Al-Li合金の熱処理中の脱 Li

植田 洋史* 松井 昭彦* 古川 稔**
美浦 康宏*** 根本 実***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7 (1985), pp. 562-568

Lithium Loss during Heat Treatment of an Al-Li Alloy

Hiroshi Ueda*, Akihiko Matsui*, Minoru Furukawa**,
Yasuhiro Miura*** and Minoru Nemoto***

Measurements were made of lithium loss in an Al-3.12 mass%Li alloy during the solution treatment at high temperatures under varied atmospheres. The microstructure and the hardness distribution in the surface layer of the alloy were highly sensitive to the temperature, the period and the atmosphere of solution treatment. A considerable amount of lithium was lost in the layer within 0.3 mm from the surface during the solution treatment in this study. Lithium loss during the solution treatment at 823 K for 3.6-36 ks was minimized by Ar gas sealing. The activation energy of diffusion of lithium in aluminum was estimated at 130 kJ/mol from the analysis of the hardness distribution curves. The process of lithium loss during the solution treatment in dynamic vacuum is considered to be controlled by the diffusion of lithium atoms toward the surface from the inside of the crystal.

(Received October 17, 1984)

Keywords : aluminum-lithium alloy, lithium loss, heat treatment, diffusion of lithium, precipitation hardening, ordered precipitates

I. 結 言

リチウム (Li) は比重が 0.53 であり、金属元素としては最も軽い。Al に Li を添加すると、比重が低下する一方、弾性率および強度が上昇する⁽¹⁾。最近、Li を添加した航空機用高比強度 Al 合金の開発に期待が寄せられている⁽²⁾。また、Al に Li を添加すると比抵抗が増大し誘導電流が少なくなること、および放射化された後の放射能の減衰が速い⁽³⁾ことなどから、Li を含む Al 合金は、核融合炉壁材料としても注目されはじめている⁽⁴⁾。

Al-Li 系合金の基本系である Al-Li 2 元合金は、準安定相 (δ' -Al₃Li 相, L1₂ 型規則格子) の析出による時効硬化性があり、これまでに機械的性質や時効析出挙動に関して多くの研究がなされてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、Li は反応性が極めて高く、蒸気圧も高いので、本系合金は実用上つぎのような問題を有していると考えられる。その第一は、合金溶解時の雰囲気およびるつぼとの反応による脱 Li と不純物元素の混入、第二は、熱処理中の脱 Li、第三は、Li 添加による耐食性の劣下などである。このうち溶解時の雰囲気

やるつぼ材との反応および耐食性については、従来から問題とされ、対策が講じられてきているが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、熱処理中の脱 Li についてはほとんど注目されていない。Al 合金の熱処理中の溶質元素損失に関する報告は少ないが、いままでに、Al-Mg 合金や Al-Zn 合金などにおいては、大気および真空雰囲気での熱処理中に溶質損失が生じる結果、強度や組織に変化が起ることが知られている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。

本研究では、Al-Li 2 元合金の熱処理時、とくに高温における溶体化処理時の脱 Li が、この合金の時効組織と強度にどのような影響を及ぼすかを調べ、最適熱処理条件を見出すことを目的とした。

II. 実験方法

1. 試料作製

高純度 Al (99.99 mass%) および高純度 Li (99.2 mass%) を Ar 気流中でアルミナるつぼを用いて溶解し、大気中で金型に鋳込み、熱間および冷間圧延により幅 150 mm、厚さ 3 mm の合金板とした。合金板の平均化学組成を Table

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka)

** 福岡教育大学教育学部技術科 (Department of Technology, Faculty of Education, Fukuoka University of Education, Munakata)

*** 九州大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Table 1 Chemical composition of specimen. (mass%)

Li	Fe	Si	Mg	Al
3.12	0.0073	0.029	0.0045	Bal.

