Al-3% Li 合金からの Al_3Li の析出および Al_3Li の諸性質

田村 学* 森 勉** 中村正久**

Manabu Tamura, Tsutomu Mori and Tadahisa Nakamura: Precipitation of Al_3Li from an Al-3% Li Alloy and Some Properties of Al_3Li . An X-ray and electron microscopic study on an aged Al-3% Li alloy, containing ordered precipitates, Al_3Li , was performed. For the X-ray experiment, single crystals were used. The volume fraction of Al_3Li , lattice constant of constrained Al_3Li and average lattice constant of the aged alloy were determined from (300) and (400) reflections with their integrated intensities. From analyses of these data with elasticity theory it was found that the misfit parameter of Al_3Li is -0.3% and the lattice constant of unconstrained Al_3Li is $4.038(3)\text{\AA}$. The diameter of Al_3Li was determined directly from electron micrographs. It was found that in the later stage of aging at 200°C , the growth of Al_3Li can be described as Ostwald ripening. Interfacial energy between the Al_3Li particle and the matrix was determined to be 180 erg/cm^2 by using Lifshitz-Wagner's formula. The antiphase boundary energy on the (111) plane of Al_3Li was determined as 195 erg/cm^2 by observing the equilibrium separation distance of super dislocations. This value led to a high critical temperature of order-disorder transition of Al_3Li , i. e. 537°C . This conclusion was also supported from the X-ray observation that even in an as-quenched alloy after solution treatment at 550°C for 3 hr, weak super reflection of Al_3Li was detected.

(Received April 24, 1970)

I. 緒 言

Al 基 Li 合金における X 線および電子線的研究によれば, Al_3Li は低温時効により中間相として析出する⁽¹⁾⁽²⁾. その結果によれば, Al_3Li は L_{12} 型規則格子を形成しており, 球状であり, 母相との整合性が非常に良いことがわかっている. 格子定数は, $4.038^{(1)}$ または $4.01 \pm 0.01\text{\AA}^{(2)}$ といわれており, 母相の格子定数よりも僅かに小さい. 愿山ら⁽²⁾は, 透過電子顕微鏡観察より, 格子定数の値から予想されるように, 析出相による格子歪(いわゆる misfit)であり, 本文では, 以下格子歪という言葉を使う)が非常に小

さいことを報告している. しかし, Al_3Li 規則格子の物理的性質(弾性係数および逆位相境界エネルギーなど)については報告がない.

Al 基 Li 合金の焼入れ時効硬化は, Al-Cu 合金の場合と同じように時効硬化が著しく, 硬化の原因は中間相 Al_3Li の析出によるものである⁽¹⁾⁽³⁾. 合金の析出硬化については, 優れた集録⁽⁴⁾があり, 析出相の性質(たとえば, 格子歪⁽⁵⁾, 母相と析出相の界面エネルギー⁽⁶⁾, 規則格子を形成している粒子の逆位相境界エネルギー⁽⁷⁾および弾性係数の相違⁽⁸⁾など)と密接な関係があるが, 現在までのところ, Al-Li 合金の時効硬化の機構を解明するには, 中間相 Al_3Li

* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

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

(1) J.M.Silcock: J.Inst.Metals, **88** (1959/60), 357.

(2) T. Yoshiyama, K. Hasebe and M. Man-nami: J. Phys.Soc.Japan, **25** (1968), 908.

(3) W. R. D. Jones and P. P. Das: J. Inst Metals, **88** (1959/60), 435.

(4) A. Kelly and P.B.Nicholson: Progress in Material Science, Pergamon Press, **10** (1963), 148.

(5) N.F.Mott and F.R.N.Nabarro: *Rept on Strength of Solids*, London, Phys.Soc., (1948), p.1.

(6) M.E.Fine: *The Strengthening of Metals*, Reinhold Pub., (1964), 141.

(7) R.O.Williams: Acta Met., **5** (1957), 241.

(8) たとえば, このことについての実験的な裏付けとして, 空孔による焼入れ硬化がある. R.Maddin and A.H.Cottrell: Phil Mag., **46** (1955), 735.

