放射光小角散乱法による Al-Li 合金の復元過程

田中正則[†] 奥田浩司*
長村光造* 雨宮慶幸**

*京都大学工学部冶金学科

**高エネルギー物理学研究所放射光実験施設

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 1 (1993), pp. 1-6

Synchrotron Radiation Small-Angle X-ray Scattering Study on Reversion Process of Al-Li Binary Alloys

Masanori Tanaka*, Hiroshi Okuda*,
Kozo Osamura* and Yoshiyuki Amemiya**

*Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

**Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba

The reversion process of δ' precipitates of an Al-7.94 mol%Li binary alloy has been investigated by means of in-situ synchrotron radiation small-angle scattering measurements. The Guinier radius and the integrated intensity decreased monotonically in this alloy, whereas the radius increased in the Al-Zn binary alloys.

Assuming that the origin of the difference in the time evolution of the Guinier radius is the difference in the rate-determining process, the kinetics of reversion has been analyzed in terms of the reaction rate controlled process at the precipitate interface. The kinetic equation for the integrated intensity agreed with the experimental results.

(Received June 11, 1992)

Keywords: aluminum-lithium alloy, delta prime precipitates, reversion kinetics, synchrotron radiation small-angle scattering

I. 緒 言

アルミニウム-リチウム合金は、他の Al 合金より低密度かつ高剛性であるため宇宙・航空用材料として注目されており、活発な研究が行われている。Al-Li 合金の析出過程については、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により準安定相 δ' および安定相 δ が析出することが知られている。L1₂ 構造を持つ δ' 相⁽¹⁾は δ 相に先立って析出し、時効硬化を担っている。時効によりいったん析出させた準安定析出物をより高温に保持し溶解させる過程を復元という。従来、ごく小さな準安定析出物を時効温度より高くミシビリティーギャップよりは低い温度に保持すると、焼入れ直後の状態に戻ったように電気抵抗が下がるところから復元と呼ばれた。この現象は小さな析出物がエネルギー的に不安定であるために溶解したものだと言われていたが、必ずしも単純な溶解過程としては説明できないことが現在までに明らかになってきている。そこで本実験では、一般に時効温度より高温に保持し準安定相析出物が溶解する過程のことを復元と呼ぶことにする。以前著者らのグループでは Al-Zn 合金の G. P. ゾーンの復元過程について放射光小角散乱法(SR-SAXS)を用いて

調べ、G. P. ゾーンの構造変化を明らかにしてきた⁽²⁾⁽³⁾。Al-Li 合金の析出物の溶解については、昇温過程の相変化が断熱型熱量測定を用いて調べられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

しかし DSC 等の熱分析手法では相とサイズの情報が重なって出てくるため、小角散乱法などを用いてサイズの変化について独立に情報を得ることは重要である。 δ' の等温溶解過程における構造変化を調べることは、その温度での相の熱的安定性や溶解のカイネティクスを考える上で興味を持たれるところであり、また等速昇温過程のそれぞれの温度でどのような変化が起きているかを示す手がかりともなるが、現在まで Al-Li 合金の復元過程についてはほとんど報告されていない⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。そこで本研究では SR-SAXS 法を用いて復元過程について実験を行い、Al-Zn 合金の G. P. ゾーンの構造変化との比較検討を行った。

II. 実験方法

本実験では、Al-7.94 mol%Li 合金の薄板状試料を用いた。約 20×8×0.3 mm の短冊状に切った試料を、溶体化処理温度で約 1×10⁵ Pa になるようにアルゴン封入し、縦型電気炉中 823 K で 1.2 ks 溶体化処理を行った。そして氷水中に焼入れ、直ちにオイルバス中 423 K で 86.4 ks 時効を行い δ' を析出さ

[†] 京都大学大学院生、現在：(株)神戸製鋼所

Fig. 1 The metastable phase diagram of Al-Li binary system. Circles denote the reversion temperatures and boxes denote pre-aging temperature adopted in the present study.

