研究論文

高圧鑄造法で作製した $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ 合金 複合材料の時効硬化挙動

洪 性吉*・手塚 裕康**・神尾 彰彦**

Age hardening behavior of Al-Li alloy composites reinforced
with SiC whisker fabricated by squeeze casting

Sung-Kil HONG*, Hiroyasu TEZUKA** and Akihiko KAMIO**

The age hardening behavior of SiC whisker reinforced Al-Li alloy which was by squeeze casting, has been investigated using Vickers micro hardness test, calorimetric technique and TEM observation. It was found that the Li concentration in the composites decreased slightly when the Al-Li melt was infiltrated into the SiC_w preform. The age hardening sequence of $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ alloy composites was essentially same as that of Al-Li matrix alloy. But the age hardening behavior of the composites was more accelerated with increasing the SiC_w volume fraction at 373 K, 423 K and 473 K than that of the unreinforced matrix alloy. It was considered that the dislocation density increased with increasing SiC_w volume fraction because dislocations were generated due to differential thermal contraction of the matrix/ SiC_w during quenching after the solution treatment. Furthermore, it is made clear that the remarkable age hardening effect in $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ composites was obtained by precipitation of very fine and high density of second phase δ' (Al_3Li) in matrix of composites.

Keywords: $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ composites, squeeze casting, age hardening, Li concentration, dislocation density, δ' (Al_3Li)

(Received July 6, 1992)

1. 緒 言

セラミックス/アルミニウム合金複合材料には時効硬化型アルミニウム合金がマトリックスとして用いられることが多く、析出硬化による材料の機械的性質の向上が計られている^{1)~4)}。ところが、このような複合材料においては、マトリックス合金とは異なる時効硬化挙動を示す場合が多く、期待されたほど析出硬化による材料の強化が合金系によっては得られないことが報告されている^{5),6)}。たとえば、硬化に寄与する析出相が G.P. Zone あるいは G.P.B. Zone などのように、その生成と成長が過剰空孔濃度と密接に関係する場合は、複合化によって析出相の生成が抑制ならびに遅滞化されるために、マトリックス合金よりも時効硬化速度は遅れ、かつ硬化量は減少する。一方、不均質核生成による析出が優先的に

起こり、それによって硬化される合金系では、焼入れ時にマトリックスと強化材との大きな熱収縮率の差によって導入される転位の影響により時効硬化速度は速くなるが、粗大な中間相の不均一析出によって硬化量は減少すると報告されている。このように、時効硬化型アルミニウム合金をマトリックスとした複合材料の時効硬化挙動については、ある程度体系的な解釈がなされ、明らかにされつつある。しかし、Al-Li 系合金のように溶体化処理後の焼入れ時に、すでに硬化寄与相の δ' 相 (Al_3Li) が析出する合金系をマトリックスとする複合材料に対する研究は非常に少なく、その時効硬化挙動の詳細についてはまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、 $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ 合金複合材料を高圧鑄造法で作製し、硬さ、比熱ならびに透過電子顕微鏡を用いた組織観察により時効析出過程を詳細に検討し、時

* 東京工業大学大学院 (東京都)。Graduate student, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo).

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

効硬化挙動の特徴について明らかにする。

2. 実験方法

99.99%Al 地金と Al-18.5 mass%Li 母合金を配合し、アルゴン雰囲気下で溶製した Al-Li 合金溶湯を、あらかじめアルゴンガス雰囲気中で加熱保持した体積率12, 20, 30%の SiC_w プリフォーム（直径50~65 mm, 長さ70 mm）をセットした金型の中に鑄込み、ただちにプランジャにより高圧力を負荷して溶浸、凝固させ、種々の複合材料を得た。高圧鑄造条件を Table 1 に示す。また、得られた複合材料およびマトリックス合金の組成分析結果を Table 2 に示す。比重測定によるこの時の SiC_w 体積率は、それぞれ15, 21, 34, 38%であった。

高圧鑄造法による複合材料の作製は Fig. 1 に示すような溶湯の浸透径路が上部と側面となる方式 (Conventional Squeeze Casting と呼ぶ) と、上部のみからの一方向浸透方式 (Unidirectional Squeeze Casting) によって行った。得られた複合材料を加圧方向と平行な断面で半分に切断し、マクロ組織を観察した。その後、793 K で48 h の均質化処理を行い、続いて793 K で1 h 溶体化処理を施し水水中に焼入れ、種々の温度における1 h 等時時効および373 K, 423 K, 473 K の等温時効を行い、マイクロビッカース硬さを測定した均質化処理後の試料を底面φ16 mm×上面φ19 mm×高さ30 mm の円錐台状に加工し、断熱型熱測定器 (ASC) を用いて昇温速度約1.6~1.7 K/min にて300 K~793 K の温度範囲において、焼入れのまま (A.Q) および423 K ならびに473 K で種々の時間等温時効した試料の比熱の変化を測定した。また、各時効熱処理の段階における析出組織を透過型電子顕微鏡により観察した。観察用薄膜は、マトリックス合金は硝酸メチル (硝酸:メタノール=1:4) を電解液とした電解研磨法、複合材料は厚さ約50 μm まで機

