(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3742884号
(P3742884)
(45)発行日　平成18年2月8日(2006.2.8)　(24)登録日　平成17年11月25日(2005.11.25)

(51)Int.Cl.　F I
C22F 1/057 (2006.01)　C22F 1/057
C22C 21/12 (2006.01)　C22C 21/12

請求項の数 38　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願平7-506542
(86)(22)出願日　平成6年8月8日(1994.8.8)
(65)公表番号　特表平9-501203
(43)公表日　平成9年2月4日(1997.2.4)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/008876
(87)国際公開番号　WO1995/004837
(87)国際公開日　平成7年2月16日(1995.2.16)
審査請求日　平成13年5月22日(2001.5.22)
(31)優先権主張番号　08/103,662
(32)優先日　平成5年8月10日(1993.8.10)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ロッキード・マーチン・コーポレーション
アメリカ合衆国、メリーランド州　２０８１７、ベセスダ、ロックレッジ・ドライブ　６８０１
(74)代理人
弁理士　山崎　行造
(74)代理人
弁理士　杉山　直人
(74)代理人
弁理士　白銀　博
(74)代理人
弁理士　星　貴子
(74)代理人
弁理士　赤松　利昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】極低温破壊靭性の改良されたＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

室温における破壊靭性が少なくとも２０．５ＭＰａ√ｍ（１８．７ｋｓｉ√ｉｎ）であり、－１９６℃における破壊靭性が少なくとも２１．１ＭＰａ√ｍ（１９．２ｋｓｉ√ｉｎ）である改良アルミニウム基体合金の、下記段階を含んでなる、製造方法。

ａ）２．０～６．５重量％のＣｕ、０．２～２．７重量％のＬｉ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる、溶体化処理及び急冷処理されたアルミニウム基体合金を準備する段階、及び

ｂ）室温での強度及び破壊靭性と実質的に等しい又はそれらを上回る極低温での強度及び破壊靭性を合金に与えるのに十分な量で、少なくとも３％の引伸しに相当するものを合金に導入することによる上記合金の塑性加工及び得ることができるピーク降伏強さよりも少なくとも３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）下回る降伏強さまで上記合金アンダー時効することによる上記合金の人工時効の少なくともいずれかを行う段階。

【請求項２】

請求項１記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｂ、Ｖ及びTiB_2からなる群から選択される少なくとも１種類の結晶微細化剤を０．０１～１．０重量％含んでいることを特徴とする方法。

【請求項３】

請求項１記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、４．０重量％以下の量のＡｇ、４．０重量％以下の量のＭｇ及び３．０重量％以下の量のＺｎを含んでいる

ことを特徴とする方法。
【請求項４】
請求項２記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、４．０重量％以下の量のＡｇ、４．０重量％以下の量のＭｇ及び３．０重量％以下の量のＺｎを含んでいることを特徴とする方法。
【請求項５】
請求項１記載の方法において、上記合金の塑性加工が実質的に室温で実施されることを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１記載の方法において、上記合金の塑性加工が合金に３～７％の引伸しに相当するものを導入することによって達成されることを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１記載の方法において、上記人工時効を実施する時間及び温度が、上記合金の達成可能なピーク降伏強さを３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）以上下回る降伏強さの上記合金のアンダー時効を与えることを特徴とする方法。
【請求項８】
請求項１記載の方法において、上記人工時効が１２５～１５０℃の温度で実施されることを特徴とする方法。
【請求項９】
請求項１記載の方法において、上記Ｃｕが合金の２．８～４．８重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．４～１．５重量％を占め、さらに合金の０．２～１．０重量％の量のＭｇを含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１０】
請求項２記載の方法において、上記Ｃｕが合金の２．８～４．８重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．４～１．５重量％を占め、さらに上記アルミニウム基体合金が当該合金の０．２～１．０重量％の量のＭｇを含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１１】
請求項９記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＺｎの少なくとも一方を含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１２】
請求項１０記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＺｎの少なくとも一方を含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１３】
請求項２記載の方法において、上記Ｃｕが合金の３．０～４．５重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．７～１．１重量％を占め、上記Ｍｇが合金の０．３～０．６重量％を占め、上記結晶微細化剤が合金の０．０８～０．３重量％を占めていて、当該結晶微細化剤がＺｒ、Ｔｉ及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする方法。
【請求項１４】
請求項１３記載の方法において、上記Ｃｕが合金の２．８～４．８重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．４～１．５重量％を占めていて、上記アルミニウム基体合金が０．２～１．０重量％の量のＭｇをさらに含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１５】
請求項１３記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＺｎの少なくとも一方を含んでいることを特徴とする方法。
【請求項１６】
請求項１３記載の方法において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＺｎの少なくとも一方を含んでいることを特徴

とする方法。
【請求項１７】
請求項１記載の方法において、上記合金の極低温での降伏強さがその室温での降伏強さよりも大きくて、５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）（長手方向）より大であり、かつ上記合金の極低温での平面歪破壊靭性がその室温での平面歪破壊靭性よりも大きくて、２７．５ＭＰａ√ｍ（２５ｋｓｉ√ｉｎ）より大であることを特徴とする方法。
【請求項１８】
２．８～４．８重量％のＣｕ、０．４～１．５重量％のＬｉ、０．２～１．０重量％のＭｇ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる鍛造アルミニウム基体合金にして、当該合金が、室温での強度及び破壊靭性と実質的に等しいか又はそれらを上回る極低温での強度及び破壊靭性を当該合金に与えるに十分な量で、少なくとも３％の引伸しに相当するものを合金に導入することによる上記合金の塑性加工、又は合金が得ることができるピーク降伏強さよりも少なくとも３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）下回る降伏強さまで上記合金をアンダー時効することによる上記合金の人工時効、又は塑性加工及び人工時効に付されていることを特徴とする、室温における破壊靭性が少なくとも２０．５ＭＰａ√ｉｎ（１８．７ｋｓｉ√ｉｎ）であり、－１９６℃における破壊靭性が少なくとも２１．１ＭＰａ（１９．２ｋｓｉ√ｉｎ）である鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項１９】
請求項１８記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金が、さらに、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｂ、Ｖ及びTiB_2からなる群から選択される少なくとも１種類の結晶微細化剤を０．０１～１．０重量％含んでいることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２０】
請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＭｇ及び３．０重量％以下の量のＺｎを含んでいることを特徴とする、室温における破壊靭性が少なくとも２０．５ＭＰａ（１８．７ｋｓｉ√ｉｎ）であり、－１９６℃における破壊靭性が少なくとも２１．１ＭＰａ√ｍ（１９．２ｋｓｉ√ｉｎ）である鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２１】
請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、上記Ｃｕが合金の３．０～４．５重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．７～１．１重量％を占め、上記Ｍｇが合金の０．３～０．６重量％を占め、上記結晶微細化剤が合金の０．０８～０．３重量％を占めていて、当該結晶微細化剤がＺｒ、Ｔｉ及びそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２２】
請求項２０記載の鍛造アルミニウム基体合金において、上記Ｃｕが合金の３．０～４．５重量％を占め、上記Ｌｉが合金の０．７～１．１重量％を占め、上記Ｍｇが合金の０．３～０．６重量％を占め、上記結晶微細化剤が合金の０．０８～０．３重量％を占めていて、当該結晶微細化剤がＺｒ、Ｔｉ及びそれらの組合わせからなる群から選択されることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２３】
請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、上記Ｃｕが合金の３．０～４．５重量％を占めることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２４】
請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、上記Ｌｉが合金の０．７～１．１重量％を占めることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２５】
請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金が押出物の形であることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。
【請求項２６】

請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金が厚板の形であることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。

【請求項２７】

請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金が薄板の形であることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。

【請求項２８】

請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金の極低温での降伏強さがその室温での降伏強さと実質的に同一又はそれを上回っていて、５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）より大であり、かつ当該合金の極低温での平面歪破壊靭性がその室温での平面歪破壊靭性より大きくて、２７．５ＭＰａ√ｍ（２５ｋｓｉ√ｉｎ）より大であることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。

【請求項２９】

請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金の極低温での降伏強さがその室温での降伏強さよりも大きくて、５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）より大であり、かつ当該合金の極低温での平面歪破壊靭性がその室温での平面歪破壊靭性よりも大きくて、２７．５ＭＰａ√ｍ（２５ｋｓｉ√ｉｎ）より大であることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。

【請求項３０】

請求項１９記載の鍛造アルミニウム基体合金において、当該合金が、当該合金の達成可能なピーク降伏強さを３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）以上下回る降伏強さにアンダー時効されていることを特徴とする鍛造アルミニウム基体合金。

【請求項３１】

２．８～４．８重量％のＣｕ、０．４～１．５重量％のＬｉ、０．２～１．０重量％のＭｇ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる、室温における破壊靭性が少なくとも１８．７ｋｓｉ√ｉｎであり、－１９６℃における破壊靭性が少なくとも１９．２ｋｓｉ√ｉｎである合金でできた極低温物質収容容器にして、当該合金が、室温での強度及び破壊靭性と実質的に等しいか又はそれらを上回る極低温での強度及び破壊靭性を当該合金に与えるに十分な量で、少なくとも３％の引伸しに相当するものを合金に導入することによる上記合金の塑性加工、又は合金が得ることができるピーク降伏強さよりも少なくとも３４．５（５ｋｓｉ）下回る降伏強さまで上記合金をアンダー時効することによる上記合金の人工時効、又は塑性加工及び人工時効に付されていることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３２】

請求項３１記載の極低温物質収容容器において、上記合金が、さらに、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｂ、Ｖ及びTiB_2からなる群から選択される少なくとも１種類の結晶微細化剤を０．０１～１．０重量％含んでいることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３３】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、上記アルミニウム基体合金が、さらに、０．８重量％以下の量のＡｇ及び１．０重量％以下の量のＺｎの少なくとも一方を含んでいることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３４】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、上記合金の極低温での降伏強さがその室温での降伏強さよりも大きくて、５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）（長手方向）より大であり、かつ上記合金の極低温での平面歪破壊靭性がその室温での平面歪破壊靭性よりも大きくて、２７．５ＭＰａ√ｍ（２５ｋｓｉ√ｉｎ）より大であることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３５】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、上記合金の極低温での降伏強さがその室温での降伏強さよりも大きくて、５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）（長手方向）より大で

あり、かつ上記合金の極低温での平面歪破壊靭性がその室温での平面歪破壊靭性よりも大きくて、２７．５ＭＰａ√ｍ（２５ｋｓｉ√ｉｎ）より大であることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３６】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、上記合金が、当該合金の達成可能なピーク降伏強さを３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）以上下回る降伏強さにアンダー時効されていることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３７】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、当該容器が溶接によって作られていることを特徴とする極低温物質収容容器。

【請求項３８】

請求項３２記載の極低温物質収容容器において、当該極低温物質収容容器が液体水素、液体酸素及び液体窒素からなる群から選択されることを特徴とする極低温物質収容容器。

【発明の詳細な説明】

関連出願の相互参照

本願は、１９９３年3月１２日出願の米国特許出願第０８／０３２１５８号の部分継続出願であり、当該米国特許出願第０８／０３２１５８号は１９９０年3月１４日出願の米国特許出願第０７／４９３２５５号の部分継続出願であり、当該米国特許出願第０７／４９３２５５号は１９８９年3月２３日出願の米国特許出願第０７／３２７６６６号の部分継続出願であり、米国特許出願第０７／３２７６６６号は既に放棄された１９８８年8月１８日出願の米国特許出願第０７／２３３７０５号の部分継続出願である。

発明の分野

本発明は、極低温での破壊靭性の改良されたアルミニウム-銅-リチウム合金に関する。より具体的には、組成及び加工パラメーターの制御によって、低温で改善された破壊靭性と強度を示す合金が提供され、打上げロケットなどの極低温タンクへの使用に適したものとなる。

発明の背景

アルミニウム-銅-リチウム合金は、打上げシステムにおける従来のアルミニウム合金の代替材料として検討されている。現在、打上げロケットは主にアルミニウムアソシエーション(Aluminum Association)登録合金２０１４（タイタン(Titan)）及び２２１９（スペースシャトル外部タンク）から作られている。このような打上げシステムの空重量（すなわち、推進薬を除外した重量）の大半は推進薬収納容器にある。スペースシャトル外部タンクや計画中のタイタンIV極低温上段のような最新式システムでは、好ましい推進薬系は液体水素と液体酸素であり、共に極低温の液体である。したがって、このような推進薬収納容器用の構造合金は極低温使用温度で高い強度と高い靭性を有していることが重要である。さらに、こうした合金が母材及び溶接物共に極低温で室温に比して実質的に等しい又は大きい強度及び靭性を有していると特に有益である。極低温においてより高い破壊靭性及び強度を達成する能力を有していれば、タンクの構造耐力試験を極低温でなくとも室温において経済的に行うことができる。極低温での強度及び靭性が共に実質的に等しいか又は増大していれば、室温での耐力試験に合格することで極低温使用温度において強度超過荷重による破壊も靭性不足による破壊も起こらないことが保証される。