の諸性質についての報告が不足している。Al₃Li の格子定数について考えてみても、Motto-Nabarro の式に従って析出硬化量を計算するときに、実際に必要な値、格子歪 $\epsilon = \frac{1}{a_m} \cdot \frac{da}{df}$ (a_m は析出量が零のときの格子定数すなわち母相の格子定数で、 f は Al₃Li の析出量である。da/df は析出することによる巨視的格子定数の変化率を意味する) は報告されていない。

そこで本報では、この合金系の時効硬化の機構を明らかにするための基礎的なデータを得るという立場から、Al₃Li の析出現象を、X線および電子線により調べ、かつそのとき明らかになった中間相の性質について報告する。

X線による研究においては、X線ディフラクトメーターを使用して、格子定数および積分強度測定より析出相 Al₃Li の析出量を求めた。時効にともなう格子定数 a の変化と析出量 f の変化より、格子歪 $\epsilon = \frac{1}{a_m} \cdot \frac{da}{df}$ を求め、さらに、弾性論を基礎にした Eshelby⁽⁹⁾ の解析にしたがって、規則格子 Al₃Li と母相の弾性係数の違いを考慮に入れて、単体の Al₃Li の格子定数を求めた。なお、この合金系の塑性を調べるために単結晶を作成することができたので、格子定数の測定および析出量の決定には、歪のない時効した試料が望ましいと考え、これらの測定に際しては、単結晶を時効して試料とした。格子定数の測定には、X線のほか、密度の測定からも補足した。

電子顕微鏡観察においては、析出相の平均径を時効時間に対して求め、Lifshitz-Wagner の式⁽¹⁰⁾ を用いて解析し、母相と析出相の界面エネルギーを求めた。さらに規則格子に特有な super-dislocation を観察し、その平衡離反距離より Al₃Li 格子の {111} 面上の逆位相境界エネルギーを求めた。

II. 実験方法

99.99% Al と 99% Li より、Al-3 wt% および Al-4.5 wt% Li 合金の圧延材を作成した。さらに、X線による研究のために、単結晶を使用した。Al-4.5 at% Li 合金をブリッチマン炉で再溶解して、目的の Al-3 wt% Li 合金の単結晶を作成した。Al-Li 合金の溶解には、Li と反応しにくいアルミナるつぼ⁽¹¹⁾ または酸化ベリリウムるつぼ⁽¹²⁾ が使用されているが、経済的な配慮から単結晶作成に際しては、アルミナるつぼを工夫して使用した。なお Al-Li 合金の溶解には、通例 Al 合金の溶解に使用される黒鉛るつぼは Li と炭素が激しく反応するため使用できない。アルミナは

成形性が悪いので、るつぼとして、純鉄のるつぼの内壁にアルミナを厚さ 0.4 mm ほど溶射したものを使用した。再溶解中に含有 Li は蒸発したり、るつぼ材のアルミナと反応するためかなり消耗するので、最終的には溶解温度および時間を調節して所定の Al-3 wt% Li 合金を作成した。溶解雰囲気は、高純度アルゴンガスである。この方法によれば、最大 3.5×15×200 mm ほどの単結晶が得られた。Li の含有量については、Li₂CO₃、HCl、および Al 粉からなる標準溶液を基準として flame-photometer を用いて分析した。結果は 2.6 wt% (9.5 at%) であった。これ以後濃度についてはおもに at% で表示する。

圧延材または単結晶を所要の寸法に加工した後、硬質ガラス中にアルゴンガスと共に封入し、550°C で 3 hr 溶体化処理した後、0°C の氷水中に焼入れ、直ちに 200°C の油浴にて等温時効を施し測定用試料とした。封入したガラス管は焼入れと同時に割れるので試料は十分急冷されていると考えている。緒言において述べたように、本研究は、析出相 Al₃Li の物理的性質の測定を主な目的としたので、時効温度として便宜上 200°C を選んだ。

格子定数および析出量の測定には、X線ディフラクトメーターを使用した。焼入れ時効した単結晶は表面層を腐食液 (HNO₃ 3, HCl 9, H₂O 10, HF 2) で除去した後、結晶方位を調整し、CuK α 線を照射して (300) および (400) 回折線を得た。X線の照射面積は 1 mm² 程度である。

