研究論文

Al-Li-Mg 系合金の凝固および熱処理組織に及ぼす
Si 量の影響*才川 清二**・中井 清之**
杉浦 泰夫**・神尾 彰彦***Effect of Si content on solidified and heat treated
structure of Al-Li-Mg casting alloys*Seiji SAIKAWA**, Kiyoshi NAKAI**
Yasuo SUGIURA** and Akihiko KAMIO***

The effects of Li and Si contents on the solidified and heat treated structures of Al-2.5~5 mass%Li-0.7~7 mass%Si-1 mass%Mg alloys cast into metal and sand molds were investigated by scanning electron microscopy, specific heat curve measurement, X-ray diffraction and micro-vickers hardness measurement. AlLiSi compounds crystallize as primary and eutectic phases and disperse at the inter-dendrite arm, and they remained intact after solution treatment at 803 K for 36 ks. The crystallization of primary and eutectic Si phases, and Mg_2Si phases were not observed. The morphology of the AlLiSi phase is triangular plate-like in the alloys contained more than 3 mass%Si, is needle-like in the alloys contained 1~3 mass%Si and changed to small rod-like in the alloys contained less than 1 mass%Si. By the amount decrease in the solubility of Li in the matrix the crystallization of AlLiSi phase decreases and brings the decrease or retardation in age hardening by δ' (Al_3Li) precipitation. The mechanical strength becomes higher with decreasing the amount of AlLiSi phase and δ (AlLi) equilibrium phase.

Keywords: Al-Li-Si-Mg alloy, casting, solidified, age hardening, AlLiSi phase

(Received September 2, 1996)

1. 緒 言

Al-Li 系合金は、従来のアルミニウム合金に比べ低密度、高剛性であるため、宇宙・航空機分野における構造物材料としての活用が期待されており、またこれに関する研究、開発が近年活発に行われている¹⁾。本系合金の機械的性質を改善するには、Cu, Mg, Zr, Ti などの添加が一般に有効であるとされ、展伸材においては Al-Li-Cu 系合金 2090, Al-Li-Cu-Mg 系合金 8090 などが実用化されている²⁾。しかし、鋳物用アルミニウム合金の主要元素である Si を Al-Li 系合金に添加した例としては、状態図に関する研究^{3), 4)}、微量添加での時効析出の研究⁵⁾が報告されているが、鋳物材としての使用を考慮しつつ、凝固組織ならびに熱処理組織を検討した例はきわめて少ない⁶⁾。

著者らは先に、Al-Si-Mg 系に Li を加えた合金の溶解・鋳造において、溶解時の成分変動、溶湯の吸収ガス量、鋳造時の湯流れ性を調べ、鋳物として実用合金になり得ることを報告した⁷⁾。

本研究では、Si および Li 含有量を種々変化させた Al-Li-Si-Mg 合金を金型鋳造し、凝固ならびに熱処理による組織変化について検討した。

2. 実験方法

鋳造試料の合金記号および化学組成を Table 1 に示す。Sm は Al-Si-Mg 系で、Li 無添加の比較合金である。実験に用いた Al-Li-Si-Mg 系合金の組成は、大きく 3 グループに分類される。すなわち、第 1 は Al-3 mass%Li-1 mass%Mg 組織（以下、すべて mass% は % とする）に Si を 3~7 % 添加した 3S3, 5S3 および 7S3 合金、第 2 は、Al-3%Si-1%Mg-0.15%Zr 組織に Li を 2.5~5% の範囲で添加した 3S2.5z, 3S3z, 3S4z および 3S5z 合金、そして第 3 は、Si 量を 1 % 以下とした 1S3z および 0.7S2.5z 合金である。溶解・鋳造には可傾式溶解鋳造機⁷⁾を使用し、Ar ガス雰囲気下で純リチウム添加により Table 1 に示す各合金溶湯を溶製後、アルミナを塗型した Y ブロック金型（試験片採取部が縦 150 mm、横 20 mm、高さ 45 mm、上部に 130 mm 高さの押湯付

