

Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金の超塑性挙動

大塚 正久* · 鶴牧 恵一**
 新村 素行*** · 堀内 良****

Superplasticity in an Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy

Masahisa OTSUKA*, Kei-ich TSURUMAKI**,
 Motoyuki NIIMURA*** and Ryo HORIUCHI****

Superplastic behaviors of an Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy for aerospace application have been investigated over the temperature range 600–800 K and the initial strain rate range 1×10^{-4} – 1×10^{-2} s⁻¹. In cold-rolled and annealed sheet specimens having fine and equiaxed grains of about 5 μm diameter, superplasticity was observed above 725 K, wherein the maximum elongation of 480% appeared and the strain rate sensitivity was determined to be 0.45 at 800 K. As-rolled sheet specimens became much more superplastic than annealed ones, when holding time prior to the tensile test was chosen appropriately. No improvement in ductility was found in the temperature increasing tensile tests. Extruded specimens having fine but elongated grain structure did not show superplasticity at all, probably because grain boundary sliding was suppressed due to a geometrical reason.

Keywords: Al-Li alloy, superplasticity, high temperature, ductility, grain boundary sliding

(Received July 14, 1986)

1. 結 言

航空機用構造材料として用いられるアルミニウム合金としては、従来2000系や7000系の高力合金がよく知られており、使用実績も豊富である。これに対して、機体の軽量化による燃料費節減の観点からリチウムを含有するアルミニウム合金が最近再び注目を集めている^{1),2),3)}。

Al-Li系合金は、純アルミニウムはもとより上述の実用アルミニウム合金と比べても、密度 (ρ) が低い⁴⁾のみならず、弾性率 (E) が高い⁵⁾ため、比剛性 (E/ρ) を従来よりも10~20%改善することが可能である。この特性は以前から知られており、実際、1960年前後にはX2020合金として規格化され、米国で軍用機などに使用されたことがある⁶⁾。しかし、やがて靱性が不十分で、切欠感受性が高いなどの欠点が明らかとなり、この合金は1966年以降は事実上使われなくなった。その後、第1次および第2次オイルショックを経て、エネルギーコスト低減への志向が高まるにつれて、Al-Li合金が見直さ

れ、アメリカ、イギリスを中心に活発な研究開発が行われた。その結果、従来の航空機用アルミニウム合金に匹敵する強度と靱性を備えたAl-Li系合金が見いだされ、旅客機への実用化もまぢかと伝えられている^{7)~9)}。しかし、開発期間が比較的短いこともあつて、力学的特性とりわけ高温変形特性に関する情報は必ずしも十分ではなく、最近の3次にわたるAl-Li合金国際会議^{10)~12)}を含めても公表論文は10編前後にとどまる。高温変形特性の解明は、Al-Li系合金の熱間加工性評価のためのみならず、耐熱性評価のためにも重要である。そこで、本研究では、2014-T6材の代替材料として有力視されているLITAL-A合金[†]相当の組成を有するAl-Li-Cu-Mg-Zr合金の高温変形特性を特に超塑性挙動に注目しつつ調べたので報告する。周知のように、微量のZrを含み適度の加工熱処理を施されたアルミニウム合金(例えばAl-Cu-Zr¹³⁾、Al-Mg-Zr¹⁴⁾)は、優れた微細粒超塑性