1 に示す。ここで 3.12 mass% は 11.1 mol% に相当する。マイクロカッターにより塊状試料 (3 mm×3 mm×10 mm) および薄板試料 (3 mm×0.3 mm×20 mm) を切り出した。また、溶体化処理前にエメリー紙による研磨を行い、さらに電解研磨によって表面を平滑にした。

2. 熱 処 理

Fig. 1 に Al-Li 2 元状態図⁽¹⁾を示す。α-δ 共晶温度は 873 K であり、この温度における Al 中への Li の固溶度は約 14 mol% である。状態図に基づき、本実験では溶体化温度として 823 K を選定した。溶体化時間は 3.6, 10.8, 18, 36 ks とし、溶体化後氷水中に急冷した。比較した溶体化雰囲気は、(1)パイレックスガラス管への真空封入 (10⁻² Pa 台)、(2)パイレックスガラス管への Ar ガス封入 (約 1 Pa の真空中に排気後 Ar ガス置換によって管内を浄

Fig.1 Al-Li binary phase diagram⁽¹⁾.

化し、さらに溶体化温度では約 10⁵ Pa になる量の Ar ガスとともに封入)、(3)動的真空 (油拡散ポンプによる 10⁻² Pa 台の連続排気)、および (4)大気中、の 4 種類である。(1)(2)におけるガラス管の内径は 6 mm、長さは 30 mm である。ガラス管は、焼入れの際、瞬時に割れるため試料は十分に急冷され、かつ試料と大気との接触時間もわずかである。また動的真空中からの急冷に際しては、Ar ガスを炉中に導入した後試料を炉外に引き出して急冷することにより、試料と大気との接触時間が最短となるように注意した。熱処理には、823 K における均熱部が約 50 mm の横型ニクロム巻線炉を使用した。また、動的真空中熱処理は、抵抗炉中に内径 40 mm、長さ 800 mm の不透明石英

管を挿入し、内部を真空中に排気して行い、大気中熱処理および封入試料の熱処理は石英管の両端を開放して行った。脱 Li 機構の検討のために、動的真空中、823, 853, 883 K で、3.6, 10.8, 18, 36 ks 溶体化した。一部の試料については溶体化後ガラス管中に Ar ガス封入し、473 K, 60 ks 時効した。この時効条件下で本 2 元合金はほぼ最大硬さに達することが知られており⁽¹⁵⁾、本研究結果が示すように Ar ガス封入すれば 473 K 時効処理中の脱 Li はほとんど無視できる。

3. 脱 Li 量測定と透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

脱 Li 量は、原子吸光分析法による平均濃度測定、斜め切断面についてのマイクロビッカース硬さ測定 (荷重 0.98 N) および TEM 観察により評価した。

TEM 観察用試料作製のために、マイクロカッターにより 0.3 mm 厚の薄板を試料の所定の位置から切り出し、エメリー紙により約 0.2 mm 厚まで研磨し、ツイングジェット電解研磨装置を用いて観察用薄膜とした。電解研磨液は、過塩素酸+エチルアルコール (1:4) である。観察には九州大学超高压電子顕微鏡室の JEM 1000D 電子顕微鏡 (加速電圧 1000 kV) を使用した。

III. 実 験 結 果

1. 脱 Li に及ぼす溶体化条件の影響

Table 2 に真空封入および Ar ガス封入した試料を 823 K, 10.8 ks, および 36 ks 溶体化後急冷した試料の Li 濃度を原子吸光分析により調べた結果を示す。塊状試料については試料長手方向の中央部で垂直に切り出した約 50 mg

Table 2 Lithium contents of specimens solution treated in different atmospheres. (mass%)

Atmosphere	Specimen shape	Li content	
		<i>t</i> = 10.8 ks	<i>t</i> = 36 ks
Vacuum sealed	block plate	2.66	2.46
		1.84	0.10
Ar gas sealed	block plate	3.13	3.07
		3.03	2.73

の薄片の平均濃度を示し、薄板試料については全体 (約 50 mg) の平均濃度を示している。溶体化処理後には、塊状試料より薄板試料の方が脱 Li 量は明らかに多く、短時間溶体化した場合より長時間溶体化した場合の方が多し。また、この結果から、真空封入より Ar ガス封入した場合の方が脱 Li 量が少ないことがわかる。つぎに真空封入した試料および Ar ガス封入した試料の表面硬度値の溶体化時間による変化を Fig. 2 に示す。図から、真空封入した試料は Ar ガス封入した試料より硬度の低下が著しいことが明らかである。また、真空封入では最初の 3.6 ks 以内での脱 Li 量が多いことがわかる。

Fig. 3 および Fig. 4 に塊状試料と薄板試料を、それぞ

Fig.2 Vickers hardness as a function of solution treatment time. (a) block and (b) plate.