* 軽金属学会第 80 回春期大会（平成 3 年 5 月）で一部発表。

** 旭テック(株)材料開発部（小笠郡）。Asahi Tec Corporation (Ogasagun, Shizuoka)。

*** 東京工業大学工学部（東京都）。Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical compositions of castings (mass%)

Designation	Alloy	Li	Si	Mg	Zr	Al
Sm	Al-3Si-1Mg	—	3.10	1.21	—	bal.
3S3	Al-3Li-3Si-1Mg	3.02	3.00	1.16	—	bal.
5S3	Al-3Li-5Si-1Mg	3.22	4.90	1.00	—	bal.
7S3	Al-3Li-7Si-1Mg	3.08	7.00	0.85	—	bal.
3S2.5z	Al-2.5Li-3Si-1Mg-0.15Zr	2.46	2.90	0.91	0.14	bal.
3S3z	Al-3Li-3Si-1Mg-0.15Zr	3.06	3.00	0.98	0.14	bal.
3S4z	Al-4Li-3Si-1Mg-0.15Zr	4.05	2.90	0.78	0.12	bal.
3S5z	Al-5Li-3Si-1Mg-0.15Zr	4.90	2.90	0.78	0.12	bal.
1S3z	Al-3Li-1Si-1Mg-0.15Zr	3.04	0.92	0.94	0.15	bal.
0.7S2.5z	Al-2.5Li-0.7Si-1Mg-0.15Zr	2.57	0.70	0.96	0.16	bal.

き)に金型温度423 K, 注湯温度983~993 K で可傾铸造した。とくに 7S3 合金については, 内径32 mm, 高さ48 mm の円柱状シェル砂型による铸造も行い, 凝固過程の温度変化を熱電対で測定し, また, 凝固の途中で水焼入れした試料のミクロ組織を観察した。Y ブロック铸件は Ar 雰囲気中で803 K-36 ks の溶体化処理後, 大気中で433 K, 473 K あるいは513 K の時効熱処理を施した。铸造および熱処理材の試料について, 組織観察, X 線回折 (Cu-K α , 30 kV, 40 mA) および硬さ測定 (HV) を行い, また, DSC による比熱変化 (比熱-温度曲線, 昇温速度0.083 K/s, 試料重量35 mg) を測定した。さらに, いくつかの試料において平行部直径10 mm, 標点間距離45 mm に加工した丸棒試験片を用い, クロスヘッドスピード1 mm/min で引張試験を行い機械的性質を測定し, 試験片の破断面を EPMA で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 Al-3%Li-3~7%Si-1%Mg 合金の組織

Al-3%Si-1%Mg 合金 (Sm) に Li を 3% (3S3) 添加し, さらに Si 含有量を 5% (5S3) および 7% (7S3) とした場合の合金の铸造組織を Fig. 1 に示す。Sm 合金の組織は, 初晶 α -デンドライトと α +Si 共晶から構成される典型的な亜共晶組織である。この合金に Li を 3% 添加し, Si を 3~7% 含有した各合金では, 母相に対して優先的な成長方位を持つように見られる規則形状の針状晶出相がいずれの場合も観察され, とくに Si 添加量の多い 5S3 および 7S3 合金においては, 粗大な三角形の相を晶出する。この相には, 組織観察のための研磨時にクラックが生じ, きわめて脆弱であった。また, Fig. 2 に示すように803 K-36 ks の溶体化加熱後においても, 針状および三角形の晶出相は, 形状がほとんど変化せず存在する。

3S3 および 7S3 合金の铸造および溶体化加熱後の X

Fig. 1 Optical micrographs of the as-cast Al-3%Si-1%Mg (Sm) and Al-3%Li-3~7%Si-1%Mg (3S3, 5S3, 7S3) castings poured into the metal molds.

Fig. 2 Optical micrographs of the solution treated Al-3%Si-1%Mg-0.15%Zr (Sm) and Al-3%Li-3~7%Si-1%Mg (3S3, 5S3, 7S3) castings poured into the metal molds.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for as-cast (A.C.) and as-quenched (A.Q.) in Al-3%Li-3%Si-1%Mg alloy (3S3) and Al-3%Li-7%Si-1%Mg alloy (7S3) castings (Cu-K α , 30 kV, 40 mA).

線回折結果を Fig. 3 に示す。鋳造のままでは、両合金とも α -Al 相ならびに AlLiSi 相 (立方晶, $a_0=0.593$ nm³) の回折ピークが認められ、溶体化熱処理後も存在する。3S3 合金の鋳造のままでは、これらに加えて安定相 δ (AlLi) および準安定相 δ' (Al₃Li) 相の回折ピークがわずかに検出されたが、溶体化加熱後において両相とも母相中に拡散固溶したことにより回折ピークが認められない。したがって、3S3 合金の鋳造材で認められた δ 相は凝固過程において晶出し、 δ' 相は凝固後のソルバス直下の温度域で析出したと考えられる。また、いずれの場合も Si および Mg₂Si 相の回折ピークは認められな

