研究ノート

Al-Li 合金における δ' -相 (Al_3Li) および δ -相 (AlLi) の溶解度線

藤川辰一郎*

Solvuses of δ' phase (Al_3Li) and
 δ phase (AlLi) in Al-Li alloys

Shin-ichiro FUJIKAWA*

(Received July 7, 1986)

1. 緒 言

平衡状態図および準安定状態図は地味な研究対象ではあるが、材料研究の地図ともいえる重要なものであり、最近では材料開発の指針とする必要性が再認識されてきている。Al-Li 合金も例外ではなく、この合金の各方面からの研究にとって、この系の正確な状態図は最も基本的な物性の一つである。Al-Li 系状態図の Al 側は確立されたかのように思われてきた。しかし最近の各種の研究から必ずしもそうではないことが次第に明らかになってきた。特に、平衡相である δ -相 (AlLi) および準安定相である δ' -相 (Al_3Li) の溶解度線の比較的低い温度領域での実験結果については再検討の時期にきているといえよう。ここでは、Al-Li 合金の δ' -および δ -相の溶解度線に関する従来の数多くの結果を解析し、その問題を指摘しておこう。

Fig. 1 は 823 K から水焼入れ後 533 K で 43.3 ks の時間効した Al-9.06 at.%Li 合金の母相中に共存している球状の δ' -相および巨大な δ -相を示している。 δ -相は Al-Li 合金のじん性および耐食性劣化の原因の一つになっており、 δ -相を制御することは今後、益々重要になってくると思われ、その溶解度線に関する正確なデータは極めて重要である。さらに、強化相である δ' -相の正確な溶解度線は、適切な熱処理条件を決定する上で重要であるばかりでなく、 δ' -相の成長、粗大化、 δ' -相と δ -相の食い合いおよび粒界近傍の PFZ の形成などの多

くの現象の解析にとつて必須のものである。Al-Li 合金の δ -および δ' -相の溶解度線に関する従来の研究^{2)~17)}の発表年、温度範囲および方法を、それぞれ、Table 1 および Table 2 に示した。本格的な研究は、旧カイザー・ウイヘルム金属研究所の Grube に始まり、実に 50 年の歴史があり、数々の方法で研究がなされていることがわかる。Table 1 に示した発表年から、この系の平衡状態図の研究は、Al-Li 合金の開発の浮き沈みの歴史とよく対応していることは興味深い。

2. Al-Li 系の計算状態図

Al-Li 系の熱力学的データが比較的充実していること

Fig. 1 Al-9.06 at.%Li alloy aged at 533 K for 43.3 ks, showing the very large δ precipitate and the spherical δ' precipitate¹⁾.

* 東北大学工学部 (仙台市)。Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai).

Table 1 δ (AlLi) solvus in Al-Li alloys

Worker	Year	Temperature range (K)	Method
Grube ²⁾	1935	383-813	resistivity
Vosskühler ³⁾	1937	496-852	hardness, resistivity
Nowak ⁴⁾	1956	373-873	optical microscopy
Jones ⁵⁾	1958	473-873	optical microscopy
Costas ⁶⁾	1962	473-873	resistivity, hardness
Levine ⁷⁾	1963	423-823	optical microscopy, lattice constant
Nozato ⁸⁾	1977	473-753	calorimetry
Saboungi ⁹⁾	1977	373-869	thermodynamic calculation
Wen ¹⁰⁾	1980	673-873	galvanic cell
McAlister ¹¹⁾	1982	373-869	thermodynamic calculation
Sigli ^{12,13)}	1986	350-869	calculation by CVM

Table 2 δ' (Al₃Li) solvus in Al-Li alloys

Worker	Year	Temperature range (K)	Method
Noble ¹⁴⁾	1971	543-573	electron microscopy
Williams ¹⁵⁾	1975	523-616	electron microscopy
Nozato ⁸⁾	1977	503-573	calorimetry
Cocco ¹⁶⁾	1977	293-473	small angle X-ray scattering
Ceresara ¹⁷⁾	1977	293-473	small angle X-ray scattering
Sigli ^{12,13)}	1986	350-750	calculation by CVM

Δ = [37Sha]; + = [76Myl]; ∇ = [59Jon]; $\diamond$ = [63Lev]; X = [62Cos]; $\square$ = [80Wen]; $\circ$ = [80Vel]; $\blacksquare$ = [71Nob]; $\boxtimes$ = [78Wen]; $\oplus$ = [75Wil]. A. J. McAlister, 1982

Fig. 2 The phase diagram of the Al-Li system¹¹⁾ calculated using the thermodynamic method. The experimentally determined δ solvus data points also are shown.