せた。次に表面の脱 Li 層を取り除き X 線の透過率を上げるために約 0.1 mm に研磨した。復元実験は文部省高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設(KEK-PF)で行った。ビームライン 15 A の時分割小角散乱測定系の試料位置に復元温度に保持した小型の電気炉を設置し、測定の開始と同時に試料を電気炉中に落下させ小角散乱強度のその場測定を行った。復元温度は 473 K から 623 K の間で 25 K きざみで行った。本研究で用いた時効温度と復元温度を準安定状態図⁽⁹⁾とともに Fig. 1 に示す。

III. 実験結果

1. 散乱強度および積分強度

Fig. 2 は本実験で得られた Al-7.94 mol%Li の散乱強度プロファイルの時間変化である。(a)は 473 K, (b)は 523 K での復元であるが、どちらも散乱強度の急激な減少が見られる。(a)では約 200 s 後から散乱強度は増加し、(b)では消滅していく。散乱強度の減少する領域が復元過程に対応すると考えられ、復元温度が高いほど著しく散乱強度は減少していく。(a)のような散乱強度の増加は、復元温度での準安定状態に達し δ' 相の粗大化が進行していることに対応すると考えられ、この温度領域での復元は部分復元である。また(b)の復元温度は溶解度曲線より高温で、析出物が完全に溶解する完全復元である。散乱プロファイルが極大を示す散乱ベクトルの位置 k_m は時間とともに常に散乱ベクトルの小さい側へ移動した。

Fig. 2(b)の最初の約 3 s 間に見られるように、測定時間 t には測定開始から試料が炉に落下するのに必要な時間や試料温度が上昇する時間等が含まれている。このオフセット時間を t_0 とすると、反応開始からの実質的な経過時間 Δt は次のように表すことができる。

$$\Delta t = t - t_0 \quad (1)$$

Fig. 2 Change of scattering intensity for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at (a) 473 K and (b) 523 K.

以後時間については Δt を用いるが、記述の簡単のために Δt を改めて t とおく。 t_0 を求めるには次式で表される Johnson-Mehl-Avrami(JMA)の式を用いた。

$$1 - X(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^m] \quad (2)$$

ここで τ は特性時間、 m は時間指数である。 $X(t)$ は未反応率で、析出物の残存量を表すパラメータである積分強度 Q とその初期値 Q_0 を用いて次のように表した。

$$X(t) = Q(t)/Q_0 \quad (\text{完全復元}) \quad (3)$$

$$X(t) = \frac{Q(t) - Q_f}{Q_0 - Q_f} \quad (\text{部分復元}) \quad (4)$$

上記の式から JMA プロットがほぼ直線になるように(Fig. 3) t_0 を求めた。 t_0 は復元温度が高いほど小さく 1~10 s 程度であった。

積分強度 Q は析出物の残存量を表すパラメータであると述べたが、析出物の体積分率 V_f と析出物-母相間の平均電子密度差 $\Delta\rho$ を用いて次のように表される。

$$Q(t) = \Delta\rho^2 V_f (1 - V_f) \quad (5)$$

Fig. 4 に Q/Q_0 の変化を示す。時間とともに積分強度は減少し、 δ' が溶解していることがわかる。473 K 復元では約 200 s 後に約 0.55 で一定となっているが、この時間は Fig. 2(a)で散乱強度が極小になる時間と一致している。473 K, 498 K の部分復元のものについて積分強度がほぼ一定値になる時間を Fig. 4 中に矢印で示す。この時間以降では δ' の体積分率は復元温度での準安定量に達したものと考えられる。部分復元領域における

Fig. 3 Johnson-Mehl-Avrami plot of the integrated intensity for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at various temperatures.

Fig. 4 Relative change of the integrated intensity as a function of t for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at various temperatures.

Fig. 5 Relative change of the metastable value of the integrated intensity as a function of temperature.

