超高压力溶体化处理 Al-Li 合金固溶体の体積弾性率*

酒井克彦^{*1}, 松室昭仁^{*1}, 妹尾允史^{*2}

Bulk Modulus for Al-Li Solid Solutions Treated at High-Pressure

Katsuhiko SAKAI, Akihito MATSUMURO and Masafumi SENOO

Al-Li alloys are well known as the materials of low density and high elastic modulus characteristics. We determined the high-pressure phase diagram at 5.4 GPa, and measured the some mechanical properties of resultant supersaturated solid solutions, and observed the interesting elastic behavior, i. e., the bulk modulus decreased with increase of lithium content, in spite of increasing Young's modulus and shear modulus. In order to clarify this property, the compressibilities of the Al-Li super saturated solid solutions (Al-5, 10, 15 mol% Li, prepared by high-pressure processing) were measured using MAX80, the high-pressure X-ray diffraction device set up at the synchrotron radiation beam line at the National Laboratory for High Energy Physics (KEK). The obtained pressure-volume relations were fitted to Birch's equation of state, thus calculated bulk modulus were certainly lower than those of pure Al at a reduction of about 0.6 GPa/mol% Li. On the other hand, the increases of Young's modulus and the shear modulus had been observed in our previous work. Then, the temperature dependencies of elastic constants for those supersaturated solid solutions were measured, and it was found that the trend of variations of elastic modulus against the lithium concentration was maintained in the temperature range of 5 to 290 K. Thus the attractive relationship between the bulk modulus and the Young's modulus was found to be intrinsic.

Key Words: Material Testing, Elasticity, Nonferrous Metal, Al-Li Alloy, Bulk Modulus, Synchrotron Radiation, Temperature Dependence

1. 緒言

Al-Li合金はLiの添加量に比例して密度が低下し、かつヤング率や横弾性係数が上昇する性質があり、金属材料でありながら比弾性率がFRPに匹敵する可能性を持つことから、航空宇宙機器への適用が検討され注目されている。著者らは前報¹⁾でこのAl-Li合金のAl側について、5.4GPaの超高压力下での平衡状態図を作成するとともに、このような高压下で溶体化处理を行った高濃度のLiを含むAl-Li合金過飽和固溶体の力学的性質を測定した。その中で多モード共振法を用いた室温(273±1K)での弾性係数の測定から、Li濃度の増加に対してヤング率や横弾性係数は上昇するものの、これらの弾性係数から換算した体積弾性率が逆に減少することを明らかにした。この傾向はAl基の合金としては特異であり、また実用上の問題としても構造材として使用する際の応力モードによってはむしろ強度が

低下することも考えられ、この弾性的性質はさらに詳しく調べる必要がある。本研究ではこのLi添加に伴う体積弾性率の減少という傾向をより直接的な方法で検証するために、高エネルギー物理学研究所(KEK)の放射光を用いたMAX80高压X線回折装置を用いて格子定数の圧力依存性を測定した。ここではあらかじめ高压力下で溶体化处理を施した高いLi濃度のAl-Li合金のP-V(Pressure-Volume)関係の測定から体積弾性率を求め、先に行った研究との比較検討を行った。さらに、これらの弾性係数はすべて室温(約293K)で測定をおこなったが、たとえばAl-Cu合金の固溶体と時効処理後の試料の弾性係数の温度依存性を調べた報告²⁾では、一般的に時効処理で高まるとされる横弾性係数が、120K以下の極低温では固溶体の値と同程度になるような例もあり、Al-Li合金の体積弾性係数の低下もかならずしも本質的ではない可能性がある。そこで室温から液体ヘリウム温度にわたって合金の弾性係数の温度依存性の測定を行い、純Alとの測定結果の比較からLiの固溶による弾性係数の変化を広い温度域にわたって明らかにした。

* 平成5年3月11日 東海支部第42期総会・講演会において講演, 原稿受付 平成5年3月19日.

^{*1} 正員, 名古屋大学工学部 (〒464-01 名古屋市千種区不老町).

^{*2} 正員, 三重大学工学部 (〒514 津市上浜町 1515).

2. 実験方法

2.1 試料 実験に用いた試料は

Al-5,10,15mol%Li合金の3種類であり、高純度Al(99.99%)とAlLi母合金(81.5wt%Al,18.5wt%Li)を適量配合し、フラックスとしてLiClを用いて大気中で溶融鑄造して作製した。鑄造材は $\phi 6 \times 6$ mmの円柱体に旋盤で精密加工した後、均一化のための熱処理を670Kで 1×10^{-3} Paの高真空中で18ksの間施した。これを出発材料として5.4GPaの高圧力溶体化処理を施し、固溶の確認を行った後に各測定に供した。前報で明らかにしたようにAl中へのLi固溶量は圧力による共晶温度の上昇のために0.1MPa, 869K, 14.6mol%から5.4GPa, 1070 K, 20mol%に増大する。本実験では立方型高压発生装置DIA-15を用いて圧力5.4GPa, 温度は5mol%で850K, 10mol%で960K, 15mol%は1060Kの条件のもとで36ks保持した後、加熱電源の遮断によって高压下で急冷凍結して過飽和固溶体を作製した。このようにして作製した試料はCu-K α のX線を用いた粉末X線回折法により固溶の確認を行った。

