

論文

Al-Li- (Zr, Cr) 合金の焼入れ感受性\*

平野 清一\*\* 吉田 英雄\*\*  
宇野 照生\*\*\*

Quench Sensitivity in Al-Li- (Zr, Cr) Alloys

Seiichi Hirano, Hideo Yoshida and Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Al-Li-(Zr, Cr) 合金の焼入れ感受性\*

平野 清一\*\* 吉田 英雄\*\*  
宇野 照生\*\*\*

## Quench Sensitivity in Al-Li-(Zr, Cr) Alloys

Seiichi Hirano, Hideo Yoshida and Teruo Uno

Quench sensitivity of Al-Li-(Zr, Cr) alloys was investigated. An Al-2.5%Li binary alloy was insensitive to cooling rates from the solution heat treatment, that is, the decrease in yield strength was very small even in slow cooling rates, because a few stable  $\delta$ (Al<sub>3</sub>Li) phases precipitated and many metastable  $\delta'$ (Al<sub>3</sub>Li) phases remained. Addition of a transition element, 0.12%Zr or 0.21%Cr, increased the quench sensitivity in an Al-2.5%Li binary alloy, in this order. This is due to the preferred precipitation of  $\delta$  phases along subgrain boundaries in an Al-Li-Zr alloy or at the interfaces between incoherent intermetallic compounds and matrix in an Al-Li-Cr alloy.

However, the decrease in yield strength was small in every alloy due to the existence of many metastable  $\delta'$  phases. Thus, the reason why an Al-Li alloy is insensitive to cooling rates is that stable  $\delta$  phases precipitate after a long incubation period due to the stability of ordered metastable  $\delta'$  phases.

### 1. 緒 言

著者らは既に、8090, 2090 などの Al-Li 系合金は 7475, 7150 などの Al-Zn-Mg-Cu 系合金に比べて、焼入れ感受性が鈍感であることを報告してきた<sup>1)2)</sup>。これを Fig. 1 にまとめて示す。すなわち、Al-Zn-Mg-Cu 系合金は焼入れ時の冷却速度が小さくなると強度の低下が大きく、特に 7475 でのそれが著しい。Al-Zn-Mg-Cu 系合金で冷却速度が小さくなると強度低下が著しいのは、安定相の粒界析出と、さらに、結晶粒微細化のために 7475 では Cr, 7150 では Zr が添加されているが、これらを含む化合物界面で同じく安定相( $\eta$ 相など)が析出するからである<sup>3)4)</sup>。特に Cr を含む場合にはその傾向が著しい。

Al-Li 系合金においても焼入れ感受性に関して、いくつかの研究が報告されている<sup>5)~8)</sup>。これらの研究ではいずれも、冷却速度が小さくなると 8090 では T<sub>2</sub> 相, 2090 では T<sub>1</sub> 相が粒界に析出し、靱性や延性低下の原因になっていることが述べられている。しかしながら、Al-Li 系合

金の焼入れ感受性が Al-Zn-Mg-Cu 系合金よりも鈍感な理由は、必ずしも明確になっていない。このため、本研究では Al-Li 系合金の主要な析出相である  $\delta'$ (Al<sub>3</sub>Li) と  $\delta$ (AlLi) 相の析出の観点から、冷却中での析出挙動を調

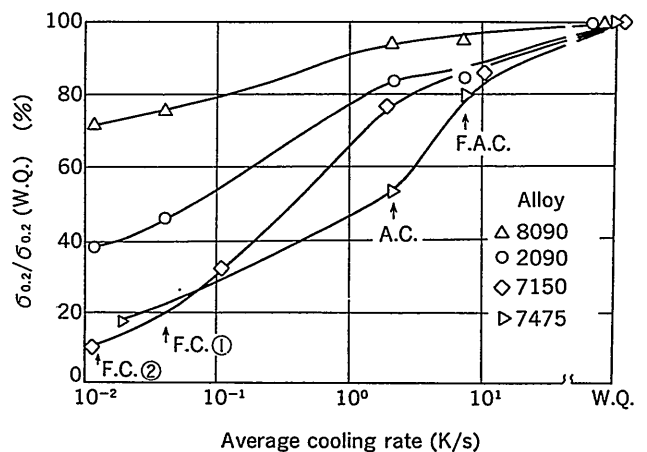


Fig. 1 Effect of cooling rates from solution heat treatment on yield strength ( $\sigma_{0.2}$ ) of Al-Li and 7000 series aluminum alloys.

