

技術資料

アルミニウム合金の時効析出に関する最近の研究

村 上 陽太郎*

Recent Investigations on Precipitation Phenomena
of Aluminium Alloys

Yotaro Murakami

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金の時効析出に関する最近の研究

村 上 陽太郎*

Recent Investigations on Precipitation Phenomena of Aluminium Alloys

Yotaro Murakami

The recent investigations on precipitation phenomena of aluminium alloys are briefly reviewed. Although much fundamental works and notable contributions have been made to theoretical and experimental knowledge during the last seven decades, many important works seem to remain still to be done. In this review, I shall generally restrict my attention to the relatively narrow field mainly from my own interest.

The early decomposition process of supersaturated solid solutions and the later coarsening of precipitates are firstly described. Then, the different precipitation hardening mechanisms are reviewed. Further, in order to clarify the relationship between microstructure and property in commercial alloys, an overview of the number of papers concerning with the several topics such as grain-size control, fracture toughness, fatigue, superplasticity, and stress corrosion cracking is given.

1. はじめに

住友軽金属技報「ESD 発明50周年記念号」に標記の題目について執筆するようにとのご依頼を受け、大変光栄に感じている。大学の卒業研究から、合金の時効析出を主要な研究題目にして今まで研究を続けてきたが、常々我が国で ESD が発明されたことを誇らしく思っている。

Al-MgZn₂ 系が準2元系を形成し、MgZn₂ を含む Al 合金は、室温時効とともに高温時効で高力合金が得られるが、応力腐食割れ (SCC) 感受性が高く、実用にならなかった。五十嵐 勇、北原五郎両氏の卓抜した系統的研究により、Cr の添加によって SCC が阻止できることが明らかになり、昭和11年（1936年）に特許をとられた。標準組成は、米国の ALCOA 社が昭和18年（1943年）頃より大量生産を開始した 75S と極めて近似している。この分野では、我が国が先鞭を付けたことになり、世界に誇り得る発明であるといえる。

合金の時効析出は、固溶強化、加工硬化等とともに、1906年の A. Wilm によるジュラルミンの発明以来、合金の主要な強化法として、金属学の恰好の研究テーマと

なり、多数の研究が行われてきた。初期には、アルミニウム合金が主な対象になっていたが、最近では、金属材料全般に拡がっている。

時効析出に関する研究分野は広い範囲にわたるが、大体次のように分けられると思われる。(1)状態図的研究、とくに固体溶解度に関連した、安定、準安定固相平衡関係（これは、合金組成の決定に重要なかかわりを持つ）、(2)熱力学的研究、相の自由エネルギーに基づく平衡、準平衡状態の考察、(3)動力学的研究、溶質原子の拡散などに関係する時間的変化等、(4)各種析出相すなわちGPゾーン、準安定相、平衡相などの結晶学的研究と析出組織の研究、(5)強化機構の転位論的研究、(6)合金の改良及び新合金の開発研究等、である。

(1)～(5)の基礎的研究は古くから行われ、多量のデータの蓄積がある。これらは合金の改良や新合金の開発に対して、多くの指導原理を提供する。一方、便利で精緻な研究機器の発展によって、ミクロ的組織・構造とマクロ的特性との繋がりが多くの事例について明確にされており、希望するマクロ的特性が合金のミクロ的組織・構造を制御することによって、かなりの程度にまで思う通りに実現できるほど、金属材料学は進歩している。さらに、最近は時効性アルミニウム合金として、超急冷凝固・粉末

* 関西大学教授、京都大学名誉教授、工学博士

治金合金や、Al-Li系合金のような新しい合金の研究開発も盛んである。

本稿では、溶体化処理温度から焼入れによって生成する過飽和固溶体の初期分解過程を主とする析出相の形成と成長、合金の強化機構、実用合金系の析出相、新合金の研究開発に関連した事項について、最近の研究と合金開発の動向を述べてみたい。

2. アルミニウム合金過飽和固溶体の分解過程

2.1 はじめに

時効性アルミニウム合金の溶体化処理温度からの焼入れによって生じる過飽和固溶体の分解過程は、合金の時効析出の基本的な情報を与えるので、金属組織的によく調べられている。一般にGPゾーン→準安定相→平衡相の過程をとることが知られ、特に準安定相の微細化と分散の均一化が合金の強化などに対して重要な寄与をするので、その形成の機構、相互の繋がりなどが重要で、相分解の動力学が古くからよく研究されているが、分解の初期過程については、まだ、十分には解明されていない^{1,2)}。

熱力学的な相分解の様式は、核生成・成長とスピノーダル分解に分けられる。VolmerとWeberに始まり、Hobstetterに至る核生成・成長の古典理論に対して、CahnとHilliardによるスピノーダル分解理論の華々しい登場とCahnのスピノーダル分解の研究は、スピノーダル概念の一般的な定着とともに、スピノーダル分解が核生成・成長と明確に区別されるべきものであるという考え方も定着させた³⁾。

Cahn-Hilliard⁴⁾の内部構造を連続体とみなす、いわゆる連続体理論における彼等の拡散方程式は、 $\partial c / \partial t = \partial(\tilde{D} \cdot \partial c / \partial x) / \partial x - 2K(\partial^4 c / \partial x^4)$ のように非線形微分方程式で、これを解析的に解くことはできず、線形部分のみを取出して解かれたものであった。しかし、線形スピノーダル分解の最初の実験的検証がRundmanとHilliard⁵⁾によって、Al-Zn合金のX線小角散乱法で行われた。筆者らの研究グループ⁶⁾も同様な研究を行い、Cahn理論の振幅拡大係数と結び付けられることを示した。しかし、スピノーダル分解かどうかについて、大きな論争を引起したが、結論的に線形スピノーダル分解でなく、粗大化過程に対応することが結論されている。

Cahnのスピノーダル分解は、上述のように落着したが、相分解の動力学について著しい理論的発展がなされているし、Al-Zn系合金に対してX線及び中性子線小角散乱の実験が行われているので、それについて概要を述べる。

2.2 Al-Zn合金の相分解過程の小角散乱法による研究

Al-Zn合金は、古くから多数の実験的研究があり、合金組成と時効温度によって、核生成・成長か、スピノーダル分解か、何れかの機構によって球状GPゾーンが

形成され、さらに、成長すると回転楕円体形状になるとすることが、一般的に定着した考え方であるが、実験的にも理論的にも基本的な部分で未解明の部分が残されているようである。

平均組成 \bar{c} をもつ系において、位置 r における組成 $c(r)$ が平均組成と異なる場合、その組成のズレを $\Delta c(r) = c(r) - \bar{c}$ で示すと、組成ゆらぎ $\Delta D(r)$ の相関は $G(r) = \int_V \Delta c(r') \Delta c(r+r')$ で定義され、散乱強度に比例する構造因子は $S(k) = \int_V G(r) e^{ikr} dr$ によって求められる。実験的に $S(k)$ が求められるので、この式の逆フーリエ変換によって $G(r)$ を求め、それから構造に関する種々のパラメータを決定する。

図1は長村ら⁷⁾によって求められた2種類の濃度の異なるAl-3.1at.%Zn及びAl-15at.%Zn合金を274Kで時効した場合の、分解過程中的小角散乱強度の絶対値の時間的变化を示したものである。従来の概念からは、この両者はそれぞれスピノーダル曲線の中と外に対応する条件のものであるが、散乱強度は約60倍も異なるが、散乱強度の散乱ベクトル(k)の依存性は定性的に同一で、相分解中の構造変化に本質的な差がないことを示している。図2は、積分強度の増加する初期過程(ステージI)、積分強度は飽和するが構造の粗大化が進行するステージII、さらに、構造変化がほとんど停止するステージIIIの各ステージが、合金組成によってどの時間範囲に現われるのかを示したものであるが、スムーズに変化して不連続は生じていない。II、IIIの構造は、平均サイズ R_g を

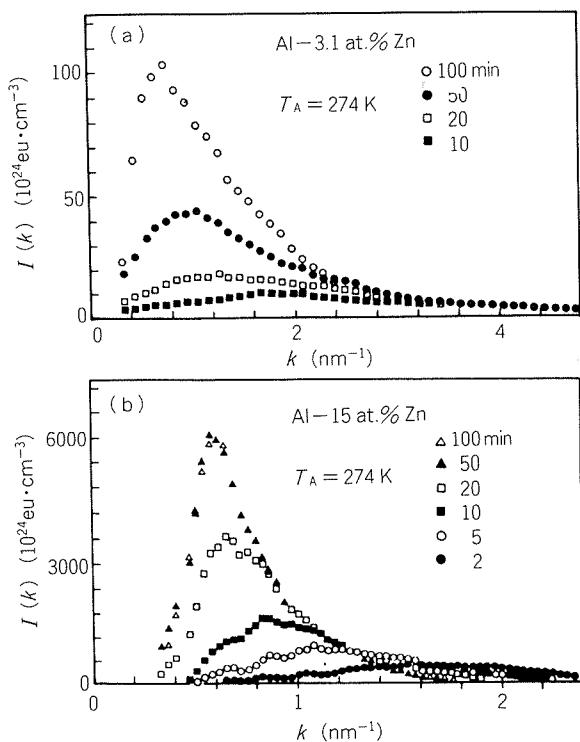


図1 Al-3.1 at.% Zn(a)及びAl-15 at.% Zn(b)合金の274 Kでの時効の小角散乱強度の変化(長村ら⁷⁾による)

もつGPゾーンが平均距離Lだけ離れて分布するモデルによく合っているが、ステージI、特にその初期過程では小角散乱強度が極めて弱いため、構造変化の定量的な議論はできないとしている。

小角散乱の構造関数は時効時間によって変化するが、ある普遍的な関数によってスケーリングして時間に依存しない構造関数を求めることが行われている。スケーリング関数は古川⁸⁾によって与えられているが、Binder⁹⁾やLanger¹⁰⁾によっても議論されている。相分解の構造、分解時間、温度がスケーリングされるとすれば、スケーリング関数の内容を調べることによって分解過程の規則

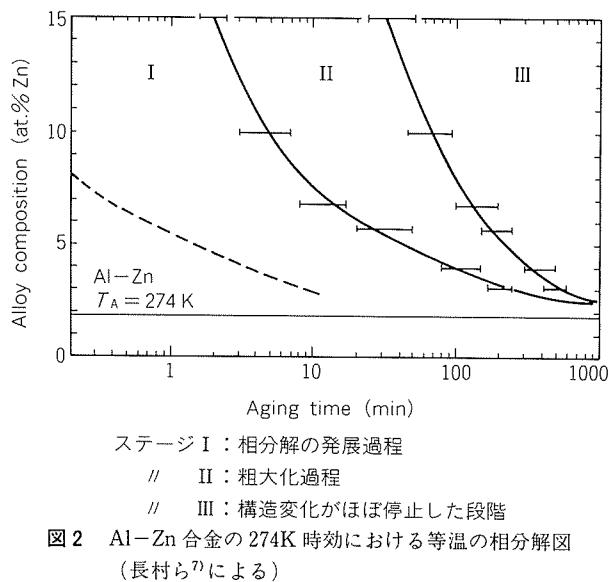


図2 Al-Zn合金の274K時効における等温の相分解図
(長村ら⁷⁾による)

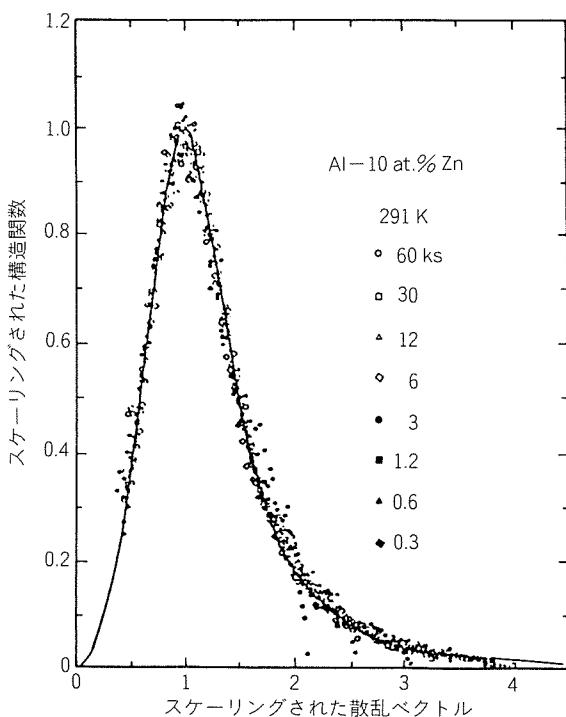


図3 Al-10 at.% Zn合金のスケーリングされた小角散乱構造関数(好村ら¹¹⁾による)

性を一般化でき、実験と理論との比較が容易になる。図3は古川の関数を用いてスケーリングされたAl-10at.%Zn合金の小角散乱の結果¹¹⁾である。長村ら⁷⁾や好村ら¹¹⁾はAl-Zn合金の核生成・成長領域においても、スケーリング則が成立すると報告している。

2.3 相分解の非線形項の取扱いに関する研究

連続体理論のCahn-Hilliardの非線形微分方程式は、
$$\frac{\partial c(r)/\partial t}{M} = (\nabla \partial^2 f / \partial c^2) \cdot \nabla c - 2K \nabla^4 c \quad (1)$$
で表わされる。自由エネルギー密度を平均組成 \bar{c} のまわりに展開すると、

$$\begin{aligned} \partial^2 f / \partial c^2 &= [\partial^2 f / \partial c^2]_{\bar{c}} + [(c - \bar{c}) \partial^3 f / \partial c^3]_{\bar{c}} \\ &+ [(c - \bar{c})^2 / 2 \cdot \partial^4 f / \partial c^4]_{\bar{c}} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、右辺の第1項のみをとれば

$$\partial c(r)/\partial t = M[\partial^2 f / \partial c^2]_{\bar{c}} \nabla^2 c - 2K \nabla^4 c \quad (3)$$

この式は、位置 r における組成の時間的変化を示す。定数 M 、 K 及び $[\partial^2 f / \partial c^2]_{\bar{c}}$ の値がわかれば、数値計算ができる。これが Cahn と Hilliard の線形理論⁴⁾であるが、式(3)からわかるように、組成ゆらぎは時間とともに相分解の平衡点を越えて幾らでも大きくなる。この点を解決するために、式(2)に示す高次の項を入れる必要がある。Tsakalakos¹²⁾はミッシビリティ・ギャップの中心組成にだけ適用できる高次の非線形項を取り入れ、濃度プロファイルが正弦波から矩形波に変化することを示した。さらにもう一つの欠点である熱振動項をも取り入れた優れた理論が Langer¹³⁾によって報告されている。非線形項を平均場近似を用いて取扱い、より大きい濃度変動にも適用できる振幅拡大係数を、

$$\begin{aligned} \tilde{R}(\beta, t) &= -M\beta^2/N_v [\partial^2 f / \partial c_0^2 + (\partial^2 f / \partial c_0^2)(u^2(t)/2) \\ &+ 2\eta^2 r + 2K\beta^2] \end{aligned}$$

によって与えている。 $\partial^4 f / \partial c^4$ はスピノーダル範囲では常に正、 $u^2(t)$ は濃度振幅に比例するが相分解の初期ではほぼ零で、 $R(\beta, t)$ は Cahn の線形理論と同様であるが、分解の進行とともに $\partial^4 f / \partial c^4$ の項は増大して、 $R(\beta, t) > 0$ であった波も徐々に消滅する。Langer¹³⁾はこの式を用いて、Al-22%Zn合金の150°C時効に対する $I(\beta)$ の変化を計算し、図4に示すように Rundman ら⁵⁾の実験結果とのよい一致が得られる事を示している。

2.4 粗大化過程と耐熱性アルミニウム合金の開発

相分離によって生成した粒子は粗大化してゆくが、この現象は、いわゆる、オストワルト成長 (Ostwald Ripening) として知られている。時効性アルミニウム合金の耐熱性を向上させるのに、極めて重要で、分散強化粒子が高温の長時間の曝露での粗大化阻止の方策を構じなければならない¹⁴⁾。析出物/マトリックス境界の格子ミスマッチが少ないと、低い界面エネルギー(σ)をもつ強い界面が期待できる。オストワルド成長は、粗大粒子が微細粒子を食って、全界面自由エネルギーを低下させることができその駆動力である。したがって、 σ の低いことが成長阻

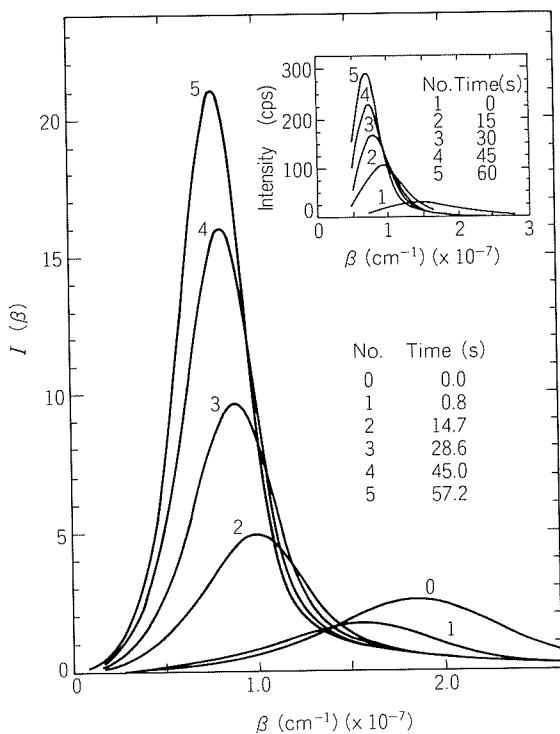


図4 Al-22% Zn合金の150°C時効中の平均場近似法で計算した $I(\beta)$ の変化。図中の曲線はRundmanの実験結果で、よく一致している。(Langer¹³⁾による)

止に有効である。その理論的取扱いは、LifshitzとSlyozov¹⁵⁾及びWagner¹⁶⁾のLSW理論が基本になっている。彼等は弾性歪エネルギーを無視して、稀薄分散した球状粒子に対して拡散律速粗大化を考え、時間 t における平均粒子サイズ \bar{r} は次式で表わされた。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = k(t - t_0) \quad (4)$$

ここで、 \bar{r}_0 は時間 t_0 に外挿した平均粒子サイズであり、 k は速度定数で、式(5)によって示される。

$$k = (8\sigma DC_0 V_m^2)/(9\nu RT) \quad (5)$$

ここで D は溶質原子の拡散係数、 C_0 はマトリックスにおける粒子の固溶限、 ν はストイキオメトリック因子、 V_m は粒子の分子容である。この理論は球状粒子を考えているので、粒子サイズ分布は不变で、一定の標準偏差や対称度をもつことになるが、実際では標準偏差は大きく、また、変化する。さらに、析出物の容積率が十分に小さく、弾性歪エネルギーを考えていない。そのため、この理論は古くから種々の修正が提案してきた。例えば、容積率に対して Brailsford と Wynblatt¹⁷⁾ は現象論的修正を行っている。また、Voorhees と Glicksman¹⁸⁾ は多数粒子の粗大化をシミュレーションし、容積比 $f = 0$ における粒子分布は、LSW理論とよく一致することを示している。一方、弾性歪エネルギーの問題も種々議論されているが、十分な解明はなされていない²⁾。

Fine¹⁴⁾ は耐熱アルミニウム時効性合金の要件として、析出相が熱力学的に安定で、整合で共通のすべり面をも

つことを挙げている。熱力学的に不安定でないと、再固溶が起る。整合で共通のすべり面をもつと転位によって容易に剪断され、その際に機層欠陥が形成されるので、高温強度が増大すること、一方、この条件では、粗大化が起り難いことがより大きいメリットであるとしている。7075合金中のCrは、整合な $\text{Cr}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18}$ 化合物として存在するが、表1¹⁴⁾に示されているようにAl格子と10%のミスマッチをもっている。 ZrAl_3 は同じく整合であるが、格子定数はアルミニウムのそれと殆んど変わらない。しかし、両方とも固溶度が小さいため、容積率が低い。一方、 Mg_2Al_3 は452°Cまで安定で、アルミニウム中の固溶度も大きく、表1から分かるようにミスマッチも小さいので、有望な化合物と考えられる。さらに、 TiAl_3 も表1から分かるように適当な条件をそろえている。

表1 アルミニウム中で形成される第2相化合物
(Fineら¹⁴⁾による)

Compound	Structure	a (in Å)	c (in Å)	$a_{\text{comp}}/a_{\text{Al}}$	Stable as Solid to °C
Al	Cubic	4.05	—	—	660
Mg_2Al_3	Cubic	28.16	6.9	452	
Mg_2Si	Cubic	6.35	1.6	1102	
TiAl_3	C.P. Tet	3.85	8.60	0.95	1340
CuAl_2	Tet	6.07	4.88	1.5	591
NiAl_3	Ortho	6.61	4.81	1.6	854
ZrAl_3	Tet	4.01	17.32	0.99	1580
$\text{Cr}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18}$	Cubic	14.55	3.6	>460	
$(\text{Cr}_2\text{Mn})\text{Al}_{12}$	Cubic	7.51	1.85	>550	
$\text{Cr}_4\text{Si}_4\text{Al}_{13}$	Cubic	10.92	2.7	>550	
CuMg_4Al_6	Cubic	14.31	3.5	~475	
Cu_3NiAl_6	Cubic	14.6	3.6	~820	
Cu_3ZnAl_3	Cubic	2.91	0.72	>360	
$\text{Mg}_2\text{Zn}_3\text{Al}_2$	Cubic	14.19	3.5	~530	
$\text{Mn}_3\text{SiAl}_{12}$	Cubic	12.65	3.1	>460	

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

ZedalisとFine¹⁹⁾はアルミニウム中の ZrAl_3 の粒大化速度を測定し、正方晶 ZrAl_3 はマトリックスAlと半整合で大きな界面エネルギーをもつため、整合すべり面を共有する立方晶 ZrAl_3 よりも16倍も速く粗大化すること、さらに、Zrの一部をVで置換すると両相ともマトリックスとのミスマッチを減少し、粗大化速度と立方晶から正方晶への変態を遅くすることを見出している。これらの相では、容積率も小さく歪エネルギーも小さいので、LSW理論の適用が十分可能であることと、Al-Zr-V系が耐熱性アルミニウム合金として有望であるとしている。

3. 時効析出強化機構と実用合金の強度

強度が大きいということは、塑性変形に対する抵抗が大きいことで、塑性変形はすべり面上の転位の移動によ

って起るので、強化機構は転位の運動に対して時効による生成物がどのような抵抗を与えるか、を説明することになる。転位と析出物の相互作用は超高圧電子顕微鏡で調べると、有用な多くの知見が得られる。強化機構に関しては、古くから多数のレビュー・ペーパーがある。ここでは、幾つかの強化モデルを実用合金に適用する場合についてまとめてみる。

3.1 合金の降伏応力と障害析出物の強度

降伏応力は析出物の障害を乗り越えて十分な距離を運動するに必要な応力である。すべり転位が析出物に遭遇すると、図5(A)に示すように析出物間を張り出してくる。このときの角度を ϕ とすると、析出物に作用する力は、 T を線張力とすると $2T\cos(\phi/2)$ で、 $\phi = 0$ のとき、析出物が転位の通過を許さないときでOrowanの機構が成立つ。 $\phi = 180^\circ$ のとき、全く抵抗のないときである。障害析出物の強度を F とすると、 $F = 2T\cos(\phi_c/2)$ で与えられる。 ϕ_c は転位の通過を許す臨界角である。

負荷剪断応力 τ が b のバーガース・ベクトルの転位を曲率 R で張り出すとすると、 $\tau b = T/R$ となる。ただし、 T は転位の種類によらず一定とする。図5から明らかのように、 $2R\sin(\theta/2) = L$ 、したがって、

$$\tau b = \{2T\sin(\theta/2)\}/T, (\theta/2) = \{90 - (\phi/2)\}$$

であるから、

$$\tau = \{2T\cos(\phi/2)\}/bL \quad (5)$$

したがって、 $\tau = F/(bL)$ が得られる。すなわち、時効硬化性合金の強度を求めるには、種々の強化機構に対する F の値と、障害物の間隔 L を知らねばならない。

有効な障害物間隔の応力依存性に関しては、最初にFriedelが林転位(点状障害物)を運動転位が貫通してゆく場合を考えた²²⁾。図5に示したように、転位は各障害物から離れるまでbow outし、最終的に負荷応力に見合う配置で唯一個の転位に遭遇する。点状障害物が碁盤目上に配列した障害物を考えて、Friedelの障害物間隔 L_F を次式のように示した。

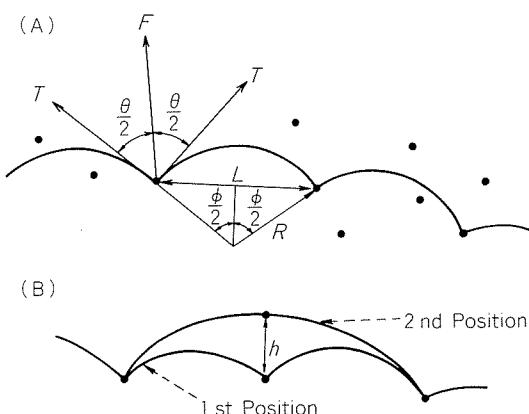


図5 応力下における転位と障害物との相互作用を示す模式図(A)と、ピン留めされた転位が障害物を離れるフリーデルの過程(B) (Lloyd²¹⁾による)

$$L_F = L_S / [\cos(\phi/2)]^{1/2} \quad (6)$$

すなわち、有効障害物間隔は、碁盤目の間隔 L_S と障害物の強さ ϕ の関数になっている。式(5)に式(6)を代入すると、

$$\tau = \{2T[\cos(\phi/2)]^{3/2}\}/bL_S \quad (7)$$

転位の運動平面にランダムに分散した点状障害物の中を動く転位の運動の電算機によるシミュレーション²³⁾は、多くの研究者によって行われているが、式(6)は ϕ が 140° 以上の弱い障害物によく適合する。しかし、強い析出物に対しては、式(7)は不適当で、 $\phi \leq 100^\circ$ では、BrownとHam²⁴⁾は、

$$\tau = \{0.8[2T\cos(\phi/2)]\}/bL_S \quad (8)$$

を提唱している。

次に、転位の線張力 T に対しては、Friedelは転位の特性を無視し、一定と仮定して、 $T = (Gb^2)/2$ を導いたが、 T は転位線とバーガース・ベクトルとの間の角度 ξ に依存し、

$$T = (Gb^2/4\pi)[(1+\nu-3\nu\sin^2\xi)/(1-\nu)] \ln(r_1/r_0) \quad (9)$$

で示される。ここで、 ν はポアソン比、 r_1 と r_0 はそれぞれ転位の線エネルギー計算に用いられる外側と内側のcut-off距離である。純粋な刃状転位では、 $\xi = \pi/2$ であるが、ラセン転位では $\xi = 0$ であるので、線張力は刃状転位の方が低い。したがって、より湾曲し易く、一定の負荷応力では、よく多くbow outし、ラセン転位よりも多くの障害物に遭遇できる。内側のcut-off r_0 は b と殆んど等しいが、 r_1 は変化する。BrownとHam²⁴⁾は弱い障害物に対して、 $r_1 = L_F$ 、 L_F はFriedelの間隔をとり、強い障害物に対して、 $r_1 = 2r_s$ 、ここで、 r_s は粒子の平均面半径を提案している。最近、Nembach²⁵⁾、 r_1 を適当に選択することによって得られた線張力が、臨界剪断応力を二つの異なる強化機構に当てはめるように変えられることを示した。したがって、 r_1 の値はミクロ組織と硬化機構に一致するようにとるべきである。

3.2 実用合金における問題点

実用合金においては、上述の点状障害物の理論的補正が行われねばならない。析出粒子の大きさ、形状、分散あるいは複数の析出物、さらに、マトリックスの残存溶質原子による固溶強化及び結晶粒強化などを考慮しなければならない。

析出物が大きく、その容積率が大きい場合に関して、BrownとHam²⁴⁾、Melander²⁶⁾などは粒子サイズの影響を考えている。オロワン機構に対して L_S は、

$$L_S = N_S^{-1/2} - 2r_s \quad (10)$$

ここで、 r_s は平均平面粒子半径で、平均粒子半径 r と容積率 f に対して、 $r_s = \pi r/4$ 、 $f = \pi r_s^3/L_S^2$ 、 $L_S = [32/(3\pi)]^{1/2}r_s = [(2\pi)/3f]^{1/2}r$ が与えられる。

多くの合金系では、析出粒子は必ずしも球状とは限らない。粒子が等軸であれば、有効粒子半径が用いられる。例えば、すべり面上に投影した{100}上の立方形粒子は、

辺の長さを a とすれば、 $a/\sqrt{2}\sqrt{3}$ の有効半径をもつ。粒子サイズと分散も均一でない場合がある。アルミニウム合金の粒界近傍の PFZ のような著しい分数の不均一が生じる。析出物が核生成し難く、不均一核として欠陥の導入が必要な場合がある。焼入後、時効前の加工によって高密度の転位を導入し、核生成場所を与えることがアルミニウム合金ではよく行われる。

実用合金では、強度に寄与する析出粒子が 1 種類でなく、2 種類の析出相がある場合には、それぞれどの程度の寄与があるかが問題になる。2 種類の析出物がそれぞれ単位面積当たり、 N_{S1}, N_{S2} あって、第 1 の析出物が単独に作用する場合には、 $\tau = \tau_1^* T N_{S1}^{1/2}/b$ 、ここで、 τ_1^* は式(7)の ϕ 依存性を示すとする。第 2 粒子のそれを $\tau_2 = \tau_2^* T N_{S2}^{1/2}/b$ とすれば最も単純な表式は、

$$\tau_c = \tau_1 + \tau_2 \quad (11)$$

で一次加算である。

析出粒子の総数を N_S とすれば、 $X_1 = N_{S1}/N_S, X_2 = N_{S2}/N_S = 1 - X_1$ となり、式(11)は T/b の単位で書くと、

$$\tau_c^* = \tau_1^* X_1^{1/2} + \tau_2^* X_2^{1/2} \quad (12)$$

となり、Koppenaal と Wilsdorf²⁷⁾ はピタゴラス的加算 $\tau_c^2 = \tau_1^2 + \tau_2^2$ を提案している。この場合は、

$$(\tau_c^*)^2 = (\tau_1^*)^2 X_1 + (\tau_2^*)^2 X_2 \quad (13)$$

となる。さらに、複合則的加算、

$$\tau_c = \tau_1 X_1^{1/2} + \tau_2 X_2^{1/2} \quad (14)$$

$$\text{あるいは } \tau_c^* = \tau_1^* X_1 + \tau_2^* X_2 \quad (15)$$

が提案され、また、調整パラメータ q を含んだ

$$\tau_c^q = \tau_1^q + \tau_2^q \quad (16)$$

がある。Ardell²⁰⁾ は、Foreman と Makin²³⁾ が τ_1^* と τ_2^* の X_1 と X_2 の種々の値に対して行った電算機によるシミュレーションの結果と比較して、図 6 に示す結果を得た。

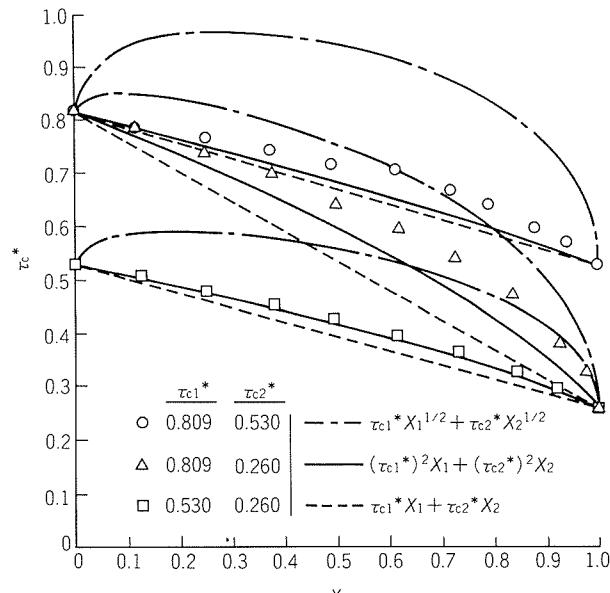


図 6 種々の加算則とシミュレーション結果との比較。
 X_2 は弱い障害物の面積率 (Ardell²⁰⁾ による)

式(13)が最もよい一致を示している。

時効合金のマトリックスは、溶質原子を多少含んでいるので、固溶強化の寄与を考える必要がある。溶質原子は弱い障害物、析出粒子は強い障害物と考えて、一次加算式 (11) を用いることが適当であるとされている²⁸⁾。Ebeling と Ashby²⁹⁾ は、内部酸化法で作った Cu-Si 合金の結果で、よく一致することを認めている。結晶粒度の寄与は、一次加算則が適用できる。高強度合金は、再結晶しない状態で使用することが少なくないが、この場合には結晶粒界や亜結晶粒界の寄与も考慮しなければならない。実用合金は多結晶であるので、理論式の剪断応力は、適当なテーラー因子で補正することが必要である。

3.3 析出粒子の転位運動に対する障害力に影響する因子

理論的強度を見積るためにには、式(7)の ϕ 、すなわち、障害物強度 F の値を求めねばならない。障害物の強化機構に関しては、次に述べるような多くの因子が考えられ、それぞれに対して表式が提案されている。ここでは、それらについてごく簡単に説明する。

(1) 化学的強化： 析出粒子が運動転位によって剪断されると、新しく粒子/マトリックス界面を形成するためのエネルギー τ_{cs} が必要になる。新しい界面エネルギーを γ_s とすれば、

$$\tau_{cs} = [(6\gamma_s^3 bf)/(\pi T)]^{1/2}/(1/r) \quad (17)$$

が与えられる。この式からは、 V_f 一定の場合、最大強度は最小粒子サイズで起ることになるが、通常の合金では時効初期では粒子サイズの増大とともに強度は増大する。これは V_f が一定でないからである。

(2) 積層欠陥強化： 析出相とマトリックスで積層欠陥エネルギー (SFE) が異なるときに生じる。拡張転位による最大の力 F_M は、

$$F_M = \Delta\sigma r_s B \quad (18)$$

で与えられる。 $\Delta\sigma$ は SFE の差、 B は $\Delta\sigma, T, r_s$ の関数で、その依存性は複雑であるが、 r_s がマトリックスの転位の拡張幅より小さい場合は、SF 強化 τ_{SF} は、

$$\tau_{SF} = \Delta\sigma^{3/2} [(3\pi^2 fr)/(32 Tb^2)]^{1/2} \quad (19)$$

Kovacs ら³⁰⁾ は、Al-Zn-Mg 合金の GP ゾーン強化の場合、式(19)は実験結果とよい一致を示すことを見出している。

(3) 剛性率強化： 析出物とマトリックスの弾性率の相違、 ΔG から生じる。転位のエネルギーは、剛性率の関数であるから ΔG によって強化が生じる。しかし、 ΔG の正しい値が一般に判っていないので、理論と実験の比較が難しくなっている。 τ_G に対して、次式³¹⁾が与えられている。

$$\tau_G = 0.9(fr)^{1/2}(T/b)(\Delta G/G_M)^{3/2}[2b \ln(2r)/(f^{1/2}b)]^{-3/2} \quad (20)$$

この式は、Al-Zn-Mg 合金のアンダー・エージの強

度に対して、GP ゾーンの剛性率を適当にとるとよく一致するが、ピーク・エッジに対しては、オロワン強化を付加する必要がある。

(4) 整合強化： 粒子がマトリックスと正確に一致しないことから生じる粒子周囲の弾性整合ひずみから生じる。1940年に、Mott と Nabarro が時効硬化を初めて転位論から説明したもので、古くからよく知られている。

このモデルでは、直線状の刃状転位が半径 r の球状整合粒子とミスマッチ・パラメータ ϵ で相互作用する場合を考える。 $\epsilon = (1/3)[(1+\nu)/(1-\nu)](\Delta a/a) = (2/3)\delta$ 、ここで、 δ は粒子とマトリックスの格子定数の分率差である。Gerold と Haberkorn³²⁾は、上述のように球状粒子が作る応力場の中で、一定のすべり面上を運動する転位を考え、まず、粒子の中心を原点にとり、転位上のある点における剪断応力から、直線状の転位線全体に作用する全反撗力を計算した。この場合、反撗力の大きさはすべり面の位置によって異なり、また、刃状転位の方が大きい反撗力を受けるので、何らかの平均値操作をする必要があり、適当な仮定をおいている。一方、剪断応力への寄与は、反撗力を bL で割ることによって得られる。すなわち、長さ L の転位部分に働く外力 τbL によって抵抗に打ち勝つと考えることができる。この L は反撗力の中心間の距離で、抵抗が小さいと転位は直線になり、 L は長くなる。抵抗が大きいと転位は曲げられ、小さい曲率半径になる。これらを組合せて、

$$\tau_{cs} = kG(\epsilon)^{3/2}(r_0/b)^{1/2}(f)^{1/2} \quad (21)$$

が得られた。 r_0 は粒子半径、 k は定数で、刃状転位では 3、ラセン転位では 1 である。Gleiter は違った平均値の採り方をして、

$$\tau_{cs} = 11.8G(\epsilon)^{3/2}(r_0/b)^{1/2}(f)^{5/6} \quad (22)$$

を得ている。

(5) 規則化強化： 転位が規則構造をもった粒子を剪断するとき、粒子内部には逆位相境界 (APB) がつくれるので、そのエネルギー σ_{APB} 分に相当するエネルギーが必要になる。Gleiter と Hornbogen³³⁾ が最初に定量的な説を提出したが、現在、多くの研究者の研究がある。単一転位による最大抵抗力 F_M は、 $F_M = 2\sigma_{APB}r_s$ で示されるので、 τ_0 は、

$$\tau_0 = (\sigma_{APB}/b)[(4\sigma_{APB}fr)/(\pi T)]^{1/2} \quad (23)$$

で与えられる。しかし、転位は対になって動くことが図 7 のように TEM の観察³⁴⁾で明らかになっているので、第 1 の転位が粒子を切るときは大きい応力がいるが、第 2 の転位は先頭の転位が作った APB を消しながら進むので、式(23)で与えられるより小さい応力で動くことができる。粒子サイズによって二つの式が得られている。

$r < (T/\sigma_{APB})$ の場合、

$$\tau_0 = (\sigma_{APB}/2b)[(4\sigma_{APB}rf)/(\pi T)^{1/2} - f] \quad (24)$$

$r > (T/\sigma_{APB})$ の場合、

$$\tau_0 = (\sigma_{APB}/2b)[(4f/\pi)^{1/2} - f] \quad (25)$$

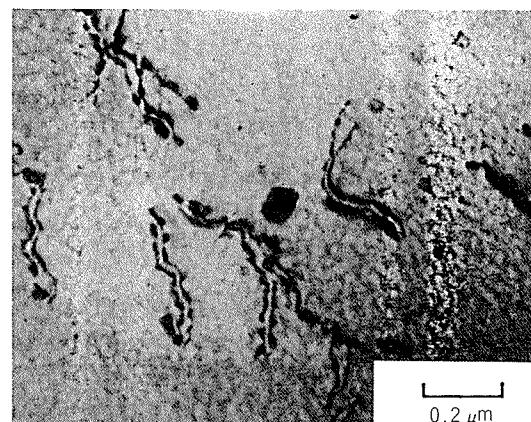


図 7 Al-Li 合金のペア転位 (Noble ら³⁴⁾による)

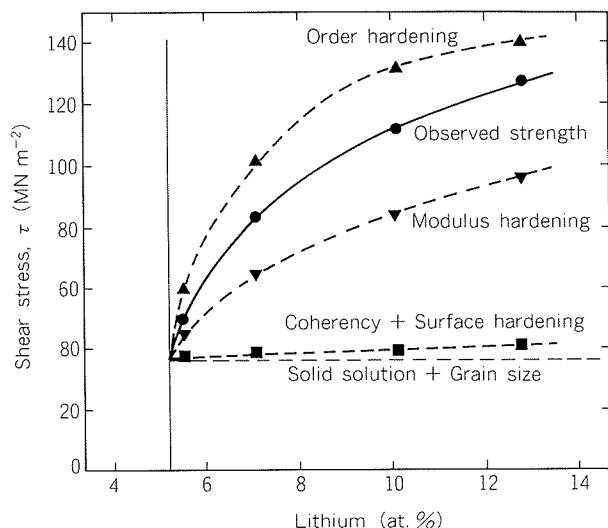


図 8 Al-Li 合金の強度に対する種々の機構の寄与を示すプロット (Noble ら³⁴⁾による)

ここで、 $r_s = (2/3)r$ である。

最近、Noble ら³⁴⁾ は Al-Li 二元系合金の 20 at.%Li までの組成の合金で、溶体化処理のままと、170°C × 48h の時効処理をしたときの、強度と組織の TEM 観察を行い、強化機構の考察を行っている。図 8 に実測値と種々の機構による強化を比較して示してあるように、整合ひずみ強化 τ_{cs} は、Gerold と Haberkorn の式からの計算値で 0.1~0.4 kgf/mm²、弾性率硬化は Kelly の式によると 0.8(5%Li)~6.0(14%Li) kgf/mm² と実測値の半分位の値になり、規則化強化 τ_0 は 2.3~10.5 kgf/mm² となり、実測値の値に近くなる。したがって、この合金の強化は規則化強化か、それに弾性率硬化が加わったものと考えることができると述べている。

Furukawa ら³⁵⁾ は Al-11.1mol%Li 合金の時効の進行に伴う δ' -Al₃Li 粒子と転位の相互作用を TEM で調べ、強化機構を考察している。転位の形態は、粒子サイズと容積率によって図 9 に示すように変化する。最高強度近傍までは図 9(a)のように転位はほぼ直線状で対になって運動し、最初の転位は規則構造を壊して APB を

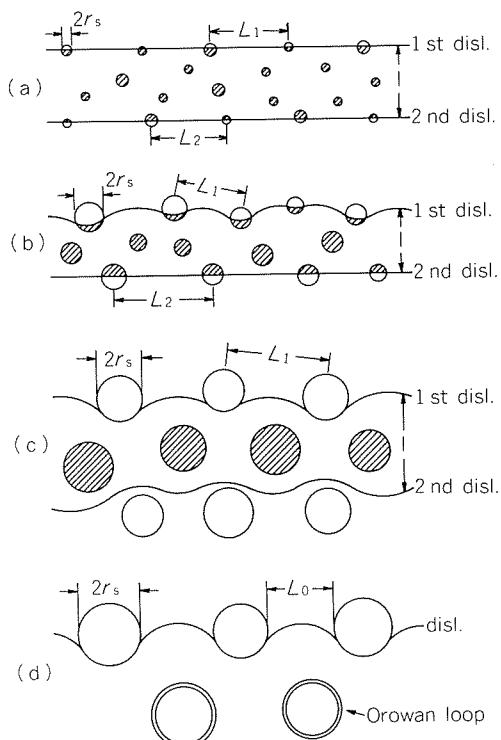


図9 規則構造粒子と転位との相互作用を示す模式図。
斜線部はAPBを示す。(a)焼入のまま、(b)アンダ
一時効、(c)ピーク時効、(d)過時効
(吉川ら³⁵⁾による)

作るが、後続の第2の転位はこれを修復する。粒子が成長するにつれて図9(b)(c)に示すように波状になり、転位の曲率と転位間は δ 粒子の分布に依存する。転位が剪断し得る粒子直径は50nm以下で、それ以上では、図9(d)に示すようにオロワン・ループを残す。転位が母相中を動く摩擦力は無視できる程度に小さい。ひずみ効果は原子サイズの差が小さいので、強度の5%程度、弾性率硬化も5%位で、この合金の強度は1対の転位が粒子を切ってAPBを作りながら進む規則化硬化の寄与が最も大きいと述べ、また、過時効段階ではオロワン機構による結論している。

(6) オロワンの強化：転位が剪断できない強い粒子の場合は $\phi=0$ となる。この場合の最も単純な応力の式は、

$$\tau = (Gb)/L \quad (26)$$

となる。強い障害物の場合は、フリーデル間隔は不適当で、式(8)のように0.8を掛けた。Ashby, Hirsch と Humphreysは、剪断できない障害物の場合を詳細に検討した。障害物の両側に張出した転位部分は反対符号をもち、互に引合って応力を下げ、有効線張力は次式のようになる。

$$T = (Gb^2)/(4\pi)[(1+\nu-3\nu \sin^2 \xi)/(1-\nu)] \ln(2r)/r_0 \quad (27)$$

ここで、 $r_0 \approx b$ 、転位の線張力は刃状転位とラセン転位で異なるが、刃状転位とラセン転位の幾何学的平均を

とり、次式が得られる。

$$\tau = (0.8 Gb)/[2\pi(1-\nu)^{1/2} L] \ln(2r)/r_0 \quad (28)$$

粒子が大きいので、そのサイズを考慮した L として式(10)を考える。Baconらは、ランダムに分散した強い粒子に対して次式を得ている。

$$\tau = [(\ln 2r)/\ln L]^{1/2} \cdot (Gb)/(2\pi L) \cdot \ln[(2r)/r_0] \quad (29)$$

式(28)と(29)は近似しており、実験的なばらつきの範囲内に存在する。

内部酸化法で調製したCu系やAl-Al₂O₃粒子分散合金は、強加工した状態で使用するので、粒子分散強化に転位下部組織の強化が加わるが、Hansen³⁶⁾は再結晶したAl-Al₂O₃合金を調べ、式(26)でプロットして理論値と比較し図10を得ている。多少ばらついているが大体合っている。

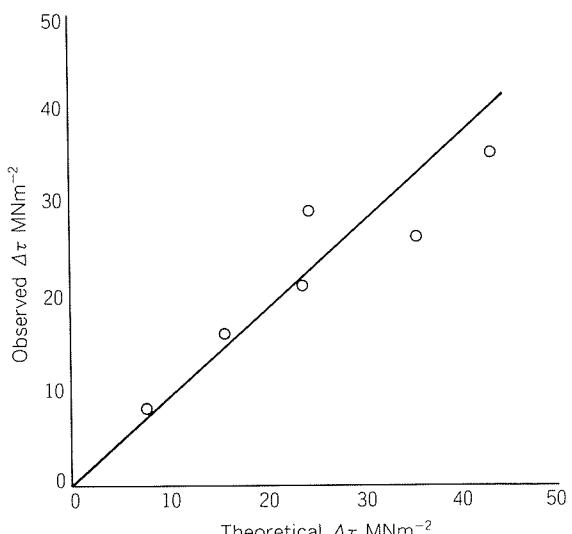


図10 Al-Al₂O₃粒子分散強化合金のオロワン強化
(Hansen³⁶⁾による)

4. 析出粒子の各種性質に及ぼす工学的影响

4.1 はじめに

工業用アルミニウム合金には、一般に3種類の大きさの析出物が形成され、工業的な種々の性質に影響を及ぼすことが知られている。ここでは、結晶粒組織と動的な機械的性質に及ぼす影響について述べる。

(1) Fe及びSiを含む0.5~10μmサイズの比較的大な金属間化合物が、鋳塊凝固中、あるいはその後の一化焼純、高温加工中に生じる。本質的に不溶性の(Mn, Fe)Al₆, FeAl₃, α-Al(Fe, Mn)Si, Al₇Cu₂Feなどと、比較的固溶し易い化合物CuAl₂, Mg₂Si及びAl₂CuMgなどで、これらの化合物は中間製品で線状に分散する。

(2) 再結晶抑制元素として添加されるCr, Mn, Zr、その他の高融点の遷移元素を含む、少し小さい0.05~0.5μmの、例えば、Al₂₀Cu₂Mn₃, Al₁₂Mg₂Cr, Al₃Zrなどのサブ・ミクロン析出粒子あるいは分散粒子が生成する。

(3) 時効析出処理中には過飽和固溶体から析出し、時効析出硬化に寄与する $0.01\mu\text{m}$ までの微細粒子が生じる。

4.2 バイモーダル粒子組織と再結晶粒微細化

上に述べた(1)と(2)の析出物が存在している、いわゆる、bimodal precipitate structure を図11³⁷⁾に示した。これを冷間加工するとサブグレン網目が形成されるが、粗大粒子の近傍はサブグレン・サイズの微細な“deformation zone”が形成される。焼純をすると、図12に典型的に示したように、優先的な再結晶が生じることを Humphreys ら³⁸⁾が in-situ HVEM で観察している。Humphreys は、再結晶の核生成のクライテリオンを次の3段階に分けている。(イ)既存のサブグレンからの核の形成、(ロ)変形ゾーンの再結晶、(ハ)変形ゾーンを越えての再結晶の成長、であり、第2段階は大傾角粒界が変形ゾーンを喰っている間に核の周囲に形成されねばならない。微細再結晶粒を得るために、小さい臨界粒子サイズであることが必要で、そのためには粗大粒子の容積率が大きく、大きな冷間加工率をとること、次に第3段階が到達できるように回復と析出が起らぬないように Zener drag を小さくする必要がある。微細な析出粒子が形成して、再結晶核の界面をピン止めする Zener drag が起らない中に再結晶核が成長しなければならない。Warlimont³⁹⁾、Théler

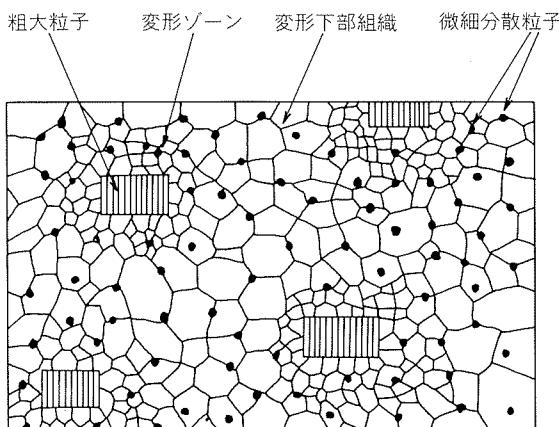


図11 バイモーダル粒子組織を有する合金の冷間加工組織の模式図 (Nes³⁷⁾による)

と Furrer⁴⁰⁾は、工業用 Al-1%Mn 合金を $620^\circ\text{C} \times 15\sim 20\text{h}$ 予備加熱で $\alpha\text{-Al(Fe, Mn)Si}$ を、粒子間隔 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、粒子サイズ $0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ で析出させる。60% 冷間加工を行った後、再結晶の限界範囲の 300°C の焼純では、drag 効果が働いて不均一で粗大な結晶粒組織を生じるが、 500°C のような高い焼純温度に急速に加熱して Zener drag 析出を阻止すれば、極めて微細な結晶粒組織が得られることを示している。Morris と Duggan⁴¹⁾も Al-1.8%Mn について同様な研究を行っている。

アルミニウム合金で、結晶粒度が数 μm 以下の等軸晶で加工温度で再結晶粒成長を起さない場合には、微細結晶粒超塑性が得られることが知られている。

4.3 析出組織と破壊靭性

析出組織の制御は、クラックの発生・伝播に関係するので、破壊靭性向上のために極めて重要である。図13に引張応力によるクラックの発生機構を模式的に示した。図13(a)は GP ゾーンのように、すべりで剪断される析出粒子が存在している場合で、或るすべり面で最初に析出物が剪断されると同一すべり面上を多数の転位が運動し、粒界に大きな応力集中を生じ、すべり帯によるクラック発生が起る。工業用純アルミニウム中では、少量の Fe は微細な金属間化合物として均一分散し、再結晶粒の微細化に役立つのみならず、すべり帯を微細化し、粒界への

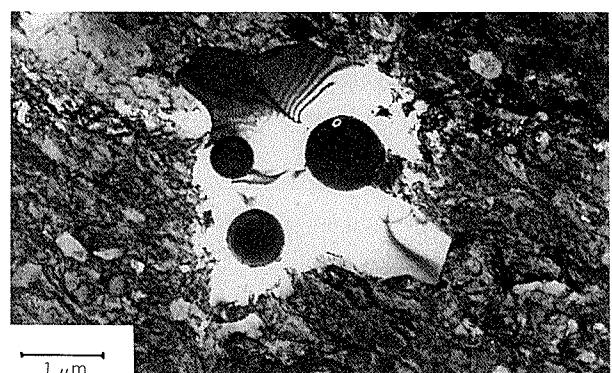


図12 Ni 中の SiO_2 粒子における再結晶の核生成 (Humphreys³⁸⁾による)

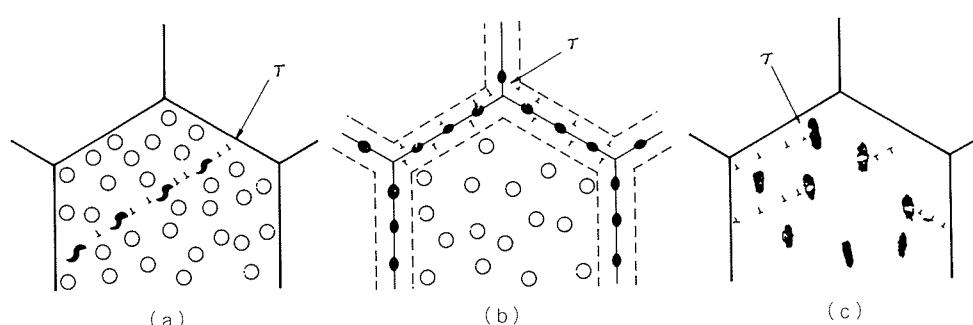


図13 引張応力によるクラックの核生成機構 (模式図)⁴²⁾
 (a) すべり帯による粒界への応力集中
 (b) PFZ の優先的変形による粒界 3 重点におけるクラックの発生と粒界破壊
 (c) 粗大粒子の破壊によるポイドの形成

応力集中を軽減して延性を向上する効果⁴³⁾をもつ。再結晶抑制元素として添加される Mn, Cr, Zr は、上述のように均一化処理中に $0.2\mu\text{m}$ 程度の小さい非整合な析出粒子を形成し、転位に剪断されないので、粗大なすべり帯の形成を阻止し、粒界への応力集中を制限する効果をもつ。**図13(b)** は粒界に無析出物帶 (PFZ) が存在する場合で、PFZ はマトリックスより弱いので優先的な塑性変形を生じ、粒界三重点でクラックを発生し、粒界に沿う粒界破壊の原因になる、PFZ の幅を向上するような方策が必要である。**図13(c)** は、粗大な析出物が存在する場合には、その界面あるいは析出物粒子が破壊して内部にボイドやキャビティの発生源となり、ディンプル形成に寄与し、破壊靭性を低下させる。**図14⁴⁴⁾** は Al-Cu-Mg 系合金の含有 Fe+Si 量を、0.5% 以下に制限することによって K_{IC} が改良されることを示したものである。

最近、Al-Li 系合金が低比重・高弾性合金として航空機、宇宙材料として大きな関心を集めている。ALCOA の 2020 合金は 1950 年代後期に米海軍機に実用されたが、切欠感受性が大きく、破壊靭性値が低いため、1969 年に生産が中止されたいきさつ⁴⁵⁾がある。その後、クラックの発生機構が明らかにされ、破壊靭性向上のためのミクロ組織の制御が可能になってきた。これらについての詳細は、別の章で述べられている。