溶体化処理と急冷処理の後で人工時効の前に冷間加工すると、Ａｌ－Ｃｕ及びＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ合金の機械的性質が影響を受けることが知られている。こうした冷間加工を起こすための最も一般的な方法は押出品、薄板及び厚板のような軸対称成形品の塑性引伸し(stretching)によるものである。こうした引伸し（通常は室温で実施される）は、塑性オフセットにより製品を矯正(straigthening)するとともに、高アスペクト比の強化析出物（例えば、小板(platelet)、ラス(lath)など）の核生成部位として役立つ転位を与えるという２つの機能を発揮し、それにより強度を増加させる。引伸しＡｌ－Ｃｕ及びＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ合金において室温靭性を増大させることも知られているが、我々の知る限り、極低温靭性に対する引伸しの影響についてこれまで報告された例はない。

何種類かのアルミニウム-銅-リチウム合金が商品化されている。その中には、アルミニウムアソシエーション（ＡＡ）登録合金２０２０、２０９０、２０９１、２０９４、２０９５、２１９５及び８０９０が含まれる。
合金２０２０は、重量％で表してＡｌ－４．５Ｃｕ－１．１Ｌｉ－０．５Ｍｎ－０．２Ｃｄの呼称組成を有しており、１９５０年代に登録されたものである。この合金は比較的低密度で高い強度を発揮したが、非常に低レベルの破壊靭性及び延性しか有していなかった。これらの問題に加えて、加工処理の難しさのために、この合金はアルミニウムアソシエーションの登録から外された。
Ａｌ－（２．４～３．０）Ｃｕ－（１．９～２．６）Ｌｉ－（０～０．２５）Ｍｇ－０．１２Ｚｒからなる合金２０９０は、２０２４や７０７５のような高強度合金の低密度代替物として設計されたものである。この合金は比較的高い強度を発揮するが、短横断方向破壊靭性と短横断方向延性に劣っており、層間剥離の問題と相俟って、広範な商業的成功を収めるには至っていない。
Ａｌ－（１．８～２．５）Ｃｕ－（１．７～２．３）Ｌｉ－（１．１～１．９）Ｍｇ－０．１２Ｚｒからなる合金２０９１は、高強度・高延性合金として設計された。しかし、最大強度を生じる熱処理条件において、延性は短横断方向で比較的低い。さらに、非冷間加工テンパーのときの合金２０９１で達成される強度は冷間加工テンパーのときの合金で得られる強度を下回る。
Ａｌ－（１．０～１．６）Ｃｕ－（２．２～２．７）Ｌｉ－（０．６～１．３）Ｍｇ－０．１２Ｚｒからなる合金８０９０は、剥離腐食抵抗及び耐損傷性の要求される航空機用に設計されたものである。しかし、合金８０９０は強度性能に限りがあり破壊靭性に乏しいことから航空宇宙及び航空機の用途に広く受け入れられるようにはなっていない。
合金２０９４はＡｌ－（４．４～５．２）Ｃｕ－（０．８～１．５）Ｌｉ－（０．２５～０．６）Ｍｇ－（０．２５～０．６）Ａｇ－最大０．２５Ｚｎ－最大０．１Ｍｎ－（０．０４～０．１８）Ｚｒからなり、合金２０９５はＡｌ－（３．９～４．６）Ｃｕ－（１．０～１．６）Ｌｉ－（０．２５～０．６）Ｍｇ－（０．２５～０．６）Ａｇ－最大０．２５Ｚｎ－最大０．１Ｍｎ－（０．０４～０．１８）Ｚｒからなる。合金２１９５は合金２０９５に類似しているが、Ｃｕ及びＬｉの範囲が僅かに低い。これらの合金は、超高強度、高モジュラス、良好な溶接性など、ひときわ優れた性質を有する。
米国特許第５０３２３５９号、同第５１２２３３９号、１９８９年3月２３日出願の米国特許出願第０７／３２７６６６号、１９９０年3月１４日出願の米国特許出願第０７／４９３２５５号及び１９９０年1月２６日出願の米国特許出願第０７／４７１２９９号には、銅、リチウム、マグネシウム及び他の合金添加成分を含んだアルミニウム基体合金が開示されている。これらは文献の援用によって本願明細書の内容の一部をなす。これらの合金は、高強度、高モジュラス、良好な溶接性及び良好な自然時効レスポンスなど非常に有益な性質を有することが判明している。
極低温で改良合金を使用することの技術的重要性に鑑みれば、従来のアルミニウム合金に比べて高い強度と破壊脆性をもち、しかも極性低温で室温よりも高い強度及び靭性をもつ低密度アルミニウム基体合金を提供することが望ましい。本願発明は、上記に鑑みて開発されたものであり、本発明の方法で加工処理したときに改善された組合わせの極低温破壊脆性及び強度を示すような特定の組成範囲にあるアルミニウム-銅-リチウム合金を提供する。

発明の概要

本発明の目的は、室温よりも極低温で向上した破壊靭性及び強度をもつアルミニウム-銅-リチウム合金の製造方法を提供することである。
本発明のもう一つの目的は、アルミニウム基体合金の極低温破壊脆性及び強度を増加させる方法にして、溶体化処理及び急冷処理した特定組成範囲内のアルミニウム基体合金を準備し、極低温での強度及び破壊靭性が所望の増加に達するに十分な量で合金を塑性加工及び人工時効に付す段階を含んでなる方法を提供することである。
本発明のもう一つ目的は、室温よりも極低温で向上した破壊靭性及び強度をもつアルミニ

ウム-銅-リチウム合金を提供することである。
本発明のもう一つ目的は、改良された極低温破壊靭性及び強度を有する鍛造アルミニウム基体合金にして、極低温での強度及び破壊靭性が所望の増加に達するに十分な量で合金を塑性加工し人工時効した鍛造アルミニウム基体合金を提供することである。さらに、当該合金中に存在する銅、リチウム及び他の元素の量は、極低温での特性が所定通り改良されるように調節される。
本発明のもう一つ目的は、液体水素、液体酸素及び液体窒素のような極低温物質を収容するための容器にして、極低温使用温度での破壊靭性及び強度の改良されたアルミニウム-銅-リチウム合金でできた容器を提供することである。
本発明によれば、その一つの形態において、次の段階を含んでなる改良アルミニウム基体合金の製造方法が提供される。
a)２．０～６．５重量％のＣｕ、０．２～２．７重量％のＬｉ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる、溶体化処理及び急冷処理されたアルミニウム基体合金を準備する段階、及び
b)極低温での強度及び破壊靭性が所望の増加に達するに十分な量で、上記合金の塑性加工及び人工時効の少なくともいずれかを行う段階。
本発明の別の実施形態では、２．８～４．８重量％のＣｕ、０．４～１．５重量％のＬｉ、０．２～１．０重量％のＭｇ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる鍛造アルミニウム基体合金にして、室温での強度及び破壊靭性と実質的に等しいか又はそれらを上回る極低温での強度及び破壊靭性を当該合金に与えるに十分な量で、塑性加工、又は人工時効、又は塑性加工及び人工時効に付された鍛造アルミニウム基体合金が提供される。
本発明の別の実施形態では、２．８～４．５重量％のＣｕ、０．４～１．５重量％のＬｉ、０．２～１．０重量％のＭｇ及び残余のアルミニウム及び付随不純物から基本的になる合金でできた極低温物質収容容器にして、当該合金が、室温での強度及び破壊靭性と実質的に等しいか又はそれらを上回る極低温での強度及び破壊靭性を当該合金に与えるに十分な量で、塑性加工、又は人工時効、又は塑性加工及び人工時効されたものである極低温物質収容容器が提供される。

【図面の簡単な説明】

図１は、室温及び極低温における合金の破壊強さと降伏強さの関係を示すグラフである。このグラフは、合金を低い降伏点まで人工時効したとき極低温での合金の破壊靭性が増大するが、合金を高い降伏点まで人工時効したときは室温での破壊靭性に比べて極低温破壊靭性が低下することを示している。
図２は、室温及び極低温における合金の破壊強さとリチウム含量の関係を示すグラフである。このグラフは、リチウム含量の低い合金では極低温対室温破壊靭性の増大が観察されるのに対して、リチウム含量の高い合金では極低温破壊靭性の増大は全く認められないことを示している。
図３は、室温及び極低温における合金の破壊強さとマグネシウム（Ｍｇ）含量の関係を示すグラフである。このグラフは、すべての合金で極低温対室温破壊靭性の増大が観察されることを示している。
図４は、様々な量で引伸した合金の破壊靭性と温度との関係を示すグラフである。このグラフは、合金の引伸しの量を少なくすると極低温対室温破壊靭性が低下するが、合金の引伸しの量を大きくすると極低温破壊靭性が増大することを実証している。
図５は、室温及び極低温における合金の破壊強さと引伸し率（％）の関係を示すグラフである。このグラフは、引伸しレベルが低いと極低温対室温破壊靭性が減少するが、引伸しレベルを高めると極低温破壊靭性が増大することを示している。
図６は、室温及び極低温における合金の破壊強さと時効温度の関係を示すグラフである。このグラフは、時効温度の低下に伴って室温及び極低温靭性共に増大することを示している。
図７は、様々な量で引伸した本発明の合金の破壊靭性と温度との関係を示すグラフである

。加えて、従来の合金の破壊靭性と温度との関係も示してある。このグラフは、本発明の合金では引伸しの量が大きいと極低温破壊靭性が改善されることを実証している。さらに、従来の合金と比べると本発明の合金の強度及び破壊靭性共に格段に向上していることも示している。

発明の詳細な説明

本発明は、改善された極低温破壊靭性及び強度特性を生じさせるための、アルミニウム-銅-リチウム合金の組成、製作及び熱処理の調節に関する。本発明によれば、鍛造アルミニウム-銅-リチウム合金が提供されるが、極低温での破壊靭性は室温での破壊靭性と実質的に等しいか又はそれを上回る。さらに、極低温での強度は室温での強度よりも高い。極低温におけるこのような向上した破壊靭性と強度との組合わせを、本発明では、「望ましい極低温破壊靭性傾向(desirable cryogenic fracture toughness trend)」と定義する。この望ましい傾向は、合金中の銅及びリチウムの濃度の調節、並びに合金の引伸し（ストレッチ）、時効及び再結晶のような加工パラメーターの調節によって達成することができる。

「極低温」という用語は、本発明では、室温を大きく下回る温度で通常は０℃未満の温度を含むと定義される。例えば、水素（－２５３℃）、酸素（－１８３℃）及び窒素（－１９６℃）が液体となるような温度は極低温に含まれる。実験的評価を目的とする場合には、－１９６℃の温度を極低温とみなす。室温はその一般的用法にしたがって定義され、約２０～約２５℃の温度を含む。実験的評価を目的とする場合には、２５℃の温度を室温とみなす。

アルミニウム、銅及びリチウムに加えて、本発明の合金は、ある好ましい実施形態では、マグネシウム、銀、亜鉛及びそれらの組合わせを結晶微細化剤、ディスパーソイド形成元素及び核生成助剤のような他の合金元素と共に含んでいてもよい。本発明の合金の合金添加成分の組成範囲を次の表１に示す。特記しない限り、本願明細書中の組成値はすべて重量％である。

表　1

合金の組成範囲（ｗｔ％，残部はアルミニウム）

	Cu	Li	Ag	Mg	Zn
広域	2.0－6.5	0.2－2.7	0－4.0	0－4.0	0-3.0
好適	2.8－4.8	0.4－1.5	0－0.8	0.2－1.0	0-1.0
最も好適	3.0－4.5	0.7－1.1	0－0.6	0.3－0.6	0-0.75

その添加によって望ましい極低温破壊靭性傾向の達成に格段の支障が生じない限り、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｂ、Ｆｅ、Ｙ、Ｌａ、Ｖ、Ｍｏ、Ｓｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇｅ及びそれらの組合わせのような他の合金添加成分が合計約１０重量％以下の量で含まれていてもよい。Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｂ、Ｖ及びTiB_2のような結晶微細化剤が約０．０１～約１．０重量％の好ましい合計量、さらに好ましくは約０．０８～約０．３重量％の合計量で含まれていてもよい。結晶微細化元素及び／又はディスパーソイド形成元素の量は、例えば急冷凝固、機械的合金化(mechanical alloying)及び反応ミリング(reaction milling)などの粉末冶金加工法を採用する場合には、１．０％を超過してもよい。ジルコニウム及びチタンは結晶微細化用添加成分として特に好ましく、Ｚｒは再結晶防止剤としても有益である。