(Al-Li alloy : 793K-3.6ks→W.Q.→peak aging)  
(7000 series alloy : 755K-2.4ks→W.Q.  
→393K-86.4ks aging)

\* 第5回 Al-Li 国際会議 (March 1989, Williamsburg, U.S.A.) にて一部発表

\*\* 技術研究所金属材料研究部

\*\*\* 技術研究所プロセス研究部, 工学博士

査し、焼入れ感受性の鈍感な理由を検討した。さらに、結晶粒微細化のために添加するZrやCrの焼入れ感受性に及ぼす影響を調べ、Al-Zn-Mg-Cu系のZrやCrの役割と比較検討した。

## 2. 実験方法

Al-2.5mass%Liを基本組成とする合金を、Ar雰囲気下の黒鉛のつば中で溶解し、铸造した。铸塊組織の微細化にはAl-5%Ti-1%B中間合金を用いた。Table 1に铸塊の化学成分分析結果を示す。No. 1の合金はAl-Li二元合金、No. 2及びNo. 3の合金はそれぞれZr, Cr添加の合金である。得られた铸塊はFig. 2に示す工程により773Kで86.3ksの均質化処理後、733Kに加熱後熱間圧延により厚さ4mmの板とし、さらに冷間圧延で厚さ1mmの板とした。次にAr雰囲気下において、813Kで3.6ksの溶体化処理の後、種々の冷却方法により供試材を室温まで冷却した。813Kから473Kまでの平均冷却速度はそれぞれ、水焼入れ(W.Q.): $\sim 10^3$ K/s, 強制空冷(F.A.C.):7.6K/s, 空冷(A.C.):1.7K/s, 炉冷①(F.C.①): $4.6 \times 10^{-2}$ K/s, 炉冷②(F.C.②): $1.4 \times 10^{-2}$ K/sであった。いずれの合金も人工時効は473Kで86.4ks行った。焼入れ感受性はJIS 5号引張試験片の引張試験によって得られる耐力の値で評価した。

また、焼入れ感受性は冷却時の安定相の析出と関係するので、特に高温での安定相の析出挙動に注目して、等温保持実験により調査した。試料はソルトバス中で、813K  $\times$  1.8ksの溶体化処理に続いて、473~673Kの所定の温度のオイルバスまたはソルトバス中に直接焼入れ、 $10 \sim 10^5$ sの所定の時間保持後、水焼入れした。

さらに導電率の測定、光学顕微鏡や透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope: TEM)による組織観察、X線回折による析出物の同定等を行い、考察した。

Table 1 Chemical composition of the alloys investigated. (mass%)

No.	Li	Zr	Cr	Si	Fe	Al
1	2.62	—	—	0.02	0.07	bal.
2	2.62	0.12	—	0.03	0.07	„
3	2.60	—	0.21	0.03	0.11	„

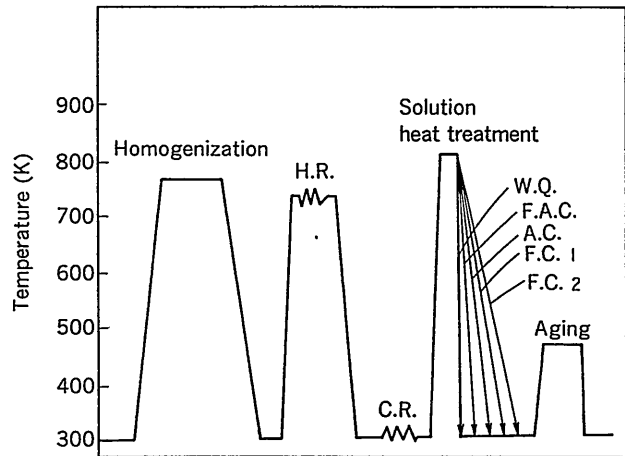


Fig. 2 Processing schedule and heat treatment.

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 Al-2.5%Li 二元合金の焼入れ感受性

Fig. 3にAl-2.5%Li系合金の焼入れ感受性を示す。縦軸はW.Q.材の人工時効後の耐力を分母とし、各冷却材の人工時効後の耐力を分子とした百分率で表現した焼入れ感受性であり、横軸は溶体化処理温度である813Kから473Kまでの平均冷却速度を示す。ここでW.Q.材の人工時効後の耐力は、それぞれAl-2.5%Li二元合金26.5kgf/mm<sup>2</sup>, 0.12%Zr添加合金30.4kgf/mm<sup>2</sup>, 0.21%Cr