Fig. 3 The phase diagram of the Al-Li system¹³⁾ calculated using the cluster variation method. The metastable δ' field is denoted by dashed lines; the predicted metastable miscibility gap is shown in dot-dashed lines. The experimentally determined δ' solvus data points also are shown.

もあつて、通常の熱力学的計算による研究^{9),11)}およびクラスター変分法¹⁸⁾による研究^{12),13)}が最近、数多く発表されるようになってきた。そのような計算状態図中の δ -および δ' -相の溶解度線は、両方の溶解変線の実験結果の妥当性を検討する上で重要な資料の一つになる。原理的には、状態図は、その系の熱力学的計算によつて構成できるはずのものである。特に拡散速度が小さいために、正確な溶解度の測定が困難な低温領域での測定結果の検討には計算状態図は有用であると思われる。そのような計算状態図の計算は、熱力学的なデータおよび適当な近似を用いて行われるため、逆に言えばその結果の信頼性はそのデータおよび近似法の正確さに依存することに注意しなければならない。**Fig. 2**は、McAlister¹¹⁾が熱力学的計算によつて決定したAl-Li系の計算状態図である。**Fig. 3**は、Sigliら^{12),13)}がクラスター変分法によつて決定したAl-Li系状態図である。 δ -および δ' -相の溶解度線((a)および(b)曲線)以外に、形成挙動、熱的安定性および構造などが、現在、十分に解明されていないG.P.ゾーンのmiscibility gap((c)曲線)も示されている。**Fig. 2**および**Fig. 3**に示した計算状態図中の δ -および δ' -相の溶解度線と実験結果との比較については後述する。

3. 異なる方法で決定されたAl-Li合金における δ -相の溶解度線の比較

Fig. 4はTable 1およびTable 2中の異なる研究者による δ -および δ' -相の溶解度の温度依存性を示している。**Fig. 4**中の4本の曲線(a), (b), (c)および(d)は、それぞれ、Jonesら³⁾による δ -相の溶解度線、**Fig. 2**に示したMcAlisterの計算状態図¹¹⁾中の δ -相の溶解度線お

Fig. 4 Comparison²⁹⁾ of the δ and δ' solvus in the Al-Li system obtained by different workers. The curves (c) and (d) correspond to the most frequently cited δ and δ' solvus in recent papers. Our value²⁹⁾ of the matrix concentration in equilibrium with the δ' precipitate of infinite size is also shown. The value is obtained by extrapolating the linear plot of average Li content in the Al matrix versus $t^{-1/3}$ to infinite time ($t^{-1/3}=0$).

よび最近の論文でしばしば引用されている δ -および δ' -相の溶解度線である。約750 K以上の温度範囲では各研究者の値はほぼ一致している。この温度範囲では、Al中のLiの拡散速度が大きく¹⁹⁾、平衡に近い状態が比較的容易に得られやすいためおよびLi濃度が高いため α -固溶体と($\alpha+\delta$)の二相状態の区別がいずれの方法でも容易なためと思われる。約750 K以下の温度範囲では、温度の低下につれて、異なる研究者の溶解度のデータは、(a), (b)または(c)の曲線の近傍に位置する3つのグループに分けられる。このように著しい差異が生ずる原因として、温度の低下につれてAl中のLiの拡散速度が小さくなり、平衡に到達するのに長時間を要すること以外に、低濃度のAl-Li合金の母相において δ -相の形成が容易でないため、正確な溶解度の決定には熱処理および決定の方法にいくつかのむずかしさがあると思われる。筆者¹⁹⁾およびMcAlister¹¹⁾は、28年前のJonesらの結果を再評価すべきであると考えている。

多くの実験結果の中で、彼らの結果は広い温度範囲にわたつて真の溶解線に、現在、最も近いものと思われる。彼らの原論文に示されている溶解度線の測定結果を**Fig. 5**に示した。彼らは、848 Kで溶体化処理した後、溶解度を測定する所定の温度に急冷し、その温度で十分に長く保持した後、水焼入れした。その場合の焼なまし時間は、Al中のLiの拡散係数の最近の結果²⁰⁾を用いて計算した平均拡散距離、および δ -相からLiがAl中へ単位時間および単位距離当り固溶する速度からみると、ほぼ満足できるものである¹⁹⁾。彼らは、そのようにして作製した試料の表面を注意深く研磨した後、光学顕微鏡

Fig. 5 Solid solubility of lithium in aluminum according to Jones⁵⁾.