[†] British Alcan 社商品名。(別名8090)。

* 芝浦工業大学工学部 (東京都)。Shibaura Institute of Technology (Tokyo)。

** スカイアルミニウム(株) (深谷市)。Sky Aluminium Co. Ltd. (Fukaya)。

*** コパル(株) (東京都)。Copal K. K. (Tokyo)。

**** 宇宙科学研究所 (東京都)。The Institute of Space and Astronautical Science (Tokyo)。

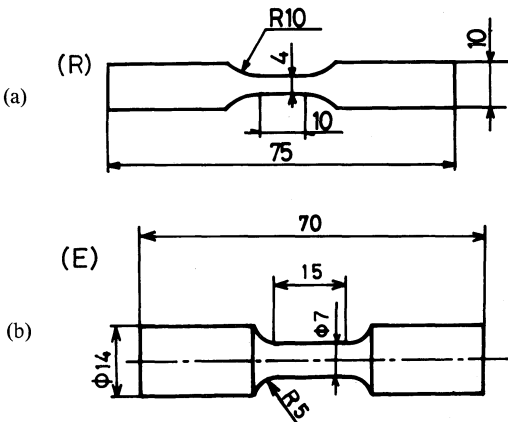


Fig. 1 Geometry of (a) specimen R and (b) specimen E.

を示すことから、本合金においても同様の現象が起るものと期待された。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で用いた試料は、合金組成をほぼ同じくする板状圧延材（記号 R）および丸棒状押出材（記号 E）である。以下に各々の作成方法について略記する。

まず、Fig. 1(a)に示すような形状・寸法をもつ板状試験片が、(株)神戸製鋼所より供与された厚さ 2 mm の冷間圧延板から切出された。冷間圧延までの主な工程は以下のとおりである。

溶解鋳造（アルゴン雰囲気，スラブ厚さ50 mm）

→均質化熱処理（アルゴン雰囲気，723 K）

→面削（厚さ50 mm から40 mm まで）

→再加熱（アルゴン雰囲気，773 K）

→熱間圧延（773~573K, 厚さ3 mm まで，圧下率93%）

→冷間圧延（厚さ2 mm まで，圧下率33%）

上記試験片をアルゴン気流中で800 K×3.6 ks の焼鈍のち水焼入れしてから、定速引張試験に供した。なお一部の試験片については、焼鈍を施さずに圧延のままの状態です温引張試験（後述）に供した。合金組成は Table 1 に示すとおりで、板材のリチウム含有量がやや多いものの、他の合金成分はいずれも目標組成範囲内にあることがわかる。また、光学顕微鏡の尺度では、

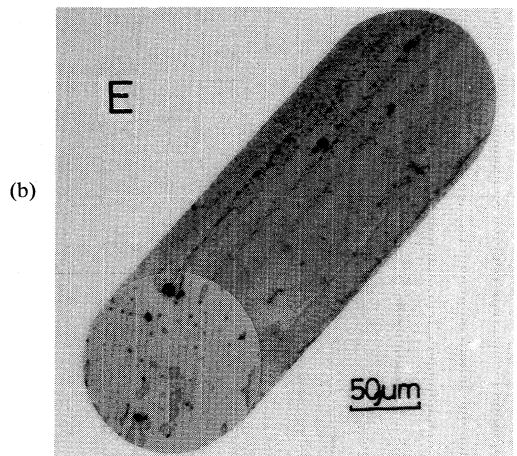
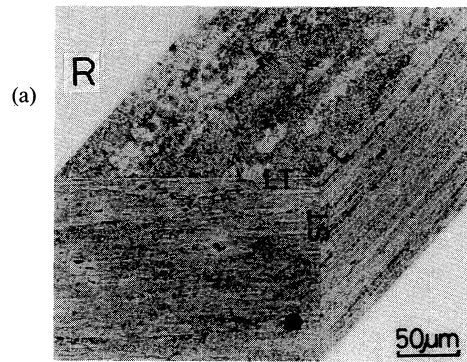


Fig. 2 Microstructure of (a) specimen R and (b) specimen E, both annealed at 800 K for 3.6 ks and then quenched into water.