かった。このことから、粗大な三角形および針状の晶出物は AlLiSi 化合物相と同定される。

7S3 合金を円柱状シェル砂型で鋳造した場合の冷却曲線および水焼入れすることにより得られた凝固途中の組織を Fig. 4 に示す。約 990 K で注湯後、溶湯温度は低下し、957 K および 909~905 K において初晶ならびに第 2 晶出相の生成に起因する温度停滞域がそれぞれ示される。957 K の組織には、三角形の AlLiSi 相のみが固相として観察されており、この相が初晶晶出相である。909 K においては、初晶 AlLiSi 相の界面を起点として α -Al 相がデンドライト状に成長する。凝固の完了に近い 905 K では、デンドライトはさらに成長し、またそのセル間隙に針状の AlLiSi 相が晶出する。このことから、Si を 5 および 7 % と多量に含有する 5S3 ならびに 7S3 合金の凝固過程は次のように説明される。すなわち、初晶 AlLiSi 相が晶出し粗大な三角形に成長しつつ、温度の低下に伴い残存融液の溶質濃度が増加して共晶反応が生じ、 α -Al ならびに針状 AlLiSi 相が晶出することにより凝固を完了すると考えられる。一方、3S3 合金では、Si 含有量が 3 % と少ないことから、三角形で粗大な初晶 AlLiSi 相は晶出しない。したがってその凝固過程は、初晶の α -Al 相の晶出後、残存液相の温度の低下により共晶反応が生じ、針状 AlLiSi および Al の 2 相が晶出したと考えられる。これらに加えて 3S3 合金は、Fig. 3 に示す X 線回折において認められた微量の δ 相が、その凝固過程において晶出した。

3 % の Li に加えて Si を 3, 5 および 7 % 含有する 3S3, 5S3 ならびに 7S3 合金における、溶体化直後の試料の加熱に伴う比熱変化を Fig. 5 に示す。3S3 ならびに 5S3 合金は、425 K と 565 K で δ' と δ 相の析出に伴う

Fig. 4 Cooling curve and solid phases crystallized during solidification in Al-3%Li-7%Si-1%Mg (7S3) alloy.

Fig. 5 Specific heat vs. temperature curves for as-quenched Al-3%Li-3~7%Si-1%Mg alloys (3S3, 5S3 and 7S3) at 803 K for 36 ks.

発熱ピークが測定されているが、Siを7%含有する7S3合金ではピークがほとんど認められない。このことから、7S3合金は、溶体化後時効熱処理を行っても析出がほとんど生じないことが明らかとなった。これらの合金は、いずれもLiおよびMg含有量がそれぞれ3%および1%と等しく、Si量のみを3, 5および7%と変えていることから、本系合金への多量のSi添加は、凝固過程におけるAlLiSi相の晶出量を増大し、相対的にAl相中のLi濃度を低下させる。このことが時効熱処理における δ 相の析出量の減少を導いたと考えられる。

Al-3%Li-7%Si-1%Mg合金7S3の化学組成は、アルミニウム鋳物規格合金のAl-7%Si-0.3%Mg合金AC4CにLiを添加した場合に近い。3%と多量のLi添加により低密度となり、また、流動性⁷⁾にはあまり問題はないが、脆弱な初晶AlLiSi相の晶出とT6熱処理後の析出強化が期待できないことから、その使用には十分な注意が必要と言える。本系合金鋳物において良好な機械的性質を得るには、Si含有量を低くすることで脆弱なAlLiSi相の晶出量を低減し、 δ 相の析出量を相対的に増加する必要がある。

3.2 Al-2.5~5%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr合金鋳物の組織

前項の結果から、Si含有量をAlLiSi相が初晶として晶出しない比較的低値の3%とし、Liを2.5から5%添加した合金について組織検討を行った。なお、 α -Al晶相ならびに δ 析出相の異質核を形成し、組織微細化効果をもつZrを添加し、本系合金の晶出化合物相の微細化に及ぼす影響についても調べた。

Al-3%Si-1%Mg-0.15%Zr合金にLiを2.5, 3.4および5%添加した3S2.5z, 3S3z, 3S4zおよび3S5z合金の鋳造組織をFig. 6に示す。0.15%Zr添加により、各合金とも針状のAlLiSi相は、Fig. 1で示したZr無添加の3S3

Fig. 6 Optical micrographs of as-cast Al-2.5~5%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr (3S2.5z, 3S3z, 3S4z, 3S5z) castings poured into the metal molds.

Fig. 7 Changes in hardness during isothermal aging at 433 K~513 K in Al-2.5%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr (3S2.5z) and Al-3%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr (3S3z) alloy castings.

