討した。

2. 計算機シミュレーションの方法

本研究では計算機シミュレーションに当たり, 原子 $51 \times 51 \times 50$ 個の 3 次元の fcc 格子を考えた。これは実際の fcc 格子において, [110], $[\bar{1}10]$ および [001] 方向に 50 原子層を考慮することに対応する。ここで, 各原子層を l_1, l_2, l_3 と表すことにする。このような fcc 格子に 8 mol% の Li 原子をランダムにばらまき, それが規則構造をつくる過程についてシミュレーションを行った。また, 微量添加元素として 0.25 mol% の Cu または Mg 原子を同様にランダムに配置して行った。簡単のため, 転位や結晶粒界等は無視し, 溶質原子はすべて空孔によって移動させた。空孔濃度は, 本合金系の焼入れ時の空孔濃度を想定し, 1.54×10^{-2} mol% の濃度の空孔を配置した。時効に伴い空孔濃度は次第に減少するが, 本研究では簡単のためシミュレーション中は空孔濃度は一定であると仮定した。なお, 本シミュレーションにおいては周期的境界条件を用いた。

本シミュレーションでの空孔の移動手順は通常のモンテカルロ法に従った。モンテカルロ法におけるエネルギー計算には移動する原子および空孔の最近接原子と第 2 近接原子を含めた。通常のモンテカルロ法に従い, 空孔の交換確率は (1) 式によって算出している。

$$W = \exp(-\Delta E/kT) / \{1 + \exp(-\Delta E/kT)\} \quad (1)$$

ここで ΔE は移動前と移動後の相互作用パラメータの差, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。なお, 本研究での MCS は 1 空孔当たりの MCS を示しており, プログラム中のループの数を空孔数で割った値となっている。本シミュレーションでは 2 体間の相互作用パラメータのみを考慮しており, そのパラメータは合金の組成には依存しないとした。また, 相互作用パラメータの計算には, 最近接原子と第 2 近接原子を考慮した。

本研究で用いた相互作用パラメータは原子間の規則化パラメータと次のような関係にある。いま i と j をそれぞれ原子の種類として, E_{ij} を i 原子と j 原子との相互作用パラメータ, ε_{ij} を i 原子と j 原子との規則化パラメータ, ε_{ii} を i 原子どうしの規則化パラメータ, ε_{jj} を j 原子どうしの規則化パラメータとすると, E_{ij} は,

$$E_{ij} = \varepsilon_{ij} - (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) / 2 \quad (2)$$

で与えられる。このように相互作用パラメータは異種原子間, または, 原子と空孔との間でのみ値をもち, 同種の原子間では 0 となる。溶質原子と溶媒原子の間で, 相互作用パラメータが正ならば溶質原子は凝集し, 負ならば規則化する²⁾。

空孔と原子の相互作用パラメータは純金属の凝集エネルギーおよび純金属中における空孔形成エネルギーから算出した^{7),8)}。異種原子どうしの相互作用パラメータは平衡状態図をもとに正則溶体近似を用いて算出した。なお, 平衡状態図を正則溶体で解析することが困難な異種原子間 (Li-Mg) の相互作用パラメータについては, 状態図から原子間の相互作用の大きさを予測し, 妥当と考えられる値を与えた。Li-Mg 間の相互作用パラメータを求めるに当たっては, Mg は Li に非常に溶けやすいことを考慮して相互作用パラメータは 0 とした。Al-Li 間の相互作用パラメータはクラスタ変分法において報告されている値を用いた。最近接原子間の値は負, 第 2 近接原子間の値は正として L1₂ 型の規則構造をとるように設定した⁹⁾。

このように評価した各相互作用パラメータ (E_{ij}) を第 1 近接および第 2 近接についてそれぞれ Table 1 に示す。第 2 近接の相互作用パラメータは Al-Li 間の相互作用パラメータ以外は規則化パラメータが Lennard-Jones ポテンシャルに従うと仮定して算出している。ここで, E_{ij} が大きい値は両者がそれだけ結合しにくいことを示し, 逆に小さい値は両者が結合しやすいことを示している。空孔と原子との相互作用パラメータは Al と空孔との相互作用パラメータの値を 0 と設定し, Al と空孔との相互作用パラメータとの差として表示してある。負の値は原子と空孔が結合しやすいことを示し, 正の値は原子と空孔が結合しにくいことを示している。