本発明にしたがって、表２に示す組成をもつ合金を製造した。表２には記載されていないが、アルミニウムが各組成の残部をなす。

表　2

合金組成（wt%）

合金	Cu	Li	Ag	Mg	Zn	Zr	Ti
A	6.18	1.35	0.41	0.40	0	0.16	0
B	4.52	1.29	0.40	0.36	0	0.14	0.03
C	4.13	1.27	0.40	0.40	0	0.14	0.02
D	4.38	1.04	0.38	0.38	0	0.14	0.03
E	5.70	1.29	0	0.34	0	0.15	0.0
F	4.01	0.84	0	0.40	0	0.14	0.0
G	6.00	1.00	0.38	0.36	0	0.14	0.04
H	4.23	0.73	0.40	0.34	0	0.15	0.02
I	4.28	0.85	0.36	0.40	0	0.14	0.03
J	3.95	1.03	0.39	0.37	0	0.14	0.03
K	4.19	1.21	0.37	0.38	0	0.14	0.04
L	4.00	1.41	0.38	0.37	0	0.14	0.03
M	3.78	1.81	0.40	0.34	0	0.15	0.03
N	4.04	0.86	0.38	0.24	0	0.14	0.03
O	4.28	0.84	0.36	0.38	0	0.14	0.03
P	4.31	0.80	0.36	0.38	0	0.14	0.03
Q	4.04	0.85	0.38	0.60	0	0.15	0.03
R	4.90	1.15	0.40	0.40	0	0.14	0.02
S	3.58	0.93	0.35	0.34	0.22	0.15	0.04
T	3.79	0.92	0.34	0.34	0.40	0.15	0.03
U	4.00	1.00	0.40	0.40	0	0.14	0.02
V	3.62	0.99	0.35	0.36	0	0.15	0.04
W	3.61	0.91	0	0.33	0.39	0.15	0.04
X	2.8	0.86	0	0.38	0.65	0.14	0.02
Y	3.5	0.79	0	0.41	0.75	0.14	0.02
Z	2.16	0.80	0	0.38	0	0.14	0.03
AA	3.18	0.78	0	0.36	0	0.15	0.02
BB	3.56	0.29	0	0.39	0	0.14	0.03
CC	3.43	0.56	0	0.35	0	0.14	0.03
DD	3.41	1.12	0.38	0.36	0	0.14	0.03
EE	4.47	0.95	0.43	0.43	0	0.14	0.02
FF	4.99	1.23	0.38	0.46	0	0.17	0.04
GG	5.20	1.00	0.40	0	0	0.16	0

特記しない限り、上記の表に示す個々の組成物は次のようにして製造した。ガス誘導溶融炉を用いて、合金を２３kg（５０lb）の直径１６．５cm（６．５インチ）のインゴットに鋳造した。インゴットを４５０℃で１６０時間さらに５０４℃で８時間均質化し、皮むきし、３７０℃（７００°Ｆ）の予熱温度で１．９×５．１cm（３/４×２インチ）の長方形の条材に押出加工した。この押出物を固相線を僅かに下回る温度で１時間溶体化処理し

、次いで水中急冷した。０～９．５％の様々な量の引伸しを合金に施し、種々の人工時効温度及び時間を用いた。
本発明において「塑性加工された(worked)」という用語は、合金に最高約１２％の引伸しに相当するものを導入することであると定義される。引伸し以外にも、圧延加工(rolling)、ロールフォーミング(roll forming)、バンプフォーミング(bump forming)、スピニング加工(spinning)、ショットピーニング(shot peening)など、その他の塑性加工手段を用いることもできる。引伸し（又はそれに相当するもの）の好ましい量は約３～約９％であり、一般に約４．５～約７％がさらに好ましいが、合金組成、部品の形状寸法及びその他の加工パラメーターに依存する。合金の塑性加工は通常は室温で行われる（冷間加工）が、極低温及び中温も適することがある。
人工時効温度としては様々な温度を用いることができ、多くの合金では約１２０℃未満から約１８０℃を超える温度で十分である。望ましい極低温破壊靭性傾向を促進するためには、約１２５℃から約１４５℃又は１５０℃の人工時効温度が好ましい。時効時間は時効温度に依存し、時間の長さが実際的でなくなるまで延長してもよい。約０．２５～約５００時間の時効時間が通常用いられるが、約２～約４８時間が好ましく、約４～約２４時間が最も好ましい。ただし、合金組成及びその他の加工パラメーターに依存する。
本発明の合金は通常はインゴット形又はビレット形の鋳造される。本願明細書中で用いられる「インゴット」という用語は合金材料の固体塊であると概括的に定義される。本願明細書中で用いられる「ビレット」という用語には、熱間加工された半仕上製品で、圧延、押出、鍛造などの方法による後段での塑性加工に適したものが含まれる。本発明の合金のインゴット又はビレットの製造は鋳造技術によるのが好ましいが、合金はまた微粉末又は微粒から圧密化されたインゴット又はビレット形で準備し得る。粉末又は微粒材料は、アトマイゼーション(atomization)、機械的合金化(mechanical alloying)、メルトスピニング(melt spinning)、スプラット冷却(splat cooling)、プラズマデポジション(plasma deposition)などの方法で製造することができる。
本発明の合金は、押出品、薄板、厚板、鍛造品など、各種の公知の鍛造形で提供し得る。本願明細書中で用いられる「鍛造」合金という用語は、押出、圧延、鍛造、スピン成形(spin forming)などの方法による機械加工を施された製品であると定義される。「薄板」という用語は本発明では、剪断又はすり割り又は鋸引きされた縁をもつ厚さ約０．１５ｍｍ～約６．３ｍｍ(約０．００６～約０．２４９インチ)の概略長方形の断面をもつ圧延製品であると定義される。「厚板」という用語は、厚さが約６．３５ｍｍ(約０．２５０インチ)以上である点を除けば薄板と同様に定義される。
以下の実施例で本発明の様々な態様を例示するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。特記しない限り、降伏強さの値はすべて長手方向におけるものであり、靭性の値はすべてＬ－Ｔ配向におけるものである。「Ｌ－Ｔ」という用語は、荷重の方向が靭性加工方向と平行であって、亀裂伝播の方向が塑性加工方向と直交するその製品の最長軸にそっていることを意味する。ほとんどの破壊靭性は予亀裂コンパクト試験片(precracked compact tension specimen)で測定された平面歪破壊靭性である。幾つかの破壊された試験片はＡＳＴＭ Ｂ３３９の塑性検査に合格せず、その靭性はK_{Ic}（ＡＳＴＭ Ｂ３３９）ではなくてK_Qと評価される。しかし、その破壊が平坦破壊であったことから、K_Q値はK_{Ic}値に近いことが示唆される。
打上げシステムに用いられる大抵の極低温タンクは、運用荷重状態が平面歪みの下にあるように十分に薄いゲージ（厚さ）のアルミニウム合金を使用している。平面歪破壊靭性は厚さに依存し、合金及び加工効果によって引き起こされる靭性の微妙な違いが識別できるように十分低いバラツキでかかる靭性値を得るのは困難である。こうした困難を回避すべく、靭性及び極低温靭性傾向を評価するためもっと厚いゲージを用いて平面歪破壊靭性（K_{Ic}）を測定した。その理由は、K_{Ic}は基本的材料パラメーターであって試験片の寸法の違いによる影響をほとんど受けないからである。さらに、K_{Ic}値は、一般に、靭性のその他の測定のときよりもバラツキが少ない。

例１

合金Ａ（６．１８wt%Ｃｕ）の押出品を５０４℃で１時間溶体化処理し、２０℃で水中急冷（ＷＱ、water quench）し、２０℃で１時間恒温処理（incubation）し、長手方向に３％引伸し、１６０℃で６時間人工時効した。２０℃で５％の伸びとともに、６５０．２ＭＰａ（９４．３ｋｓｉ）の長手方向降伏強さ（ＹＳ）及び６７９．１３ＭＰａ（９８．５ｋｓｉ）の極限引張強さ（ＵＴＳ）、すなわち、アンダー時効（underaged）Ｔ８特性が、得られた。疲労予亀裂コンパクト試験片についてＬ－Ｔ配向で測定した２０℃平面歪破壊靭性（K_{Ic}）は２０．４ＭＰａ√ｍ（１８．６ｋｓｉ√ｉｎ）であった。－１９６℃においてＹＳ及びＵＴＳはそれぞれ７９９．８ＭＰａ（１１６ｋｓｉ）及び８４８ＭＰａ（１２３ｋｓｉ）に増大した。ある所定のアルミニウムの強度は、その合金が早期脆性破壊（premature brittle fracture）を経験していなければ、試験温度の低下に伴って増大すると予測される。早期脆性破壊は低い靭性及び延性が顕在化したものである。－１９６℃での延性は２．２％の伸びまで低下し、靭性は１８．７ＭＰａ√ｍ（１７ｋｓｉ√ｉｎ）に低下した。これは、望ましくない極低温破壊靭性傾向を例示する。

例２

合金Ａを例１よりも高いレベルの強度に時効した。すなわち、１６０℃で２４時間時効して、２０℃で６８０．５ＭＰａ（９８．７ｋｓｉ）のＹＳ、６９９．８ＭＰａ（１０１．５ｋｓｉ）のＵＴＳ及び５．４％の伸びとした。この高強度における２０℃での破壊靭性は１４．７ＭＰａ√ｍ（１３．４ｋｓｉ√ｉｎ）と極めて低い。この靭性は余りに低くて、この強度レベルにおいて靭性を重要因子とする用途にはこの合金は競合しないと考えられる。そのため－１９６℃における靭性は測定しなかったが、極低温靭性傾向は望ましくないと予測される。

例３

合金Ｂを上記の例における合金Ａと同様に加工処理した。合金Ｂは、Ｃｕ含量が４．５２重量％と格段に低い点を除けば、合金Ａと類似の組成を有する。僅かにアンダー時効の熱処理（１６０℃で１６時間）後の合金Ｂの２０℃アンダー時効Ｔ８特性は、ＹＳが６８７．４ＭＰａ（９９．７ｋｓｉ）でＵＴＳが７０３．２ＭＰａ（１０２ｋｓｉ）と強度が高く、引張伸びも６．４％と高かった。合金Ｂの２０℃破壊靭性も、この高強度レベルにおいてK_{Ic}が２４．５ＭＰａ√ｍ（２２．３ｋｓｉ√ｉｎ）と高かった。この合金は例１の合金Ａよりも３４．５ＭＰａ（５ｋｓｉ）強く時効したが、合金Ａの２０℃における靭性が２０．４ＭＰａ√ｍ（１８．６ｋｓｉ√ｉｎ）に過ぎなかったことからすると、この結果は重大な意義をもつ。これらの室温延性及び靭性における改善はＣｕ含量の低下に起因していると考えられる。－１９６℃において、ＹＳは８４１．１ＭＰａ（１２２ｋｓｉ）に増大し、ＵＴＳは８９６．３ＭＰａ（１３０ｋｓｉ）に増大し、延性は７．４％の伸びまで増大した。一方、－１９６℃において、靭性が２３．５ＭＰａ√ｍ（２１．４ｋｓｉ√ｉｎ）とごく僅か低下したが、極めて高い強度レベルにおいては事実上平ら（フラット）な傾向であるといえる。このように、Ｃｕ含量を６．１８から４．５２％に減少させると、３％引伸して約６８９．５ＭＰａ（約１００ｋｓｉ）の２０℃ＹＳまで時効した材料では望ましい極低温破壊靭性傾向を生じる状態に非常に近づく。

例４

合金Ｂを、例３と同様に１６０℃で１６時間時効したが、３％ではなくて５％引伸した。５％の引伸しにより、時効キネティクスが増進して、１６０℃で１６時間の人工時効でピーク強度［７１０．６ＭＰａ（１０３ｋｓｉ）のＹＳ、７２３．９ＭＰａ（１０５ｋｓｉ）のＵＴＳ、６％の伸び］を与えるようになった。２０℃の破壊靭性はこの超高強度レベルで２２．２ＭＰａ√ｍ（２０．２ｋｓｉ√ｉｎ）である。しかし、靭性は－１９６℃において２７．４７ＭＰａ√ｍ（２５．０ｋｓｉ√ｉｎ）へと格段に増大した。このように、Ｃｕを４．５２％に下げて引伸しレベルを５％に高めることによって、著しく高い強度レベルで望ましい傾向が達成される。

例５

合金Ｃは合金Ａ及びＢに類似しているが、４．１３％のＣｕ含量を有している。同様に加工処理（５１１℃で１時間ＳＨＴ、ＷＱ、３％引伸し及び１６０℃で１２時間時効）した

とき、この合金はＴ８テンパーにおいて６４８．１ＭＰａ（９４ｋｓｉ）のＹＳ及び６７５．７ＭＰａ（９８ｋｓｉ）のＵＴＳと強度が若干弱いものの、Ｃｕ含量４．５２％の合金Ｂよりも優れた２０℃破壊靭性を有している［すなわち、２４．５ＭＰａ√ｍ（２２．３ｋｓｉ√ｉｎ）に対して２６．９ＭＰａ√ｍ（２４．５ｋｓｉ√ｉｎ）］。－１９６℃において、ＹＳは７９２．９ＭＰａ（１１５ｋｓｉ）に増大するが、破壊靭性は２１．２ＭＰａ√ｍ（１９．３ｋｓｉ√ｉｎ）に低下した（図１参照）。このように、Ｃｕ含量を４．１３％に低下させると、３％の引伸しレベルで２０℃の靭性は増大するものの、６４８．１ＭＰａ（９４ｋｓｉ）のＹＳレベルでは望ましい極低温破壊靭性傾向は達成されない。