4.4 析出組織と疲労

疲労比、すなわち、引張強さあるいは降伏強さに対する疲労強さの比が、時効性アルミニウム合金では極めて小さいことが知られている⁴⁶⁾。疲労クラックの開始は、

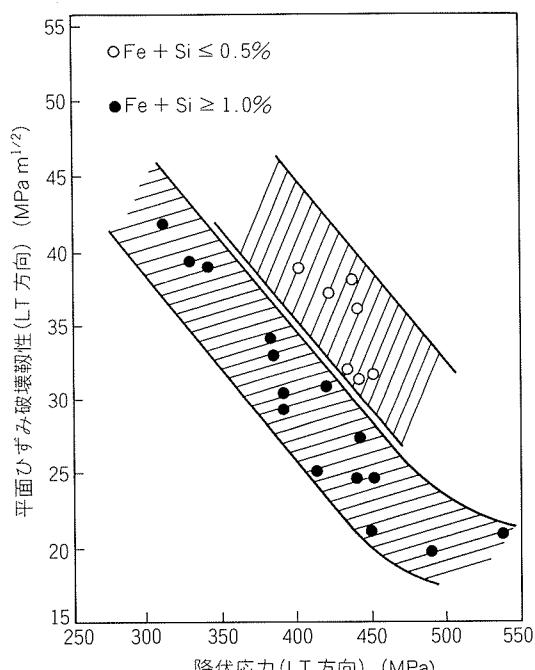


図14 Fe + Si 含有量を異にした Al-Cu-Mg 系合金薄板の平面ひずみ破壊靭性 (Speidel⁴⁴⁾による)

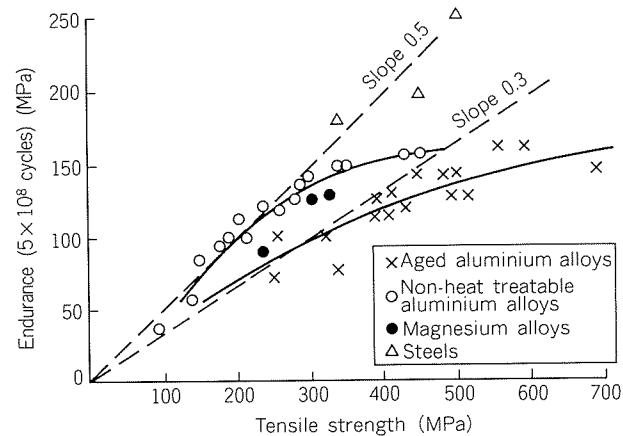


図15 種々の合金の疲労比の比較 (Varley⁴⁷⁾による)

一般に表面で起る。機械的切欠、腐食ピット、粗大すべり帯のように、表面の応力集中の起る場所に繰返し応力が作用して extrusion と intrusion が起り、クラックが発生する。PFZ も大きい因子である。**図15** に種々の合金の疲労限と引張強さの関係⁴⁷⁾を示した。鋼では疲労比が 0.5 程度であるが、時効硬化性アルミニウム合金では最も小さく、時効硬化度の度合が高くなる程、疲労比はさらに小さくなる。析出粒子が準安定相である場合には、すべり面上の転位の往復運動によって析出相が繰返し剪断を受けて、析出相が再固溶して除去され、軟化が起り、応力集中が生じるという考え方が一般に受け入れられている。したがって、耐疲労性を向上させるには、変形が均一に起り、粗大すべり帯の形成を阻止するように、転位に剪断されない MnAl₆ のようなサブミクロンの分散粒子の存在が有効である。このような効果は、Al-Cu-Mg 系合金で高純度地金を材料にした合金よりも、通常の普通純度の合金の方が疲労比が高いことから証明されている。さらに、高温で時効して、より安定な析出物を形成させる方が耐疲労性は向上する。

ミクロ析出組織が引張強さに対するよりも、より大きい影響を与える例が報告⁴⁸⁾されている。Al-5%Mg 合金は、Mg が固溶しているために、Mg 原子と転位の相互作用で疲労変形中の粗大すべり帯の形成が抑制されて、比較的高い疲労限を示すが、これに 0.5%Ag を添加した合金でも、焼入れのままで同様であって、**図16** に示すように、 $\sigma_{0.2}$ とほぼ同様な約 87 MPa の疲労限を示す。この合金は 175°C × 24 h の時効で、 $\sigma_{0.2}$ は 200 MPa まで上昇するが、 10^8 の疲労限は約 48 MPa に減少する。これは少数の粗大なすべり帯が形成されるためである。175°C の時効をさらに続け、70 日の時効後では、析出相の成長が起り、転位の分散を起させるため、疲労限は約 72 MPa まで上昇する。引張強さと疲労強さを共に改善するためには、bimodal precipitate structure にして、微細析出粒子で引張強さを上昇させ、少し粗大で転位に剪断されないで、かつ、クラックの開始にも寄与しない

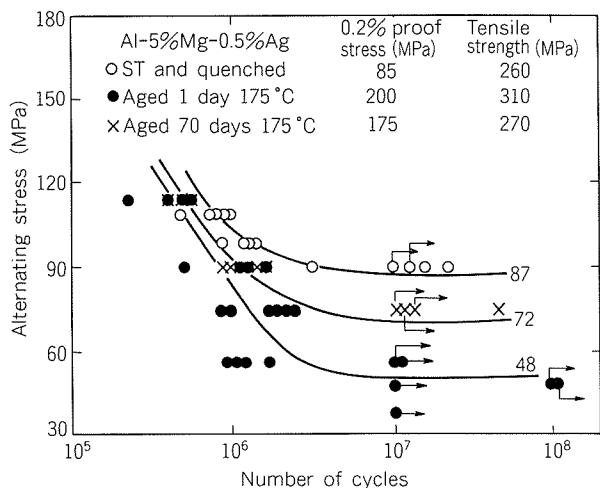


図16 Al-5%Mg-0.5%Ag合金の各種時効処理に対するS-N曲線の比較
(Boyapati and Polmear⁴⁸による)

中程度の粒子を均一に分散させて、粗大すべり帯の形成を抑制して疲労強さを改善することが望ましいと考えられる。なお、このようなミクロ組織の制御によって、折角、疲労挙動が改善されても、もし試料表面に厳しい切欠が存在すれば、それが直接利いて、組織による改善効果は吹飛んでしまうことを認識しておく必要がある。

4.5 微細結晶粒超塑性合金と析出組織

微細結晶粒超塑性合金は、変形条件が適切であれば、低い応力で大きな延性を示す。この超塑性に必要な最大の条件は、熱的安定性の高い微細結晶粒組織を得ることであり、アルミニウム合金でも多種類の超塑性合金が開発されているが、析出組織の制御によって合金の開発が行われている例が多い。それらについて説明する。

遷移元素 Cr, Mn, Zr は、アルミニウム合金の再結晶抑制元素として利用されているが、特に Zr は準安定な α' -Al₃Zr として微細析出した場合には再結晶粒成長の抑制効果が大きいので、超塑性合金が得られる。図17(a)は、Al-6%Mg 合金に 0.37Zr-0.07Cr-0.16Mn を添加した合金⁴⁹を 490°C, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ で 200% の超塑性変形を行った場合の光顕組織で、結晶粒成長は殆んど起っていない。図17(b)は TEM 写真で、微細粒子が多量に析出し、ピン留めされた転位線も示されている。Grimes, Stowell ら⁵⁰は、Al-6Cu-0.4Zr (Supral 100), Al-Cu-0.4Zr-0.2Mg-0.1Ge (Supral 200), Al-Zn-Mg-Zr 系合金を開発している。これらの合金は、超塑性変形前は部分的にポリゴン化した未再結晶粒組織であるが、50~100% の高温変形によって再結晶し、微細粒組織になる。 α' -Al₃Zr 微細粒子によって安定化されたサブグレン組織が、変形中に動的再結晶⁵¹を起すためとされている。超塑性変形前の静的再結晶を利用するよりも、超塑性変形中の動的連続再結晶による方が微細粒を安定して得やすく⁵²、粒成長の度合も小⁵³で、キャビティも形

成し難い⁵³という報告がある。

高強度7475と7075合金を超塑性加工により、工業的に量産化を行うための方法が研究開発されている。Wert ら⁵⁴は、先に述べた粗大 η 相粒子周辺の deformation zone が再結晶核作用をすることに注目し、過時効処理を含む加工熱処理法を提案している。(i)溶体付処理 (482°C × 3h, 水焼入れ), (ii)過時効処理(400°C × 8h, 水焼入れ), (iii)圧延加工 (220°C で, 5~10パスで90%加工), (iv)再結晶 (482°C × 30 min, 水焼入れ) を行い、析出粒子の臨界の大きさは約 0.75 μm で、約10%の粒子が有効に作用し、約10μm の平均粒径の再結晶組織が得られることなどを明らかにしている。

7475合金に対しては、江藤ら⁵⁵、吉田ら⁵⁶、後藤ら⁵⁷、松尾ら⁵⁸も同様な手法で超塑性合金を開発している。

なお、このような方法は Al-Li 系合金⁵⁹に対しても行われている。しかし、Al-Li 系合金には、一般に 0.2 %程度の Zr が添加されているので、動的再結晶を利用⁶⁰しても微細粒組織が得られている。

4.6 Al-Zn-Mg-(Cu)系合金の時効析出と応力腐食割れ性

Al-Zn-Mg 系の7000系合金は、最高強度のアルミニウム合金であるが、最高強度に時効すると SCC 感受性が高くなるため、T7 処理による過時効によって耐 SCC 性を向上させている。そのため、15%程度の強度低下が起るので、最近は P/M 合金などの方法で、その改善が

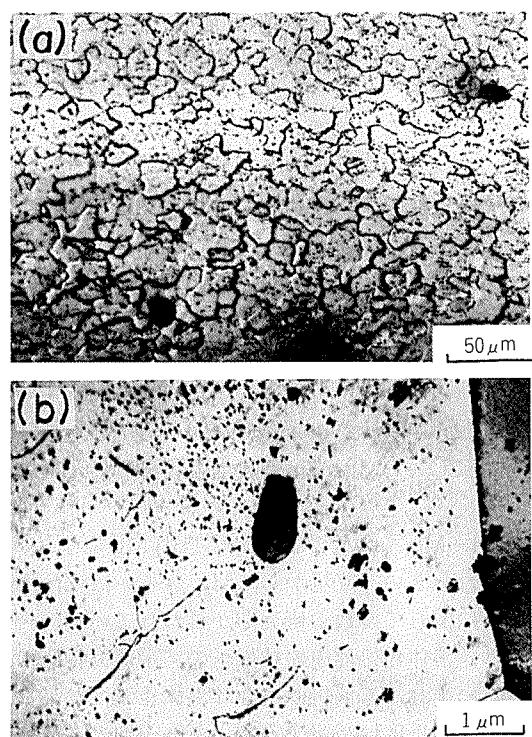


図17 Al-5.8Mg-0.37Zr-0.07Cr-0.16Mn合金の(a)490°Cにて $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ で 200% 超塑性変形した場合の光学顕微鏡写真、(b)同上の透過電子顕微鏡写真 (松木ら⁴⁹による)

はかられている。

時効析出と関連して、SCC の機構が古くから多数の研究が行われてきた^{60,61)}、その研究の変遷と、最近の考え方について述べてみたい。

初期の研究では、Al-Zn-Mg 合金の SCC の機構は、粒界の陽極溶解説が主体⁶⁰⁾であった。時効処理によって結晶粒界に析出物のない、いわゆる、無析出物帯 PFZ を生じる。PFZ は強化に寄与する析出相がないので、応力によって応力集中が起り、優先的陽極溶解が起るというもので、PFZ の幅、粒界及び粒内の析出相の大きさ、分布などの因子が考えられていた。しかし、その後、水素脆性 (Hydrogen Embrittlement) 説⁶¹⁾が出てきた。予め、湿度の高い雰囲気で均一化熱処理を行うと、SCC^{62,63)}を生じるが、真空処理をしたり、室温で長時間放置すると、耐 SCC 性が回復すること、この過程が可逆的であること、変形の様式⁶⁴⁾ではモード I がモード III よりも著しい SCC を生じること、水素添加⁶⁵⁾によって SCC が生じること、SCC 破壊面⁶⁶⁾で粒界析出物の溶解による破壊がみられないことなどによって、Al-Zn-Mg 系及び Al-Mg 系の SCC 中のクラックの進展は陽極溶解によるものではなく、HE によるものとの考え方の方が、一般に受け入れられるようになっている⁶¹⁾。

Al-Zn-Mg 系合金の SCC は、主として粒界破壊であるので、粒界偏析が研究されるようになった。例えば、初期に Doig ら⁶⁷⁾は TEM の EELS や X 線マイクロアナリシスによって調べ、Mg と Zn 濃度が粒界と PFZ の範囲で、時効処理と焼入速度によって変化する様相を示し、Mg の役割を述べているが、この方法では粒界面の情報が十分に得られないで、アルゴン・スペッタリングによって、オージェ電子分光法で粒界での様相⁶⁸⁾を調べることが考えられ、数人の研究者⁶⁹⁾によって報告がなされている。Al-Zn-Mg 系及び Al-Zn-Mg-Cu 系合金に関して超高真空中で、しかも液体窒素温度で “in situ” 測定が行われ、Mg と Zn は粒界に偏析すること、Zn の大部分は MgZn₂ 析出相を形成するが、かなりの Mg 原子は原子状で存在することなどを明らかにしている。この原子状 Mg と、Mg の H に対する大きい親和力によって、SCC の Mg-H 相互作用機構^{66,69)}が提案されている。

Al-Zn-Mg 系合金の SCC が “自由 Mg 原子” によって左右されるという立場から、Mg あるいは Zn 原子の粒界偏析に関して多数の研究⁷⁰⁾が行われている。一つの考え方とは、溶体化処理中の粒界への “平衡偏析” で、この考え方によれば、偏析の度合は溶体化温度が高くなればなる程、偏析度は減少する⁷¹⁾。もう一つの考え方とは、“非平衡偏析” によるとするもので、溶質原子は空孔と結合し、焼入途中あるいは時効中に粒界へ移動することになる。したがって、溶体化処理温度が高くなる程、熱平衡空孔濃度が高くなるので、粒界偏析度は増大するこ

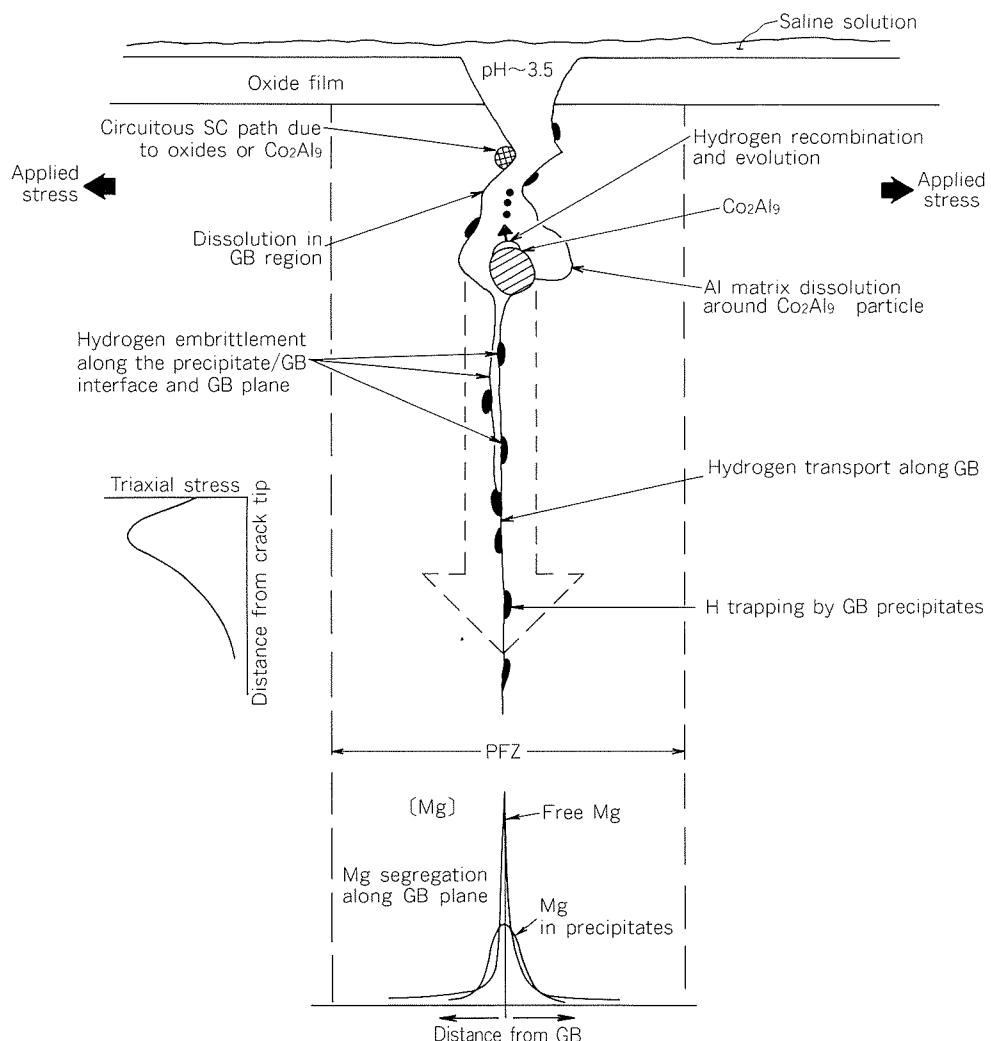
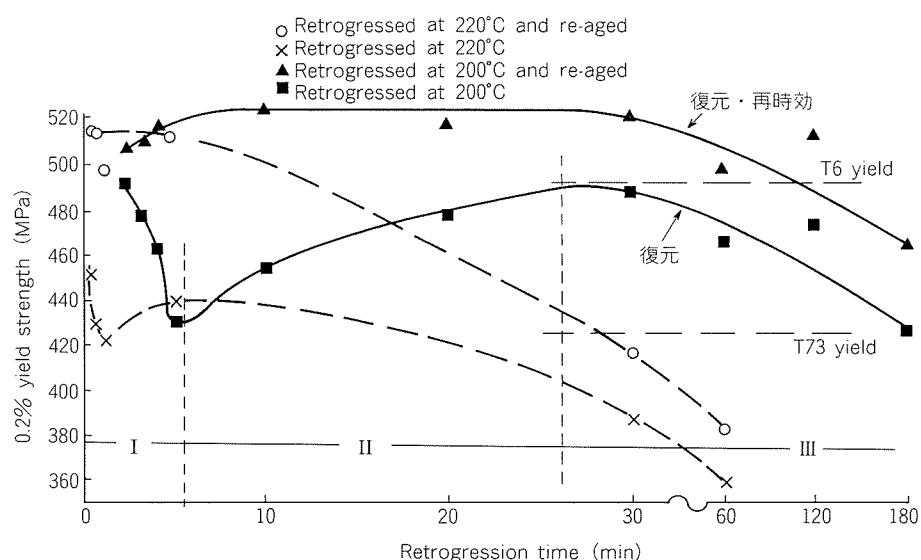
となる。粒界偏析と耐 SCC 性に対する溶体化処理温度の影響は全く正反対であるが、それぞれの研究は合金組成などの実験条件が異なるので、直接的な比較は困難である。

ごく最近の Pickens と Langan⁷²⁾の、2種類の組成の Al-Zn-Mg-(Zr) 系合金の水素脆性を生じるような実験における “in situ” オージェ電子分光法による結果では、両合金とも溶体化処理温度が上昇するにつれて耐 SCC 感受性は低下すること、Mg と Zn は粒界に偏析し、自由 Mg 原子は粒界に存在すること、しかし、自由 Mg 原子の存在は SCC に対する十分条件でないこと、Mg 原子の偏析と SCC との関連は認められず、SCC に対する Mg-H 相互作用機構は実証できなかったとしている。

超急冷凝固 (RS) と粉末冶金法を組合せた P/M 合金が注目されているが、7075型に Co を添加した合金が強度を低下させずに耐 SCC 性の優れた特性をもつことが明らかにされている。7075型に Co を 0.4wt.% 添加した 7091 合金と、Zn 量を増大させ、さらに Co を 1.6 wt.% 7090 合金が実用化されている。Co は超急冷凝固によって凝固中或はその後に析出するが、多少大きい晶出粒子と微細な析出粒子となり、粒界では成長して多少粗大化する。Co₂Al₉ 粒子と自由 Mg 原子の水素脆性に対する役割に関する図¹⁸に示すような機構⁷³⁾が提案されている。

表面酸化膜は粗大粒子の近傍で H₂O の侵入を許す。Cl⁻があれば、さらに容易になる。P/M 合金では、一般に分散粒子は微細であるので有利である。酸化膜が破れ、ミクロクラックが形成されると、H₂O によって粒界領域に溶解が起り、クラック先端の pH は ~3.5 程度であるので、H⁺+e⁻→H が生成し、粒界に吸着する。Mg は H を粒界に引留める役目をし、三軸応力場で H はクラック先端に濃縮して、クラックを進展させ水素脆性を引起す。もし、粒界に粗大な Co₂Al₉ 粒子が存在していると、H を再結合させ、H₂ ガスとして放出する。また、粒界近傍に存在する微細な酸化物粒子や Co₂Al₉ 粒子はクラックのパスを迂回させるのに役立ち、SCC 感受性を低下させるのに役立つ。

復元と再時効 (Retrogression and Reaging, RRA) 法によって、7000系合金の耐 SCC 性を害せずに T6 並みの強度が得られる方法^{74~77)}が提案されている。RRA 法は二段処理で、第一段処理は 205~260°C で短時間で復元処理を行い、次に焼入れし、第二段は 120°C で再時効を行う。この熱処理で、大きな粒界析出物と微細で整合なマトリックス析出物が生じる。後者は高いレベルの強度を与え、前者は耐 SCC 性を高める。この場合も水素脆性機構を考え、粒界粗大析出物が H のトラップと H₂ 形成場所になる実験的な根拠を得ている。図¹⁹⁷⁷⁾に、この方法の降伏強度変化を図式的に示した。析出反応は、(1) GP ゾーンの部分的溶解、(2) η' 相の形成と成長、(3) 析出相の粗大化に分けられ、図¹⁹の II は(2)に、III は(3)に対応している。

図18 7000系RS-P/M合金のSCC機構の模式図(Pickensら⁷³⁾による)図19 7000系合金の耐SCC性向上のためのRRA法
(Wallaceら⁷⁷⁾による)

5. おわりに

アルミニウム合金の時効析出に関して、過飽和固溶体の初期分解過程、析出相の粗大化過程について最近の研究を述べ、次に析出強化機構と実用合金の強度について説明し、最後に析出粒子組織の各種性質に及ぼす工学的な影響について、再結晶粒微細化、破壊靭性、疲労、超塑性合金、7000系合金のSCCについてそれぞれの概要と最近の情報を述べた。金属材料学の最も古い時代からの研究題目であり、多分、最も多く研究されている分野の一つと考えられるにも拘らず、まだ解明すべきことが多く残されているように思われる。先端工業の発展と技術革新は、優れた材料の開発なしには達成できない。古い時代にESDが発明され、人類は多くの恩恵を受けた。それらのことを遠く回想しながら、未来の発展を祈念したい。

文 献

- 1) 村上陽太郎：日本金属学会会報，〔本多記念講演〕，13(1974)，479.
- 2) 長村光造：軽金属，36(1986)，582.
- 3) 宮崎亨：日本金属学会会報，26(1987)，614.
- 4) J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J. Chem. Phys., 28 (1958), 258.
- 5) K. B. Rundman and J. E. Hilliard : Acta Met., 15 (1967), 1025.
- 6) M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami and M. Morinaga : Acta Met., 17 (1969), 1517.
- 7) K. Osamura, H. Okuda and S. Ochiai : Scripta Met., 19 (1985), 1379.
- 8) H. Furukawa : Phys. Rev., A 23 (1981), 1535 ; Physica, A 123 (1984), 497.
- 9) K. Binder and D. Stauffer : Adv. Phys., 25 (1976), 343.
- 10) J. S. Langer, M. Bar-on and H. D. Miller : Phys. Rev. A, 11 (1975), 1417.
- 11) S. Komura, K. Osamura, H. Fujii and T. Takeda : Phys. Rev., B 31 (1985), 1278.
- 12) T. Tsakalakos : Scripta Met., 20 (1980), 471.
- 13) J. S. Langer : Acta Met., 21 (1973), 1649.
- 14) M. E. Fine : Metall. Trans., 6A (1975), 625.
- 15) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov : J. Phs. Chem. Solids, 19 (1961), 35.
- 16) C. Wagner : Z. Elektrochem., 65 (1961), 581.
- 17) A. D. Brailsford and P. Wynblatt : Acta Met., 27 (1979), 489.
- 18) P. W. Voorhees and M. E. Glicksman : Metall. Trans., 15A (1984), 1081.
- 19) M. S. Zedalis and M. E. Fine : Metall. Trans., 17A (1986), 2187.
- 20) A. J. Ardell : Metall. Trans., 16A (1985), 2131.
- 21) D. J. Lloyd, Strength of Metals and Alloys, Ed. by H. J. McQueen et al., 3 (1985), 1745., Pergamon Press.
- 22) J. Friedel, "Les Dislocations", Gauthier-Villars, Paris, France, 1956.
- 23) 例えは、A. J. E. Foreman and M. J. Makin : Phil. Mag., 14 (1966), 911.
- 24) L. M. Brown and R. K. Ham : Strengthening Methods in Crystals, Ed. by A. Kelly and R. B. Nicholson, John Wiley and Sons, 1971.
- 25) E. Nembach : Scrip. Metall., 16 (1982), 1261.
- 26) A. Melander : Phy. Stat. Sol., (a) 43 (1977), 647.
- 27) T. J. Koppenaal and D. Kuhlmann-Wilsdorf : Appl. Phys. Lett., 4 (1964), 59.
- 28) H. Lilholt : Proc. 4th Risø Sympos., 1983, 189.
- 29) R. Ebeling and M. F. Ashby : Phil. Mag., 13 (1966), 805.
- 30) I. Kovacs et al. : Acta Metall., 25 (1977), 673.
- 31) G. Knowles and P. M. Kelly : "Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel", The Iron and Steel Institute, London, 1971, 9.
- 32) V. Gerold and H. Haberkorn : Phys. Stat. Sol., 16 (1966), 675.
- 33) H. Gleiter and E. Hornbogen : ibid, 12 (1965), 235.
- 34) B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdale : Met. Sci., 16 (1982), 425.
- 35) M. Furukawa, Y. Miura and M. Nemoto : Trans. JIM, 26 (1985), 230.
- 36) N. Hansen : Acta Metall., 18 (1970), 137.
- 37) E. Nes : Proc. of 1st Risø Intern'l Sym. on Metall. and Mat. Sci., 1980, 85.
- 38) F. J. Humphreys : Met. Sci., 13 (1979), 136.
- 39) H. Warlimont : Aluminium, 53 (1977), 161.
- 40) J. J. Théler and P. Furrer : Aluminium, 50 (1974), 467.
- 41) P. L. Morris and B. J. Duggan : Met. Sci., 12 (1978), 1.
- 42) E. Nes : Proc. 1st Risø Inst. Symp. on Recrystallization, 85 (1980).
- 43) J. Lakner et al. : Proc. 7th Intern'l Conf. on Light Metals, Austria, Aluminium-Verlag, 210 (1981).
- 44) M. O. Speidel : Proc. 6th Intern'l Conf. on Light Metals, Austria, Aluminium-Verlag, (1975).
- 45) E. S. Balmuth et al. : Aluminum-Lithium Alloys, Ed. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., Met. Soc. AIME, 69 (1980).
- 46) I. J. Polmear : Light Alloys, Edward Arnold, 1981, 37.
- 47) P. C. Varleg : The Tech. of Al and its Alloys, Newnes-Butterworth, 1970, 105.
- 48) K. Boyapati and I. J. Polmear : Fatigue of Eng. Mat. and Sci., 2 (1979), 23.
- 49) K. Matsuki, Y. Uetani, M. Yamada and Y. Murakami : Metal Science, 10 (1976), 235.
- 50) R. Grimes, M. J. Stowell and B. M. Walts : Metals Technology, 3 (1976), 154.
- 51) Superplasticity, Ed. by B. Baudelet and M. Suery, 1985.
- 52) 松木賢司, 木村修, 中川寛, 時沢貢, 村上陽太郎 : 塑性と加工, 27 (1986), 415.
- 53) A. K. Ghosh and C. Grandhi : Proc. ICSMA-7, Montreal, (1985).
- 54) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 55) 江藤武比古, 広瀬弥五郎, 日野光雄, 宮木美光 : 第66回軽金属学会講演概要集, (1984), 53.
- 56) 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄, 都筑隆之, 高橋明男 : 第66回軽金属学会講演概要集, (1984), 55.

- 57) 後藤博己, 小林保夫, 竹内 康: 第67回軽金属学会講演概要集, 5.
- 58) 松尾 守, 田形 務, 小松原俊雄: 第72回軽金属学会講演概要集, (1987), 51.
- 59) J. Wadsworth, A. R. Pelton and R. E. Lewis : Met. Trans., **16A** (1985), 2319.
- 60) 村上陽太郎: 防食技術, **26**(1977), 245.
- 61) 村上陽太郎: 軽金属, **31** (1981), 748.
- 62) W. Gruhl : Z. Metallkd., **54** (1963), 86.
- 63) G. M. Scamans, R. Alani, and P. R. Swann : Corrosion Science, **16** (1976), 443.
- 64) J. R. Pickens, J. R. Gordon, and L. Christodoulou : High Performance Aluminum Powder Metallurgy, TMS-AIME, 1983, 177.
- 65) R. J. Gest and A. R. Troiano : Corrosion-NACE, **30** (1974), 274.
- 66) G. M. Scamans : Metall. Trans., **11A** (1980), 846.
- 67) P. Doig and J. W. Edington : Metall. Trans., **6A** (1975), 943.
- 68) J. M. Chen, T. S. Sun, R. K. Viswanadham and J. A. S. Green : Metall. Trans., **8A** (1977), 1935.
- 69) R. K. Viswanadham, T. S. Sun, and J. A. S. Green : Metall. Trans., **11A** (1980), 85.
- 70) G. M. Scamans, N. J. H. Holroyd, and C. D. S. Tuck : Presentation at AIME-TMS Fall Meeting, Oct. 1982, St. Louis.
- 71) I. T. Taylor and R. L. Edgar : Metall. Trans., **2** (1971), 833.
- 72) J. R. Pickens and J. J. Langan : Metall. Trans., **18A** (1987), 1735.
- 73) J. R. Pickens and Christodoulou : Metall. Trans., **18A** (1987), 135.
- 74) R. S. Kaneko : Metal Progress, April, 1980, 41.
- 75) K. Rajan, W. Wallace, and J. C. Beddoes : J. Mat. Sci., **17** (1982), 2817.
- 76) M. U. Islam and W. Wallace : Metals Technology; **10** (1983), 386. · **11** (1984), 320.
- 77) N. C. Danh, K. Rajan, and W. Wallace : Metall. Trans., **14A** (1983), 1843.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-331)

技術資料

最近の航空機機体材料の展望

井 上 稔*

A Review of Recent Airframe Materials

Minoru Inoue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近の航空機機体材料の展望

井 上 稔*

A Review of Recent Airframe Materials

Minoru Inoue

Many aircraft components require the use of materials with light and high strength characteristics. Aluminium alloys, titanium alloys and composite materials are candidate to meet these requirements.

Improved fracture toughness is the key factor to apply new materials for primary structure parts of airframe from the view point of damage tolerance design method in addition to higher modulus and strength.

Al-Li alloys, β type titanium alloys and advanced composite mateirals will be available for future aircrafts.

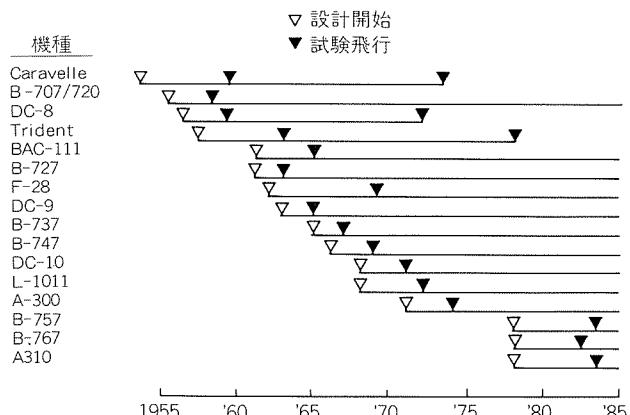
1. はじめに

昭和13年に当社の五十嵐勇博士・北原五郎氏の発明による超々ジュラルミンが航空機に使用され、重量軽減、性能向上に大きく貢献した。以来50年が経過したが、今日においてもこの合金は、7075合金として航空機に広く実用されている。しかし、最近では、チタン合金、複合材料の使用量も増加している。

そこで、本資料はこの機会に航空機機体材料の最近の動向について取りまとめ、今後の航空機機体用材料研究の参考に供したい。

2. 航空機材料の動向

第2次大戦後、我が国で航空機生産が再開されるまでの10年間に、欧米の航空機は長足の進歩を遂げ、ジェットエンジンによる超音速戦闘機や大型輸送機の時代になってきた。そして、その後は、材料加工技術や電子技術の発達による性能向上が図られてきた。図1¹⁾は、世界の主要民間ジェット旅客機の製造経過を示したものである。一方戦後の我が国の航空機工業は、防衛府機のライセンス生産によって米国の技術を取り入れたことは衆知の事実である。図2は、戦後我が国で製造した航空機の

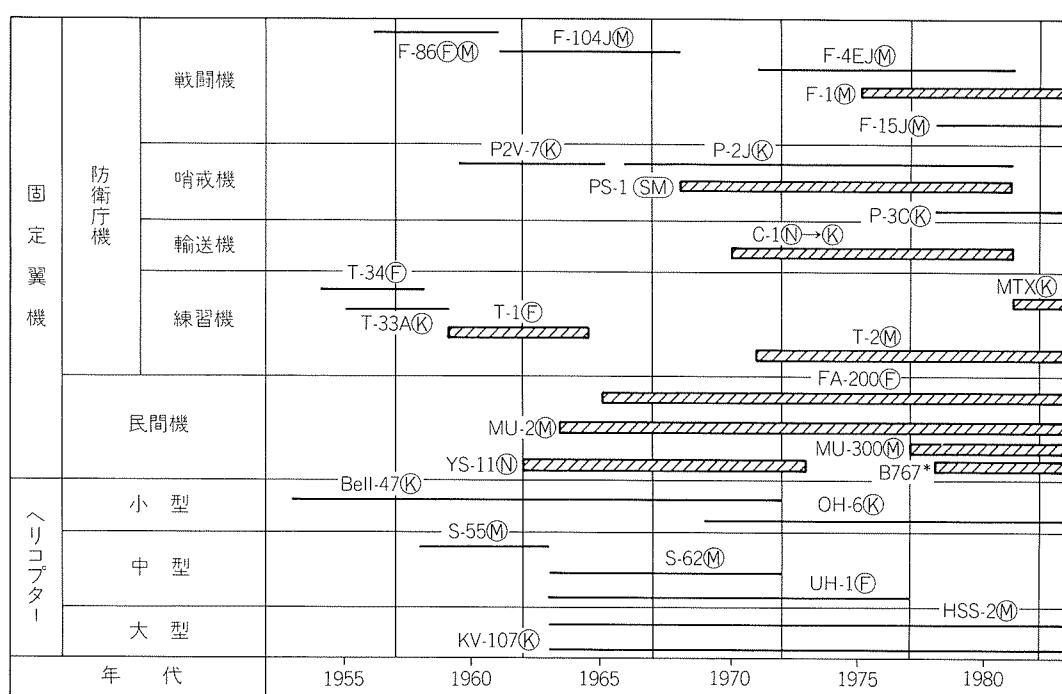
図1 主要民間ジェット旅客機の製造経過¹⁾

生産経過である。昭和31年にF-86 Fの生産が始まり、続いて、製造されたF-104Jはマッハ2以上の高性能機である。また、現在生産中のF-15Jは抜群の運動性能を有しており、アルミニウム合金以外にチタン合金、複合材料など高比強度材料の使用による軽量化が図られている。

その間、我が国独自の国産開発機T-2、F-1等が作られ、また、民間機YS-11、MU-2、MU-300、FA-200等が開発された。

チタン合金は、T-2、F-4EJに初めて登場したが、現在及び将来の航空機機体の主要材料は、アルミニウム合金、チタン合金、鉄鋼及び複合材料であると云える。航空機では、高比強度を特に要求され、さらに破壊靱性

* 技術研究所 技術調査役、工学博士（元・三菱重工業㈱
名古屋航空機製作所 主管）



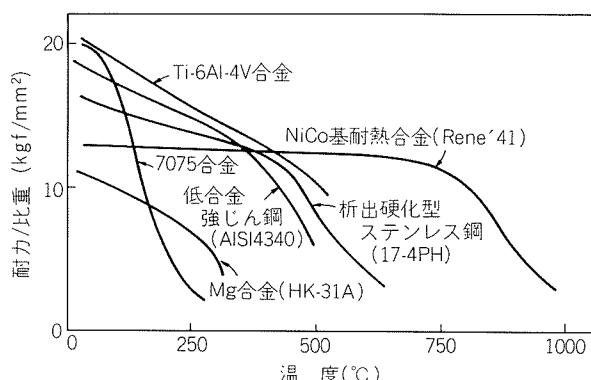
(M)三菱重工 (SM)新明和 (K)川崎重工 (N)日航製 (F)富士重工

* 日本(三菱、川崎、富士)米、伊の共同開発

—ライセンス機 ■■■国内開発機

図2 戦後の我が国で製造した航空機の生産経過

が高く、加工性、耐食性に優れていることが必要である。高力アルミニウム合金、主として7000系及び2000系アルミニウム合金は、この要求に合致しており、価格的な面でも有利で、現在、機体重量の約70%以上を占めている。図3²⁾は、代表的な金属材料の比耐力と温度の関係を示す。耐熱性を考えると、アルミニウム合金よりチタン合金の方が有利である。したがって、エンジンの排気ガスによって高温にさらされる戦闘機の中後胴部分にチタン合金が使用される。

図3 主要金属材料の温度と比耐力との関係²⁾

さらに、機能性を最重視する戦闘機を中心として、非金属系複合材料、特に炭素繊維複合材料(CFRP)やポリマー繊維複合材料(BFRP)、ケブラー繊維複合材料(KFRP)

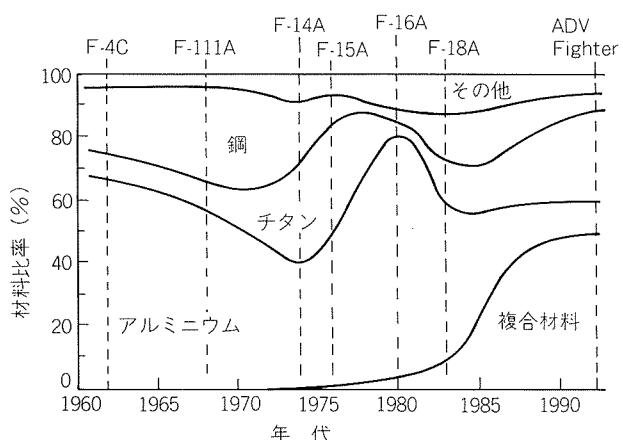


図4 米国戦闘機における機体材料のすう勢

などの使用割合が増加してきている。図4は、米国戦闘機における機体材料のすう勢を示す。今後、複合材料が増加し、アルミニウム合金が減少する傾向にある。そこで、これらの複合材料に対抗して従来のアルミニウム合金よりさらに低比重、高弾性係数のAl-Li合金が開発されつつあり、次期航空機機体材料として注目されている(図5³⁾参照)。

鉄鋼材料は、脚やボルトなどに用いられているが、数%に過ぎない。引張強さ120~200kgf/mm²程度の4340鋼やマルエージング鋼などが使われることが多い。

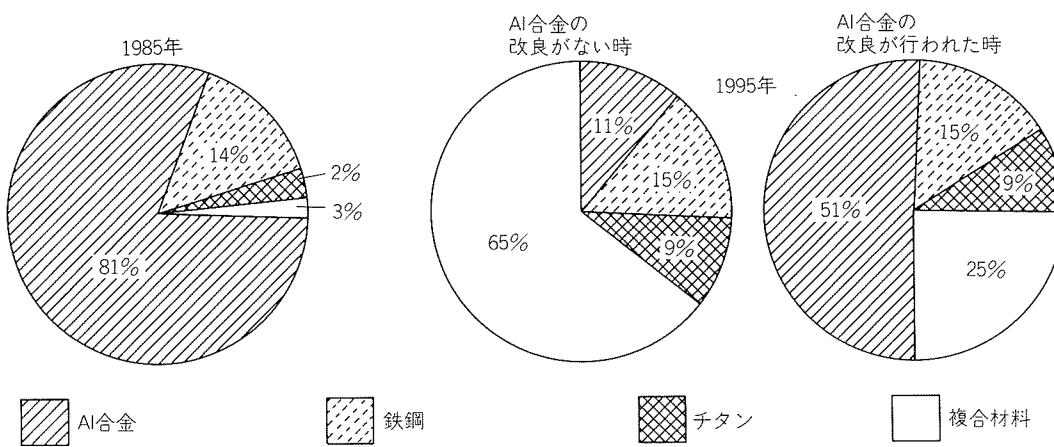


図5 Al-Li合金開発による複合材料使用比率の変化 (Kaiser社)³⁾

3. 航空機構造設計と材料

航空機構造設計の考え方が、最近の破壊力学の進歩に伴って変わってきており、損傷許容設計法(Damage Tolerance Design)が取り入れられつつある。

従来は、次の二通りの設計法が行われていた。すなわち、

(1) 安全寿命設計 (Safe Life Design)

その航空機の運用寿命中に、疲れき裂などの損傷が発生しないように、十分に安全をとて設計する。

(2) フェイルセーフ設計 (Fail Safe Design)

疲れき裂などの、部分的な破壊が生じて荷重を負担しなくなても、他の部材が荷重を負担するよう設計する。

現在実用中の大部分の機体は、この二つの考え方で設計されている。損傷許容設計が取り入れられるようになった直接のきっかけは、1969年に起った米国の戦闘機F-111の事故である。D 6 AC鋼製の主翼結合金具が、製造過程の非破壊検査で発見できなかった欠陥から、疲れき裂が発生して破壊したことによる。

損傷許容設計法の基本的な考え方は、機体の製作に当って、構造材料に内在する欠陥や製作中に生じた損傷があっても検査によって損傷箇所を検出し、定められた非修理運用期間中は航空機に致命的な破壊を生じないよう設計することである。損傷許容設計法の特徴は、損傷の発生源が疲れき裂に限定していない点であり、さらに、最近の破壊力学をき裂進展解析に導入したことである。

米国空軍では、機体の損傷許容設計に関する規格(MIL-A-83444)を1974年に制定し、新しく開発される軍用機に適用している。民間輸送機に対しても、米国を始め我が国や、多くの国で、この設計思想を導入した。

図6は、損傷許容設計法における規定項目である。まず、構造部材にき裂が存在すると仮定する。最小非修理運用期間内では、十分な残留強度を有していることが必要で、仮定する初期き裂の寸法、最小非修理運用期間及

び最小残留強度が規定されている。図7は、同規格において、き裂の進展が遅くなるように設計した構造(Slow Crack Growth Design)とフェイルセーフ構造の2種の構造様式について、それぞれ仮定した初期き裂の寸法である。

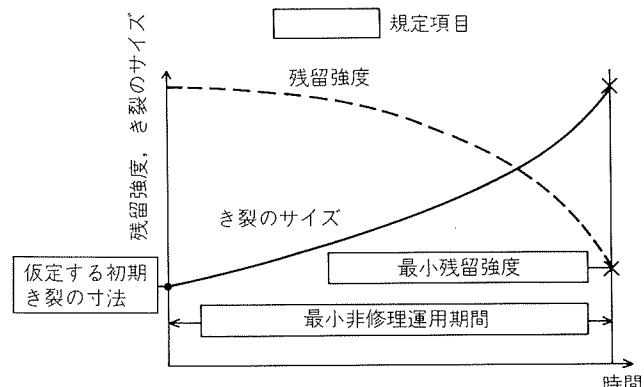
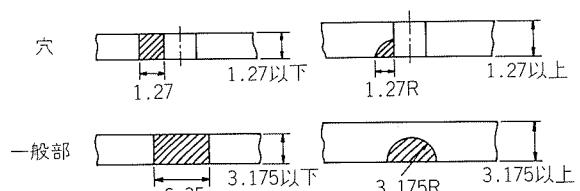
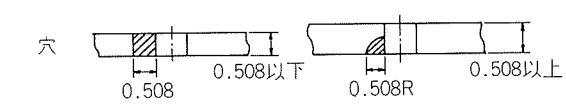


図6 損傷許容設計法の規定項目



(a) き裂進展が遅い構造



(b) フェイルセーフ構造
(単位mm)

図7 初期き裂寸法
(米軍規格MIL-A-83444(1974年7月)による)

損傷許容設計を行うためには、き裂進展の解析が必要である。そのため、材料試験により各構造材料のき裂進展速度 da/dn や、破壊靱性値 K_c 、 K_{ic} が求められている。図 8 は、中央貫通き裂をもつ帶板に一様引張応力をかけたときのき裂近傍の応力分布である。き裂先端近傍の引張応力は、理論上、公称引張応力 σ (kgf/mm^2) と、き裂長さ a (mm) の平方根に比例するので、式(1)のよう

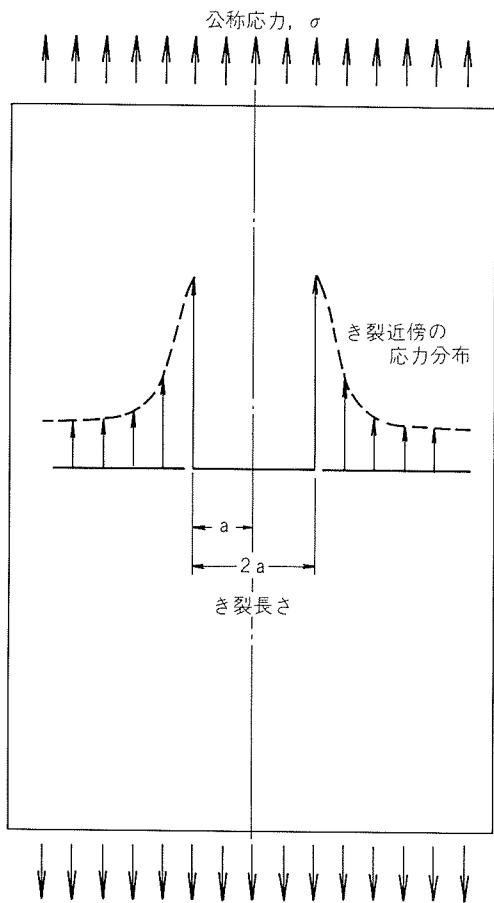


図 8 き裂近傍の応力分布

に表わされる。 K を応力拡大係数 (Stress Intensity Factor) と呼び、き裂先端近傍の応力状態を表わすパラメータである。

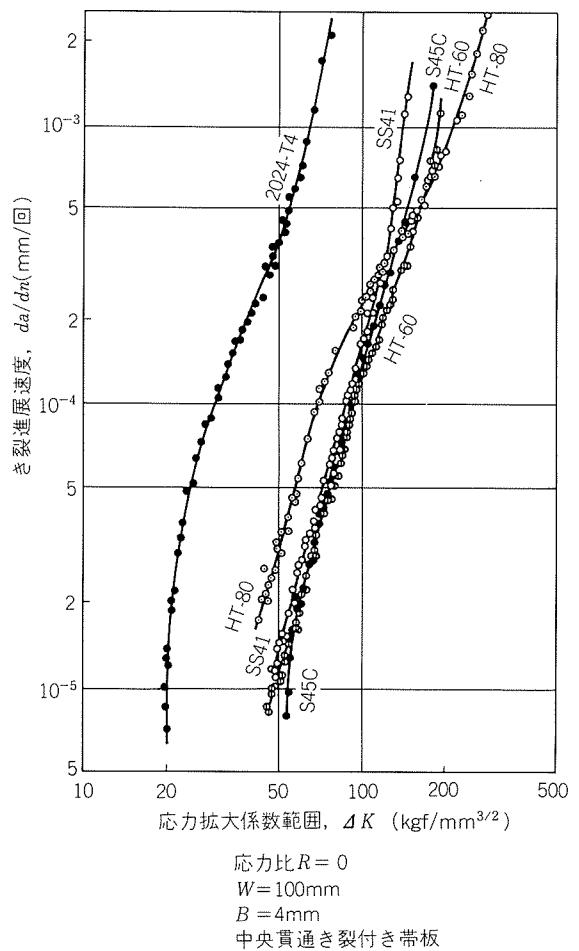
$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \quad (1)$$

ただし、図 8 の板幅が十分大きい場合であり、 K の単位は $\text{kgf/mm}^{3/2}$ である。また、応力拡大係数範囲を ΔK ($= K_{\max} - K_{\min}$) とすると、き裂進展速度は

$$\frac{da}{dn} = C \Delta K^m \quad (2)$$

で表わされる。ただし、 C と m は定数である。

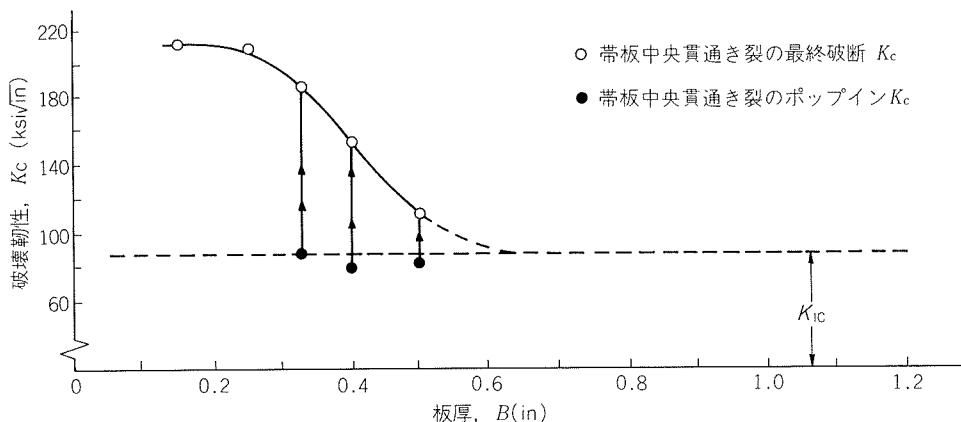
図 9⁴⁾ は、2024-T4 合金や S45C 鋼等について幅 $W=100\text{mm}$ 、板厚 $B=4\text{mm}$ の中央貫通き裂付き帶板を用いて、応力比 $R=0$ の場合の疲れき裂進展速度を求めた例である。このような資料により、初期き裂寸法 a_1 から a_2 に

図 9 疲れき裂進展曲線⁴⁾

成長するまでの繰返し数が計算で求められ、したがって修理点検期間が定められることになる。

応力拡大係数 K が大きくなる程、き裂先端近傍の応力が大きくなり、ある値以上になるとき裂が急速に進展して板が破壊する。この限界の K を K_c で表わし、破壊靱性 (Fracture Toughness) と呼ぶ。 K_c は、板厚の増加と共に同じ材質でも低下する。図 10 は、18%Ni 鋼についての破壊靱性 K_c と板厚の関係である⁴⁾。白丸印は、中央貫通き裂付き帶板の K_c 値で、板厚が大となるにしたがって減少し、次第に下限値 K_{ic} に近付く。 K_{ic} は材料常数とみなすことができ、厚板の破壊靱性値として用いられる。黒丸印は、ポップイン荷重より求めた破壊靱性値で、 K_{ic} に近い値になる。

アルミニウム合金の厚板の場合、 K_{ic} の値は、2024-T3 合金が約 $110\text{kgf/mm}^{3/2}$ 、7075-T6 合金が約 $94\text{kgf/mm}^{3/2}$ 程度で前者の方が大きい。すなわち、2024-T3 合金の方が 7075-T6 合金より、き裂先端近傍の応力が高くなてもクラックの急激な進行を起さない。これが、2024-T3 合金が与圧胴体の外板に好んで使われる大きな理由である。表 1⁴⁾ は、航空機用代表的材料の K_{ic} を示す。

図10 破壊非性の板厚効果 (18%Ni 真空溶解マルエージ鋼) (σ_B : 300ksi 級)表1 室温における破壊非性値の代表例⁴⁾

材 料 (熱処理条件など)	降伏点または耐力 $\sigma_y, \sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	破壊非性, K_{IC} (kgf/mm ^{3/2})
a) 鋼材		
マルエージ鋼		
300 ksi (480°C, 3h 焼戻し)	200	182
300 ksi (450°C, 3h ")	170	300
250 ksi (480°C, 3h ")	181	238
D 6 A C 鋼 (焼入れ, 焼戻し)	152	210
4340 鋼 (")	185	150
A 533 B 鋼 (原子炉用)	35	≈600
炭素鋼 (低強度)	24	>700
b) チタン合金		
6Al-4V ($\alpha+\beta$ STA)	112	122
4Al-4Mo-25Sn-0.5Si ($\alpha+\beta$ STA)	96	224
c) 高力アルミニウム合金		
7075-T651	55	94
2024-T3	40	110

4. アルミニウム合金

航空機用アルミニウム合金の詳細については、本誌で別に紹介されるので、ここでは、簡単に最近の材料の機械的性質と使用例や今後の動向について述べる。

アルミニウム合金で最も一般的に用いられるのは、優れた加工性と比較的高い強度と破壊非性をもつ2000系の2024合金で、繰返し引張荷重が主体の主翼下面パネル、与圧胴体外板等に使用される。7075合金も広く利用されており、高強度が要求される主構造部材、たとえば、繰返し圧縮荷重が主体の主翼上面パネル、縦通材などに用いられる。表2²⁾は、代表的な機体の材料使用例を示す。7075-T6合金厚肉材は、耐応力腐食割れ性に劣るために、B-747など最近の機体では、強度の少し低い7075-T73合金が使用されている。

7178合金は、7075合金よりさらに高強度であり、軍用機には多用されるが、破壊非性に劣り、き裂進展速度が大で、かつ、はく離腐食に弱いため、民間機ではありません使われていない。

鍛造品としては、鍛造性の良好な2014合金が使用されているが、厚物鍛造には熱処理性の優れた7079合金が用いられる。

表2 主要構造材料使用例²⁾

機体名		YS -11	B -727	B -747	DC-8
主翼	上面パネル	7075-T 6	7178-T 651	7075-T 651	7075-T 6
	下面パネル	2024-T 3	2024-T 351	2024-T 351	7075-T 6
	桁 ウ エ ブ	2024-T 3	2024-T 351	7075-T 651	7075-T 6
胴体	外 板	2024-T 3	2024-T 351	2024-T 351	2014-T 6
	一般円柱、縦通材	7075-T 6	7075-T 6	7075-T 6	7075-T 6
脚		4340鋼(180~200ksi)	4330M鋼(220~240ksi)	4340M鋼(275~300ksi)	4340鋼(260~280ksi)
主要鍛造材		2014-T 6	7079-T 6	7075-T 73 Ti-6Al-4V	7079-T 6