本シミュレーションにおいては析出相と母相の界面エネルギーの効果も考慮した。シミュレーションで用いた界面エネルギーの値は, δ' 相がオストワルド成長する場合の速度定数から得られた界面エネルギーの値を参考にした¹⁰⁾。本シミュレーションでは, 析出物が生じるとその析出物がもっている界面の面積を概算し, 計算された面積に相当する界面エネルギーを与えた。すなわち, 新たに界面が生成することによって, 界面エネルギーが高くなるように設定している。このような界面エネルギーを考慮することによって, 比較的小さい析出物は消滅しやすく, 逆に比較的大きい析出物は成長しやすくなる効果ならびに析出物が球状に近い形状となる効果を直接的に取込んだ。

本シミュレーションでは溶質, 溶媒原子半径の差による格子歪みの影響を無視した。なお, 本論文の中では L1₂ 型構造中に溶質原子を 30 個以上含む集合体を δ' 相, 29 個以下でかつ 2 個以上の溶質原子を含む集合体をクラスタ, それ以外の溶

Table 1 Simulation parameters E_{ij} used in this work for nearest neighbors and second nearest neighbors (in kJ/mol)

	Al		Mg		Li		Cu	
	Nearest neighbor	Second nearest neighbor	Nearest neighbor	Second nearest neighbor	Nearest neighbor	Second nearest neighbor	Nearest neighbor	Second nearest neighbor
Al	—	—	1.18	0.516	-1.75	1.75	2.20	0.916
Li	-1.75	1.75	0	0	—	—	3.10	1.36
Vacancy	0	0	-0.723	0.316	-1.52	0.664	4.90	2.14

Fig. 1 An example of atom arrangement in sequential four (100) sections in the Al-Li-Cu alloy aged for 5.0×10^7 Monte Carlo Steps at 463 K. The open, shaded and solid circles represent Al, Li and Cu atoms, respectively. The lattice points with no circles (indicated with "V") represent vacancies.

質原子を固溶原子と定義した。

3. 結 果

3.1 463 K 時効による原子配置変化

Al-Li 二元合金および Cu, Mg 添加合金について, Table 1 の各パラメータを用い, 時効温度 463 K を想定してシミュレーションを行った。得られたシミュレーション結果の一例 (5.0×10^7 MCS) を Cu 添加合金および Mg 添加合金について Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 および Fig. 2 では l_3 が第 4 層, 5 層, 6 層および 7 層の例を示しており, このような原子面が 50 層重なっている。ここで, 白は Al 原子, 網掛けは Li 原子, 黒は微量添加元素の Cu あるいは Mg 原子を示している。また, 印のない格子点 (たとえば Fig. 1 に V で示す) は空孔を示している。 δ' 相と判断される領域では, Li を多く含む原子層があり, その上の原子層における同じ領域は Al のみの相, さらにその上では Li を多く含む析出相となっており, これより $L1_2$ 型規則構造の形成が再現されていることがわかる。

3.2 母相中の溶質濃度変化

次に, 原子配列の特徴を明らかにするために Al-Li 二元合金, Cu 添加合金および Mg 添加合金についてシミュレーション結果をさらに解析した。Fig. 3 に母相中の溶質濃度 C の変化を, A.Q. での濃度 C_0 との差として示す。Fig. 3 より母相中の溶質濃度はシミュレーションの進行とともに減少することが示され, Cu 添加合金では二元合金とあまり差異がないのに対し, Mg 添加合金では二元合金に比べて溶質濃度の減少が速く, 析出が促進されていることがわかる。すなわ

Fig. 2 An example of atom arrangement in sequential four (100) sections in the Al-Li-Mg alloy aged for 5.0×10^7 Monte Carlo Steps at 463 K. The open, shaded and solid circles represent Al, Li and Mg atoms, respectively.