透過電子顕微鏡観察用に、圧延材 (厚さ 0.6 mm) を用意して焼入れ時効後電解研磨で 0.4 mm とした。さらに Jet 研磨法と電解研磨法を組合せて観察用試料を作った。電解研磨液は HClO₄ 1 : C₂H₅OH 4 である。

密度測定には空気中およびアルコール中で重量を測定した。Al-Li 合金の場合室温でも水中では Li と水とが反応するために、浮力測定用の液体として水は不適当であるが、アルコールは合金と反応しないことおよび試料とのぬれ性が良いために試料表面に気泡がつかないという利点がある。アルコールは熱膨張率が大きいために僅かな液温の変化でもアルコールの密度はかなり変化する。このことによる誤差を除くために測定毎に純 Al 塊の密度を測定し、その値からアルコールの密度を求めた。

III. 実験結果と考察

1. 中間相の形状とコントラスト

Photo. 1 (a), (b), (c) にそれぞれ 1, 120 および 10000 min 時効した試料の透過電顕写真を示す。時効時間 1 min では中間相は Photo. 1 (a) で黒い斑点として認められ、一定の形をもたず、格子の歪はほとんど認められない。時効時間 10000 min (Photo. 1 (c)) では中間相はほぼ完全な球状である。(110) bend contour 近くでは歪によるコントラストは認められないが、(110) bend contour からはずれると、僅

(9) J.D.Eshelby : *Solid State Physics*, Academic Press, 3 (1956), 79.

(10) これについての解説は、たとえば、平野 : 合金時効過程とその解釈, 金属学会 (1968), p.1.

(11) G.J.Murrig : *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), 1045.

(12) E.D.Levine and E.J.Rapperport : *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963), 1204.

かであるが、球対称歪による double arc contrast⁽¹³⁾ が認められる。中間相の形状について、不定形から球状への遷移は 10 min と 120 min の間で起こっていることを別に確かめてある。Photo.1 (b) に時効時間 120 min の例を示す。

2. 析出量と平均粒径

析出相 Al_3Li は母相と結晶構造が同じでかつ格子定数もほぼ等しい⁽¹⁾ ので、時効した結晶の (400) 回折線の積分強度 I_{400} は母相と析出相の両方からの寄与がある。したがって、 Al_3Li 規則格子の (300) 回折線の積分強度 I_{300} と I_{400} の比を求めれば、析出相 Al_3Li の析出量 f を知ることができる。X線結晶学によれば単結晶、特性X線およびディフラクトメーターによる組合せの積分強度比 $I_{300}/$

Photo.1 Electron micrographs of Al-3%Li alloys after aging at 200°C for 1 min (a), 120 min (b) and 10000 min (c)

I_{400} と Al_3Li 相の析出量 f の関係は、試料の全 Li 濃度 9.5 at% 場合原子散乱因子を考慮して⁽¹⁴⁾,

$$S^2 f = 11.49 I_{300}/I_{400} \quad (1)$$

で与えられている。ここで S は析出相 Al_3Li の long range order parameter である。現在までのところ中間相 Al_3Li の規則度については報告がないので、中間相は完全に規則化している ((1) 式で $S=1$) と仮定して、(300) と (400) の回折線の積分強度比より、析出量を求めることにした。

Fig. 1 に積分強度比より求めた Al_3Li 相の析出量 f を時効時間に対してしめす。その結果、焼入れ直後 (測定のため約 20 min 室温に放置) でも 0.6 % の Al_3Li 相が検出でき、規則格子 Al_3Li の (300) 回折線の半値幅から求めた平均粒径は、焼入れ直後で 35 Å であった。恩山⁽²⁾ らは透過電顕観察で焼入れ直後でも不定形の 100 Å 以下の Al_3Li 相があることを確かめている。これらの事実は、焼入れが完全で、焼入れ後の時効がないとすれば、固相線直下

Fig.1 Volume fraction (○) and diameter (●) of Al_3Li precipitate vs. aging time at 200°C

(13) M.F.Ashby and L.M.Brown : Phil.Mag., 8 (1963), 1083.