Fig.3 (100) dark field images showing δ' -precipitates. Specimens were vacuum sealed, solution treated at 823 K for 10.8 ks and aged at 473 K for 60 ks. (a) block and (b) plate.

れ真空封入および Ar ガス封入状態で溶体化後、さらに 473 K で 60 ks 時効した後の TEM 組織を示す。写真は (100) 規則格子反射を用いた暗視野像で、球状または不定形の白く見える相が δ' -Li₂ 型規則相析出粒子である。いずれも試料の中心部の組織を示す。各写真ともに 100 nm 程度の膜厚を有する部分を撮影したもので、塊状試料の中心部の組織には真空封入と Ar ガス封入とでほとんど差は認められないが薄板試料について比較すると真空封入の方が析出物の密度が明らかに低くなっている。また塊状試料と薄板試料を比較すると、薄板試料中の析出物密度が低く、析出物も球状に近づいていることが明らかである。 δ'

Fig.4 (100) dark field images showing δ' -precipitates. Specimens were Ar gas sealed, solution treated at 823 K for 10.8 ks and aged at 473 K for 60 ks. (a) block and (b) plate.

相は Li 濃度が高く母相中での密度が高いほど不規則形状に観察されることが知られており⁽¹⁵⁾、これら TEM 観察結果は、さきの原子吸光分析による測定結果と同様に、薄板試料の脱 Li 量は Ar ガス封入の場合より真空封入の場合の方が大きいことを示している。

2. 試料中の Li 濃度分布

Fig.5 に塊状試料の溶体化処理後、急冷のまま、および 473 K、60 ks 時効後の表面から深さ方向の硬度分布を溶体化雰囲気別に示す。いずれの場合も試料中心部の硬度は、ほぼ等しく、脱 Li は中心部には達していないことがわか

Fig.5 Variation of Vickers hardness with the distance from the surface. Specimens were solution treated at 823 K for 10.8 ks, iced water quenched and aged at 473 K for 60 ks.

(a) in air, (b) in dynamic vacuum, (c) vacuum sealing and (d) Ar gas sealing.

るが、試料表面付近の硬度に大きな差が認められる。

大気中で溶体化した試料(a)は、表面に凹凸が生じ、直接硬さを測定することが不可能であったため、両表面からそれぞれ約 0.2 mm 厚の層をエメリー紙による研磨および電解研磨によって除いた。この試料では、溶体化処理後、急冷のままの状態および時効後においても、表面から約 0.5 mm までの硬度低下が著しく、表面付近での時効硬化性がほとんど失われている。このことは溶体化処理中に表面層での Li 濃度が時効温度 (473 K) における固溶限以下まで低下していることを示している。動的真空中(b)では、表面付近での時効硬化性はわずかに見られるものの、全般に脱 Li 量がかかなり多い。また、真空封入した場合(c)は、動的真空中に比べて表面付近での時効硬化性がさらに高くなっていることが注目される。Ar ガス封入した場合(d)は、表面近くでやや硬度が低下しているが、その程度は(a), (b), (c)に比べて小さく脱 Li 量が少ないことが明白である。

Fig.6 および Fig.7 は、それぞれ動的真空中および Ar ガス封入状態で溶体化処理の後、さらに時効した試料の、表面層と中心部から採取した薄膜の端付近(写真の左側が

端)の TEM 組織を示す。動的真空中で処理した試料では、表面層の析出物の量が明らかに減少している。一方、Ar ガス封入の場合は析出物の分布が表面層と中心部とでほとんど差がなく、全体に高密度である。これらの観察結果は硬度分布測定結果と対応している。