Fig. 3 Changes in the solute atom concentration in the matrix with Monte Carlo Steps (MCS) for Al-Li, Al-Li-Mg and Al-Li-Cu alloys aged at 463 K. The solute atom concentration is determined using all solute atoms which are not included in the δ' particles. In this work a δ' particle is defined as an aggregate containing 30 or more than 30 solute atoms.

ち, 母相中の溶質濃度の変化から Cu は δ' 相の形成にあまり影響を与えず, Mg は δ' 相の形成を促進することがわかった。

3.3 δ' 相のサイズ変化

次に, シミュレーションで得られた δ' 相の平均サイズの変化を Fig. 4 に示す。なお, ここでは, δ' 相のサイズを便宜上 δ' 相に含まれる溶質原子の個数として定義した。Fig.

Fig. 4 Changes in mean size of δ' particles with Monte Carlo Steps (MCS) for the three alloys aged at 463 K. Mean size is defined as the averaged number of solute atoms included in the δ' particles.

4に示すように、Cu添加合金は二元合金とほぼ同様の变化を示し、一方、Mg添加合金は二元合金およびCu添加合金に比べ、初期にはサイズの増大が大きく、その後逆転して小さくなることを見出された。

4. 考 察

Al-Li合金の析出過程は一般に、

過飽和固溶体 → 前駆構造 → δ' ($\text{Al}_3\text{Li} : \text{L}_{12}$ 構造)
→ δ ($\text{AlLi} : \text{B32}$ 構造) (3)

であるとされている。Al-Li系合金の低温時効および時効初期の相分解過程についてはChenら¹¹⁾によって熱力学的シミュレーションが行われ、また、Satoら^{12),13)}による高分解能電顕による検討が行われている。しかし、これまでAl-Li系合金の高温時効における δ' 相の析出現象に及ぼす第三添加元素の影響について詳しく検討した報告は少ない。

時効温度463 Kを想定した δ' 相形成の計算機シミュレーション結果から、母相中の溶質濃度の減少挙動はCu添加合金では二元合金とあまり差異がないのに対し、Mg添加合金では溶質濃度の減少が速くおこなっていることを見出された。また、 δ' 相のサイズは二元合金とCu添加合金とでは類似しているが、Mg添加合金でははじめサイズは大きい、途中から逆に小さくなることを見出された。そこで、 δ' 相の析出現象に及ぼす微量添加元素の影響のメカニズムを明らかにするため、Cu添加合金およびMg添加合金についてAl-Li二元合金と比較した。

4.1 Cu添加合金

まず、Cu添加合金ではFig. 1に示したように、Cu原子の大部分は母相中に固溶しており、また、Cu原子と空孔が結合する頻度も小さく、 δ' 相の析出挙動にほとんど影響を与えていない。このような結果が得られたのは、Table 1に示したように、Cu原子はLi原子とも空孔とも相互作用パラメータの値が大きく、いずれとも結合しにくい性質をもっていることによると考えられる。

Fig. 5 Occupation probabilities of additional elements within second nearest neighbors of vacancies. The broken line indicates the occupation probability for the random distribution.

Fig. 6 Occupation probabilities of Li atoms within second nearest neighbors of vacancies.

4.2 Mg添加合金

一方、Mg添加合金では δ' 相の析出が促進されることがシミュレーション結果から示された。シミュレーション結果によればAl-Li二元合金よりも母相中の溶質濃度が速く減少していた。そこで、なぜこのように析出挙動に変化が現れたのかを考察した。Al-Li二元合金に0.25 mol%のMgを添加して行ったシミュレーション結果 (Fig. 2) によれば、Mg原子 (Fig. 2の●印) の多くは δ' 相に含まれ、しかも母相との境界近傍に比較的多く存在していることがわかる。この結果から、Mg原子は空孔とともにLi原子のごく近傍に存在し、これによってLi原子の移動を容易にし、その効果により δ' 相の成長が促進されていると考えた。そこで、シミュレーション中におけるLi原子および微量添加元素と空孔との配置関係を調べた。Fig. 5は空孔の第1近接位置および第2近接位置にMgおよびCu原子が存在する確率を示す。横軸はモンテカルロ・ステップ (MCS)、縦軸は空孔の第1近接位置および第2近接位置に微量添加元素が存在する

Fig. 7 Energy changes with vacancy movement for three kinds of atom configuration. The open, shaded and solid circles represent Al, Li and Mg atoms, respectively.