Fig. 2(a)に見られるように、圧延方向に平行で板厚方向に層状の結晶粒組織を有しているように見受けられるが、透過電子顕微鏡写真（Fig. 3(a)）によれば、少なくとも板面内では[†]、等軸な結晶粒（大きさ約 5 μm）が支配的であることがわかる。

押出材試験片は、住友軽金属工業(株)より供与された直径14 mm の押出材から切出されたもので、その形状と寸法は Fig. 1(b) のようである。押し出までの主な工程は、

[†] 板厚が薄いため、板面に直角な面での透過電子顕微鏡観察は事実上不可能である。

Table 1 Chemical compositions of alloy studied (mass%)

	Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe	Na	Al
specimen R	2.7	1.2	0.9	0.14	0.05	0.15	0.0005	bal.
specimen E	2.4	1.2	0.7	0.14	0.01	0.07	0.0003	bal.
LITAL-A	2.3-2.6	1.0-1.4	0.5-0.9	0.08-0.16	<0.30	<0.50	—	bal.

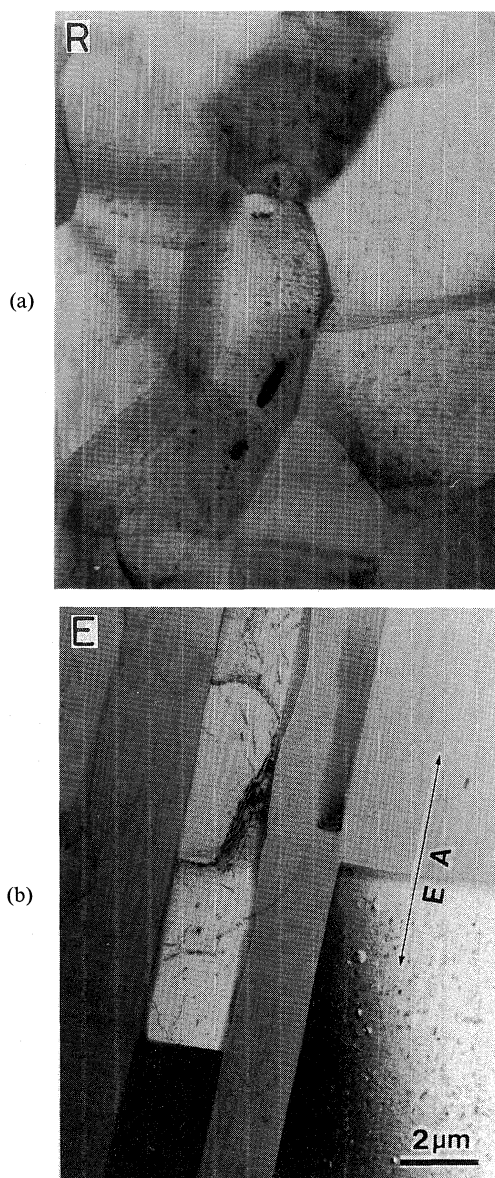


Fig. 3 Grain structure observed on (a) sheet plane of specimen R, and (b) a plane parallel to the direction of extrusion of specimen E, both annealed at 800 K for 3.6 ks and then quenched into water. Arrows show the direction of extrusion.

溶解铸造 (大気中カパーフラックス使用)

→均質化熱処理 (アルゴン雰囲気, 793 K×28.8 ks)

→熱間押出 (直径68 mm から14 mm まで, 押出比 23.6)

である。こうして得られた押出材試料は、いずれもアルゴン気流中で800 K×3.6 ksの焼鈍、水焼入れのち定速引張試験に供された。結晶粒が微細なため、光学顕微鏡写真 (Fig. 2(b)) から組織の特徴を把握することは

難しい。しかし、縦断面の透過電子顕微鏡写真 (Fig. 3(b)) が示すように、この試料は押出方向に長く伸びた結晶粒から成っており、アスペクト比は2~5、短径は1~4 μmである。したがって、平均結晶粒径は同程度に微細であつても、押出材と圧延材とでは、上述のような結晶粒形状の相違に起因して、変形挙動に大きな差が生じるものと期待された。なお、Table 1に見られるごとく、押出材は圧延材に比べLi, Mg, Si, Feの濃度がやや低くなつているものの、やはり目標組成範囲内にある。