前述した損傷許容設計の思想から、材料の信頼性の向上のため、特に破壊靶性及び耐応力腐食割れ性の向上が必要となり、新材料の開発が行われた。2024合金を改良した2124合金、2224合金、2324合金、さらに、Cu量が多く溶接性が比較的良い2219合金を改良した2419合金等がある。いずれもFe、Siなどの不純物を厳密に制御することにより、破壊靶性を改善したものである。

7000系では、7050合金は優れた耐応力腐食割れ性をもつ高強度合金で、最近の機体に使用されているが、さらに破壊靶性を改善した7150合金がある。7175合金、7475

表3 アルミニウム合金の機械的性質²⁾

合金	質別	引張強さ (kgf/mm ²)	耐力 (kgf/mm ²)	伸び(%)
2124	T 851	46	40	6
2224	T 3511	46	34	12
2324	T 391	46	39	10
2048	T 851	43	39	6
2419	T 851	43	43	7
7049	T 73	50	43	9
	T 73511	52	45	7
7050	T 76511	55	48	7
	T 73511	49	42	8
	T 73651	50	44	9
7150	T 651	58	54	7
	T 6511	60	55	7
7175	T 736	53	46	7
	T 73652	50	43	9
7475	T 7351	48	40	10
	T 7651	48	41	6
7010	T 7651	53	45	6
	T 7351	50	42	9

合金は、7075合金の破壊靶性を改善したものである。表3²⁾は、これらの機械的性質を示す。

Al-Li合金は、Li(比重0.53)を2~3%添加して、比強度、比剛性を8~10%増加させることをねらったもので、複合材料に対抗する材料として注目されている。開発目標は強度水準を3水準に分け、中強度材として2014-T6合金、高強度材は7075-T6合金、損傷許容合金として2024-T3合金を目標としている。表4は、現在開発中の合金の化学組成である。Al-Li-Cu系合金は、ALCOA社の2090合金のみであり、2091合金、8090合金、8091合金、Alithalite Aは、いずれもAl-Li-Cu-Mg系合金である。表5は、機械的性質の1例である。現在、これらの合金は次期新機種に適用されようとしている。

5. チタン及びチタン合金

純チタンやチタン合金は、耐熱性、比強度、破壊靶性などに優れた特性を有しているため、航空機用材料として重要な位置を占め、その使用量も増加している。図11¹⁾は、米国の民間航空機の機種別1機当たりのチタン使用量を示す。1969年のB-747の導入以来製造された航空機は、1950年代から1960年代初期に導入された旧機種のものよりチタンの使用量が多い。表6は、我が国で製造した航空機機体へのチタン使用量を示す。最近の軍用機では、Ti-6Al-4V合金の大型鍛造品(鍛造品重量:620kg、製品重量:約70kg)が使用され、また、中後胴のエンジン付近はほとんどチタン合金が使用されている。

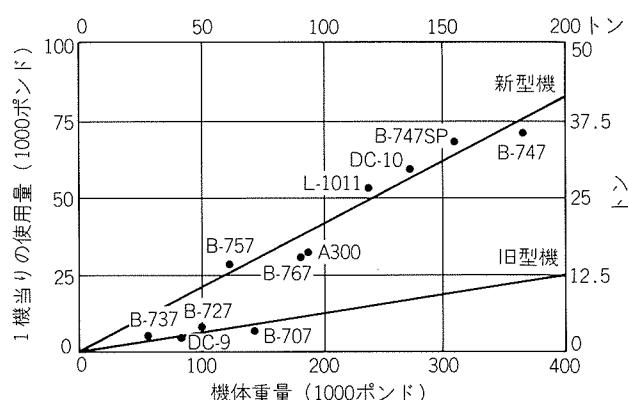
航空機へのチタンの利用は、初期においては耐熱性が主目的で、テールパイプ、エンジンナセル及び防火壁な

表4 Al-Li合金の種類

メーカー	合金名称	化学組成	目標合金
ALCOA社	Alithalite A (8090)	Al-2.4Li-1.3Cu-1.2Mg-0.12Zr	2024-T3
	Alithalite B (2090)	Al-2.2Li-2.7Cu-0.12Zr	7075-T6
ALCAN社	Lital A (8090)	Al-2.5Li-1.2Cu-0.7Mg-0.12Zr	2014-T6
	Lital B (8091)	Al-2.6Li-1.9Cu-0.8Mg-0.12Zr	7075-T6
Pechiney社	C P271 (8090)	Al-2.5Li-1.4Cu-1.0Mg-0.12Zr	7075-T73
	C P274 (2091)	Al-2.0Li-2.2Cu-1.5Mg-0.10Zr	2024-T3
	C P276	Al-2.3Li-2.9Cu-0.5Mg-0.10Zr	7075-T6

表5 Al-Li合金の機械的性質

材 料	比 重	引張性質			縦弾性係数、E (kgf/mm ²)
		引張強さ(kgf/mm ²)	耐力(kgf/mm ²)	伸び(%)	
Al-Li 合 金	8090-T6	2.54	46.4	37.2	7,950
	2090-T6	2.59	52.1	50.0	8,000
	2090-T8	2.59	58.0	54.0	8,000
従 来 合 金	2024-T3	2.77	49.0	35.0	7,500
	7075-T6	2.80	58.5	51.5	7,300

図11 機種別チタン使用量（1機当たりのチタン素材購入量）¹⁾

どエンジン排気熱、あるいは輻射熱の防止に使われた。しかし、航空機の高速化、大型化に伴い、外板、フレーム、結合金具などの一次構造部材に純チタンよりさらに高強度のチタン合金が使用されている。

表7は、我が国で製造した航空機に使用されている主なチタン合金の規格と機械的性質を示す。

α 型合金は、変態点が高いため、熱安定性が良く、また、溶接性や加工性もよい。しかし、引張強さは、他のチタン合金に比べて低い。

$\alpha + \beta$ 型合金は、Ti-6Al-4V合金を代表とし、中程度の強度をもち、かつ、破壊靭性が高い。この合金は熱

表6 我が国で製造した航空機機体へのチタン使用状況

区分		チタン使用量 (%)	使用部位
戦闘機	初期ライセンス機	2.6	外板
	中期のライセンス機	8.8	外板、結合金具、脚取付け部
	国産開発機 (T-2, F-1)	9.1	外板、結合金具
	最近のライセンス機 (F-15)	26.1 ⁽¹⁾	外板、結合金具、隔壁
輸送機	日、米、伊共同開発機 (B-767)	>1 ⁽²⁾	結合金具、尾翼
ヘリコプタ	ライセンス機	—	外板、防火壁

(1) 素材重量で約25トンになり、2台のエンジン (F 100) に使用されるチタンを加えると約30トンになる。

(2) 素材重量で約5トンになり、2台のエンジン (CF6-6-80またはJT9D) に使用される素材を加えると約15トンになる。

表7 わが国で製造した航空機に使用されているチタン合金の引張性質、規格

合金型	名称	熱処理	規格 ⁽¹⁾		引張性質(参考値)		
			MIL	AMS	引張強さ (kgf/mm ²)	耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)
CPTi	99.0Ti	焼なまし	9046 Type I Comp. B	4901	≥ 56	49~67	≥15
α	Ti-5Al-2.5Sn	焼なまし	9046 Type II Comp. A	4910	≥ 84	≥ 79	≥10
$\alpha + \beta$	Ti-8Mn	焼なまし	9046 Type III Comp. A	4908	≥ 88	≥ 77	≥10
	Ti-6Al-4V	焼なまし	9046 Type III Comp. C	4911	≥ 94	≥ 88	≥ 8
		溶体化処理、時効		—	≥112	≥102	≥ 5
β	Ti-6Al-6V-2Sn	焼なまし	9046 Type III Comp. E	4918	≥109	≥102	≥10
		溶体化処理、時効		—	≥119	≥112	≥ 8
	Ti-13V-11Cr-3Al	焼なまし	9046 Type VI Comp. A	4917	≥ 88	≥ 84	≥10
		溶体化処理、時効		—	≥119	≥112	≥ 4

(1)引張性質はMIL規格値(薄板)を例として示した。

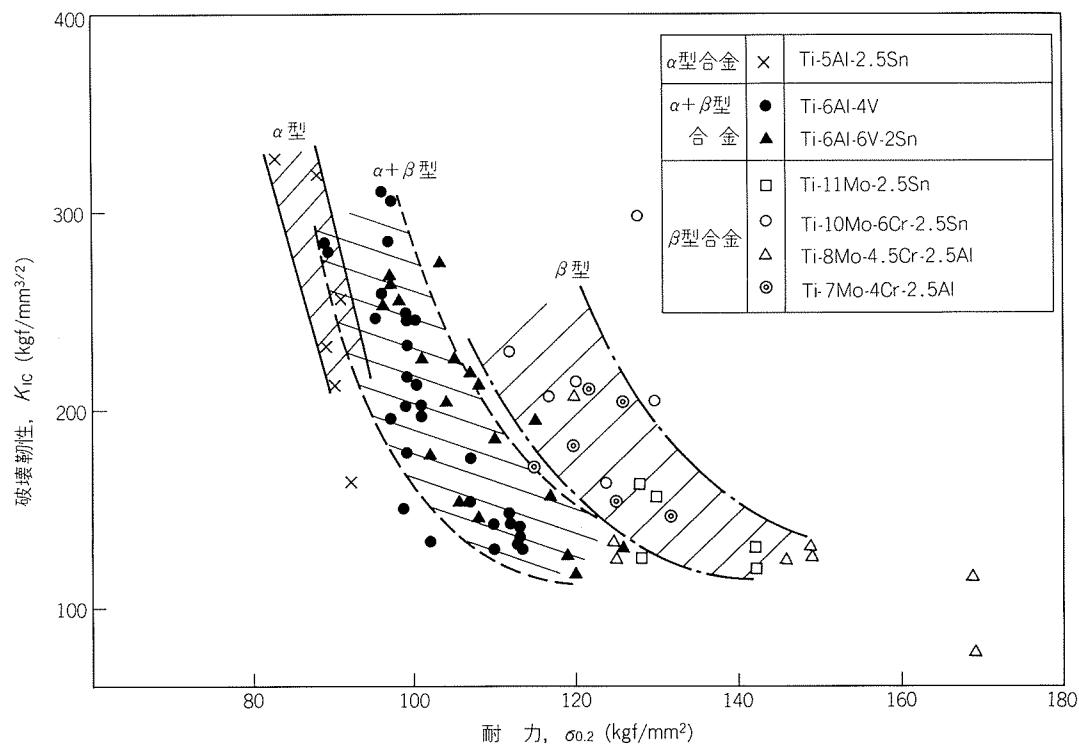
処理が可能で、加工性、溶接性も優れているため、機体構造部材ばかりでなく、エンジン部品にまでもっとも多用されている。現在、世界のチタン合金生産量の2/3がTi-6Al-4V合金である。

β 型合金は、常温での加工性が良いため、注目されている。表8は、主要な β 型チタン合金の化学成分、縦弾性係数、比重を示す。1960年代にTi-13V-11Cr-3Al合金が開発され、1970年代にはBeta C, Beta IIIが開発された。最近では、15-3-3-3合金や10-2-3合金などが注目されている。 $\alpha+\beta$ 合金では、破壊靱性を下げないで引張強さを110kgf/mm²以上とすることは難しいが、 β 合金では困難ではなく、140~150kgf/mm²以上の引張

表8 β 型チタン合金の化学成分、縦弾性係数、比重

合 金	化 学 成 分 (wt. %)							縦弾性係数, E (kgf/mm ²)	比 重
	Mo	V	Cr	Al	S n	Fe	Zr		
13-11-3	—	13	11	3	—	—	—	10,500	4.82
8-8-2-3	8	8	—	3	—	2	—	10,800	4.84
Beta III	11.5	—	—	—	4.5	—	6	10,500	5.06
Beta C	4	8	6	3	—	—	4	10,800	4.82
10-2-3	—	10	—	3	—	2	—	10,800	4.65
15-3-3-3	—	15	3	3	3	—	—	10,500	4.76

強さが得られる。図12⁵⁾は、主なチタン合金の耐力と破壊靱性 K_{IC} の関係を示す。 β 型合金は、他の型の合金に比べて高耐力で、しかも、 K_{IC} が優れている。しかし、比重がやや高く、比強度が若干低い。いずれにしても、今後の発展が期待されている。

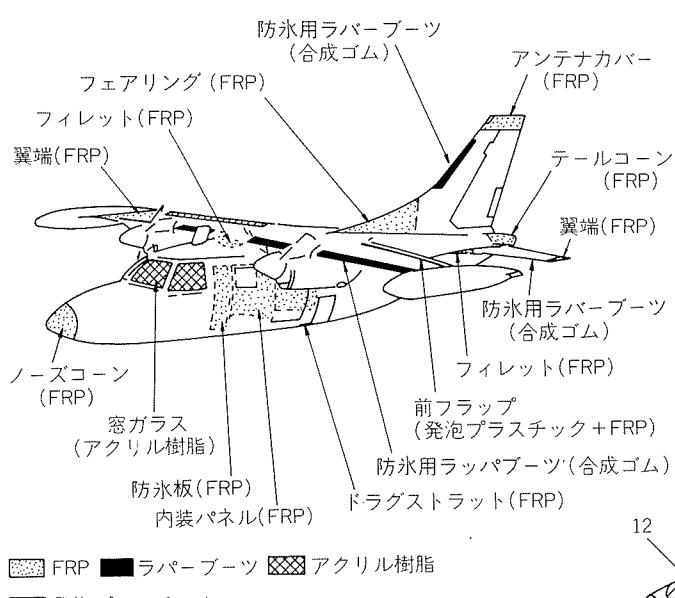
図12 主なチタン合金の耐力と破壊靱性の関係⁵⁾

以上のように、チタンは航空機機体材料として重要な特性を有しているが、チタン製部品は、素材が高価の上に、加工費が高い。したがって、民間航空機では主要機体構造材料として多量に使用されるまでには至っていない。これを解決するため、超塑性成形-拡散接合の研究⁶⁾、恒温鍛造法の研究開発などが行われている。

6. 複合材料

航空機用複合材料としてガラス繊維複合材料(GFRPまたは単にFRP)が使用されたのは、1940年に英国においてである。電波透過性が良く、比強度が大で、複雑な曲面の成形ができるなどの利点のため、徐々に使用量が増加してきた。図13は、MU-2機のGFRPほか非金属材料の使用部位を示す。また、B-727機では、総重量77,100kgの内、2,770kg以上のGFRPが使用されている。B-747では、さらに使用箇所が多くなり、全重量の約22%にGFRPが使用されている。しかし、いずれも2次構造部材である。

このGFRPの強度を上げるために、BFRP, CFRP, KFRPが用いられるようになり、樹脂はエポキシ樹脂である。表9は、各繊維及びその複合材料の特性を比較したもので、いずれも比強度、比弾性に優れている。ボロン繊維は、比較的早く開発され、多く使用されているが、今後はこれより比重の小さいカーボン繊維が主に用いられる。また、比強度が高く、価格の比較的安いケブラー繊維が単独に、または、カーボン繊維とハイブリッド



にして使用されるようになってきた。

現在、CFRP, BFRP, KFRP の用途拡大をねらって新機種での開発、実用化が各国で急速に進められている。図14⁷⁾は、B-767に用いられている複合材料部品を示す。

炭素繊維は、製造時の焼成段階によって結晶化度が異なり、非晶質の炭素と結晶質の黒鉛に分けられる。また、原料と製造法により PAN系 (Polyacrylonitrile) とピッ

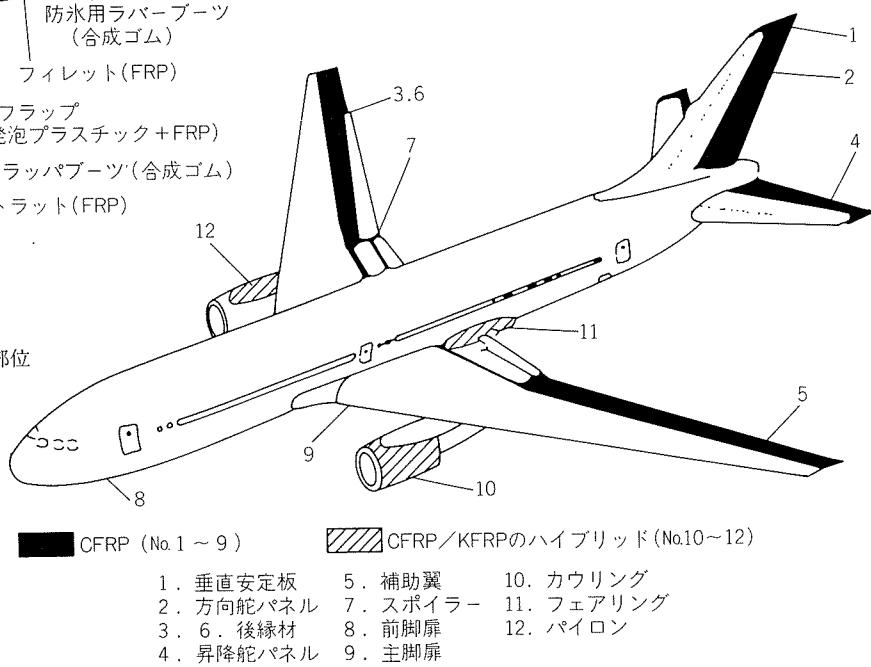


表9 各種複合材料の特性比較 (数値は概略値)

特 性		材 料	CFRP	BFRP	KFRP	GFRP (FRP)
織 維 特 性	材 質	アクリル樹脂 蒸 燒 き	タングステン線に ボロニ蒸着	芳香族ポリアミド繊維 (ケブラーは商品名)	ガラス	
	比 重	1.8	2.6	1.5	2.5	
	直 径 (μm)	9.0	100	12	10~12	
	引張強さ (kgf/mm ²)	260	350	300	250	
	継弾性係数, E(kgf/mm ²)	20,000	40,000	13,300	7,000	
積 層 板 特 性	比 重	1.6	2.0	1.4	1.8	
	引張強さ (kgf/mm ²) (織維方向)	150	175	140	120	
	継弾性係数, E(kgf/mm ²) (同上)	12,000	22,000	7,600	4,000	
	伸 び (同上) (%)	1.1~1.3	0.8	2.4	2.5	
	加 工 性 (切 削)	悪 い	悪 い	一番悪い	良	
用 途	一 次 構 造 材	同 左	二次構造、内装 DC-9-80主翼後縁 B-767アコースティクタイル	内装 レドーム、フェア リング		
	F-15スピード ブレーキ	F-15水平尾翼				

チ系とがある。高強度タイプ、高弾性タイプの炭素繊維が次々と開発されている。

ボロン繊維は、タングステン線にボロンを蒸着して作られる。特に弾性係数が高いため、剛性の必要な水平尾翼に用いられているが、炭素繊維と比べて比重が大で、コストも高いため、今後の利用増大は期待できない。

ケブラー繊維は、DuPont社により開発され、引張強さが高く、比重も小さく、コストも比較的安い。しかし、弾性係数が低いため、二次構造部材に用いられている。

通常、複合材料メーカーは、一方向に繊維を配列し、樹脂を含浸させた簿い箔状のプリプレグ（樹脂は未硬化状態）を冷凍保管した状態で成形加工メーカーに供給される。このプリプレグを必要寸法に裁断し、図面に指示された繊維方向、枚数に合せて成形型の上に積層し、オートクレーブを使用して部品を製作する。図15は、その概略を示したものである。

上記繊維の外、アルミナ繊維、炭化珪素繊維なども研究されている。また、樹脂についても、現用のエポキシ樹脂（熱硬化性）のほか、熱可塑性樹脂などの使用が検討されている。

マトリックスとして樹脂の代りに金属材料を用いた繊維強化金属複合材料（FRM）の研究は、比較的新しく、航空機にはまだ実用化されていない。マトリックスとしては、アルミニウムが主に研究されているが、マグネシウムや銅、チタンなども検討されている。繊維としては、炭素繊維、炭化珪素、アルミナ繊維などが用いられる。

図16⁸⁾は、複合材料の発展の歴史と展望を示したもので、将来FRMの使用量が増加する見込みである。

その他、アラール（ARALL）と称する複合材料が開発された。これは2枚以上のアルミニウム合金板の間に、KFRPのプリプレグを接着により積層した板で、耐疲れき裂進展性に優れており、航空機機体材料として商品化

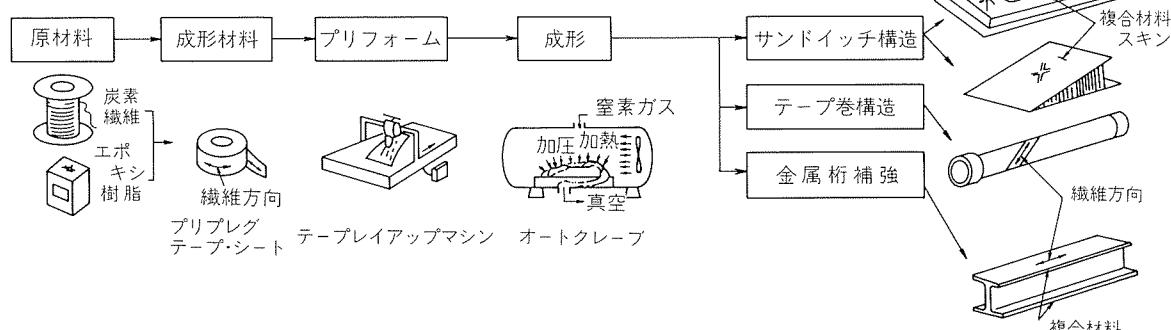


図15 複合材料部品の製作

区分	第1世代 (GFRP)		第2世代 (BFRP, CFRP)		第3世代 (FRM)	
	年代1940	1950	1960	1970	1980	1990
FRP	GFRP BFRP CFRP KFRP SFRP AFRP	●		●	●	
FRM	BFRM SFRM AFRM			●	●	
繊維		A:アルミナ, B:ボロン, C:カーボン, G:ガラス, S:シリコンカーバイド, K:ケブラー				
マトリックス	樹脂	エポキシ, ポリエステル, フェノール, ポリイミド, ポリサルホン				
	金属	アルミニウム, マグネシウム, チタン, 銅				

図16 複合材料の発展の歴史と展望⁸⁾

が検討されている。

7. 結び

戦後の欧米並びに我が国の航空機機体材料の変遷と今後の動向について、航空機製造に携わった経験と各種文献をもとにまとめた。上記の他、ハニカム、粉末アルミニウム合金、粉末チタン合金、高強度鋼などについては紙面の都合で割愛した。

文 献

- 1) 草道英武編：金属チタンとその応用、日刊工業新聞社（昭58年）。
- 2) 日本航空宇宙学会編：航空宇宙工学便覧、丸善（昭58年）。
- 3) 日経ニューマテリアル、(1987-3), 65.
- 4) 岡村弘之：線型破壊力学入門、培風館（昭53年）。
- 5) 小幡義彦、森康彦、青木顕一郎：金属、52-3 (1982), 32.
- 6) 井上稔、高橋明男、都築隆之：本誌、28 (1987), 206.
- 7) 酒谷芳秋、山口泰弘：日本複合材料学会誌、6 (1980), 46.
- 8) 日本複合材料学会編：複合材料を知る事典、アグネ社（昭57年）。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-332)

技術資料

航空機用アルミニウム合金の進歩

馬 場 義 雄*

Progress in Aluminium Alloys for Aircraft

Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

航空機用アルミニウム合金の進歩

馬 場 義 雄*

Progress in Aluminium Alloys for Aircraft

Yoshio Baba

High strength aluminium alloys have been used in the aircraft industry for a half century because of their attractive combination of light weight, strength, corrosion resistance, ease of assembly and cost.

Alloy developments of 2 XXX and 7 XXX series, alloy properties such as toughness, fatigue strength, resistance to stress corrosion cracking and heat resistance, and progress in fabricating processes such as melting and casting process, homogenizing, precision forging, heat treatment and thermomechanical treatment are described in this report.

1. はじめに

我が国の航空機用アルミニウム合金の需要は、この数年間で数倍に増大したが、1987年度は板、形、管、棒、鍛造品等合計しても年間で3000トン程度であり、アルミ総需要のわずか0.1%にすぎない。数年前、弊社を始め、我が国の一、三のアルミニウムメーカーが米国のボーイング社への材料供給会社としての認可を得て、日本の機体メーカーへ各種の材料を供給するようになった。納入材料のほとんどが従来合金の2024か7075の板材（クラッド材）、押出材あるいは鍛造品であるが、これとてもその製造に際しては、厳格な成分規制の実施、鋳造時のオンライン脱ガスと介在物除去、熱処理管理体制の変更など、最近の改良進歩は著しい。

航空機はその性質上、99.99%以上の安全性が要求され、かつ、極端なまでに軽量化されるため、使用される素材に関しても、多大の研究とその積重ねが必要である。欧米諸国においては、国防上の見地から研究が行われ、新合金もまず戦闘機において実用化され、ついで民間機に使用される過程を経ている。我が国では、世界第二次大戦後30余年間、航空機分野における材料開発はほとんど行われなかつたため、その遅れは相当なものとなっていた。

1980年頃から(株)神戸製鋼所、古河アルミニウム工業(株)と弊社が共同で航空宇宙工業会の助成金を得て、欧米で開発された新合金2324、2419、7010、7050、7150、7175あるいは7475などを工業的規模で検討¹⁾するとともに、

筆者が昨年まで部会長を勤めていた軽金属学会の材料物性部会で本格的に航空機用材料の研究を始めた段階である²⁾。そもそも、この分野では五十嵐勇博士・北原五郎氏によるESD（超タジュラルミン、現在の7075合金の原型）の発明^{3~6)}にもみられるように輝かしい歴史と伝統があり、今後、我が国でも高度の材料開発を目指して研究が続けられれば、再び世界をリードすることも不可能ではないと思われる。

この解説では、航空機用アルミニウム合金の開発経過を年代別に詳しくまとめるとともに、製造技術の進歩や最近のトピックスなどについて述べる。

2. 合金開発の経過

表1に航空機用材料として使用されている高力アルミニウム合金の最近のAA規格（Aluminum Association Designation）と、それぞれの合金の米国におけるAA規格登録あるいは最初の商用年度を示す。AA規格としてまとめて登録されたのが1954年であり、それ以前のものについては少し年度にずれがあるかも知れない⁷⁾。これからも明らかなように、近年、材料強度、靭性、耐応力腐食割れ性、疲労特性、焼入性などの改善をはかる目的で、新合金の開発や従来合金の改良が精力的に行われているのがうかがえる。ここでは、航空機用アルミニウム合金の開発の経過と将来の動向についてとりまとめた。

2.1 従来合金とその問題点

1906年にWilmによりAl-Cu-Mg系合金の時効硬

* 取締役 技術研究所副所長、工学博士

表1 航空機用高力アルミニウム合金の化学成分 (wt.%)

(a) 2 XXX 系合金

合金	登録年	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	特 定	その他の割合		Al
												個々	計	
2017	1916	0.20-0.8	0.7	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-0.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	0.05	0.15	残
2117	1921	0.8	0.7	2.2-3.0	0.20	0.20-0.50	0.10		0.25			#	#	#
2025	1921	0.50-1.2	1.0	3.9-5.0	0.40-1.2	0.05	0.10		0.25	0.15		#	#	#
2014	1928	0.50-1.2	0.7	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	#	#	#
2018	1932	0.9	1.0	3.5-4.5	0.20	0.45-0.9	0.10	1.7-2.3	0.25			#	#	#
2024	1932	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	#	#	#
2214	1954	0.50-1.2	0.30	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	#	#	#
2218	1954	0.9	1.0	3.5-4.5	0.20	1.2-1.8	0.10	1.7-2.3	0.25			#	#	#
2618	1954	0.10-0.20	0.9-1.3	1.9-2.7		1.3-1.8		0.9-1.2	0.10	0.04-0.10		#	#	#
2219	1954	0.20	0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02			0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr	#	#	#
2020	1958	0.40	0.40	4.0-5.0	0.30-0.8	0.03			0.25	0.10	0.9-1.7Li, 0.10-0.35Cd	#	#	#
2021	1965	0.20	0.30	5.4-6.8	0.20-0.40	0.02			0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr 0.05-0.20Cd, 0.03-0.08Sn	#	#	#
2124	1970	0.20	0.30	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	#	#	#
2017A	1972	0.20-0.8	0.7	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-1.0	0.10		0.25		0.25Zr+Ti	#	#	#
2618A	1972	0.15-0.25	0.9-1.4	1.8-2.7	0.25	1.2-1.8		0.8-1.4	0.15	0.20	0.25Zr+Ti	#	#	#
2419	1972	0.15	0.18	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02			0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr	#	#	#
2048	1972	0.15	0.20	2.8-3.8	0.20-0.6	1.2-1.8			0.25	0.10		#	#	#
2224	1978	0.12	0.15	3.8-4.4	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15		#	#	#
2324	1978	0.10	0.12	3.8-4.4	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15		#	#	#
2001	1979	0.20	0.20	5.2-6.0	0.15-0.50	0.20-0.45	0.10	0.05	0.10	0.20	0.05Zr	#	#	#
2003	1979	0.30	0.30	4.0-5.0	0.30-0.8	0.02			0.10	0.15	0.05-0.20V, 0.05-0.20Cd 0.10-0.25Zr	#	#	#
2004	1980	0.20	0.20	5.5-6.5	0.10	0.50			0.10	0.05	0.30-0.50Zr	#	#	#
2034	1983	0.10	0.12	4.2-4.8	0.8-1.3	1.3-1.9	0.05		0.20	0.15	0.08-0.15Zr	#	#	#
2090	1984	0.10	0.12	2.4-3.0	0.05	0.25	0.05		0.10	0.15	1.9-2.6Li, 0.08-0.15Zr	#	#	#
2091	1985	0.20	0.30	1.8-2.5	0.10	1.1-1.9	0.10		0.25	0.10	1.7-2.3Li, 0.04-0.16Zr	#	#	#

(b) 7 XXX 系合金

合金	登録年	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	特 定	その他の割合		Al
												個々	計	
7076	1940	0.40	0.6	0.30-1.0	0.30-0.8	1.2-2.0			7.0-8.0	0.20		0.05	0.15	残
7075	1943	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28		5.1-6.1	0.20	0.25Zr+Ti	#	#	#
7178	1950	0.40	0.50	1.6-2.4	0.30	2.4-3.1	0.18-0.28		6.3-7.3	0.20		#	#	#
7001	1954	0.35	0.40	1.6-2.6	0.20	2.6-3.4	0.18-0.35		6.8-8.0	0.20		#	#	#
7079	1954	0.30	0.40	0.40-0.8	0.10-0.30	2.9-3.7	0.10-0.25		3.8-4.8	0.10		#	#	#
7175	1957	0.15	0.20	1.2-2.0	0.10	2.1-2.9	0.18-0.28		5.1-6.1	0.10		#	#	#
7179	1957	0.15	0.20	0.40-0.8	0.10-0.30	2.9-3.7	0.10-0.25		3.8-4.8	0.10		#	#	#
7049	1968	0.25	0.35	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22		7.2-8.2	0.10		#	#	#
7475	1969	0.10	0.12	1.2-1.9	0.06	1.9-2.6	0.18-0.25		5.2-6.2	0.06		#	#	#
7050	1971	0.12	0.15	2.0-2.6	0.10	1.9-2.6	0.04		5.7-6.7	0.06	0.08-0.15Zr	#	#	#
7049A	1972	0.40	0.50	1.2-1.9	0.50	2.1-3.1	0.05-0.25		7.2-8.4		0.25Zr+Ti	#	#	#
7009	1974	0.20	0.20	0.6-1.3	0.10	2.1-2.9	0.10-0.25		5.5-6.5	0.10	0.25-0.40Ag	#	#	#
7109	1974	0.10	0.15	0.8-1.3	0.10	2.2-2.7	0.04-0.08		5.8-6.5	0.10	0.25-0.40Ag, 0.10-0.20Zr	#	#	#
7010	1975	0.12	0.15	1.5-2.0	0.10	2.1-2.6	0.05	0.05	5.7-6.7		0.10-0.16Zr	#	#	#
7012	1975	0.15	0.25	0.8-1.2	0.08-0.15	1.8-2.2	0.04		5.8-6.5	0.04-0.08	0.10-0.18Zr	#	#	#
7149	1975	0.15	0.20	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22		7.2-8.2	0.10		#	#	#
7150	1978	0.12	0.15	1.9-2.5	0.10	2.0-2.7	0.04		5.9-6.9	0.06	0.08-0.15Zr	#	#	#
7090	1980	0.12	0.15	0.6-1.3		2.0-3.0			7.3-8.7		1.0-1.9Co, 0.20-0.50O	#	#	#
7091	1980	0.12	0.15	1.1-1.8		2.0-3.0			5.8-7.1		0.20-0.6Co, 0.20-0.50O	#	#	#
7278	1981	0.15	0.20	1.6-2.2	0.02	2.5-3.2	0.17-0.25		6.6-7.4	0.03		#	#	#
7064	1985	0.12	0.15	1.8-2.4		1.9-2.9	0.06-0.25		6.8-8.0		0.10-0.50Zr, 0.10-0.40Co 0.05-0.30O	#	#	#

化現象が発見されて以来、ジュラルミン(2017)、超ジュラルミン(2024)、超々ジュラルミン(ESD、7075)等を初めとして数々の高力アルミニウムが開発され、航空機機体材料として使用されてきた。航空機材料としては、まず第一に比強度(強度/比重)の高いことが要求されるため、ジュラルミンの開発以来、主として静的強度の向上を目標とした合金開発が行われた。1940~1950年代までに2014、2024、7075、7079等の合金が開発され、今日でも主要な航空機材料として使用されている。これらの従来合金の内で、7075合金は最も強度の高い合金であるが、さらに高い強度を得る目的で7075合金より(Zn+Mg+Cu)含有量の高い7178合金及び7001合金が開発された。しかしながら、これらの高強度合金には応力腐食割れ性、靭性等の点で問題があり、限定的に使用されているに過ぎず、高強度合金の開発についてはESD以来顕著な進歩はなかった。

ESDは7075合金が開発(1943年)されるよりも、かなり以前に開発された。1936年6月9日に出願され、1940年2月28日に確定した特許第135036号³⁾によると、鍛錬用強力軽合金の必須成分として、Zn3~20%、Mg1~10%、Cu1~3%、Cr0.1~2%、選択成分としてMn0.1~2%で、残部アルミニウムとなっている。最初に実用化されたESD No.1合金は、Zn 7~9%、Mg 1.2~1.8%、Cu1.5~2.5%、Mn 0.3~1.0%、Cr 0.1~0.4%で、焼入れ焼戻し後の引張強さ570 MPa以上、耐力490 MPa以上、伸び5%以上であった。その後、航空機材料としては、とくに耐疲労性が重要視されたので、引張性質は同じで、疲労強度 10^7 において196 MPa以上のESD No.2が開発された。合金成分はZn 6~7%、Mg 1.6~2.0%、Cu 1.5~2.5%、Mn 0.3~1.0%、Cr 0.1~0.4%で、主として押出材を目的とし、板等も多少困難ではあるが製作可能であったと述べられている⁶⁾。その後開発された7075合金は、ESD No.2よりさらにZnを減らしてMgを増し、Mnの添加を抑えている。

Crの微量添加によりAl-Zn-Mg-Cu系合金の耐応力腐食割れ性が著しく改善され、ESD、7075あるいは7079合金等が実用化され、Al-Cu-Mg系の2024合金とともに航空機材料として多く使用されたが、1960年代に入つて、これらの従来合金に応力腐食割れ事故が頻発したこと、及び厚肉材の使用に伴いST(Short Transverse)方向の靭性が低いことが問題となった。航空機技術の進歩に伴い材料の信頼性を向上させることが要求され、とくに、耐応力腐食割れ性の改良、靭性の向上、疲労強度の向上を目指して新合金の開発が続けられた。

2.2 新合金の開発

2.2.1 2 XXX系新合金

2 XXX系合金は引張強さが400~500 MPa程度で7 XXX合金にくらべて静的強度は劣るが、耐熱性と疲労特性、とくに耐疲労き裂進展性に優れている。近年、

2 XXX系合金について、とくに厚肉材のST方向の靭性を向上させる目的で新合金の開発が行われ、代表的な2024合金の靭性改良材として、2124、2224、2324あるいは2048⁹⁾合金等が開発されている。2124合金はFe、Si等の不純物元素量を規制することにより、また、2048あるいは2224、2324等の各合金はFe、Si等の不純物元素量の規制と共に主添加元素の量を調整することにより、合金中の第2分散相の量を減少させ、靭性、とくにST方向の破壊靭性値を改良すると共に疲労強度を改良した合金である。

2024系合金と並ぶ代表的な2 XXX系合金である2219合金は、溶接性、耐熱性、靭性等に優れた合金¹⁰⁾であり、主として宇宙機器燃料タンク用溶接構造材として使用されている。2219合金についても、その改良合金として2419合金、及び変形合金として2021合金あるいは2004合金等が開発されている。いずれの合金も、アルミニウム中のCuの固溶限一杯あるいはそれ以上のCu量を含むのが特徴である。2419合金は2219合金のFe及びSi量を規制することにより靭性の向上を、また、2021合金は2219合金に微量のCdとSnを添加することにより強度の向上をそれぞれはかった合金である。2021合金は一旦登録が取消されていたが、1981年に再登録された。2004合金は、本誌掲載の報文¹¹⁾で詳しく述べられるが、超塑性合金として開発されたものである。

最近、Liを含むAl-Cu系合金が2090、2091合金として登録されたが、類似合金はすでに1958年に2020合金として登録されている。靭性の問題で、ごく少量実用化されただけで登録が取消されたが、この系合金についても別の報文¹²⁾で詳しく述べられるので、詳細を省略する。

2.2.2 7 XXX系新合金

7 XXX系従来合金における最大の問題は、7079-T6、7075-T6等のST方向の耐応力腐食割れ性の低いことであり、応力腐食割れ性を改良するため研究が進められた。当初は応力腐食割れ性を熱処理面から改良することが試みられ、従来の7075-T6材より過時効させたT73処理¹³⁾が開発された。

T73処理は、7075合金のST方向の応力腐食割れの防止に非常に効果的であり、今日でも航空機材料に多用されている。さらに、7 XXX系合金の剥離腐食を防止するための熱処理法としてT76処理が開発された。

ただ、T73処理は過時効処理であるため、T6材に比べて強度が10~15%低下するため、さらに高強度を有する合金の開発が望まれる。このような背景から開発されたのが7049、7050、7150等の合金である。7049合金¹⁴⁾は7001合金を改良し、Cu及びCr含有量を減少させ、Zn/Mg量比を高めた合金であり、T73状態における優れた耐応力腐食割れ性と高強度、良好な焼入性等を得ることを目的として開発された合金である。

7050合金¹⁵⁾及び7150合金の開発目的は7049合金と同じ

であり、過時効状態において優れた耐応力腐食割れ性と高強度を得ることを目的としている。また、7050合金及び7150合金はこれまでの7XXX系合金と異なり、Crに代ってZrを添加しているため、優れた焼入性に特徴がある。

最近、欧州においても7XXX系合金のCrに代ってZrを添加した7010合金¹⁶⁾や7012合金¹⁷⁾が開発されているが、開発の狙いは7050合金とほぼ同じである。

応力腐食割れ性の改良と共に靭性の改良も重要な課題である。特に軍用機においては、機体構造部材が厚板、鍛造品等の厚肉素材より機械加工して製作されるため、厚肉材のST方向の靭性を向上させる必要がある。

7XXX系合金については、7075靭性改良合金として7175合金及び7475合金¹⁸⁾が、7049合金に対しては7149合金が開発されている。これらの新合金は全てFe、Si等の不純物含有量を抑制し、合金中の第2分散相の量を減少させることによる破壊靭性値K_{IC}の改善を目的とした合金である。

最近、粉末冶金的手法による強度、耐応力腐食割れ性、靭性、疲労強度に優れた合金の開発が行われ、7090、7091あるいは7064合金として登録された。別の粉末合金の報文¹⁹⁾で詳しく述べられるので、詳細は省略する。

3. 航空機用アルミニウム合金の諸特性

この10数年の航空機用アルミニウム合金の研究開発には、靭性や耐応力腐食割れ性の改善の点でめざましいものがある。これは、特に米国を中心とした軍用機の開発、あるいは民間輸送機の大型化に伴い、材料の信頼性、安全性が問題とされたからである。

ここでは、航空機用アルミニウム合金にとって重要な諸特性、靭性、疲労特性、耐応力腐食割れ性、耐熱性などについて、それぞれの特性に及ぼす冶金学的因素を明らかにし、それらの因子に基づいてどのように諸特性が改善されたか、あるいはどのような合金が開発されてきたかを述べる。

3.1 韧性

一般にアルミニウム合金の靭性は、合金成分、結晶組織、粒内、粒界析出状態などにより支配される。靭性とこれらの因子の関係を次にまとめる。

3.1.1 成分

合金成分が靭性に大きな影響を及ぼすのは、成分中の不純物元素や添加元素により1~10μm程度の大きな第2分散相を母相中に形成するからである。こうした第2分散相は脆かったり、あるいは母相との界面が剥離しやすいために、低応力でボイドが発生し、き裂の伝播経路となる²⁰⁾。

不純物元素であるFe、Siは、鋳造時の凝固過程で、Al₇Cu₂Fe、 α (AlFeSi)、(Fe、Mn)Al₆などの不溶性の

化合物を生成する。こうした不溶性化合物は、脆いために靭性が低下する原因となる。7075合金の破壊靭性に及ぼす第2分散相の量の影響を調べたのが図1²¹⁾である。

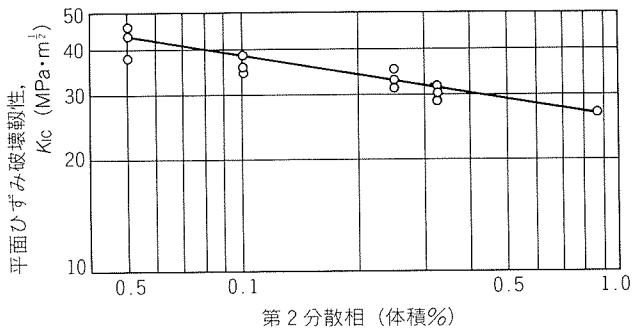


図1 7075-T6合金のST方向の平面ひずみ破壊靭性値と合金中の第2分散相の量の関係

したがって、靭性を改善するために、通常合金の高純化がはかられる。高純化によって靭性と耐力の相関関係がどのように変化するかを示したのが図2²⁰⁾である。同一の耐力でも高純化することにより靭性が向上することがわかる。7075合金の高純化をはかった合金に7175、7475合金が、また2024合金では2124、2224、2324合金がある。図3²²⁾に2024、2124、それに2048合金のミクロ組織の比較を示す。これらの合金のT851熱処理の靭性、耐力を表2^{9,22)}に示す。

以上のような不溶性化合物以外にも、熱処理によって比較的固溶しやすいCuAl₂やAl₂CuMgなどの化合物も靭性に影響を及ぼす。こうした化合物は、主要成分であるZnとMgの量比とCu量によって生成がきまる。図4²³⁾はAl-Zn-Mg-Cu合金のT6熱処理材の靭性とZn/Mg量比、Cu量との関係を示したものである。Zn/Mg量比が小さい時、Cu量が多いと靭性は低いが、Zn/Mg量比が大きくなるとCu量が多くても高い靭性を示すようになる。このようにZn/Mg量比とCu量の間には密接な関係があるが、これは図5²³⁾に示す状態図によって説明ができる。Cu量が2%程度でZn/Mg量比を1.5から3.8にすると、合金の組織は(Al+Al₂CuMg)の2相領域からAlだけの1相領域になることがわかる。Zn/Mg量比が小さくてCu量が多い時は2相領域になりやすいために、Al₂CuMg粒子の体積比が増加して靭性が低下するものと考えられる。なお、Al₂CuMg粒子は鋳塊の均質化熱処理によりMgが拡散し、粒子はCuAl₂の成分に近くになり、熱処理時間が長くなれば、粒子の体積比が減少することも報告されている。以上のようにZn/Mg量比やCu量を変えて靭性を改良した合金に7049、7050合金がある。

3.1.2 結晶組織

図6²²⁾は7075合金の破壊靭性に及ぼす結晶粒の形状・大きさの影響を比較したものである。高い靭性を得るには再結晶組織よりも纖維状組織である方が望ましい。こ

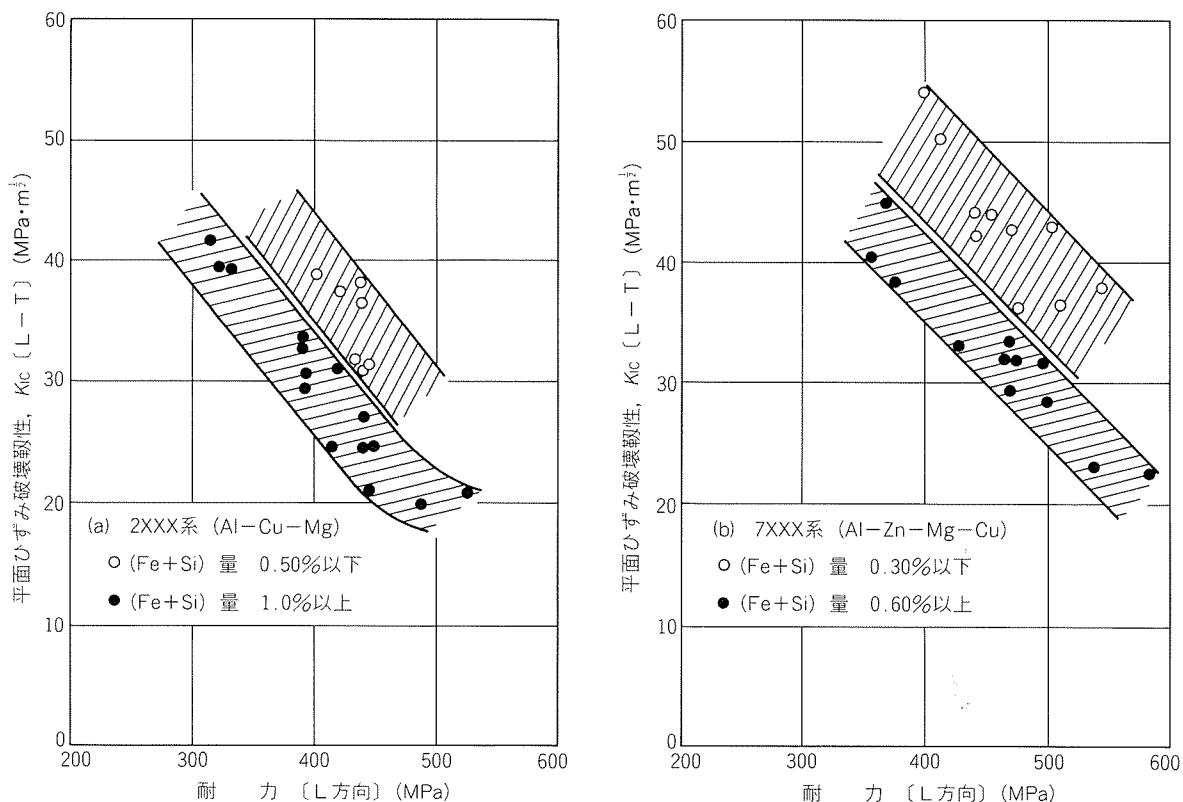


図2 Al-Cu-Mg系合金、Al-Zn-Mg-Cu系の破壊靱性に及ぼす地金純度の影響

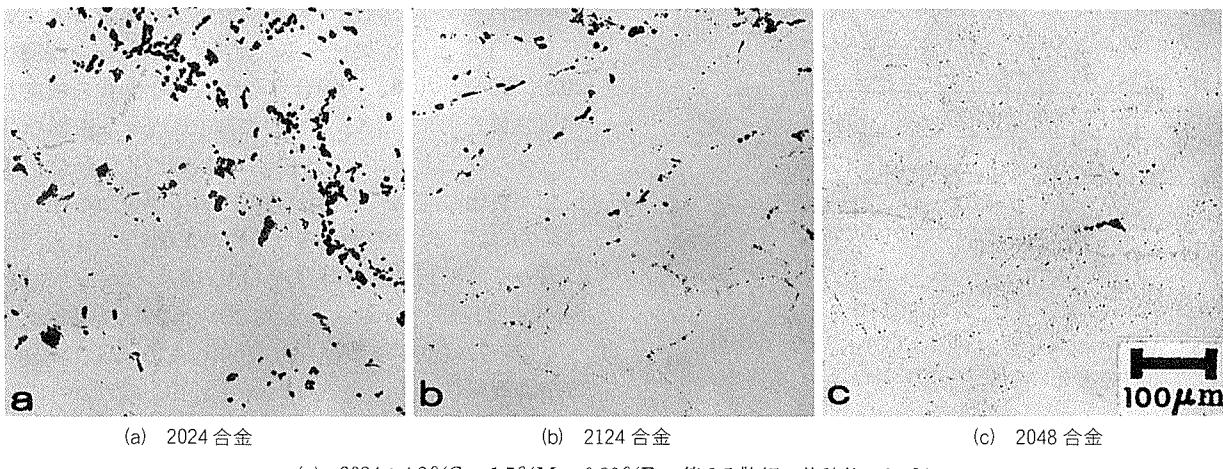


図3 Al-Cu-Mg合金の第2分散相の生成に及ぼす地金純度の影響

表2 2024, 2124及び2048合金(T851)の第2分散相量と靱性、耐力の関係

合 金		2024	2124	2008
第2分散相の量 (体積%)	方 向	2.5	1.0	<0.5
破 壊 韌 性 値 K_{IC} $MPa \cdot m^{1/2}$	$L-T^{(1)}$	24	31	38
	$T-L^{(1)}$	22	26	33
	$S-L^{(1)}$	19	25	27
耐 力 (MPa)	$L-T^{(2)}$	395	395	385

- (1) ASTM E399 (金属材料の平面ひずみ破壊靱性に関する標準試験方法)で使用されている表記法。最初の文字は負荷応力の方向を示し、第2番目の文字はき裂の方向を表わしている。
L=Longitudinal, T=Transverse,
S=Short Transverse
(2) LT=Longitudinal Transverse

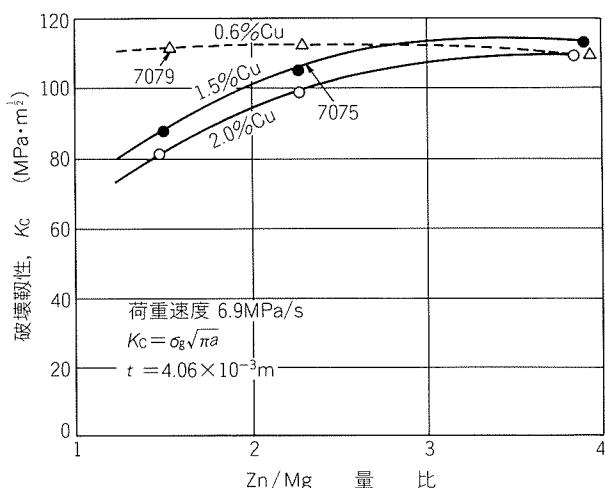


図4 Al-Zn-Mg-Cu系合金T6材の破壊靶性に及ぼすZn/Mg量比とCu量の影響

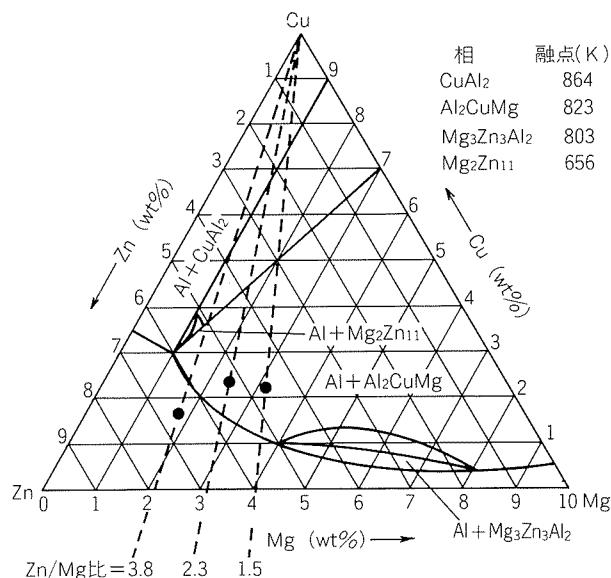


図5 Al-Zn-Mg-Cu合金(90%Al, 733K)の状態図とZn/Mg量比の関係

のような結晶粒の調整に大きな影響を及ぼすのは、結晶粒粗大化防止のために添加している Mn, Cr, Zr 元素の作用による。Al-Zn-Mg 系合金では Cr や Zr 元素、Al-Cu-Mg 系合金では Mn 元素が最も効果的である。これらの元素は鋳造時では一般に過飽和に固溶しているが、均質化熱処理あるいは高温での熱処理により Mn, Cr, Zr を含む微細な金属間合物として析出し、母相中に分散する。これらの化合物の大きさや分布状態は、一般に温度と時間によってコントロールできる。7075合金を例にとるなら、比較的低い均質化温度では、Cr を含む化合物(E相)が450Å程度で結晶は細長く伸びた纖維状組織となるが、1200Å程度になると完全に再結晶した粗大な結晶粒となる。前者の場合は粒内破断で、後者の場合は粒界破断になりやすい。

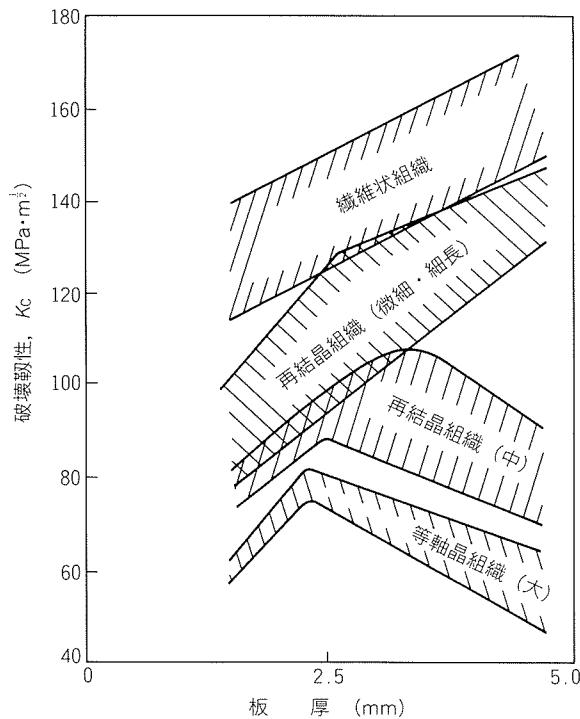


図6 7075系合金の破壊靶性に及ぼす結晶粒の形状、大きさの影響

3.1.3 粒内・粒界析出

時効処理により靶性が大きく変化するのは2XXX系合金のT3とT8処理をみれば明らかである。表3⁹⁾に2024, 2048, 7075, 7050合金の代表的な調質の強度と破壊靶性値を示す。2XXX合金のT3処理では微細なG.P.ゾーンだけであるが、T8処理になると半整合な板状のS相が析出して靶性は低下する。7075合金の靶性・強度と時効温度・時間の関係を示したのが図7¹²⁾である。393Kにおいて時効初期では球状のG.P.ゾーンだけであるが、86.4ks(24時間)を過ぎるとη'相が析出して強度は増加するが靶性は低下する。423, 450KではG.P.ゾーンの段階は観察されず、小さな板状のη'相が最初から観察される。時間が長くなればη'相は粗大化する。また、これらの温度では結晶粒界にη相が観察され、時効温度が高い時や時効時間が長いと粗大化する。こうした析出状態の変化に伴い破壊の様式も、粒内破壊から粒界破壊へ移