観察によつて、 δ -相の有無を詳細に調べ、Fig. 5に示したように、一相領域と二相領域を判定している。彼らの熱処理方法、すなわち、溶体化温度から所定の温度に急冷する方法は、溶解度測定のための一般的熱処理方法、すなわち、溶体化温度から水焼入れ後、低温側から温度を上昇させ、それぞれの温度で保持し、組織および物性の変化を測るよりも δ -相の溶解度決定の方法として適切であつたことが予想される。

Al-Li合金では、 δ' -相が水焼入れ中および室温時効中にも容易に生成し、さらに δ' -相の熱的安定性が高い。そのため、後者の熱処理では比較的低い温度で δ -相だけを生成させることおよびいつたん生成した δ' -相を溶解させて δ -相だけを残存させることは困難である。彼らの熱処理方法は一種の焼入れ中断処理のため、 δ' -相の形成が抑制され、 δ -相が十分に形成されたものと思われる。彼らの溶解度(C)の温度依存性は、筆者の解析¹⁰⁾によれば、次式でよく表される。

$$C = (214 \pm 3.9) \exp \left\{ - \frac{(19.6 \pm 0.1)}{-3.8} \times \text{kJ mol}^{-1} / RT \right\} \text{at. \%} \quad (1)$$

なお、彼らの用いた試料には、0.01 mass% Naが含まれるから信頼性に欠けるという批判もある。しかし、0.02および0.0006 mass% Naを、それぞれ、含有する試料について行われたCostasの研究⁶⁾およびNowakの研究⁴⁾の結果を考慮すると、微量のNaによつて δ -相の溶解度が小さくなつたと考えることは困難である。

彼らの低温領域での測定結果は、Fig. 1およびFig. 2に示した計算状態図中の δ -相の溶解度線にほぼ近くな

つていることは、その妥当性を裏づけるものである。しかし、その絶対値は、光学顕微鏡観察のため満足できるものではなく、新たな測定が必要であることはいうまでもない。断熱型比熱測定から得られるAl合金の状態図の情報は、その熱処理条件および比熱—温度曲線の解釈が適切であれば、信頼できるものである²¹⁾。Nozatoら⁸⁾によるAl-7.35および9.74 at.% Li合金の比熱—温度曲線にみられる δ -相の溶解に起因した吸熱のピーク温度(T_{peak})および終了温度(T_{End})がFig. 4に示したように、Jonesらの溶解度線(a)の近傍にあることは、Jonesらの溶解度線の高温度領域での結果の信頼性を裏づけるものである。しかし、Nozatoら⁸⁾による6.3 at.%以下のLiを含有するAl-Li合金の比熱—温度曲線の高温度側の吸熱ピークの彼らの解釈には問題があり、彼らの低温領域での δ -相の溶解度線には疑問がある。Costasら⁶⁾の760 K以上の温度での溶解度の結果は、十分に長い焼なまし時間のため、信頼性が高いと思われる。しかし、1~2 K min⁻¹の速度で連続的に冷却しながら電気抵抗を測定し、その温度依存性の屈折点の有無に基づいて推定した498 Kで6.4 at.%という大きな溶解度は極めて信頼性に乏しいといえるだろう。なぜならば、このような決定方法では、低濃度のAl-Li合金において δ -相を十分に析出させることは困難であり、さらに δ -相の検出の感度の点からも極めて不十分である。電気抵抗測定によつて、平衡相に対する溶解度を正確に決定しようとするならば、Al中のAu²²⁾、Si²³⁾、Sc²⁴⁾およびGe²⁵⁾の固溶度決定の研究で筆者らが行つたように、高温側から段階的に温度を下げ、各温度での平均拡散距離がほぼ等しくなるように十分に焼なましした試料について、液体窒素温度で電気抵抗を測定し、比抵抗対溶質原子濃度のプロットの屈折点から決定するのが、最も正しい結果が得られる方法である。Levineら⁷⁾が用いている格子定数測定による溶解度の決定も、低濃度の合金では感度の点から適当ではない。なぜならば、格子定数がAl-Li合金の δ -相の体積分率の変化に敏感に反映しないため、 δ -相を析出させた比較的低濃度のAl-Li合金の格子定数が純Alのそれに近くなり、その溶解度を大きく見積る可能性が大きい。したがつて、彼らの625 K以下のデータの信頼性は疑わしい。Wenら¹⁰⁾の方法は、焼なまし時間の点からみると満足できるものではない。しかし、彼らの高温領域のデータはJonesらの溶解度(a)の近傍にある。温度の低下につれて、彼らのデータはMcAlisterの溶解度線(b)の近傍に位置するようになる。