積分強度の初期値 Q_0 と収束値 Q_t の比 Q_t/Q_0 を状態図から計算した値とともに **Fig. 5** に示す。どちらも計算値よりやや大きくなっているが、その温度依存性はほぼ計算値に沿っている。 δ' の溶解度曲線は特に δ' 側ではまだ確立されたものではなく、本実験の結果は δ' の組成が高温側では文献値よりやや高い可能性を示唆している。完全復元温度については、523 K 以上と状態図と良い一致を示しており、文献の Al リッチ側は本実験結果と一致する。また 573 K 以上では積分強度の変化はほぼ重なってしまっている。これは復元温度が高く目的の温度に達する前に反応が進行してしまったためだと思われる。このため以後の解析は 548 K 以下についてのみ行った。

2. ギニエ半径および粒子間距離

析出物の大きさの目安となる構造パラメータにギニエ半径がある。**Fig. 6** にギニエ半径 R_G の変化を示す。 R_G は初期半径約 6.5 nm から時間とともに減少していった。部分復元領域ではある程度減少した後増加していくが、その増加し始める時間

Fig. 6 Change of Guinier radius as a function of t for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at various temperatures.

Fig. 7 Change of interparticle distance as a function of t for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at various temperatures.

は積分強度が一定値に収束した時間(矢印)とほぼ一致した。したがってこれらの時間以降では復元温度での準安定状態に達し δ' の粗大化過程に入ったものと考えられる。ギニエ半径以外に得られる構造パラメータに粒子間距離 L がある。 L は散乱強度がピークを示す散乱ベクトルの位置 k_m を用いて式(6)から求めた⁽¹⁰⁾。

$$L = 7.3/k_m \quad (6)$$

Fig. 7 に L の変化を示す。 L は時間とともに単調に増加しているのがわかる。また、473 K の部分復元では積分強度が収束する時間以降つまり粗大化過程でその傾きは多少大きくなっている。 L の増加は、小さな析出物程早い時期に消滅し、 δ' の残存数密度が減少していくことを示している。498 K では積分強度が収束する時間を矢印で示していないが、それは k_m が散乱強度の減少と低散乱ベクトル側へのシフトによって正確に求められなくなってしまったためである。

IV. 考 察

1. 律速過程の検討

以上のように、放射光小角散乱強度のその場測定により、復元過程における δ' の構造パラメータの変化についての結果を得た。 δ' の溶解の様子をさらに詳しく調べるために、 δ' の溶解過程が何に律速されているかについての検討を行った。復元の律速過程としては母相中での Li の拡散律速と δ' 界面での溶解反応律速の二種類が考えられる。

拡散律速であるとした場合のギニエ半径の変化を見積もるために移動境界拡散方程式によるモデル計算⁽³⁾を行った。ただし δ' は $L1_2$ 型規則構造を持っており、Fig. 1 の準安定状態図からも δ' の溶質濃度はそれほど大きく変化していないので、 δ' の溶質濃度は温度によらず一定と仮定した一相拡散モデルを用いている点が以前の場合と異なる。界面での局所平衡を仮定して半径 R_0 の球状粒子の溶解を考えると母相側で溶解の拡散方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}(rC) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rC) \quad (7)$$

によって与えられる。ここで D は析出物の外部での拡散定数で、定数として扱った。方程式(7)を境界条件

$$C|_{r=0} = C_p^i \quad (8)$$

$$C|_{r=R} = C_m^i \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} \bigg|_{r=R} = 0 \quad (10)$$

および界面の移動に伴う溶質の保存条件

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \bigg|_{r=R} = \frac{dr^i}{dt} (C_p^i - C_m^i) \quad (11)$$

のもとで解く。ただし C_p^i , C_m^i はそれぞれ復元温度での析出物界面における析出物側と母相側の局所平衡溶質濃度である。距離 r は粒子間距離 L の $1/2$ を 1 として計算した。また、初期母相濃度を C_{m0} としたときに、

$$x = C_m^i - C_{m0} \quad (12)$$

$$y = C_p^i - C_{m0} \quad (13)$$

として、 $x/y = 0.15, 0.20$ の場合について計算した。この値は、今回実験した温度範囲で準安定状態図から読みとった組成差の

Fig. 8 Change of Guinier radius of a spherical particle during diffusion controlled dissolution. C_m^0 , C_m^i and C_p^i denote the initial composition of the matrix, the compositions of δ' and the matrix at the interface, respectively.