Table 1 Squeeze casting conditions in SiC_w/Al-Li composites

Melt temp. : 1123 K	Pressure : 100 MPa
Preform Temp.: 1123 K	Pressure time : 200 s
Mold temp. : 523 K~573 K	Plunger speed : 2.26 cm/s

Table 2 Chemical compositions (mass%) and SiC_w volume fractions in SiC_w/Al-Li composites and matrix alloy

Specimen	Li	Fe	Si	Al	SiC _w V _f (%)
Matrix alloy	2.07	0.02	0.01	bal.	0
SiC _w /Al-Li composite	2.07	0.02	0.01	bal.	15
	2.07	0.02	0.01	bal.	21
	2.06	0.02	0.01	bal.	34
	2.17	0.02	0.01	bal.	38

械研磨した後、ION MILL 法により作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 複合材料の作製

SiC_w/Al-Li 合金複合材料の高圧鑄造法による作製法の概略図とその鑄塊のマクロ組織を Fig. 1 に示す。(a) は、溶湯の浸透径路を上部と側面にした場合で、溶湯の浸透径路に沿った形状を示す色調の異なる二つの領域 (Zone I, Zone II) に別れた異常なマクロ組織が認められる。(b) は、溶湯が側面から浸透されないように鋼製の筒の中に SiC_w プリフォームをセットし、浸透径路を上部のみの一方向にし、プリフォームの下に空間を設けて最初に浸透した溶湯を通過させる方法である。この方法では、(a) で観察されたような異常マクロ組織は認

Fig. 1 Scheme of apparatus for metal mold and the macro structures of SiC_w/Al-Li composite fabricated using conventional (a) and unidirectional (b) squeeze casting.

められず、均一な複合材料が得られた。ところで、高圧鋳造法により Al-Mg 系合金をマトリックスとした SiC_w との複合材料を作製する場合、 SiC_w プリフォームへの溶湯の浸透による複合部の形状変形および溶質 Mg の変動による異常マクロ組織が生じることが知られている⁷⁾。そこで、(a) に示したマクロ組織における Zone I と Zone II との組成の違いを確認する必要がある。しかし、Li は EPMA などの機器分析では容易に定量測定できないため、両 Zone における 423 K の等温時効硬化挙動を測定し、硬さ変化から Li 量を比較した。その結果を Fig. 2(a) に示す。Zone I は著しい時効硬化を示すのに対し、Zone II は硬化を示さない。Fig. 1(b) の方式による SiC_w プリフォームの中を通過しない地点(A)と通過した後の所(B)の試料において時効を行った結果を Fig. 2(b) に示す。(A)の試料は著しく硬化するのに対し、(B)は時効硬化しない。これらの結果により、活性な元素である Li 原子は、溶湯が SiC_w プリフォーム中

Fig. 2 Isothermal age-hardness curves of (a) Zone I and Zone II in $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ conventional squeeze casting composite, and (b) part A and B in unidirectional squeeze casting composite.

を通過する際に、 SiC_w の表面に存在する SiO_2 あるいは空気などと反応するか、 SiC_w の表面に吸着することにより、Li 濃度の低下が生じたと思われる。

このように、高圧鋳造法により $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ 合金複合材料を作製する際に起こる Li 組成の減少は、 SiC_w の体積率の増加に伴い少しずつ増える傾向を示した。したがって、Li や Mg のような活性元素が含まれている合金系をマトリックスとした SiC_w との複合材料の機械的特性を評価するにあたっては、このような組成の変動を十分考慮する必要があることが明らかとなった。そこで、本研究における以降の観察および測定は、鋳塊のマクロ組織観察により溶質 Li の組成変動によって生じる複合部の異常マクロ偏析の有無を確認した後行った。

3.2 硬さ変化

793 K における均質化および溶体化処理時の脱 Li 現象を試料表面からの距離に対する硬さの変化を測定し検討した結果、マトリックス合金と複合材料 ($V_f = 21\%$) は各々表面より均質化時に 0.5 mm および 1.8 mm、溶体化時に 0.1 mm および 0.25 mm まで軟化現象が起こることが認められた。このことより均質化処理後は 2 mm 以上、溶体化処理後は 0.3 mm 以上表面を除去してから硬さ測定を行った。