なお、McAlister¹¹⁾はWenらの測定した熱力学的データ¹⁰⁾を多く用いて計算を行つているため、当然ながら、両者の溶解度線はほぼ一致している。Nowak⁴⁾の低温領域での溶解度は、他の研究者のそれよりも著しく異なつ

ている。彼の研究では、最初に473 Kで259 ksの時間時効した後、488 Kで259 ksの時間など順次に温度を上げて光学顕微鏡観察によって δ -相の有無を判定して溶解度を推定した。この熱処理方法では、 δ -相の溶解が低温領域では容易に起らず、最初からかなりの量の δ' -相が δ -相と共存していたと考えられる。したがって、この不適切な熱処理のため低温領域で極めて小さな溶解度を報告したものと考えられる。773 K以上の温度での彼の結果は他の結果にほぼ等しくなっている。この結果は、すでに述べたように、高温領域ではLiの拡散が十分に起こり、彼の熱処理方法でも平衡に近い状態が得られていることを示すものである。

粒界近傍の無析出物帯 (PEZ) 内では、粒界から十分に離れた母相内におけるよりも極めて短時間で、いわば局所平衡になると考えられている。したがって、PEZ内の溶質原子の濃度プロファイルから、平衡相および準安定相に対する溶解度を推定することができる^{26), 27)}。Williamsら²⁸⁾は623 Kで300 sの時間、時効したAl-12.9 at.% Li合金のPEZ内のLi濃度プロファイル进行分析電子顕微鏡で測定している。この結果から筆者が見積った、Liの枯渇量が最大で、粒界に最も接近した母相内のLi濃度 (C_{δ}) をFig. 4に示した。この場合、粒界上の巨大な δ -相は、Li濃度プロファイルを測定した場所から約1 μm 離れた場所に位置している。その C_{δ} は6.0 at.%であり、Fig. 4中の(c)曲線から予想されるよりも約2 at.%も小さくなっており、(a)曲線と(b)曲線の間に位置している。

4. δ -相に対する溶解度のアレニウム型プロット

測定された溶解度線が正しいかどうかを判定する有力な方法の一つに、溶解度のアレニウス型プロットがある。特に高濃度でない限り、溶解度の対数を温度の逆数に対してプロットすると、ほぼ一本の直線になることは経験的および熱力学的に知られている。溶解度の測定値のアレニウス型プロットが非直線的になる原因として、次のようなことが考えられる。1) 低温領域での焼なまし時間が十分に長くないため、拡散距離が短かすぎ、平衡状態からかなりはずれている、2) 低温領域での小さな溶解度に対する測定感度が低く、真の溶解度よりも大きく見積っている、そして3) 熱処理方法が適切でなく、2つの析出相に対する溶解度を同時に測定している。溶解度の測定値のアレニウス型プロットが全温度範囲で一本の直線で表せるからといって、必ずしも溶解度の絶対値が正確であるという保証にはならないが、しかしその測定結果が真の溶解度線にかなり近い傾向を示していることの一つの根拠になる。Fig. 6はFig. 4に示した異なる

Fig. 6 Comparison²⁹⁾ of the Arrhenius plots for the δ' and δ solvuses in the Al-Li system obtained by different workers. Our value²⁹⁾ of matrix phase concentration in equilibrium with the δ' precipitate of infinite size is also shown.

