

東京工業大学 精密工学研究所 先端材料部門 教授

里 達雄 Tatsuo Sato

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 助教

手塚裕康 Hiroyasu Tezuka

し はじめに

軽量であることが大きな特長であるアルミニウム合金(純 アルミニウムの密度:約2.7g/cm³)に対して、最近、構造材 料として極めて高い信頼性を有する高強度・高延性材料の創 製が求められている。さらに、金属資源の枯渇回避の観点か ら、合金成分系をできる限り単純化し、希少金属元素の添加 量を極力抑えるか、あるいは全く添加しない新たな合金系の 開発が強く求められている。すなわち、従来、アルミニウム 合金に広く添加されているCu、Zn、Mn、Cr、Zrなどの希少 金属を大幅に削減したアルミニウム合金の開発が大きなニー ズとなっている。

一方、鉄は豊富な金属資源であるが、アルミニウム合金 にとっては不純物元素であり、強度、延性、耐食性などの観 点から含有を極力避けるべき元素とされてきた (たとえば、 0.1mass%以下)。アルミニウムは電解製錬により製造されて いるが、我が国においては電力コスト等の問題で電解製錬は 1980年代にほとんど姿を消し、アルミニウム新地金は海外か らの輸入に頼っているのが実情である。そのような観点から アルミニウムのリサイクルはきわめて重要な資源戦略であ るが、リサイクル材には鉄が多く含まれることが問題となっ ている。このように、鉄は金属資源として魅力的な元素であ るが、アルミニウムにとっては有害な元素となっている。そ こで、本研究では従来の発想を転換し、鉄を多く含むアルミ ニウム合金の可能性に着目し、機械的性質等に飛躍的に優 れる合金の開発・創製を目指す。研究の主眼は、新規のナノ ヘテロ構造を創出することであり、本研究では加工-半溶 融成形プロセス (D-SSFプロセス: Deformation Semi-solid Forming Process)を考案し、ナノヘテロ構造形成の基礎現 象の解明、材料特性向上機構の金属組織学的検討ならびに実 用プロセス構築の検討を行う¹⁻³⁾。ナノヘテロ構造アルミニ ウム合金の開発により、ユビキタス元素の活用と同時にリサ イクル性を飛躍的に高めることが可能となり、低コスト化に 繋げられると考えている。以下に本研究の概要および得られ ている成果の一部を紹介する。

小林郁夫

Equo Kobayashi

2 本研究の背景および目標

材料工学専攻 准教授

2.1 本研究の背景

本研究の背景および基本的な目標は上述した通りである。 これらをまとめて図1に示す。特に産業界からの大きなニー



図1 本研究の背景 (産業界のニーズ) および目標 (ナノヘテロ構造 合金の創製) ズとして、たとえば、日本アルミニウム協会で策定している ロードマップに、①資源戦略上問題のないユビキタス元素の 活用、②リサイクル材の活用が掲げられている。そのような 観点から着目されるのは鉄であるが、鉄がアルミニウムに混 入すると粗大・不定形の鉄系化合物相が形成され、機械的性 質、特に延性を著しく阻害し、また、耐食性を低下させる。鉄 系化合物相には種々あるが、代表的なものはα-Al₈Fe₂Siおよ びβ-Al₈FeSi相である。また、Al₈Fe二元系化合物相も存在す る。本研究では、これらの鉄系化合物相を除去するのではな く、製造プロセスの中で組織制御し、鉄の無害化、さらには 有効利用を図ることを目標として研究を進めている。この実 現のために著者らは新規のナノヘテロ構造を創出し、革新的 な構造材料としてのアルミニウム合金を創製し、社会的ニー ズに応えたいと考えている。

図2に、鉄を多く含むAl-Mg-Si-1.0%Fe合金をDC鋳造(Direct-Chill Casting)したときのミクロ組織を示す。矢印で示す灰 色の化合物相は鉄を多く含む鉄系化合物相である。主に観察 される鉄系化合物相はβ-Al₅FeSi相で二次元的には棒状に観 察されるが実際は複雑な板状の形態をしている。また、冷却 速度などによっては、α-Al₈Fe₂Si相が晶出する。Al中のFeの 固溶度は極めて小さく、添加された鉄の大部分はこのような 金属間化合物相として晶出する。これらは、通常、粗大である ため、合金の機械特性に悪影響を及ぼす。本研究では、展伸 用アルミニウム合金および鋳造用アルミニウム合金を対象と し、主にAl-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系およびAl-Si-Mg系合金につ いて、鉄を最大2mass%程度含有する合金を開発対象とする。

2.2 ナノヘテロ構造の概念および加工-半溶融成形プロセス (D-SSFプロセス)