合金に比べ微細となっている。しかし、Liを4%あるいは5%含有した3S4zおよび3S5z合金は、鋳造後の鋳物を組織観察のために研磨した際に腐食孔が多数発生した。さらに、これらの合金は溶体化後においても、大気中に放置した場合、 Li_2CO_3 がその表面に生成することがX線回折により確認された。このことは、鋳造時に晶出した安定相 δ (AlLi)が溶体化後においても固溶せず、初晶 α -デンドライト間隙に残存し、これが付着水分と反応した結果と考えられる⁹⁾。

δ 相が溶体化後においてはほとんど残存しないLi量2.5および3%の3S2.5zおよび3S3z合金の硬さ測定による時効硬化曲線をFig. 7に示す。Li含有量が2.5%の

3S2.5z 合金においては、低温の433 K 時効において時効硬化が最も著しく、216 ks のピーク時効の硬さはHV116である。513および473 K 時効では、硬さの増加は緩やかで、473 K-100 ks のピーク時効でHV80が示される。著者らのこれまでの結果¹⁰⁾から、この合金のSi量を0%とした組成に近いAl-2.47%Li-0.69%Mg-0.15%Zr 合金の473 K 時効におけるピーク硬さはHV120で、3%のSiを含有した3S2.5z 合金に比べて硬さはHV40高く、時間は約1/2弱の43.2 ks でピーク硬さに達した。含有Mg量が0.2%程度しか異なることから、Al-2.5%Li-1%Mg-0.15%Zr 合金では、3%のSi添加により時効硬化量が著しく低下し、その進行も遅延する。一方、3S2.5z 合金に比べてLi含有量が0.5%多い3S3z 合金では、 δ 相の析出量が増加したため、いずれの時効温度においても3S2.5z 合金に比べて顕著な硬さの増加を示した。3S2.5z 合金の433 K-216 ks および3S3z 合金の473 K-54 ks のピーク時効材の引張強さは、それぞれ314 MPa, 321 MPa で、伸びはいずれの場合も2%以下であった。Siを含有しない前述のAl-2.47%Li-0.69%Mg-0.15%Zr 合金の引張強さおよび伸びの359 MPa, 6.9%と比較すると、3%のSi添加によりそれぞれ約40 MPa, 5%の低下となった。

Fig. 8 には、3S2.5z 合金の溶体化処理材における引張試験片の破面観察結果を示す。SEMの2次電子像と同視野のSi-K α 像の測定の結果、破面上に多数見られる針状あるいは板状の化合物はAlLiSi相であり、これらの間隙に少量のディンプルが観察された。このことより破断時のクラックの伝播は、母相とAlLiSi相の界面あるいはAlLiSi相での塑性変形時におけるボイドの形成と剥離によると思われる。

3.3 Al-2.5~3%Li-0.7~1%Si-1%Mg-0.15%Zr 合金の組織

共晶AlLiSi相の晶出量を減少させるため、前述の各合金に比べさらにSi量を減少させたAl-3%Li-1%Si-1%Mg-0.15%Zr 合金1S3z およびAl-2.5%Li-0.7%Si-1%Mg-0.15%Zr 合金0.7S2.5z 合金を鑄造し組織観察を行った。

1S3z および0.7S2.5z 合金の鑄造後ならびに溶体化処理後のミクロ組織をFig. 9 に示す。含有Si量を3%から1%あるいは0.7%へと低減したことにより、共晶AlLiSi相の晶出量は3S2.5z および3S3z 合金に比べ減少する。また、晶出相の形態は棒状あるいは塊状となり、針状形態はほとんど観察されない。

1S3z および0.7S2.5z 合金の473 K における硬さ測定による時効硬化曲線をFig. 10 に示す。これらの合金は、溶体化処理直後でHV73とほとんど同じ値を示し、最高硬さとこれに到達する時効時間は両合金ともHV140お

Fig. 8 SEM fractograph of the tensile-tested specimen in as-quenched Al-2.5%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr alloy castings.

Fig. 9 Optical micrographs of as-cast and as-quenched Al-2.5~3%Li-0.7~1%Si-1%Mg-0.15%Zr alloys (1S3z, 0.7S2.5z) castings poured into the metal molds.