2.2 引張試験

引張試験は、インストロン型定速引張試験機により、大気中で温度600~800 K、初期歪速度 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲で行つた。記録された荷重-時間曲線から、真応力-伸び関係、延性および変形応力の温度・歪速度依存性を求めた。また、歪速度急変試験による歪速度感受性指数の評価も一部行つた。いずれの場合も、試験温度に到達後、約0.9 ks保持してから試験を開始した。

圧延のままの板材については、上述の恒温引張試験のほか、温度を上昇させながら定速引張変形を与えるいわゆる昇温引張試験¹⁵⁾も行つた。試験条件は、引張開始温度 $T_1=625 \sim 725 \text{ K}$ 、昇温速度 $dT/dt=5 \sim 60 \text{ Kmin}^{-1}$ 、上限温度 $T_2=775 \sim 795 \text{ K}$ とし、温度 T_1 での保持時間は0.6 ks、 T_1 までの昇温速度は 50 Kmin^{-1} とした。実験には、 $T_1, T_2, dT/dt$ を正確に制御できる赤外線加熱炉を組込んだインストロン型引張試験機を用いた。

2.3 組織観察

光学顕微鏡観察、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察とも通常の手法に従つた。TEM用薄膜は、試験片ゲージ部からダイヤモンドカッターにより切出された厚さ約0.3 mmの薄片に、予備電解研磨とtwin-jet方式の仕上げ電解研磨を施すことにより得た。電解液組成はメタノール6容、エチレングリコール3容、過塩素酸1容で、電解条件は液温 -10°C 、電圧12 Vである。TEM観察は加速電圧200 kVにて行つた。

3. 結果と考察

3.1 圧延材の高温変形挙動

焼鈍された圧延材の初期歪速度 $\dot{\epsilon}=1.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における真応力-伸び曲線を Fig. 4 に示す。温度の上昇に伴つて、変形応力は単調に低下し、逆に破断伸びは急激に増大して750 Kで約240%、800 Kで約480%と超塑性を示すようになる。なお、650 Kにおいて変形の初期に加工軟化現象が認められるが、すでに別報¹⁶⁾でも述べた通り、これは転位の溶質雰囲気引きずり運動に起因したいわゆる高温降伏現象¹⁷⁾ではなく、析出物や不溶性化合

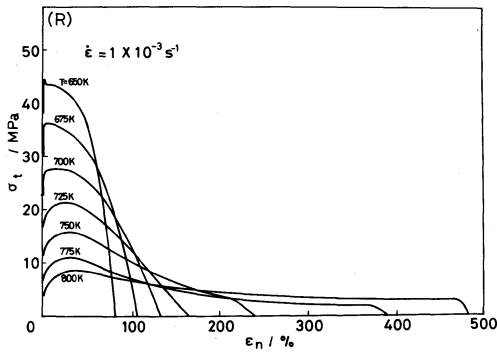


Fig. 4 True stress-elongation curves at an initial strain rate of $1.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. (specimen R, annealed)

物などの第2相粒子に基づく内部応力¹⁸⁾の減少に起因しているものと考えられる。

Table 2 は同じ試料の伸びに及ぼす温度と歪速度の影響をまとめたもので、675 K では150%以下の低い伸びにとどまっているが、725 K では $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度範囲で300%以上、また800 K では $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の全歪温度範囲にわたって280~480%もの大きな伸びを示すことがわかる。Table 2 における最大伸び480%は、冷間圧延率を大きくとつた同系合金についての吉田ら¹⁹⁾の報告値約480% (793 K, $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) に匹敵し、また加工熱処理合金に関する Wadsworth ら²⁰⁾の報告値339% (773 K, $3.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) を大きく上回っている。

変形応力の歪速度感受性を見るため、試みに真応力の最大値 σ_t^{max} と初期歪速度 $\dot{\epsilon}$ との両対数プロットを行った結果を Fig. 5 に示す。なお、600 K および700 K のデータはそれぞれ同一試験片についての歪速度急増試験²¹⁾により求めたものである。本実験の歪速度範囲内では、各温度においてほぼ直線関係が成立している。したがって、歪速度感受性指数を m とすると

$$\sigma_t^{\text{max}} \propto \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