2.2 高压X線回折実験 あらかじめ高压溶体化処理を行ったAl-5,10,15mol%Li合金過飽和固溶体の、圧力に対する格子定数の変化を測定するために、高エネルギー物理学研究所(KEK)のAR(Accumulation Ring)の放射光源に設置されているMAX80高温高压X線回折装置(図1)を用いた。放射光は強い指向性を持つ強力な白色光で、本実験のように高圧力を発生させるために試料部周辺がガasketで覆われた状態であっても、数百秒という短時間で十分な回折線の強度

を得ることができる。また本装置は回折角一定でエネルギー分散法で測定を行うために多数の回折線を同時に測定することができ、試料の特定の温度・圧力下でのその場観察を行う際には極めて有用である³⁾。圧力発生は、圧力セルを先端が 6×6 mmのWC(タングステンカーバイド)製アンビルで六方から同期駆動しておこなうので、試料部にはほぼ静水圧的な圧力が発生する。本研究で用いた圧力セルの概観を図2に示す。圧力媒体にはX線の透過しやすいアモルファスボロンを少量のエポキシ樹脂で固めたものを用い、圧力の測定のためにNaClを粉末に加工した試料と共に挿入した。実験は室温(295 $\pm$ 1K)のままでプレス荷重を100MNまで5ないし10MNずつ上昇させて、それぞれの荷重での試料とNaClの格子定数をそれぞれ測定した。圧力はNaClの格子定数からDeckerの状態方程式⁴⁾を用いて決定した。この測定を同じLi濃度の合金につき数回ずつ繰り返して、すべての結果の平均値を最小自乗法を用いてBirchの状態方程式(1)にフィッティングすることによって体積弾性率を求めた⁵⁾。

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \quad (1)$$

ここで B_0 は常圧における体積弾性率、 V と V_0 はそれぞれ圧力が P および常圧(0.1MPa)の試料の原子容積である。このBirchの状態方程式は有限ひずみの理論から熱力学的に導出された関係式で、実験的に得られたP-V関係を体積弾性率をパラメータとして表現する方法として高压実験の解析に広く用いられている。

図1 高エネルギー物理学研究所のAR放射光施設のMAX80高压X線回折装置の光学系の概念図

図2 高压X線回折用セルの構成

2.3 弾性係数の温度依存性の測定

Al-5,10,15mol%Li合金過飽和固溶体の弾性係数の温度依存性測定を多モード共振法を用いて液体ヘリウム温度までおこなった^{2,6)}。高圧力溶体化処理で作製した高濃度のLiを含むAl-Li過飽和固溶体は、330K程度の比較的低温でも時効析出がおこるために高温の測定は行わず、295Kからおよそ5Kにわたってのみ測定を行った。また測定結果のうち横弾性係数とヤング率については以下に示すVarshniの式に最小自乗法で回帰させた。

$$C = C_0 - \frac{s}{\exp\left(\frac{t}{T}\right) - 1} \quad (2)$$

ここでCは温度T(K)での弾性係数、 C_0 は0Kでの弾性係数、sおよびtはフィッティングパラメータである。

3. 実験結果および考察

3.1 体積弾性率の変化 図3にAl-5at%Liの試料の測定例を示す。図より明らかなように試料の複数の結晶面の回折線が十分な強度で得られており、放射光を用いて高圧下でのその場観察を高い精度で行うことが出来るのがわかる。得られたそれぞれの結晶面の回折プロファイルをGauss分布にフィッティングして面間隔(d-space)を計算した後、最小自乗法で格子定数を計算した。各圧力におけるAl-5,10,15mol%Li合金過飽和固溶体の格子定数の測定結果を図4に示す。一

図3 Al-5mol%Li過飽和固溶体のエネルギー分散法による回折図形例。測定時の回折角度は $2\theta=8^\circ$ 、温度は295Kで、測定時間は100sである。またDeckerの状態方程式から、試料部の圧力は2.8GPaである。

般的に試料部に圧力を発生させるために固体を用いる場合、試料に加わる圧力に異方性があることに注意する必要がある。特にAl合金の場合には異方的な圧縮に伴って結晶に積層欠陥が導入される場合があり、この場合には(200)面のd-spaceの圧力依存性がほかの面に比べて大きなものになる⁷⁾。本実験で測定した試料のそれぞれの面間隔の圧力に対する変化を図5に示す。これによるとそれぞれの面間隔変化の圧力依存性は同様であり、試料はほぼ静水圧的に圧縮されたと考えられる。これらの測定値をBirchの状態方程式へフィッティングした結果を表1に示す。

図4 Al-Li合金過飽和固溶体のP-V関係。図中の実線はBirchの状態方程式へ回帰した結果である。

図5 Al-10mol%Li過飽和固溶体の各結晶面の面間隔の圧力依存性。

表1 Al-Li過飽和固溶体の体積弾性率の測定結果

Specimen	This work	Ref.1
Al	74.8	74.7
Al-5mol%Li	69.5	71.5
Al-10mol%Li	66.8	67.9
Al-15mol%Li	64.5	66.9
	(t=295K)	(GPa)