例６

合金Ｃをアンダー時効して６１３．６ＭＰａ（８９ｋｓｉ）の２０℃ＹＳとしたが、この点で望ましい傾向［２０℃で３７．２ＭＰａ（３３．９ｋｓｉ√ｉｎ）及び－１９６℃で３７．７ＭＰａ√ｍ（３４．３ｋｓｉ√ｉｎ）の破壊靭性］がみられるようになった。合金Ｃを２０℃で５９２．９ＭＰａ（８６ｋｓｉ）のＹＳにアンダー時効すると、靭性が増大して望ましい傾向がはっきりと現れる。すなわち、２０℃靭性が４２．５ＭＰａ√ｍ（３８．７ｋｓｉ√ｉｎ）であるのに対して、－１９６℃靭性は４４．４ＭＰａ√ｍ（４０．４ｋｓｉ√ｉｎ）である（図１参照）。これは、高強度レベル及び高靭性レベルにおける望ましい極低温破壊靭性傾向の卓越した一例である。

以上の例では、望ましい極低温破壊靭性傾向に関して低濃度Ｃｕの与える効果を示した。しかし、望ましい傾向は、以下の例に示す通り、高濃度Ｃｕでも引伸しを大きくすると達成できる。

例７

合金Ｄは、Ｌｉ含量が若干低い点を除けば、合金Ｂと類似の組成を有する。この押出品の一部を３％引伸し、一部を６％引伸した。３％の引伸しレベルでは望ましい傾向は６０６．７ＭＰａ（８８ｋｓｉ）の２０℃ＹＳでほぼ達成されたといえる程度であったが、６％の引伸しでは６４１．２ＭＰａ（９３ｋｓｉ）の２０℃ＹＳレベルで容易に望ましい傾向に達する（表３参照）。さらに、６７９．１ＭＰａ（９８．５ｋｓｉ）ＹＳにおいても望ましい傾向がほぼ達成される。望ましい傾向は、高い引伸しレベルのみならず、以降で例示する通り相対的に低いＬｉ含量によって、さらに容易に達成される。

Ｃｕ含量を下げて望ましい傾向を達成できるようになるときの容易さは、Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ｍｇ系でも観察される。これは次の例８及び例９にみられる。

例８

合金Ｅは、合金ＥがＡｇを含んでいない点を除いては、合金Ａに類似している。合金Ｅの３％引伸しでの２０℃ピーク強度は１６０℃で１６時間時効することによって達成できる（６５６．３ＭＰａ（９５．２ｋｓｉ）のＹＳ、６７７．７ＭＰａ（９８．３ｋｓｉ）のＵＴＳ及び６％伸び）。合金Ｅのこのピーク強度は、合金ＥにＡｇが存在しないために、合金Ａのピーク強度よりも僅かに低い。－１９６℃において、強度は７８６ＭＰａ（１１４ｋｓｉ）のＹＳ及び８４８ＭＰａ（１２３ｋｓｉ）のＵＴＳに増大するが、伸びは４．０％に減少する。２０℃における靭性は１８．６ＭＰａ√ｍ（１６．９ｋｓｉ√ｉｎ）であり、－１９６℃では１８．２ＭＰａ√ｍ（１６．６ｋｓｉ√ｉｎ）へと僅かに減少した。この靭性はアンダー時効によるほんの僅かな不利益をもって増大させることができる。例えば、１６０℃で６時間時効すると、２０℃で６４９．５ＭＰａ（９４．２ｋｓｉ）のＹＳ、６７９．８ＭＰａ（９８．６ｋｓｉ）のＵＴＳ、７．９％の伸び及び２７．９ＭＰａ√ｍ（２５．４ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを生じる。－１９６℃における特性は、７６５．３ＭＰａ（１１１ｋｓｉ）のＹＳ、８４８ＭＰａ（１２３ｋｓｉ）のＵＴＳ、７．５％の伸び及び２５．３ＭＰａ√ｍ（２３．０ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qである。いずれの場合も、望ましい傾向が達成されるには至らない。

例９

合金Ｆは合金Ｅと組成が類似しているが、Ｃｕ及びＬｉ含量が格段に低い（表２参照）。こうして溶質量の低減によって２０℃におけるピークＹＳが６２０．５ＭＰａ（９０ｋｓ

ｉ）と合金Ｅに比べて低くなる。６％引伸し後の僅かにアンダー時効の条件下（１４３℃で３０時間）では、２０℃の特性は６０７．４ＭＰａ（８８．１ｋｓｉ）のＹＳ、６２６ＭＰａ（９０．８ｋｓｉ）のＵＴＳ、１０．５％の伸び及び４３．３ＭＰａ√ｍ（３９．４ｋｓｉ√ｉｎ）の靭性であった。－１９６℃において、ＹＳは７２２．６ＭＰａ（１０４．８ｋｓｉ）に増大し、ＵＴＳは７６６．７ＭＰａ（１１１．２ｋｓｉ）に増大し、伸びは１１．２％に増大した。重要な点は、靭性が５１．７ＭＰａ√ｍ（４７．１ｋｓｉ√ｉｎ）に増大したことであり、望ましい傾向の卓越した一例である。合金Ｆの時効を５８６ＭＰａ（８５ｋｓｉ）の２０℃ＹＳまで若干少なくすると、４３．６ＭＰａ√ｍ（３９．７ｋｓｉ√ｉｎ）の２０℃K_{Ic}が得られるが、－１９６℃靭性は５６．０ＭＰａ√ｍ（５１．０ｋｓｉ√ｉｎ）に達する。このように、望ましい傾向が達成されるとともに、例１～例７のＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ａｇ－Ｍｇ合金に関する教示内容はＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ｍｇ合金にも当てはまる。

例１０

合金Ｇは合金Ａ（高Ｃｕ含量）と組成が類似しているが、１．０％という低いＬｉ含量を有する（表２参照）。合金Ａと同様に加工処理（押出のために３７０℃で予熱、５０４℃でのＳＨＴ、ＷＱ、３％引伸し、１６０℃で１６時間時効）したとき、合金Ａと同様の引張特性が得られたが、靭性はもっと高かった。すなわち、２５℃において、７１０．２ＭＰａ（１０３ｋｓｉ）のＹＳ、７２３．９ＭＰａ（１０５ｋｓｉ）のＵＴＳ、３．８％の伸び及び２０．５ＭＰａ√ｍ（１８．７ｋｓｉ√ｉｎ）のK_{Ic}が得られた。この靭性は、超高強度レベルの合金Ａで得られる１４．７ＭＰａ√ｍ（１３．４ｋｓｉ√ｉｎ）よりも高い（実施例２参照）。－１９６℃において、合金Ａと同様の特性（８４８ＭＰａ（１２３ｋｓｉ）のＹＳ、８８２．５ＭＰａ（１２８ｋｓｉ）のＵＴＳ、３．６％の伸び）が再度得られたが、２５℃における靭性は２１．１ＭＰａ√ｍ（１９．２ｋｓｉ√ｉｎ）で合金Ｇよりも僅かに高かった。このように、高Ｃｕ含量であってもＬｉ含量を下げることによって、平ら又は望ましい極低温破壊靭性傾向を得ることができる。合金Ｇの１６０℃での時効を１６時間の代わりに６時間にすることによって、アンダー時効の有益な効果も観察できる。２５℃における強度はＹＳが６０４ＭＰａ（８７．６ｋｓｉ）でＵＴＳが６３９．８ＭＰａ（９２．８ｋｓｉ）と依然として高かったが、伸びが８％に増大するとともに靭性が３５．８ＭＰａ√ｍ（３０．０ｋｓｉ√ｉｎ）に増大する。－１９６℃においては、強度が高くなり［７７９．１ＭＰａ（１１３ｋｓｉ）のＹＳ、８３４．３ＭＰａ（１２１ｋｓｉ）のＵＴＳ及び６．５％の伸び］、靭性が３５．８ＭＰａ√ｍ（３２．６ｋｓｉ√ｉｎ）に増大し、望ましい傾向であることは明らかである。このように、アンダー時効は強度と交換に靭性を手にいれるが、意外にも、望ましい極低温靭性傾向が一段と容易に達成される。重要なことは、望ましい傾向が比較的高いＣｕ濃度で達成されることである。

例１１

この例では、望ましい極低温靭性傾向に対するＬｉ含量の効果について検証する。特に、Ｌｉ含量を下げると望ましい傾向を達成する際の容易さが増す。これは図２にみることができる。この図では、数種類の合金の組成はＬｉ含量以外は非常に類似している。これらの合金は呼称Ａｌ－４．０Ｃｕ－ＸＬｉ－０．４Ａｇ－０．４Ｍｇ－０．１４Ｚｒを含んでいる（表２における合金Ｈ～Ｍ）．各合金は３７０℃で予熱し、直径１６．２cm（６．３７５インチ）のコンテナ内で０．２５cm/s（０．１in/s）のラム速度で５．１×１．９cm（２×３/４インチ）の条材に押出加工した。各条材をそれぞれに特有の固相線温度よりも４～７℃低い温度で固溶化し、２５℃で水中急冷し、６％引伸した。各押出品について１４３℃での時効について研究した後、目標とする６２０．５ＭＰａ（９０ｋｓｉ）の室温ＹＳに達するまで１４３℃で各押出品を時効した。得られた実際のＹＳ値は低いもので６１０．２ＭＰａ（８８．５ｋｓｉ）、高いもので６３９．８ＭＰａ（９２．８ｋｓｉ）と似通っていた。図２に示す通り、２５℃及び－１９６℃における靭性はいずれもＬｉ含量の増加に伴って単調に低下する。１．２％を上回るＬｉ含量では、いずれの場合も靭性傾向はほぼ平らである。しかし、約１．２未満のＬｉ濃度では、－１９６℃での靭性は

２５℃の靭性を一貫して上回っており、換言すれば、望ましい傾向が明らかに達成されている。

例１２

この例では、望ましい極低温靭性傾向に対するＭｇ含量の効果について検証する。呼称組成Ａｌ－４Ｃｕ－０．８Ｌｉ－０．４Ａｇ－ＸＭｇ－０．１４Ｚｒ（表２における合金Ｎ～Ｑ）の鋳造物を同様の条件下で製造した。合金は３７０℃で予熱し、直径１６．２cm（６．３７５インチ）のコンテナ内で０．２５cm/s（０．１in/s）のラム速度で５．１×１．９cm（２×３/４インチ）の条材に押出加工した。これらの熱処理材を個々の固相線温度よりも３～６℃低い温度で固溶化（すなわち５１１～５１５℃で固溶化）し、２５℃で水中急冷し、６％引伸した。これらを、様々なＹＳレベルまで１４３℃で時効した。図３に示す呼称６２０．５ＭＰａ（９０ｋｓｉ）のＹＳレベルにおける特性は２０℃における破壊靭性がＭｇ含量に伴って増大することを示している。－１９６℃における靭性も一般にＭｇ含量に伴って増大する。次に、２５℃及び－１９６℃における様々な強度レベルにおける破壊靭性について合金を試験した。２５℃では、強度－靭性の組合わせはＭｇ含量の増加に伴って改善される。－１９６℃では、強度－靭性の組合わせはＭｇ含量を０．２重量％から０．４重量％に上げることによって改善される。０．６重量％のＭｇ含量では、データの変動は大きくなるが、一段と高い靭性及び望ましい傾向を示す。望ましい傾向は０．２～０．６％の各Ｍｇ濃度で達成されるが、Ｍｇ含量０．４％及び０．６％の合金は一段と高い強度［すなわち、Ｍｇ含量０．２％の合金のＹＳが６２７．４ＭＰａ（９１ｋｓｉ）であるのに対して６６８．７～６７６．３ＭＰａ（９７～９８．１ｋｓｉ）のＹＳ］に時効することができる。明らかな通り、－１９６℃における靭性値はこれらすべての合金で極めて高かった。さらに、アンダー時効は、これらＭｇ含量の異なる合金で望ましい極低温破壊靭性傾向を達成する能力を促進する。

例１３

この例では、望ましい極低温靭性傾向に対する冷間引伸しの効果について検証する。Ａｌ－４．９Ｃｕ－１．１５Ｌｉ－０．４Ａｇ－０．４Ｍｇ－０．１４Ｚｒの組成をもつ合金Ｒを鋳造し、３７０℃（７００°Ｆ）の予熱温度において直径１６．２cm（６．３７５インチ）のコンテナ内で０．２５cm/s（０．１in/s）の呼称ラム速度で５．１×１．９cm（２×０．７５インチ）の長方形の条材に押出加工した。この押出品を５０４℃で３/４時間溶体化処理し、２５℃で水中急冷し、条材の一部を取り除いた（０％引伸しの状態で）。条材の残りを１．５％に引伸し、その一部分を切り取り、再び引伸して材料を切り取り、この操作を繰返して、引伸しレベル０％、１．５％、４％、７％及び９．５％の個々の断片を得た。各引伸しレベルで人工時効レスポンスを測定して、個々の押出部分を２０℃ＹＳが６０６．７ＭＰａ（８８ｋｓｉ）となるまで熱処理した。疲労予亀裂ＣＴ（compact tension）試験片についての平面歪破壊靭性を各引伸しレベルにおいて２０℃及び－１９６℃で測定した。２０℃における靭性は引伸しの増大に伴って増大することが判明した（図４参照）。この強度レベルにおいては０％、１．５％及び４％の引伸しで望ましくない傾向が得られた（図４及び図５参照）。しかし、７％及び９．５％の高い引伸しレベルでは、望ましい極低温破壊靭性傾向が得られた。各試験片について破面解析及び透過型顕微鏡検査を行った。如何なる特定の理論にも束縛されるつもりはないが、引伸しは結晶粒内の強化析出物を微細化する一方で結晶粒界及び亜結晶粒界上の粗大析出物の析出を減少させると考えられる。このような粗大析出物は室温靭性を低下させることが知られている。しかし、引伸しレベルを高めると、室温靭性との比較において極低温靭性が増大するという驚くべき結果は知られていない。ＹＳ＝６０６．７ＭＰａ（８８ｋｓｉ）の強度レベルの合金Ｒでは、極低温靭性傾向は４％付近の引伸しで望ましくない傾向から望ましい傾向に転じる（図５参照）。この転換点は、低ＹＳレベルへのアンダー時効、Ｃｕ及び／又はＬｉ含量の低減、或いは（効果の大きさは低減するものの）時効温度の低下によって、低い引伸しレベルに移動させることができる。