と書くことができ、直線の勾配が m 値を与える。こうして決定された m 値は、図中にも併記したとおり、600 K での0.11から800 K での0.45まで、温度の上昇とともに

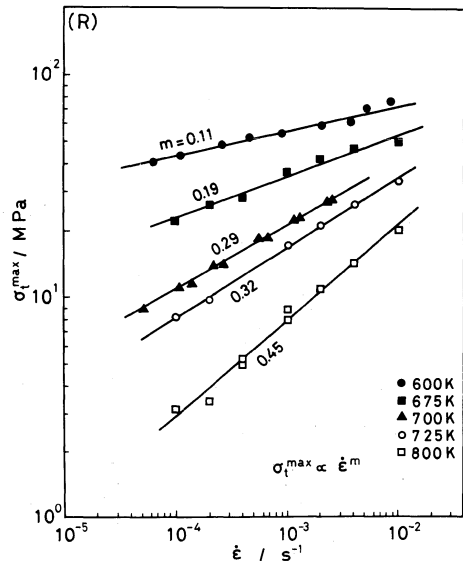


Fig. 5 Maximum flow stress vs. initial strain rate for annealed specimens R.

に単調に増加している。本合金の m 値とりわけ800 K での0.45なる値は、本合金よりも大きな超塑性伸びを示す Al-3%Cu-2%Li-1%Mg-0.15%Zr 合金中間加工熱処理材の値0.40¹⁹⁾を凌いでいる。

次に、圧延のままの試験片に関する結果を述べる。Fig. 6 は、歪速度 $2.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、温度775 K における未焼鈍材の破断伸びおよび最大真応力に及ぼす変形前の保持時間の影響を示している (なお、試料を試験機に装着してから775 K に到達するまでの昇温速度は 60 Kmin^{-1} 一定で、昇温に要した時間はおよそ0.5 ks である)。図から明らかなように、保持時間10 min (0.6 ks) で伸びは1000%に近い大きなピークを示し、変形応力は最小となる。保持時間が30 min (1.8 ks) 以上になると実質的に静的再結晶が完了してしまうため、伸びも先に述べた焼鈍材相当の500%前後にとどまっているものと考えられる。他方、保持時間が3 min (180 s) 以内の場合の伸びは、焼鈍材よりかえって小さくなっている。このことから、圧延のままの材料の方が焼鈍材よりもむしろ優れた超塑性を期待できるが、変形開始までの保持時間の選

Table 2 Percent elongation to fracture of annealed specimens R as a function of temperature and strain rate

T/K	$\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$				
	1.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}
675	134	147	106	101	102
725	242	347	317	254	164
800	330	431	484	412	269

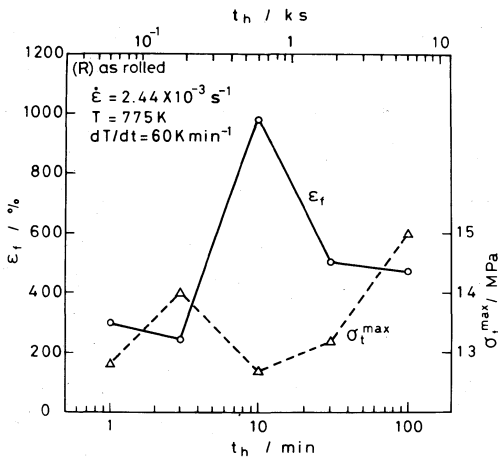


Fig. 6 Effect of holding time at 775 K on elongation to fracture and maximum flow stress of as-rolled specimens R.