(14) 仁田 : X線結晶学 (下) 丸善, (1961), p.633.

の 550°C でも Al_3Li 規則格子が安定に存在している可能性を示唆している。この点については、規則格子に特有な super dislocation の観察から、 Al_3Li の規則-不規則変態の臨界温度を求めることができるので III.5 で高温での Al_3Li の安定性について検討する。透過電顕より求めた析出相の平均粒径 d を時効時間に対して測定した結果を Fig.1 にあわせて示す。図中の 1 min 未満の時効初期の値は、X線回折線の半値幅より求めた値である。Fig.1 の結果から時効の後期では、析出量がほぼ飽和しているにもかかわらず、析出相の粒径 d はほぼ $t^{1/3}$ に比例して大きくなっていることがわかる。すなわち時効の後期においては、析出量が飽和したあと母相と粒子の界面エネルギーを駆動力として粒子が粗大化するいわゆるオストワルド成長⁽¹⁰⁾が起きている。この合金系における Al_3Li の析出に際して、格子歪が小さい⁽¹⁾⁽²⁾ことを考えれば、 Al_3Li 粒子の成長にオストワルド成長の理論を適用することが非常に良いことがわかる。

3. 界面エネルギー

拡散律速のオストワルド成長について Wagner⁽¹⁵⁾ および Lifshitz と Slyozov⁽¹⁶⁾ は、粒径 d は時間 t の $1/3$ 冪に比例して大きくなることを明らかにした。Wagner の提出した式を Al_3Li 析出相の成長に適用すればつぎようになる。

$$d^3 = d_0^3 + \frac{256 \sigma_i D C_\alpha a^3}{9 k T} (t - t_0) \quad (2)$$

ここで t_0 は析出量 f が一定となる時間、 d_0 は $t=t_0$ における析出相の平均粒径、 σ_i は母相と析出相の界面エネルギー、 D は拡散定数、 T は時効温度、 k はボルツマン定数、 C_α は時効温度における平衡濃度(モル比)さらに、 a は格子定数である。Fig.1 の析出量と時効時間の関係で、析出量がほぼ飽和する時間として $t_0 \sim 900$ min を仮定すれば、その時の粒径は $d_0 = 310 \text{ \AA}$ となる。Fig.1 から求めた $(d^3 - d_0^3)$ と $(t - t_0)$ の関係を Fig.2 に示す。実験値は、(2)式に従う

Fig.2 Wagner's plot of $(d^3 - d_0^3)$ vs. $(t - t_0)$, obtained from Fig.1

直線にのっていることがわかる。この直線の傾斜は $572 \text{ \AA}^3/\text{sec}$ である。(2)式に $C_\alpha = 0.04$ (C_α として $t = 10000$ min の時の母相中の Li 濃度をとれば、 $C_\alpha = C_0 - \frac{1}{4}f = 0.095 - \frac{1}{4} \times 0.22 = 0.04$)、 $T = 473^\circ\text{K}$ 、 $a = 4.048 \text{ \AA}$ 、 $D = 2.76 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽¹⁷⁾を代入すれば、 $\sigma_i = 180 \text{ erg/cm}^2$ となる。一般に界面エネルギーは温度や外力および析出相と母相の溶質濃度に依存する量であるから、ここに求めた σ_i の値は時効した温度 200°C でかつ Li 濃度がおよそ 4 at% の Al-Li 固溶体と Al_3Li 規則格子の界面エネルギーである。

4. 格子歪と Al_3Li の格子定数

(400) 回折線より求めた格子定数 a_{400} と密度から計算した格子定数 a_p は、いずれも母相と析出相を含む複合材料のみかけの平均格子定数を意味している。この見かけの格子定数を時効時間に対して示したのが Fig.3 (a) である。X

Fig.3 Isothermal aging curves of lattice constant for an Al-3% Li alloy. Aging temperature is 200°C

- (a) Average lattice constant calculated from (400) reflection ($\circ$), a_{400} , and from density, ($\bullet$), a_p
- (b) Lattice constant of the matrix, a_m , calculated from Levine's data and Fig.1
- (c) Lattice constant of constrained Al_3Li , a_{300} , calculated from (300) reflection

(15) C. Wagner : Z. Elektrochem., **65** (1961), 581.