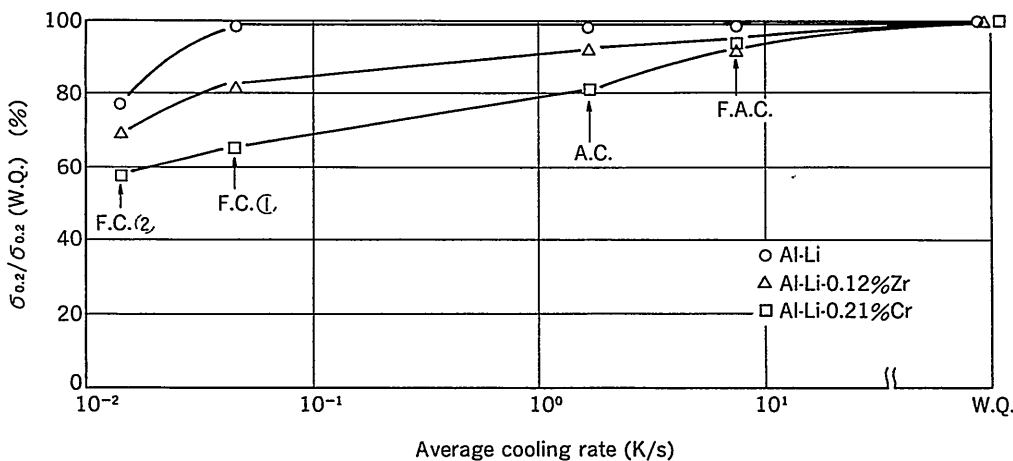


Fig. 3 Effect of cooling rates on yield strength ( $\sigma_{0.2}$ ) of Al-2.5%Li based alloys, solutionized at 813K for 3.6ks, cooled and aged at 473K for 86.4ks.

添加合金 27.4kgf/mm<sup>2</sup> であった。Al-Li 二元合金では 10~10<sup>-1</sup>K/s のかなり小さな冷却速度でも人工時効後の耐力の低下はほとんどなく、焼入れ感受性は極めて鈍感である。

以上の結果を析出挙動の観点から調査した。Fig. 4 に

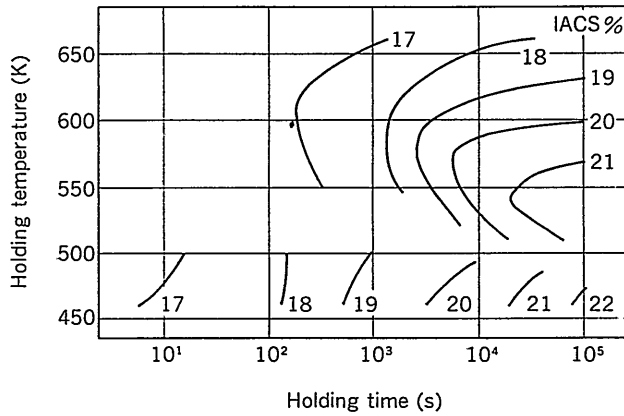


Fig. 4 Change of electric conductivity of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, immersed into an adjacent salt or oil bath for the appropriate isothermal holding temperature and time, then quenched into water.

は溶体化処理後、所定の温度に保持、急冷した試料の導電率を示すが、573K (300°C) 付近で導電率 (IACS%) が大きく変化した。この温度では Fig. 5 に示すように 10<sup>4</sup>s 程度保持すると、ケラー氏液でエッチングされやすい析出粒子が多く観察された。これらの粒子は Fig. 6 に示すように X線回折の結果から  $\delta$  相と同定された。Noble ら<sup>9)</sup> も Al-2%Li 合金において、513~593K の温度範囲で  $\delta$  相の析出を報告しており、本実験結果とほぼ一致する。以上のように  $\delta$  相の析出は 573K で 10<sup>4</sup>s 以上の保持が多い。Fig. 7 には 573K で所定の時間保持後、473K で 86.4 ks 時効硬化処理した結果を示す。573K で 10<sup>4</sup>s 以上保持し、 $\delta$  相が多く析出したと考えられる試料では高い硬度が得られなかった。すなわち、安定相である  $\delta$  相は強度に寄与せず、焼入れ感受性をより敏感にすることが明らかとなった。

Fig. 8 には溶体化処理温度から種々の速度で冷却した Al-Li 二元合金の冷却のまま及び 473K で 86.4ks 時効後の導電率を示す。冷却のままの状態では冷却速度が小さくなるに従い導電率は増加した。このように徐冷材では導電率の増加が大きい。一方、徐冷時に 573K から水焼入れした試料では W.Q. 材の導電率と大差がなかった。さらに徐冷のままでも硬度はかなり増加しており、これらのことから、導電率の増加は  $\delta$  相の析出によるものではなく、徐冷時の 573K 以下での  $\delta'$  相の析出が主因で