Csanády ら⁽¹²⁾は、真空中処理した場合に比べて大気中処理した場合の方が、Al-Zn, Al-Mg 合金などの表面近傍に Zn あるいは Mg に著しく富む層が形成されることを XMA による測定により見出している。Al-Li 合金の場合は、上述の結果が示すように、Li 濃度が高い領域の形成は認められない。

IV. 考 察

1. 溶体化処理中の脱 Li

薄板の内部から拡散してきた Li 原子が表面で蒸発する場合、薄板内部の Li 濃度、 $C(x, t)$ は次式⁽¹⁶⁾で与えられる。

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{2i+1} \sin\left(\frac{2i+1}{h}\pi x\right) \times \exp\left[-\left\{\left(\frac{2i+1}{h}\pi\right)^2 Dt\right\}\right] \quad (1)$$

Fig.6 (100) dark field images showing δ' -precipitates. Specimens were solution treated in dynamic vacuum at 823 K for 10.8 ks and aged at 473 K for 60 ks. (a) surface layer and (b) internal area.

Fig.7 (100) dark field images showing δ' -precipitates. Specimens were Ar gas sealed, solution treated at 823 K for 10.8 ks and aged at 473 K for 60 ks. (a) surface layer and (b) internal area.

ここで, x は表面からの深さ, t は時間, h は薄板の厚さ, C_0 は初期濃度, D は Al 中の Li の拡散係数である. Costas⁽¹⁷⁾によれば, 690~870 K において,

$$D = 4.5 \times 10^{-4} \exp\{-139.3 (\text{kJ/mol}) / RT\} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

である. ここで, R は気体定数, T は温度である.

式(1), (2)を用いて薄板試料 ($h=0.3 \text{ mm}$) の溶体化後, 表面から深さ方向の濃度, $C(x, t)$, を計算した結果を Fig.8(a) に示す. 図から薄板の場合は脱 Li が著しく, 溶体化時間が 36 ks と長くなると, 中心部まで Li は失われることが予測される.

Fig.8 Calculated lithium concentration as a function of the distance (x/h) from the surface.

(a) plate and (b) block.

塊状試料の場合, すなわち Li の拡散距離に比べて厚さ h が大きい場合, 式(1)の級数解では収束が遅い⁽¹⁸⁾. したがって塊状試料の場合は, 試料中心部の Li 濃度を不変 ($=C_0$) として得られる単純な次式を用いた.

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf}(x / \sqrt{2Dt}) \quad (3)$$

この式による計算結果を Fig.8(b) に示す. この図から塊状試料の場合は, 溶体化時間が 36 ks の範囲で, 表面から約 0.3 mm の深さまでの領域における脱 Li が著しいことが予測される.

Fig.9 は動的真空中で溶体化後, 473 K, 60 ks 時効した塊状試料の表面層における硬度分布を, 斜め切断法により測定した結果である. (a), (b), (c) は, 溶体化温度がそれぞれ 823, 853, 883 K の場合である. 溶体化時間は 3.6, 10.8, 36 ks の 3 通りである. 溶体化温度が一定であれば溶体化時間が長いほど, また溶体化時間が一定であれば溶体化温度が高いほど, 表面から深い領域まで硬度の低下が及んでいる. また, これらの硬度分布曲線には表面近くで勾配が急変する点が見られ, その後内部で硬度は急激に上昇している. Fig.9(a) 中の点線は式(3)による計算値を示すもので, H/H_0 が C/C_0 に比例するものと仮定した(ただし H は時効後の表面から深さ方向の各位置における硬度, H_0 は試料中心部の硬度である). 実験で得られた硬度分布

Fig.9 Variation of Vickers hardness with the distance from the surface. Specimens were solution treated in dynamic vacuum at 823 K (a), 853 K (b) or 883 K (c) for 3.6 ks, 10.8 ks or 36 ks and aged at 473 K for 60 ks.