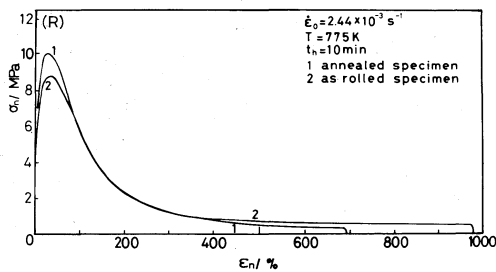


Fig. 7 Nominal stress-nominal strain curves of annealed and as-rolled specimens R.

定を誤るとかえつて超塑性が損われる恐れがあるといえる。

Fig. 7 は Fig. 6 で最大伸びが得られた試料（保持時間 10 min）の公称応力-公称歪曲線を焼鈍材のそれと比較したものである。圧延材の変形応力は歪約 100% まではむしろ焼鈍材よりもやや低いが、これは前者において回復や再結晶などの動的復旧過程が起つたためと考えられる。

圧延材に関する以上の結果は、昇温速度・保持時間などの条件に留意しさえすれば、再結晶処理を省略しても

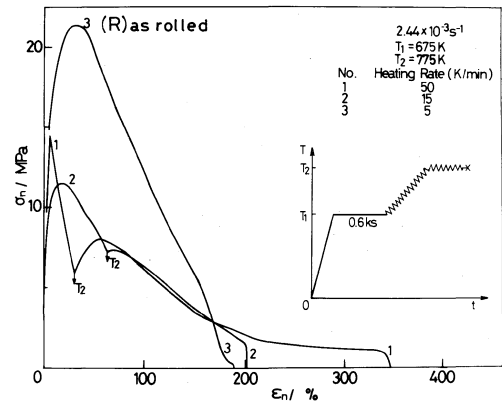


Fig. 8 Effect of heating rate on the flow behavior of as-rolled specimens R in tensile test under increasing temperature conditions.

十分優れた超塑性加工が可能なことを示すもので、実用的な意味も大きいと思われる。Grimes と Miller²²⁾ によれば、本合金と類似の組成をもつ Al-Li 系合金の圧延材において、高温変形中に熱的に安定でしかも静的加熱の場合より等軸的な微細結晶粒組織が形成される。それゆえ前述の結果もこうした微細結晶粒組織の導入と維持によりもたらされたものと考えられる。

Fig. 8 は未焼鈍圧延材に関する昇温引張試験の結果の一例で、675 K にて 0.6 ks 保持した後、昇温と定速引張（歪速度 $2.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ）を開始し、775 K に達したところで昇温を停止したまま破断まで変形を続行したときの公称応力-公称歪曲線を示している（歪は昇温開始時を起点としている）。図より明らかなように、昇温速度が増すにつれて破断伸びは増大しているが、 50 K min^{-1} でも約 350% にとどまっており、前述の恒温引張試験の結果（約 1000%）にはるかに及ばない。また昇温速度をこれ以上に大きくすると、実質的に温度 $T_2 = 775 \text{ K}$ での恒温引張試験を行うことと同じになってしまう、昇温引張試験としての意味を失うことになる。さらに、ここには示さないが、昇温開始温度 T_1 と停止温度 T_2 の種々の組合せ（ $T_1 = 625 \sim 725 \text{ K}$, $T_2 = 775 \sim 795 \text{ K}$ ）についても同様の実験を試みたが、いずれも良好な結果は得られなかった。

Table 3 Percent elongation to fracture of specimens E as a function of temperature and strain rate

T/K	$\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$				
	1.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}
675	61	66	68	76	72
725	69	107	93	99	85
800	120	164	122	120	97