鉄は粗大な金属間化合物相を形成するため、機械的性質

としては特に延性を著しく低下させる。そのため鉄系化合 物相を微細化し、分散させることが有効と考えられる。さら に、母相となる α-Al相組織を制御し、さらに結晶粒内の析出 組織を制御することで、構造材料として強度および延性の両 方を向上させることを目指す。これらの組織をナノヘテロ構 造組織と呼称している。 図3にナノヘテロ構造の概念図を示 す。合金の組織はミクロスケール、メソスケール、ナノスケー ルとスケールの異なる階層構造で構成される (マルチスケー ル組織)。ミクロスケールでは、α-Al相をデンドライト形態 から粒状あるいは球状形態とし、鉄系化合物相を、α-Al相の 間隙と結晶粒界・粒内に微細分散させた組織を創出する。ま たナノスケールでは、α-Al母相の結晶粒界・粒内にナノ析 出相を形成させ、さらにはきわめて微小な原子集合体である ナノクラスタを形成させた組織とする。これらを展伸用アル ミニウム合金および鋳造用アルミニウム合金に適用する。ナ ノクラスタは、特に、3次元アトムプローブ (3DAP) により 観察・解析が可能になる。図4に加工-半溶融成形 (D-SSF) プロセスの概念図と組織変化を模式的に示す。鉄を添加した 合金を鋳造した後、大きく3段階のプロセスによって組織を 制御する。すなわち、①加工、②半溶融域への昇温および成 形、③制御熱処理である。鋳造ままでは、図4に示すように、 α-Al相のデンドライト組織(A)と粗大な鉄系化合物相(B) が存在する。これを加工することにより、鉄系化合物相を微 破砕し、さらにα-Al相にひずみを導入する。次に半溶融温度 に昇温する過程でα-Al相が再結晶することで微細粒組織が 形成され、続いて半溶融状態でα-Al相が球状化し、鉄系化合 物相は液相中に微細に分散する。このような半溶融状態のス ラリーを種々の成形、たとえば、押出、鍛造、加圧鋳造などを 行う。最後に、必要に応じて制御時効処理などを施して高強 度化する。以上がD-SSFプロセスの概要である。鉄系化合物



- 図2 粗大に晶出した鉄系化合物相(矢印)の例(DC鋳造したAI-Mg-Si-1.0%Fe合金) 鉄系化合物相は主にβ-Al₅FeSiであるが、α-Al₅Fe₂Siも含まれ
 - る(光学顕微鏡写真)



図3 ナノヘテロ構造の組織要素。スケールの異なる各種組織(マル チスケールの組織)により構成される(光学顕微鏡写真、透過 型電子顕微鏡写真、3次元アトムプローブ(3DAP)マップ) 相の微細化については凝固時の冷却速度を増大させること、 微量添加元素を活用することなどが従来研究されてきた。本 研究ではこれらとは全く異なる着想で、加工-半溶融成形プ ロセスを創案した。

3 実験結果および研究の成果

3.1 加工による鉄系化合物相の微破砕およびα-Al相へのひ ずみ導入

鉄系化合物相の微破砕・分散と α -Al相へのひずみの導入 を狙いとして、各種の加工方法・加工条件を検討している。 たとえば、圧延加工、圧縮加工、溝ロール加工、ECAP加工 などを室温(室温加工)および高温(熱間加工)で行い、微破 砕・分散を達成している。図5に熱間圧縮加工による鉄系化 合物相の変化の一例を示す。Al-Mg-Si-1.0%Fe合金の円柱状 試料に300℃で60%の熱間加工を行った。加工前は鉄系化合 物相は粗大に晶出しているが、加工によって数 μ m以下の大 きさにまで微破砕され、 α -Al母中に均一に分散しているこ とが分かる。分散は α -Al相の塑性変形に伴うものであり、こ のときに α -Al相中には大きなひずみが導入される。その他 の加工方法や加工条件によっても同様に鉄系化合物相の微破 砕と α -Al相の塑性変形を行うことができる。

3.2 液相率の温度依存性の評価法

半溶融成形においては、液相率の制御が重要となる。液相 率は基本的には温度で制御することから液相率の温度依存性 を十分に把握しておく必要がある。著者らは液相率の温度依 存性をDSC測定により評価している。図6にSi濃度の異なる



図4 加工-半溶融成形 (D-SSF) プロセスの概念図と組織変化 (模式図)
A: a - AI相デンドライト、B:鉄系化合物相

Al-Mg-X%Si-1.0%Fe合金のDSC曲線を示す。560℃付近およ び590~640℃に顕著な吸熱反応が観察される。これらは主 に共晶の融解およびα-Al相の融解によるもので、組成によっ て変化する。これらのDSC曲線から求めた液相率の温度依 存性を図6(b)に示す。温度上昇とともに液相率は増大し、 最終的には完全に溶解する。半溶融鋳造では液相率は概ね40 ~60%が適しており、半溶融押出では概ね15~25%が適し ていると考えられる。これらについては合金組成や鉄系化合 物相によって異なると考えられ、本研究のポイントの一つで ある。また、適した液相率を得るための温度制御も重要であ り、この場合、液相率の温度依存性が少ない合金組成が望ま しいといえる。