表3 高力アルミニウム合金の25mm板の代表的な引張性質と破壊靶性値

合 金	引張強さ, σ_B (MPa)	耐 力, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸 び, δ (%)	破壊靶性, K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})
2024-T3	485	345	18	44
2024-T851	485	450	7	22
2048-T851	470	420	8	35
7075-T651	570	505	11	24
7075-T7351	505	435	13	30
7050-T73651	530	455	13	26

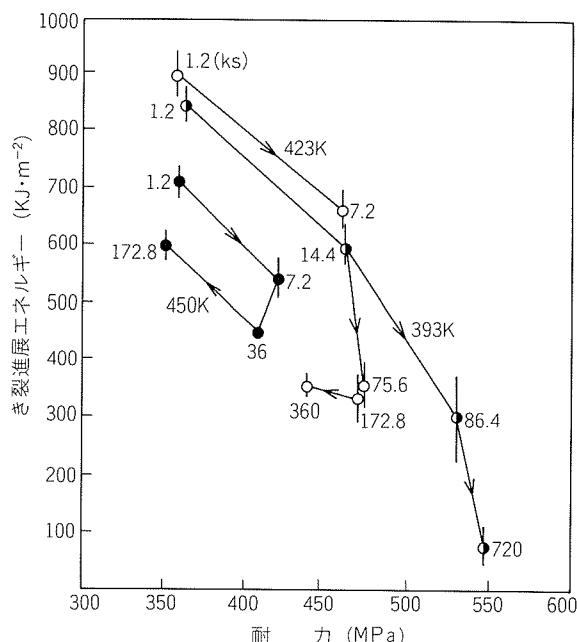


図 7 韧性に及ぼす時効温度と時効時間の影響

行することが破面観察の結果から確認されている。同一応力のレベルで韌性を比較すると、過時効状態で韌性が低いのは、以上のような粒界破壊を示すことによるものと考えられている。

以上、韌性に及ぼす各種要因をまとめたが、すべてアルミニウム合金中に凝固過程あるいはそれ以後の熱処理により形成される粒子に起因することがわかる。これらの粒子を大きさにより三つのタイプに分類して、その特徴を表4^{20,25,26)}に示す。

3.2 疲労特性

一般に 2024-T4 のような 2XXX 系合金は、7075-T6 のような 7XXX 系合金に比べて疲労き裂進展速度が小さいので、疲労特性が重視されるような場合には強度の高い 7XXX 系合金に代って 2XXX 系合金が使用される。例えば、航空機材の主翼についてみると、疲労き裂

進展速度の重視される翼下面構造には 2XXX 系合金が、また、疲労特性が下面構造ほど要求されない上面構造には 7XXX 系合金が使用されている。

図8²⁷⁾には 7075 改良合金の 7475 合金と 2024 合金の疲労き裂進展特性の比較を示す。この図よりも明らかなように、 ΔK の小さい部分、すなわち、き裂先端での繰返し塑性ひずみの小さい部分での 7475 合金のき裂進展抵抗は 2024-T3 よりも劣っている。

しかしながら、構造材の疲労特性は設計方法の選択にかなり依存している面もある。最近では、2XXX 系合金の代わりに 7475 合金の薄板及び板材を使用する傾向がある。これは、一つには 7475 合金の優れた強度と韌性にもよるが、むしろ設計上の改善、すなわち、サンドイッチ状や積層状のパネルにすることによりき裂進展抵抗を高

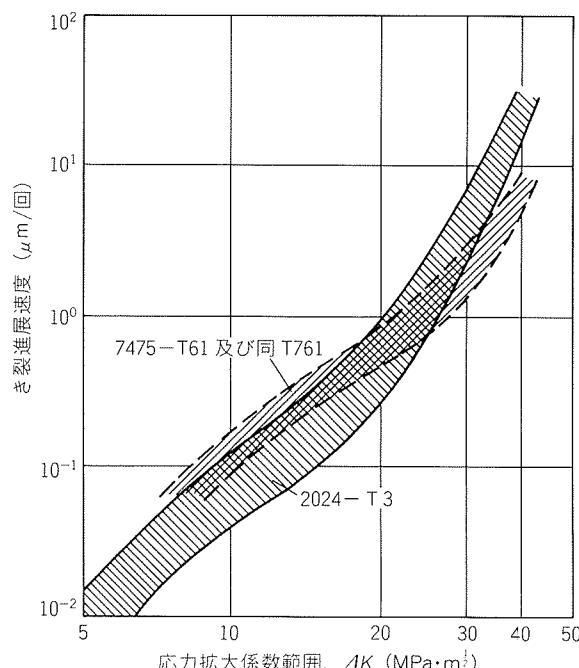


図 8 7475 合金と 2024 合金の疲労き裂進展速度の比較

表4 アルミニウム合金中に存在する粒子の特徴

	TYPE I	TYPE II	TYPE III
粒 径	1 ~ 10 μm	0.03 ~ 0.6 μm	<0.01 μm
化合物の生成	凝固過程など	鋳塊均質化熱処理など	時効熱処理
化合物の組成	Fe, Si, Cuなどを含む共晶化合物など ◦ Al ₇ Cu ₂ Fe, α(AlFeSi) Mg ₂ Si, (Fe, Mn, Cu)Al ₆ ◦ Al ₂ CuMg, CuAl ₂ (Mg, Cu)Zn ₂ , T相	Cr, Mn, Zrなどを含む化合物 ◦ Al ₁₈ Mg ₃ Cr ₂ , Al ₁₂ Mg ₂ Cr ◦ Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃ , Al ₆ Mn ◦ Al ₃ Zr	析出硬化粒子 ◦ G.P. ゾーン ◦ θ', S', η'(M')相 ◦ η, S, η(M), T相 (0.5 μm にまで成長)
化合物の特徴	非常に脆く、低応力で破壊し、ポイドを発生	化合物と母相との界面で剥離	硬い粒子で母相と整合性をもつ (平衡相を除く)
韌性との関係	合金組成、不純物量によって粒子の生成量が決まる	結晶粒の形状、大きさなどに影響を及ぼす	焼入条件、時効条件によってその大きさ、分布、粒界析出状態が変化する

めることに成功したからである。

航空機用アルミニウム合金の開発は、主として靱性改良の面でなされてきたが、こうした改良が疲労特性の改良とどのように結びついてくるかを次に述べる。

靱性に及ぼす粒子に三つのタイプがあることは前述したが、これらの粒子と疲労特性との関連を $da/dn - \Delta K$ 線図上で模式的に示すと、図9²⁸⁾のようになる。

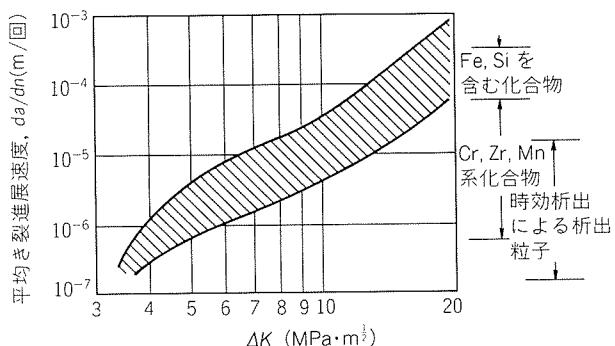


図9 疲労き裂進展速度とミクロ組織の関係（模式図）

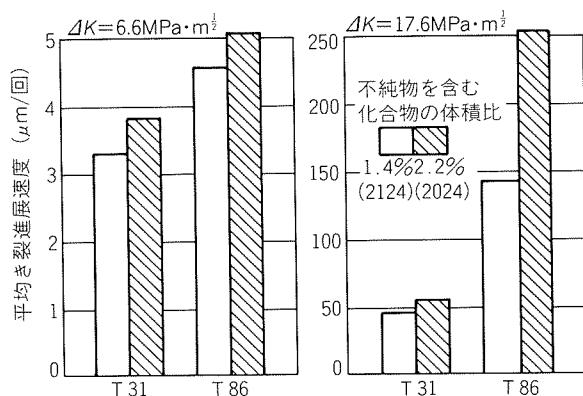


図10 2X24合金の疲労き裂進展速度に及ぼす ΔK , 時効処理, 不純物の影響

2XXX系合金を高純化すると図10²⁸⁾のように ΔK の大きい所で疲労き裂進展抵抗の改善がみられ、図9で模式的に示した通りである。

五十嵐の7XXX系合金に関する研究⁶⁾では、疲労寿命は添加元素によっても影響を受ける。7050系合金では図11²⁸⁾に示すように、Cu添加量を1%から2.3%に増加することにより約30%の疲労寿命が伸びる。こうした傾向は湿度の高い環境中ではさらにはっきりしていく。

また、疲労寿命は時効析出状態によっても変化する。G.P.ゾーンが析出していると疲労寿命は短いが、非整合なT相、T相が析出していると疲労寿命が長くなる。したがって、T6熱処理材よりも若干過時効のT76熱処理材の方が疲労寿命は長くなる。

3.3 耐応力腐食割れ性

高力アルミニウム合金を航空機機体構造材に使用する時の最大の問題は、応力腐食割れの防止であり、新合金を開発する際には必ず問題となるテーマである。図12²⁹⁾

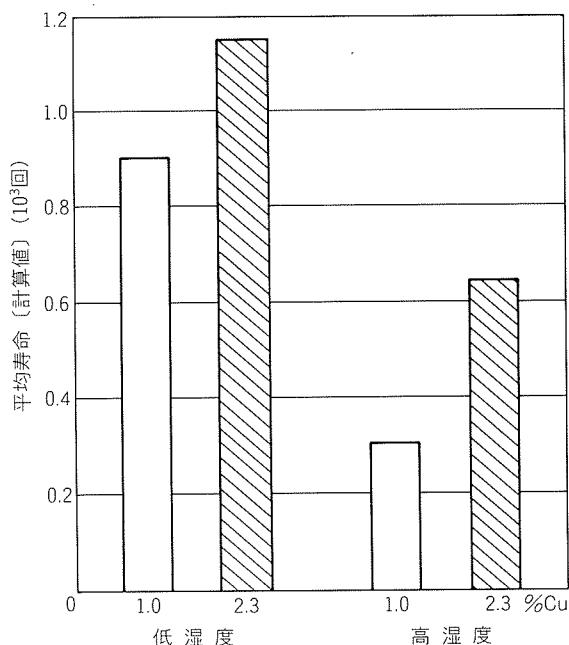


図11 7050系合金の疲労き裂進展速度に及ぼすCu量の影響
 $(6\%Zn, 2.2\%Mg, 0.4\%Mn)$
 $(394K \times 10.8\text{ks} + 436K \times 32.4\text{ks})$
 $(\Delta K = 7 \rightarrow 18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}})$

には北米及び西欧において1960～1970年の10年間に発生した航空機材料の応力腐食割れ事故件数を材料別にまとめた結果を示す。材料、設計、加工などの技術の進歩により全事故件数は減少傾向にあるが、アルミニウム合金の全体に占める割合は依然として大きい。図12に示したアルミニウム合金の事故例においては7075-T6、7079-T6及び2024-T3がそのほとんどを占めている。表5²⁹⁾には、こうした応力腐食割れの発生個所を分類して、その比率が示してある。また、表6²⁹⁾には、こうした応力腐食割れがどのような原因の応力で発生伝播したかがまとめている。この表から、熱処理や製造工程で生じる残留応力によって、応力腐食割れの発生する比率の高いことがわかる。これは大型鍛造品で応力腐食割れが発生し

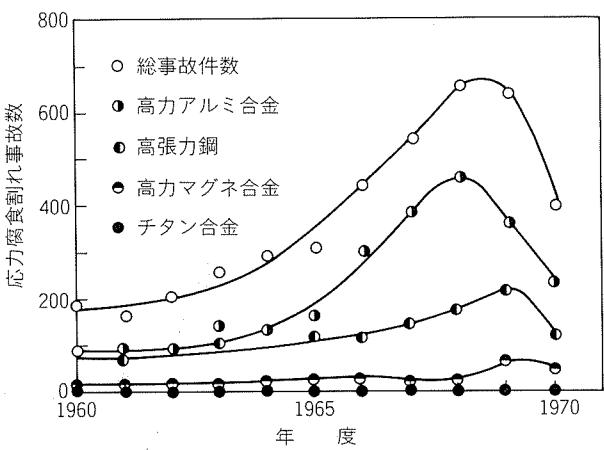


図12 1960～1970年に西欧及び北米で発生した航空機用材料の応力腐食割れ事故統計

表5 高力アルミニウム合金の応力腐食割れの発生位置

割れの発生位置	比率(%)
1 設計上の不備(応力集中源となる形状)	25
2 軸受筒の穴	15
3 腐食孔	12
4 疲労き裂	5
5 表面損傷	5
6 粒間腐食、剥離腐食	4
7 不明	43

表6 高力アルミニウムの応力腐食割れの発生源

応力の発生源	比率(%)
1 残留応力	40
2 不適切な設計、組立方法	25
3 使用中の過度の負荷	25
4 不明	10

やすいことによるが、この鍛造品の残留応力はなかなか避けがたいのが実状である。

図13²⁰⁾に2XXX (Al-Cu-Mg) と7XXX (Al-Zn-Mg-Cu) 系合金の耐応力腐食割れ性の比較を示す。このようにして比較してみると、耐応力腐食割れ性に最も重要なのは熱処理方法であることがわかる。2XXX系合

金では高温時効することによりKISCCが高くなり、耐応力腐食割れ性が改善される。合金別でみると2048-T851が最も優れている。

他方、7XXX系合金の応力腐食割れ防止には、過時効処理でT73処理が開発され、非常に効果的であることは前述した通りである。T73処理により、7075, 7175, 7050合金などの応力腐食割れき裂進展速度が著しく低下し、工業的にも応力腐食割れの危険性はなくなった。しかし、T73処理ではT6処理に比べ10~15%程度強度が低下するため、剥離腐食だけを問題にする時には、過時効の時間を短くして若干の強度の回復をはかったT76処理を用いる。

こうした過時効処理も、7075合金(1.6%Cu)あるいは7178合金(2.0%Cu)のようにCu量の多い合金に対しては有効であるが、7079合金(0.6%Cu)のようにCu量の少ない合金に対しては、図14²⁹⁾に示すように過時効状態にしても応力腐食割れき裂進展速度はほとんど低下しない。

しかしながら、以上のような強度低下を招く方法では、ユーザーの要求には答えることができず、7075-T6程度の強度でしかも耐応力腐食割れ性のすぐれた合金が求められるようになった。こうして開発された合金に7049や7050合金がある。これらの合金はZnやCuをふやして過時効後の強度低下を防止している。最近では、以上の

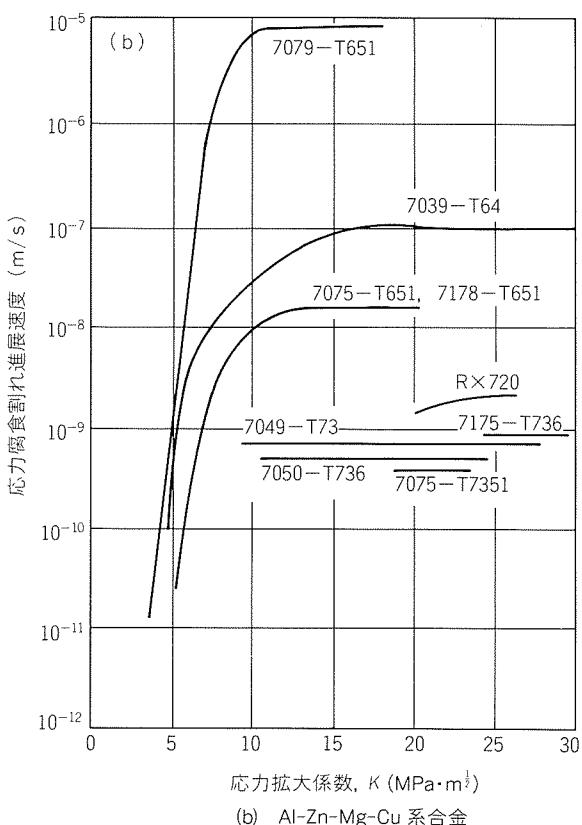
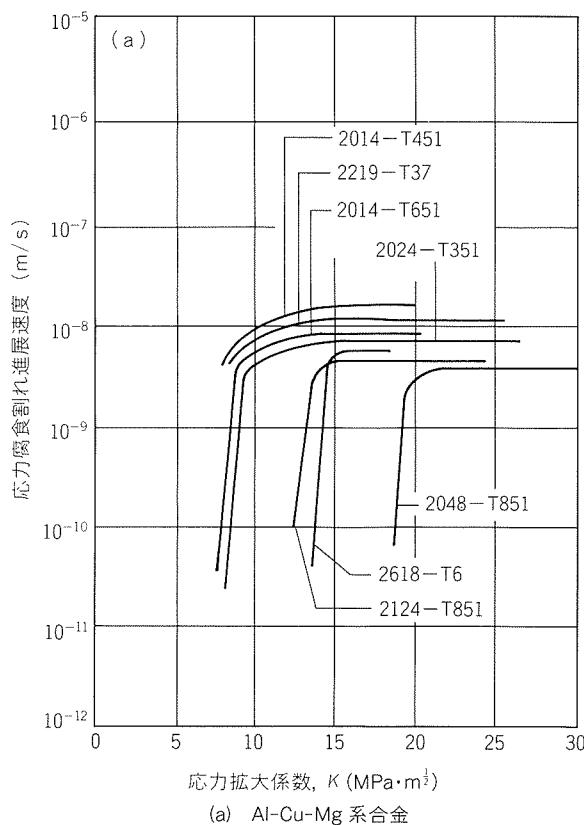


図13 高力アルミニウム合金の応力腐食割れき裂進展速度に及ぼす応力拡大係数の影響
(3.5%NaCl 交互浸漬試験、肉厚方向)

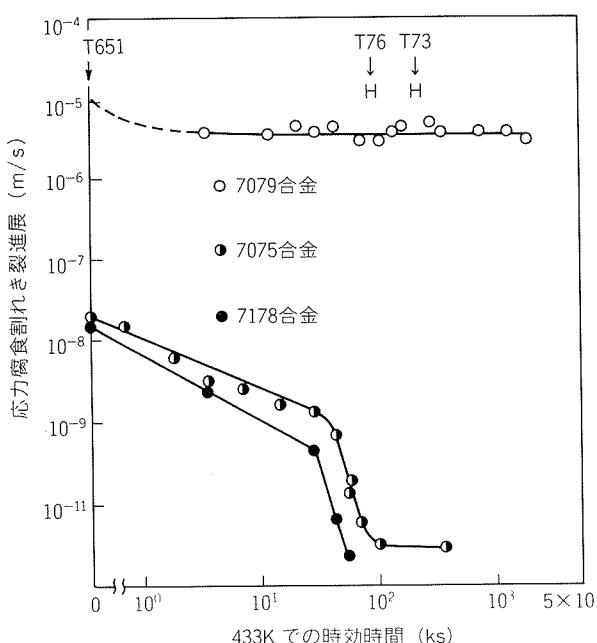


図14 7075, 7178及び7079合金の応力腐食割れき裂進展速度と433Kでの時効時間との関係

ようなI/M法で製造された合金よりもP/M法で製造された合金の耐応力腐食割れ性が著しく優れているということで、P/M法による材料開発が行われている。

3.4 耐熱性

航空機用アルミニウム合金中では、一般に2XXX系合金が最も耐熱性に優れており、常温強度に優れている7XXX系合金は高温に加熱された場合には析出粒子が容易に粗大化し、強度が著しく低下する。温度別に分類すれば、常温～373Kの温度域では7075合金に代表されるAl-Zn-Mg-Cu系合金が、373～473Kの温度域では2618合金が、500K以上の温度域では図15³⁰⁾に示すように2219合金が最も耐熱性に優れている。2618合金はコンコルド機体外板用材料に使用されたことで有名であるが、コンコルドのようなマッハ2程度の超音速機の場合には機体外温度が403～423K程度まで上昇する。そのため、

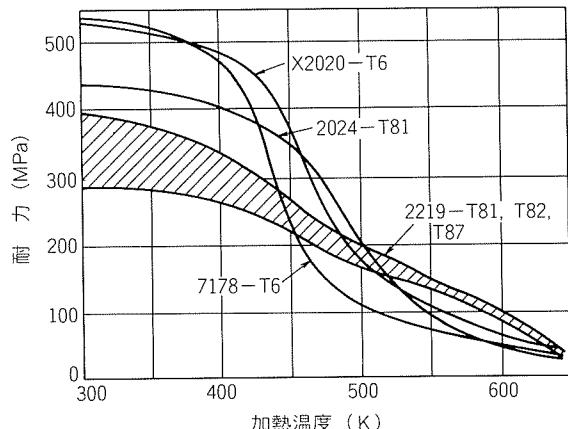


図15 2219合金の高温加熱(360ks)による強度変化

2024合金のような従来合金では耐熱性の点で問題があり、耐熱アルミニウム合金の詳細な見直しが行われた結果、373～473Kの温度域における耐熱性に優れたA-U2GN合金(RR58, 2618)が機体外板用材料として採用された。図16³¹⁾にはA-U2GN合金と他の合金を403K及び423Kで長時間加熱した場合の常温の強度変化を示す。

2024合金は、常温における強度はA-U2GN合金より高いが、36000ksの加熱後には軟化する。A-U6MGT合金(Cu6, Mg0.3, Mn0.25, Si0.2, Ti0.12%)は耐熱性に優れているが工業生産上に難点があり、最終的にA-U2GN合金が選定された。A-U2GN合金や2219合金は、既存の合金中で最も耐熱性に優れた合金であるが、高温構造用材料としての用途開発を進めるには、さらに耐熱性に優れた合金の開発が望まれる。

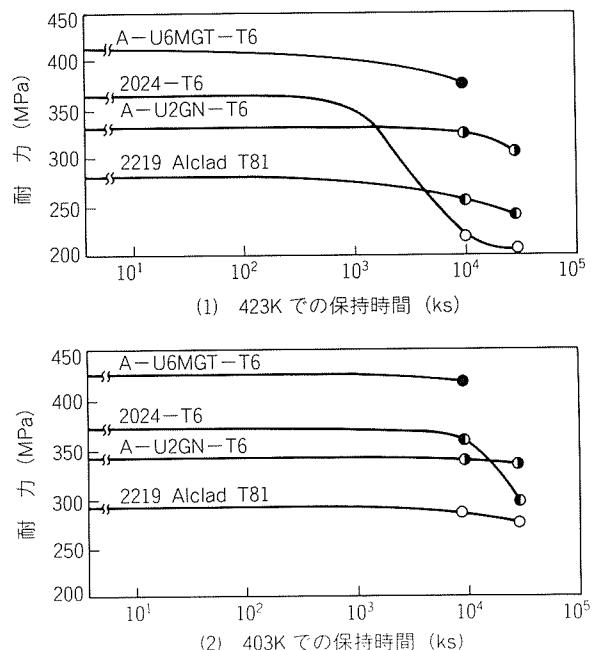


図16 A-U2GN合金と他の合金の耐熱性比較

4. 製造技術の進歩

强度、靭性あるいは耐応力腐食割れ性などに優れた航空機用アルミニウム合金を得るには、合金成分の検討とともに製造技術も重要な因子である。たとえば、従来合金はもとより、新しい航空機用アルミニウム合金についても鋳塊製造時の溶湯処理の重要性が認識されており、最近では、電磁場鋸造技術、精密鍛造技術あるいは加工熱処理(TMT)等の新技術が開発されている。

4.1 溶湯処理

高品質の航空機用アルミニウム合金を製造するには、まず第一に鋳造欠陥の少ない大型鋳塊を製造する必要があり、そのためには溶湯処理を十分に行う必要がある。

アルミニウム合金溶湯中には、微細な非金属介在物(Al_2O_3 , MgO , SiO_2 等)や水素ガスが含まれており、こ

これらが高力アルミニウム合金中に残留した場合には微小欠陥となり、品質上問題となる。

最近、このような微小非金属介在物の除去と脱ガスの両方が可能な溶湯処理法³²⁾が開発されており、溶湯中の非金属介在物や水素ガスを効率よく除去することが可能である。

表7³³⁾には、溶湯処理効果の一例として、最近米国で開発されたSNIF法により溶湯処理を行った7075合金鉄塊から製造した押出パネルの超音波探傷試験結果を示したが、SNIF処理を行うことにより従来の塩素処理法に比べて微小欠陥の著しく少ない材料を製造することが可能となる。

このような溶湯処理法は、航空機用アルミニウム合金を製造する上で不可欠であり、今日では広く使用されている。

表7 7075合金押出パネルの超音波探傷試験成績と溶湯処理法の関係

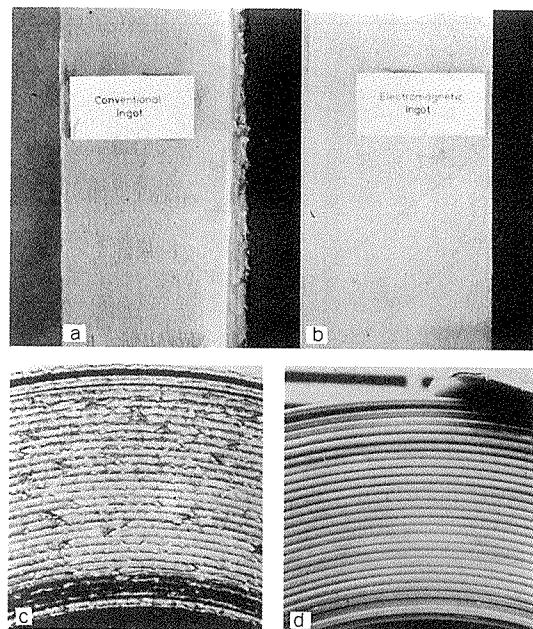
溶湯処理法	超音波探傷試験数	$\phi 1.2\text{mm}$ 以下の欠陥を有するパネル		$\phi 1.2\text{mm}$ 以上の欠陥を有するパネル	
		個数	%	個数	%
塩素処理	146	100	68.5	46	31.5
SNIF処理	327	324	99.1	3	0.9

4.2 電磁場鋳造³⁴⁾

アルミニウムの連続鋳造法は、1935年のALCOA社、VLW社(Vereinigte Leichtmetallwerke GmbH)のDC(Direct Chill)鋳造にその始まりをみることができる。

50余年を経た現在の鋳造法の主流も、やはりALCOA・VLW型を基本としたDC鋳造法であるが、最近、鋳塊表面が美麗で逆偏析の少ないHot-Top連続鋳造法が実用化されている。Hot-Top連続鋳造法は、二次冷却が主体の凝固になっているが、鋳造冷却による凝固殻もわずかではあるが存在しており、表面欠陥は皆無ではない。表面欠陥を無くすには、究極的には鋳型を用いないことであり、電磁場鋳造法(EMC: Electromagnetic Casting)はこれを実現した鋳造法である。1960年代の半ばにソ連邦のGetselev³⁵⁾によって開発された技術で、鋳型の代りに電磁力によって溶湯部分を空間内に保持する。凝固は二次冷却のみにより進行し、他の連続鋳造法より鋳塊表層部の冷却速度が増大するため、表面改良のほか組織改良の効果もある。

EMCが工業的規模で活用され始めたのは1980年代に入ってからで、KAISER社、ALUSUISSE社、ALCOA社等で缶材を中心に実用化された。最近、ALUSUISSE社ではEMC技術の応用を航空機材料の製造にまで拡げている。CO₂プロセスとWipe Offプロセスを併用して、鋳塊の冷却速度を調整したEMCスラブから熱間圧延した7075合金は、従来のDC鋳塊にくらべて、そのコイル



a : DC 鋳塊を用いた板の外観
b : EMC 鋳塊を用いた板の外観
c : DC 鋳塊を用いた条(コイル)の耳部外観
d : EMC 鋳塊を用いた条(コイル)の耳部外観

図17 DC鋳塊とEMC鋳塊を用いた7075合金熱間圧延材の耳割れ状況の比較

端部の割れが極めて少なく(図17参照)、鋳塊表面皮むきの省略とともに、歩留が大幅に増大すると報告³⁶⁾されている。

4.3 均質化処理

鋳塊の均質化処理は、Zn, Mg, Cu等の主添加元素や鋳造時に晶出した共晶化合物の再固溶と、Mn, Cr, Zr等の遷移元素を微細な金属間化合物として析出させることによる結晶粒度の調整に重要である。鋳造時に晶出する化合物については、最終製品に多量の化合物が残留すると韌性や疲労強度が低下するため、可能な限り再固溶させる必要がある。

このような共晶化合物は均質化処理のみでは完全に再固溶させることは難しく、図18³⁷⁾に7075合金の一例を示すように、十分な展伸加工を施すことにより化合物を微細化した場合には容易に再固溶するため、合金中の第2分散相の量は著しく減少する。

最終製品の結晶粒度にはMn, Cr, Zr等の遷移元素の析出状態が大きく影響し、添加元素と均質化処理条件の調整により結晶粒度の調整が可能となる。図19³⁸⁾には一例として通常の2024合金とZrを微量添加した2024合金の押出形材について、押出尾部の再結晶層の比較を示す。通常の2024合金では、押出比が高い場合には押出尾部で顕著な結晶粒粗大化が生じ、全肉厚に占める再結晶層の割合が著しく増加する。これに対し、Zrを微量添加した合金を適度な条件で均質化処理し、Zr系の微細な化合物の析出状態を調整すれば、Zrの再結晶防止効果により押

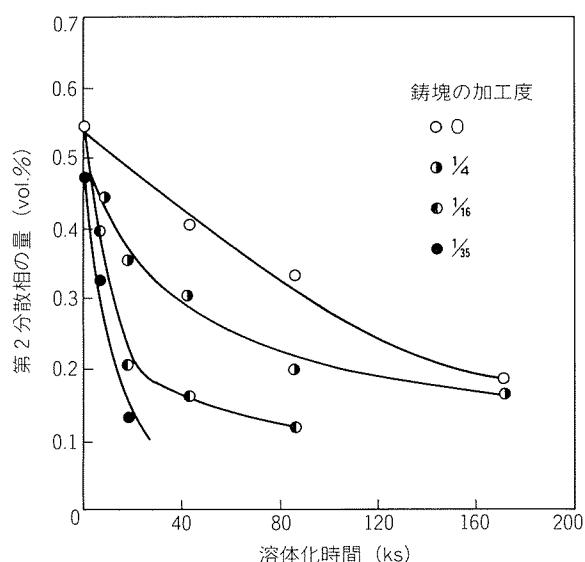


図18 7075合金中の第2分散相量に及ぼす鋳塊の加工度と溶体化処理時間の影響

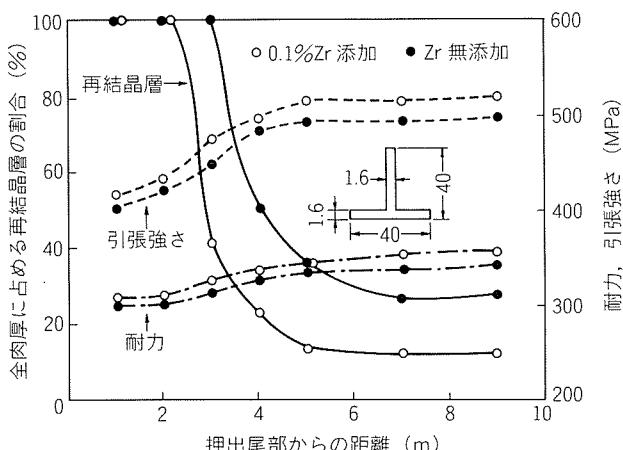


図19 2024合金押出形材尾部の結晶粒粗大化と強度に及ぼすZr添加の影響

出尾部の結晶粒粗大化を抑制することが可能となる。

なお、押出尾部の結晶粒粗大化を抑制する押出法として間接押出法がある。割れの発生しやすい高力合金では間接押出法で高速押出しが可能で、生産性が2~3倍になるが、押出製品の大きさ（外径）は直接押出法よりも小さくなる。

4.4 精密鍛造（熱間精密鍛造）³⁹⁾

アルミニウムの精密鍛造品は、主として航空機機体を対象として発展したもので、ランディングギヤ、フィッティング、窓枠、油圧ボルトなど複雑な形状で薄肉部をもつ製品が多い。精密鍛造の意味は、(1)寸法公差が小さい範囲にあること、(2)ノードラフト鍛造に代表される形状の精密さで、黒皮のまま使用することを前提としていること、(3)グレンフローの精密さを要求し、寸法や形状よりも品質面での精密さを重視すること、である。これらを満すため、型設計が工夫され、温度、潤滑、加工速

度などの面でも十分な注意が必要である。とくに金型設計では、鍛造力、金型温度等による寸法変化を考慮に入れることはいうまでもないが、作業性よく精密鍛造でき、かつ、耐応力腐食割れ性、疲労特性などの改善のため、鍛造線の制御ができるよう設計されなければならない。

鍛造温度は合金の融点303~323K以下であり、温度の下限は鍛造時の割れやすさが基準となる。鍛造中に変形量と変形抵抗に依存して発熱するが、低速鍛造であれば金型への熱放散のために、変形発熱に対する考慮は少なくてすむ。各種アルミニウム合金の鍛造温度の範囲を表8に示す。鍛造温度の設定において重要なことは、鍛造後の熱処理によって結晶粒が粗大化しないようにすることである。たとえば、2618合金では鍛造温度が673K以下まで低くなると、ひずみ量が大きい場合には、変形による内部ひずみが増大し、熱処理時に結晶粒が粗大化しやすいことが知られている。

表8 アルミニウム合金の鍛造温度

合 金	鍛造温度 (K)
2014	693 ~ 733
2219	703 ~ 743
2618	683 ~ 723
4032	688 ~ 733
5083	678 ~ 733
6061	708 ~ 753
7075	658 ~ 708
7079	678 ~ 723

4.5 加工熱処理 (TMT)

最近、高力アルミニウム合金の強靭化法として加工熱処理法^{40~44)}が注目されている。アルミニウム合金のTMTは大別して二つに分類でき、その一つは特殊な鋳塊処理により等軸微細結晶粒組織にして、主として延性、靭性等の向上をはかるとするITMTであり、もう一つは焼入後に適度な温度で加工と時効を行い、均一に分布した高密度の転位と均一、かつ、微細な析出物を導入することにより主として強度の向上をはかるとするFTMTである。

表9⁴¹⁾には一例として7075合金のようなAl-Zn-Mg-Cu系合金のTMTを示す。

ITMTによれば、7075、5050等の7XXX系合金の結晶粒を著しく微細化することが可能となる。そのため、表10⁴⁴⁾に示すようにITMT材は、通常工程材に比べて強度は同等であるが、伸び、絞り、破壊靭性値 K_{IC} 等が著しく優れている特徴がある。

FTMTは2XXX系合金の強化法（焼入→冷間加工→時効）としてこれまでにもよく使用されているが、FTMTにより2XXX及び7XXX系合金の著しい強化が可能であり、あわせて疲労強度、靭性、応力腐食割れ性等の改善も可能とされている。図20⁴⁵⁾にはFTMT処理効果の

表9 Al-Zn-Mg-Cu 系合金のTMT

- (1) 鋳塊の処理法 → (微細な再結晶組織) → 鞣延性の向上
Intermediate thermomechanical treatment (ITMT)
- (I) ISML-ITMT 法 (4 mm 厚板)
部分的均一化処理状態 \leftarrow Cr を過飽和固溶体として保つこと。
で加工
 \downarrow
均一化処理
 \downarrow
通常の熱間加工 組織: 等軸微細結晶粒
- (II) FA-ITMT 法 (25 mm 厚板)
(a) 長時間の溶体化処理で Cr を析出させる。
(b) 最初の加工の前に Zn, Mg, Cu を時効処理で析出させる。
(c) 加工し再結晶させると微細結晶粒になる。
- (2) Final thermomechanical treatment (FTMT) 法
溶体化処理
 \downarrow
焼入
 \downarrow
室温時効 3 ~ 7 日
 \downarrow
低温の人工時効 378K
 \downarrow
冷間加工 室温, または 463K 以下で, 10~30% 加工
 \downarrow
最終人工時効 378~393K

一例として7075及び7178合金に種々のFTMTを行った場合の強度と伸びの関係を示したが、顕著な伸びの低下を伴うことなしに著しい強化が可能である。このようなTMTについては、7XXX及び2XXX系航空機用アルミニウム合金の性能向上をめざして工業化が進められている。

4.6 热処理の残留応力とその防止法

热処理時に発生する残留応力は熱処理残留応力と呼ばれ、热処理型のアルミニウム合金では溶体化処理後の急冷(多くの場合水冷)によって生ずる。厚肉の材料では、表面と中心の冷却速度の差によって残留応力が発生するが、表面は圧縮の残留応力、中心部は引張りの残留応力

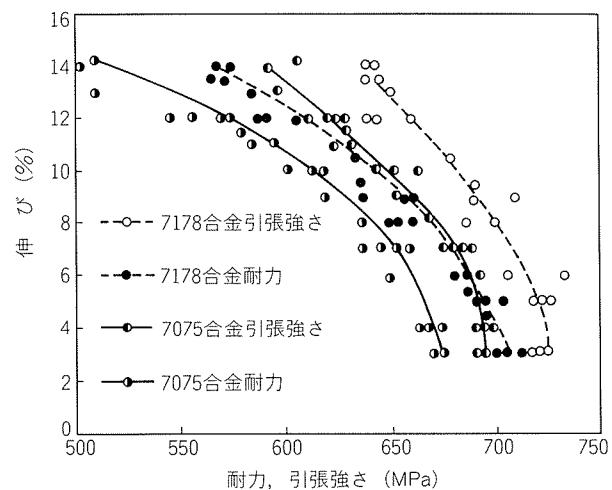


図20 FTMTにより強化した7075及び7178合金の強度と伸びの関係

となるのが普通である。

図21は2014合金円柱の冷却速度と長手方向の残留応力の関係を示したものである。673→563K の平均冷却速度が大なるほど最大残留応力範囲も大きくなっていることがわかる。このため、冷却媒の温度とか組成を変え、冷却速度を遅くすることにより、残留応力を少なくすることができます。図22は、7075-T6 厚板の残留応力に及ぼす冷却水温の影響で、いずれも表面圧縮、中心引張りの応力分布であるが、冷却水温の高いほど残留応力の絶対値は小さい。このため、型鍛造品のような断面形状の複雑な材料では温水焼入れが採用される。しかし、あまり冷却速度が遅いと、熱処理型合金では冷却の過程で析出を起こし、粒間腐食と強度低下の原因になるので、一般には355K以下の水に焼入れするのがよいとされている。

以上、冷却媒に水あるいは温水を用いた場合について述べたが、或る種のアルミニウム合金鋳物では冷却媒に油を用いることがある。たしかに、残留応力とかひずみ

表10 ITMTと従来法により製造された7075合金板の諸性能比較

処理プロセス	L 方 向					L T 方 向				
	引張強さ (MPa)	耐 力 (MPa)	伸び (%)	断面減少率 (%)	K_{IC} (MPa·m $^{1/2}$)	引張強さ (MPa)	耐 力 (MPa)	伸び (%)	断面減少率 (%)	K_{IC} (MPa·m $^{1/2}$)
(a) T6処理材										
(1) 従 来 法	587	526	10	14~17	28.1	568	502	9.5	14~16	22.6
(2) FA-ITMT	574	507	18	29.8	30.9	572	509	19.0	35.1	27.9
(3) ISML-ITMT	576	514	17.5	29.4	30.4	573	508	18.2	29.6	33.8
(b) T73処理材										
(1) 従 来 法	528	457	12	29	34.7	516	445	10.5	20.0	31.0
(2) FA-ITMT	528	468	16.5	48.5	51.3*	518	458	16.0	45.1	44.4*
(3) ISML-ITMT	520	454	16.5	50.0	51.6*	513	450	14.5	38.4	43.5*
(c) FTMT 処理材										
(1) FA-ITMT	607	574	13.7	37.4	24.9	603	561	12.2	34.6	22.9
(2) ISML-ITMT	630	608	13.2	28.2	27.9	614	573	11.2	25.2	22.6

注. *印は K_{Q}

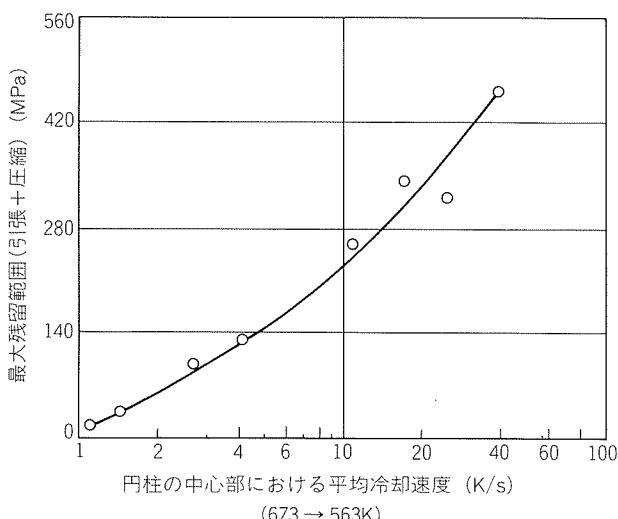


図21 2014-T4 円柱 ($\phi 76\text{mm} \times 227\text{mm}$) の冷却速度と長手方向の残留応力範囲

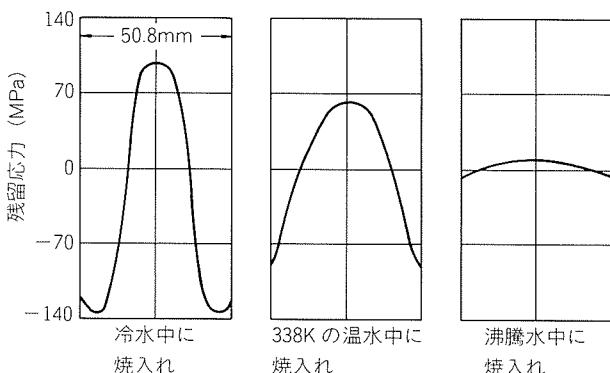


図22 7075-T6 厚板 (50.8mm) の焼入れ時における冷却水温が残留応力に及ぼす影響

防止には大きな効果があるが、冷却速度の低下に伴う強度低下、冷却後における製品表面に付着した油の除去に要する工数などを考えると、万能とはいえない。このため、近年新しく開発された水溶性焼入剤が注目されている。これは、ポリアルキレンジリコールを主成分とした水溶液で比較的取扱いが容易であるといわれている。図23⁴⁶⁾には肉厚1mmの2024合金板を765Kから各種の冷却媒に投入したときの冷却速度を示したが、ポリアルキレンジリコールの40%水溶液でも冷却速度は1,000K/sと速く、機械的性質及び耐食性に悪影響を及ぼさない。また、水冷材ではかなり大きい量のひずみが発生するのに対し、ポリアルキレンジリコールの40%水溶液では、全くひずみは発生しないことが確かめられている。

以上述べたのは、溶体化処理後冷却する過程で積極的に残留応力とか、ひずみを防止する方法であるが、このような手段を講じてもなお残留応力の発生を十分防止できない場合とか、現場作業上そのような工程を組むことができない場合がある。以下には、このような場合の除去方法の代表例を述べる。一般に2014合金は769~780K

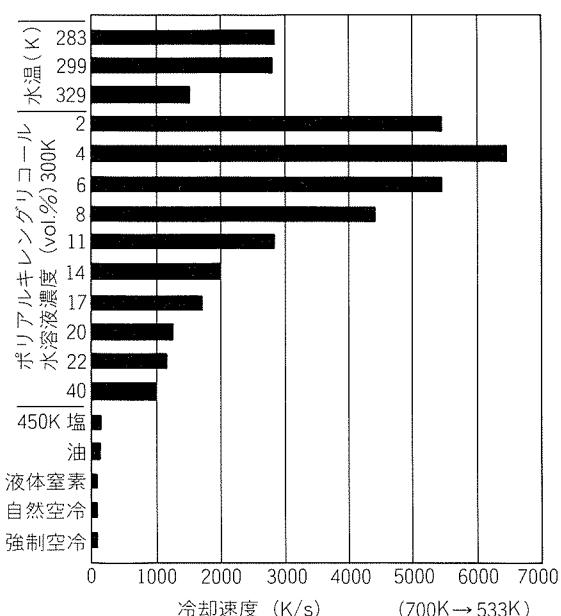


図23 ポリアルキレンジリコール濃度並びにその他の冷却媒と冷却速度の関係
(2024合金 1mm板を 765K から冷却)

で溶体化処理し、その後水冷、人工時効処理(425~439K ×61.2~72ks)してT6処理されるが、すでに述べたように厚板(50mm)の場合、水冷終了の状態で表面圧縮、中心引張りの残留応力が発生し、その後の時効処理によっていくらか減少するが、まだかなりの量の残留応力が存在する。しかし、溶体化処理後水冷した材料をできるだけ温度の低い冷媒中に保持し、そこから取出した後は、高速スチームを吹き付けることにより実質残留応力を除去することができる。たとえば、77Kの液体窒素中に保持して、その後高速スチームを吹付け、そのまま人工時効した2014-T6材では残留応力範囲は27.5MPaにまで低下し、通常のT6材164MPaの1/6になっている。この方法は“Uphill Quenching”とも呼ばれているが、実際には工数がかかることや、多量の液体窒素を必要とすることなどから、広く利用されるまでには至っていない。

現在もっとも広く利用されている残留応力の除去方法は、焼入れ後製品に一定量の塑性変形を与えて応力除去を行う方法である。一般に溶体化処理後引張り加工により残留応力を除去し、その後焼もどししたものをT651、圧縮加工により残留応力を除去したものをT652と呼称している。図24⁴⁷⁾は、7075-T6厚板(44mm)の引張り加工量(永久伸び%)と残留応力の関係である。ストレッチャーで約1%の永久伸びを与えることにより残留応力は急激に低下し、それ以上の加工はあまり大きな効果をもたらさない。したがって、T651の場合では1~3%, T652の場合には1~5%の加工量が適当とされている。最近の米国などにおける材料規格には、このような処理を施した質別記号が多く見受けられる。しかしながら、複雑な形状の型鍛造品では全周にわたって均一に応力除去

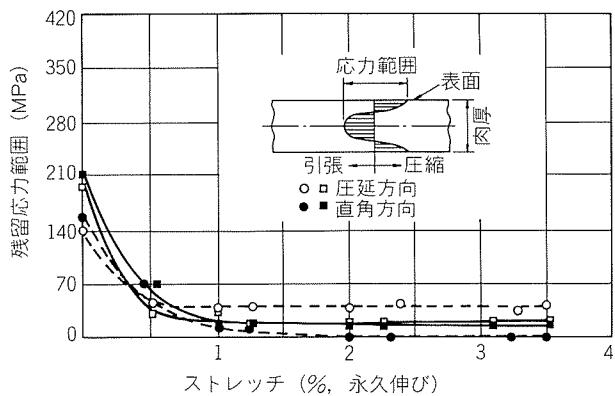


図24 7075-T6厚板の残留応力に及ぼす引張り加工の影響

することは不可能であり、また、断面積の大きい押出形材とか厚板はストレッチャーの能力がよほど大きくないと永久変形を与えることができず、問題が残っている。したがって、現状でひずみを少なくする方法は、アルミニウム合金材料の個々の特性を十分把握した上で、これまで述べてきた種々の応力除去方法をうまく組合せて用いることが必要である。

4.7 焼入性の改善

合金の焼入性は材料製造時には重要な問題であり、工業的には焼入性の優れた合金が望まれる。従来より7XXX系合金には応力腐食割れ防止のためCrが添加されているが、最近では焼入性を改良するためCrに代ってZrの添加が注目されている。たとえば、大型鍛造品などにおいては焼入ひずみや焼入残留応力の観点から溶体化温度より急冷できない場合が多い。このような場合には、溶体化温度より徐冷する必要があるが、Cr添加合金では強度が著しく低下する欠点がある。図25⁴⁸⁾にはAl-6.7%Zn-2.5%Mg-1.2%Cu合金にMn, Cr及びZrを各々単独に添加した場合の焼入性について示したが、Zrの添加はそれほど焼入性を低下させないことがわかる。このような特性を応用して、Cr元素の代わりにZrを添加した7050, 7150, などが開発されている。図26^{15,49)}に各種アルミニウム合金の焼入性の比較を示す。

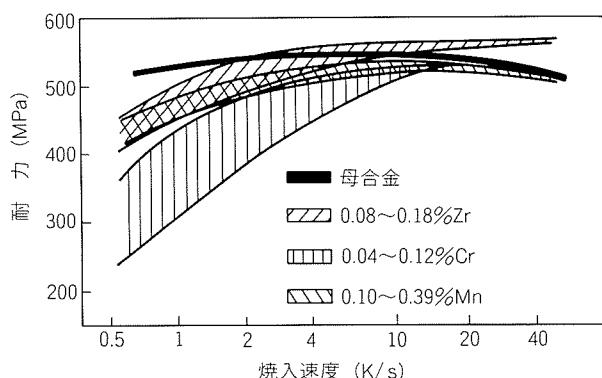


図25 Al-6.7%Zn-2.5%Mg-1.2%Cu系合金の焼入性に及ぼす微量添加元素の影響

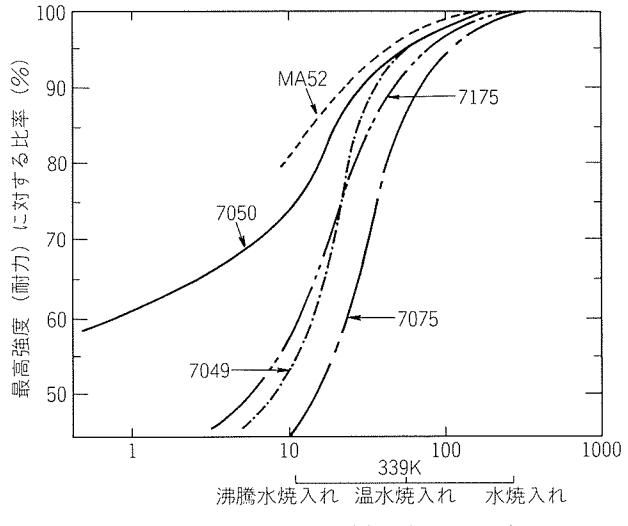
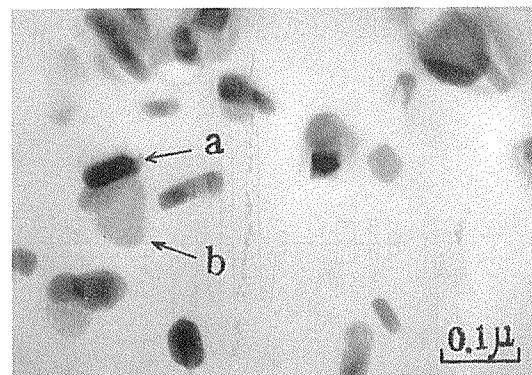
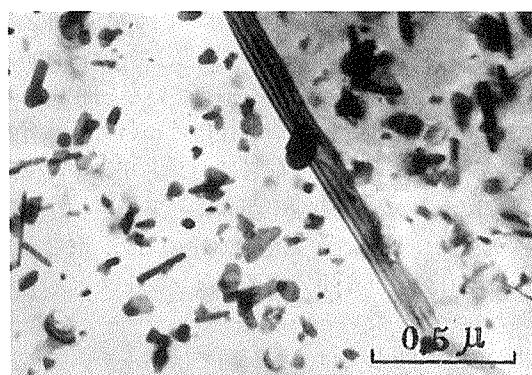


図26 Al-Zn-Mg-Cu系合金の焼入性の比較

一般に Mn, Cr, Zrなどの遷移元素が添加されると、組織が纖維状ないし微細化されるため、焼入れ中に粒界などに析出を起こし、無添加の合金に比べると焼入性が劣る。なかでも Cr元素が焼入性を悪くするのは、673K以上の鋳塊均質化熱処理あるいは熱間加工中に図27⁵⁰⁾に示すような微細な化合物(AlMgCr系化合物)が析出して溶体化温度でも固溶せずに存在し、これとマトリックスとの界面(Misfit surface)に溶質原子が徐冷中に平衡相(η , T相)として優先析出し、その後の時効硬化に

図27 Al-6%Zn-1.8%Mg-0.17%Cr合金の電顕組織
(a) η 相 (b) Cr系化合物

寄与せず、このために強度低下するものと考えられている。

4.8 最近の熱処理設備

航空機用アルミニウム板の焼入炉には種々の形式のものがあるが、その使用区分は板厚によって分けられている。

(1) 薄板 (3 mm t 以下) : 塩浴炉バッチ式クレーン引上げ後水焼入れ、垂直式空気炉開扉後水焼入れ、連続式空気炉焼入ライン (水スプレー)

(2) 中厚板 (4~15 mm t) : 塩浴炉バッチ式クレーン引上げ後水焼入れ、垂直式空気炉開扉後水焼入れ

(3) 厚板 (15 mm t 以上) : 塩浴炉バッチ式クレーン引上げ後水焼入れ、垂直式空気炉開扉後水焼入れ、水平式空気炉引出し後水スプレー

現在、我が国と欧州では、まだ、かなりの塩浴炉が用いられているが、米国のアルミメーカーではほとんど使用されていないようである。塩浴炉は温度精度が良く、高温酸化もしにくいが、焼入れ遅れが大きくなりやすく、また、管理が大変なうえコストが高くて旧式ということになっている。

厚板の熱処理設備（ライン）としては、焼入炉→大型ストレッチャ→切断→超音波検査→テンパー炉、が一般的なものとなっている。最近、航空機が大型化するにつれてウイングスキンのサイズも大型化の傾向にあり、欧米では板厚15~35 mm、板幅2,000~2,700 mm、長さ16,000~33,000 mmの一枚板が処理できる熱処理ラインが備えられている。ALCOA社(米)では幅5,300×長さ33,000 mmの大板が、Pechiney社(仏)でも幅3,100×長さ22,000 mmの大板の焼入炉を備えていると聞いている。垂直式焼入炉と水平式焼入炉の採用については、各社まちまちである。一般的に、前者はハンドリング設備、操作に難点があるが、生産能率が高く(1チャージに数枚の装入が可能)、焼入れが完全な水冷のため、水平式のシャワー焼入れのような不安定要因(ソフトスポット、焼入れ遅れなど)がないといえよう。