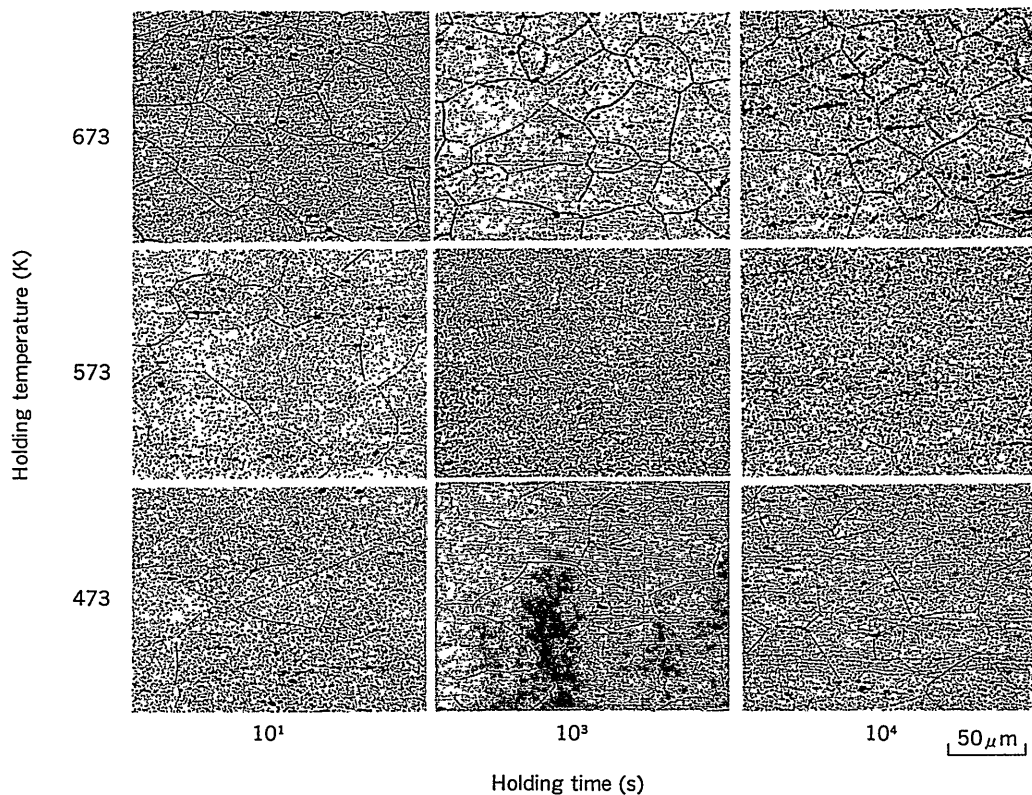


Fig. 5 Microstructures of an Al-2.5%Li binary alloy after holding at various temperature and time.

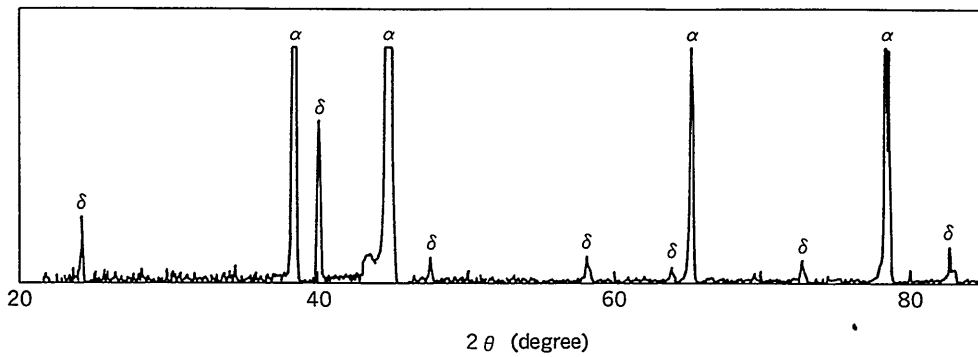


Fig. 6 Diffractometer X-ray scans of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, quenched to 573K and held for 10<sup>4</sup>s followed by water-quenching.