確率を示している。結果は空孔と微量添加元素との相互作用の強さを直接反映している。すなわち、Cu に比べて Mg は空孔との相互作用パラメータが小さいため、比較的空孔の近くに存在している確率が高いことがわかる。なお、図中の破線で示した値は空孔と微量添加元素をランダムに配置したときに空孔の第 1 近接位置および第 2 近接位置に微量添加元素が存在する確率を示している。

次に各合金中で、空孔の第 1 近接位置および第 2 近接位置に Li 原子が存在する確率を Fig. 6 に示す。Fig. 6 で明らかに、特に約 1×10^6 MCS 以降において、Mg 添加合金中の空孔の周辺に Li 原子が存在する確率は他の合金中の場合に比べて高くなっている。これより Mg 添加合金中の Li は拡散に必要な空孔をより多く引き寄せていることがわかる。Fig. 5 および Fig. 6 の結果を考え合わせると、Mg は Li の近接位置に存在し、Li と空孔を結合しやすくさせていることが明らかになった。

そこで、Li の近くに Mg が存在することによって Li が空孔と結合しやすくなることを示すために 2 次元のモデルを用いて結合に伴うエネルギー変化の計算を行った。その結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 で白は Al 原子、斜線は Li 原子、黒は Mg 原子を示している。(a) の変化は単独で固溶している Li 原子に空孔が最近接位置に隣接する様子を示したものである。(a) の変化の前後での相互作用パラメータの変化は $+220 \text{ J/mol}$ であり、空孔が最近接に移ることによってエネルギーが高くなる。Table 1 に示したように、Li と空孔の相互作用パラメータは非常に小さい値であり、Li は空孔と結合しやすい性質を持っている。しかし、(a) の変化では、Li と空孔が隣接すると同時に、Li に隣接している Al 原子が離れ、非常に安定な Al と Li の第 1 近接における結合が失われる。このため Li は空孔を引きつけにくくなっているといえる。Li 原子の第 2 近接位置にもう 1 個の Li 原子がある場合も同様である。(b) に示すように空孔が Li 原子の最近接位置

Fig. 8 Occupation probabilities of Li atoms at second nearest neighbors of additional elements.

に移ることによる相互作用パラメータの変化は $+2948 \text{ J/mol}$ である。(b) の変化では安定な Al と Li の第 1 近接における結合が失われること、また、空孔のあった位置に Al 原子が移動することによって、新たに不安定な Al と Li の第 2 近接における結合が生じることによってエネルギーが高くなっている。

一方、Li 原子の第 2 近接位置に Mg 原子が存在するときの変化では、(c) に示すように、空孔が隣接することによってエネルギーが低下しており、空孔の移動が起こりやすいことを示している。このような結果は、Table 1 に示すように Mg と空孔は相互作用パラメータが小さく、結合しやすい性質をもつことに加えて、Mg は Al と排斥しあうので Al が Li の最近接位置から離れやすくなることによるものである。