例１４

Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ａｇ－Ｍｇ－Ｚｒ合金及びＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ｍｇ－Ｚｒ合金につい

て例１～例１３で示した望ましい極低温靭性傾向を得ることに関する教示内容は、Ｚｎを含む類似合金にも当てはまる。合金Ｓは、Ｃｕ及びＬｉ含量が比較的低く６％引伸しされている点で高靭性Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ａｇ－Ｍｇ－Ｚｒ合金Ｊと類似しているが、１/４％のＺｎを含んでいる。亜鉛は、時効レスポンスの増大などの有益な効果を合金にもたらすことが判明した。合金を１４３℃で２０時間人工時効すると、２５℃において６２８．８ＭＰａ（９１．２ｋｓｉ）のＹＳ、６４９．５ＭＰａ（９４．２ｋｓｉ）のＵＴＳ及び１２．４％の伸びが得られる。Ｚｎを含まない合金の場合と全く同様に、強度は極低温で増大した［－１９６℃において、ＹＳ＝７７２．９ＭＰａ（１１２．１ｋｓｉ）、ＵＴＳ＝８１９．８ＭＰａ（１１８．９ｋｓｉ）及び伸び＝５．２％］。重要な点は、４２．７ＭＰａ√ｍ（３８．９ｋｓｉ√ｉｎ）という高い２５℃靭性が－１９６℃において４７．９ＭＰａ√ｍ（４３．６ｋｓｉ√ｉｎ）に増大することであり、望ましい傾向の卓越した一例である。Ｃｕ及び／又はＬｉ含有量を下げることによって靭生をさらに増大させることができた。

例１５

合金Ｔは、Ｚｎ含量が０．４％とほぼ倍である点を除けば、合金Ｓと組成が類似している。この合金を１４３℃で２８時間時効したが、この時効は上記例の合金Ｓよりも時効曲線上で若干先へと進行している。この合金はその他の点では同一の加工処理が施されている。２５℃で若干高い６４８ＭＰａ（９４．０ｋｓｉ）のＹＳ、６６０．５ＭＰａ（９５．８ｋｓｉ）のＵＴＳ及び９．９％の伸びが得られた。－１９６℃において、ＹＳは７８６ＭＰａ（１１４ｋｓｉ）に増大し、ＵＴＳは８２６ＭＰａ（１１９．８ｋｓｉ）に増大し、伸びは９．４％である。重要な点は、２５℃における３９．４ＭＰａ√ｍ（３５．９ｋｓｉ√ｉｎ）という高い靭性が－１９６℃において３９．７ＭＰａ√ｍ（３６．１ｋｓｉ√ｉｎ）と実質上変化しなかったことであり、望ましい傾向の閾値に既に到達していることを示している。このＺｎ含有Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ａｇ－Ｍｇ合金は上記の例の合金Ｓよりも若干長時間時効されており、そのため、非常に望ましい傾向から平らな傾向に移行しているという事実は、Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ａｇ－Ｍｇ合金及びＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ－Ｍｇ合金において観察された挙動と同じである。とはいっても、各Ｚｎ含有合金について非常に高い強度レベルで望ましい又は平らな傾向が得られている。

例１６

この例では、望ましい極低温靭性傾向に対する時効温度の効果について検証する。Ａｌ－４．１９Ｃｕ－１．２１Ｌｉ－０．３７Ａｇ－０．３８Ｍｇ－０．１４Ｚｒ－０．０４Ｔｉの組成をもつ合金Ｋを、例１１に記載の通り、鋳造し、押出加工し、溶体化処理し、急冷し、６％引伸した。次に、約６２０．５ＭＰａ（約９０ｋｓｉ）の室温ＹＳが得られるように、試料を１２７℃から１６０℃までの様々な温度で人工時効した。１つの試料は１２７℃で１００時間時効して、室温で６０９．５ＭＰａ（８８．４ｋｓｉ）のＹＳ、６５２．９ＭＰａ（９４．７ｋｓｉ）のＵＴＳ、８．８％の伸び及び４０．２ＭＰａ√ｍ（３６．６ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを得た。１２７℃で時効したこの試料は、－１９６℃において、７１２．９ＭＰａ（１０３．４ｋｓｉ）のＹＳ、７８１．９ＭＰａ（１１３．４ｋｓｉ）のＵＴＳ、１０．９％の伸び及び４０ＭＰａ√ｍ（３６．４ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを示した。別の試料は１４３℃で２２時間時効した。２５℃で６２５．４ＭＰａ（９０．７ｋｓｉ）のＹＳ、６５４．３ＭＰａ（９４．９ｋｓｉ）のＵＴＳ、１０．１％の伸び及び３５．１ＭＰａ√ｍ（３１．９ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを得た。この試料は、－１９６℃において、７４８．８ＭＰａ（１０８．７ｋｓｉ）のＹＳ、７９９．８ＭＰａ（１１６．０ｋｓｉ）のＵＴＳ、９．４％の伸び及び３４．１ＭＰａ√ｍ（３１．０ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを示した。３番目の試料は１６０℃で４．５時間時効して、２５℃で６２０．５ＭＰａ（９１．０ｋｓｉ）のＹＳ、６５０．９ＭＰａ（９４．４ｋｓｉ）のＵＴＳ、７．７％の伸び及び３１．２ＭＰａ√ｍ（２８．４ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを得た。この試料は、－１９６℃において、７４８．８ＭＰａ（１０８．６ｋｓｉ）のＹＳ、７９６．３ＭＰａ（１１５．５ｋｓｉ）のＵＴＳ、８．７％の伸び及び３１．６ＭＰａ√ｍ（２８．８ｋｓｉ√ｉｎ）のK_Qを示した。図６に示す通り、上記の時効温度の各々に関して、極低温破壊

靭性傾向はこの強度レベルでは各時効温度で基本的に平らである。しかし、室温及び極低温における破壊靭性値は共に合金の時効温度の低下に伴って格段に増大する。

例１７

Ａｌ－４．０Ｃｕ－１．０Ｌｉ－０．４Ａｇ－０．４Ｍｇ－０．１４Ｚｒの組成（合金Ｊと実質上同一）をもつ合金Ｕを鋳造し、９．５㎜（０．３７５インチ）の厚板に圧延し、５１０℃（９５０°Ｆ）で溶体化処理し、２０℃で水中急冷し、３％又は６％引伸した。各引伸しレベルの厚板を、２０℃のＹＳが５８６．１ＭＰａ（８５ｋｓｉ）となるように、１４３℃で時効した。スペースシャトルの外部タンクの予測フライトゲージ(flight gauge)を模擬するため、上記厚板を２．０㎜に機械加工した。この厚さの合金の破壊靭性を評価するため、表面亀裂引張試験（ＡＳＴＭ Ｅ７４０）を採用した。この試験では、中央切欠を放電加工して、疲労荷重によって所定の半楕円形の大きさまで疲労予亀裂を発生させた。このキズは亀裂深さと板厚との比が０．６６となるように、すなわち、キズが厚さの約３分の２に達するように調節した。この試験片を張力下で破断するまで試験して、その破壊応力をもって、このほぼ平面応力試験片における靭性の尺度とした。前記のＬ－Ｔ配向のデータを補完すべく、試験はＴ－Ｌ配向で実施した。比較のため従来の合金２２１９－Ｔ８７の試験片についても試験した。図７に示す通り、いずれの引伸しレベルでも、現在のスペースシャトル外部タンクに用いられている合金２２１９－Ｔ８７よりも格段に優れた靭性を示した。例えば、６％引伸したものは試験温度４Ｋにおいて２２１９よりも６９％優位にあり、この結果はそのゲージのタンク膜における構造重量の節約に直接つながるといえる。どちらの引伸しレベルも２．０㎜ゲージについて望ましい傾向を示したこと、並びに前出の例で押出品について示したとおり靭性が延性レベルに伴って増大することが注目される。

例１８

Ａｌ－３．６２Ｃｕ－０．９９Ｌｉ－０．３５Ａｇ－０．３６Ｍｇ－０．１５Ｚｒ－０．０４Ｔｉからなる合金Ｖは本発明のもっとも好適な組成範囲に属する。６％の引伸し及び１４３℃で２６時間の時効で、この合金は６２０．５ＭＰａ（９０．０ｋｓｉ）のＹＳ、６３０．９ＭＰａ（９１．５ｋｓｉ）のＵＴＳ、８．７％の伸び及び４２．５ＭＰａ√ｍ（３８．７ｋｓｉ√ｉｎ）のK_{Ic}の室温特性を示した。－１９６℃において、この合金は７９１．５ＭＰａ（１１４．８ｋｓｉ）のＹＳ、８２７．４ＭＰａ（１２０．０ｋｓｉ）のＵＴＳ、９．６％の伸び及び４４．７ＭＰａ√ｍ（４０．７ｋｓｉ√ｉｎ）のK_{Ic}の特性を示し（表３参照）、換言すれば、望ましい極低温破壊靭性傾向が得られた。

例１９

Ａｌ－３．６１Ｃｕ－０．９１Ｌｉ－０．３３Ｍｇ－０．３９Ｚｎ－０．１５Ｚｒ－０．０４Ｔｉからなる合金Ｗを６％引伸し、１４３℃で表３に示す通り時間を変えて人工時効した。この合金は約６２０．５ＭＰａ（約９０ｋｓｉ）のピーク強度を示したが、このピーク強度は１４３℃で２６時間時効したときに得られた。この時効温度では、それ以上長時間時効しても強度はあまり変化しない。例えば、時効時間を約７０％延長して４４時間としても、２５℃のＹＳが約６１３．６ＭＰａ（約８９ｋｓｉ）に低下することから（表３参照）、合金は極く僅かしか過時効（overaging）されない。しかし、このような長時間の時効は、極低温破壊靭性傾向に対して悪影響をもつ。表３から分かる通り、望ましい極低温破壊靭性傾向は相対的に短い時効時間で得られ、長期の時効時間では得られない。

例２０

合金Ｘ及びＹはＡｇを含まず、Ｚｎを含んでいる（表２参照）。表３に示す通り、これらの合金の室温強度は、特にこれらの合金における合金元素含量が低いことを考慮すれば、非常に高い。さらに、室温平面歪破壊靭性は５４．９ＭＰａ√ｍ（５０ｋｓｉ√ｉｎ）をかなり上回る。これらの合金の靭性は余りに高すぎて、２×１９ｍｍ(３/４インチ)の押出棒試料では確実なＬ－Ｔ K_{Ic}靭性値を得られない。合金Ｘ及びＹはいずれも望ましい極低温破壊靭性傾向を得ることができる。

例２１

合金Ｚは２．１６％のＣｕを含む（表２参照）。この低銅合金は表３に示す通り非常に低

い強度を示した。この合金でも望ましい傾向が得られるが、強度は前出の例の合金ほど望ましいとはいえない。

例２２

合金ＡＡは本発明の最も好適な組成範囲に属する（表２参照）。表３に示す通り、特にこの合金における合金元素含量が低いことを考慮すれば、高強度が室温で得られた。室温平面歪破壊靭性は５４．９ＭＰａ√ｍ（５０ｋｓｉ√ｉｎ）を上回る。ただし、靭性が余りに高すぎて、２×１９ｍｍ(３/４インチ)の押出棒試料では確実なＬ－Ｔ K_{Ic}靭性値を得られない。合金ＡＡは望ましい極低温破壊靭性傾向を容易に得ることができる。

例２３

合金ＢＢ及びＣＣはそれぞれ０．２９％のＬｉ及び０．５６％のＬｉを含む。その点を除けば、これらの合金は組成が非常に類似している（表２参照）。表３に示す通り、Ｌｉ含量の相対的に低い合金ＢＢは合金ＣＣに比してかなり低い室温強度をもつ。どちらの合金でも望ましい極低温破壊靭性傾向が得られるが、Ｌｉ含量の低い合金ＢＢは合金ＣＣ及び前出の例の合金よりも合金が格段に低い強度をもつようにする。