(16) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov : Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.

(17) L. P. Costas : TID 16676 (1962).

線回折線から格子定数を求める場合、ブラッグ角の大きさに依存する誤差がさげられないこと、および、密度の測定の場合にも試料に介在物がある場合には、時効時間に無関係な相対的誤差が入ることを考慮して、測定値は時効時間が 0 min になるように外挿した値が Al-9.5 at% Li 固溶体の格子定数 $4.0474 \text{ \AA}^{(12)}$ になるように相対的に補正した。母相中の Li 濃度は $C = C_0 - \frac{1}{4}f$ であるから、Levine と Rappaport⁽¹²⁾ が求めた Al-Li 合金の格子定数 a_m を知ることができ、その結果を Fig.3 (b) に示す。Fig.3 (c) には、Al₃Li の規則回折線 (300) より求めた格子定数 a_{300} の時効時間に対する変化を示す。 a_{300} のブラッグ角による相対的補正は、便宜上 a_{400} と同じだけ補正した。Fig.3 (a), (b), (c) を比較すると、析出相 Al₃Li の格子定数 a_{300} は、ほとんどの時効時間に対して母相の格子定数よりも小さく、母相と析出相の両方の寄与からなるみかけの格子定数 a_{400} または a_p は、時効時間の増大と共に僅かに減少しているのがわかる。 a_{400} または a_p の時効にともなう変化は、格子定数 a_m の母相中にそれよりも小さい格子定数 a_i をもつ粒子が析出するために起こる変化である。

Eshelby⁽⁹⁾ は弾性論を基礎にして、このような複合材料の格子定数の変化に対して明解な式を与えた。その結果によれば、等方等質なる母相 (格子定数 a_m) の中に、等方等質なる球状の析出相 (析出相単体の格子定数を a_i とする) が析出したとき、実測される平均の格子定数 a (Fig.3 (a) の a_{400} または a_p に相当する) は、析出量が十分小さいならば、

$$a = a_m (1 + f \frac{\gamma}{\gamma'} - \epsilon') \quad (3)$$

となる。ここで f は析出量、 $a_i = a_m (1 + \epsilon')$ 、 $\gamma = 3(1 - \nu_m) / (1 + \nu_m)$ 、 $\gamma' = (3K_i + 4\mu_m) / 3K_i$ 、 ν_m は母相のポアソン比、 μ_m は母相の剛性率さらに、 K_i は析出相の体積弾性率である。 γ/γ' は析出相と母相の弾性係数の相違を考慮したもので、両者が同じ弾性係数をもてば $\gamma = \gamma'$ となる。母相の格子定数 a_m が析出が起こることによって変化する割合を格子歪 ϵ とすれば、

$$\epsilon = \frac{1}{a_m} \frac{da}{df} = -\frac{\gamma}{\gamma'} \epsilon' = -\frac{a - a_m}{f a_m} \quad (4)$$

で与えられる。Eshelby⁽⁹⁾ は内部応力状態にある析出物の平均の格子定数 a_i' (Fig.3 (c) の a_{300} に相当する) も与えている。

$$a_i' = a_m (1 + \epsilon' / \gamma') \quad (5)$$

(4), (5) 式より

$$\epsilon = \frac{a_i' - a_m}{a_m} \gamma \quad (6)$$

なお、Al-Li 合金および Al₃Li の弾性係数も測定されており⁽¹⁸⁾、時効後期では $\gamma = 1.58$ であることがわかっている。Fig.3 (a), (b), (c) の各時効状態での格子定数 a_{400} 、 a_p 、 a_{300} および a_m を、(4) および (6) 式に代入して、格子歪を時

(18) 田村ほか：投稿準備中。

効時間に対して求め、その結果を Fig.4 に示す。Fig.4 より、時効初期はばらつきが大きく一定の傾向を示さないが、時効時間 100 min 以後では大体 $\epsilon \sim -0.3\%$ である。格子歪 ϵ を a_{300} 、 a_{400} 、 a_p の 3 種類の測定値から求め、時効時間 100 min 以後の安定した値の平均を求めて Table 1