比の値とほぼ同じである。得られた濃度プロファイルに対してギニエ半径 R_G は次の式で表される⁽¹¹⁾。

$$R_G^2 = \frac{5 \int r^4 \Delta \rho(r) dr}{3 \int r^2 \Delta \rho(r) dr} \quad (14)$$

ここで r は析出粒子の中心からの距離である。拡散方程式に従って析出物が溶解していくときの R_G を式(14)を用いて求めると、Fig. 8 のように単調に増加していくという結果が得られた。溶解しているにもかかわらず R_G が増大するという一見矛盾した結果は、Al-Zn 合金の GP ゾーンの復元過程において上述の x/y の値が約 0.15 の条件で実際に観測されており⁽²⁾⁽³⁾、溶質原子が母相へ拡散していく時に析出物のまわりに形成される濃度勾配によるものと考えられている⁽²⁾。すなわち式(14)で表されるように R_G の計算には 4 次のモーメントを用いるため外に拡散した溶質原子の寄与が大きくなり、見かけ上 R_G は増加する。

しかし、 δ' の場合 R_G は Fig. 6 のように時間とともに減少し、粗大化過程に入って初めて増加する。よって δ' の溶解過程では R_G の増加の原因となる濃度勾配がほとんど形成されていないと考えられ、溶解過程はむしろ界面での溶解速度に律速されていると考えるのが妥当である。

2. 界面反応律速としてのカイネティクスの解析

溶質原子の拡散による濃度勾配が形成されない溶解機構としては、界面反応に律速されていることが考えられる。 δ' は規則構造を持っているので、通常の析出物に比べ規則構造が界面で崩れる反応に律速される可能性が高いと思われる。そこで、 δ' の溶解が界面反応律速であるとする観点からギニエ半径 R_G 、積分強度 Q に関して検討を行った。

まず、 R_G の時間変化を縦軸横軸ともにリニアにしてプロットしなおしたところ、Fig. 9 のようになった。 R_G は時間に比例して減少しており、界面反応律速の速度式

$$-dR/dt = \text{const} \quad (15)$$

をほぼ満たしていることがわかる。しかし、 δ' のサイズには

Fig. 9 Linear plot of Guinier radius as a function of t for Al-7.94 mol%Li alloys reverted at various temperatures.

分布があり、 R_G は

$$R_G = \sqrt{\langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle} \quad (16)$$

で表されるような意味を持っているので、 R_G の変化が個々の粒子の半径の変化にそのまま対応しているわけではないことに注意が必要である。そこで式(15)から全析出量に対応するパラメータである積分強度に関する式を導出し、実際の積分強度の変化とどの程度一致するかを調べた。合金の平均組成を C_0 とし、初期母相濃度、時間 t での母相濃度および界面での平衡母相濃度をそれぞれ C_{m0} 、 $C_m(t)$ 、 C_m^i とする。また、簡単のために δ' の濃度 C_p は温度によらず一定とした。このとき積分強度は式(5)から次のように表現できる。

$$\begin{aligned} Q &= \Delta \rho^2 V_i (1 - V_i) \\ &= A (C_p - C_m(t))^2 \frac{C_0 - C_m(t)}{C_p - C_m(t)} \frac{C_p - C_0}{C_p - C_m(t)} \\ &= A (C_0 - C_m(t)) (C_p - C_0) \end{aligned} \quad (17)$$

ここで A は定数である。積分強度の初期値との比 Q/Q_0 は式(18)と表せ、これを X とする。

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{C_0 - C_m(t)}{C_0 - C_{m0}} = X \quad (18)$$