前出の例から、本発明にしたがって合金の組成、引伸し及び人工時効を調節することによって、望ましい極低温破壊靭性傾向が得られることが分かる。これらのパラメーターの効果を表３に示す。

例２４

合金ＤＤは、Ｚｎを含まずＣｕ含量が３．４１％と低くＬｉ含量が１．１２％と高い点を除けば、合金Ｓと組成が類似している。この合金はこの研究における他の合金と同様に加工処理したが、押出品の一部分を３％引伸し、残りの部分を６％引伸した。３％引伸し材料は１４３℃で２４時間時効して、２５℃で６１０．２ＭＰａ（８８．５ｋｓｉ）のＹＳ及び３２．８ＭＰａ√ｍ（２９．８ｋｓｉ√ｉｎ）の K_Qを得た。（表３参照。）－１９６℃において、ＹＳは７４７．４ＭＰａ（１０８．４ｋｓｉ）に増大し、 K_Qは４５．７ＭＰａ√ｍ（４１．６ｋｓｉ√ｉｎ）に増大した。６％引伸し材料は１４３℃で１６時間時効して、２５℃で実質上同じ６０９．５ＭＰａ（８８．４ｋｓｉ）のＹＳ及び３１．５ＭＰａ√ｍ（２８．７ｋｓｉ√ｉｎ）の K_Q値を得た。－１９６℃において、ＹＳは７３９．１ＭＰａ（１０７．２ｋｓｉ）に増大し、靭性は３％及び６％引伸し材料双方で４６．３ＭＰａ√ｍ（４２．１ｋｓｉ√ｉｎ）に増大した。このように、いずれの場合も望ましい極低温破壊靭性傾向が達成された。この例は、適切に選択された組成で、異なる引伸しレベルにおいて同様の結果が達成できることを示している。さらに、本発明の合金では、熱処理を注意深く制御すると異なる引伸しレベルにおいて望ましい傾向が達成できる。この教示内容による組成の合金で、高強度レベル（例えば、６５８．４ＭＰａ（９５．５ｋｓｉ）の２５℃ＹＳ、表３参照）で望ましい傾向が達成できることも注目される。

例２５

合金ＥＥは合金ＤＤと組成が類似していて、Ａｌ－４．４７Ｃｕ－０．９５Ｌｉ－０．４３Ａｇ－０．４３Ｍｇ－０．１４Ｚｒ－０．０２Ｔｉという組成を有する。この合金は前出の例の合金と同様に加工処理したが、重要なことは、これは２×１９ｍｍ(０．７５インチ)の長方形の条材に押出加工した点である。この押出品のアスペクト比は２．６７（すなわち、２÷０．７５）とかなり低く、そのため長横断特性は短横断特性に極めて近いと予想される。

上記条材の断片を３％引伸し、１６０℃で６時間時効して、２５℃において５９６．４ＭＰａ（８６．５ｋｓｉ）の長手方向ＹＳ及び４４．７ＭＰａ√ｍ（４０．７ｋｓｉ√ｉｎ）のＬ－Ｔ K_{Ic}とした。これらの性質は－１９６℃においてＹＳが７３２．２ＭＰａ（１０６．２ｋｓｉ）及び K_{Ic}が５４．２ＭＰａ√ｍ（４９．３ｋｓｉ√ｉｎ）にそれぞれ増大した。長横断配向では、２５℃でのＹＳは４８６．１ＭＰａ（７０５ｋｓｉ）でＴ－Ｌ（すなわち、長横断靭性） K_{Ic}は３３．８ＭＰａ√ｍ（３０．８ｋｓｉ√ｉｎ）であった。－１９６℃において、長横断 K_{Ic}は４０ＭＰａ√ｍ（３６．４ｋｓｉ√ｉｎ）に増大した。このように、望ましい極低温破壊靭性傾向は長手方向及び横断方向のいずれでも達成される。

例２６

組成ＦＦ（Ａｌ－４．９９Ｃｕ－１．２３Ｌｉ－０．３８Ａｇ－０．４６Ｍｇ－０．１７Ｚｒ－０．０４Ｔｉ）の合金を、組成ＧＧ（Ａｌ－５．２０Ｃｕ－１．００Ｌｉ－０．４０Ａｇ－０．１６Ｚｒ）の溶加ワイヤを用いて、ガスタングステンアーク溶接法で溶接した。亀裂の伝播が融合部に平行かつ貫通するか或いは熱影響部（ＨＡＺ）に平行かつ貫通するように配向させたコンパクト試験片で平面歪破壊靭性を測定した。これらの試験片はＴ－Ｌ配向に配置した。さらに、長横断引張試験を融合部及びＨＡＺ双方を含んだ試験片で実施した。試験は２５℃及び－１９６℃で行った。

溶接強度は、２５℃における２２５．５ＭＰａ（３２．７ｋｓｉ）のＹＳ、３５４．４ＭＰａ（５１．４ｋｓｉ）のＵＴＳ（伸び６．９％）から、－１９６℃における２８９．６ＭＰａ（４２．０ｋｓｉ）のＹＳ、４３８．５ＭＰａ（６３．６ｋｓｉ）のＵＴＳ（伸び６．１％）に増大した。また、融合部靭性は２５℃における２０．９ＭＰａ√ｍ（１９．０ｋｓｉ√ｉｎ）から－１９６℃における２８．２ＭＰａ√ｍ（２２．９ｋｓｉ√ｉｎ）に増大した。さらに、ＨＡＺ靭性は２５℃における２０．７ＭＰａ√ｍ（１８．８ｋｓｉ√ｉｎ）から－１９６℃における２５．９ＭＰａ√ｍ（２３．６ｋｓｉ√ｉｎ）に増大した。このように、望ましい極低温靭性傾向が溶接物で達成される。

表３

様々な引き伸し及び人口時効を行ったときの各種組成物の性質

					室温				196℃			
合金 (wt%)	Cu (wt%)	Li (wt%)	引伸し	時効 (℃(時間))	YS (MPa)	UTS (MPa)	伸び (%)	K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)	YS (MPa)	UTS (MPa)	伸び (%)	K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)
A	6.18	1.35	3	160 (6)	650.2	679.1	5.0	20.4	799.8	848.1	2.2	18.7
A	6.18	1.35	3	160 (24)	680.5	699.8	5.4	14.7				
B	4.52	1.29	3	160 (16)	687.4	703.3	6.4	24.5	841.2	896.3	7.4	23.5
B	4.52	1.29	5	160 (16)	710.2	723.9	6.0	22.2				27.5
C	4.13	1.27	3	160 (12)	648.1	675.7	8.5	26.9	779.1	830.8	8.1	21.2
C	4.13	1.27	3	160 (5)	613.6	634.3	7.7	37.2	758.4	834.3	8.5	37.7
C	4.13	1.27	3	143 (16)	592.9	628.1	10.3	42.5	753.6	780.5	12.4	44.4
D	4.38	1.04	3	143 (18)	606.7	656.4	14.1	49.1	737.7	797.0	12.7	48.6
D	4.38	1.04	6	143 (11)	641.2	663.3	10.8	37.8	772.2	813.6	12.2	44.7
D	4.38	1.04	6	143 (16)	679.1	682.6	9.0	38.5	772.2	813.6	12.2	37.6
E	5.70	1.29	3	160 (16)	656.4	677.8	6.0	18.6	786.0	848.1	4.0	18.2
E	5.70	1.29	3	160 (6)	649.5	679.8	7.9	27.9	765.3	848.1	7.5	25.3
F	4.01	0.84	6	143 (30)	607.4	626.0	10.5	43.3	722.6	766.7	11.2	51.8
F	4.01	0.84	6	143 (24)	586.1	608.1	13.0	43.6				56.0
G	6.00	1.00	3	160 (16)	710.2	723.9	3.8	20.5	848.1	882.5	3.6	21.1
G	6.00	1.00	3	160 (6)	604.0	639.8	8.0	33.0	779.1	834.3	6.5	35.8
H	4.23	0.73	6	143 (35)	612.9	628.8	9.6	50.2	731.5	781.9	11.1	52.1
I	4.28	0.85	6	143 (14)	609.5	637.1	11.2	47.0	746.7	795.0	11.5	59.8
J	3.95	1.03	6	143 (13)	612.9	634.3	10.5	44.8	720.5	772.2	9.2	47.4
K	4.19	1.21	6	143 (12)	559.2	615.0	11.2	45.3	687.4	758.4	11.8	44.0
K	4.19	1.21	6	127 (100)	609.5	652.9	8.8	40.2	712.9	781.9	10.9	40.0

表３　（続き）

合金	Cu	Li		時効	室温				196℃			
					YS	UTS	伸び	K_{1c}	YS	UTS	伸び	K_{1c}
(wt%)	(wt%)	(wt%)	引伸し	(℃(時間))	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa√m)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa√m)
K	4.19	1.21	6	143 (22)	625.4	654.3	10.1	35.1	749.5	799.8	9.4	34.1
K	4.19	1.21	6	160 (4.5)	627.4	650.9	7.8	31.2	748.8	796.3	8.7	31.6
L	4.00	1.41	6	143 (16)	610.2	628.1	5.6	27.3	732.2	772.2	8.5	26.7
M	3.78	1.81	6	143 (24)	630.2	641.2	6.2	17.6	765.3	793.6	3.9	17.3
N	4.04	0.86	6	143 (14)	561.9	606.7	10.3					
N	4.04	0.86	6	143 (20)	589.5	619.8	10.3	40.5	713.6	770.8	11.7	51.5
N	4.04	0.86	6	143 (22)	620.5	639.8	9.5	39.3	726.0	776.3	9.9	46.7
O	4.28	0.84	6	143 (14)	604.7	635.7	12.0	49.0	667.4	765.3	13.2	51.6
O	4.28	0.84	6	143 (24)	654.3	667.4	10.2	36.5	792.9	835.6	8.9	40.8
P	4.31	0.80	6	143 (14)	617.8	647.4	11.6	46.4	723.9	779.1	12.2	52.2
P	4.31	0.80	6	143 (18)	628.8	651.6	11.3	43.0	768.8	806.7	9.4	52.3
Q	4.04	0.85	6	143 (20)	592.9	624.0	10.7	50.2	756.4	814.3	10.5	52.0
Q	4.04	0.85	6	143 (24)	626.0	642.6	9.1	47.9	765.3	812.2	11.2	52.7
Q	4.04	0.85	6	143 (34)	646.7	655.0	9.6	43.1	782.6	817.0	8.7	43.2
R	4.90	1.15	0	170 (15)	599.8	647.4	6.8	28.7	723.9	775.7	4.1	23.2
R	4.90	1.15	1.5	160 (10)	607.4	658.4	9.4	31.8	730.8	793.6	8.3	27.9
R	4.90	1.15	4	160 (13)	615.0	657.1	11.1	36.5	789.4	827.4	10.8	35.9
R	4.90	1.15	7	143 (9)	608.1	648.1	12.0	35.9	732.2	791.5	12.7	38.0
R	4.90	1.15	9.5	143 (9)	607.4	649.5	10.9	38.2	779.1	817.0	8.5	40.3
S	3.58	0.93	6	143 (20)	628.8	649.5	12.4	42.7	772.9	819.8	5.2	47.9
T	3.79	0.92	6	143 (28)	648.1	660.5	9.9	39.4	786.0	826.0	9.4	39.7

表３　（続き）

合金	Cu	Li		時効	室温				−196℃			
					YS	UTS	伸び	K_{Ic}	YS	UTS	伸び	K_{Ic}
(wt%)	(wt%)	(wt%)	引伸し	(℃(時間))	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa√m)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa√m)
V	3.62	0.99	6	143 (26)	620.5	630.9	8.7	42.5	791.5	827.4	9.6	44.7
W	3.61	0.91	6	143 (28)	624.0	637.8	9.8	42.3	744.6	794.3	11.3	42.0
W	3.61	0.91	6	143 (44)	613.6	621.2	7.8	40.0	777.7	817.0	10.9	34.9
X	2.8	0.86	6	143 (12)	385.4	474.4	18.9					
X	2.8	0.86	6	143 (30)	512.3	539.9	12.3					
X	2.8	0.86	6	143 (60)	541.9	563.3	11.8					
X	2.8	0.86	6	143 (90)	566.7	585.4	12.0	54.9				
Y	3.5	0.79	6	143 (12)	490.9	544.7	14.3					
Y	3.5	0.79	6	143 (30)	581.2	606.7	13.3					
Y	3.5	0.79	6	143 (60)	595.0	612.9	12.3	54.9				
Y	3.5	0.79	6	143 (75)	601.9	619.8	11.2					
Y	3.5	0.79	6	143 (90)	611.6	620.5	11.1					
Z	2.16	0.80	6	143 (30)	325.4	413.7	21.2					
Z	2.16	0.80	6	143 (100)	447.5	475.7	13.8					
AA	3.18	0.78	6	143 (60)	434.4	488.1	17.2					
AA	3.18	0.78	6	143 (90)	539.9	559.2	13.0					
AA	3.18	0.78	6	143 (100)	541.2	559.9	12.8	54.9				
BB	3.56	0.29	6	143 (60)	434.4	488.1	17.2					
BB	3.56	0.29	6	143 (100)	465.4	496.4	14.2					
CC	3.43	0.56	6	143 (60)	486.8	530.9	12.8					
CC	3.43	0.56	6	143 (90)	524.0	546.8	12.8					
CC	3.43	0.56	6	143 (100)	528.8	551.6	11.5					