この結果を前報¹⁾で述べた共振法による結果と比較すると、後者では体積弾性率のLi濃度依存性は-0.51GPa/mol%Liであったのに対して、本研究ではおよそ-0.6GPa/mol%Liと良い一致が得られた。このようにしてAl-Li合金がLiの添加によって体積弾性率が低下する、すなわち圧縮されやすくなる傾向にあることが二つの異なった方法の実験結果より確かめられた。ただしこれらは室温での測定結果であり、この近傍の特定の温度領域でのみ見られる性質である可能性も残される。

図6 Al-Li合金過飽和固溶体の横弾性係数の温度依存性

3.2 弾性係数の温度依存性 Al-5,10,15mol%Li 合金過飽和固溶体の横弾性係数Gと体積弾性係数Bの温度依存性の測定結果を図6と図7および表2に示す。いずれのLi濃度の試料も温度の低下と共にGは上昇するが、この温度依存性はAlのGの温度依存性とほぼ等しい。一方Bは測定誤差のためにばらつきがあるものの、測定したどの温度域においてもAlの値よりも低く、Li濃度に比例して体積弾性率は小さな値となる。すなわちこれまで、Liの固溶量の増加にともなって横弾性係数が上昇する一方で、体積弾性率が低下するという現象は室温近傍でしか観測されていなかったが、この測定結果から室温から液体ヘリウム温度にわたる温度領域で普遍的であることが示された。この結果はAl-Li過飽和固溶体の弾性係数についての特異な性質が、この合金の本質的な性質であることを支持するものである。

図7 Al-Li合金過飽和固溶体の体積弾性率の温度依存性

表2 Varshniの式によるAl-Li過飽和固溶体のパラメータ

Specimen	Shear modulus G			Young's modulus E		
	Co(GPa)	s(GPa)	t(K)	Co(GPa)	s(GPa)	t(K)
Al (from ref.2)	29.22	3.39	218.06	78.27	7.43	195.46
Al-5mol%Li	32.24	4.13	215.71	84.45	9.93	215.38
Al-10mol%Li	33.12	3.71	207.53	85.88	9.36	213.99
Al-15mol%Li	34.12	3.78	223.60	87.51	8.41	214.01

4. 結言

本研究では低密度でありながら高い弾性係数を持つことから実用上も注目されるAl-Li合金について、超高压力溶体化処理によって得られた過飽和固溶体の体積弾性率の固溶に伴う変化を、放射光を用いた高压X線回折実験により明らかにするとともに、多モード共振法を用いてその温度依存性を測定した。得られた結果を以下に示す。

(1) 高压X線回折実験によってAl-5,10,15mol%Li合金過飽和固溶体のP-V関係を決定し、そこから体積弾性率を求めた。その結果、体積弾性率はLi濃度の増加に対して減少し、その変化率は-0.6GPa/mol%Liと、多モード共振法で測定した値-0.51GPa/mol%Liとよい一致が得られた。

(2) 弾性係数の温度依存性を測定した結果、室温(295K)から液体ヘリウム温度領域で過飽和固溶体の弾性係数のLi濃度に対する変化傾向は不変であり、測定温度範囲全域で体積弾性率はLi固溶量の増大と共に減少することがわかった。したがって、Liの固溶に伴うヤング率および横弾性係数の上昇と体積弾性率の低下は290K近傍でのみ起こる現象ではなく、合金の本質的な性質であることが明らかとなった。

謝辞 本研究の遂行にあたり、高压X線回折実験で多大な協力をいただいた高エネルギー物理学研究所の亀卦川卓美氏、試料の作製や加工をしていただいた名古屋大学工学部の正中康博氏に謝意を表する。また弾性係数の決定には名古屋大学大型計算機センターを利用し、低温実験では名古屋大学極低温実験室から液体ヘリウムの供給を受けたことを記して感謝する。

なお本研究の一部は(財)軽金属奨学会の研究補助金によって行われたものであることを記して謝意を表す。

参考文献

- (1) 松室, 酒井, 妹尾, 機論, 58-551,A(1992),202.
- (2) Matsumuro A., Nagasaka T. and Senoo M., JSME Int. J. Ser. I, 36-2(1992), 220.
- (3) Matsumuro A., Kobayashi M., Kikegawa T. and Senoo M., Jpn. Appl. Phys. 68-6 (1990), 2719.
- (4) D. L. Decker, J. Appl. Phys., 42-8 (1971), 3239.
- (5) J. S. Weaver, T. Takahashi and W. A. Basset, "Accurate Characterization of the High-Pressure Environment" ed. by E. C. Lloyed (NBS Special Publication, Washington, 1971) p.229.
- (6) 妹尾, 西村, 平野, 機論, 50-451,A(1984),440.
- (7) Senoo M., Mii H., Fujishiro I. and Fujikawa T., Jpn. J. Appl. Phys. 15-5 (1976), 871.