これより $C_m(t)$ は式(19)のように X の関数として表せる。

$$C_m(t) = C_0 - (C_0 - C_{m0})X \quad (19)$$

体積分率の比は粒径の比の3乗で表されると仮定した。

$$V_i/V_{i0} \sim (R/R_0)^3 \quad (20)$$

界面反応律速の速度式 $-dR/dt = k_i (= \text{constant})$ を解くと

$$\begin{aligned} R &= R_0 - k_i t \\ (R/R_0)^3 &= (1 - k_i t/R_0)^3 \end{aligned} \quad (21)$$

が得られ、式(19)、(20)から式(22)が導かれる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

$$\begin{aligned} 1 - \left(\frac{uX}{X+v} \right)^{1/3} &= \frac{k_i}{R_0} t \\ u &= \frac{C_p - C_{m0}}{C_0 - C_{m0}}, \quad v = \frac{C_p - C_0}{C_0 - C_{m0}} \end{aligned} \quad (22)$$

ただしここで C_{m0} 等の定数項は文献値⁽⁹⁾を用いた。この式は左辺が時間に対して比例する形になっている。Fig. 10 は式(22)左辺を $f(X)$ とし t に対してプロットしたものである。

Fig. 10 Change of the integrated intensity according to the eq. (23) as a function of t for Al-Li alloys reverted at various temperatures.

523 K や 548 K ではほぼ一直線上に乗っているのに対して低温側の 473 K や 498 K では初めのうちはほぼ直線上に乗っているが、やがて傾きが小さくなる方へずれていくことがわかる。 $-dR/dt = k_i$ の式では δ' の溶解による母相濃度の上昇の効果を速度定数 k_i の中に含んでしまっている。低温の復元では初期母相濃度 C_{m0} と平衡母相濃度 C_m^i の差は小さく、母相濃度が上昇するとその影響が大きく現れて反応速度が小さくなる方向すなわち $f(X) - t$ のグラフの傾きが小さくなる方へずれていったと考えられる。復元温度が高くなると C_{m0} と C_m^i の差は大きくなり母相濃度の上昇による影響が低温のときに比べて小さく、広い範囲ではほぼ一直線上に乗ったものと思われる。

次に母相濃度の変化を考慮して速度式を補正したモデルを考える。すなわち、 $-dR/dt$ が平衡母相濃度 C_m^i と時間 t での母相濃度 $C_m(t)$ の差に比例すると仮定した。

$$-\frac{dR}{dt} = k_g (C_m^i - C_m(t)) \quad (23)$$

式(23)に式(19)等を代入して解くことによって式(24)を得た。

$$\begin{aligned} \frac{z-1}{C_p - C_m^i} - b \left[\frac{1}{6a^2} \ln \left| \frac{(z+a)^3(1+a^3)}{(z^3+a^3)(1+a)} \right| \right. \\ \left. + \frac{1}{3a^2} \left\{ \tan^{-1} \frac{2z-a}{3a} - \tan^{-1} \frac{2-a}{3a} \right\} \right] &= \frac{k_g}{z_0} t \\ z &= \frac{R}{R_0}, \quad a^3 = \frac{(C_m^i - C_0)(C_p - C_{m0})}{(C_p - C_m^i)(C_0 - C_{m0})}, \\ b &= \frac{(C_p - C_0)(C_p - C_{m0})}{(C_p - C_m^i)^2(C_0 - C_{m0})} \end{aligned} \quad (24)$$

式(24)は半径の変化に関する式であるが、ここでも実験データの解析では R_G の変化そのものは考えず、式(20)を代入することによって積分強度の相対変化量、 X に関する表現に書き改めた。左辺を $g(X)$ とし、 t に対してプロットしたものを Fig. 11 に示す。Fig. 10 と比べると 473 K、498 K では直線上に乗っていると思われる範囲が広がっている。473 K 復元で比べると、Fig. 10 では 15 s 程度でずれていくが Fig. 11 では 25 s 位まで直線上にあるように見える。しかし低温側で直線によく乗るようになったが、直線上に乗っていた 523 K や 548 K