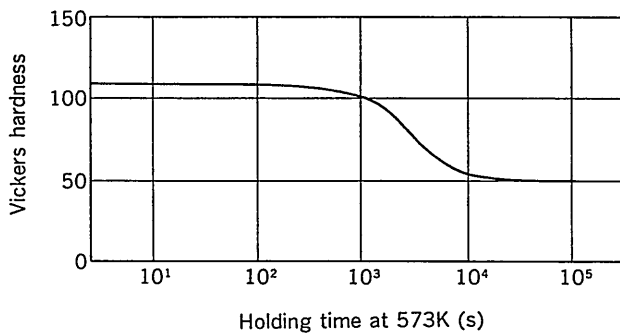


Fig. 7 Change of hardness of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, quenched to 573K, held for appropriate time and water-quenched followed by aging at 473K for 86.4ks.

あると考えられる。Fig. 9には $\delta'$ 相のTEM組織を示すが、冷却のままの試料ではW.Q.材でも $\delta'$ 相が析出しており、また冷却速度が小さくなるにつれて $\delta'$ 相は大きく成長するが、依然としてそのほとんどが残っている。 $\delta'$ 相は473Kの時効でも成長するが、高密度に安定して残っている。一方、Fig. 10に示すように溶体化処理後 $\delta$ 相の析出しやすい573Kで10<sup>3</sup>s保持後焼入れした試料でも $\delta'$ 相が観察され、TEM観察からも $\delta'$ 相が安定で $\delta$ 相が短時間には析出しないことが明らかとなった。

$\delta'$ 相が短時間で析出することについて、BaumannらはAl-Li合金中で $\delta'$ 相の核生成の障壁が非常に小さいことが原因であると述べている<sup>10)</sup>。Fig. 8からも473Kでは時効後の導電率が冷却速度に関係なくほぼ一定であることから、 $\delta'$ 相の初期の析出は激しいが、その後の成長速度はゆるやかであると考えられる。

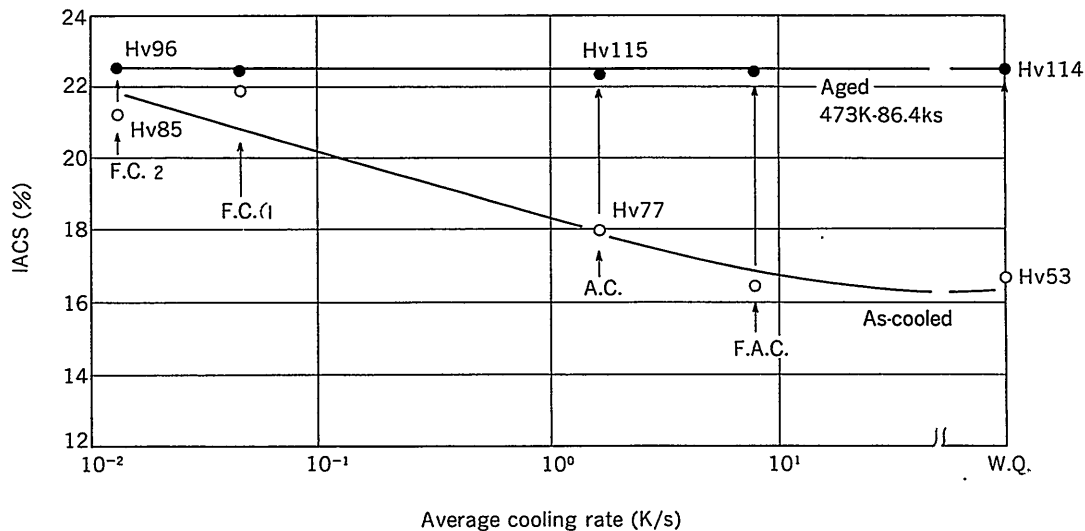


Fig. 8 Change of electrical conductivity in an Al-Li binary alloy in both as-cooled and aged conditions.