薄板の焼入炉としては、我が国ではバッチ式の塩浴炉あるいは垂直式空気炉が主として用いられてきたが、米国及びソ連では最近コイル連続式空気炉焼入ラインが

かなり用いられるようになってきた。従来の CAL (Continuous Annealing Line) に水焼入れ及び乾燥装置をつけたライン構成(図28参照)であるが、板厚0.3~3×幅1,500~2,100 mm コイルの焼入処理が可能であり、とくにバッチ式焼入炉でひずみ発生の大きな厚さ0.6 mm以下の極薄板あるいはクラッド板などの焼入処理には適している。一般に薄板の連続焼入ラインでは保持時間が短く(120~480 s)、必ずしも MIL-H-6088E の規定(1200 s以上保持)にはこだわっていない。処理された板の機械的性質と他の物性値が合格すればよいとしている。連続式空気炉焼入ラインでの冷却方法は水スプレーとエヤーブローであり、保持炉での温度分布とともに冷却時の均一性の確保が重要な点となっている。

4.9 新しい熱処理技術(トピックス)

最近、航空機用アルミニウム合金及びその製造法ということで、7475合金の強度、韌性及び耐き裂進展性を改良する特殊熱処理に関する特許が、ALCOA社⁵¹⁾及びPechiney社⁵²⁾から出願公告された。ALCOA社は、「製品組織として、金属間化合物 Al₁₂Mg₂Cr の析出物が少なくとも 0.14 μm(1,400 Å) の中間粒径をもち、存在する Fe 含有金属間化合物相は 0.45 vol% より少なく、Si 含有金属間化合物相は 0.25 vol% より少ないこと」を特徴として、その製造法として「合金を均質化熱処理、熱間圧延、中間焼なましをはさんで最終厚さへ冷間圧延、溶体化処理後急冷、人工時効することを含み、さらに均質化熱処理後または熱間圧延後少なくとも 777K(共晶点より高い温度)で Al₁₂Mg₂Cr の析出物が最低 0.14 μm の中間粒径へ凝集するまで加熱し、この温度には均質化熱処理または熱間圧延温度から 23.14K/ks 以下の速度で制御加熱することにより到達すること」を特徴としている。一方、Pechiney社は「不溶性金属間化合物 Al₁₂Mg₂Cr が 800~1,000 Å の平均直径を有する 7475 合金製品」を特徴とし、その製造法として「合金一鋸造一均質化一熱間圧延(必要なら冷間圧延)一溶体化一焼入れ一焼もどしの製造工程において、溶体化処理を 778~808K で十分な時間少なくとも一段階で行うこと」を特徴としている。いずれの特許も熱処理温度を規定して Al₁₂Mg₂Cr 粒子サイズを調整している点に特徴があるが、最適粒子サイズ

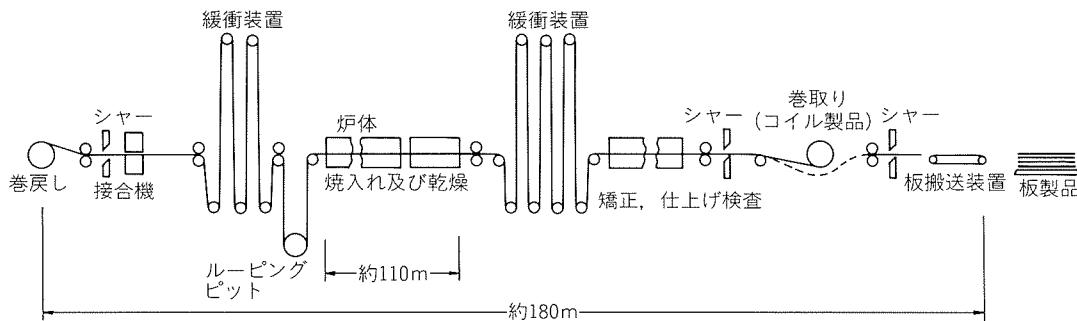


図28 急速連続熱処理装置(CAL)

(最低、平均あるいは最高)と材料特性の関係については不明確な点もあり、今一歩明らかにされる必要がある。

Rockwell International 社が7475合金に特殊な加工熱処理を施すことにより、非常に微細な結晶粒度をもつ超塑性板をつくり、航空機のドアーパネル(530×710 mm)の試作に成功したニュースが報じられている⁵³⁾。特許公報⁵⁴⁾からその内容を類推してみると、たとえば、7075合金の場合、まず、733~771Kで溶体化処理水焼入れ後過時効域の温度範囲644~699Kで加熱処理を行って析出物の粒子間隔を5,000~10,000Åに調整した後、再結晶に必要な格子ひずみを与えるために481~533Kで40~80%の圧延加工を加える。最終的に733~755Kで3.6~14.4ksの加熱焼なましを行うと約10 μmの再結晶粒組織が得られる。通常の7075合金板の再結晶粒度100 μmにくらべると著しく微細化されている。

筆者らも、上記Rockwell社の超塑性材とは目的が異なるが、最近、航空機のストリンガー(縦通材)用として、特殊熱処理工程を採用することにより、7075合金板コイル材の再結晶粒度の微細化に成功している⁵⁵⁾。通常、このテーパ・ストリンガーは、7075合金板コイル焼なまし材(厚さ3~4×幅150 mm)を定尺切断して、テーパ圧延(0~80%の冷間圧延)後723~773Kで溶体化処理水焼入れし、ただちにロールフォーミングによりZ型あるいはハット型に成形して製作するものであるが、従来のコイル焼なまし材では溶体化処理後の結晶粒度が粗く(100~200 μm)、次のような欠点があった。

- (1) ロールフォーミングあるいはその後のジョグリング(背切り加工)時のコーナ割れ
- (2) ケミカルミーリング時の表面肌あれ
- (3) 引張り性質、とくに伸び値の低下
- (4) 疲れ強さ、破壊靭性の低下

筆者らの開発した特殊熱処理によるストリンガーマテリアルは、従来材にくらべて結晶粒が著しく微細化されており、上記の欠点をすべて解消している。この改良材は、すでにボーイング社のB-767機(図29参照)向けなどで数100トンの出荷実績を有しており、品質的にも好評を得てい

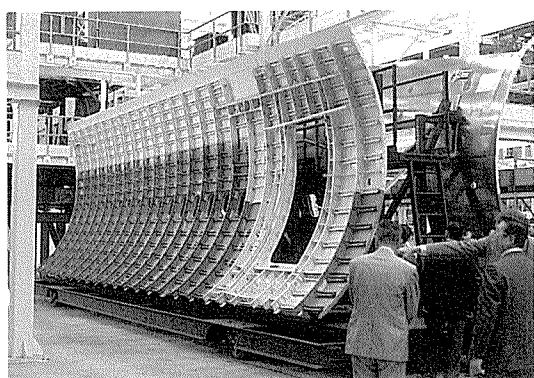


図29 B-767 機胴体の一部
(テーパ・ストリンガー使用)

る。

5. む す び

将来の航空機技術の進歩に対応するためには、これまで述べてきた、ジュラルミン(2017)、超ジュラルミン(2024)、超タジュラルミン(7075)をベースとした改良新合金よりもさらに高性能のアルミニウム合金を開発する必要がある。とくに、(1)靭性と疲労特性の改良、(2)耐応力腐食割れ性に優れた高力合金の開発、(3)耐熱性に優れた合金の開発、(4)低密度で高弾性率を有する合金の開発等が今後の重要な課題であろう。この目標を達成するために、急冷凝固アルミニウム粉末合金、Al-Li系合金あるいはアルミニウム基複合材料の開発等が精力的に進められており、これらの未来志向材料が従来のアルミニウム合金に代って大幅に実用化されるのも、それほど遠くはないと考えられる。

文 献

- 1) 日本航空宇宙工業会：革新航空機技術開発に関する研究調査 No. 506 (1981), No. 603 (1982), No. 702 (1983).
- 2) 軽金属学会研究委員会：高強度・高靭性アルミニウム合金の諸性質、材料・物性部会報告書、No. 13 (1985).
- 3) 特許第135036号(出願1936年6月9日、公告1939年10月24日).
- 4) 五十嵐 勇、北原五郎：鉄と鋼、23 (1937), 35.
- 5) 五十嵐 勇、北原五郎：日本金属学会誌、3 (1939), 66.
- 6) 五十嵐 勇：日本金属学会誌、6 (1942), 9号(講演), 316.
- 7) D.G. Altenpohl：“Aluminium Technology '86”, Book 1, Plenary Session (The Institute of Metals), 17.
- 8) A. Wilm : Metallurgie, 8 (1911), 225.
- 9) D.S. Thompson and S.A. Levy : Symp. of Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, Turin, (1976), 115.
- 10) J.B. Robinson, F.R. Collins and F.G. Nelson : Metal Progress, 98 (1961), 318.
- 11) 吉田英雄：本誌、29 (1988), 58.
- 12) 宇野照生：本誌、29 (1988), 47.
- 13) U.S. Patent, 3198676 (1965).
- 14) J.V. Luhan and T.J. Summers : Metals Eng. Quart., 10 (1970), 201.
- 15) Alcoa Green Letter : Alcoa Alloy 7050 (1976).
- 16) M.A. Reynolds, P.E. Fitzsimmons and J.G. Harris : Symp. of Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, Turin, (1976), 115.
- 17) E. Di Russo and M. Buratti : Symp. of Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, Turin, (1976), 115.
- 18) U.S. Patent, 3791880 (1974).
- 19) 山内重徳：本誌、29 (1988), 69.
- 20) M.O. Speidel : Proc. of 6th Inter. Confer. on Light Metals, Leoben, (1975), 67.
- 21) J.H. Mulherin and H. Rosenthal : Met. Trans., 2 (1971), 427.
- 22) D.S. Thompson : Met. Trans., 6A (1975), 671.
- 23) M.V. Hyatt : Symp. of Aluminium Alloy in the aircraft

- Industry, Turin, (1976), 31.
- 24) I. Kirman : Met. Trans., 2 (1971), 1761.
- 25) G.T. Hahn and A.R. Rosenfield : Met. Trans., 6A (1975), 653.
- 26) M. Buratti and E. Di Russo : Alluminio, (1979), 31.
- 27) R.J.H. Wanhill : Aluminium, 54 (1978), 455.
- 28) J.T. Staley et al : Aluminium, 53 (1977), 667.
- 29) M.O. Speidel : Met. Trans., 6A (1975), 631.
- 30) Alcoa Green Letter : Alcoa Aluminum Alloy 2219 (1967).
- 31) J.R. Tschudnowsky : Rev. de L'Aluminium, No. 362, (1968), 297.
- 32) 犬丸晋, 吉田政博, 城谷正人 : 本誌, 19 (1978), 112.
- 33) W.C. Rotsell and C.E. Gawthorn : Proc. of the Second Inter. Extrusion Seminar, 2 (1977), 25.
- 34) 吉田政博 : 本誌, 28 (1987), 140.
- 35) 特許第30720号 (1966).
- 36) J.C. Weber and R. Sautebin : *Light Metals 1986*, TMS-AIME, 869.
- 37) S.N. Singh and M.C. Flemings : Trans. TMS-AIME, 245 (1969), 1803.
- 38) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄 : 本誌, 21 (1980), 123.
- 39) 松下富春 : 第11回白石記念講座資料 (1986年11月), 192.
- 40) F. Ostermann : Met. Trans., 2 (1971), 2897.
- 41) J. Walman, H. Sulinski and H. Markus : Met. Trans., 5 (1974), 573.
- 42) E. Di Russo, M. Conserva, F. Gatto and H. Markus : Met. Trans., 4 (1973), 1133.
- 43) R.J.H. Wanhill and C.F.J.A. Gestel : Aluminium, 54 (1978), 573.
- 44) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : Symp. of Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, Turin, (1976), 105.
- 45) 宇野照生, 馬場義雄 : 軽金属, 26 (1976), 347.
- 46) R.H. Lauderdale : Metal Progress, Dec. (1967), 79.
- 47) R.S. Barker and J.G. Sutton : *Aluminum*, Vol. 3, ASM, (1967), 355.
- 48) D.S. Thompson et al : Met. Trans., 2 (1971), 1149.
- 49) J.T. Staley : Met. Eng. Quart., Nov. (1974), 50.
- 50) 馬場義雄 : 本誌, 9 (1968), 240.
- 51) 特許公報, 昭 54-41971
- 52) 特許公報, 昭 56-13784
- 53) H. Chandler and D. Baxter : Metal Progress, 119 (1981), 33.
- 54) 特許公報, 昭 61-6141
- 55) 特許公報, 昭 59-53347, 昭 61-3388, 昭 61-6140

技術資料

航空機用アルミニウム合金の最近の研究
その1. アルミニウム-リチウム合金

宇野照生* 平野清一**

Recent R&D of Aluminium Alloys for
Aircraft Applications

Part 1. Aluminium-Lithium Alloys

Teruo Uno and Seiichi Hirano

住友軽金属工業株式会社技術研究所

航空機用アルミニウム合金の最近の研究 その1. アルミニウム-リチウム合金

宇野照生* 平野清一**

Recent R&D of Aluminium Alloys for Aircraft Applications Part 1. Aluminium-Lithium Alloys

Teruo Uno and Seiichi Hirano

Weight saving of aircraft structure by the use of advanced materials is one of the most important problem for aircraft industry. As Al-Li alloys have low density, high modulus and high strength, the alloys are very fascinating materials for advanced airframe structure.

Formerly, the alloy 2020 containing 1%Li was developed and successfully used to wing skins of RA-5C vigilant aircraft. However, application of the alloy was limited to only RA-5C, due to low ductility and low fracture toughness of the alloy.

With increasing needs for weight saving, extensive research programs have been carried out to develop new Al-Li alloys as follows;

- (1) Low density (reduced 6-9% density) and high modulus (increased 12-18% modulus).
- (2) High strength comparable to conventional aluminium alloys for aircraft materials.
- (3) Excellent ductility, damage tolerance and corrosion resistance.

Recently, many Al-Li alloys have been developed for aircraft application. As these alloys exhibit fairly good combination of properties, evaluation of service properties is now going on for extensive use to aircraft.

This paper summarizes recent development of advanced Al-Li alloys.

1. はじめに

航空機の開発時における最大の課題の一つは、機体構造の軽量化による燃費の節減である。図1¹⁾には使用素材の密度、弾性係数、強度、破壊靭性等の特性改善と、機体構造の重量減少との関係を示す。密度の減少が機体構造の重量軽減には最も効果がある。

アルミニウムに Li (密度 0.53g/cm³) を添加した場合には、添加量の増加と共に密度が低下し、弾性係数が向上することが知られている。Al-Li 系合金では、このような低密度・高弾性に加えて 7075 合金と同程度の高強度が得られるため、軽量新素材として極めて魅力がある。

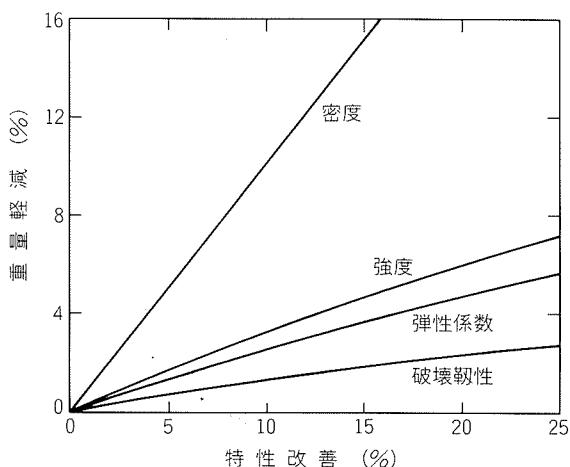


図1 機体構造の重量軽減に及ぼす特性改善の効果¹⁾

* 技術研究所金属材料研究部 主任研究員、工学博士

** 技術研究所金属材料研究部

Al-Li 系合金に関する研究・開発は、1920年頃より行われていたが、低密度・高弾性に着目した合金はALCOA社が1957年に発表した2020合金²⁾ (Al-4.5%Cu-1%Li-0.6%Mn-0.15%Cd) が最初である。2020合金は、7075合金と同程度の強度、低密度(7075合金より3%減)、高弾性(7075合金より7%増)等の特性を有するため、米海軍機 RA-5C の主翼や垂直尾翼に7075合金に代って使用され、約6%軽量化されたことが報告されている³⁾。

しかし、2020合金は伸びや靭性が低く、しかも、切欠感受性が高いため、この合金の使用に当たっては設計、あるいは部品の加工に特別の配慮が必要とされた。さらに、2020合金は米空軍の新しい航空機損傷許容設計基準を満たさないため、この合金の実機への使用はRA-5Cのみとなり、ALCOA社における2020合金の製造も1969年に終了した。

ソ連邦でも同時期にAl-Li系合金の研究が行われ、2020合金類似のVAD23合金やAl-Mg-Li系の01420シリーズの合金が開発されているが、実機への使用状況は不明である。

以上のように、Al-Li系合金の実用化は一度中断されたが、石油危機以降に省燃費の観点から再度Al-Li系合金が注目され、延性や靭性の改良に重点を絞った研究開発が行われた。

1980年代に入り、ALCAN社より8090合金(Lital A, Lital C)が開発され、その後、同社による8091合金(Lital B)、ALCOA社によるAlithalite合金(8090A, 2090, 8192, 8092)、Pechiney社によるCPシリーズ合金(8090, 2091, CP276)等がそれぞれ開発され、1990年代からの実機使用に向けて実用化試験が進められている。

本報では、低密度・高弾性Al-Li系合金について、物理的性質、時効組織と変形特性、最近の開発合金とその特性、製造法と問題点等を取りまとめ、紹介する次第である。

2. Al-Li系合金の物理的性質

図2⁴⁾にはアルミニウムの密度と弾性係数に及ぼす添加元素の影響を示す。アルミニウム合金の密度は、添加元素量と共に直線的に変化し、アルミニウムより密度の小さいLi, Mg, Be等の元素を添加すると密度が低下する。Liは金属元素のうちで最も密度が小さい(0.53 g/cm^3)ため、Al-Li合金の密度の低下率は大きく、1%Liの添加により3%密度が低下する。

アルミニウム合金の弾性係数はCr, Si, Mn, Ti, Li, Cu, Ag等の添加により増加し、Mgの添加により低下する。1質量%当たりの弾性係数の増加割合はLiが最も大きく、1%Liの添加により弾性係数は6%，比弾性係数は9%増加するが、1原子%当たりの弾性係数の変化割合はLiよりもCr, Si, Mn, Ti等の方が大きい。Liの添加により高比弾性係数が得られるのは、Liの密度が小さく、かつ、Li

のアルミニウム中への固溶度が大きいことによる。

図3⁵⁾には、Al-Mg-Li系合金の弾性係数とLi量の関係を示す。合金の弾性係数はアルミニウムによる寄与分、固溶体の寄与分及び析出相 δ' による寄与分の和として示されるが、Li量が約6原子%以下の場合には δ' 相は析出せず、Liは固溶している。したがって、Li添加による弾性係数の増加は、固溶しているLiの効果が大きいことが明らかである。

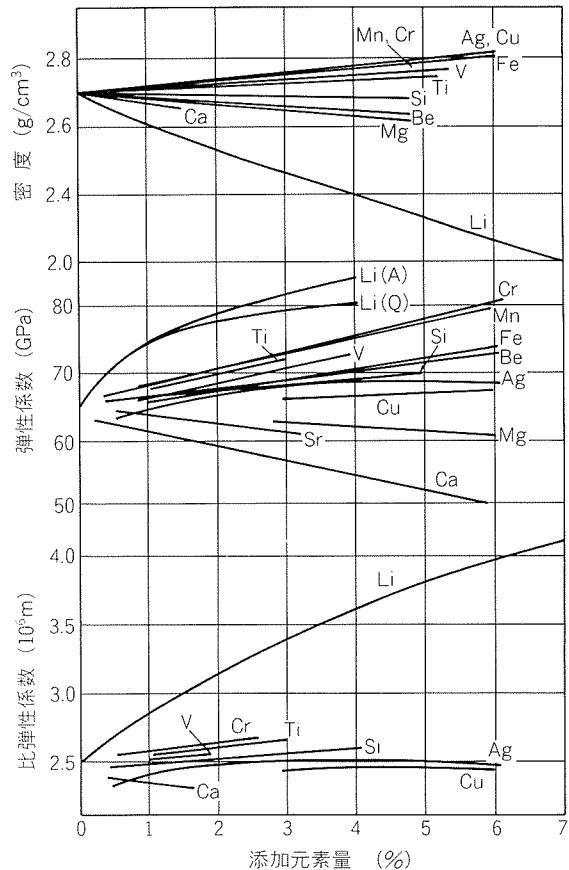


図2 アルミニウムの密度、弾性係数及び比弾性係数に及ぼす添加元素の影響⁴⁾ (Li(Q)は溶体化処理材、Li(A)は時効材)

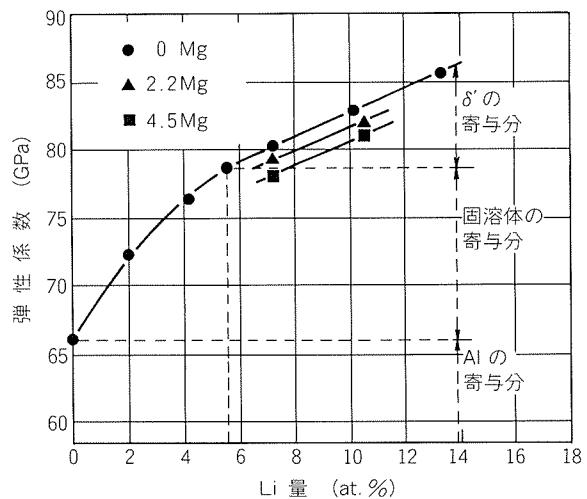


図3 Al-Mg-Li合金の弾性係数のLi量による変化⁵⁾

3. Al-Li 系合金の時効組織と変形特性

図4⁶⁾に Al-Li 二元合金の平衡状態図を示す。Li はアルミニウム中への固溶度が大きいため、Al-Li 合金は著しく時効硬化する。Al-Li 合金の焼入れ後の析出過程は、

過飽和固溶体 → 中間相 δ' (Al_3Li) → 平衡相 δ (AlLi) とされている。Al-Li 合金は δ' 相の析出により時効硬化するが、 δ' 相は Ll_2 型の規則格子であり、球状でマトリックスに整合である。また、X 線回析や TEM 観察によれば、 δ' 相の析出前に Li のクラスター或は短範囲の規則構造の存在が確認されている。

平衡相 δ は粒界や粒内に不均一析出するが、 δ 相とマトリックスの方位関係は $(100)_{\delta} // (100)_{\text{Al}}$, $(001)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Al}}$, $(0\bar{1}\bar{1})_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}2)_{\text{Al}}$ であり、 $\{111\}$ 晶癖面を有する。

2020 合金や 2090 合金のベースとなる Al-Li-Cu 系合金では、Al-Li 系、Al-Cu 系及び Al-Li-Cu 系の析出相が共存し、その析出過程は次のようにある。

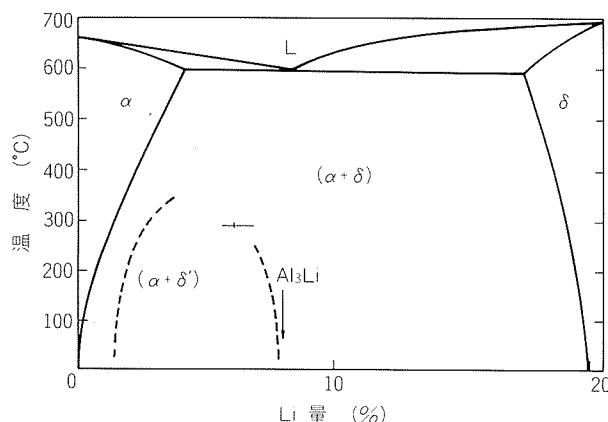
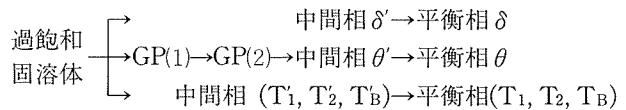


図4 Al-Li 二元系平衡状態図⁶⁾



本系合金の析出相は Li と Cu の量比により変化し、Al-Li-Cu 系の中間相として T_1 , T_2 , T_B 等が、平衡相として $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$, $T_2(\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu})$, $T_B(\text{Al}_{7.5}\text{LiCu}_4)$ 等が存在する。

8090 合金や 2091 合金のベースとなる Al-Li-Cu-Mg 系合金では、Al-Li-Cu 合金と Al-Cu-Mg 合金の析出相が共存している。Al-Cu-Mg 合金の時効析出過程は、

過飽和固溶体 → GP ゾーン → 中間相 S'
 \rightarrow 平衡相 $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$

であることが知られている。したがって、代表的な Al-Li-Cu-Mg 系合金には δ' , S' , δ , T_1 , T_2 等の析出相の存在が確認されている。

Al-Li-Mg 系合金では、Mg の添加により T 相 (Al_2LiMg) が形成されるが、時効硬化は主として δ' 相の析出による。Mg は固溶体強化により強度向上に寄与する。

表1⁷⁾には Al-Li 系合金の析出相と析出形態を示す。現在、実用化が進められている Al-Li 系実用合金は Cu や Mg を含む多元合金であり、その析出過程は複雑で不明な点も多く残されており、今後の研究が期待される。

2%以上の Li を含む Al-Li 系合金は、 δ' 相の析出により時効硬化するが、延性は著しく低下する。 δ' 相の析出に伴う延性低下の原因は、この合金に特有な変形特性により説明されている。

δ' 相のような Ll_2 構造の析出相を含む合金では、塑性変形時に転位は交差すべりや上昇運動を起し難く、すべりは特定の面に集中し、 δ' 相は図5⁸⁾に示すように運動

表1 Al-Li 系合金の析出相の種類と析出形態⁷⁾

析出相	結晶構造	格子定数 (nm)			析出形態
		a	b	c	
中間相	$\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$	Ll ₂ 型	0.401~0.4038		整合、不定形→球状
	$\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$	正方晶	0.404~0.408	0.58	部分整合、晶癖面 // {100} _m , 板状
	T_1' ?	Pt ₂ Mo タイプ 斜方晶	0.2876	0.86	$(010)_p // (110)_m; [001]_p // [100]_m$, 晶癖面 // {111} _m , 板状
	T_2' ?	正方晶		0.406	板状
	$S(\text{Al}_2\text{CuMg})$	斜方晶	0.404	0.925	晶癖面 // {100} _m , 板状
平衡相	$\delta(\text{AlLi})$	NaTl(B32)型	0.638		塊状
	$\beta(\text{Al}_3\text{Zr})$	DO ₂₃ 型	0.4315	1.693	
	$T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$	六方晶	0.497	0.935	$(0001)_p // (111)_m, (10\bar{1}0)_p // (1\bar{1}0)_m$, $(11\bar{2}0)_p // (2\bar{1}\bar{1})_m$, 板状
	$T_B(\text{Al}_{7.5}\text{LiCu}_4)$	CaF ₂ 型	0.583		$[100]_p // (110)_m, [001]_p // [001]_m$, 板状
	$T_2(\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu})$	Mg ₃₂ (ZnAl) ₄₉ タイプ立方晶	1.3914		板状
	$T(\text{Al}_2\text{LiMg})$	立方晶	2.02		棒状

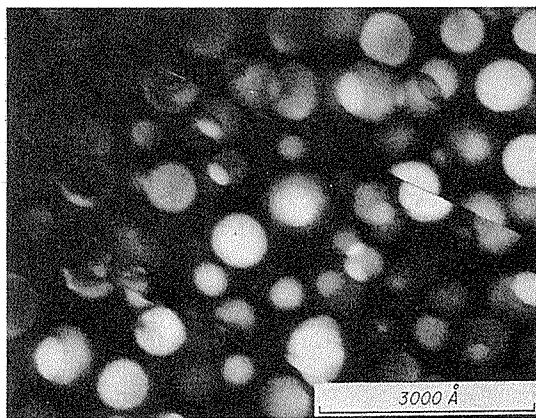


図5 Al-3%Li合金中の δ 相の転位による剪断⁸⁾
(200°C × 1000 min 時効材を5%引張変形)

転位により剪断されやすくなる。 δ 相が転位により一度剪断されると、その部分の断面積が小さくなり、後続の転位は δ 相をさらに剪断しやすくなるため、平面すべりが増大し、粒界への応力集中が大きくなり、粒界破壊が起りやすくなる。

また、時効の進行と共に粒界析出が生じ、PFZが形成されることが知られている。PFZはマトリックスより強度が低いため、この領域で優先的に塑性変形し、粒界破壊が起りやすくなる。

Al-Li系合金の低延性を改良するため、

- (1) 転位により剪断され難い析出相(θ' , S' , Al_3Zr 等)の微細分散
- (2) Zr等の添加や加工熱処理による結晶粒の微細化
- (3) 热処理条件の制御によるPFZや粒界析出の形成の抑制
- (4) Na等の微量不純物量の規制や水素ガス量の減少等の方法が考えられているが、実用Al-Li系合金の延性は後述のように必ずしも十分でなく、今後一層の改良が望まれる。

4. 航空機用Al-Li合金とその特性

4.1 合金組成

表2には、現在開発が進められているAl-Li系合金の化学成分と目標性能を示す。各合金のLi添加量は1.7~2.9%であり、約6~8%の密度低下と約12~18%の弾性係数向上を狙っている。また、開発合金は、2014, 2024, 6061, 7075等の既存の航空機用アルミニウム合金と同等以上の特性を得て、これらと代替することを目標としている。

4.2 機械的性質

表3に、現在開発されているAl-Li系合金の機械的性質、密度、弾性係数等を示す。2024合金や7075合金に比べて、密度は7~11%低下し、目標を満たしている。

8090合金の強度は2024合金と同等かそれ以上であり、目標通りの性能を示す。一方、7075合金の代替合金である2090合金やCP276合金では、溶体化処理後に数%の冷間加工を行ったT8材の強度は7075合金とほぼ同じであるが、冷間加工しないT6材では7075合金より強度は低い。Al-Li系合金の伸びは2024合金や7075合金よりもかなり小さい。

表4¹⁰⁾には8090合金厚板のL, LT及びST方向の機械的性質を示す。伸びや破壊靱性値は異方性が大きく、L方向に対しST方向では大きく低下している。さらに、厚板の肉厚方向の位置により強度が変化すること¹⁰⁾や、板材の圧延方向と60°の方向での強度低下といった強度の異方性が指摘されており^{10,16)}、加工熱処理やZr量の検討による改良が進められている。

以上のように、2024合金相当のAl-Li系合金の開発にはほぼ成功しているが、7075合金相当のより高強度のAl-Li系合金については、T6材の強度等にまだ問題を残していると考えられる。また、Al-Li系合金は伸びが低く改良が望まれるが、この合金の延性は前述のようなAl-Li系合金に特有な変形特性やNa, K等の不純物、

表2 Al-Li系合金の化学成分と目標性能

合 金	開発会社	化 学 成 分 (%)						目標性能
		Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	
8090 (Lital A)	ALCAN	2.2~2.7	1.0~1.6	0.6~1.3	0.04~0.16	0.30	0.20	2014-T 6
8091 (Lital B)		2.4~2.8	1.6~2.2	0.5~1.2	0.08~0.16	0.50	0.30	7075-T 6
8090 (Lital C)		2.2~2.7	1.0~1.6	0.6~1.3	0.04~0.16	0.30	0.20	2024-T 3
8090A (Alithalite A)	ALCOA	2.1~2.7	1.1~1.6	0.8~1.4	0.08~0.15	0.15	0.10	2024-T 3
2090 (Alithalite B)		1.9~2.6	2.4~3.0	0.25	0.08~0.15	0.12	0.10	7075-T 6
8192 (Alithalite C)		2.3~2.9	0.40~0.7	0.9~1.4	0.08~0.15	0.15	0.10	6061-T 6
8092 (Alithalite D)		2.1~2.7	0.50~0.8	0.9~1.4	0.08~0.15	0.15	0.10	7075-T 73
8090 (CP271)	Pechiney	2.2~2.7	1.0~1.6	0.6~1.3	0.04~0.16	0.30	0.20	2014-T 6
2091 (CP274)		1.7~2.3	1.8~2.5	1.1~1.9	0.04~0.16	0.30	0.20	2024-T 3
(CP276)		1.9~2.6	2.5~3.3	0.2~0.8	0.04~0.16	0.30	0.20	7075-T 6

表3 Al-Li系実用合金の諸特性(L方向)

開発会社	合 金	製 品 形 状	調 質	引 張 特 性			破壊革性値 K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	弾性係数 (GPa)	密 度 (g/cm ³)	文献
				引張強さ (MPa)	耐 力 (MPa)	伸 び (%)				
ALCOA	8090A	Alithalite A	厚 板	476	400	9	K_Q 45.6	78.6	2.55	9)
	2090	Alithalite B	厚 板	T8	569	530	7.9	42.5	78.6	9)
			薄 板	T8	563	512	5.2	—		2.59 13)
			鍛造品	T6	472	416	1	27.4 ⁽²⁾		9)
	8192	Alithalite C	厚 板	T6X	442	313	5	—	81.6	2.52 9)
ALCAN	8092	Alithalite D	厚 板		488	406	7.5	K_Q 45.3	78.6	2.55 9)
	8090	Lital A	厚 板	T651	495	450	6	37	79	16)
			薄 板	T6	455	365	4	K_c 80		2.54 10)
				T8	485	415	4	K_c 60		10)
	8091	Lital B	厚 板	T651	565	530	5	24	80	12)
			薄 板	T6	480	390	4.5	K_c 55		2.55 10)
				T8	505	440	4.5	K_c 50		10)
	8090	Lital C	厚 板	T3X51	470	395	6	K_Q 40		2.54 24)
			薄 板		430	360	5	K_c 90		10)
Pechiney	8090	CP 271	厚 板	T851 ⁽¹⁾	500	455	7	K_c 33	81	2.54 11)
	2091	CP 274	厚 板	T851 ⁽¹⁾	455	340	11	K_c 39	78	2.58 11)
			薄 板	T8 ⁽¹⁾	445	330	17	K_c 145		11)
ALCOA	2020			T6	579	531	3		77.2	2.73 3)
	2024			T3	490	350	16	44	73	2.77
	7075			T6	570	510	13	27	72	2.80

注： (1) LT 方向， (2) LS 方向

表4 8090 合金厚板 T651 材の各方向の機械的性質¹⁰⁾

方 向	L	T	ST
引張強さ (MPa)	495	480	435
耐 力 (MPa)	450	420	365
伸 び (%)	6	7	2
破壊革性値, K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	37	33	16
弾性係数 (GPa)	79	79	

水素ガス等により大きく影響される。特に Na, K, Ca 等は Li 地金から Al-Li 合金中に混入するため、その制御が必要とされる。図6¹⁴⁾に示すように Na 量が高くなると顕著な粒界破壊が起り、延性や革性は著しく低下することが知られている。このように多量の Na が存在すると、顕著な粒界脆化が起るが、10 ppm 以下程度の Na, K, Ca 等の不純物の挙動と延性への影響については不明な点が多く、十分に解明されていない。一方、Na, K 等

の不純物元素は室温で液相を形成しているため、低温の方が延性が良好であるとの説^{15,16)}もある。

また、Al-Li 合金は既存の高力アルミニウム合金より水素ガスを吸収しやすく、水素ガスを多量に吸収した場合には革性が著しく低下することが知られている¹⁷⁾。

4.3 革性

高力アルミニウム合金の革性は化学成分、熱処理条件、結晶粒組織等の影響を大きく受ける。革性は一般に地金純度が低下し、合金中の不溶性化合物等の第2分散相の量が増加すると低下するとされているが、Al-Li 系合金でも同様である。図7¹⁸⁾には2090合金 T8 材のシャルピー衝撃値と地金純度の関係を示す。Fe 量が増加すると衝撃値は著しく低下するため、革性向上には合金の高純化が必要とされる。

図8¹²⁾には8090合金厚板の平面ひずみ破壊革性値と190°C 時効時間の関係を示す。ピーク強度の得られる 16h 時効までは、マトリックスの強度の増加と共に破壊革性値は低下するが、16h 以上では破壊革性値はほぼ一定と

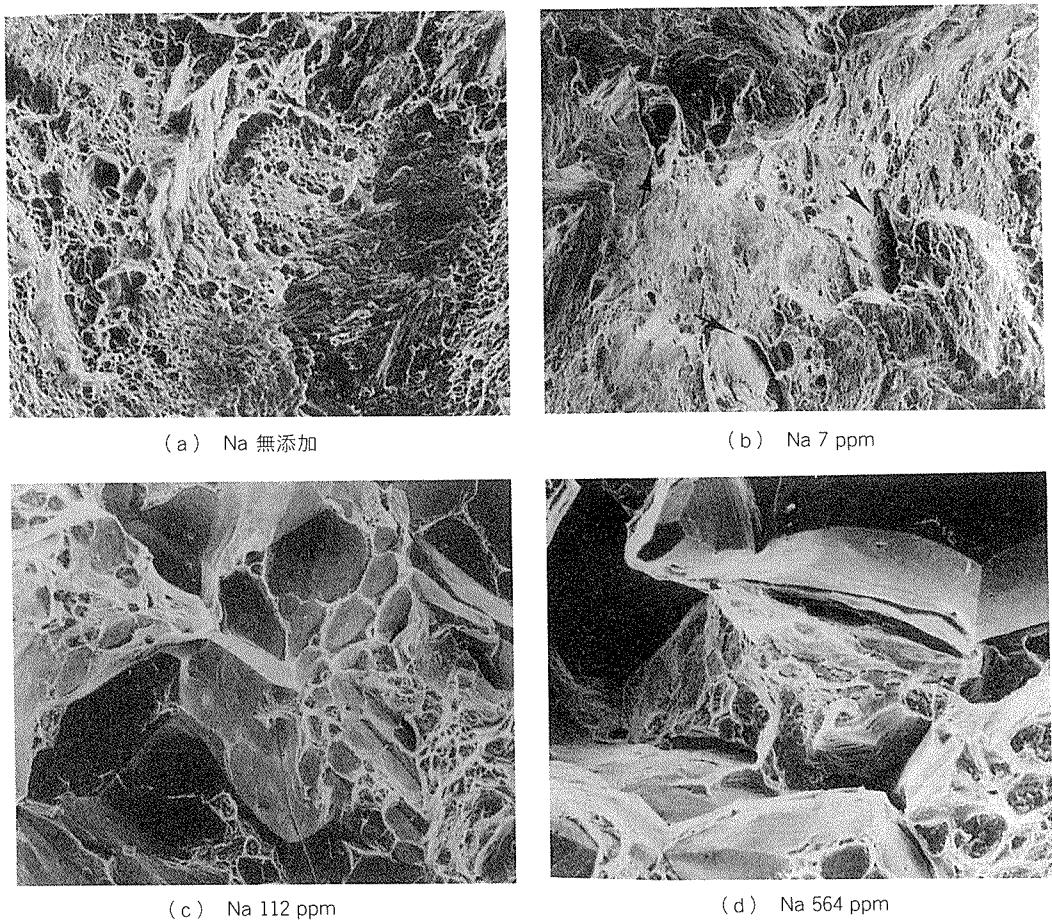


図6 Al-11.4at.%Li-0.09at.%Mn合金T4材の引張破断面のSEM写真¹⁴⁾ ($\times 200$)

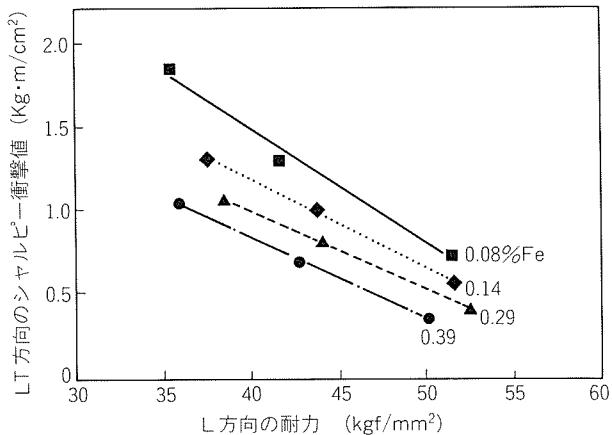


図7 2090合金T8材の強度と靭性に及ぼすFe量の影響¹⁸⁾

なる。8090合金のLital CはLital Aと同一組成の合金であるが、亜時効処理により靭性向上を試みている。

図9⁹⁾には2090合金T8厚板のL方向の強度と破壊靭性値の関係を示したが、2XXX系及び7XXX系の高力アルミニウム合金より強度と靭性のバランスが良い。

以上のように、Al-Li系合金の靭性はL方向やLT方向では比較的良好であり、ST方向の靭性はまだかなり低いが、実用化はほぼ可能と考えられる。

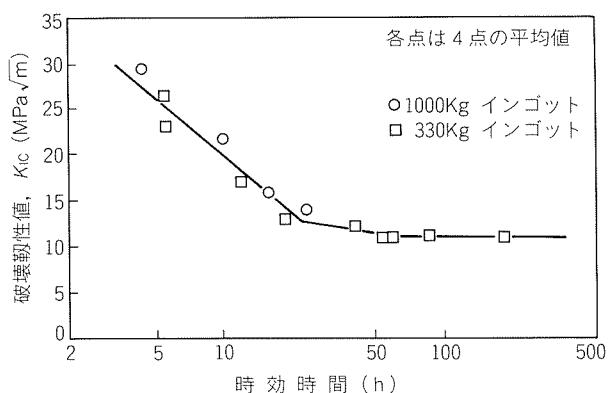


図8 Lital A (8090)合金の破壊靭性値 K_{IC} に及ぼす
190 °C 時効時間の影響¹²⁾

4.4 耐応力腐食割れ性

応力腐食割れの防止は、航空機機体構造材として極めて重要な問題である。応力腐食割れ感受性は、合金成分や熱処理に大きく依存している。現在使われている航空機用高力アルミニウム合金では、2XXX系合金は高温時効により、また7XXX系合金は特にT73処理と呼ばれる過時効処理により、耐応力腐食割れ性が向上することが知られている。

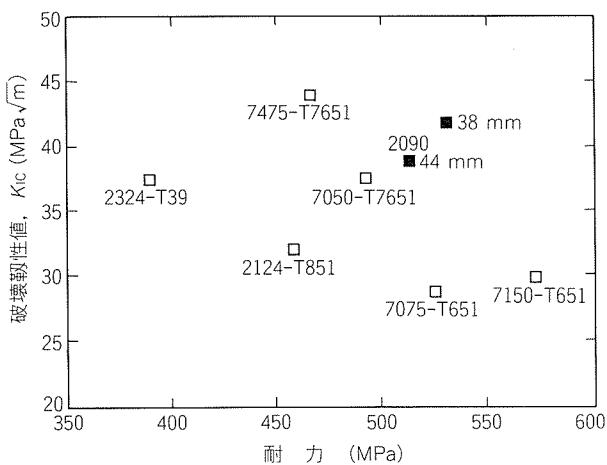


図9 2090合金T8厚板材と既存の高力アルミニウム合金との破壊靱性値及び耐力の比較(L方向)⁹⁾

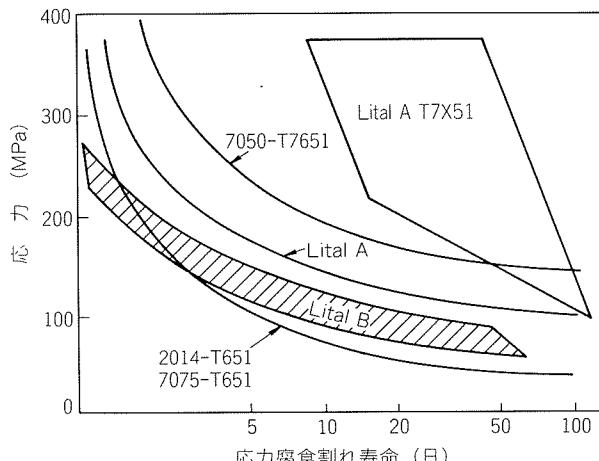


図10 Lital A 及び Lital B 合金 T651 材と従来合金との応力腐食割れ性の比較¹⁰⁾
(3.5% NaCl 交互浸漬)

Al-Li合金においても応力腐食割れ感受性に及ぼす合金成分や時効条件の影響に関し、幾つかの報告がなされている。図10¹⁰⁾には、Lital A(8090)合金及びLital B(8091)合金厚板の、肉厚方向の応力腐食割れ試験結果を示す。8090合金や8091合金は、2014合金や7075合金より耐応力腐食割れ性に優れており、特に8090合金の過時効材で良好である。8090合金が8091合金より耐応力腐食割れ性に優れているのは、Cu量が低いためと考えられる。Holroydら¹⁹⁾によれば、Cu量が2%以下のAl-Li系合金では、ピーク時効から過時効になると耐応力腐食割れ性がかなり改善されるが、2%以上では時効条件にかかわらず割れ感受性は高い。これに対し、2.7%Cuを含むAl-Li-Cu-Zr系の2090合金では、耐応力腐食割れ性は時効条件に依存し、ピーク時効、亜時効、過時効の順に劣る。これはT₁相(Al₂LiCu)の析出状態に関係するとの報告もある²⁰⁾。

応力腐食割れ下限界応力拡大係数(K_{ISCC})については、2090合金、2090合金共に時効時間が長くなると減少す

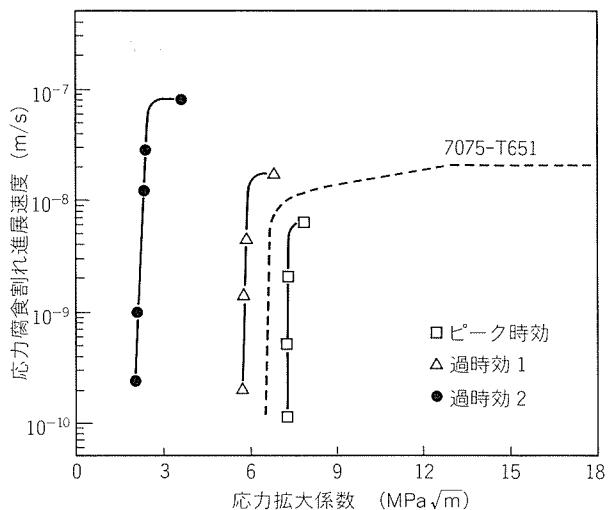


図11 2090合金の各種時効材の応力腐食割れ進展速度²¹⁾

る^{21,22)}。図11²¹⁾には、2090合金厚板の肉厚方向の応力腐食割れ進展速度と応力拡大係数の関係を示す。2090合金のピーク時効材は、7075合金T651材より耐応力腐食割れ性が優れている。

4.5 疲労特性

疲労特性は航空機の部品によっては極めて重要になる。航空機の主翼下面パネルや胴体パネルのように、疲労特性が重視される部材には、7XXX系合金に比べて強度は劣るが疲労特性に優れた2XXX系合金が使用されている。

Al-Li合金でも疲労特性に関して、幾つかの報告がなされている。8090(Lital C)、8090A(Alithalite A)、2091(CP274)等の各合金は2024合金の代替として、疲労特性や韌性を考慮して開発された合金である。

図12²⁴⁾には8090合金と2X24合金の疲労き裂進展速度を示す。疲労き裂進展速度は2024合金よりも8090合金が優れている。8090合金で、さらに疲労特性が問題となる場合には時効条件の工夫が必要で、ALCAN社では中強度を有するピーク時効のLital Aに対し亜時効のLital Cを区別して開発している。

図13⁹⁾には2XXX系及び7XXX系合金と比較した2090合金T8材厚板について引張荷重支配の主翼下面パネルを想定した疲労き裂進展寿命のシミュレート試験結果を示す。2090合金のシミュレートに耐えた飛行時間は他の合金の5倍以上であり、疲労き裂進展に対して非常に抵抗力のあることがわかる。

Al-Li合金の疲労に関するデータは、まだ十分とはいえないが、合金組成や熱処理条件を適切に制御すれば2024合金に代って使用可能と考えられる。

4.6 焼入れ性

合金の焼入れ性は、材料製造時には重要な問題であり、工業的には焼入れ性に優れた合金が望まれる。2024合金や7075合金に代表される既存の高力アルミニウム合金は

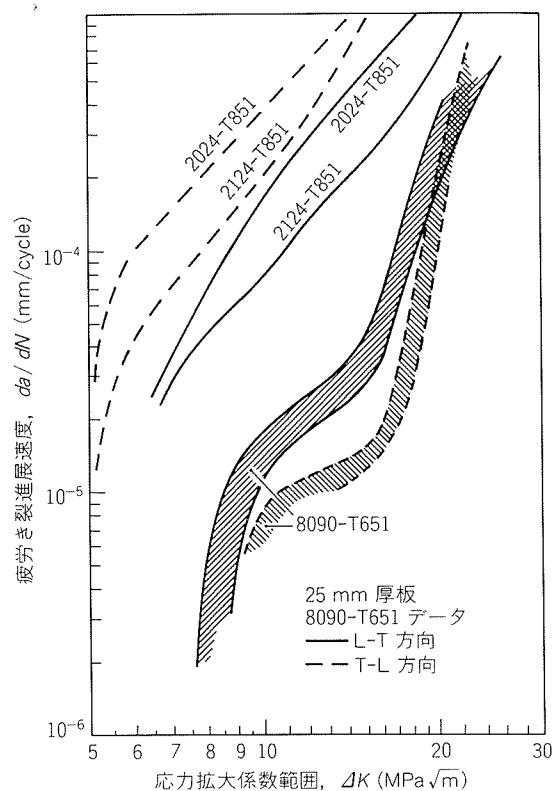


図12 2X24-T851 と 8090-T651 (Lital A) 厚板の疲労き裂進展速度の比較²⁴⁾

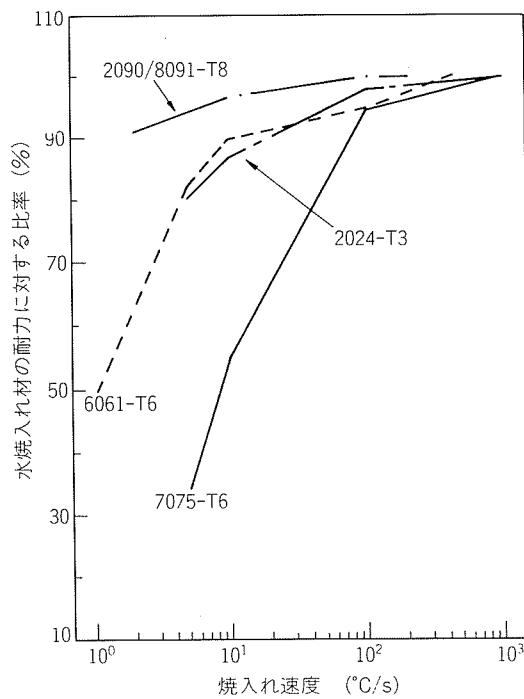


図14 Al-Li 系合金の焼入れ感受性¹⁸⁾

強度低下が小さい。著者らも Al-Li 系合金の焼入れ感受性について検討し、8090合金の焼入れ性が7475合金より著しく優れていることを確認している²⁵⁾。

以上のように、Al-Li 系合金は既存の高力アルミニウム合金より焼入れ性が著しく優れているため、厚板、大型鍛造品等の焼入れ性が問題となる用途に適している。Al-Li 系合金の焼入れ性が良いのは、Al-Li 系合金の主たる硬化相である β' が比較的安定で、冷却速度が遅くても粗大析出しないためと考えられる。

4.7 超塑性

Al-Li 系合金に適度な加工熱処理を施すと、超塑性特性が得られることが知られている。表5²⁶⁾には Al-Li, Al-Li-Zr, Al-Li-Mg-Zr, Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金などの超塑性特性を7475合金と比較して示す。Al-Li-Mg-Zr 合金や Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金は、 10^{-2} ~ 10^{-3} /s の高ひずみ速度域でも高温引張伸びが大きく、 10^{-4} /s のひずみ速度域でしか超塑性を示さない7475合金

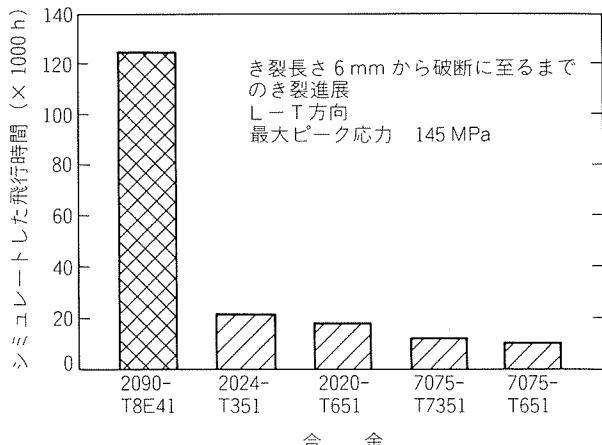


図13 F/A-18 下部翼を想定した 2090-T8 厚板材と他の合金との疲労き裂進展寿命の比較⁹⁾

焼入れ性が悪いため、溶体化処理温度からの冷却速度が小さくなると、強度が著しく低下する問題がある。これらの合金には、結晶粒微細化や応力腐食割れ防止のため Mn や Cr が添加されているが、溶体化処理温度から徐冷すると平衡相が Mn や Cr の金属間化合物に優先析出し、その後の時効硬化に寄与せず、そのため、強度が低下すると考えられている。

図14¹⁸⁾には Al-Li 系の8090合金と2090合金の焼入れ感受性を既存の高力アルミニウム合金と比較して示す。8090合金や2090合金は、2024合金や7075合金より焼入れ性が著しく優れており、溶体化処理温度から徐冷しても

表5 Al-Li 系合金と 7475 合金の超塑性特性²⁶⁾

合 金	ひずみ速度 (S ⁻¹)	高温引張伸び (%)				
		430°C	450°C	480°C	500°C	510°C
Al-2Li	1.3×10^{-3}	—	210	320	190	—
Al-3.3Li-0.15Zr	8.6×10^{-3}	—	260	220	—	150
Al-2.7Li-2.8Mg-0.15Zr	1.6×10^{-2}	490	680	490	450	—
Al-2.5Li-1.2Cu-0.5Mg-0.1Zr	8.6×10^{-3}	—	360	590	875	810
7475	5.6×10^{-4}	—	—	—	300	480

より、優れた超塑性特性を示す。

以上のように、Al-Li 系合金は 7475 合金より 1 桁大きいひずみ速度で超塑性特性を示すため、高速成形可能な超塑性材料として有望であり、8090, 2090などの実用 Al-Li 合金による航空機部品も既に試作され、実用化が進められている。

4.8 耐食性

金属リチウムが極めて活性なことから、Al-Li 合金の耐食性が懸念される。表 6²⁷⁾には塩水噴霧試験による Lital A 及び Lital B 合金の耐食性を示したが、腐食減量やピット深さは 2XXX 系合金や 7XXX 系合金より小さく、耐食性は良い。