323 K ~ 573 K の温度範囲における 1 h 等時時効曲線を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても顕著な時効硬化挙動を示し、複合材料においては SiC_w の体積率の増加に伴い硬さのピークが低温側に移行している。373 K の等温時効硬さ変化曲線を Fig. 4 に示す。各試料とも硬化が継続中であり、ピークを示さない。時効時間 50 h 以下の時効初期段階では、体積率 15% および 21% SiC_w 複合材料の硬化挙動はマトリックス合金と若干異なり、硬さは速く上昇するが、体積率が高い 34% SiC_w

Fig. 3 Isochronal age-hardness curves of Al-Li matrix alloy and $\text{SiC}_w/\text{Al-Li}$ composites for 1 hour.

Fig. 4 Isothermal age-hardness curves of Al-Li matrix alloy and SiC_w /Al-Li composites aged at 373 K.

材の硬さはほとんど増加せず、約50 hを超えると急に硬さの上昇が認められる。423 Kの等温時効の結果をFig. 5に示す。マトリックス合金は時効時間が500 hを超えてもまだピークを示さないが、複合材料はいずれも最高硬さを示した後緩やかに軟化する。373 Kの結果と同様に、 SiC_w の体積率が高くなるほど硬さの値が高くなっており、最高硬さを示すピークは短時間側に移行している。それに加えて SiC_w /Al-Cu系合金複合材料^{5),6)}とは異なって体積率が高くなっても時効硬化量がほとんど減少せず、著しい硬化挙動を示す。473 Kの結果をFig. 6に示す。マトリックス合金は約6 hでピークに達し、その後なだらかな軟化挙動を示す。複合材料では423 Kの結果と同様に体積率の増加に伴いピークがより短時間側に移行しているが、硬化量と軟化挙動を見ると、体積率が15%および21% SiC_w 材ではマトリックス合金とはほぼ同程度の時効硬化を示し、その後急激に軟化する。一方、34% SiC_w 材ではほとんど硬さの上昇もなく、軟化もしない。ところが、Li濃度が2.17 mass%の38% SiC_w 複合材料は、15%および21% SiC_w 材と同様に顕著な時効硬化挙動を示し、急激に軟化する。以上のことから複合材料の作製時において、体積率34%の複合材料では15% SiC_w 、21% SiC_w 材よりLi濃度減少が若干多めに生じ、実際の複合材料のマトリックス中に含まれているLi量は溶湯の分析値(2.06 mass%Li)とは異なって、473 Kにおいて準安定相 δ' のソルバースライン^{8),9)}の外側に相当するような組成になっていたものと思われる。

このように SiC_w /Al-Li合金複合材料は作製の際にLi組成の変動がなければ、423および473 Kの等温時効において SiC_w の体積率が高い試料においてもマトリックス合金と同様に顕著な時効硬化挙動を示し、時効硬化速

Fig. 5 Isothermal age-hardness curves of Al-Li matrix alloy and SiC_w /Al-Li composites aged at 423 K.

Fig. 6 Isothermal age-hardness curves of Al-Li matrix alloy and SiC_w /Al-Li composites aged at 473 K.

度は SiC_w の体積率の増加に伴い速くなることが明らかとなった。

3.3 比熱変化

硬さの変化による時効硬化挙動をより詳しく調べるためにAl-Liマトリックス合金と体積率が34%と21% SiC_w /Al-Li合金複合材料を、それぞれA.Q.および423 K、473 Kで等温時効した試料について比熱変化を測定した。Al-Liマトリックス合金の結果をFig. 7に示す。A.Q.材の比熱曲線に数種類の発熱および吸熱反応が認められる。この比熱曲線を高橋、里ら^{10),11)}の解釈に基づいた対応を行うと、図示したA, B, C, Dの反応は、それぞれ δ' の前駆構造(Precursor^{8),12)})の溶解、整合 δ' 、半整合 δ' と安定相 δ の溶解反応を示し、P, Rは準安定相 δ' と安定相 δ の析出による発熱反応を示す。3 h時効材では、A.Q.材で示されたAの溶解反応とPの析

Fig. 7 Adiabatic scanning calorimeter (ASC) scan for the as-quenched (a) and 3 h (b), 24 h (c) aged Al-Li matrix alloy at 423 K.

Fig. 8 ASC scan for the as-quenched (a) and 3 h (b), 24 h (c) aged SiC_w/Al-Li composite ($V_f = 34\%$) at 423 K.