よび36 ks で同じである。過時効過程における軟化の度合は、SiおよびLi量が低含有の0.7S2.5z 合金の方が著しい。なお、473 K-36 ks のピーク時効処理した0.7S2.5z 合金鑄物の引張強さ、0.2%耐力および伸びは、367 MPa, 246 MPa および4.4%で、また、ヤング率は76 GPaであった。Si量を1%以下に抑えることにより本研究の中で最も良好な機械的性質を示した。とくに引張強さは、前述のSi無添加のAl-2.47%Li-0.69%Mg-0.15%Zr 合金の359 MPa に対して、わずかに向上している。

1S3z および3S3z 合金の溶体化処理材とピーク時効処理材のX線回折結果をFig. 11 に示す。Si量1%の1S3z 合金は前述のSi量3%の3S3z 合金に比べてSi量が低いいため、AlLiSi相の回折強度は低い。しかし、これらの合金においてもSi相の回折ピークが認められな

Fig. 10 Changes in hardness during aging at 473 K for Al-3%Li-1%Si-1%Mg-0.15%Zr alloy (1S3z) and Al-2.5%Li-0.7%Si-1%Mg-0.15%Zr alloy (0.7S2.5z) castings.

いことから、添加したSiのほとんどがAlLiSi相として晶出している。一方、比較的良好な機械的性質が得られたSi量0.7%の0.7S2.5z合金においても同様のことが言え、AlLiSi相の回折ピークのみが認められたが、その強度は1S3z合金に比べかなり低く、AlLiSi相の晶出量は少ない。Si含有量の低減に伴い脆弱なAlLiSi相の晶出量が減少すると同時に、その形態も切欠き効果の少ない塊状あるいは棒状に変化したことが、前述の機械的特性値の向上を導いたと考えられる。

4. 結 言

LiおよびSi含有量の異なったAl-Li-Si-Mg系合金を金型鋳造した場合の凝固組織ならびに熱処理組織について検討した。

(1) Al-3%Li-1%Mg合金にSiを3, 5および7%添加した合金においては、脆弱な針状あるいは板状三角形のAlLiSi相が晶出し、Si添加量の増加に伴いその晶出量が増加する。その結果、7%Si添加合金では、Al相中のLi濃度が著しく低下するため、ほとんど時効硬化を示さない。

(2) AlLiSi化合物相の晶出形態は、Si量が5および7%と高含有の場合、初晶の板状三角形ならびに共晶の針状の混在組織となる。Si量が3%と低い含有量になると、共晶反応による針状相のみとなる。

(3) Al-3%Si-1%Mg-0.15%Zr合金にLiを4%以上添加した場合、凝固過程で安定相 δ (AlLi)が晶出し、803 Kの溶体化加熱処理においても固溶しない。

(4) Si含有量が低いAl-2.5%Li-0.7%Si-1%Mg-0.15%Zr合金では、共晶AlLiSi相の晶出量が減少し、その形態は棒状あるいは塊状へと変化する。このことによ

Fig. 11 X-ray diffraction patterns (Cu-K α , 30 kV, 40 mA) for Al-3%Li-1%Si-1%Mg-0.15%Zr alloy (1S3z) and Al-3%Li-3%Si-1%Mg-0.15%Zr alloy (3S3z) castings as-quenched (A.Q.) and peak-aged at 473 K (P.A.).

り、ピーク時効処理において引張強さ367 MPa、0.2%耐力246 MPa、伸び4.4%、ヤング率76 GPaの機械的特性が得られ、本研究の合金の中で最も良好な値を示した。

おわりに、本研究の遂行に協力いただいた旭テック(株)の杉岡 茂氏ならびに長岡技術科学大学学生の金田至功君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 例えば, E. J. Lavernia and N. J. Grant: J. Mater. Sci. **22** (1987), 1521.
- 2) 小島 陽: 軽金属, **39** (1989), 67.
- 3) КАДАНР З С, ТУРКИНА Н И, КУЗЬМИНА В И: Izv Akad Nauk SSSR Met., No. 1 (1976), 181.
- 4) ДРИЦ М Е, КАДАНР З С, ТУРКИНА Н И, КУЗЬМИНА В И: Izv Akad Nauk SSSR Met., No. 2 (1978), 227.
- 5) 山本厚之, 椿野晴繁, 酒井龍太郎, 谷渕裕司, 野里僚一: 軽金属, **43** (1993), 528.
- 6) T. G. Haynes III, M. Wyte and D. Webster: J. DEPHYSIQUE, Sep. (1987) C3-123.
- 7) 才川清二, 杉岡 茂, 中井清之, 杉浦泰夫, 神尾彰彦: 軽金属, **41** (1991), 596.
- 8) N. C. Goel and J. R. Cahoon: J. Phase Equilibria, **12** (1991), 225.
- 9) 才川清二, 杉岡 茂, 中井清之, 杉浦泰夫, 神尾彰彦: 軽金属, **45** (1995), 261.
- 10) 才川清二, 杉岡 茂, 中井清之, 杉浦泰夫, 神尾彰彦: 軽金属, **45** (1995), 385.