表３（続き）

合金 (wt%)	Cu (wt%)	Li (wt%)	引伸し	時効 (℃(時間))	室温 YS (MPa)	室温 UTS (MPa)	室温 伸び (%)	室温 K_{Ic} ($MPa\sqrt{m}$)	-196℃ YS (MPa)	-196℃ UTS (MPa)	-196℃ 伸び (%)	-196℃ K_{Ic} ($MPa\sqrt{m}$)
DD	3.41	1.12	3	143 (24)	610.2	632.9	7.9	32.7	747.4	799.8	10.9	46.1
DD	3.41	1.12	6	143 (16)	609.5	626.0	8.9	31.5	739.1	789.4	11.3	46.3
DD	3.41	1.12	6	143 (60)	658.4	667.4	6.4	27.7	801.2	837.7	9.0	36.3
EE(長手)	4.47	0.95	3	160 (6)	596.4	626.7	10.4	44.7	732.2	789.4	11.2	54.2
EE (LT)	4.47	0.95	3	160 (6)	486.1	537.8	8.4	33.8	511.6	658.4	10.5	40.0

組成

本発明によれば、望ましい極低温破壊靭性傾向はＣｕ及びＬｉ濃度の調節によって達成することができる。高強度レベルで望ましい傾向を最も容易に得るには、約３．０～約４．５％の銅濃度及び約０．７～約１．１％のリチウム濃度が最も好ましい。ただし、望まし

い傾向は約２．０～約６．５％の銅濃度及び約０．２～約２．７％のリチウム濃度で達成することができる。望ましい極低温破壊靭性傾向を生じさせると同時に高レベルの強度を生じさせるためには、２．８～４．８％のＣｕ濃度及び約０．４～１．５％のＬｉ濃度が一段と好ましい。これらの組成範囲内において、総合的な極低温破壊靭性及び強度特性が最大となり、かかる合金は極低温用途に極めて優れたものとなる。極低温用途に特に好ましい合金の一つは４．０％のＣｕ及び１．０％のＬｉを含んでなるが、もう一つの非常に好ましい合金は４．５％のＣｕ及び０．８％のＬｉを含んでなる。Ｃｕ及びＬｉの使用量は相互に依存する。例えば、銅濃度が広域範囲の上限に近いとき、例えば６．５％のとき、高強度レベルで望ましい極低温破壊靭性傾向を達成するためには、リチウム濃度は約１．０％に近くすべきである。銅濃度が広域範囲の下限に近いとき、例えば２．０％のとき、もっと多量のリチウムが存在していてもよいが、達成可能な最高強度は合金Ｚ（表３参照）にみられる通り一般に低くなる。逆に、リチウム濃度が広域範囲の下限に近いとき、例えば０．２％のとき、銅濃度は比較的高くすることができて望ましい傾向が得られるが、合金ＢＢ（表３参照）にみられる通り、そのときの強度はリチウム濃度が約１％程度の高い水準にあるときよりも低いであろう。リチウム濃度がその広域範囲の上限に近いとき、例えば２．７％のとき、望ましい傾向を得るには２％程度の相対的に低いＣｕ濃度が好ましい。

銅及びリチウム濃度は本発明の合金で得られる強度レベルに多大な影響を与える。約４％を超える銅濃度が最高の強度を生じ、約３％未満では強度が著しく低下する（表３の合金Ｚ参照）。また、最高の強度は約１．０５～約１．３５のレベルのＬｉで得られ、約１．２％のリチウムでピークとなる。約０．５％を下回るＬｉ及び約１．５％を上回るＬｉでは強度が著しく低下する（表３における合金ＢＢを合金ＣＣと対比されたい）。このように、約４％程度の銅及び約１％程度のリチウムで望ましい極低温破壊靭性傾向が最も容易に達成されるとともに強度レベルに非常の高く、これらの量を大きく下回る銅及びリチウム濃度では望ましい傾向が依然として得られることがあるものの、強度は低くなる。約２．８～約４．８％のＣｕ及び約０．４～約１．５％のＬｉを含んでなる本発明の合金は極低温破壊靭性及び強度特性の優れた組合わせを有していることが判明し、したがって、極低温で使用したときに驚くほど向上した性能を与える。こうした高い靭性は２０９０の合金にみられるような層間剥離を起こさずに得られる。２０９０は「層間剥離強靭化(delamination toughening)」として知られる効果のために誇張された靭性を有する。したがって、実際には、２０９０のような合金は実際のタンクゲージにおいては２２１９よりも低い破壊強度を示す。

銅及びリチウムの使用量は、望ましい傾向を達成するために用いる必要のある加工処理法にも影響を与える。例えば、約４．０％の銅及び１．０％のリチウムという最も好ましいレベルにおいて、高強度レベルで望ましい傾向を達成するために引伸し（ストレッチ）はほとんど或いは全く必要とされない。しかし、銅及びリチウム範囲の限界に近付くと、技術的に有用な強度レベルで望ましい極低温破壊靭性傾向を生じさせるために、至適量の引伸し及び注意深く制御された人工時効処理が必要となることがある。

合金中に存在するマグネシウムの使用量は極低温破壊靭性傾向に対してはほんの小さな影響しかもたない。しかし、合金の強度はＭｇ含量に大きく依存し、ピーク強度は約０．３～約０．６％のレベルのＭｇで得られる。さらに、Ｍｇ含量を約０．６乃至約１．０％に上げると、好ましいＣｕ及びＬｉ濃度における靭性の絶対値が増大する。

本発明の合金中の銀の存在の有無は極低温破壊靭性傾向には大して影響しない。しかし、Ａｇは強度の改善を生じさせる。

合金に使用される亜鉛の量は極低温破壊靭性傾向に対してはさほどの影響をもつようにはみえないが、強度レベル及び時効キネティクス（合金が時効曲線上を進む速度）は微量のＺｎの添加によって増大し得る（表３の合金Ｓ、Ｔ、Ｗ、Ｘ及びＹ参照）。このように、Ｚｎ及び／又はＡｇの添加は望ましい靭性傾向を達成する能力には悪影響を及ぼさないが、それらの存在は強度のような他の性質を改善するのに有効であり得る。

引伸し

本発明において用いられる引伸しの量は、極低温破壊靭性並びに望ましい傾向を達成するための能力に対して多大な影響をもつ。一般に、引伸しの量が大きいと改善された極低温破壊靭性傾向が得られる。ある所定のＡｌ－Ｃｕ－Ｌｉ合金について、ある引伸しレベルを上回ると望ましい傾向が達成され、そのレベルを下回ると望ましい傾向が得られないという転換点がみられることがある。図５に示した合金では、６２０．５ＭＰａ（９０ｋｓｉ）の強度レベルにおいて４％～５％引伸しの間で転換が起こる。ただし、この転換点は、組成及び加工処理変数の変化によって変動する。４．０のＣｕ及び１．０のＬｉレベルに近い組成物では、引伸しの量は重要でなくなることもある。しかし、表１に示す広域Ｃｕ及びＬｉ範囲の上限近くでは、望ましい極低温破壊靭性傾向を達成するためにはかなりの量の引伸しを与える必要がある。用いる引伸しの量は、以下でより詳しく説明する通り、用いる人工時効の程度にも依存する。

人工時効

本発明によれば、人工時効は極低温破壊靭性傾向に対して多大な影響をもつ。一般に、アンダー時効は、ピーク時効又は過時効に比べると、望ましい傾向を生じる傾向にある。ピーク強度未満の点までの時効により、望ましい傾向は一段と容易に得られる。例えば、本発明のある所定の合金では６８９．５ＭＰａ（１００ｐｓｉ）のピーク降伏強さを達成し得るが、６２０．５ＭＰａ（９０ｋｓｉ）の降伏強さにアンダー時効したときのほうが望ましい極低温破壊靭性傾向が生じ易い。この現象は十分には理解されていないが、その説明として亜結晶粒間破壊からミクロ空洞破壊への移行が関与しているとも考えられる。アンダー時効の程度は合金組成及び加工処理履歴に依存する。例えば、好適な４％の銅濃度及び１％のリチウム濃度或いは４．５％の銅濃度及び０．８％のリチウム濃度においては、技術的に広範な引伸しレベルで、アンダー時効が必要とされないこともあり、望ましい傾向をピーク強度で得ることができる。しかし、銅及びリチウムの範囲の上限に近いところでは、望ましい傾向を生じさせるためにかなりのアンダー時効が必要とされることもある。典型的なアンダー時効処理は、合金のピーク降伏強さを約３４．５ＭＰａ（約５ｐｓｉ）以上下回る降伏強さまで合金を人工時効することである。このようなアンダー時効は、望ましい極低温破壊靭性傾向を格段に促進することが判明した。生産環境においてより大きな安全限界をもって望ましい傾向を得るためには、ピーク降伏強さを約６８．９５～１３７．９ＭＰａ（約１０～２０ｋｓｉ）下回る降伏強さに時効するのが好ましいであろう。かなりのアンダー時効でも技術的に有効な強度を依然として達成することができるので、本発明の合金がこうした高いピーク強度を得ることができることは重要な意義をもつ。

再結晶

厚板、薄板、鍛造品その他の形態の鍛造Ａｌ－Ｃｕ－Ｌｉ合金に関して、極低温破壊靭性傾向は再結晶の量によって大きく影響される可能性がある。一般に、再結晶していない厚板は望ましい極低温破壊靭性傾向を促進するのに対して、再結晶した厚板は、溶体化処理、引伸し及び時効後に望ましい傾向を得ることのできる容易さが低下する傾向にある。さらに、再結晶していないミクロ組織は所定温度で破壊靭性を高めるために望ましい。したがって、例えば、再結晶が誘起されるような低温よりも再結晶の起きにくい高温で合金を圧延するのが望ましい。再結晶の量の高い製品では、望ましい極低温靭性傾向を得るために、一般にアンダー時効の程度を大きくすること及び／又は引伸しの量を大きくすることが必要である。さらに、Ｃｕ及び／又はＬｉの量を低減すると、後段での溶体化処理、急冷、引伸し及び人工時効後に望ましい傾向を依然として達成しつつ、再結晶の量の増大に対して許容できるようになる。

極低温容器の製作

本発明の合金は、極低温物質を収容するための容器の製作に必要とされる製品形態に圧延、押出及び鍛造することができる。このような極低温タンクは、液体水素や液体酸素や液体窒素のような極低温液化ガスの収容に使用する場合、一般に、中空の円筒であるバレル、半球に近い形状のドーム及びバレルを前後のドームと連結するためのリングからなる。バレルは、本発明にしたがって厚板として加工処理した後、長手方向にＴ形又はＬ形のス

チフナー（補剛材）をもつように機械加工した厚板から製作することができる。別法として、バレルは、押出加工時に導入されたＴ形又はＬ形の長手方向スチフナーを有する一体補剛(integrally-stiffened)押出物から製作することもできる。さらに、簡単なスチフナーは厚板に圧延されたもの、例えばリニアスチフナー(linear stiffener)であってもよい。リングは、曲面工具上で曲げ加工して円環状に溶接した押出物、或いはロールリング鍛造（ビレットをドーナツ形に穿孔して、直径を大きくしながら壁厚を減少させる加工をする作業）した押出物から作ることができる。ドームは、厚板又は薄板のゴアパネルを工具上で引張り成形してそれらを溶接し合わせたものから作ることができる。別法として、ドームは、低温、中温又は高温の加工温度で厚板からスピン成形することができる。

これら極低温タンクの構成部材の各々において、望ましい極低温靭性傾向を生じさせるために必要とされる量の引伸しは、溶体化処理及び急冷の後の鍛造作業中に導入することができる。例えば、厚板及び押出物は単に引張り直線加工(stretch straightening)することができる。別法では、ゴアパネルをマンドレル上で引張り成形するとき、バレルパネルを工具上でバンプ成形するとき、リング押出物を工具上で曲げて引伸ばして曲面を作り出すとき、或いはドームをスピン成形するときに、冷間加工を導入することができる。人工時効の条件は、前述の通り、望ましい傾向が達成されるように選択される。

タンク構成部材は、ガスタングステンアーク溶接法、デュアルトーチガスタングステンアーク溶接法、溶融不活性ガス溶接法(melt inert gas welding)、可変極性プラズマアーク溶接法(variable polarity plasma arc welding)、可変極性ガスタングステンアーク溶接法(variable polarity gas tungsten arc welding)、電子ビーム溶接法その他の溶接法を含めた、実質上如何なる従来の溶接技術によっても、溶接し合わせることができる。２３１９のような従来の合金溶加材も、本発明の母合金溶加材と同様に、満足し得る。さらに、溶接強度を高めるためには、ＺｒやＴｉのような結晶微細化剤の含有量が高くてＣｕ含量の僅かに大きい母合金が好ましいことが多い。