4.3 Mg/Li/Vacancy 複合体の形成

これまで述べたように、Mg が Li 原子の第 2 近接位置に存在することによってエネルギー的に Li 原子が空孔を引きつけやすくなっていることが理解される。また、Mg が上述の効果をもつためには Mg 原子の多くが Li 原子の第 2 近接位置に実際にきていることが重要である。そこで、Fig. 8 に微量添加元素の第 2 近接位置に Li 原子が存在する確率を示した。Fig. 8 に示されるように Mg は Cu と比較して Li の第 2 近接位置、すなわち、 δ' 相中における Li サイトに存在している確率が高い。したがって、Mg 原子は Li 原子の近傍に空孔を呼び込むための条件を備えた特徴的な元素であることがわかった。このように Mg, Li および空孔が結びついたものを Mg/Li/Vacancy 複合体と呼ぶことにすれば、この複合体の形成によって Mg 添加合金では δ' 相の析出が促進されることが推測される。また、複合体がクラスターや δ' 相に容易に発達するとすれば、 δ' 相の数密度も大きくなるものと考えられる。ここでは示していないが、 δ' 相の数密度は Mg 添加合金が最も大きい。また、そのために Mg 添加合金では Fig. 4 に示したように途中から δ' 相のサイズの増大が抑制されるものと考えられる。

本シミュレーションでは溶質原子および微量添加元素がランダムに配置した状態から相分解を開始させた。Al-Li 合金ではこれまでの研究から焼入れ時に、すでに規則化が進展

し、時効のごく初期に相分解が開始することが知られている¹⁴⁾。したがって、本シミュレーションでは焼入れが完全に行われたことを仮定していることになる。あるいは、時効温度への直接焼入れ・時効に対応すると考えられる。焼入れ時に形成される規則構造あるいは相分解構造を初期条件として想定したシミュレーションは今回は行っておらず、これらの構造がその後の相分解にどのような影響を及ぼすかは明らかでない。今後、種々の初期構造を設定して δ 相が形成される挙動を検討する必要があると考えている。

5. 結 言

Al-Li 二元合金に Cu および Mg を微量添加し、 δ' 相の析出挙動に及ぼす微量添加元素の影響についてモンテカルロ法による計算機シミュレーションを行い、検討した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) モンテカルロ法による計算機シミュレーションにより $L1_2$ 型規則構造をもつ δ' 相の析出挙動、粒子サイズおよび母相濃度変化などを再現することができた。また、 δ' 相の析出挙動の再現において、各溶質原子と空孔との相互作用を考慮することが重要である。

(2) Cu の微量添加は δ' 相の析出挙動にあまり影響を及ぼさないが、Mg の微量添加は δ' 相の形成を促進する。また、Mg 添加合金では二元合金および Cu 添加合金に比べ δ' 相のサイズが初期は大きい、途中から逆転して小さくなる。

(3) 計算機シミュレーションの結果、Mg は Li の第 2 近接位置に存在しやすく、また、Mg は空孔の近くに存在しや

すいため、結果として Mg は Li の最近接位置に空孔を引きつけやすくしている。すなわち、Mg/Li/Vacancy 複合体が形成される。この複合体は δ' 相の形成を促進する。

本研究のシミュレーションを行うに当たり、助言をいただいた早稲田大学齊藤良行教授に感謝の意を表します。また、本研究の一部は財団法人軽金属学会の研究助成金によったことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 林 信男, 菅野幹宏, 鈴木 寿: 軽金属, **32** (1982), 350 など.
- 2) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **47** (1983), 91.
- 3) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **48** (1984), 8.
- 4) F. Soisson, A. Barbu and G. Martin: Acta metall. mater., **44** (1996), 3789.
- 5) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **59** (1995), 694.
- 6) J. K. Lee: Metall. Trans. A, **22A** (1991), 1209.
- 7) M. Doyama and J. S. Koehler: Acta Metall., **24** (1976), 871.
- 8) S. Hirose, T. Sato, J. Yokota and A. Kamio: Mater. Trans. JIM, **39** (1998), 139.
- 9) J. S. Garland and J. M. Sanchez: Proc. Symp. On the Kinetics of Ordering Transformations in Metals, San Diego, (1992).
- 10) 藤川辰一郎: 研究部会報告書 No. 21, 軽金属学会, (1989), p. 22.
- 11) Long-Qing Chen and A. G. Khachaturyan: Acta Metall., **39** (1991), 2533.
- 12) T. Sato and A. Kamio: Trans. JIM, **31** (1990), 25.
- 13) T. Sato, N. Tanaka and T. Takahashi: Trans. JIM, **29** (1988), 17.