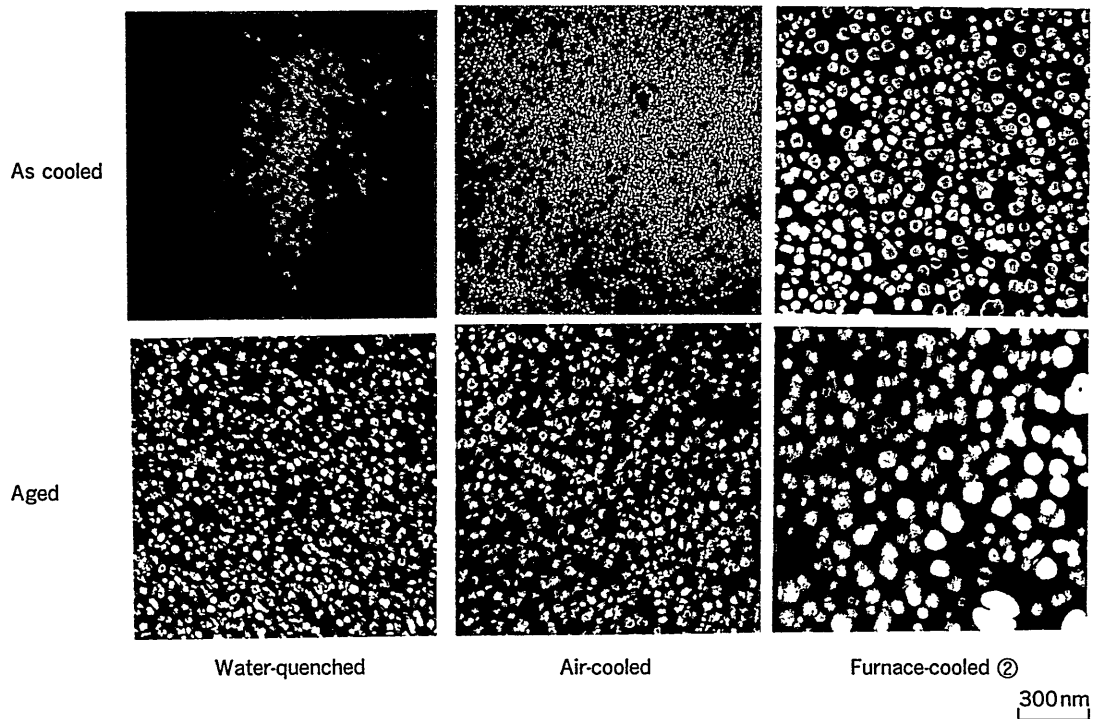


Fig. 9 TEM micrographs of  $\delta$  precipitates in an Al-2.5%Li binary alloy solutionized at 813K for 3.6ks, cooled and aged at 473K for 86.4ks.



Fig. 10 Dark field TEM micrograph of  $\delta$  precipitates in an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized and held at 573K for 10<sup>3</sup>s followed by water-quenched.

以上から、Al-Li 二元合金の焼入れ感受性が鈍感であるのは、本実験範囲内の冷却速度では冷却時に安定相である $\delta$ 相が析出しにくく、また $\delta$ 相が安定して存在することが原因であると考えられる。従って、徐冷でも強度低下が少ない。

### 3.2 Al-2.5%Li 合金の焼入れ感受性に及ぼす微量添加元素の影響

Fig. 3 に示したように、0.12%Zr または 0.21%Cr を添加した合金では、この順に焼入れ感受性が敏感になった。Zr や Cr を添加した合金でも、Al-Li 二元合金と同様に 573K 付近で Fig. 4 と同様に導電率の大きな変化が認められた。

Fig. 11 には、溶体化処理後 573K のソルトバスに焼入れ保持した幅 2 mm, 厚さ 1 mm の試料について電気

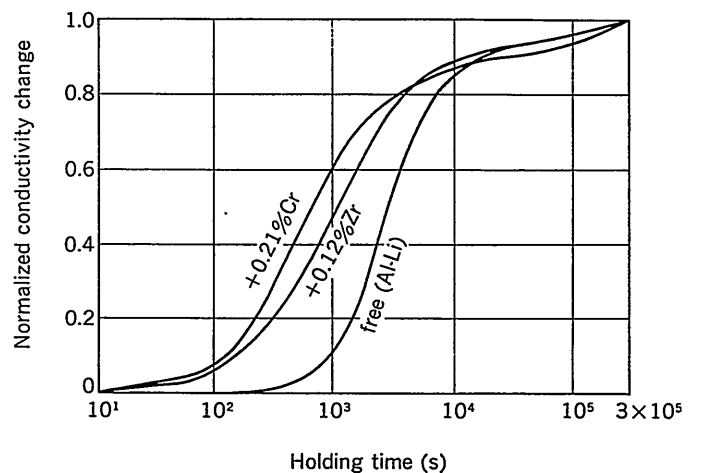


Fig. 11 Change of electrical conductivity at 573K of Al-2.5%Li based alloys, solutionized and quenched in a salt bath at 573K.