出反応が消えて B の溶解反応のみが増加しており、24 h ではさらに B の溶解量が増加している。すなわち、423 K の等温時効では整合 δ' 相が優先的に析出する。

一方、Fig. 8 に示す体積率34%の423 K で時効した複合材料の結果では、マトリックス合金に比べそれぞれの反応量が少なく、若干異なる挙動を示す。A.Q. 材を見ると、 δ' 相の析出反応を示す温度範囲はマトリックス合金と同じであるが、 δ' 相の溶解反応を示す B, C の温度範囲が若干低温側に移行し、整合 δ' 相の溶解反応量

Fig. 9 ASC scan for the as-quenched (a) and 3 h (b), 24 h (c) aged SiC_w/Al-Li composited ($V_f = 21\%$) at 473 K.

が半整合 δ' 相の溶解量より多い。3 h 時効材ではわずかに Precursor の溶解が観察されるが、その他はマトリックス合金と同様に B の反応が増加している。24 h では、A の溶解反応が完全に消え、B のみ若干増加していく。21%SiC_w 複合材料の473 K における結果を Fig. 9 に示す。A.Q. 材では、B と C の溶解量の比 (B/C) が体積率の大きい34%SiC_w 材のものに比べて若干小さくなっているが、マトリックス合金の (B/C) 比と比較すると大きい。1 h 時効材では B のみ小さくなっており、10 h ではさらに減少し、C のみ 1 h と同量の溶解反応を示す。このことから、21%SiC_w 複合材料の473 K の時効では半整合 δ' 相の析出が優先的に起こり、時効時間約 1 h で析出がほぼ完了したと思われる。

3.4 組織観察

析出硬化型アルミニウム合金をマトリックスとした SiC_w との複合材料の時効硬化挙動は、焼入れ時に導入される転位および残留応力に大きく依存されるが^{13),14)}、特に転位は不均一析出の核生成サイトとなり、溶質原子の拡散径路になるため粗大化過程に強い影響を及ぼすことが知られている¹⁵⁾。SiC_w/Al-2.04 mass%Li ($V_f = 28\%$) 複合材料を793 K で10 min 間溶体化処理後水中に焼入れ、473 K で1 h 時効した試料の SiC_w 界面近傍の TEM 組織を Fig. 10 に示す。焼入れ時の熱収縮率の差で引張応力を受けたマトリックスが、その応力を解消するために、SiC_w 界面からマトリックス中へ転位を導入している様子が観察される。

硬さおよび比熱の結果から明らかになったように、本複合材料において、SiC_w 体積率の増加に伴い時効硬化

速度がマトリックス合金に比べ速くなるのは、Fig. 10に示したように、焼入れ時に導入される転位の密度がSiC_w体積率の上昇とともに増加したためであると思われる。しかし、均一析出するG.P. Zoneが硬化寄与として働くSiC_w/Al-Cu系合金複合材料では、SiC_w体積率の増加とともに、硬化量の減少および硬化が遅滞化されるのに対し^{5),6)}、SiC_w/Al-Li合金複合材料では、SiC_w体積率が高い場合においても顕著な時効硬化挙動を示しており、かつ硬化が促進されるのは、以下のことが考えられる。まず、SiC_w/Al-Li合金複合材料の時効に伴う硬さの上昇は、焼入れ時に高密度に析出した δ' 相が主に成長する過程で硬化が起こる。また、焼入れ時の冷却過程での転位の発生温度は、マトリックス合金とSiC_wの体積率およびSiC_wの配向によっても変わるが、もしSiC_w/Al-Li合金複合材料においてもVogelsangらの報告¹⁶⁾と同程度の約375 K付近で転位が導入されるとすると、Al-2 mass%Li合金の場合は δ' 相のソルバス温度が約500 K^{8),9),12)}であることから、転位が導入される以前に析出が起こることになる。したがって、SiC_w/Al-Li合金複合材料では、顕著な時効硬化が得られ、かつ成長段階における転位の影響により粗大化が促進し、時効硬化速度が速くなると思われる。

溶体化処理後423 Kおよび473 Kで時効したAl-Liマトリックス合金と複合材料の回折像および暗視野像をFig. 11に示す。いずれの場合も、回折像より析出相 δ' による超格子反射が認められる。423 Kおよび473 K両時効温度において、複合材料の δ' 相の大きさがマトリックス合金に比べ明らかに大きく、複合材料においても

Fig. 10 TEM micrograph of SiC_w/Al-Li composite treated T6 showing the generation of dislocations adjacent to SiC whiskers.