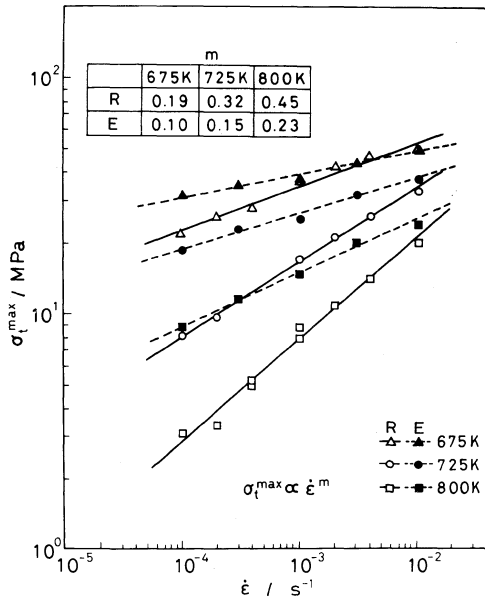


Fig. 9 Maximum flow stress vs. initial strain rate for specimens R and E.

以上の結果より、本合金圧延材に関する限り、昇温引張変形による超塑性の改善は期待できないと結論される。

3.2 押出材の高温変形挙動

Table 3 は、押出材の破断伸びに及ぼす歪速度と温度の影響をまとめたものである。圧延材 (Table 2) と比較して全体に伸び値が小さく、最大値 (164%) も前者のその約1/3で、もはや超塑性とはいえない大きさである。このことは両者の m 値と変形応力を比べると一層明らかとなる。すなわち、Fig. 9 に示されるように、押出材においても式(1)が成立しているが、 m 値の大きさは0.10~0.23で、各温度とも圧延材のおよそ1/2にすぎない。変形応力も例外なく押出材が圧延材を上回っており、高温・低速度ほど両者の差は拡大する。

押出材に大きな伸びが見いだされなかつた最も大きな原因としては、Fig. 3 に示した結晶粒形状の非等軸性が考えられる。というのは、粒界すべりが微細結晶粒超塑性の支配的な変形機構であるとする通説に従えば、応力軸に平行もしくは垂直に近い粒界 (従つてせん断応力が働かない粒界) が多数を占める丸棒では、たとえ平均結晶粒径は小さくても粒界すべりが起りにくいからである。また、本合金では Al_3Zr 粒子が粒界移動を抑制するため、高温変形下での等軸結晶粒組織への移行も期待できない。実際、Fig. 10 に見られるように、押出材は変形後も変形前と類似の伸長結晶粒組織を維持しており、等軸化の傾向は全く認められなかつた。

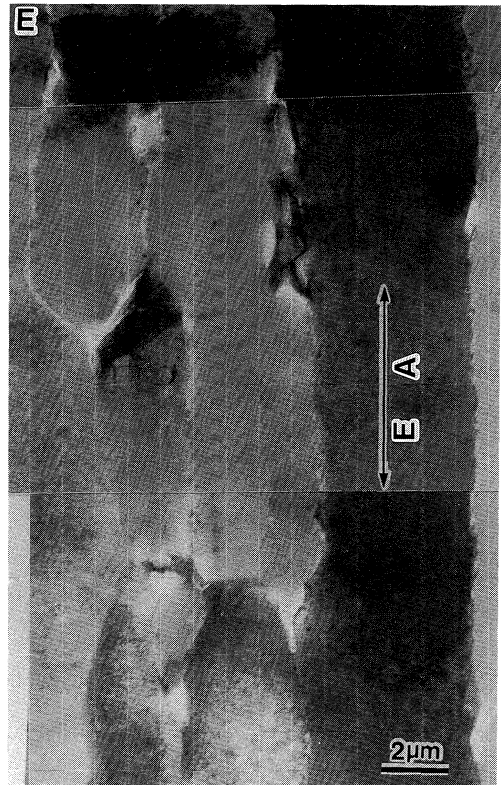


Fig. 10 Transmission electron micrograph showing grain structure in a specimen E deformed at 775 K and $3.00 \times 10^{-3} s^{-1}$ up to 100%. The direction of extrusion is vertical.