研究者による δ -および δ' -相に対する溶解度の対数を温度の逆数に対してプロットしたものである²⁹⁾。

Fig. 6から、3つののはつきりした傾向がみられる。第1に、Jonesの溶解度線(a)は一本の直線上に極めてよくのついている。その温度依存性は、すでに(1)式で表されることを示した。さらに、高温領域では他の研究者の多くのデータも(1)式の直線の近傍に位置している。第2に、McAlisterの計算状態図上の溶解度線(b)も、当然ながら、一本の直線で表される。全温度範囲にわたって、その直線よりやや下に位置する溶解度の実験データがかなりみられる。第3に、Costas, LevineおよびNozatoの溶解度は全温度範囲で一本の直線で表すことができず、650 K以下の彼らのデータは彼らの高温領域のデータの延長から予想されるよりも著しく上にずれている。この結果からも、650 K以下のCostas, LevineおよびNozatoの溶解度の結果は疑わしいことが容易にわかるであろう。

5. 異なる方法で決定されたAl-Li合金の δ' -相の溶解度線の比較

δ' -相の発見が比較的新しいため、 δ' -相の溶解度線に関する実験的研究も、 δ -相のそれに比べると多くはない。Fig. 4に示した(d)曲線、すなわち電子顕微鏡観察による高温領域の結果¹⁵⁾とX線小角散乱法による低温領域での結果^{16), 17)}を組合せた曲線が正確な結果であ

るとして多くの論文に引用されている。Fig. 6 に示したように、 δ' -相の溶解度線のアレニウス型プロットは全温度範囲で一本の直線で表されない。X 線小角散乱のデータは、高温領域のデータの延長から予想されるよりも大きくなっている。Cocco ら^{16), 17)}のデータによると、 δ' -相の溶解度の温度依存性は極めて小さく、473 K から 293 K まで温度が低下しても、その溶解度は 1.4 at.% しか低下していない。Fig. 3 に示した Sigli らの計算状態図によると、約 470 K 以下の温度での Cocco らのデータは、計算された δ' -相の溶解度線からのずれが著しく大きくなっている。Cocco らは、異なる組成の Al-Li 合金の X 線小角散乱曲線の解析から、母相中の Li 濃度を見積り、 δ' -相の溶解度を決定している。しかし彼らの時効時間は、Al 中の Li の平均拡散距離の立場から検討すると、まだ十分に準安定平衡になつていない試料の母相濃度を見積つた可能性が大きい。さらに、その解析方法にも問題がある。十分に長く時効した試料について、類似の方法による新たな研究が必要と思われる。さらに、高温領域での電子顕微鏡観察による δ' -相の溶解度線の決定も断片的であり、より詳しい研究が必要であろう。

筆者ら²⁹⁾は、最近、電気抵抗測定と電子顕微鏡を組合さる方法²³⁾によつて、Al-Li 合金の 473 K 時効での δ' -相のオストワルド成長を研究し、 δ' -相と母相の間の界面自由エネルギー、有効拡散係数および平衡溶解原子濃度を決定した。この場合の平衡溶質原子濃度は、無限大の時間で無限大の大きさの δ' -相と平衡になつている母相中の Li 濃度に相当する。この値は、 δ' -相の溶解度線が正確に決定されているならば、その溶解度線から予想される値にはほぼ等しくなるはずである。しかし、Fig. 4 および Fig. 5 に示したように、筆者らの値 (2.43 at.% Li) は Cocco らの溶解度線から予想される値よりも著しく小さくなっている。この結果および Sigli の計算状態図中の δ' -相の溶解度線は Cocco らの結果が必ずしも正しくないことを示しているといえよう。さらに、X 線小角散乱法による Al-Li 合金の δ' -相のオストワルド成長の研究³⁰⁾においても、低温時効で無限大の時効時間に外そうして得られた δ' -相と平衡する母相中の Li 濃度は Cocco らの溶解度線から予想されるよりもかなり小さい。この結果も、Cocco らの溶解度線が再検討されるべきことを示している。Welpmann ら³¹⁾の Al-Li 合金に関する最近の集録でも、 δ' -相の溶解度線に関して、従来の結果を疑問視している。