では逆にそり上がる方へずれるようになった。

以上の結果から、 δ' の溶解の駆動力について考える。式(22)は溶解の駆動力は一定としたモデルで、式(24)は駆動力が平衡母相濃度と時間 t での母相濃度の差に比例するとしたモデルである。実験結果から復元温度が低いときには駆動力が濃度差に比例するモデル、高温では駆動力一定のモデルの方が積分強度の変化に合うことがわかった。このことから実際の駆動力は、Fig. 12 のような母相濃度依存性をしているとすれば実

験結果を説明できる。最も簡単なモデルとして溶解速度 k が復元温度での母相と δ' の Li の化学ポテンシャル差に比例すると考えるとこのような k の濃度依存性が得られる⁽¹²⁾。図において復元温度が低く平衡母相濃度 C_m^i が低い場合には駆動力の母相濃度依存性(実線)は、濃度差に比例するとした変化(2点鎖線)に近く(a)、高温では駆動力一定(1点鎖線)と近似できる領域が広がり、特に完全復元温度ではほぼ一定に近いうちに母相濃度が C_0 に達し反応が終了する(b)と推測される。

V. 結 論

In-situ SR-SAXS 測定を用いて、Al-7.94 mol%Li 合金の δ' の復元過程における構造変化について調べ、次のような結果を得た。

- (1) 積分強度は時間とともに単調に減少し、部分復元では一定値に収束することがわかった。
- (2) ギニエ半径はほぼ時間に比例して減少した。また部分復元では積分値が収束する時間あたりから増加し、部分復元過程における構造変化は復元過程と粗大化過程に分けて考えられる。
- (3) 粒子間距離は単調に増加していくことから、より小さな粒子が先に溶解し δ' の数密度が減少していくことがわかった。
- (4) δ' の溶解を界面反応律速と考えると反応速度式を導出したところ、高温復元では dR/dt が一定、低温復元では dR/dt が母相濃度の復元温度での平衡値からのずれに比例するとした式で積分強度の変化が比較的説明できることがわかった。

本実験に用いた試料を提供いただきました住友軽金属(株)吉田英雄博士に感謝いたします。本研究の一部は軽金属学会からの援助によってなされたことを附記し、謝意を表します。

文 献

- (1) J. M. Silcock: J. Inst. Metals., **88**(1959), 357.
- (2) H. Okuda, K. Osamura, H. Hashizume and Y. Amemiya: Acta Metall., **36**(1988), 899.
- (3) 奥田浩司, 長村光造, 雨宮慶幸, 橋爪弘雄: 日本金属学会誌, **52**(1988), 375.
- (4) R. Nozato and G. Nakai: Trans. JIM, **18**(1977), 679.
- (5) 高橋恒夫, 里 達雄: 軽金属, **36**(1986), 207.
- (6) B. J. Shau, H. T. Li, H. Y. Lee and H. Chen: Metall. Trans., **A21**(1990), 1133.
- (7) H. Okuda, M. Tanaka, K. Osamura and Y. Amemiya: Scripta Metall., **27**(1992), 1425.
- (8) K. Osamura, H. Okuda, M. Tanaka, M. Nagao and Y. Amemiya: Proc. 6th Intern. Aluminum-Lithium Conf., Ed. M. Peters and P. J. Winkler, (1991), 131.
- (9) A. G. Khachaturyan, T. F. Lindsey and J. W. Morris, Jr.: Metall. Trans., **19A**(1988), 249.
- (10) K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai and Y. Amemiya: Scr. Met., **19**(1985), 1379.
- (11) A. Guinier and G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, Inc, New York, (1955).
- (12) H. Okuda, M. Tanaka, K. Osamura and Y. Amemiya: Acta Metall., in press.

Fig. 11 Change of the integrated intensity according to the eq. (25) as a function of t for Al-Li alloys reverted at various temperatures.

Fig. 12 Schematic representation of a model describing the matrix composition dependence of the driving force for the dissolution of δ' precipitates.