極低温タンク又は容器の製作において、複数のバレル用パネルを溶接し合わせて直円柱を形成し、それをリングに溶接する。２つのドームはそれぞれリングに溶接されて、極低温タンクが形成される。付記すると、極低温タンクは典型的には鍛造によって非対称の形状に製作される（すなわち、引伸しのできない）二次ハードウエアを有している。このような部材は、引伸しが全然なくても高強度レベルを依然として維持しながら望ましい傾向が得られるように、一段と好ましい量のＣｕ及びＬｉ（例えば、２．８～４．８％のＣｕ及び０．７～１．１％のＬｉ）を含むようにすべきである。ある種の鍛造品については、ショットピーニング(shot peening)によって冷間加工を実際上導入することができる。

極低温タンクの構成部材は、選択した技術に依存して、様々なパラメーターによって溶接することができる。好ましい経路は、従来のガスタングステンアーク溶接法を用いて従来の２３１９溶加材で構成部材を溶接することである。溶接すべき表面は、好ましくは、約０．５mmの表面が削り取られるように、機械削除又は１００ｇ/ｌ ＮａＯＨ水溶液中で化学的に削除される。１４l/minの７５％Ａｒ/２５％Ｈｅ不活性ガスカバーを使用できる。直径１mmの２３１９溶加材では、電流１７０アンペア及び電圧１２．５ボルトにおいて２４cm/minの移動速度が高度無欠溶接物を生じる。タンクの重量を減少させる必要があるときは、従来の化学的削除法を用いて低運用荷重領域におけるバレルの厚さを減少させることができる。かかる削除用の典型的な溶液は、１０３ｇ/ｌのＮａＯＨ、２２ｇ/ｌの硫化ナトリウム及び２．２ｇ/ｌのグルコン酸ナトリウムを１ｌの溶液としたものである。

上述の通り製造した溶接物も温度の低下とともに増大した溶接靭性及び強度を示す。こうして作製したタンクは耐力試験を室温において経済的に行うことができる。靭性及び強度は共に極低温において室温耐力試験温度と実質的に等しいか又は増大するので、靱性不足又は強度超過荷重によって引き起こされる破壊のリスクは最小限となって安全に使用することができる。

本発明の以上の説明には当業者による種々の変更、交換及び改変を加えることができ、かかる変更、交換及び改変は添付の請求の範囲に記載された発明の思想及び範囲に含まれるとみなされることを理解すべきである。

【図１】

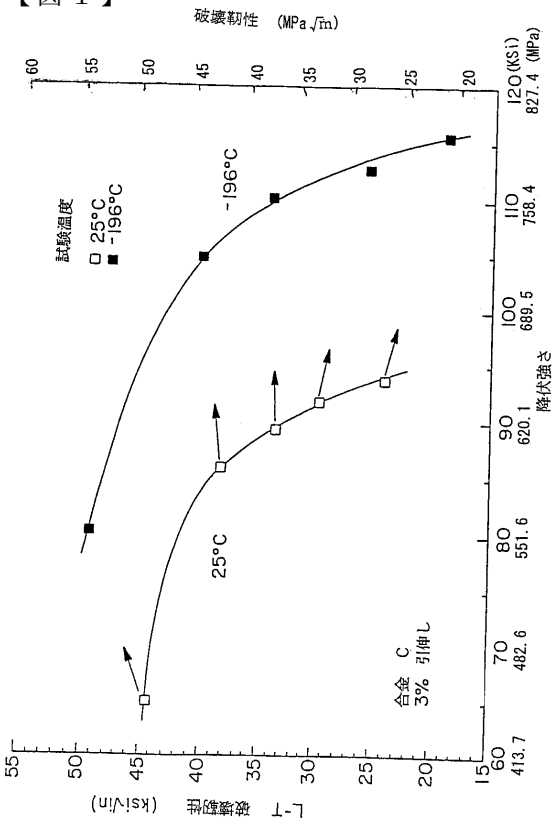

FIG. 1

【図２】

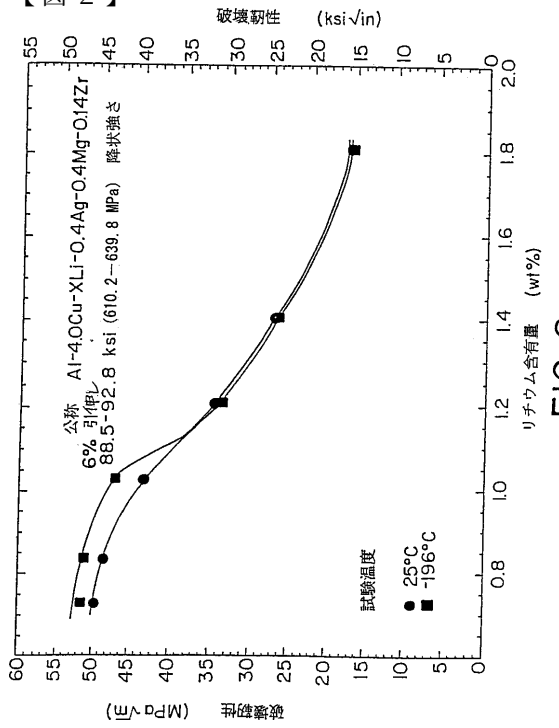

FIG. 2

【図３】

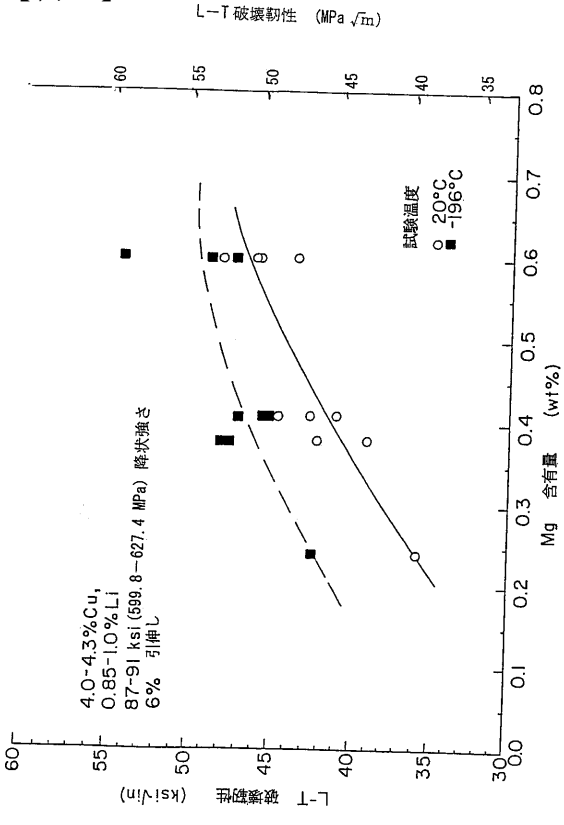

FIG. 3

【図４】

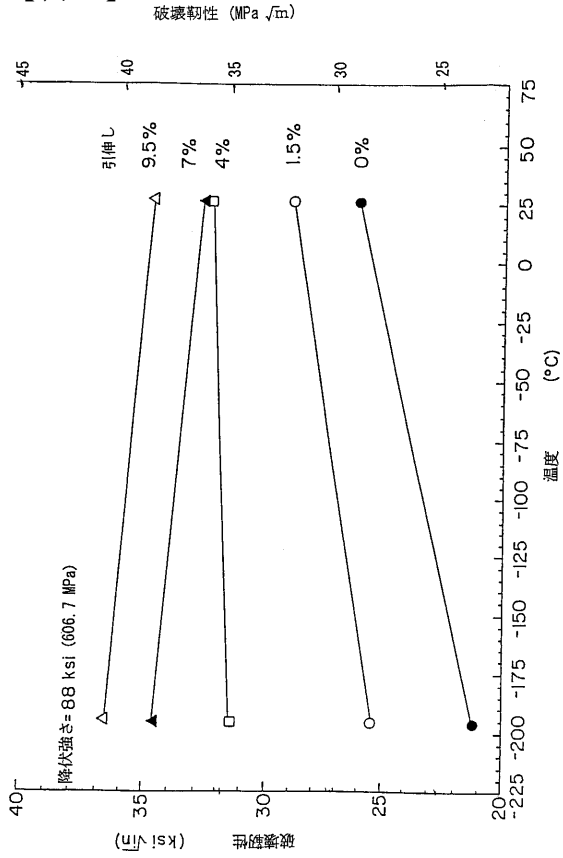

FIG. 4

【図５】

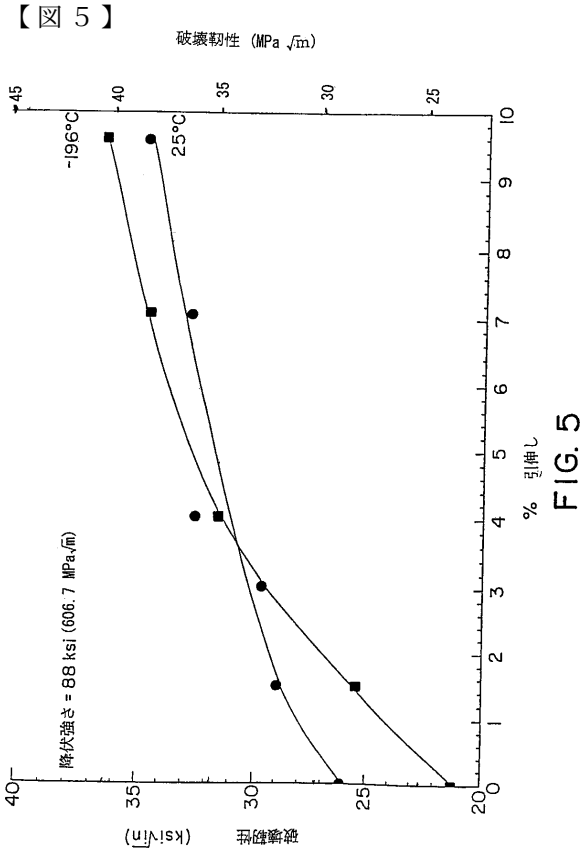

FIG. 5

【図６】

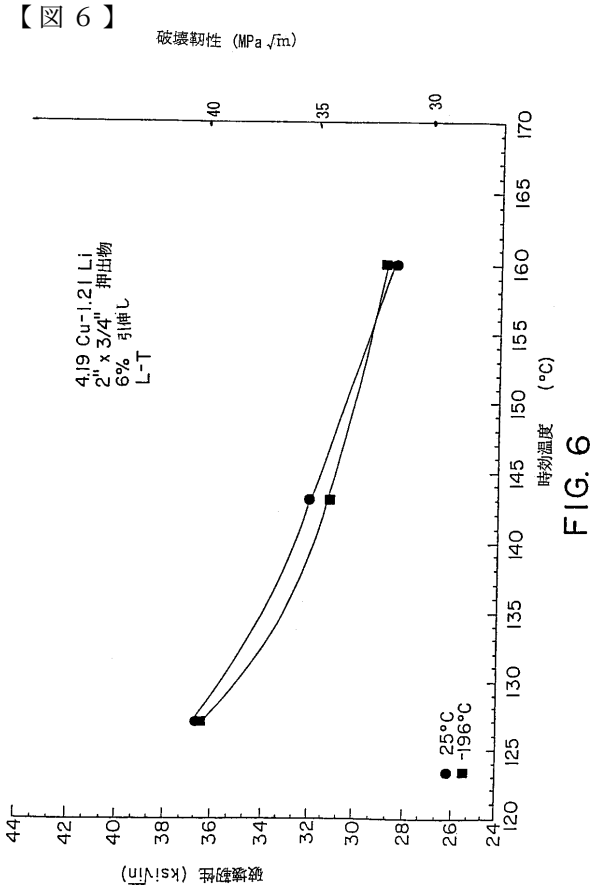

FIG. 6

【図７】

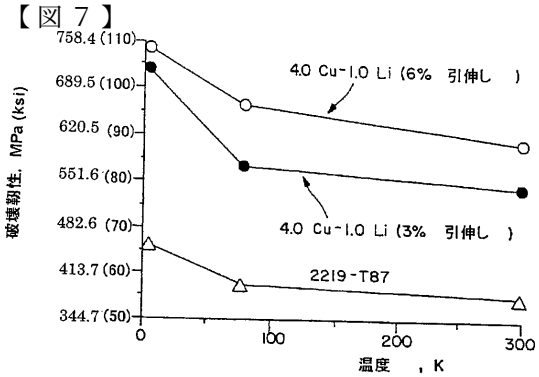

FIG. 7

フロントページの続き

(72)発明者　ピッケンズ、ジョゼフ・アール
アメリカ合衆国、メリーランド州　２１７３７、グレネルグ、ケナード・ドライブ　１３８１５
(72)発明者　タック、ウィリアム・ティー
アメリカ合衆国、コロラド州　８０１０４、キャッスル・ロック、ダイアモンドリーフ・ドライブ　４５６１

審査官　井上　猛

(56)参考文献　特表平０５－５０３７３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２２１５４３（ＪＰ，Ａ）
特表平０４－５００２３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２０６４４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２１１０３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22F 1/04 - 1/057
C22C 21/00 - 21/18