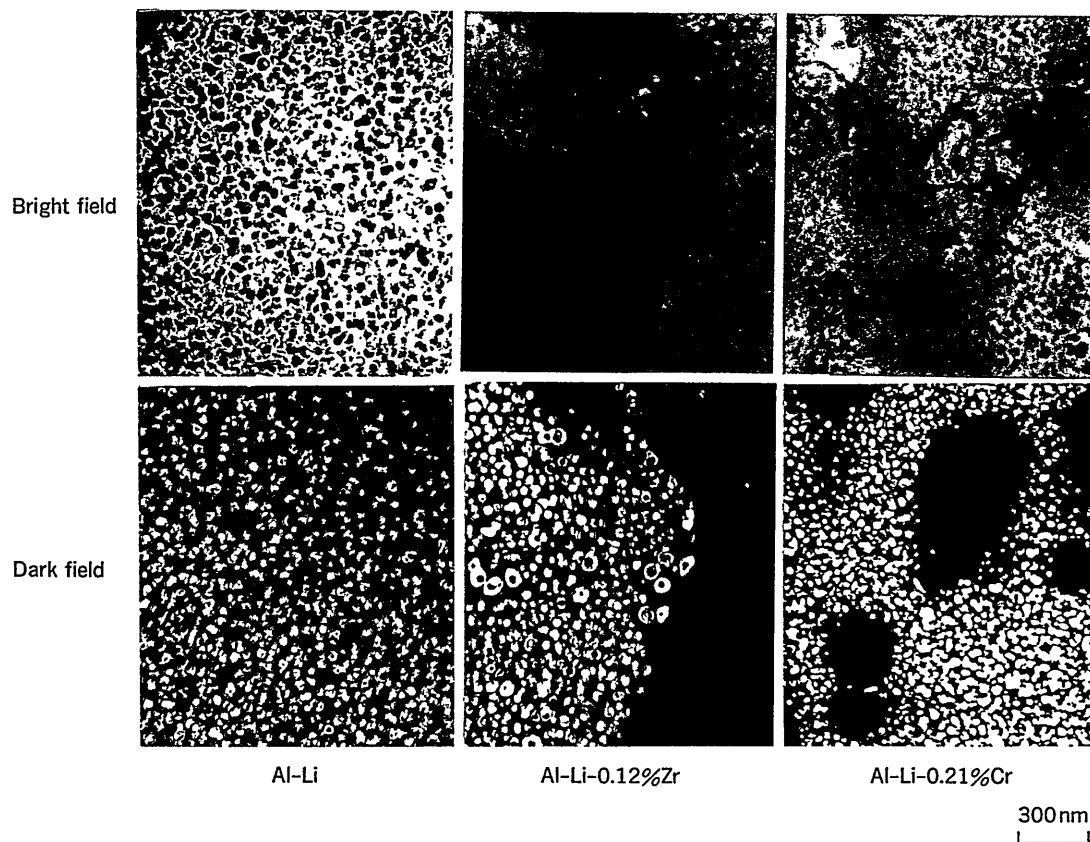


Fig. 12 TEM micrographs of Al-2.5%Li based alloys solutionized at 813K for 3.6ks, air-cooled and aged at 473K for 86.4ks.

抵抗を測定し、10s 保持後の導電率を 0 とし、 $3 \times 10^5$ s 保持後の導電率を 1 として規格化した結果を示す。0.12% Zr, 0.21%Cr を添加することにより、この順に急激な導電率変化が生じるまでの潜伏期間が短くなり、特に Cr の添加により析出が促進されたことがうかがえる。次に各添加元素による析出挙動の変化を明らかにするために、TEM 観察を行った。Al-Li-Zr 合金、Al-Li-Cr 合金にそれぞれ均質化処理、熱間圧延または溶体化処理の際に析出したと考えられる  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  の Al-Zr 系、 $0.05 \mu\text{m}$  程度の Al-Cr 系の金属間化合物が観察された。Al-Li-Zr 合金のサブグレインの大きさは  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  であり、Zr 無添加の合金では再結晶していた。

Fig. 12 には溶体化処理後空冷し時効した試料の TEM 組織を示す。Al-Li-Cr 合金では非整合の Al-Cr 系金属間化合物のまわりに  $\delta$  相と考えられる粗大な析出物もしくは無析出物帯 (precipitate free zone: PFZ) が観察された。これらの粗大な析出物は粒界でも観察された。これに対し、Al-Li-Zr 合金では Al-Zr 系化合物のまわりに  $\delta$  相が取り囲んだ複合析出物が観察された。これらの Al-Zr 系化合物はこれまでに  $\text{Ll}_2$  構造を有する  $\text{Al}_3\text{Zr}$ <sup>11)12)</sup> もしくは  $\text{Al}_3(\text{Li}, \text{Zr})$ <sup>13)</sup> であるとの報告がなされている。同じく  $\text{Ll}_2$  構造を有する  $\delta'$  相とマトリックスや Al-Zr 系化合物との misfit が小さいことから、これらの複合析