表 6 塩水噴霧に42日間暴露した後の重量減
(mg/cm²) と平均孔食深さ²⁷⁾

合 金	薄 板		厚 板		押出材
	1.6mm	11mm	25mm	25mm	
Lital A (190°C × 16h)	0.27 ⁽¹⁾ (0.021)	0.40	0.45 (0.030)	0.65 (0.037)	
Lital B (190°C × 16h)	—	—	0.71 (0.025)	—	
2014-T6	3.40 (0.100)	—	—	—	
7075-T6	3.29 (0.050)	—	2.52 (0.022)	—	
7010-T76	—	—	2.81 (0.161)	—	

注：(1) 170°C × 8 h 時効

(2) ()内は平均孔食深さ (mm)

しかしながら、航空機材料としては一般腐食とともに剥離腐食についても配慮が必要とされる。既存の 7XXX 系合金では、T76 处理と称するやや過時効の熱処理により剥離腐食を防止している。Sheppard ら²⁸⁾は押出材の EXCO 法による剥離腐食試験で、Al-Mg-Li 合金は極めて良好であるが、Cu を加えた Al-Mg-Li-Cu 系合金では Cu 量の増加に伴って剥離腐食しやすくなると報告している。

図 15²⁷⁾には 8090 及び 8091 合金の各種試験方法による剥離腐食試験結果を示す。試験方法により結果はやや異なるが、厚板材や押出材ではピーク時効よりも過時効の方が良好で、また、肉厚中心部よりも表層部の方が良好な傾向にある。これに対し、薄板材の海洋性霧囲気腐食試験では時効時間とともに剥離腐食が改善されるのに対し、EXCO 法では極めて劣化し、全く逆の結果となっている。

剥離腐食に対しては今後試験方法の検討、評価方法の確立等が必要とされる。

5. Al-Li 系合金の製造法

Al-Li 系合金の製造法には、従来のインゴット冶金(I/M)法と粉末冶金(P/M)法がある。現在実用化が進められている Al-Li 系合金は、そのほとんどが I/M 法によるものであり、P/M 法による合金開発や実用化の試みは少ない。

INCO 社では、メカニカル・アロイング法により IN-905XL 合金 (Al-4%Mg-1.5%Li-0.4%O-1.2%C 系) を開発している。表 7²⁹⁾にはこの合金の諸特性を示す。

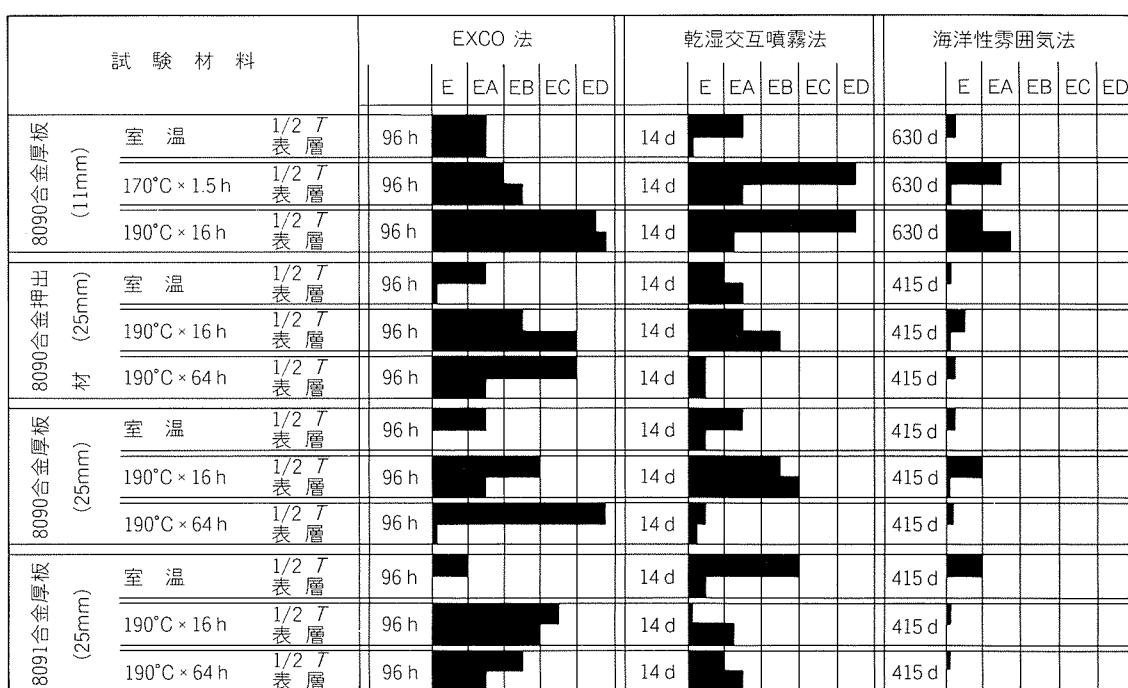


図 15 Al-Li-Cu-Mg 合金の厚板及び押出材の剥離試験の目視評価結果²⁷⁾

表7 メカニカル・アロイング法による
IN-905XL合金の諸特性²⁹⁾

特 性	IN-905XL	Al-5Mg-1.5Li (I/M)	7075-T73
耐力 (MPa)	450	190	440
引張強さ (MPa)	520	340	500
伸び (%)	9	18	13
破壊革性値 (MPa \sqrt{m})	30	—	29
密度 (g/cm ³)	2.58	2.55	2.80
弾性係数 (GPa)	78	76	69

IN-905XL合金は低密度・高弾性に加えて7075-T73材とほぼ同等の特性を有している。

I/M法によれば、P/M法より低成本で大型材の製造が可能となるが、製造上の最大の問題は溶解鋳造法である。

Al-Li系合金を大気中で溶解する際には、溶湯と雰囲気が反応し、Li損失が大きいばかりでなく、大量に形成される酸化物の巻込みが問題となる。さらに、Al-Li系合金溶湯は既存の高力アルミニウム合金より1桁多いH₂ガスを吸収することが知られており、鋳塊欠陥や靱性低下の原因となる。したがって、Al-Li系合金の溶解は溶湯酸化やH₂ガス吸収防止のため、Arガス等の不活性ガス雰囲気中で行う必要がある。Al-Li系合金溶湯は溶解炉の耐火材とも反応して浸食するため、溶解炉の耐火材の選定も重要な課題である。

Al-Li系合金のDC鋳造時に、溶湯と冷却水が直接触れると激しく反応することが知られている。この傾向は、Liを1.5%以上含む場合に特に顕著であり、しばしば大爆発を生じることがあるため、安全性の高い鋳造法

の開発が必要とされる。そのため、ALCOA社ではDC鋳造時の冷却媒として、Al-Li系合金溶湯との反応性が低く、しかも、冷却能に優れたエチレン・グリコール系冷媒を開発³⁰⁾し、これを使用して大型鋳塊の製造を行っている³¹⁾。

また、Al-Li系合金の新しい鋳造法として、鋳造時の湯漏れによる溶湯爆発を防止するため、ピット内に冷却水をためない鋳造法³²⁾とか、Al-Li系合金溶湯と冷却水が直接接触しないクラッド鋳造法³³⁾が開発されている。

Al-Li系合金鋳塊の圧延、押出、鍛造等の展伸加工性は比較的良好であり、製造上特別な問題はないと考えられる。特にAl-Li系合金は熱間押出性に優れており、薄肉形材の高速押出も可能である。

Al-Li系合金を熱処理する際には、熱処理雰囲気の制御が必要とされる。Al-Li系合金を大気中で溶体化処理する場合には表層部で顕著な脱Liが生じ、その部分の強度が著しく低下する問題がある。図16³⁴⁾には、Al-3.1%Li合金板を大気中及びAr中で熱処理した場合の板厚方向のビッカース硬さ分布を示す。Ar雰囲気中で熱処理する場合には、表層部の硬さ低下は小さいが、大気中で熱処理すると硬さ低下が著しい。したがって、Al-Li系合金の熱処理は、Arガス等の不活性ガス雰囲気やソルトバス中で行うことが望ましい。

以上のように、Al-Li系合金の製造には種々の問題があるが、今後、低成本で安全性の高い鋳造法の開発が望まれる。

6. おわりに

航空機用低密度・高弾性Al-Li系合金の開発動向を

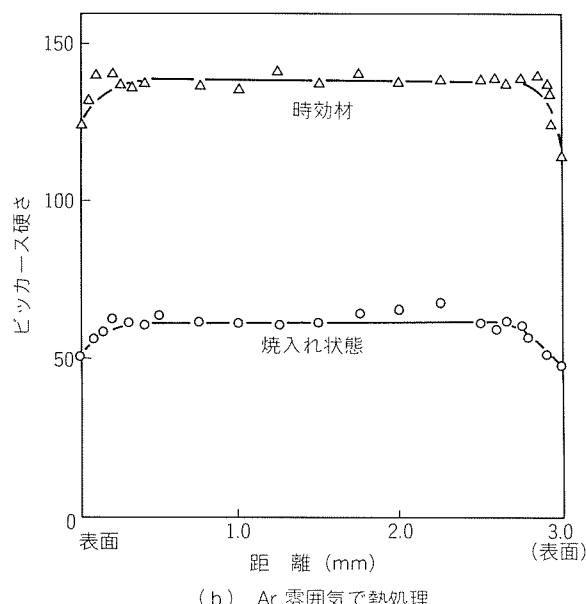
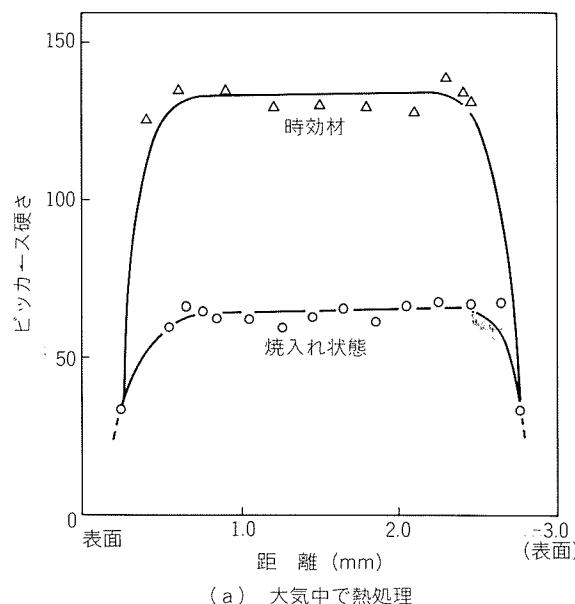


図16 Al-3.1%Li合金板の板厚方向の硬さ分布と熱処理雰囲気の関係
(550°C×3h 溶体化→200°C×16.7h 時効)³⁴⁾

取りまとめたが、Al-Li 系合金は優れた特性を有しており、1990年以降に従来の高力アルミニウム合金に代って航空機に使用されると考えられる。そのためには、今後、合金の強度や韌性をさらに向上させると共に、低コストの製造技術の確立が望まれる。

参考文献

- 1) W. E. Quist, G. H. Narayanan and A. L. Wingert : *Aluminium-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al., AIME (1983), 313.
- 2) E. H. Spuhler, A. K. Knoll and J. G. Kaufman : Metal Progress, (Jun. 1960), 80.
- 3) E. S. Balmuth and R. Schmidt : *Aluminium-Lithium Alloys I*, ed. by T.H. Sanders, Jr. et al., AIME (1981), 70.
- 4) 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実 : 日本金属学会会報, 23(1984), 172.
- 5) B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdale : J. Mat. Sci., 17 (1982), 461.
- 6) H. M. Flower and P. J. Gregson : Materials Science and Techn., 3 (1987), 81.
- 7) 根本 実, 美浦康宏, 古川 稔 : 軽金属, 36 (1986), 685.
- 8) M. Tamura, T. Mori and T. Nakamura : Trans. JIM, 14 (1973), 355.
- 9) P. E. Bretz and R. R. Sawtell : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals, (1986), 47.
- 10) M. A. Reynolds, A. Gray, E. Creed, R. M. Jordan and A. P. Titchener : ibid., 57.
- 11) Cegedur Pechiney : *Aluminium-Lithium Alloys*, (1987).
- 12) C. J. Peel, B. Evans and D. McDarmaid : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals (1986), 26.
- 13) S. Fox, H. M. Flower and D.S. McDarmaid : *Aluminium Alloys Their Physical and Mechanical Properties, Vol. II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al., EMAS (1986), 939.
- 14) A. K. Vasudevan, A. C. Miller and M. M. Kersker : *Aluminium-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al., AIME (1983), 181.
- 15) D. Webster : Metal Progress, (Mar. 1984), 33.
- 16) D. Webster : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals (1986), 602.
- 17) D. P. Hill, D. N. Williams and C. E. Mobley : *Aluminium-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al., AIME (1983), 201.
- 18) R. F. Ashton, D. S. Thompson and F. W. Gayle : *Aluminium Alloys Their Physical and Mechanical Properties, Vol. I*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al., EMAS (1986), 403.
- 19) N. J. H. Holroyd, A. Gray, G. M. Scamans and R. Hermann : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals (1986), 310.
- 20) E. I. Meletis, J. M. Sater and T. H. Sanders, Jr. : *Aluminium Alloys Their Physical and Mechanical Properties, Vol. II*, EMAS (1986), 1157.
- 21) E. I. Meletis : Proc. of Inter. Confer. on Fatigue, Corrosion Cracking, Fracture Mechanics and Failure Analysis, USA (1985), 315.
- 22) A. K. Vasudevan, P. R. Ziman, S. C. Jha and T. H. Sanders, Jr. : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals (1986), 303.
- 23) P. Meyer and B. Dubost : ibid., 37.
- 24) ALCAN Aerospace : Aluminium-Lithium Alloys Data Update, (Jun. 1987).
- 25) 平野清一, 吉田英雄, 宇野照生 : 軽金属学会第70回春期大会講演概要, (1986), 41.
- 26) R. Grimes and W. S. Miller : *Aluminium-Lithium Alloys II*, ed. by T. H. Sanders, Jr. et al., AIME (1983), 153.
- 27) P. L. Lane, J. A. Gray and C. J. E. Smith : *Aluminium-Lithium Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Inst. of Metals, (1986), 273.
- 28) T. Sheppard and N. C. Parson : Material Science and Techn. 3 (1987), 345.
- 29) R. J. Bridges, J. W. Brooks and P. S. Gilman : *Advanced Materials Research and Develop. for Transport*, Strasbourg (1985), 85.
- 30) 米国特許 4556535 (1985).
- 31) J. E. Jacoby : Proc. of 4 th Inter. Aluminium-Lithium Confer., Paris (1986), 64.
- 32) 特許公開 180656 (1985).
- 33) 米国特許 4567936 (1986).
- 34) 植田洋史, 松井昭彦, 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実 : 日本金属学会誌, 49 (1985), 562.

技術資料

航空機用アルミニウム合金の最近の研究
その2. 超塑性合金とその成形*

吉田英雄** 田中宏樹***
土田信****

Recent R&D of Aluminium Alloys for
Aircraft Applications
Part 2. Superplastic Alloys and Their Forming

Hideo Yoshida, Hiroki Tanaka and Shin Tsuchida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

航空機用アルミニウム合金の最近の研究

その2. 超塑性合金とその成形*

吉田英雄** 田中宏樹***
土田信****

Recent R&D of Aluminium Alloys for Aircraft Applications

Part 2. Superplastic Alloys and Their Forming

Hideo Yoshida, Hiroki Tanaka and Shin Tsuchida

Superplastic aluminium alloys and their forming are reviewed. General characteristics of superplasticity and its evaluation are briefly summarized and the grain refining methods of materials to obtain superplasticity are explained according to J. A. Wert. Especially, it is emphasized the mechanism of grain refinement in the high strength aluminium alloys is developed by the investigation of intermediate thermomechanical treatment. The recent studies of superplasticity and the forming in 7475, Al-Li alloys (8090, 2090), P/M alloys and Metal Matrix Composites are described.

1. はじめに

超塑性とは、ある条件下で変形すると低応力で異常に大きな延性を示す現象である。引張変形ではネッキングを生じないで数100%の伸びを示す。この異常に大きな延性を初めて見出したのはZn-Al-Cu三元共晶合金の曲げ加工性を研究していたRosenhainら(1920年)である。共晶合金の異常伸びに着目して詳細な検討を行ったのはPearson(1934年)で、Bi-Pb共晶合金が高温で2,000%にも及ぶ伸びを示すことを報告している。1945年、ソ連邦においてBochvarはZn-15~25%Al合金で異常に大きな延性を認めることとなり、これを「超塑性」と名づけた。ソ連邦の研究が1962年Underwoodによって紹介されたのを契機として、米国のBackhofenらはその機構を含めた本格的な研究を始めた^{1~4)}。一方、実用化研究も始まり、IBMでZn-22%Al共析合金が工業化さ

れた。これは今日、SPZの名称で知られている合金である。1970年代に入り、航空機関係ではオイルショックを契機に省エネルギーの観点から機体材料の軽量化とともに、超塑性成形による機体部品の一体化加工が注目を浴びることとなった。現在、特にチタン合金やアルミニウム合金の超塑性を利用した一体化加工法の実用化研究が航空機メーカーを中心に精力的に行われている^{5,6)}。また、航空機のジェットエンジン用タービンディスクには、ニッケル基合金が用いられているが、これは通常の熱間加工法では加工が困難であるが超塑性恒温鍛造を利用するか加工が可能となるもので、現在要求されている高温強度の改良にも、超塑性加工の利用が鍵となっている^{6~9)}。

以上のように、複雑部品の一体化加工や難加工材の加工への超塑性利用の関心が高まっている。本報では、超塑性の一般的特徴とその評価法や超塑性を得るための結晶粒微細化法を述べた後、高力アルミニウム合金の超塑性化とその航空機への応用、さらに最近の超塑性材料や成形法の動向について述べることにする⁵⁾。ニッケル基合金の超塑性については、通産省の次世代産業基盤技術開発プロジェクトで取組まれていて、幾つかの論文や報告書が発表されているので、それらを参照されたい^{6~8)}。

* 日本国金属学会・日本鉄鋼協会東海支部講習会「最近の機能性材料とその応用」(昭和62年10月、於・名古屋市)にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部 副主任研究員

*** 技術研究所金属材料研究部

**** 技術研究所金属材料研究部 主任研究員

2. 超塑性の特徴とその評価方法

超塑性は、結晶粒径が約 $10\mu\text{m}$ 以下である場合、特定の温度とひずみ速度で生じる。また、変態を生じる合金では、変態点を上下するような熱サイクルを与えると超塑性を生じる。前者の場合は微細結晶粒超塑性あるいは恒温超塑性、後者は変態超塑性と呼ばれている²⁾。表1に現在、研究開発の対象となっている超塑性材料とその特徴を示す⁹⁾。この表には、超塑性の指標として m 値と伸びが示されているが、この m 値について次に述べることにする。

微細結晶粒を有する材料を、ある温度で引張変形すると、変形応力が一定の定常変形を示す。この時の変形応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は次式で表わされる。

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

ここで、 K は定数、 m はひずみ速度感受性を示すパラメータである。

一方、定常変形での荷重を P 、断面積を A （原断面積を A_0 ）とするひずみ速度は次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt} \ln(A_0/A) = -(1/A) \cdot dA/dt \quad (2)$$

式(1)、(2)より

$$-dA/dt = A \cdot \dot{\epsilon} = (P/K)^{1/m} / A^{(1-m)/m} \quad (3)$$

式(3)より、 $m = 1$ の場合は

$$-dA/dt = P/K \text{ (const.)} \quad (4)$$

となり、断面積が変化しても、断面積の減少速度は一定に保たれ、大きな伸びの得られることがわかる。一方、 $m < 1$ であると、変形が進み A が減少するにつれて、断面減少速度が増大し、より早期に破断することになる。Backhofen は、 m 値と伸びのおおよその対応関係を示した上で、超塑性と称し得る伸びは $m \geq 0.3$ の変形条件下で得られるとした²⁾。

微細結晶粒組織を有する材料の変形応力に及ぼすひずみ速度の影響を調べると、図1に示すようにS字状となり、この曲線の傾きから m 値が求められる。この m 値の曲線は図1から分るように、中間領域でピークを形成し、三つの領域に分けられる。中間領域2が超塑性を示す範囲である。 m 値が大きいほど超塑性を示すのは、わずかなひずみ速度の変動に対しても変形応力 σ が大きく変化することによる。すなわち、ネッキングが発生すると、その部分のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が増加して変形応力は大きくなつて変形を隣接する個所へ移行させることができ、ネッキングの発達が阻止されるものと考えられる。なお、図1に示すS字状曲線から m 値を求める方法では何本もの引張試験片が必要になるため、ひずみ速度急変法により一本の引張試験片から m 値を求めることが多い^{1,3,4)}。これらのことから、微細結晶粒組織を有する材料の超塑性は適正な温度及びひずみ速度の変形条件下で顕著となり、

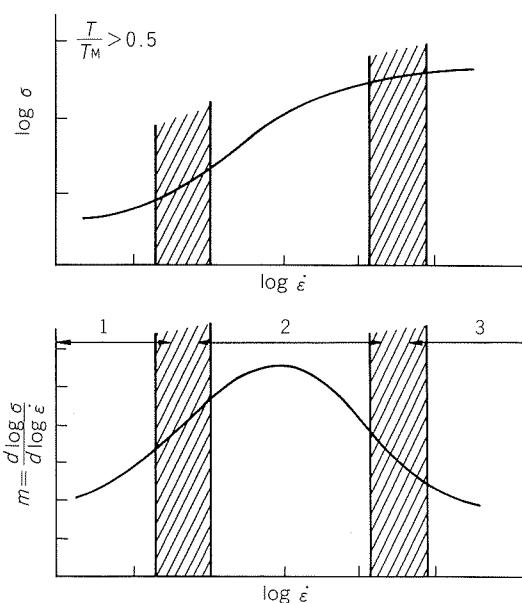


図1 変形応力 σ 並びに m 値のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ に対する関係の模式図¹⁾

超塑性変形時の変形応力は比較的低く、また、ひずみ速度に対して非常に敏感であるといえる。

超塑性を表わす m 値は、もう一つの指標である伸び値と比較的良い相関がある。アルミニウム合金の成形性に及ぼす変形温度の影響を図2に模式的に示す¹⁰⁾。一般的に引張試験温度が高温になるほど、 m 値や伸びは大きくなる傾向がある。200~450°Cは温間加工の領域である。安定な微細粒を有するアルミニウム合金の場合には、ほぼ 400°C 以上が超塑性を示す温度域と言われている。

なお、超塑性の評価方法には一軸の引張試験の他に、

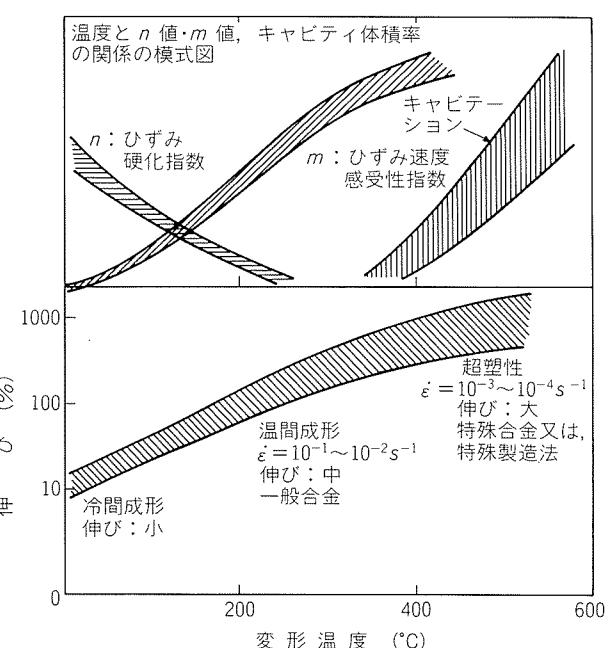


図2 一軸引張試験によるアルミニウム合金の成形性¹⁰⁾

表1 主な研究対象・開発超塑性材料⁹⁾

合金系	名 称	組 成 (wt. %)	温 度 (°C)	最高m値	最大伸び (%)	備 考
Al 合金	AA 7075	Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.3 Cr	500~520	0.7	800	粒径: 12~20 μm 他に AA 7475 あり
	Supral 100	Al-6 Cu-0.4 Zr-0.25 Mg-0.1 Fe-0.05 Zn	350~475	0.5	>1,000	1~2 μm の亜結晶粒, 他に Mg を多くし, Ge, Si 添加の 210, 220 あり
	A 8090	Al-2.5 Li-1.2 Cu-0.7 Mg-0.12 Zr	500~540	約 0.6	875	粒径: 約 2 μm, 他に 8091, 2090 あり
	NEOPRAL	Al-5 Mg-0.6 Cu-0.7 Mn-0.15 Cr	545	0.85	>700	強加工, 再結晶
Cu 合金	4/6 Brass	Cu-40 Zn	600	0.7	460	αβ 2 相合金, 粒径: 約 4 μm
	C 6301	Cu-10 Al-6 Ni-4 Fe-1 Mn	800	0.4~0.68	5,500	強加工, 再結晶
Ni 合金	IN-100	Ni-10 Cr-15 Co-4.5 Ti-5.5 Al-3 Mo	927~1,093	0.5	1,300	粉末焼結, 押出材
	Mod. IN-100	Ni-0.06C-12.5Cr-3.5Mo-18.5Co-4.5Ti-5Al-0.05 Zr-0.02 B-0.03W-0.09 Fe-0.65 V	1,050 ~1,100	—	560	アトマイズ, H I P, 熱延, 焼なまし
	TMP-7	Ni-0.07 C-8.1 Cr-8.3 Co-0.8 Ti-5 Al-0.05 Zr-0.01 B-12.4 W-4.5 Ta-0.9 Hf	1,050	—	—	アトマイズ, H I P, 押出し, 粒径: 約 2 μm
Ti 合金	IMI 318	Ti-6 Al-4 V	800~1,000	0.85	1,000	αβ 2 相合金, 粒径: < 6 μm
	GT-33	Ti-6.5 Al-1.4 V-1.4 Sn-1.0 Zr-2.9 Mo-2.1 Cr-1.7 Fe-0.110	850	—	698	アトマイズ, H I P
Zn 合金	SPZ	Zn-22 Al	200~300	0.45~0.6	500~1,500	共析合金, 粒径: 1 μm, Cu, Mg で強化の 200, 300, 400 あり
Fe 合金	共析鋼	Fe-0.8 C	704	0.35	100	α域加工 or 焼入マルテンを急熱急冷する。α = 2 μm, Fe ₃ C = 0.4 μm
	超過共析鋼 (UHC)	Fe-1.3~1.9 C	600~800	0.5	750	加工熱処理, α 域加工, α = 0.5~1.5 μm, Fe ₃ C = 0.1~0.5 μm
	白 銑	Fe-2.1 C	650	0.5	526	加工熱処理あるいは粉末 HIP (685°C), α 域加工
	軸受鋼 (SUJ-2)	Fe-0.75C-0.29Si-0.32 Mn-1.29Cr-0.02Mo-0.015P	730	0.33	850	α 域加工, 熱サイクル α = 0.8 μm, Fe ₃ C = 0.3 μm
	高強度低合金鋼 (HSLA)	Fe-0.15C-0.19Si-1.16 Mn-0.014 Al-0.014Nb-0.019 P	790	0.6	738	溶体化, 氷冷, 冷延, 焼なまし, 氷冷, αγ 2 相, 粒径 = 4 μm
	合 金 鋼	Fe-1.5 Ni-1.0 P	800~900	0.5	400	熱間加工, 加熱水冷 αγ 2 相組織
	高速度工具鋼	Fe-1.25 C-4 Cr-5Mo-6 W-3 V-8 Co-<0.35 Si-<0.3 Mn	1,000	—	332	溶体化, 热延, 焼なまし 粒径 = 4.6 μm
	Fe-Cu	Fe-50 Cu	800	0.32	300	アトマイズ粉焼結, 粒径 = 1 μm
	δ/γ 二相ステンレス鋼	Fe-0.017C-24.7Cr-6.8 Ni-2.8 Mo-0.85 Mn-0.46 Cu-0.8 W-0.48Si-0.025 P-0.143 N	950~1,050	0.5	2,000	変形中 σ相析出し, 微細化

コーンフォーミング試験 (cone forming test) がある。この試験では円錐形のダイスを用い、ガス圧で張出し、その高さと高さの時間変化から板のひずみ量及びひずみ速度を計算して m 値を求めることができる^{11,12)}。

3. 加工熱処理法

3.1 結晶粒微細化法

超塑性を示すためには、結晶粒の微細化が必要とされている。Wert はこの微細化のための方法を、①相変態による方法、②二相合金の加工による方法、③二相合金の相分離による方法、④再結晶による方法、の四つに分類して紹介している。図 3 はその模式図である¹³⁾。

相変態を利用した方法では、鋼の場合がよく知られており、変態点近傍で加熱、冷却を繰返すと α/γ 相間の相変態により結晶粒が微細化する。高張力低合金鋼の制御圧延は、この技術の延長線上にある。二相合金の加工による方法では、予め二相組織を持つ共晶合金や共析合金に圧延や引抜きで強加工を与えて伸長、かつ、分断させた後、焼純して球状の等軸微細粒組織を得る。Zn-Al 合金や Al-Ca, Al-Cu, Al-Ni 共晶合金の超塑性化にこの方法が用いられる。二相合金の相分離による方法は、マルテンサイト組織や過飽和固溶体のような非平衡状態を、焼純により二相に分離させて微細組織を作るもので、焼純の前に温間加工すると細粒化が促進される。Zn-Al 合金に対して用いられている。再結晶による方法には、不連続再結晶と連続再結晶による二種類があり、アルミ

ニウム合金では比較的よく利用されている。前者では核生成・成長により新しい方位の微細粒を生じ、後者はその場再結晶とも呼ばれ、加工組織の方位を保ったまま亜結晶粒が成長して微細粒になる。後述する Al-Zn-Mg-Cu 系の 7475 合金の結晶粒微細化では $1 \mu\text{m}$ 程度の粗大粒子を分散させて不連続再結晶させている。一方、連続再結晶を生じさせるには、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子を高密度に分散させて不連続再結晶を抑制させることが必要である。Al-Cu-Zr 合金の Supral 100 は、この機構を利用して高温変形中に結晶粒を微細化している。

3.2 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の加工熱処理^{14,15,16)}

1970年代は航空機の軽量化をはかり、かつ、安全性を高める必要から強度、破壊靭性、疲労特性、耐応力腐食割れ性等を向上させるために、航空機用高力アルミニウム合金の加工熱処理が研究された時期である。特に厚板材では、板厚方向の靭性が低いのが問題であった。このため、幾つかの加工熱処理が開発され、この過程で結晶粒が微細化されることが明らかとなった。

従来の熱間圧延では、圧延温度が比較的高いために、熱間圧延後の熱処理でも再結晶しにくく、铸造欠陥（不純物の偏析など）が結晶粒界に残存しやすい欠点があった。このため、Di Russo らは図 4 に示すように、鋳塊を低温で熱処理した後、 330°C で温間加工を行い、その温度から急冷し、さらに高温へ急熱して再結晶させる加工法を開発した^{14,16)}。この処理により、铸造組織は完全に消失し、微細な再結晶粒の得られることが明らかになった。このようにして得られた圧延板を従来と同様な方法で熱間・冷間加工、熱処理すると、従来材より靭性・延性に優れた材料が得られた。また、Waldman らは図 5 に示すように、鋳塊を高温で熱処理後炉冷し、温間加工 → 急熱再結晶というプロセスを開発し、同じような微細再結晶組織を得ることに成功した^{15,16)}。Di Russo や Waldman らの加工熱処理は中間加工熱処理 (Intermediate Thermomechanical Treatment : ITMT) と呼ばれているが、彼等の方法を区別するためにそれぞれの研究機関の略称を付けて、前者を ISML-ITMT、後者を FA-ITMT と称している。いずれの方法でも、鋳塊の熱処理により Zn, Mg, Cu などの溶質原子をマトリックスから析出させた後、温間加工により亜結晶粒組織を形成させて急冷し、さらに、急熱処理により再結晶させている。この考え方を発展させ、 $10 \mu\text{m}$ 程度の微細結晶粒を作ることに成功したのが、前述の Wert らである。かれらのプロセスは次節で紹介する。

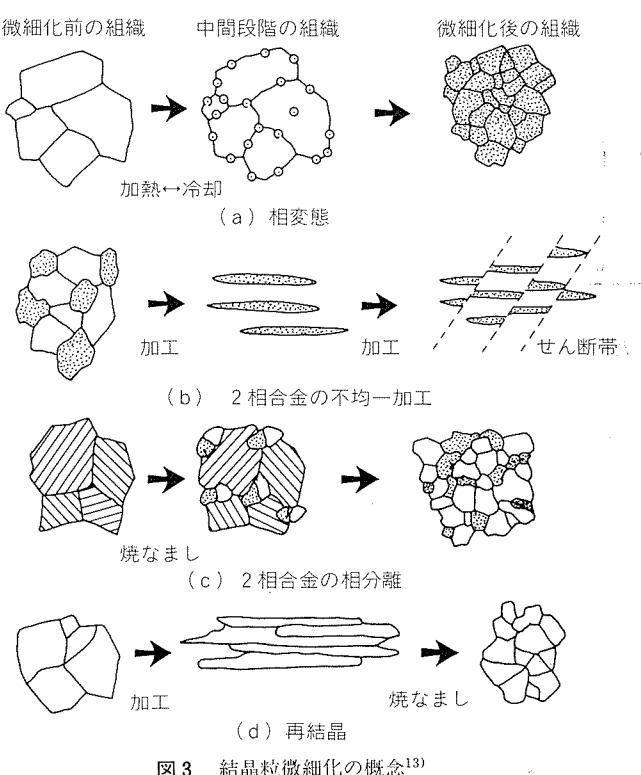
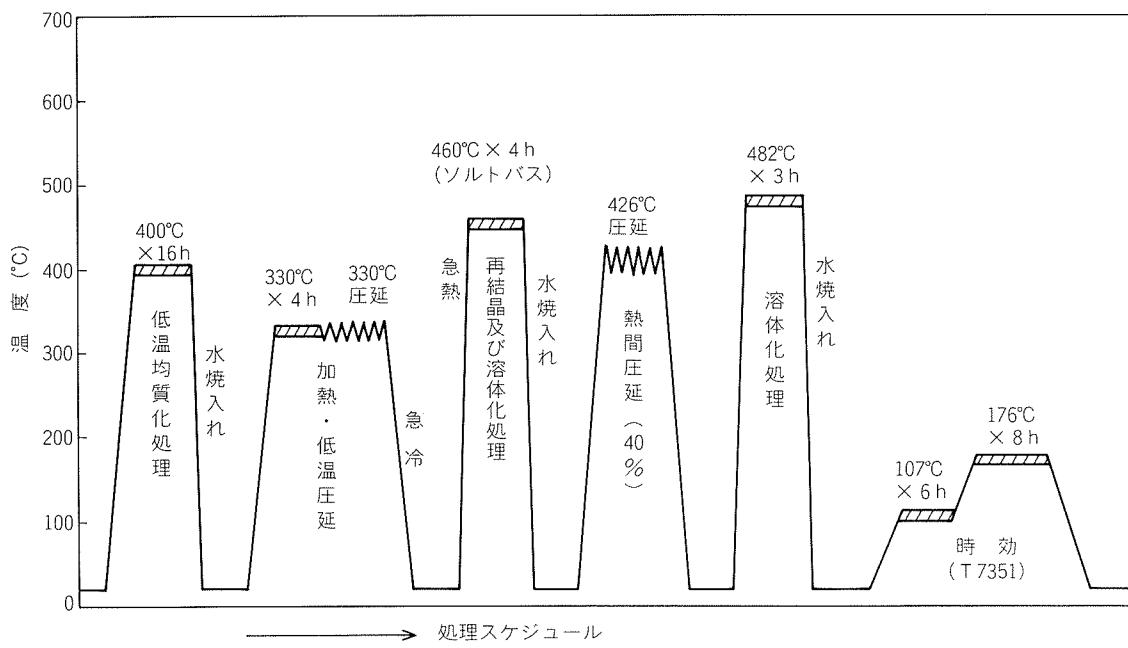
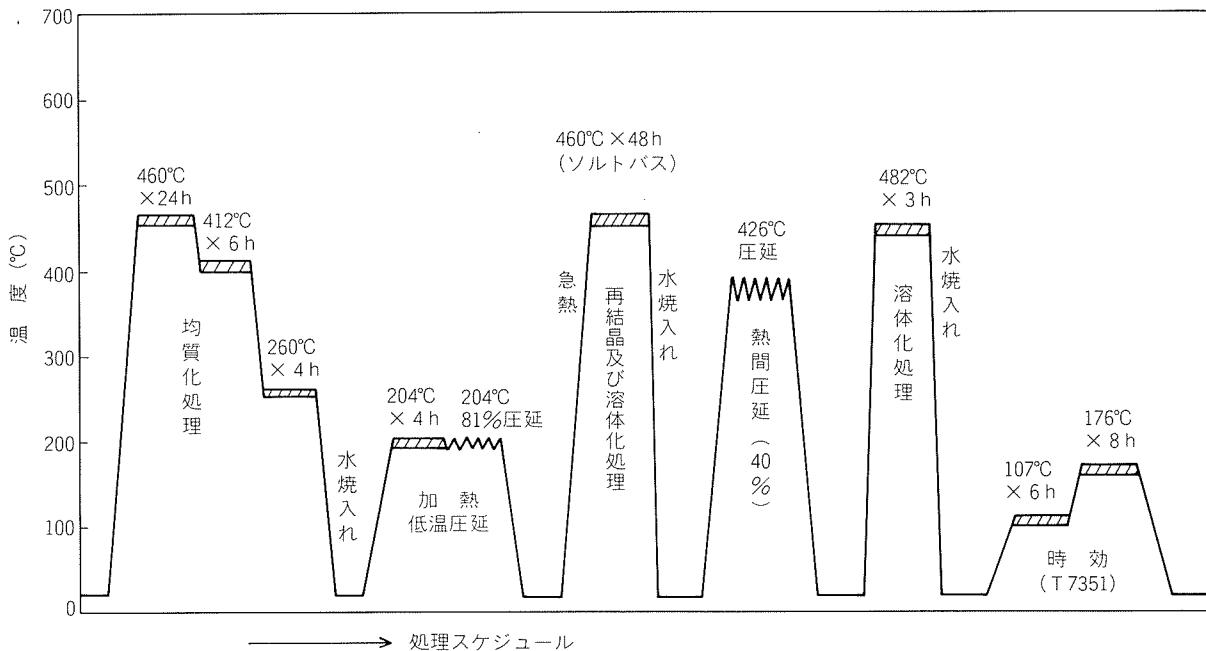


図 3 結晶粒微細化の概念¹³⁾

4. 航空機用アルミニウム系超塑性材料

航空機用アルミニウム系超塑性材料としては、表 1 に示したように 1970 年代に英国で開発された Al-Cu-Zr 系の Supral 100 やそれの強度を高めた Supral 220、超

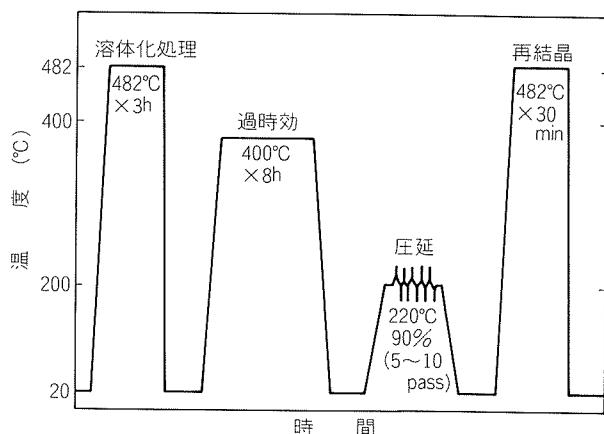
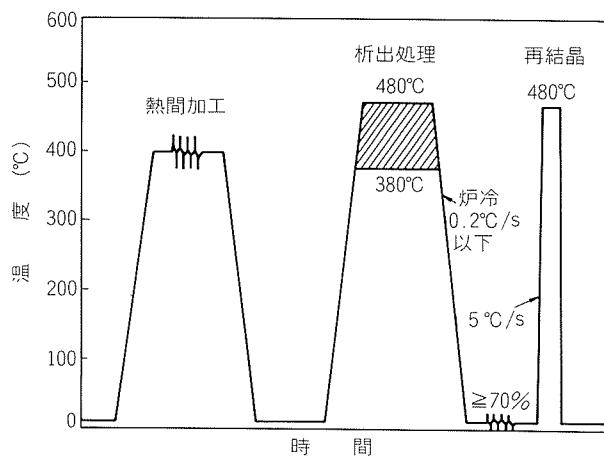
図4 ISML-ITMT処理による7075合金厚板の微細粒製造工程^{14,16)}図5 FA-ITMT処理による7075合金厚板の微細粒製造工程^{15,16)}

タジュラルミンとして知られている7075合金やその不純物量を規制した7475合金がある¹⁷⁾。また、最近では1990年代の新しい航空機用アルミニウム合金として注目を浴びているAl-Li系合金が、高温で優れた超塑性を示すことが明らかになっている。さらに、P/M合金やSiCで強化したP/M合金も超塑性を示し、難加工材といわれている複合材料も超塑性の利用により新たな活路が見出された。ここでは、通常の圧延板では超塑性を示さないが、加工熱処理で結晶粒を微細に制御したAl-Zn-Mg-Cu系の7075, 7475合金と、新しい航空機材料で

あるAl-Li合金やP/M合金の超塑性について、それらの特徴を明らかにする。

4.1 Al-Zn-Mg-Cu系合金(7075, 7475)

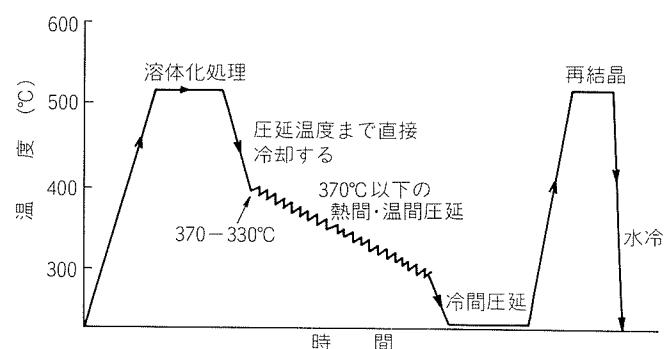
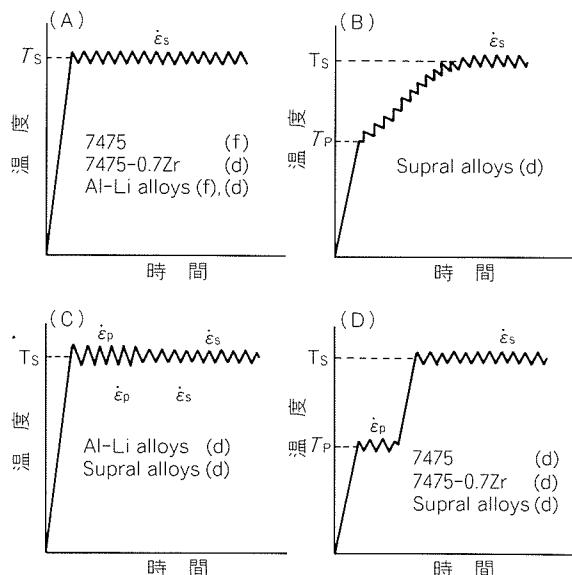
Rockwell International社は、高力アルミニウム合金である7075、あるいはその不純物量を規制した7475で適切な加工熱処理を選べば、結晶粒径を10μmにできることを明らかにした。彼らの結晶粒微細化工程を図6に示す¹⁸⁾。厚板をまず溶体化処理後水焼入れし、それを400°Cで過時効して0.75~1μmの第2相を析出させた後、水冷する。その後、220°Cの温間圧延で90%の強加工を

図6 Rockwell International社の結晶粒微細化プロセス¹⁸⁾図7 当社の結晶粒微細化プロセス^{5,17)}

与え、急熱により再結晶させる方法である。圧延加工の前に析出処理することによって、その後の変形で均一な加工ひずみを材料に付加でき、さらに、その後の昇温過程でCrなどの析出により均一微細な再結晶粒が形成されるものと考えられる¹⁹⁾。

上記の方法では温間圧延を含め、量産化では技術的に困難な課題もあり、著者らは図7に示すような新たな加工熱処理を開発した⁵⁾。これは、圧延板を高温にまで加熱した後、炉冷することにより約1μmの第2相粒子を析出させておいて、冷間圧延・急熱再結晶させる方法で、10μm、あるいはそれ以下の結晶粒を得ている。

以上のような加工熱処理では強加工工程のために厚板の超塑性材をつくることが難しい。このため、Reynolds社はNorthrop社と共同で図8に示すMD 254と称する新たなプロセスを開発し、最大6.5mm厚までの超塑性板の量産を可能にした²⁰⁾。また、この系合金の超塑性成形に関しては、成形速度を高めたり、キャビティの発生を抑制するために、図9に示すような各種方法が提案されている。それぞれ定温度(図9A)、定ひずみ速度変形、昇温定ひずみ速度変形(図9B)、定温度予ひずみ付加変

図8 MD254の加工熱処理プロセス²⁰⁾図9 各種の超塑性変形方法²¹⁾

$T_s, \dot{\epsilon}_s$: 超塑性変形温度とひずみ速度
 $T_p, \dot{\epsilon}_p$: 予ひずみ変形温度とひずみ速度
(f) 微細結晶粒組織
(d) 加工組織のまま

形(図9C)、二段加熱予ひずみ付加変形(図9D)と呼ばれている²¹⁾。

4.2 Al-Li系合金

低密度、高弾性を有するAl-Li系合金は、次世代の航空機材料として期待されている。現在、欧米を中心に活発な開発競争がなされ、その結果、Al-Li-Cu-Mg-Zr系の8090、8091、2091合金や、Al-Cu-Li-Zr系の2090合金が国際登録された段階である。図10は2090と8090合金押出材の超塑性特性である²²⁾。400°C以下の低温で押出するほど、超塑性伸びが向上し、2090合金は特にその傾向が著しい。一方、8090合金は熱間加工後中間焼純し冷間で強加工すると、超塑性を示すようになる。図11は8090合金の500°Cでの伸びに及ぼす引張速度(初期ひずみ速度)の影響を示す^{22,23)}。この図には素材の鋳塊熱処理(ソーキング)と冷間加工度の影響も併せて示されている。加工熱処理法は図7に示した7475と同じ工程である。鋳塊熱処理では、520°Cの高温にまで加熱保

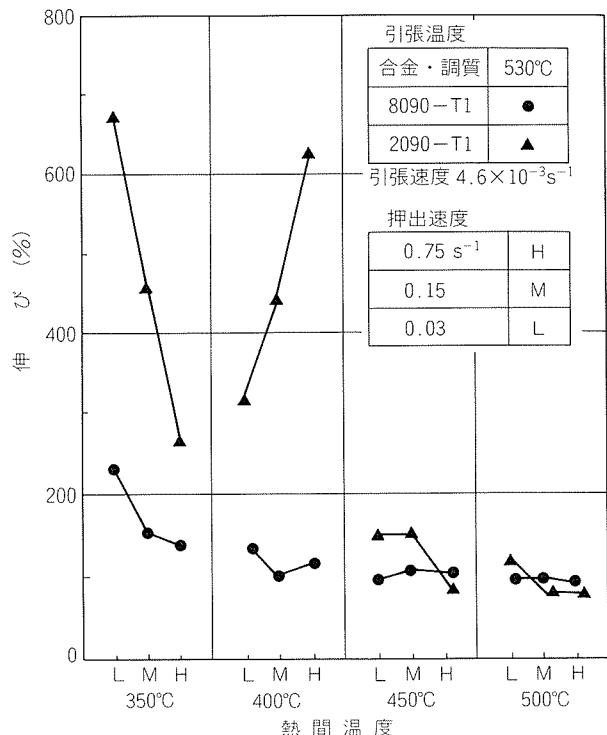


図10 押出材(T1)の超塑性特性に及ぼす熱間押出条件の影響²²⁾

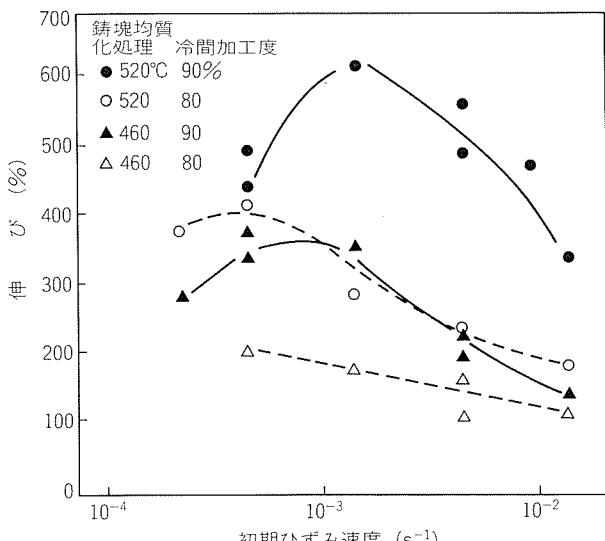


図11 8090合金の500°Cにおける初期ひずみ速度と伸び値との関係²³⁾

持して、粒界に偏析した Li, Cu, Mg などの溶質原子を十分に固溶させることが必要で、また、中間焼純後の冷間加工で 90% の強加工を与えることにより、 10^{-3}s^{-1} オーダーのひずみ速度で超塑性が得られる。前述の 7475 合金の場合の最適なひずみ速度は 10^{-4}s^{-1} のオーダーであるが、8090 合金の場合はこれより一桁大きくなる²³⁾。

以上のように、合金によって最適ひずみ速度が異なるのは、再結晶挙動の違いによるものと考えられる。7475 合金の場合には、図 6 や図 7 に示した最終の再結晶化処理で微細結晶粒を形成するが、8090 合金の場合にはこの

処理を行っても容易に再結晶はせず、高温で加工ひずみを与えることにより再結晶を始める。この高温変形での各ひずみ量での組織を図 12 に示す。高温変形前 ($\epsilon = 0$) では大部分が非再結晶組織となっているが、 $\epsilon = 0.5$ で $10 \mu\text{m}$ 以下の微細結晶粒が形成されている。 $\epsilon = 1.4$ でキャビティの生成が観察される。この結晶粒径は、変形温度が低い場合や変形速度が速い場合には小さくなる²³⁾。この再結晶過程は動的再結晶の一種と考えられている。最近の研究では、7475 合金でも超塑性変形温度よりも低温で予ひずみを付加して超塑性変形させた場合²⁴⁾や、7475 合金に Zr を 0.16% 添加した I/M 合金²⁵⁾、あるいは後述する 7475 合金に Zr を 0.7% 添加した急冷 P/M 合金²⁶⁾の超塑性の場合には、 10^{-3}s^{-1} オーダー以上のひずみ速度で超塑性を示すことが明らかとなり、Al-Li 合金と同様な再結晶機構が働いているものと考えられる。

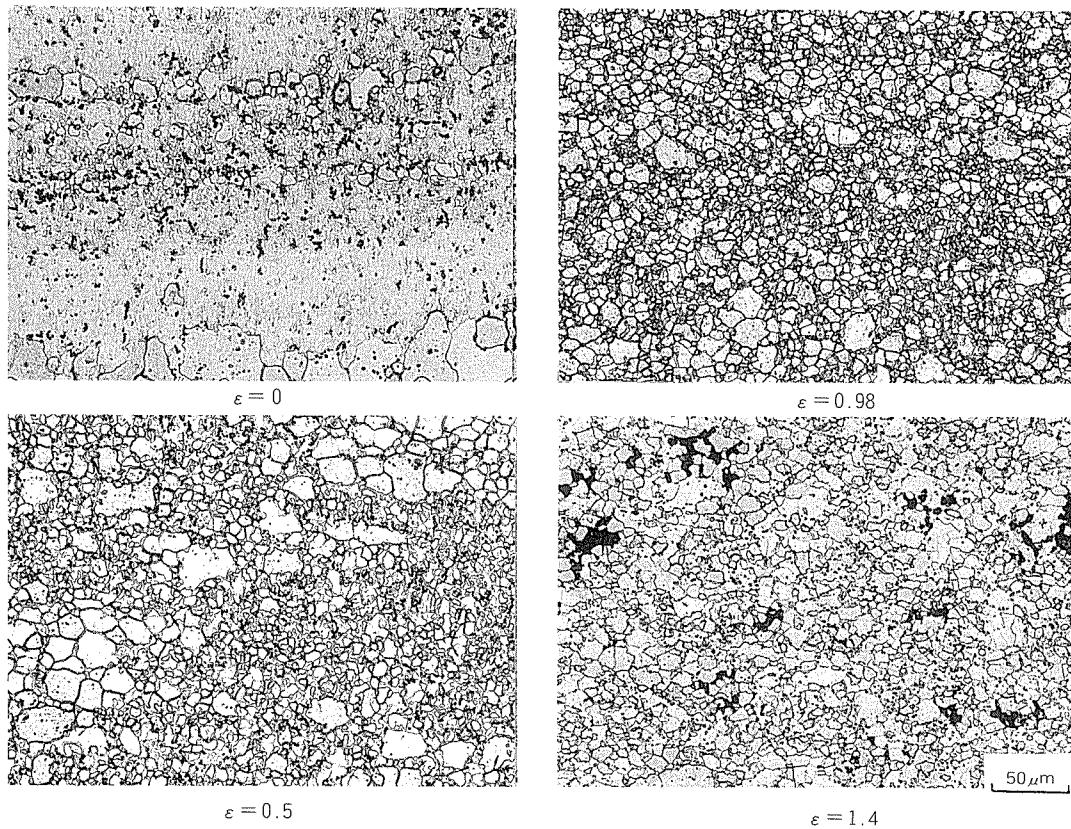
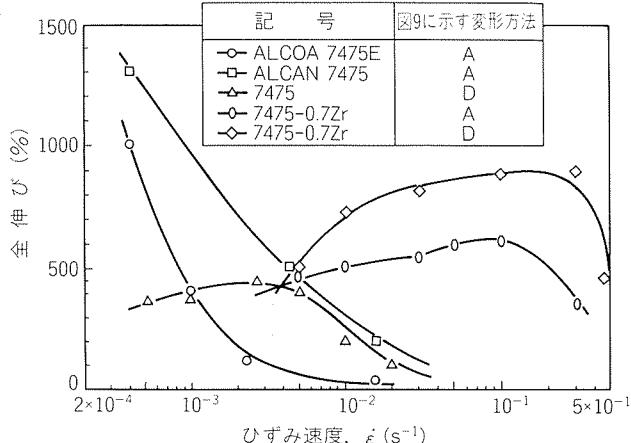
4.3 P/M 合金