4. 結 論

Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金の超塑性変形挙動を温度 600~800 K、初期歪速度 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} s^{-1}$ の範囲で調べ、以下の結論を得た。

(1) 焼鈍された冷間圧延材では、少なくとも板面内では微細で等軸的な再結晶粒から成るため、725~800 K において300~500%の超塑性伸びを示した。800 K での m 値は0.45、伸びの最大値は歪速度 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ に現れた。

(2) 冷間圧延のままの試験片も恒温引張試験 (775 K) において1000%に近い大きな伸びを示し、焼鈍材よりも良好な超塑性が得られる可能性が高い。ただし、この場合、試験温度に達してから変形開始するまでの保持時間を適切に選ぶことが必要である。なお本合金に関する限りいわゆる昇温引張試験の効果は認められなかつた。

(3) 押出材では、平均結晶粒径は同程度であるにもかかわらず、超塑性は認められなかつた。この結果は、結

晶粒が押出方向（従つて引張軸方向）に長く伸びているため、粒界すべりが抑制されたと考えることにより説明できる。

おわりに、合金試料をご提供いただいた株式会社神戸製鋼所および住友軽金属工業株式会社の関係各位にお礼申上げる。また透過電子顕微鏡観察に便宜を図られた芝浦工業大学電子工学科大本修教授ならびに長友隆男助教授に深く感謝する。さらに実験とデータ整理に協力を惜しまれなかつた芝浦工業大学大学院阿部佳哉氏に謝意を表したい。本研究費の一部は財団法人軽金属奨学会の教育研究助成金により賄われた。

参 考 文 献

- 1) 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実: 日本金属学会会報, **23** (1984), 172.
- 2) 宮木美光, 日野光雄: 金属, **54** (1984), 11.
- 3) 小島 陽, 中村正久: 軽金属, **35** (1985), 650.
- 4) D. E. Kunkle: *Aluminium-Properties and Physical Metallurgy*, (ed.) J. E. Hatch, Amer. Soc. Metals, (1984), 202.
- 5) N. Dudzinski et al.: *J. Inst. Metals*, **74** (1947/48), 291.
- 6) E. H. Spuhler, A. H. Knell and J. K. Kaufman: *Metal Prog.*, June (1960), 80.
- 7) British Alcan 社: パリ航空ショー資料, (1985).
- 8) K. Welpmann, M. Peters and T. H. Sanders, Jr.: *Aluminium*, **60** (1984), 641, 709.
- 9) *Alcoa News*: No. 1 (1984), No. 2 (1984), No. 7 (1985).
- 10) T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr. (ed.): *Aluminium-Lithium Alloys*, Met. Soc. AIME, (1981).
- 11) T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr. (ed.): *Aluminium-Lithium Alloys II*, Met. Soc. AIME, (1983).
- 12) C. Baker et al. (ed.): *Aluminium-Lithium Alloys III*, The Inst. Metals, (1986).
- 13) R. Grimes, C. Baker, M. J. Stowell and B. M. Watts: *Aluminium*, **51** (1975), 70.
- 14) K. Matsuki, Y. Uetani, M. Yamada and Y. Murakami: *Metal Sci.*, **10** (1979), 235.
- 15) B. M. Watts, M. J. Stowell, B. L. Baikie and D. G. E. Owen: *Met. Sci.*, **10** (1976), 189.
- 16) 大塚正久, 関根章雄, 阿部佳哉: 芝浦工業大学報告理工系編, **30** (1986), 32.
- 17) 堀内 良, 吉永日出男, 浜 葆夫: 日本金属学会誌, **29** (1965), 85.
- 18) 吉永日出男, 戸上義明, 栗下裕明: 軽金属, **34** (1984), 454.
- 19) 吉田英雄, 平野清一: 「リチウムを含むアルミニウム合金」, 軽金属学会第28回シンポジウム, (1986), 62.
- 20) J. Wadsworth, C. A. Henshall and T. G. Nieh: 文献12), p. 199.
- 21) W. A. Backofen, I. R. Turner and D. H. Avery: *Trans. ASM*, **57** (1964), 980.
- 22) R. Grimes and W. S. Miller: 文献11), p. 153.