出物は極めて安定であると思われる。また、Al-Li-Zr 合金ではサブグレイン境界や結晶粒界に  $\delta$  相と考えられる析出物が認められた。いずれの合金においても、粗大な析出物が観察されたにもかかわらず、徐冷材でもなお非常に多くの  $\delta$  相が微細に残存していた。

以上をまとめると、結晶粒微細化材である Cr, Zr を添加すると焼入れ感受性が敏感になった。Cr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは結晶粒界と同じように Cr 系の化合物のまわりに  $\delta$  相と考えられる粗大な化合物相や PFZ が形成されるからである。しかしながら、多くの準安定相  $\delta$  相が残っているため、強度低下は Cr 添加の 7000 系合金 (例えば 7475 合金) ほど大きくはない。つまり、Al-Li 合金は 7000 系合金よりも焼入れ感受性が鈍感である。一方、Zr を添加するとサブグレイン境界や結晶粒界に  $\delta$  相と考えられる化合物が析出し焼入れ感受性は敏感になるが、Al-Zr 系化合物のまわりには準安定相  $\delta$  相が析出するため強度が維持される。これは Zr 添加の 7000 系合金 (例えば 7150 合金) において安定相が Al-Zr 系化合物のまわりに析出することとは異なっている。このような析出挙動の違い及び Cr 添加材と同様マトリックス中にも準安定相  $\delta$  相が分布していることから、同じ Zr 添加の合金ではあるが、Al-Li 合金の方が 7000 系合金よりはるかに焼入れ感受性が鈍感であると考えられる。

#### 4. 結 言

Al-Li 系合金の焼入れ感受性について調査し、以下の知見を得た。

(1) Al-2.5%Li 二元合金の焼入れ感受性は非常に鈍感である。これは安定相 $\delta$ 相の析出が遅れ、また準安定相 $\delta'$ 相が非常に安定であることが原因と考えられる。

(2) 結晶粒微細化材である Cr, Zr を添加すると焼入れ感受性がやや敏感になった。

(3) Cr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは結晶粒界と同じように Cr 系化合物のまわりに  $\delta$  相や PEZ が形成されるためであると考えられる。

(4) Zr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは、サブグレイン境界に  $\delta$  相が形成されるためであると考えられる。しかしながら、Al-Zr 化合物のまわりに準安定相が析出した安定な複合化合物を形成するので、強度が維持される。この結果は 7000 系合金の場合の Zr の役割とは異なっている。

#### 参 考 文 献

- 1) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄, 坂本 昭, 高橋明男, 都筑隆之: 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No. 6001, (1986).
- 2) 土田 信, 吉田英雄, 田中宏樹, 今村次男, 高橋明男, 都筑隆之: 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No. 205, (1988).
- 3) Y. Baba: Proc. I.C.S.M.A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 4) H. Yoshida and Y. Baba: Trans. JIM, 23 (1982), 620.
- 5) J. White and W. S. Miller: Proc. 4th International Al-Li Conference on Aluminum-Lithium Alloys, edited by C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, Inst. of Metals, London, (1987), 425.
- 6) C. Damerval, J. L. Raviart and G. Lapasset: *ibid.*, 661.
- 7) G. N. Colvin and E. A. Starke Jr.: SAMPE Quarterly 19 (1988), 10.
- 8) R. F. Ashton, D. S. Thompson and F. W. Gayle: Proc. Aluminum alloys their physical and mechanical properties, edited by E. A. Starke Jr. and T.H. Sanders Jr., E.M.A.S., West Midlands, (1986), 403.
- 9) B. Noble and G. E. Thompson: Met. Sci. J., 5 (1971), 114.
- 10) S. F. Baumann and D. B. Williams: Met. Trans. A, 16A (1985), 1203.
- 11) T. Malis: Proc. 3rd International Al-Li Conference on Aluminum-Lithium Alloys, edited by C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, Inst. of Metals, London, (1986), 347.
- 12) W. Stimson, M. H. Tosten, P. R. Howell and D. B. Williams: *ibid.*, 386.
- 13) F. W. Gayle and J. B. Vander Sande: Scripta metall, 18 (1984), 473.