航空機用アルミニウム合金の高強度化のために、急冷凝固粉末を用いて製造した P/M 合金を使用することが多くなっている。ALCOA 社の 7090, 7091, CW67 合金や Kaiser 社の PM64 合金がよく知られている。超塑性材に P/M 合金を利用する利点は、凝固組織の微細化と偏析の除去や再結晶粒微細化に有効な Mn, Cr, Zr あるいは Coなどを、多量に強制固溶させることができるためである²⁷⁾。松木らは、スプレー方式で急冷凝固片の積層板を製造できる装置によって、7475 に 0.7Zr を加えた合金で $\dot{\epsilon} = 10^{-1}\text{s}^{-1}$ で 500% 以上、さらに図 9 (D) に示すような二段変形によって、同じひずみ速度で 1,000% 近い伸びを得ている。この P/M 材のひずみ速度は図 13 に示すように、I/M 材 7475 合金の 10^{-4}s^{-1} と比較すると著しく高速であることがわかる。この P/M 合金では動的再結晶により、約 $3 \mu\text{m}$ の結晶粒が得られている^{21,26)}。

また、最近では P/M 合金を SiC で強化した複合材料の超塑性の研究が活発に行われている。Nieh らは、SiC whiskers / 2124 合金で、 $3 \times 10^{-1}\text{s}^{-1}$ の高速恒温変形で 300% 近い伸びが得られ、超塑性に近い挙動を示すことを報告している²⁸⁾。しかしながら、彼等の試験では固液共存領域で成形するため、基材に急冷凝固粉末を使う積極的な意味がなくなると言わわれている²⁹⁾。これに対し Mahoney と Ghosh は、PM64 合金と SiC particulates を用いて加工熱処理を施し $6 \sim 8 \mu\text{m}$ の結晶粒径を得て、溶融温度より低い 500°C で引張試験を行い、 $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で 500% 以上の伸びが得られることを報告している²⁹⁾。このように超塑性の利用で複合材料の成形が可能となり、今後さらに高強度、高剛性の材料の開発利用が進むものと思われる。

5. 超塑性成形法

アルミニウム合金超塑性板の成形は、通常の板材に比

図12 8090合金の高温変形中のミクロ組織変化²³⁾図13 7475系合金の超塑性変形高速度化の傾向²¹⁾

べ極めて低い変形応力と優れた変形能を利用し、真空法あるいはブロー成形法によって行われる。後者の方法が多く採用されているので、以下ではブロー成形について述べる。

5.1 超塑性成形の特徴

(1) 優れた変形能を利用し、複雑な形状、大きな深さを持つ成形品の加工、リブ付け、浮出し模様の加工等が1工程で成形できる。したがって、曲げ加工、溶接あるいはリベット接合が省略できる。

(2) 変形応力が小さいため、数気圧程度の小さいガス圧で成形できる。したがって、成形用金型の強度は従来

より低くできる。高温に耐えれば、金属でなくてもよい。

(3) 金型は雌型あるいは雄型の一方のみでよい。したがって金型費が安くなる。

しかしながら、超塑性は特定の条件下、すなわち、所要の温度(400～550°C)と小さなひずみ速度(10⁻⁴～10⁻²s⁻¹)を与えることが必須条件であるため、従来の加工法に対し次のことが制約事項となる。

(1) 成形加工時間が従来加工の秒単位に対し、分単位の加工時間となり、生産性は悪くなる。

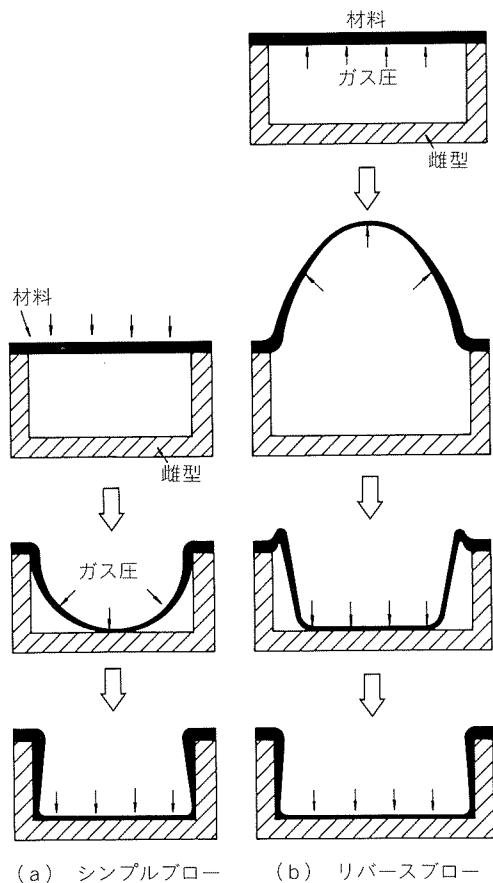
(2) ブロー成形は、基本的には張出し成形に属するため、成形品の肉厚はコーナ部等が薄くなりやすい。

(3) 所要温度設定のための加熱制御装置とブロー圧の加圧保持及びその制御のための機構を必要とする。

5.2 成形方法³⁰⁾

超塑性アルミニウム合金板の成形機は、被成形板をクランプしてブロー圧力の機密を保つプレス力、被成形板と金型を所要温度に設定する加熱・制御機構、及び被成形板に変形力を与えるガスの加圧・制御機構の3要素で構成される。成形方法は図14の雌型成形と図15の雄型成形とに大別される。

雌型成形法は、被成形板を雌型の上に置いてクランプ後、所要温度に昇温し、ガス圧を加えながら成形する。板は側壁に沿ってバルジ成形が進む。加圧力を漸増させながら細部形状の成形を行い、最終形状を得るが、雌型成形では元板から離れた個所と局部半径の小さな部分の



(a) シンプルブロー

(b) リバースブロー

図14 雌型成形法

シンプルブローで肉厚減少が問題になる場合には、リバースブローを用いる。

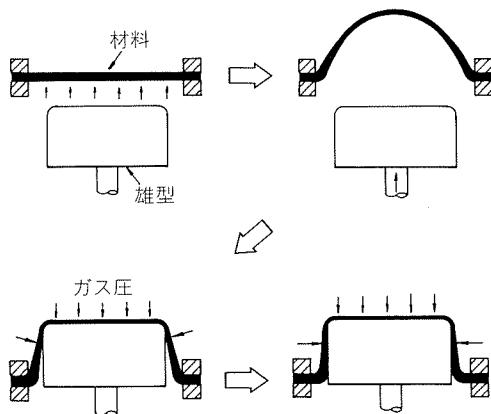


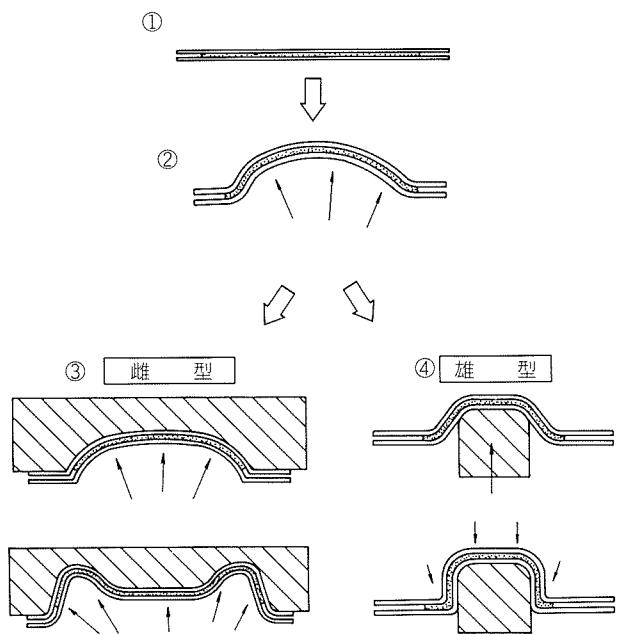
図15 雄型成形法

一度素材を張出した後、反対方向から加圧して成形する。

肉厚の減少が避けられない。肉厚の減少の程度はリバース法の採用により若干緩和される。

雄型成形法は被成形板をクランプし、昇温後、下方より加圧したガスで膨らませ、雄型をその中に送り込む。次に、上方からガスで加圧し、雄型を覆うようにして細部形状の成形を行い、最終形状を得る。

雌型成形は大型で比較的浅い形状の成形に適用される

図16 Diaphragm 成形法³¹⁾

- ① 非超塑性アルミニウム板を2枚の超塑性板で狭む。
- ② 超塑性板に予ひずみを与えるためガス圧を加え、自由張出しを行う。
- ③ 雌型成形法を用いた場合の模式図
- ④ 雄型成形法を用いた場合の模式図

場合が多く、成形装置が比較的容易に構成できる。一方、雄型成形は複雑な形状、あるいは深さの大きい製品の成形に採用されている。

最近では図16に示すように一般の非超塑性アルミニウム板を超塑性材で狭み、ブロー成形するDiaphragm成形法(Membrane Hot Forming)が開発されている³¹⁾。この方法では、加圧により超塑性材が補助材となって、成形したい材料を型内に移動させることができる。この技術によって、しわの発生と局部的な板厚の不均一性を防ぐことができ、また、熱可塑性カーボン繊維複合材料などの熱間成形もできる。後者の場合、熱可塑性マトリックスは融解するが、超塑性材の成形形状に応じて変形するため、希望の形状を得ることができる³²⁾。

5.3 超塑性成形の実例と問題点

図17は、7475合金板(当社、X345)を雌型成形法で成形した航空機用ドアパネルのモデルであり、フレーム、ビームが一体化成形されている。これに同じく超塑性成形したスティフナーが組合せられる。成形条件は図18に示す変形応力とひずみ速度の関係から最も勾配(m 値)の大きい条件を選び、そのひずみ速度を維持するように図19に示すガス圧パターンが制御される⁵⁾。

超塑性成形の問題点としては、第一に板厚分布、第二にキャビティ生成がある。第一の板厚コントロールは、成形条件として極力 m 値の大きくなる温度とひずみ速度を利用し、局所的な板厚減少を少なくすることや、金型の潤滑を十分に行って、材料の流れ込みを容易にして

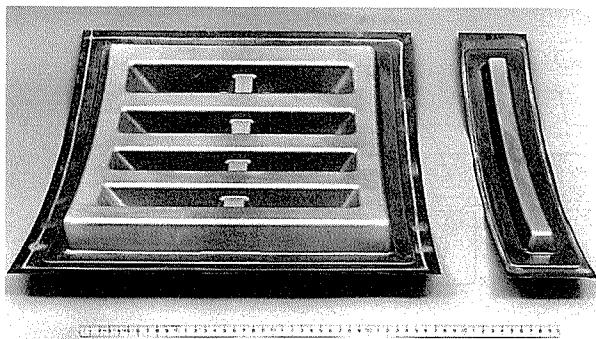


図17 フレーム、ビーム一体成形品及びスティナ
成形品の外観⁵⁾

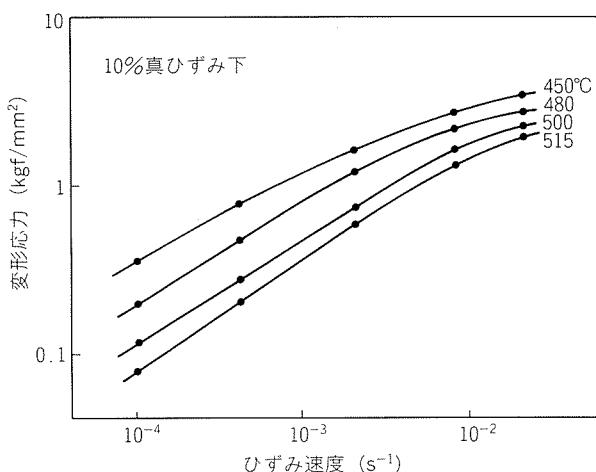


図18 当社 X345(7475) 合金超塑性特性⁵⁾

板厚分布の変化を少なくしている。キャビティ生成に関しては、高温変形での変形量の増加とともに、キャビティ生成量の増加していくことが知られている。このキャビティ生成量は、素材の結晶粒径が大きいほど発生しやすくなる。この制御策としては、超塑性成形前に高温加熱処理を行うこと⁵⁾(図20参照)や、図21に示すように成形中に背圧を付加する方法が有効である^{33,34)}。その他に、成形後 HIP を用いて 350°C でキャビティを除去する方法も行われている³¹⁾。

超塑性成形体の接合に関して、チタン合金の一体化加工法では、超塑性現象と拡散接合現象が同じ温度範囲で生じることから、超塑性変形と拡散接合を同時に使う SPF/DB 法(Superplastic Forming and Diffusion Bonding)が利用されている。この方法による基本加工方式を図22 に示す³⁵⁾。アルミニウム合金の場合には強固な酸化皮膜を有するため、拡散接合が難しいとされているが、これを可能にすることが現在の技術的課題の一つになっている。最近では、ロールボンド法による接合や、イオン衝撃法により酸化皮膜を除去後、Ag や Zn の箔膜を狭んで拡散接合する技術が開発されている³¹⁾。

以上に超塑性成形の概略を紹介したが、超塑性成形は複雑部品の一体化加工ができる半面、成形に数分から数

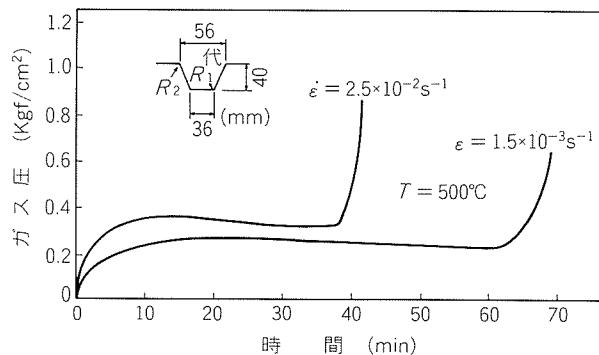


図19 フレーム、ビーム一体成形時のガス圧力と
加圧時間との関係⁵⁾

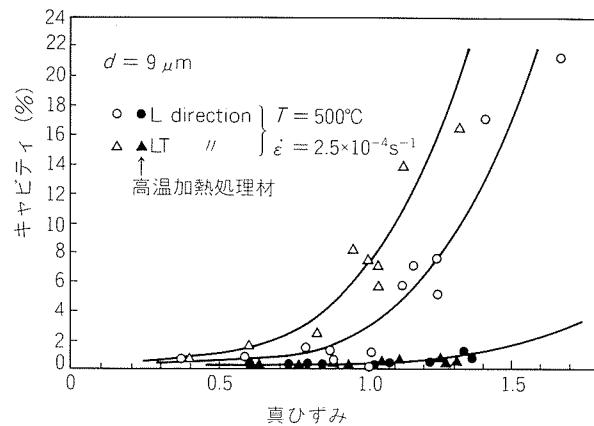


図20 キャビティ生成量に及ぼす高温加熱処理の影響⁵⁾

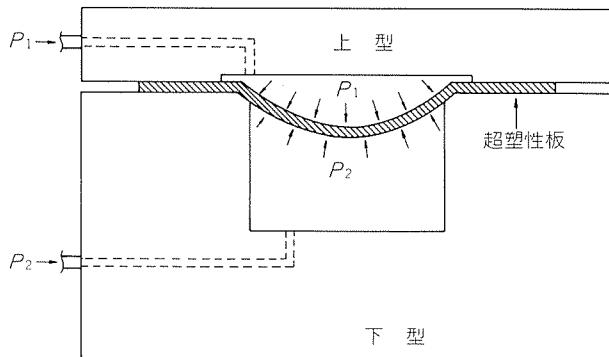
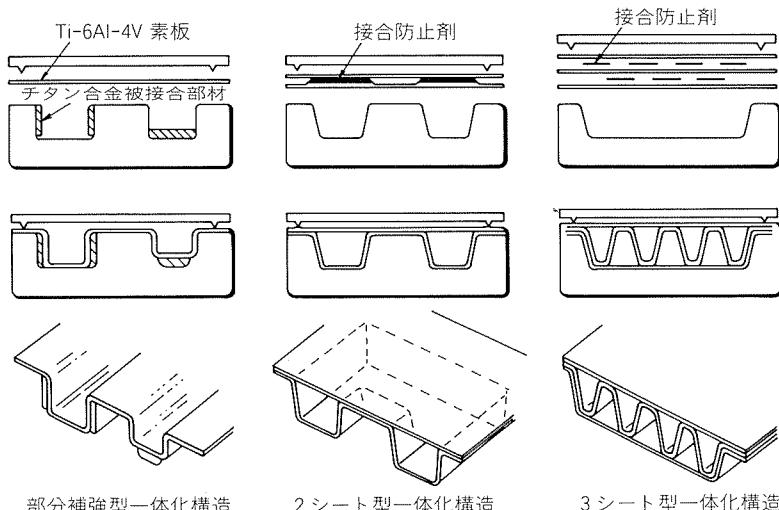


図21 雌型超塑性加工中の背圧付加の模式図^{33,34)}

十分と時間のかかるのが難点である。したがって、大量生産向きではなく、個数にして 50 から 10000 個程度がコストメリットのできる範囲と言われている³⁶⁾。現代は個性化が要求され、付加価値の高い商品が求められているために、多品種少量の生産が多くなっている。超塑性成形はこうした新しい時代にふさわしい生産方式といえよう。

6. おわりに

超塑性による成形加工は、金属が本来有している塑性

図22 一体構造物の基本加工方式³⁵⁾

変形能を最も生かす加工方法であるが、そのプロセスには、金属組織学的にも塑性力学的にも未解明の問題も多い。また、工業的にも宮川教授が述べられているように、超塑性加工だけに止まらずに従来技術への波及効果が極めて大きく⁸⁾、学際的な研究が必要とされている分野である。

参考文献

- 1) 超塑性研究会編：超塑性と金属加工技術，日刊工業新聞社，(1980).
- 2) J. P. Poirier：結晶の高温塑性，舟久保熙康監修・小口醇訳，養賢堂，(1976)，191.
- 3) J. W. Edington et al. : Prog. Mater. Sci., 21 (1976), 61.
- 4) K. A. Padmanabhan : *Superplasticity*, Springer-Verlag (1980).
- 5) 革新航空機技術開発に関する研究調査，成果報告書 No. 802(1984), No. 901(1985), No. 6001(1986).
- 6) 日本航空宇宙工業会・日本塑性加工学会編：塑性と加工，27-302 (1986-3).
- 7) 烏阪泰憲：素形材の高機能化をめざして，産業図書(1987).
- 8) 宮川松男，小林 勝：日本金属学会会報，25 (1986), 8; 鉄と鋼，15 (1986), 2001.
- 9) 日本塑性加工学会編：日本の塑性加工 II, (1986), 725.
- 10) T. Andrews, W. T. Roberts, P. M. B. Rodrigues and D. V. Wilson : *Aluminium Technology '86*, ed. by T. Sheppard, Inst. of Metals (1986), 581.
- 11) R. J. Lederich, S. M. L. Sastry, M. Hayase and T. L. Mackay: J. of Metals, (1982), Aug. 16.
- 12) A. Juhász, P. Tasnádi, I. Kovács, T. Torma and T. Túrmézei : Materials Sci. Forum, 13/14 (1987), 447.
- 13) J. A. Wert : *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME (1982), 69.
- 14) E. Di Russo, M. Conserva, M. Buratti and F. Gatto : Mat. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 15) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : Met. Trans., 5 (1974), 573.
- 16) M. V. Hyatt : Sympo. of Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, Turin (1976), 115.
- 17) 吉田英雄，馬場義雄：本誌，27 (1986), 44; 塑性と加工，27 (1986), 44.
- 18) J. W. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 19) H. Yoshida, T. Uno and Y. Baba : Supplement to Trans. of the Japan Institute of Metals, 27 (1986), 875; 本誌，27 (1986), 127.
- 20) B. R. Ward, R. F. Ashton and J. I. Bennet : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Kelly, Cranfield (1985), 326.
- 21) 松木賢司：第110回塑性加工シンポジウム，塑性加工連合講演会，富山大学 (1987), 23.
- 22) H. Yoshida, S. Hirano, Y. Baba, T. Tuzuku and A. Takahashi : *4th Inter. Aluminium-Lithium Confer.*, ed. by G. Champier et al., Journal de physique (1987), C3-269; 本誌 28 (1987), 119.
- 23) 吉田英雄，平野清一：軽金属学会第28回シンポジウム (1986), 62.
- 24) 小林保夫，後藤博己，竹内 康：軽金属，36 (1986), 36.
- 25) 東 健司，金子，西口，大西：軽金属学会第69回秋期大会講演概要 (1985), 5.
- 26) 中川 寛，松木賢司，時沢 貢，W. Bunk : 軽金属学会第72回春期大会講演概要 (1987), 91.
- 27) 松木賢司：日本金属学会会報，26 (1987), 263.
- 28) T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth : Scripta Met., 18 (1984), 1405.
- 29) M. W. Mahoney and A. K. Ghosh : Met. Trans., 18A (1987), 653.
- 30) D. B. Laycock : *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME (1982), 257.
- 31) A. J. Barnes : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Kelly, Cranfield (1985), 424.
- 32) N. Ridley, 東 健司 : BOUNDARY, (1987-3), 29.
- 33) A. K. Ghosh : *Superplastic Forming*, ed. by S. P. Agrawal, ASM (1985), 23.
- 34) C. C. Bampton, A. K. Ghosh and M. W. Mahoney : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Cranfield (1985), 1.
- 35) 井上 稔，高橋明男：塑性と加工，26 (1985), 361.
- 36) Superform 社カタログ

技術資料

航空機用アルミニウム合金の最近の研究
その3. 粉末合金

山内重徳*

Recent R & D of Aluminium Alloys for
Aircraft Applications
Part 3. Powder Metallurgy Alloys

Shigenori Yamauchi

航空機用アルミニウム合金の最近の研究 その3. 粉末合金

山内重徳*

Recent R & D of Aluminium Alloys for Aircraft Applications Part 3. Powder Metallurgy Alloys

Shigenori Yamauchi

Because rapid solidification and mechanical alloying can extensively control the microstructure of aluminium alloys, combination of one of these powder production processes and powder metallurgy (P/M) process leads to the development of unique alloy systems with the high performance. High strength alloys including 7XXX, 2XXX and 5XXX alloys, low density and high modulus alloys, dispersion-strengthened alloys with high strength at elevated temperature, and wear-resistant alloys are being developed. They offer the great advantages over conventional ingot metallurgy alloys. Most of them have the potential to meet the demands for enhancing the properties of aluminium alloys in the field of aircraft industries. Thus, much efforts are being continued in order to apply these alloys to the aircrafts. This paper reviews recent trends of P/M aluminium alloys with the main focus on the aircraft applications.

1. はじめに

アルミニウム合金の粉末冶金法 (Powder Metallurgy, 以下, P/Mと略す) の歴史は、1940年代の SAP (Sintered Aluminium Powder) まで溯る。SAP は 6~15% の Al_2O_3 を分散させて強度、耐熱性の向上を図ったものであるが、高温で延性に乏しいなどの問題点もあり、広く普及しなかった。

その後の P/M 法の動向は、二つの流れに大別される。その一つは、プレス成型後、焼結によって部品を製造する方法である。この方法の特徴は、Near Net Shape 成型ができるために、溶製法 (Ingot Metallurgy, 以下, I/M と略す) と比較して材料歩留が高くなり、製造コストが安くなることである。焼結法がアルミニウム合金に適用され始めたのは1960年代¹⁾であり、その後、ギヤ、カム、ペアリング、ブーリなどとして、事務機器や自動車等の部品に利用されている^{1~3)}。しかしながら、アルミニウム合金焼結材料は今日でも広く普及したとはいえない、その原因是コスト面でアルミニウム鋳物や展伸材、ある

いは鉄系焼結材料を凌ぐに至っていないためとみられている。

P/M 法のもう一つの流れは、急冷凝固粉末を利用する方法である。この方法の特徴は、粉末を急冷凝固によって製造するため、金属組織の微細化、添加元素の固溶限の拡大及び金属間化合物の微細化などが生じ、合金元素の種類や添加量に関する制約が大幅に少なくなることである。このため、I/M 法では製造できなかったような高性能の合金が得られる。この分野の研究は1950年代に開始され⁴⁾、米国を中心に航空機用材料としての開発が行われてきた。しかし、1960~1970年代は、2XXX 及び 7XXX などの I/M 合金展伸材の著しい改良、すなわち、過時効熱処理による耐応力腐食割れ性の改良、Fe や Si 等の不純物量の抑制による靱性の改良などが活発に行われた時期であり、P/M 合金に寄せる関心は必ずしも大きくなかった。その後、I/M 合金の改良に限界が見え始めるとともに、この限界を破る方法として急冷凝固粉末を利用した P/M 合金への関心が高まり、米国をはじめとして欧州や我が国で活発な研究開発が行われるようになってきた。また、急冷凝固法と同様に特異な合金を製

* 技術研究所金属材料研究部 主任研究員

造できる方法として機械的合金化法 (Mechanical Alloying) があり、これを用いた P/M 合金も I/M 合金の限界を破るものとして開発されている。

急冷凝固法、あるいは機械的合金化法を用いた P/M 合金の研究開発が本格的に行われたのは、比較的最近であり、まだ、広い普及を見るに至っていない。しかし、ここ数年の研究開発には目覚しいものがあり、我が国においては定的な商業生産が世界に先駆けて開始されている。

本報では、急冷凝固法及び機械的合金化法を用いた P/M 合金の最近の研究動向について解説を加えたい。当分野についてはこれまでに多数の解説⁵⁻⁷⁾がなされ、また著者も 3 年前に本誌⁸⁾に試みている。しかし、最近の研究開発の進展は著しく、新しいデータも次々と公表されているので、ここでは、できるだけ最近のデータを用いて述べることとした。なお、解説の主眼は航空機用アルミニウム合金とするが、P/M 合金の全体像を示すために、他の用途についても触れる。

2. P/M 合金の製造プロセス

2.1 粉末製造法

2.1.1 急冷凝固法

アルミニウム合金溶湯の急冷凝固法として、ガスアトマイズ法（エアアトマイズ法、超音波ガスアトマイズ法）、遠心噴霧法、回転カップ法、メルトスピンドル法、双ロール法、メルトエクストラクション法、噴霧ロール法等多くのプロセスが提唱されている。また、溶湯を噴霧した後、粉末を直ちに捕集堆積させてプリフォームを得るスプレーフォーミング法（または、Osprey preform process, Liquid dynamic compaction 法⁹⁾）も提唱されている。これらの詳細については、すでに多くの報告や解説^{8,10,11)}がなされているので、ここでは、主要なものについて簡単に述べる。

(1) エアアトマイズ法

アルミニウム合金の溶湯をノズルの細孔から流出させ、これに高圧の空気を衝突させて霧化し、空気の冷却作用により凝固させる。ノズルの形状により、図 1⁵⁾に示すような自由落下型 (Free fall type) とノズル固定型 (Confined type) に分けられる。自由落下型は溶湯を自由落下させ、これにある角度を有する空気ジェット流を衝突させるものである。ノズル固定型はノズルを空気噴射治具の中に組込んだものであり、空気流によって生ずる吸引作用がノズル内の溶湯に働くことが多い。アルミニウム合金には、一般にノズル固定型が用いられ、これを応用して下吹き、上吹きあるいは横吹き方式の噴霧が実施されている。

エアアトマイズ法の場合、冷却速度は一般に $10^2 \sim 10^3$ °C/s であるが、アルミニウム合金用に粉末粒径を制御し、

冷却速度を 10^5 °C/s 程度まで高めた方法も用いられている¹⁰⁾。粉末の表面には比較的厚い酸化皮膜が形成され、粉末形状は不規則な涙滴状となる。

エアアトマイズ法は量産性に優れ、低コストであるため、最も一般的な粉末製造法として実用されている。空気に代えて窒素、アルゴン、あるいはヘリウムなどのガスを用いるガスアトマイズ法もあるが、あまり一般的ではない。

(2) 超音波ガスアトマイズ法

Hartman のショックウェーブチューブの原理を応用してスウェーデンで考案され、その後 Grant¹²⁾によって改良されたもので、図 2⁵⁾のようなノズル及び噴霧ダイを用いる。数 10kgf/cm^2 の高圧ガスを用いると、噴霧ダイの出口で $20,000 \sim 80,000\text{cps}$ の周波数をもつマッハ 2 ~ 2.5 の超音波・超音速ガスジェット流が得られ、これが溶湯流を微細に粉碎する。この方法は、一般のガスアトマイズ法に比べて粉末が微細になり、粒度分布の幅が狭く、冷却速度が大きいなどの特徴を有する。冷却速度は $10^4 \sim 10^5$ °C/s¹⁰⁾ であるとされている。

(3) 遠心噴霧法

Pratt & Whittney Aircraft 社で開発された方法¹³⁾が有名である。20,000 rpm 程度で高速回転する円盤に溶湯を滴下し、遠心力で霧化する。飛散した溶融粒子は、直角方向から衝突するヘリウムガスにより急冷される。冷却速度は $10^5 \sim 10^6$ °C/s 程度¹³⁾ であるとされている。同社では、この方法を用いて耐熱性合金 Al-8Fe-2Mo (wt %, 以下、同じ) を開発している¹⁴⁾。また、住友電気工業(株)でも同様なプロセスの研究が行われている。

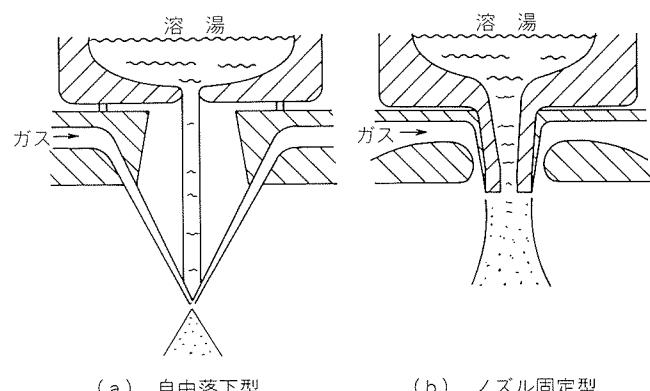


図 1 ガスアトマイズ用ノズルの形状⁵⁾

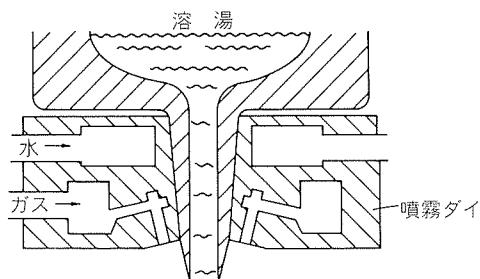


図 2 超音波ガスアトマイズ法のノズル形状⁵⁾

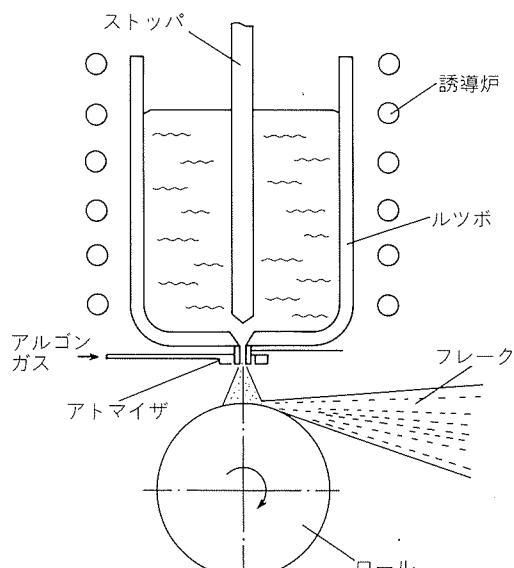
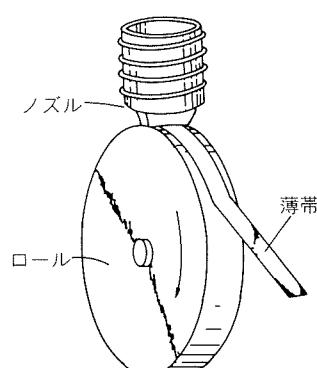
(4) 噴霧ロール法

当社が開発している方法で、図3¹⁵⁾に示すように、溶湯をガスマトマイズした後、液滴を直ちに回転ロールに衝突させて急冷凝固させる。得られるフレーク（薄片）の冷却速度は $10^5 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ ¹⁵⁾ と高く、このため、耐熱性 Al-Fe 系合金の強度を向上させるのに有効である。類似のプロセスは ALCOA 社¹⁶⁾や日本大学¹⁷⁾でも研究されている。

(5) メルトスピニン法

ノズルから流出した溶湯流を、冷却用回転体の表面に接触させて急冷凝固する方式である。冷却用回転体としては、回転ドラムの内面を利用するものと、単ロールの外面を利用するものがある。なお、冷却用回転体として2個のロールを利用する方法もあるが、これは双ロール法と呼ばれる。メルトスピニン法によれば連続した薄帯が得られ、その冷却速度は $10^6 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ といわれる。

これらのうち、小径のノズルから流出する溶湯を単ロールに接触させて幅の狭いリボンを得る Jet Casting Process、及び図4⁶⁾に示すように、細長い矩形状のノズルを単ロールに近づけて溶湯プールの形状を制御し、これ

図3 噴霧ロール法の原理¹⁵⁾図4 Planar Flow Casting Process の原理⁶⁾

により幅の広い薄帯を得る Planar Flow Casting Process (PFC Process) などがアルミニウム P/M 合金の開発に利用されている¹⁸⁾。PFC Process を利用した Allied 社の粉末製造プロセスを図5⁶⁾に示す。

2.1.2 機械的合金化法

機械的合金化は、複数種の原料粉末を高エネルギー・ボールミルによって強力に攪拌し、合金状態を得たり、あるいは酸化物や炭化物の微細粒子を分散させる方法である。INCO 社により開発¹⁹⁾され、酸化物分散強化合金、すなわち、 Y_2O_3 を分散させたニッケル基超合金あるいは鉄基合金などの商業生産に用いられている²⁰⁾。最近では、アルミニウム合金の開発も行われ、酸化物や炭化物を分散させた特異な分散強化合金が得られている。

高エネルギー・ボールミルとしては、図6に示すアトライタ (attritor, アトリッタともいう) が有名である。ここでは、インペラを回転して鋼球を攪拌する。鋼球に挟まれた粉末は図7²¹⁾に示すように、圧接による凝集と粉碎とを繰返し受ける。こうして粉末表面の酸化物がアルミニウム中に微細に分散し、また、単体で添加されたマグネシウム、銅などがアルミニウムと合金化する。アルミニウム合金の場合、焼付防止のためにメタノールやステアリン酸などが加えられるが、これらも分解、反応し Al_4C_3 としてアルミニウム中に分散する。また、酸化物や SiC などのセラミックス粉末を添加して分散させることもできる。このようにして得られた粉末は、急冷凝固粉末と同様に固化成形される。

2.2 固化成形法

アルミニウム合金粉末の固化成形においては、次のよ

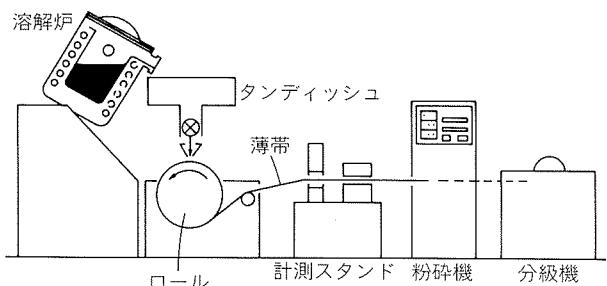
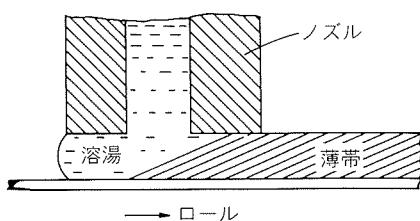
図5 Allied 社の粉末製造プロセス⁶⁾

図6 機械的合金化法の模式図

うな点に注意する必要がある。

(a) 粉末の表面には水分が吸着し、また、表面の酸化皮膜も水分を含む。これらの水分を固化前に除去しておかないと、材料中に多量の水素が取込まれることになり、残留気孔や崩れの原因となる。

(b) アルミニウム合金の場合、粉末表面の酸化物を固化前に還元して除去することは、ほぼ不可能である。そこで、固化時に粉末を塑性変形させ、酸化物の膜を破ることによって粉末同士の接合を生じさせるのが一般的である。

(c) 急冷凝固により得られた非平衡相は、高温に加熱すると分解する。また、急冷凝固や機械的合金化によっ

て得られた、微細な分散粒子や微細な結晶粒も高温で成長し、粗大化する。したがって、固化成形の温度をあまり高くすることは好ましくない。

(d) 急冷凝固や機械的合金化によって得られる粉末は、多量の合金元素や分散粒子を含むことが多く、このため変形抵抗が大きく、また、塑性変形能が小さいことが多い。変形抵抗を小さくするためには固化温度を高くする必要があります、また、変形能が小さい場合には固化条件を選ぶことが必要である。

以上のように、粉末の固化成形においては多くの注意事項があり、そのうちの幾つかは互いに相反する要求となる。したがって、これらの要求を満たすこと、あるいは要求から大きく逸脱しないことを考慮しながら、固化成形がなされる。

固化成形の方法には多くのものがある。代表的な方法は、図8に示す缶封入ホットプレス法(プロセスA)、真空ホットプレス法(プロセスB)、熱間押出法(プロセスC)、熱間静水圧法(プロセスD)である。その他に、粉末の組織や特性をできるだけ変化させないで固化しようとする衝撃成形法²²⁾や加圧通電焼結法²³⁾、粉末から直接圧延板を得ようとする直接粉末圧延法^{24,25)}、粉末を直接押出材にする摩擦押出法(コンフォーム法)²⁶⁾、粉末から直接部品形状を得ようとする粉末鍛造法²⁷⁾、ガスマイクと同時に粉末を捕集堆積させてプリフォームを得るスプレーフォーミング法⁹⁾、あるいは回転ドラムの表面で捕集して、これを直ちに連続的に圧延するスプレーリング法²⁸⁾などが提唱されているが、いずれもまだ問題点を残しており、広く用いられるに至っていない。これらのプロセスの詳細な説明は他に譲り、ここでは、図8に示す代表的な固化成形法についてのみ説明する。

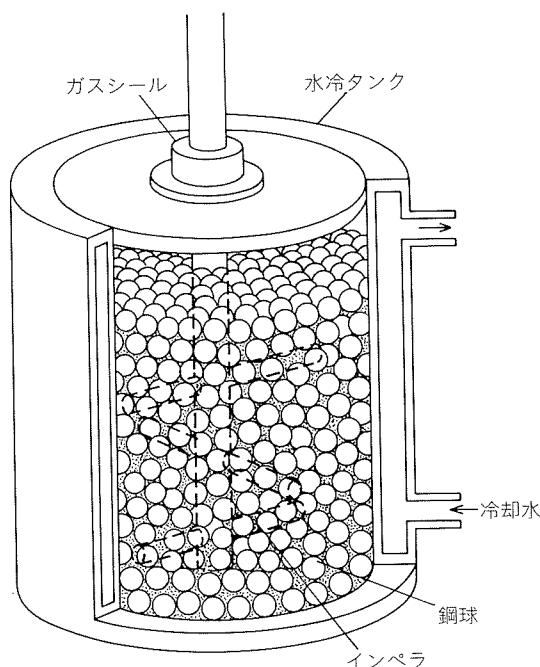


図6 アトライタの原理

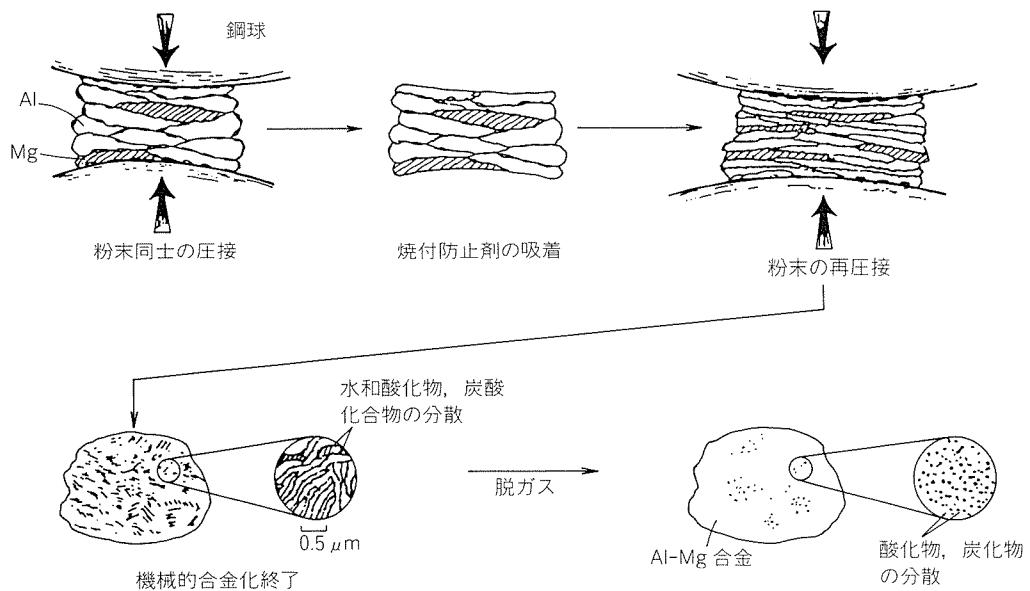


図7 機械的合金化の模式図²¹⁾

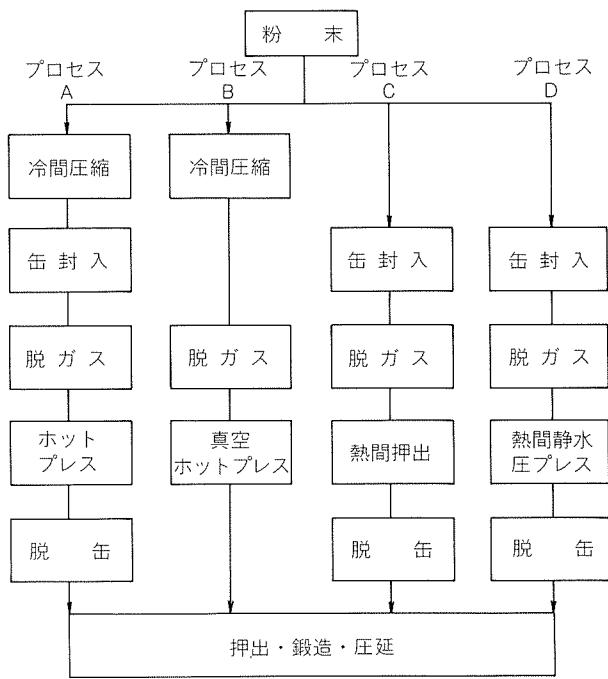
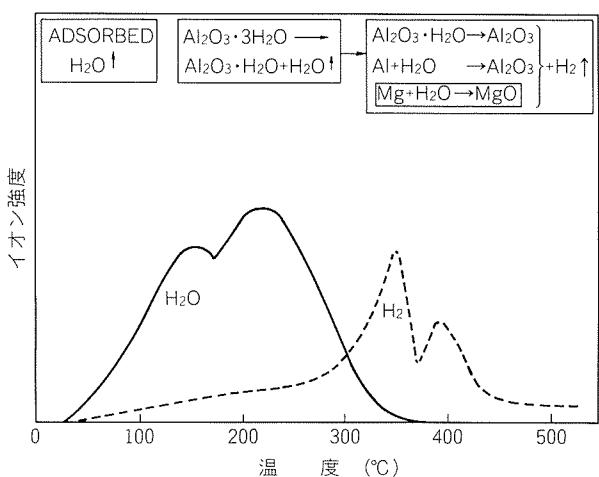
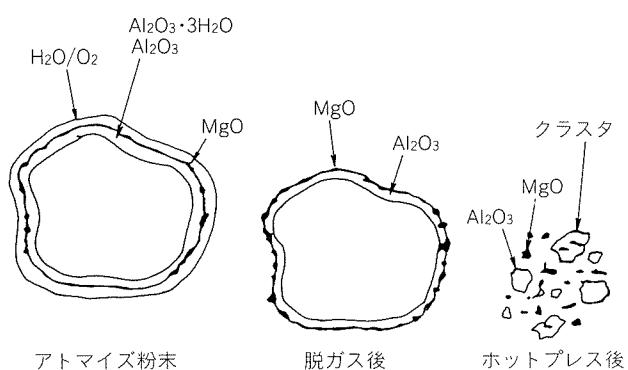
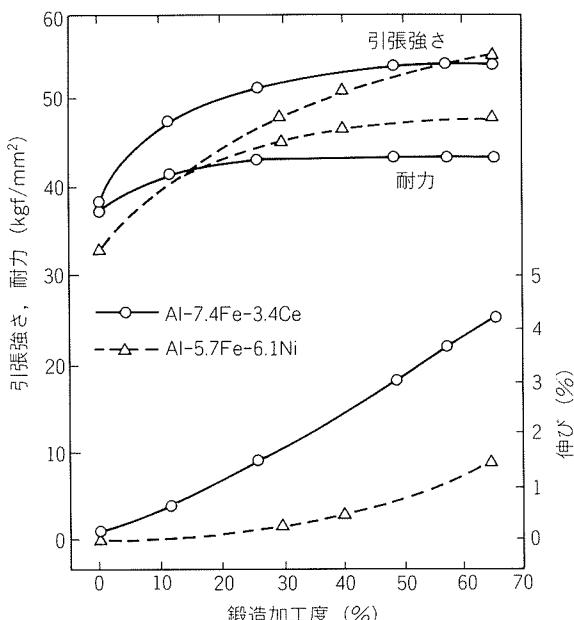


図8 代表的な固化成形法

(1) 缶封入ホットプレス法(プロセスA)

粉末を金型圧縮、または冷間静水圧プレス(Cold Isostatic Pressing: 略称CIP)により冷間圧縮し、これを缶封入して脱ガス後、ホットプレスにより緻密化する。ここで、脱ガスは粉末表面の水分や空気を除去するために行うものであり、固化成形の工程の中で重要なものである。脱ガスは、通常、真空に引きながら加熱することによって行われるが、加熱しながら純化ガス(窒素ガス等)の注入と真空排気を繰返す方法²⁹⁾も提案されている。

脱ガス時には、図9³⁰⁾に示すように、100~300°CでH₂Oが放出され、300~400°CでH₂が放出される。H₂Oの放出は粉末表面の吸着水の蒸発、あるいは結晶水の分解蒸発に対応し、H₂の放出は結晶水の分解蒸発によって生成した水分がMgやAlと反応するために生ずるものとみられている³⁰⁾。

図9 7091合金の脱ガス時の温度と放出ガス³⁰⁾図10 固化成形工程における7091合金粉末の表面酸化物の変化³¹⁾図11 Al-Fe系合金の鍛造加工度と引張性質の関係(L方向)³⁰⁾

のとみられている³⁰⁾。こうして、図10³¹⁾に示すように、粉末表面の酸化物は、水分を含み延性を有する非晶質層から結晶性の脆い皮膜に変化し、その後のホットプレス時に破断し、粉末同士の接合を可能にする。

このプロセスは、後工程で鍛造を行う場合によく用いられる。また、押出や圧延を行なう場合にも採用されている。この際の鍛造加工度と引張性質の関係を、Al-Fe系合金の場合について図11³⁰⁾に示す。引張強度、伸びは加工度とともに上昇し、特に、伸びは加工度65%においてもまだ上昇傾向を有している。次に、押出比と引張性質の関係を7091合金の場合について図12³⁰⁾に示す。強度、切欠耐力比などの性質、特にLT方向の性質は、押出比12以上において安定する。これらの例のように安定した性質を得るためにには、かなり大きい塑性変形を必要とする。これは、粉末表面の酸化物を十分に分散するには、大きい塑性変形が必要であるためと考えられている。

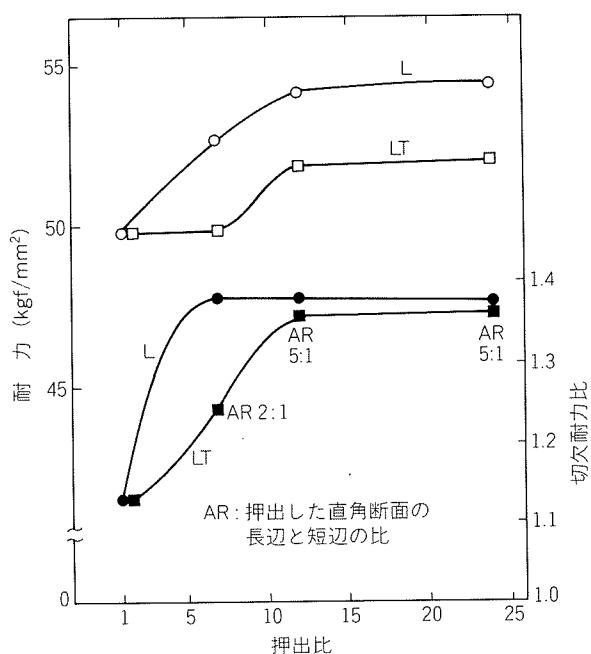


図12 7091-T7E69 の押出比と引張性質の関係³⁰⁾
(押出比1とは、ホットプレスのままを指す)

(2) 真空ホットプレス法（プロセスB）

粉末を冷間圧縮した後、真空中で脱ガスし、そのままホットプレスする方法である。缶封入は不要であるが、専用の真空ホットプレス装置が必要となる。実験室規模のものも多いが、INCO社では機械的合金化法で得た粉末の固化成形のために実用規模の装置が稼働している³²⁾。ホットプレスによって得られた材料は、押出や鍛造に供せられる。

(3) 熱間押出法（プロセスC）

缶封入一脱ガスを行った後、熱間押出により緻密化する方法である。押出により大きい塑性変形を与えるため、粉末表面の酸化物を分散しやすく、良好な性質が得られる。この際に必要な押出比は合金によって異なる。7091の場合は、図12から類推して押出比12以上が必要とみられるが、Al-Si-Fe系合金の場合は5程度の押出比でも十分である³³⁾。

この方法は広く用いられているが、押出後に脱缶を行う必要があり、また、押出品の形状が棒、条、管など比較的単純なものに限られる欠点もある。

(4) 熱間静水圧プレス法（プロセスD）

缶封入一脱ガスを行った後、熱間静水圧プレス法(Hot Isostatic Pressing: 略称 HIP)により高温高圧下で焼結させる方法である。これまで、本プロセスでは粉末表面の酸化皮膜を破ることができないため、粉末の接合が十分に行われないとされてきた。しかし、Al-Si-Cu-Mg合金の場合、表1³⁴⁾に示すように、本プロセスによって熱間押出法（プロセスC）の場合と同等の性質が得られている。

この方法は、装置の価格と処理費が高いこともあるが、ほとんど用いられていないが、大径のものが得られやすい、Near Net Shape 成形が可能である、などの利点を有する。

3. P/M 合金の種類と特性

3.1 高強度合金

3.1.1 7XXX合金

I/M法による高強度合金として、Al-Zn-Mg-Cu系合金(7XXX合金)が航空機用材料として用いられている。これらの合金は、耐応力腐食割れ性を改善するために、強度を犠牲にして過時効処理(例えば、T73処理)を施して使用されている。Al-Zn-Mg-Cu系合金にCo, Ni, Zr、あるいはCrを添加し、急冷凝固法を用いて製造することにより、I/M合金7075のT6材並の強度とT73材並の耐応力腐食割れ性を有する合金が開発されている。代表的な合金の化学成分を表2⁶⁾に、特性を表3³⁵⁾に示す。

これらのうち、初期に開発されたのは7090、7091、さらには7064である。7090、7091は、Coを添加してAl₉Co₂の微細粒子を分散させて結晶粒を微細化し、強度と耐応力腐食割れ性の向上を図った合金である。図13³⁶⁾に示すように、高強度と優れた耐応力腐食割れ性が得られている。

7090と7091の機械的性質の評価は、航空機メーカー、研究所や大学等で広範に行われている。数例についてその結果を示すと、次のようにある。

Ruschauは7090-T7E71と7050-T73651を比較し、7090の方が、引張強度、疲労強度(平滑及び切欠-形状係数3)は7050より高いが、破壊靭性値(K_{IC})は7050よ

表1 Al-Si系粉末合金(Al-20Si-2Cu-1Mg)のHIP成形材と押出成形材の機械的性質³⁴⁾

No.	熱処理	成形	引張強さ(kgf/mm ²)		ビッカース硬さ	シャルピー衝撃値(kgf·m/cm ²)		疲労強度 ⁽¹⁾ , 10 ⁷ 回(kgf/mm ²)
			常温	250°C×100h		JIS 3号	JIS 4号	
1	T1	HIP	24.3	10.0	82	0.6	0.5	—
2		押出	25.9	12.0	90	0.6	0.5	—
3	T6	HIP	39.9	11.4	153	0.3	0.2	20.0
4		押出	40.9	11.5	158	0.3	0.2	20.5

(1) 回転曲げ疲労試験

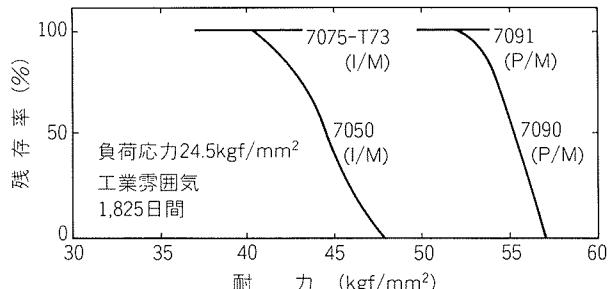
表2 P/M 7XXX 合金の化学成分⁶⁾

合 金		化 学 成 分 (wt. %)								
		Al	Zn	Mg	Cu	Co	Ni	Zr	Cr	O
P/M	7090	Bal.	8.0	2.5	1.0	1.5	—	—	—	0.35
	7091	Bal.	6.5	2.5	1.5	0.4	—	—	—	0.35
	7064	Bal.	7.1	2.3	2.0	0.2	—	0.2	0.1	0.2
	CW67	Bal.	9.0	2.5	1.5	—	0.1	0.14	—	0.35
I/M	7075	Bal.	5.6	2.5	1.6	—	—	—	0.23	—
	7050	Bal.	6.2	2.2	2.3	—	—	0.12	—	—

表3 P/M 7XXX 合金鍛造材の機械的性質³⁵⁾

合 金		採取方向	引 張 性 質			破壊靭性値 K_{IC} (kgf·mm ^{-3/2})	応力腐食割れ ⁽¹⁾ (kgf/mm ²)
			引張強さ (kgf/mm ²)	耐 力 (kgf/mm ²)	伸 び (%)		
P/M	7090-T7E80	L	62.6	57.7	12	71	—
		LT	62.6	56.3	13	—	—
		ST	59.1	53.1	7	61	24.6
	7091-T7E78	L	59.8	53.5	13	123	—
		LT	60.8	55.2	13	—	—
		ST	55.6	48.6	7	97	29.6
I/M	CW67-T7X2	L	61.8	59.1	14	142	—
		LT	61.8	58.4	15	—	—
		ST	58.4	54.2	9	110	31.6
	7075-T7354	L	55.6	48.6	14	—	—
		LT	54.9	48.2	14	—	—
		ST	52.8	46.4	9	—	29.6