曲線には勾配が急変する点があるなど細部では計算値と一致しないが、この図は溶体化中の脱 Li 過程が Li の拡散によって律速されることを示唆している。

2. 脱 Li 反応の律速過程

Fig.9 に示したように、動的真空中で溶体化後時効した試料の表面から深さ方向の硬度分布曲線は、2 段階に分れている。この事は、固溶体硬化のみが働いている層と、さらに析出硬化の働きが加算された層の 2 層が形成されていると考えると理解できる。すなわち、ごく表面層では、脱 Li が著しく、残存 Li 量が時効温度 (473 K) における固溶限以下に低下したため、Li による固溶硬化分のみが硬度に反映されていると考えられる。試料の内部に入るにしたがって、残存 Li 濃度が高くなり δ' 相の析出量が増す。

Fig.10 Schematic diagram showing variation of hardness with the distance from the surface.

この領域の硬度は、Li による固溶硬化に δ' 相による析出硬化が加わることになる。Fig.10 は以上のことを模式的に表したものである。したがって Fig.9 における各硬度分布曲線の勾配が急変している点は、Li 濃度が 473 K における Al 中への Li の固溶限 ($C=5.6 \text{ mol}\%$) に達している位置に対応すると見なすことができる。 $C_0=11.1 \text{ mol}\%$, $C=5.6 \text{ mol}\%$ とし、式 (3) に t =溶体化時間、 x =表面から勾配が急変する点までの距離を代入すれば、各温度における拡散係数、 D が得られる。Fig.11 は得られた D の値を $1/T$ に対してプロットしたものである。最小 2 乗法によって活性化エネルギーを求めると、約 130 kJ/mol となる。Al 中の Li の拡散の活性化エネルギーの値としては、139.3 kJ/mol⁽¹⁷⁾あるいは 119.2 kJ/mol⁽¹⁹⁾が報告されている。本実験で得られた値は、実験の精度を考慮すれば文献値に近いと判断される。このことと Fig.9 の結果とを考慮すると、溶体化処理中の脱 Li 反応が表面反応ではなく

Fig.11 A plot of $\ln D$ against $1/T$.

Al 中の Li の拡散によって支配されていると結論できよう。

最近 Abd El-Salam らは、低濃度 Al-Li 合金 (Al-2.5 mol%Li) を大気中で高温に加熱した際の脱 Li についての実験結果を報告している⁽²⁰⁾。彼らは、熱膨張測定結果から算出した脱 Li 過程の見かけの活性化エネルギーが約 27 kJ/mol (6.44 kcal/mol) であり、この値が Al 中の Li の拡散の活性化エネルギーよりはるかに小さいことから、脱 Li 過程が表面反応に律速されていると結論している。本実験で用いた 11.1 mol%Li 合金を大気中処理すると、表面に凹凸が生じ、表面付近の硬さ分布の精密な測定は不可能であった。したがって律速過程の差異の原因説明は困難であった。しかし両実験共に Al-Li 合金を大気中高温で熱処理した場合には脱 Li がきわめて大きいことを示している。

3. 脱 Li に及ぼす雰囲気の影響

Al-Li 合金を高温に保持している間の脱 Li には、表面での Li の酸化および窒化⁽²¹⁾と表面からの Li の蒸発とが原因として考えられる。いずれの場合も試料内部から表面への Li の拡散がおこる。

本実験における Ar ガス封入と真空封入の場合の差は、単に酸化や窒化のみでは説明できず、表面からの Li の蒸発が主な原因となっていることを示している。Li の蒸気圧⁽²²⁾は、810 K で 1.33 Pa, 900 K で 13.3 Pa とかなり高く、熱処理中に表面層から Li が蒸気として放出される。封入した場合には、Li 蒸気がガラス管内での平衡圧に達すると放出が止まる。しかし、本実験において真空封入した場合、高温長時間溶体化後パイレックスガラス管壁と Li との反応も認められた。このような場合には、Li の放出は止まらず、単純な平衡蒸気圧のみでは脱 Li 量が定められない。一方 Ar ガス封入の場合にはパイレックスガラス管との反応はわずかしき認められなかった。これは、Li の蒸発速度が Ar ガスの存在によって影響され、真空封入の場合より小さくなるためであると考えられる。また、パイレックスガラス管の代りに石英管を用いると、管壁と Li との反応が著しくなる傾向が認められたが、封入管と Li との反応については本研究では詳しい検討は行わなかった。動的真空状態では、真空ポンプによって Li 蒸気は常に吸引されるため、平衡圧に達することなくその放出は続く。一方大気中あるいは低真空度の雰囲気中で高温保持した場合には、蒸発のみではなく酸化などの表面反応が脱 Li の原因となると考えられる。