6. 結 論

Al-Li 合金の δ' -相 (Al_3Li) および δ -相 (AlLi) の溶解度線に関する従来の結果を解析し、その問題点を考

察した。多くの実験結果が発表されているにもかかわらず、低温領域での両方の溶解度線は、現在、まだ十分に確定していないことを示した。Al-Li 合金の最近の論文でしばしば引用されている Fig. 3 中の (c) および (d) 曲線は、低温領域でのそれらの決定法に問題があり、必ずしも正確な溶解度線ではないことに注意しなければならない。今後、さらに、低温領域での両方の溶解度線の各種の方法で再測定することが必要であろう。また、現在、まだ十分な研究がなされていない G.P. ゾーンの miscibility gap についても、今後詳しい検討が望まれる。

本研究は文部省科研費 (No. 56550440) の補助によつてなされたものである。

参 考 文 献

- 1) 齊藤英之 (東北大学博士課程) より提供。
- 2) G. Grube, L. Mohr and N. Breuning: *Z. Elektrochem.*, **41** (1935), 880.
- 3) H. Vosskuhler: *Metallwirtschaft*, **16** (1937), 907.
- 4) S. K. Nowak: *Trans. Met. Soc. AIME*, **206** (1956), 553.
- 5) W. R. Jones and P. P. Das: *J. Inst. Metals*, **87** (1958-59), 338.
- 6) L. P. Costas and R. P. Marschall: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 970.
- 7) E. D. Levine and E. J. Rapperport: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 1204.
- 8) R. Nozato and G. Nakai: *Trans. Japan Inst. Met.*, **18** (1977), 679.
- 9) M. L. Saboungi and C. H. Hsu: *CALPHAD*, **1** (1977), 237.
- 10) C. J. Wen, W. Weppner, R. A. Boukamp and R. A. Huggins: *Met. Trans., B*, **11B** (1980), 131.
- 11) J. A. McAlister: *Bull. Alloy Phase Diag.*, **3** (1982), 177.
- 12) J. M. Papazian, C. Sigli and J. M. Sanchez: *Scripta Met.*, **20** (1986), 201.
- 13) C. Sigli and J. M. Sanchez: *Acta Met.*, **34** (1986), 1021.
- 14) B. Noble and G. F. Thompson: *Metal Sci. J.*, **5** (1971), 114.
- 15) D. B. Williams and J. W. Edington: *Metal Sci.*, **9** (1975), 529.
- 16) G. Cocco, G. Fagherazzi and L. Schiffini: *J. Appl. Cryst.*, **10** (1977), 325.
- 17) S. Ceresara, G. Cocco, G. Fagherazzi and L. Schiffini: *Phil. Mag.*, **35** (1977), 273.
- 18) C. Sigli and J. M. Sanchez: *Acta Met.*, **33** (1985), 1097.
- 19) 藤川辰一郎: 第28回軽金属学会シンポジウム「Li を含むアルミニウム合金」論文集, p. 26, 1986.
- 20) C. Moreau, A. Allouche and E. J. Knystatas: *J. Appl. Phys.*, **58** (1985), 4582.
- 21) 藤川辰一郎: 「高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質」, p. 39 軽金属学会, 1985.
- 22) 藤川辰一郎, 平野賢一: 日本金属学会誌, **10**

- (1974), 929.
- 23) 藤川辰一郎, 及木義則, 平野賢一: 軽金属, **29** (1979), 331.
- 24) S. Fujikawa, M. Sugaya, M. Takei and K. Hirano: *J. Less-common Metals*, **63** (1979), 87.
- 25) S. Fujikawa, Y. Izeki and K. Hirano: to be published.
- 26) S. M. Merchant, M. R. Notis and P. B. Williams: *Met. Trans. A* **14A** (1983), 1825.
- 27) D. B. Williams and J. W. Edigton: *J. Microscopy*, **108** (1976), 113.
- 28) D. B. Williams and J. W. Edigton: *Phil. Mag.*, **30** (1974), 1147.
- 29) S. Fujikawa, Y. Izeki and K. Hirano: *Scripta Met.*, **20** (1986), No. 9.
- 30) F. Livet and D. Bloch: *Scripta Met.*, **10** (1985), 1147.
- 31) K. Welpmann, M. Peters and T. H. Sanders: *Aluminum*, **60** (1984), 641.