(1) 交互浸漬試験において割れを生じない応力

図13 7090, 7091 合金鍛造材の耐力 (ST方向) と応力腐食割れ残存率の関係³⁶⁾

り低く、定荷重下での疲労き裂の進展速度は7050より速いとの結果を得ている³⁷⁾。

Langenbeck は Wing spar cap 及び Flanged cap 用の 7091-T7E69 押出形材の性質を評価している³⁸⁾。7091 の引張強度、圧縮強度は 7075-T6 より高く、定荷重下での切欠疲労強度 (形状係数 2.7 及び 4.0) は 7075-T6

あるいは 7075-T76510 の設計基準を上回り、また、Lockheed P-3A 機の翼上面の応力状態を模した Spectrum fatigue test でも 7075-T76510 及び 7050-T7E73 より長い飛行寿命が得られている。しかし、定荷重下での疲労き裂の進展試験においては、直線部のき裂進展速度が 7075-T76510 より速くなっている。

7090 及び 7091 の Spectrum fatigue test は Scarich らによっても行われている³⁹⁾。ここでは、Northrop A-18A 戦闘機の翼付け根を模した引張応力主体の spectrum、及び水平尾翼の蝶番を模した引張-圧縮 spectrum を用いて、P/M 合金と I/M 合金の比較がなされている。その結果、7090-T7E71 押出材の飛行寿命は 2024-T351、7475-T651、7075-T7351 などより短いが、7091-T7E69 板材の飛行寿命は、引張応力主体の場合 2024-T351 より短いものの 7475-T651 と同等であり、引張-圧縮の場合 2024-T351 や 7475-T651 より長くなっている。

以上のような米国での評価結果に対し、相反する結果

がオランダから報告されている。すなわち、Schra らは 7091-T7E69 鍛造材を 7075-T73, 7175-T736, 7050-T736 及び 7010-T736 と比較するために、広範な試験を実施している⁴⁰⁾。その結果によれば、7091の引張強度、引張強度と耐応力腐食割れ性の組合せ特性、耐剥離腐食性等は I/M 合金より優れ、破壊靱性値 (K_{IC} または K_Q) は 7050 より低いが、他の I/M 合金と同等、あるいは、やや低い程度である。定荷重下での疲労き裂進展速度は、応力比が 0.1 の場合 I/M 合金より遅く、応力比が 0.5 の場合 I/M 合金と同等かあるいは速い。輸送機を模した Spectrum fatigue test 及び戦闘機を模した Spectrum fatigue test においては、いずれも 7091 の寿命が I/M 合金より大幅に短くなっている。

以上に記した 7090 及び 7091 と I/M 合金との比較結果をまとめると、引張強度、耐応力腐食割れ性及びこれらの組合せ特性は P/M 合金が優れ、破壊靱性値 (K_{IC}) は I/M 合金の範囲内にあるとみられる。疲労き裂の進展速度については見解の一致がみられていないが、定荷重試験では I/M 合金より速いとする見解が、特に米国で一般的である⁴¹⁾。そして、き裂進展速度が速いのは粉末表面に存在した酸化物が結晶粒界に並ぶためとみなし、加工熱処理によって酸化物の分散状態を変えて改良しようとする試みもなされている^{42~44)}。Spectrum fatigue test における寿命についての見解の相違は、まだ明らかにさ

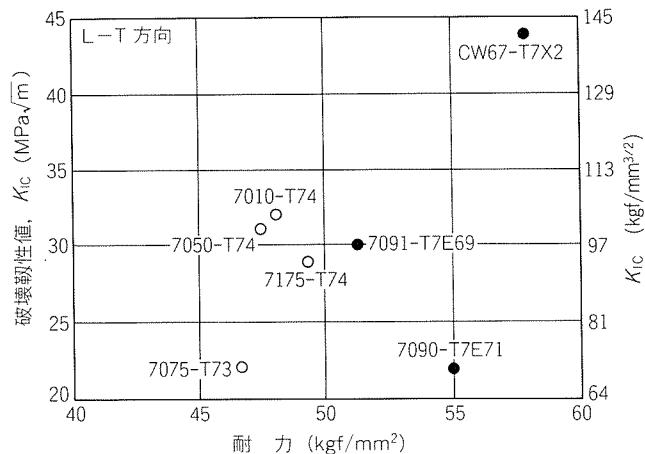


図14 粉末合金 CW67, 7090, 7091 鍛造材の耐力 (L 方向) と破壊靱性値 (K_{IC}) の関係³⁵⁾

れていない。

7090 及び 7091 に続く第 2 世代の合金として開発されたのは CW67 である⁴¹⁾。引張強度、耐応力腐食割れ性に優れるとともに、図14³⁵⁾に示すように破壊靱性値 (K_{IC}) も著しく高い。CW67-T7X1 押出材は、前述の Northrop A-18A 戦闘機を模した Spectrum fatigue test に供され、引張応力主体の場合 7475-T651, 7091-TE69 を凌ぐばかりか、2024-T351 に近い寿命を示し、また、引張-圧縮の場合、これら合金のいずれよりも長い寿命を示している³⁹⁾。

以上の P/M 7 XXX 合金は、まだ実用化されていないが、7090 及び 7091 は実用試験の段階にある。すなわち、7090 の鍛造材は図15⁴⁵⁾に示すように、Boeing 757 機の Main landing gear の Door actuator fitting と Beam support link に用いられようとしている。ここでは、7175 と 7050 の代替材として、15~19% の軽量化が達成されている^{41, 46)}。その他、Lockheed C-141B, Vought A-7 などの航空機では、7091 押出材の実用試験が行われている⁴¹⁾。CW67 は、現在開発の最終段階にあり、製造時の品質コントロールの向上が図られるとともに、航空機メーカーの評価にも供されている⁴¹⁾。

3.1.2 2 XXX 及び 5 XXX 合金

7 XXX 合金と同様に 2 XXX 及び 5 XXX 合金も開発されている。その一つの流れは、機械的合金化法を用いるものであり、IN-9021 及び IN-9052 などである。これらの合金の化学成分と特性を表4³²⁾に示す。IN-9021

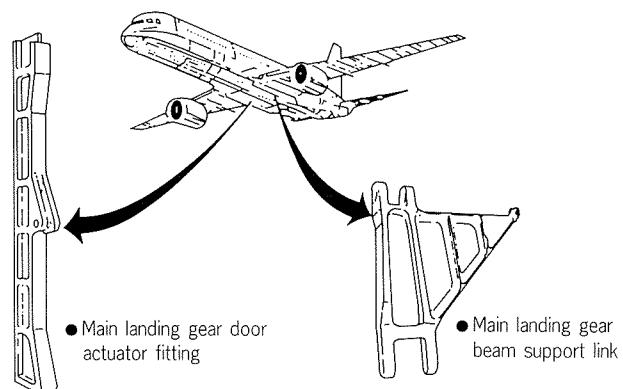


図15 Boeing 757 機に試用された 7090 合金製部材⁴⁵⁾

表4 IN-9021 及び IN-9052 の化学成分と特性 (鍛造材)³²⁾

合 金	化 学 成 分 (wt. %)					引 張 性 質			破壊靱性値 $K_{IC}^{(1)}$ (kgf/mm³/²)	腐 食 速 度 ⁽²⁾ (mg/dm²·day)
	Al	Cu	Mg	C	O	引張強さ (kgf/mm²)	耐 力 (kgf/mm²)	伸 び (%)		
IN-9021(T4)	Bal.	4.0	1.5	1.1	0.8	58.1	54.1	11	97	12
IN-9052(F)	Bal.	—	4.0	1.1	0.8	48.0	39.8	13	148	0.1

(1) LT 方向

(2) 3.5% NaCl 溶液交互浸漬、30 日間 (7075-T73 の場合 19mg/dm²·day)

はAl-Cu-Mg合金中に Al_2O_3 と Al_4C_3 を分散させた合金であり、引張強度、靭性、耐応力腐食割れ性に優れている。また、IN-9052はAl-Mg合金中に Al_2O_3 と Al_4C_3 を分散させたもので、靭性、耐応力腐食割れ性、耐食性に優れている。

最近になって、2XXX合金にZrやMnを添加し、急冷凝固法を用いて製造することにより、強度と靭性を改善しようとする試みがなされている⁴⁷⁾。そして、図16⁵⁾に示すように、2124にZrを添加することにより優れた性質が得られている。

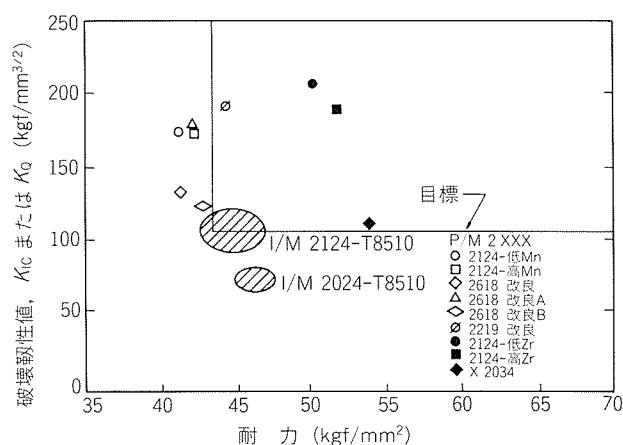


図16 P/M 2XXX合金(T8511)の耐力と破壊靭性値の関係⁵⁾

3.2 低密度・高弾性合金

アルミニウムにLiを添加すると密度が低下し、弾性係数が向上するので、航空機用材料として開発が進められている。この合金は、溶湯が酸化しやすいために製造が難しいこと、延性や靭性が低いことなどの問題点を有しており、合金そのもの及び製造技術の両面から開発が進められている。Al-Li系合金の開発は、P/M法及びI/M法の両方で行われている。I/M法と比較して、P/M法は製造コストが高く、生産規模が小さいなどの欠点を有しているが、反面、合金成分の種類や量に関する自由度が大きく、金属組織の制御が容易であるなどの重要な利点を有している。

P/M法によるAl-Li系合金の開発は、急冷凝固法及び機械的合金化法の両者で行われている。急冷凝固法を用いる場合、当初2~3%のLiを含む合金が検討されたが⁴⁸⁾、この場合、I/M合金の特性を大幅に凌ぐ合金は開発されていない。そこで、最近では、P/M法の上記の利点を活用して、I/M法では製造が困難な合金、例えば3%以上のLiを含む合金あるいはAl-Li-Be系合金などの開発が進められている。急冷凝固法を用いて試作されたAl-4Li系合金の密度と機械的性質を表5⁴⁹⁾に示す。Al-4Li-1Mg-0.2Zr合金の場合、密度が2.41と低く、7050-T76材と同等の強度を有し、優れた耐剥離

腐食性を有するとされている。次に、急冷凝固法を用いて試作されたAl-Li-Be系合金の密度と機械的性質を表6⁵⁰⁾に示す。BeはLiと同様に密度を下げ、弾性係数を上げるため、I/M合金よりもさらに低密度で高弾性の合金が得られている。Al-Li-Be合金をS-3A海軍哨戒機に適用したときの機体重量軽減率は、図17⁵⁰⁾のように見積られている。2%前後のLiを含む合金と比較して、大幅な重量軽減が見込まれている。

機械的合金化法を用いたAl-Li系P/M合金の開発も進められている^{51,52)}。これらのうち、INCO社のIN-905XL(Al-4Mg-1.5Li-1.2C-0.4O)が有望とみられている。本合金の特性を表7⁵³⁾に示す。この合金は7075-T73と同程度の強度を有し、7075より8%低い密度を有している。また、熱処理を必要としないため、厚肉材の機械的性質が安定するという利点がある。

表5 Al-4Li系合金P/M押出材(T6)の密度と機械的性質⁴⁹⁾

合 金	密 度	引 張 性 質		
		引張強さ (kgf/mm ²)	耐 力 (kgf/mm ²)	伸び (%)
Al-4Li-0.2Zr	2.42	51.9	45.8	6.0
Al-4Li-1Cu-0.2Zr	2.43	52.0	48.3	3.8
Al-4Li-1Mg-0.2Zr	2.41	52.4	47.8	4.9

表6 Al-Li-Be合金押出材の密度と機械的性質⁵⁰⁾

合 金	密 度	縦弾性係数 (kgf/mm ²)	引 張 性 質		
			引張強さ (kgf/mm ²)	耐 力 (kgf/mm ²)	伸び (%)
Al-3.6Li-9.8Be	2.34	9,840	52.0	49.3	2.3
Al-2.5Li-11.0Be	2.42	9,530	51.0	43.6	5.6

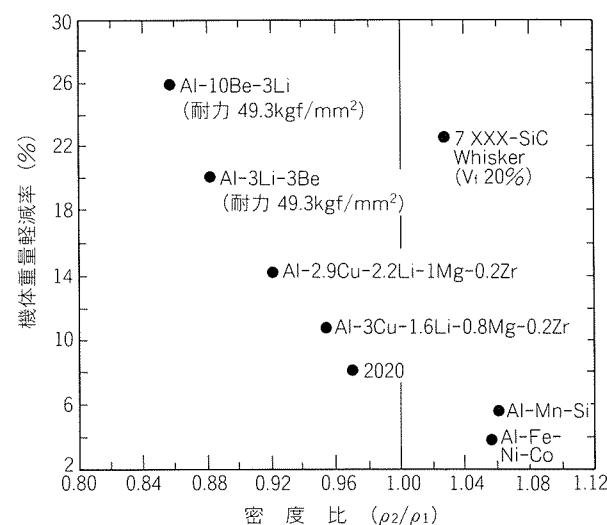


図17 Al-Li-Be合金の密度と機体重量軽減率
(ρ_1 : 7075の密度, ρ_2 : 開発合金の密度)⁵⁰⁾

表7 IN-905XL 合金鍛造材の特性⁵³⁾

	密 度	縦弾性係数 (kgf/mm ²)	引張性質, L 方向			破壊革性値 K _{IC} (kgf/mm ^{3/2})	応力腐食割れ ⁽²⁾ (kgf/mm ²)
			引張強さ (kgf/mm ²)	耐 力 (kgf/mm ²)	伸 び (%)		
IN-905XL ⁽¹⁾	2.58	7,960	52.8	45.7	9	96	35.2
7075-T73	2.80	7,040	51.3	44.3	13	92	—

(1) 溶体化処理後、温水焼入れ

(2) ST 方向, ASTM, G38-75, 90 日間で割れを生じない応力

3.3 耐熱性合金

固溶度と拡散係数が小さい元素をアルミニウム中に添加し、その金属間化合物を急冷凝固法により微細に分散させると、合金の耐熱性が向上する。その代表的なものに Al-Fe 系合金がある。本合金中には、図18に示すように Al_3Fe 及び Al_6Fe の微細な化合物が分散している。Al-Fe 合金の強度(耐力)は、図19⁵⁴⁾に示すように、分散粒子の体積分率(V_f)が大きくなるほど、また、分散粒子の半径(r)が小さくなるほど向上する。したがって、強度を向上させるには、添加元素の量をできるだけ

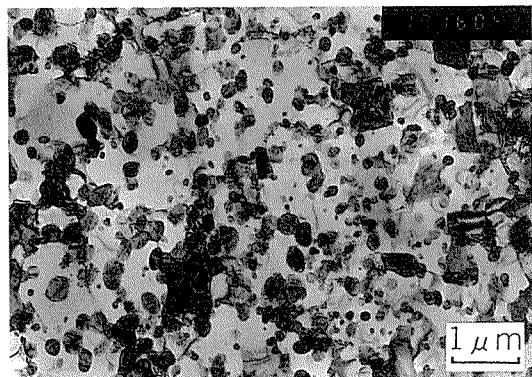
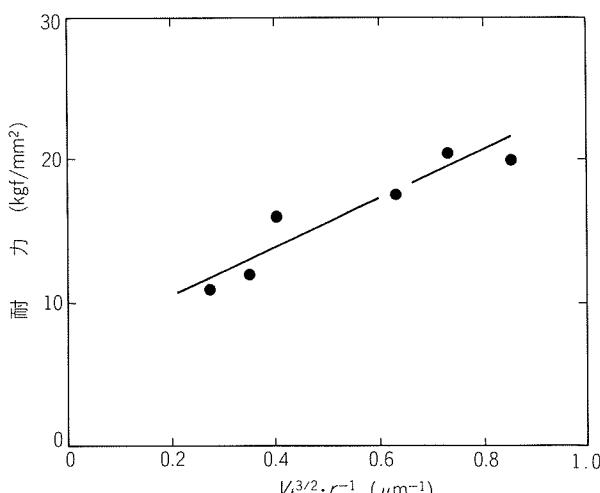
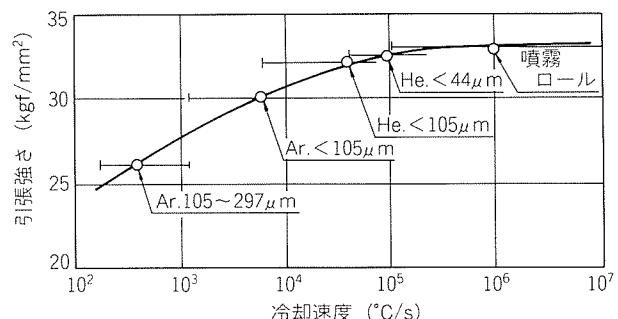


図18 Al-8Fe 合金押出材の TEM 組織

図19 Al-2~10Fe 合金押出材の $V_f^{3/2} \cdot r^{-1}$ と耐力の関係⁵⁴⁾

多くすること、粉末製造時の冷却速度を高くして分散粒子を微細にすることが有効である。Al-8Fe 合金の引張強さと冷却速度の関係を図20⁵⁵⁾に示す。

図20 Al-8Fe 合金押出材の冷却速度と引張強さの関係⁵⁵⁾

耐熱性合金としては ALCOA 社の Al-8Fe-4Ce 合金⁵⁶⁾及び Pratt & Whittney Aircraft 社の Al-8Fe-2Mo 合金¹⁴⁾が比較的早く開発された。このうち、Al-8Fe-4Ce 合金については、小型ガスタービンエンジンのコンプレッサのインペラに適用するための詳細な検討が行われ、Ti-6Al-4V 合金に代えて本合金を採用することにより、重量減少とそれに基づく慣性力の減少、及びコスト低下等の利点が得られると報告されている⁵⁷⁾。その後、Allied 社の Al-Fe-V-Si 合金¹⁸⁾、ALCAN 社の Al-Cr-Zr-Mn 合金⁵⁸⁾及び著者らの Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr 合金⁵⁹⁾などが開発されている。Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr 合金の高温引張特性を図21⁵⁹⁾に示す。本合金は 300°Cにおいて 31kgf/mm²の引張強さを有する。また、400°Cまでの温度で加熱しても常温硬さが低下せず、常温~300°Cにおいて優れた疲労特性及び耐クリープ特性を有することが報告されている⁵⁹⁾。

耐熱性 P/M 合金は高マッハ数の航空機のフレーム用材料あるいはジェットエンジンのブレードやベーン用材料として有望視されている。これらの用途において 343°Cまでは P/M 合金が Ti-6Al-4V 合金の代替材たり得るとみられている⁴⁵⁾。そして、Ti-6Al-4V 合金に代えて P/M 合金を採用することにより、フレーム材の場合 5~14%の軽量化、エンジン部品の場合には 7~35%の軽量化が得られると見積られている⁴⁵⁾。

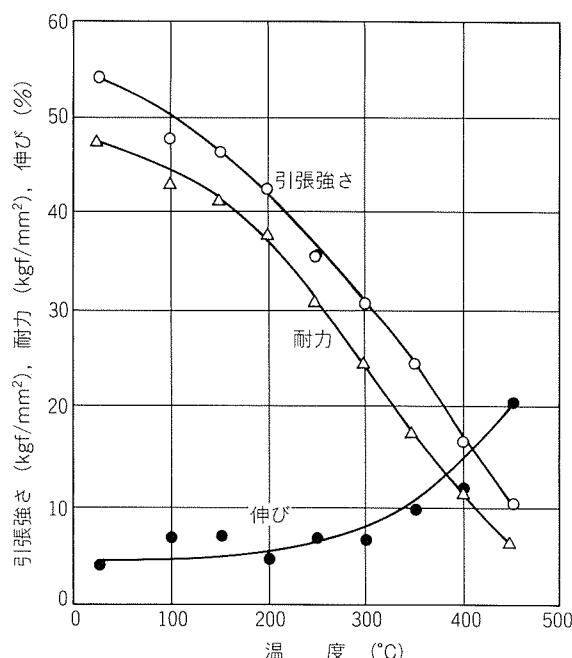
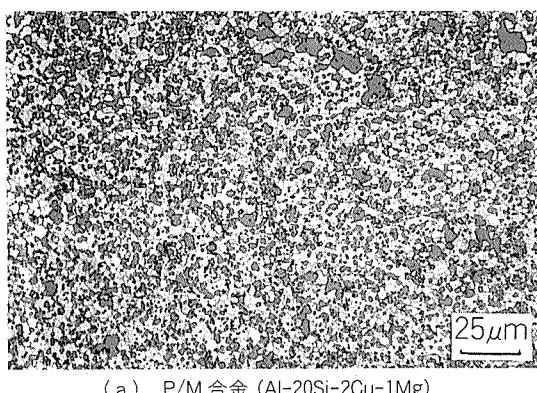


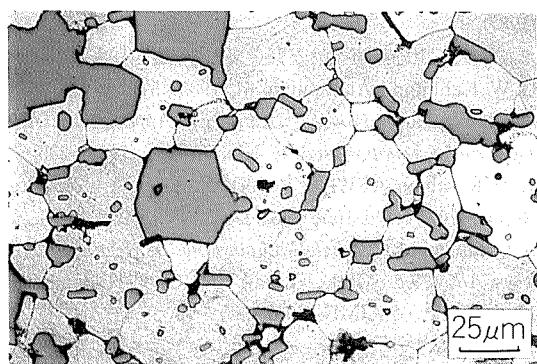
図21 Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr合金押出材の
高温引張特性 (100h保持)⁵⁹⁾

3.4 耐摩耗性合金・耐熱耐摩耗性合金

アルミニウムにSiを添加すると耐摩耗性が向上する。しかし、I/M法では過共晶合金になるとSi粒子が粗大になり、加工性や切削性が劣ってくる。一方、急冷凝固法を利用したP/M法によれば、図22に示すようにSi粒子が微細に分散するため、加工性や切削性が阻害されない。



(a) P/M合金 (Al-20Si-2Cu-1Mg)



(b) I/M合金 (A390)

図22 Al-Si系合金P/M材とI/M材のミクロ組織

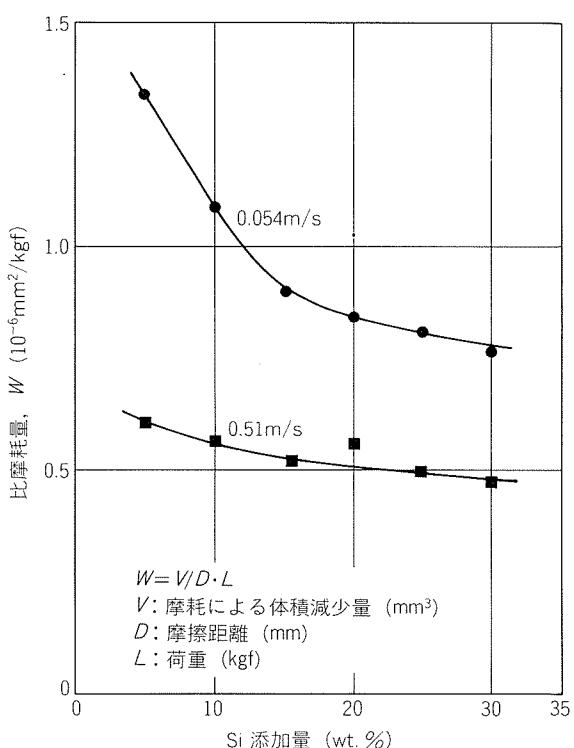


図23 Al-Si P/M合金の比摩耗量に及ぼすSi添加量の影響(大越式摩耗試験, 相手材 S50C)⁶⁰⁾

い。P/M法により製造したAl-Si合金の耐摩耗性に及ぼすSi添加量の影響を図23⁶⁰⁾に示す。なお、本系合金の場合、Si粒子径が極端に小さくなると、使用条件によっては耐摩耗性が低下することがある⁶¹⁾ので、Si粒子径を制御することが必要である。

Al-Si合金にFe, Mn, Ni等を添加すると、図24に

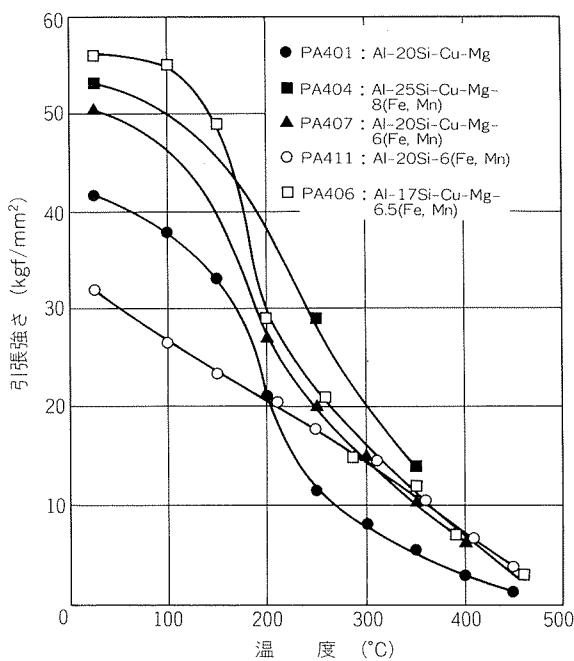


図24 Al-Si-(Fe, Mn)系合金の高温引張性質
(100h保持)

示すように高温強度が向上する。また、弾性係数も向上し、縦弾性係数が $10,000 \text{ kgf/mm}^2$ を越える合金も開発されている。

これらの合金は耐摩耗性、高温強度などに優れるとともに線膨張係数も小さい。このため、各種の摺動部品、高温強度を要する機械部品、及び温度変化に対する寸法安定性を必要とする機械部品等の用途において有望視され、一部すでに商業生産も開始されている。

4. おわりに

急速冷凝固法または機械的合金化法を用いた P/M 合金の中には、耐熱性合金、7XXX 高強度合金、Al-Li 低密度合金など航空機用材料として有望なものが多い。航空機用材料としての P/M 合金の研究開発は、米国及び欧州、中でも米国において活発である。その活発さには、目を見張るものがあり、近いうちに実用化されるものと考えられる。

一方、我が国では、航空機用材料よりもむしろ自動車部品や電機部品用材料として P/M 合金の開発が進められ、Al-Si 系合金の商業生産も開始されている。我が国このこのような傾向は今後も続き、近い将来、まず非航空機分野において、実用合金としての基盤が築かれるものとみられる。そして、この基盤の上に立って航空機用材料としての用途も開けてくると考えられる。

参考文献

- 1) G. F. Bocchini and R. Zocchi : Metal Powder Rep., **35** (1980), 193.
- 2) B. Williams : Metal Powder Rep., **40** (1985), 221.
- 3) 森本 徹 : 軽金属, **33** (1983), 421.
- 4) J. P. Lyle and W. S. Cebulak : Metall. Trans., **6A** (1975), 685.
- 5) P. R. Bridenbaugh, W. S. Cebulak, F. R. Billman and G. H. Hildeman : Light Metal Age, (Oct. 1985), 18.
- 6) C. M. Adam and R. E. Lewis : *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*, Proc. of a TMS-AIME Northeast Regional Meeting Sponsored by The Metallurgical Society New Jersey Chapter and by The Materials Research Society, held at Morristown, New Jersey, (May 1-3, 1985), 157.
- 7) 武田義信 : 軽金属, **37** (1987), 639.
- 8) 大丸 晋, 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男 : 住友軽金属技報, **25** (1984), 193.
- 9) E. J. Lavernia, G. W. McKewam and N. J. Grant : *Progress in Powder Metallurgy*, Proc. of the 1986 Ann. Powder Metallurgy Confer., (1986), 457.
- 10) N. J. Grant : *High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metall. Soc. of AIME, (1982), 3.
- 11) 岩尾 修 : 軽金属, **37** (1987), 646.
- 12) V. Anand, A. J. Kaufman and N. J. Grant : *Proc. Int. Conf. on Rapid Solidification Processing*, II, Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, LA, (1980), 273.
- 13) P. R. Holiday, A. R. Cox and R. J. Patterson, II : *Proc. of 1977 Reston Confer. on Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies*, ed. R. Mehrabian, Claitors, Baton Rouge, LA, (1978), 246.
- 14) R. G. Bourdeau, C. Adam and E. van Reuth : *Proc. of The 4th Inter. Confer. on Rapidly Quenched Metals*, ed. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Inst. of Metals, (1982), 155.
- 15) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳, 大丸 晋 : 住友軽金属技報, **28** (1987), 181.
- 16) R. E. Maringer : *The 1980's-Payoff Decade for Advanced Materials*, Soc. for Advancement of Materials and Process Engineering, (1980), 67.
- 17) 菅又 信, 磯村裕臣, 金子純一, 堀内 良 : 軽金属, **37** (1987), 366.
- 18) D. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown : Scripta Metallurgica, **20** (1986), 867.
- 19) J. S. Benjamin : Metall. Trans., **1** (1970), 2943.
- 20) M. J. Fleetwood : Materials Science and Techn. **2** (1986), 1176.
- 21) J. S. Benjamin and R. D. Schelleng : Metall. Trans. A, **12A** (1981), 1827.
- 22) T. C. Peng, S. M. L. Sastry, J. E. O'Neal and D. Brasher : Metall. Trans. A, **16A** (1985), 1445.
- 23) 特開昭58-6906.
- 24) D. H. Ro, M. W. Toaz and V. S. Maxson : J. of Metals, **35** (1983), 34.
- 25) 土田繁雄 : 軽金属, **37** (1987), 656.
- 26) 鈴木義也, 与田道広, 小林保夫 : 軽金属学会第73回秋期大会講演概要, (1987), 101.
- 27) 河野 通, 大槻真人 : 軽金属学会第30回シンポジウムテキスト, (1987), 35.
- 28) A. R. E. Singer : AGARD CP-256 Advanced Materials Process, (1978), 19.
- 29) S. G. Roberts : US Patent 4,104,061, (1978).
- 30) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : J. of Metals, **37** (1985), 27.
- 31) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : ASM Metal Congress on "New Development for Aluminum Applications", Philadelphia, PA, (Oct. 1-6, 1983), 163.
- 32) P. J. Bridges : *PM Aerospace Materials*, Vol. 1, Metal Powder Report Confer., Berne, (Nov. 1984).
- 33) 佐野秀男, 山内重徳 : 軽金属学会第72回春期大会講演概要, (1987), 97.
- 34) 渋江和久, 山内重徳 : 住友軽金属技報, **27** (1986), 148.
- 35) G. W. Kuhlman : Aluminium, **61** (1985), 573.
- 36) R. H. Graham : *Powder Metallurgy, Applications, Advantages and Limitations*, ed. E. Klar, ASM, (1983), 235.
- 37) J. J. Ruschau : AFWAL Report No. TR-83-4074, Interim Report for Period June 1982-Dec. 1982, (Aug. 1983).
- 38) S. L. Langenbeck : *High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metall. Soc. of AIME, (1982), 87.
- 39) 文献 41) より引用.
- 40) L. Schra and W. G. J.'t Hart : NLR TR 82054 U, Rep. of the contract research with the Netherlands Agency for

- Aerospace Programmes, (1982).
- 41) G. J. Hildeman, L. C. Labarre, A. Hafeez and L. M. Angers : *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II*, ed. G. J. Hildeman and M. J. Koczak, The Metall. Soc. of AIME, (1986), 25.
- 42) M. Zedalis and M. E. Fine : *Scripta Metallurgica*, 16 (1982), 1411.
- 43) V. W. C. Kuo and E. A. Starke, Jr. : *Metall. Trans. A*, 14A (1983), 435.
- 44) S. Hirose and M. E. Fine : *Metall. Trans. A*, 14A (1983), 1189.
- 45) W. E. Quist and R. E. Lewis : *Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys*, ASTM STP890, ed. M. E. Fine and E. A. Starke, Jr., ASTM, (1986), 7.
- 46) J. C. Lowndes : *Aviation Week & Space Technology*, (Feb. 27, 1984), 68.
- 47) W. B. Lisagor and B. A. Stein : *Advanced Materials and Technology* (Proc. of Seminar held by NASA), Hampton, Virginia, (Nov. 1982), 183.
- 48) 例えば I. G. Palmer, R. E. Lewis, D. D. Crooks, E. A. Starke, Jr., and R. E. Crooks : *Aluminum-Lithium Alloys II*, ed. T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metall. Soc. of AIME, (1983), 91.
- 49) P. J. Meschter, R. J. Lederich and J. E. O'Neal : *Aluminum-Lithium Alloys III*, ed. C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, The Inst. of Metals, (1986), 85.
- 50) A. E. Vidoz, D. D. Crooks, R. E. Lewis, I. G. Palmer and J. Wadsworth : *Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys*, ASTM STP890, ed. M. E. Fine and E. A. Starke, Jr., ASTM, (1986), 237.
- 51) S. J. Donachie and P. S. Gilman : *Aluminum-Lithium Alloys II*, ed. T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metall. Soc. of AIME, (1983), 507.
- 52) G. H. Narayanan, B. L. Wilson and W. E. Quist : *ibid.*, 517.
- 53) R. D. Schelleng, P. S. Gilman and S. J. Donachie : 17th National SAMPE Tech. Confer., (Oct. 22-24, 1985), 106.
- 54) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳 : 軽金属, 37 (1987), 698.
- 55) 佐野秀男, 渋江和久, 山内重徳, 大丸晋 : 住友軽金属技報, 28 (1987), 187.
- 56) W. M. Griffith, R. E. Sanders, Jr. and G. J. Hildeman : *High-Strength Powder-Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metall. Soc. of AIME, (1982), 209.
- 57) P. P. Millan, Jr. : *ibid.* 225.
- 58) G. J. Marshall, I. R. Hughes and W. S. Miller : *Materials Science and Techn.*, 2 (1986), 394.
- 59) 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男, 伊藤清文, 大丸晋 : 軽金属, 37 (1987), 704.
- 60) 佐野秀男, 渋江和久, 山内重徳, 大丸晋 : 住友軽金属技報, 26 (1985), 215.
- 61) 大久保喜正, 渋江和久, 山内重徳 : 軽金属学会第73回秋期大会講演概要, (1987), 103.

技術資料

航空機用アルミニウム合金の最近の研究
その4. アルミニウムーリチウム母合金の新しい製造法*

渡辺吉章** 豊嶋雅康***
日比野淳*** 伊藤勝久**

Recent R&D of Aluminium Alloys for
Aircraft Applications
Part 4. Novel Production Process of Aluminium-
Lithium Master Alloys

Yoshiaki Watanabe, Masayasu Toyoshima,
Atsushi Hibino and Katsuhisa Itoh

航空機用アルミニウム合金の最近の研究 その4. アルミニウムーリチウム母合金の新しい製造法*

渡辺 吉章** 豊嶋 雅康***
日比野 淳*** 伊藤 勝久**

Recent R&D of Aluminium Alloys for Aircraft Applications Part 4. Novel Production Process of Aluminium- Lithium Master Alloys

Yoshiaki Watanabe, Masayasu Toyoshima,
Atsushi Hibino and Katsuhisa Itoh

The high purity Al-Li master alloy essentially free from metallic sodium, calcium and potassium can be produced economically by means of lithium chloride-potassium chloride molten salt electrolysis in our novel process, where aluminium or some aluminium alloys are used as the cathode.

The conventional lithium electrolysis gives sodium content of 6000-7000 ppm when produced from lithium chloride containing 0.1 wt.% of sodium, whereas the new process gives sodium content 5 ppm in the Al-20wt.%Li master alloy with high current efficiency under the optimum cathode current density and duration of the electrolysis.

This paper reviews our recent development in the Al-Li master alloy production, and also describes features of our Al-Li master alloys.

1. はじめに

低比重・高剛性を特徴とするアルミニウムーリチウム合金は、航空機の新素材として実用化が急がれている。

アルミニウムに添加される金属リチウムは活性が高く、保管中の変質劣化が著しい。さらに、アルミニウム溶湯への添加時の損失が大きいため、溶解・鋳造には特別の配慮が必要である。また、靭性の向上策の一つとして、有害元素、特にナトリウムを極力含まないリチウムが望まれている。一方、我が国のリチウムは、全量を輸入に依存しているため比較的高価であるが、軽量化が厳しく要求される航空機材料としてアルミニウムーリチウム合

金を実用化する意義は大きい。そこで、当社においては、展伸材製造技術とあわせ、合金の特性向上と価格低減を目的として、添加元素であるリチウムを、保存並びに取り扱いが容易なアルミニウムーリチウム母合金の形で製造する技術を開発した*1。

本報では、溶融塩電解方式を採用した当社独自のアルミニウムーリチウム母合金の製造技術と、その製品の特徴について紹介する。

2. 従来技術

従来のアルミニウムーリチウム母合金の製造は、次の二つの工程から成立っている。つまり、

第一工程：金属リチウムの製造

第二工程：アルミニウム溶湯との溶解・鋳造

* 4 th International Aluminium-Lithium Conference
(Paris, June 10-12, 1987) で一部発表。

** 技術研究所化学研究部 主任研究員

*** 技術研究所化学研究部

*1 昭和60及び61年度通商産業省重要技術研究開発費補助事業

第一工程は、金属リチウムを軟鋼製のカソードと黒鉛製のアノードを用いた塩化リチウムと塩化カリウムの混合溶融塩電解で、工業的に製造するプロセスである。ところが、これらの溶融塩には不純物として塩化ナトリウムや塩化カルシウムが含まれており、しかも、それらの分解電圧がTable 1¹⁾に示すように塩化リチウムのそれよりも低いため、リチウムは相当量の金属ナトリウムや金属カルシウムにより汚染される。

第二工程では、このようにして生産されたリチウムの所要量がアルミニウム浴湯に添加され、所定形状のインゴットに鋳造される。

このように従来の方法では、高純度の母合金を得るために、高純度の塩化リチウムを電解するか、或は粗リチウムを精製した高純度のリチウムが不可欠であり²⁾、安価に高純度のアルミニウムリチウム母合金を製造することは困難であった。

3. 新しい製造方法の開発

3.1 基礎研究

電解浴には、予め脱水電解を実施し、445～455°Cに維持した45 wt.% 塩化リチウム-55 wt.% 塩化カリウムの二元共晶溶融塩及び、43 wt.% 塩化リチウム-49 wt.% 塩化カリウム-8 wt.% 塩化ナトリウムの三元溶融塩を使用した。電解はそれぞれの電解浴に対し、アノードに黒鉛棒を、カソードとしては軟鋼棒とアルミニウム棒を交互に使用して行った。

カソードに軟鋼棒を用いた場合の電流-炉電圧曲線をFig. 1に、アルミニウム棒を用いた場合のそれをFig. 2

Table 1 Theoretical decomposition voltage¹⁾. (V)

Chloride	400 °C	450 °C	500 °C
KCl	3.854	3.805	3.755
LiCl	3.722	3.684	3.646
NaCl	3.615	3.566	3.519
CaCl ₂	3.607	3.570	3.534

Table 2 Decomposition voltage (450 °C). (V)

Cathode	LiCl-KCl	LiCl-KCl-NaCl
Mild steel	3.63	3.58
Aluminium	3.38	3.38

Table 3 Chemical composition.

Li (%)	Na (ppm)	Al (%)
8.5	< 5	Bal.
6.1	< 5	Bal.
9.9	< 5	Bal.
5.6	5	Bal.

に示す。また、Table 2 には電流値を 0 A に外挿して求めた分解電圧をまとめた。軟鋼棒をカソードとした場合においては、それぞれの電解浴に対して分解電圧は異なる。また、カソード近傍に浮上した金属を確性した結果、塩化リチウム-塩化カリウム系ではリチウムが、塩化ナトリウムを加えた三元系ではナトリウムが析出していた。一方、アルミニウム棒カソードでは浮上物が認められず、それぞれの電解浴に対する分解電圧は全く一致している。さらに、塩化リチウム-塩化カリウム-塩化ナトリウム浴の電解終了後に、使用したアルミニウムカソード棒の合金化部分を確性^{*2}したが、Table 3 に示したように、ナトリウムは実質上含まれていない。

この事実は、アルミニウムがカソードであれば、本来は、そのより低い分解電圧によって優先的に電解される塩化ナトリウムの分解が抑制され、塩化リチウムのみが電解を受け、生成されたリチウムはカソード基体のアルミニウム上に析出と同時にアルミニウムと合金化することを意味している。

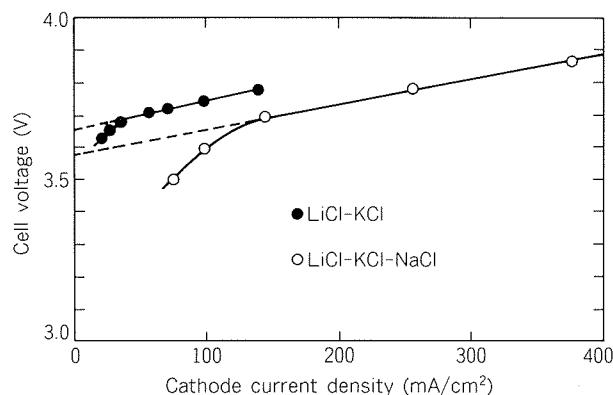


Fig. 1 I-V curve for the mild steel cathode.

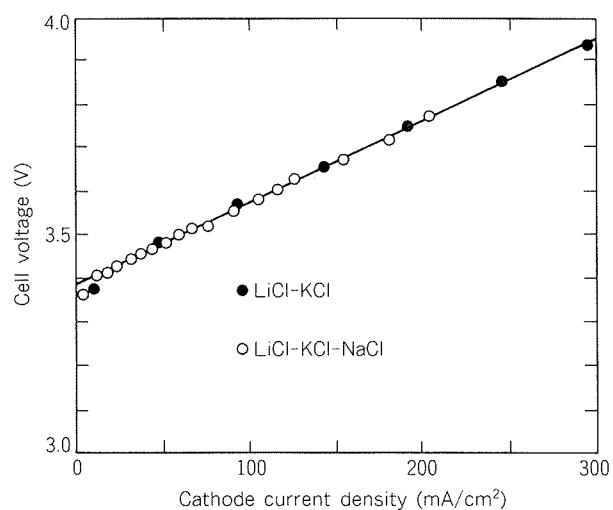


Fig. 2 I-V curve for the aluminium cathode.

*2 付着電解浴を水洗し、水洗液中のカリウムイオンを求め、電解浴組成に基づいて過剰のリチウムもしくはナトリウムがあれば、これを溶出した成分とみなし、合金成分を補正した。

以上の結果から、ナトリウムを含まないアルミニウム—リチウム母合金を溶融塩電解によって製造するには、カソードにアルミニウムを使用することが極めて有効であることが明らかとなった。

カソードにアルミニウムを用いた場合、ナトリウムを含まないアルミニウム—リチウム母合金が得られる理由については、以下のように考えた。つまり、電気化学的に析出したリチウムは Yao ら³⁾の指摘するように、カソードの固体アルミニウム中に拡散し、 β LiAl を形成する。析出と同時に行われるこの合金化によって減極効果が生じ、Table 2 に示したように塩化リチウムの分解電圧は 0.25 V 低減する。他方、塩化ナトリウムは、ナトリウムにこのような減極効果がなく、分解電圧が変化を受けない。したがって、カソードに固体アルミニウムを使用すれば、塩化リチウムの分解電圧が塩化ナトリウムのそれより低くなり、リチウムのみが析出する。

3.2 製造方法の工業化

固体のアルミニウムカソードを用いれば、原理的には上記で検討した通り、不純物の塩化ナトリウムを相当に含有した塩化リチウム—塩化カリウム混合溶融塩であっても、その電解によって、ナトリウムを実質上含まないアルミニウム—リチウム母合金を得ることができる。

しかしながら、実際の電解においては、電解の継続と共にカソード内でのリチウムの拡散に遅れが生じ、Melendres⁴⁾が示したようにカソード過電圧が発生する。この過電圧が前述の減極分を超過すれば、リチウムのみの析出は不可能になり、ナトリウムも析出することになる。

そこで、固体アルミニウムカソードを用いた工業的な溶融塩電解を実現すべく、固体の各種アルミニウム合金中におけるリチウムの拡散係数を求めることとした。この結果を電解浴温度別に、Table 4 にまとめた。また、

Table 4 Diffusion coefficient of lithium in the aluminium and aluminium alloy (2024). (cm²/s)

Cathode	450 °C	500 °C
Aluminium 2024 Alloy	3.42×10^{-5}	3.95×10^{-5} 3.34×10^{-5}

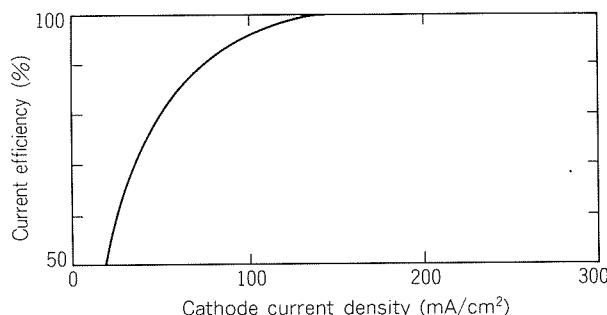


Fig. 3 Efficiency vs. current density.

カソード電流密度と電流効率の相関を調査して、Fig. 3 の結果を得た。

この知見を基に、カソード電流密度を制御して、ナトリウムとカルシウムをそれぞれ 0.1 wt.% 並びに 0.01 wt.% を含有した電解浴を用いて一連の実験を実施した。従来の軟鋼製カソード使用の電解であれば、析出リチウム中に 0.6 wt.% のナトリウムと 0.06 wt.% のカルシウムを含むにも拘らず、本実験では析出金属の浮上を見ず、得られたカソード合金も Table 5 で明らかなように、ナトリウムとカルシウムを含まない極めて高純度のアルミニウム—リチウム母合金であった。また、合金中のリチウム濃度から明らかなように、形成された合金は β LiAl であり、前述した高純度化原理の妥当性を検証した。

Fig. 4 には、高純度アルミニウム—リチウム母合金を得る当社開発プロセスを、従来方法と比較して示した。

Table 5 Chemical composition of Al-Li master alloys.

Li (%)	Na (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Al (%)
19.1	< 5	< 5	< 5	Bal.
18.6	< 5	< 5	15	Bal.
19.3	< 5	< 5	< 5	Bal.
18.8	< 5	< 5	10	Bal.
18.6	< 5	< 5	< 5	Bal.
19.0	< 5	< 5	< 5	Bal.
19.5	< 5	< 5	< 5	Bal.
19.0	< 5	< 5	< 5	Bal.

3.3 リチウム濃度の制御方法

電解継続によって、アルミニウム棒カソードの断面は模式的に Fig. 5 のように変化する。ここで形成された合金は、既に述べたように β LiAl であるので、この合金の形成割合を調整することにより、取出したアルミニウムカソード中のリチウム濃度を制御することができる。つまり、全域にわたって合金化させれば、約 18 wt.% から約 21 wt.% のリチウム濃度をもつアルミニウム—リチウム母合金が、また、合金化を表層の一部に限定すれば、リチウム濃度を、例えば、3 wt.% 程度にとどめることも可能である。

Fig. 6 に電解途中で取出したアルミニウムカソードの一例と、合金部を粉碎した高純度アルミニウム—リチウム母合金粉末を示した。合金部は組成が LiAl の金属間化合物に近似されるので、母合金の粉末は、簡単な機械的粉碎によって容易に製造できた。

4. まとめ

アルミニウム—リチウム合金展伸材の性能には、その添加元素であるリチウムの純度が重要な影響を及ぼす。そこで、当社においては、高純度なりチウムを、保存や取扱いが容易なアルミニウム—リチウム母合金の形で安

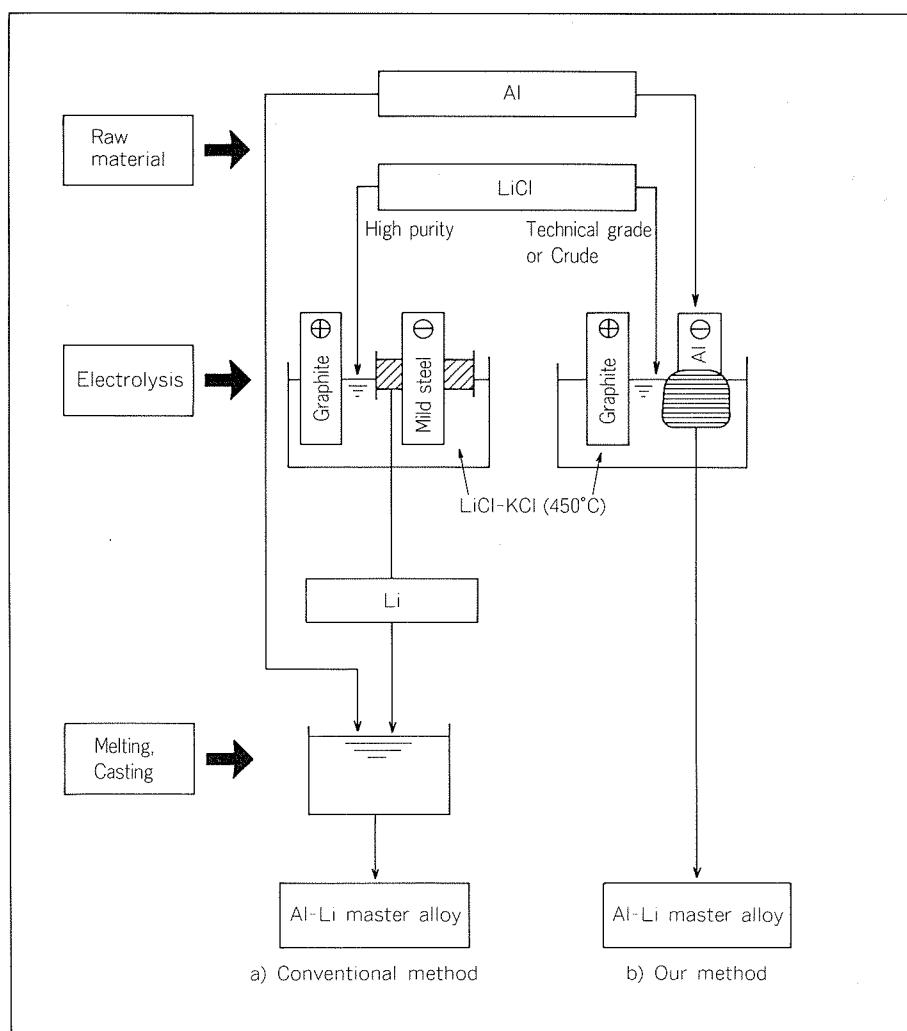


Fig. 4 Production process of high purity Al-Li master alloys.

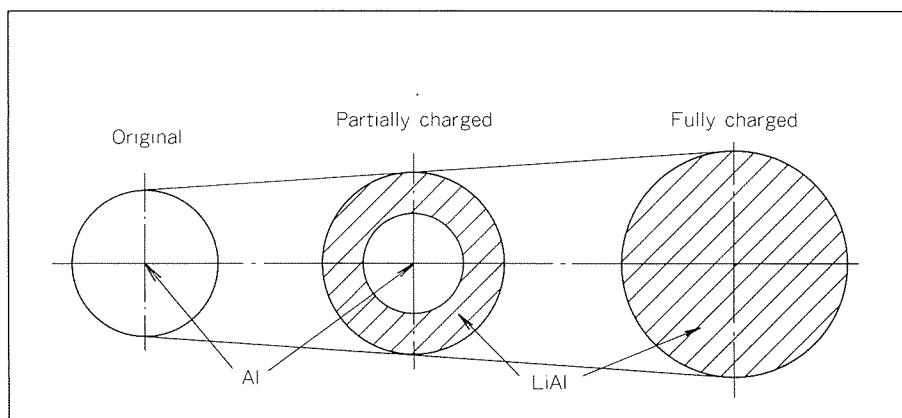


Fig. 5 Schematic illustrations of the cross section of the aluminium cathode.

価に製造する技術を開発した。

1) カソードに固体アルミニウム、或はアルミニウム合金を用い、ナトリウムやカルシウム等の不純物を含まない高純度アルミニウムリチウム母合金の溶融塩電解製造条件を明らかにした^{5,6)}。

2) この方式は、原料塩に安価な粗塩化リチウムが使

用できることを大きな特徴とし、更に、カソード電流密度と電解時間を制御することによって、安全上、問題がある溶融金属リチウムを析出・浮上させることなく、極めて高い電流効率で、航空機に代表される軽量構造材用のアルミニウムリチウム合金に不可欠な高純度リチウム源を安価に提供できる。

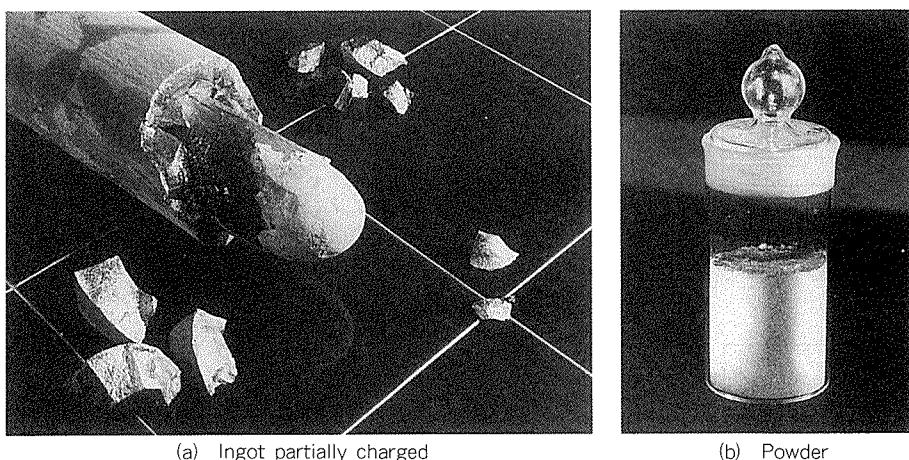


Fig. 6 Al-Li master alloy.

3) 当プロセスによる母合金が高純度である理由は、カソードの固体アルミニウムとリチウムの合金化で生じる減極効果を、電解の全期間にわたって維持し、不純物である塩化ナトリウムや塩化カルシウムの分解を抑制したことによる。

4) 当プロセスでは、電解条件の選択によりリチウム濃度を最大 21 wt.% まで自由に制御でき、また、 β LiAl の粉末も、合金部の機械的粉碎によって容易に製造できる。

参考文献

- 1) W. J. Hamer, M. S. Malmberg and B. Rubin : J. Electrochem. Soc., 103-1 (1956), 8.
- 2) R. R. Rogers and G. E. Viens : J. Electrochem. Soc., 98-12 (1951), 483.
- 3) N. P. Yao, L. A. Heredy and R. C. Saunders : J. Electrochem. Soc., 118-7 (1971), 1039.
- 4) C. A. Melendres : J. Electrochem. Soc., 124-5 (1977), 650.
- 5) 渡辺吉章, 伊藤勝久, 田部善一 : 特許第1378623.
- 6) Y. Watanabe, K. Itoh and Z. Tanabe : U. S. Patent 4521284.