V. 総 括

Al-3.12 mass%Li 合金の溶体化処理時の表面からの脱 Li に及ぼす溶体化雰囲気、温度、時間の影響を調べた結果、以下の結論が得られた。

(1) Al-Li 合金の表面近傍の組織と強度は、溶体化処理雰囲気、温度および時間により大きく変化する。

(2) 本系合金で用いられる通常の溶体化処理条件下では試料の表面から約 0.3 mm の深さの領域における脱 Li が著しい。したがって薄板試料の熱処理の際には、脱 Li 効果を十分考慮する必要がある。

(3) 823 K, 3.6~36 ks 溶体化処理時の脱 Li 量は Ar ガス封入によって大幅に軽減される。

(4) 本実験によって求められた Al 中の Li の拡散の活性化エネルギーは約 130 kJ/mol であり、文献値にはほぼ一致する。このことは動的真空中での溶体化処理中の脱 Li 過程が、試料内部から表面への Li の拡散によって律速されることを示唆している。

試料分析に際して協力と援助をいただいた上村治男氏に感謝します。なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(課題番号 58550473)および軽金属学会研究補助金に依るものである。

文 献

- (1) B.Noble, S.J.Harris and K.Dinsdale : J.Mat. Sci., **17**(1982), 461.
- (2) E.A.Starke, Jr., T.H.Sanders, Jr. and I. G. Palmer : J. Metals, **33**(1981), 24.
- (3) Alcoa Tech. Cent. Rep., AP-220 Res. Project 1045-1, Feb., 1982.
- (4) 核融合材料委員会：核融合材料としてのアルミニウム合金，軽金属協会，(1984)。
- (5) J.M.Silcox : J.Inst. Metals, **88**(1959-60), 357.
- (6) T.Yoshiyama, H.Hasebe and M.Mannami : J. Phys. Soc. Japan, **25**(1968), 908.
- (7) 田村 学，森 勉，中村正久：日本金属学会誌，**34**(1970)，919.
- (8) B.Noble and G.E.Thompson : Met. Sci. J., **5**(1971), 114.
- (9) D.B.Williams and J.W.Edington : Met. Sci. J., **9**(1975), 529.
- (10) D. Webster : *Aluminum-Lithium Alloys*, Ed. by T.H.Sanders and E.A.Starke, Met. Soc. AIME, (1981), p.228.
- (11) W.R.D.Jones and P.P.Das : J.Inst. Metals, **87**(1958-59), 338.
- (12) Á.Csanády and V.Stefániay : Mat. Sci. Eng., **38**(1979), 55.
- (13) D.K. Chatterjee and K.M. Entwistle : J.Inst. Metals, **101**(1973), 53.
- (14) K. Forsvoll and D.Foss : Phil. Mag., **15**(1967), 329.
- (15) 古川 稔，松井昭彦，美浦康宏，根本 実：軽金属，**35**(1985)，1.
- (16) P.G.Shewmon : *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, (1963), p.17.
- (17) L.P.Costas : U.S.AEC Rep. TID-16676, 1963.
- (18) 菅野幹宏，鈴木 寿：軽金属，**30**(1980)，653.
- (19) C.J.Wen, W.Weppner, B.A.Boukamp and R.A. Huggins : Met. Trans., **11B**(1980), 131.
- (20) F.Abd El-Salam, A.I.Eatah and A.Tawfik : Phys. Status Solidi (a), **75**(1983), 379.
- (21) 例えば，小林正夫：日本鉱業会誌，**100**(1984)，115.
- (22) R.E.Honig : RCA Rev., **23**(1962)，567.