δ' 相は非常に高密度に析出していることが観察される。したがって、SiC_w/Al-Li合金複合材料は、顕著な時効硬化挙動を示し、かつ硬化速度が速くなる。473 Kの複合材料の暗視野像においてSiCウィスカのまわりおよび亜粒界にPFZ (Precipitate free zone)¹⁷⁾が観察されるが、界面近傍と亜粒界のPFZの生成挙動が同じであるかなどの詳しいことは今後検討する必要がある。

SiC_w/Al-Li合金複合材料のA.Q.材の引張試験後の破断面におけるウィスカの表面組織とT6処理した複合材料の界面近傍組織をFig. 12に示す。(a)の破面組織では、SiCウィスカの表面に粒状のようなものが観察される。(b)のTEM組織でも、界面に反応相のようなものが観察されるが、これらは一部分のウィスカのみにおい

Fig. 11 TEM micrographs of Al-Li matrix alloy (a, b) and SiC_w/Al-Li composite (c, d) showing the difference of δ' size between matrix alloy and composite.

て認められた。しかし、分析が難しいこともありまだ明らかとなっていないが、このようなものが試料の作製時に起こる Li 濃度の低下と密度に関係すると思われる。

4. 結 言

SiC_w/Al-Li 合金複合材料を高圧鋳造法で作製し、硬さ、比熱ならびに組織観察によって時効硬化挙動を詳しく調べた結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 溶湯の浸透経路を上部と側面にした高圧鋳造法で SiC_w/Al-Li 合金複合材料を作製すると、溶湯の浸透経路に沿った異常マクロ組織が複合材料の内部に形成されるが、一方向浸透法により改善できる。異常マクロ組織の形成は、溶湯が SiC_w プリフォーム中を浸透する際に Li 溶質原子の濃度低下が生じたためである。

(2) SiC_w/Al-Li 合金複合材料は、作製時の Li 組成の減少がなければ、SiC_w の体積率に関係なく、高体積率の複合材料においてもマトリックス合金と同様に顕著な時効硬化挙動を示す。

(3) 複合材料の時効硬化速度は、時効温度の上昇とともに速くなり、SiC_w 体積率の増加につれて加速される。

(4) 423 K の時効では整合 δ' 相、473 K では半整合 δ' 相の析出が優先的に起こり、成長に伴い硬さが上昇する。

(5) SiC_w/Al-Li 合金複合材料の時効硬化挙動において、溶体化後の焼入れ時に導入される転位は、強い影響を及ぼす。

参 考 文 献

- 1) J. M. Papazian: Met. Trans. A, **19A**, Dec. (1988), 2945.
- 2) T. Christman and S. Suresh: Acta metall. mater., **36** (1988), 1691.
- 3) J. L. Petty-Galis and R. D. Goolsby: J. Mat. Sci., **24** (1989), 1439.
- 4) R. J. Arsenault, L. Wang and C. R. Feng: Acta metall. mater., **39** (1991), 47.
- 5) 吉沢：東京工業大学，修士論文，(1989)。
- 6) K. H. Oh, H. I. Lee, T. S. Kim and T. H. Kim: The Minerals, Metals & Materials Society, (1990)。
- 7) 酒井敬司：東京工業大学，学士論文，(1990)。
- 8) D. B. Williams: Aluminum-Lithium Alloys V, Vol. II, (ed. by T. H. Sanders Jr. and E. A. Starke Jr.), (1989), 551.

Fig. 12 Micrographs of SiC_w/Al-Li composite showing reaction products on the whisker surface (a) and the SiC whisker/matrix interface (b).

- 9) S. F. Bauman and D. B. Williams: Aluminum-Lithium Alloys II, (ed. by E. A. Starke Jr. and T. H. Sanders Jr.) (1984), 17.
- 10) 高橋恒夫，里 達雄：軽金属学会，研究部会報告書，No. 21 (1989), 84.
- 11) Tatsuo Sato and Akihiko Kamio: Mat. Sci. Eng., **A146** (1991), 161.
- 12) A. G. Khachaturyan, T. F. Lindsey and J. W. Morris, Jr: Met. Trans. A, **19A** (1988), 249.
- 13) I. Dutta and D. L. Bourell: Mat. Sci. Eng., **A112** (1989), 67.
- 14) A. Levy and J. M. Papazian: Acta metall. mater., **39** (1991), 2255.
- 15) 幸田成康：合金の析出，丸善(株)，(1972)，117.
- 16) M. Vogelsang, R. J. Arsenault and R. M. Fisher: Met. Trans. A, **17A** (1986), 379.
- 17) M. H. Tosten, A. K. Vasude'van and P. R. Howell: Aluminum-Lithium Alloys III, (ed. by C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel), (1986), 490.