Fig.4 Misfit parameter, ϵ , of Al₃Li particle as a function of aging time at 200°C, calculated from a_{400} (○), a_p (△) and a_{300} (●)

Table 1 Misfit parameter of Al₃Li particle and lattice constant of unconstrained Al₃Li, averaged over for an Al-3% Li alloy aged at 200°C for more than 100 min. cf. $a_m = 4.048 \text{ \AA}$ (Li concentration $C \sim 0.04$), $a_i' = 4.040 \text{ \AA}$, $a_i'/a_i = 1 + \epsilon(1 - \gamma')/\gamma \sim 1 + 0.5 \times 10^{-3}$

Misfit parameter, $\epsilon = (a - a_m) / a_m$ (%)	Lattice constant of unconstrained Al ₃ Li, a_i (Å)	
-0.32	4.037	Calculated from a_{300}
-0.47	4.033	Calculated from a_{400}
-0.29	4.038 (3)	Calculated from a_p

に示す。(300) 回折より求めた格子歪と密度から求めた格子歪とは非常に良く一致していることが解る。このことは、Eshelby の解析の実験的裏付けが得られたものとみなせる。Table 1 に示すように、格子歪が小さいために、Al₃Li 粒子の成長に際して、歪エネルギーや粒子間の相互作用が無視できて、界面エネルギーだけが重要な役割を果たすと仮定した III.(3) の解析は妥当なものといえることになる。なお、格子歪がこの合金よりも大きい場合でも (たとえば、Ni-Al 合金では $\epsilon \sim 0.5\%$) 析出相はオストワルド成長していることが実験的に確認されている⁽¹⁹⁾。

つぎに析出相の単体の格子定数を求めてみよう。さきに示したように、

$$a_i = a_m (1 + \epsilon') = a_m (1 + \frac{\gamma'}{\gamma} \epsilon) \quad (7)$$

である。(7) 式に $\gamma'/\gamma = 0.79^{(18)}$ 、および、Fig.4 に示した格子歪 ϵ の値を代入すれば、Al₃Li の格子定数 a_i を求めるこ

(19) A. J. Ardell and R. B. Nicholson : Acta Met., 14 (1966), 1295.

とができる。時効時間 100 min 以後の結果を使って求めた Al_3Li の格子定数 a_i の平均を a_{400} , a_p および a_{300} より求めまとめて Table 1 に示す。この結果によれば、弾性歪をもたない Al_3Li の真の格子定数としては、密度から求めた値がばらつきが少なく $a_i = 4.038$ (3) Å が得られる。この値と内部応力状態にある格子定数 a_i' との比率は Table 1 に記したように $a_i'/a_i = 1 + \epsilon(1 - \gamma)/\gamma \sim 1 + 0.5 \times 10^{-3}$ であり、 ϵ が小さいときは真の析出相の格子定数 a_i と内部応力状態にある析出相の格子定数 a_i' との誤差は小さいが、ここでは弾性論に基づいて析出相 Al_3Li の真の格子定数を求めた。格子歪 ϵ および真の Al_3Li の格子定数の求め方には、析出相と母相の弾性係数がわかっている場合 (i) 析出量 f とみかけの複合材料の格子定数 a_{400} または a_p だけから求める方法および (ii) 母相の格子定数と内部応力状態にある析出相の格子定数 a_{300} ($=a_i'$) だけから求める方法があり、Table 1 に示すように、両方の方法から求めた値は良く一致している。Silcock⁽¹⁾ や 願山⁽²⁾ が求めた格子定数は、当時 Al-Li 合金および Al_3Li の弾性係数が測定されていなかったで、多分内部応力状態にあるときの格子定数を測定していることになると思われる。

5. 逆位相境界エネルギー

規則格子を含む結晶を転位が通過する時は、super dislocation として運動することが多いといわれている。この合金においても、変形した試料には super dislocation が多く認められた。Photo. 2 に 200°C で 10 min 時効した Al-3% Li 合金を室温で変形した試料で認められた例を示す。試料表面はほぼ {001} であり、slip trace は {111} と {001} の交線とよく一致するので、この super dislocation は同一

Photo. 2 Super dislocations in an Al-3% Li alloy aged at 200°C for 10 min. The plastic strain of 1% was given at room temperature

の {111} 面上にあり、super dislocation の間には {111} 面上に逆位相境界をもつ規則格子 Al_3Li の析出粒子があることになる。super dislocation の平衡離反距離 l と転位のある面の逆位相境界エネルギー σ'_A の関係は、直線状のラセン転位を仮定し、これらの転位以外による応力が作用していないとすれば、 $l = \mu b^2 / 2\pi \sigma'_A$ となる⁽²⁰⁾。ここで μ は剛性率で、 b はバーガースベクトルである。この合金のように規則格子が分散粒子としてある場合に、 σ_A を Al_3Li の真の逆位相境界エネルギーとし、 f を析出量とすると、すべり面上の平均的なみかけの逆位相境界エネルギーを $\sigma'_A = f\sigma_A$ であるとみなすと、平衡離反距離は $l = \mu b^2 / 2\pi f\sigma_A$ となる。Photo. 2 より $l \sim 500$ Å と測定されるから、 $\mu = 3000$ kg/mm²⁽¹⁸⁾, $b = 2.86$ Å, $f = 0.04$ とすれば、逆位相境界エネルギーとして $\sigma_A \sim 195$ erg/cm² を得る。なお、このようにして求めた逆位相境界エネルギーの値はある程度ばらつきが、多くの試料について測定した {111} 面上の逆位相境界エネルギーは 44~300 erg/cm² であった。

Fig. 1 から Al_3Li はかなり高温 (550°C) でも安定に存在している可能性があることを知った。この裏付けを得るために規則格子 Al_3Li の規則-不規則変態の臨界温度 T_c を逆位相境界エネルギーから推定してみた。{111} 面上の逆位相境界エネルギー σ_A は $\sigma_A = 4v/a^2\sqrt{3}$ となる⁽²¹⁾。ここで v は ordering energy で、 $v = kT_c/0.82$ で与えられる⁽²²⁾。ここで k はボルツマン定数、 T_c は Al_3Li 規則格子の規則-不規則変態の臨界温度、さらに a は格子定数である。 $\sigma_A = 195$ erg/cm², $a = 4.048$ Å を代入すれば、 $T_c = 810^\circ\text{K}$ ($= 537^\circ\text{C}$) を得る。したがって、550°C の溶体化処理においても Al_3Li 規則格子が安定に存在しうる可能性をもっている。すなわち、焼入れ直後または 200°C での極めて短時間の時効でも Al_3Li の存在が認められることを説明できる可能性がある。

IV. ま と め

Al-Li 合金から Al_3Li の析出過程および析出相 Al_3Li の諸性質について、主に X 線および電子線により研究し、つぎの結論を得た。

(1) 焼入れ直後でも微量の規則格子 Al_3Li が認められ、550°C での溶体化温度でも Al_3Li が安定に存在する可能性を示唆した。

(2) 焼入れ直後不定形だった Al_3Li は時効の進行とともに球状になる。 Al_3Li 粒子の析出による格子歪 $\epsilon = \frac{1}{a}$ 。

$\frac{da}{df}$ は約 -0.3% である。

(20) M. J. Marcinkowski : *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience Pub., (1963), p. 333.

(21) P. A. Flinn : *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 145.

(22) L. Guttman : *Solid State Physics*, Academic Press, **3** (1956), 145.

(3) 弾性歪をもたない Al_3Li の真の格子定数を母相と Al_3Li の弾性係数の相違を考慮して求めると, 4.038 (3) Å となった.

(4) Al-1.1 wt% Li 固溶体と Al_3Li 粒子の界面エネルギーは 200°C で大体 180 erg/cm² である.

(5) Al_3Li 規則格子の (111) 面上の逆位相境界エネルギー

は, 室温で 195 erg/cm² 程度である.

終りに, 本研究に使用した試料をご提供いただいた住友軽金属株式会社の畑 栄一博士ならびにるつばのアルミナ溶射のご便宜をいただいた日産自動車株式会社の中之瀬恩氏に感謝します. また, 著者らに本研究への道を開いて下さった作井誠太先生に厚く感謝の意を表します.