3.3 加工-半溶融急冷組織

鉄を添加した展伸用Al-Mg-Si-1.0%Fe合金を、半溶融状態 で625℃~ 640℃の異なる温度に保持したときの組織変化を 図7に示す。 α -Al相は半溶融状態で球状化することが分か る。温度が高くなると α -Al相はやや粗大化する傾向にある。 鉄系化合物相は加工により微破砕されると同時に半溶融温度 への昇温中に α -Al相の再結晶を促進する一方、再結晶粒の 粗大化を抑制する効果がある。また、半溶融状態で α -Al相の 粗大化も抑制する。従って、鉄系化合物相は α -Al相組織の微 細化に有効に作用している。

図8に展伸用Al-Zn-Mg合金(高強度アルミニウム合金)の 半溶融組織におよぼす1.0%と2.0%の鉄添加の影響を示す。 組織写真および図中のグラフから明らかなように、鉄添加に

図5 圧縮加工用円柱試料と加工前後の組織(光学顕微鏡写真) (a) 圧縮加工前(DC鋳造まま)、(b) 熱間圧縮加工後(加工温度: 300℃、加工率:60%)。加工により、鉄系化合物相は微粉砕さ れている。Al-Mg-Si-1.0%Fe合金

図6 示差走査熱量測定 (DSC) を用いた液相率の温度依存性の評価 (Al-Mg-X%Si、X1 ~ X4 は Siの組成を示す)。 (a) DSC 測定結果、(b) 液相率の温度依存性。合金組成により依存性は異なる

図7 a -AI相の粒子径に及ぼす半溶融保持温度の影響を示す組織(光学顕微鏡写真)。各温度で300s保持。
(a) 625℃、(b) 628℃、(c) 631℃、(d) 634℃、(e) 637℃、(f) 640℃(溶融温度以上)。AI-Mg-Si-1.0%Fe 合金

図8 AI-Zn-Mg 合金の半溶融組織に及ぼす鉄濃度の影響(液相率を15%とし、0.9ks保持)。 (a)鉄無添加合金、(b)1%Fe添加合金、(c)2%Fe添加合金、(d) *a*-AI相粒子径の保持時間依存性に及ぼす鉄濃度の影響 よりα-Al相は著しく微細化され、添加量が多いほどより微 細化される。

図9に鉄を添加した鋳造用Al-Si-Mg合金のα-Al相および 鉄系化合物相のD-SSFプロセス後の組織を示す。いずれの場 合も、α-Al相は球状化し、また、鉄系化合物相は微破砕され、 液相部分に分散されていることが分かる。組織写真から加工 度が大きいほど(加工サイクルが多いほど)、組織はより微細 化し、また、同じ加工度であっても鉄濃度が高いほどα-Al相 はより微細となっていることが分かる。すなわち、鋳造用合 金の場合にも、鉄はα-Al相の微細化に有効に作用すること が分かる。

3.4 加工-半溶融成形品の例および組織と機械的性質

加工-半溶融成形を実際に行った例を図10に示す。図10 の成形試料はいずれも展伸用アルミニウム合金である。図 10 (a) は半溶融温度で加圧成形した厚さの異なる段付き試 料であり、(b) は半溶融加圧鋳造した円板状試料である。ま た、(c) は半溶融押出を行い作製した板状試料である。図10 (b) の試料のミクロ組織を観察した結果、α-Al相の微細粒 組織となり、また、鉄系化合物相も微細に均一分散している ことが分かった。(c) の押出材のミクロ組織では微破砕され た鉄系化合物相が押出方向に一様に並んだ組織となってい る。押出材について引張試験を行い、引張強さ、耐力および 伸びを評価した。鉄を多く含むため、鋳造まま材 (as-cast材) の伸びは2~3%であるのに対し、半溶融押出材では伸びは 20%以上となり、著しく延性が向上した。さらに、時効熱処理 (T6処理)を施すと、引張強さが350MPaで伸びが15%の優 れた特性を示す。このように、鉄を多く含むにもかかわらず、 D-SSFプロセスによって、展伸用アルミニウム合金の強度と 伸びをともに向上させることが実証できた。同様の結果は半

図9 鋳造用 Al-Si-Mg 合金(AC4CH 合金)の各種条件での半溶融組織(α-Al相、鉄系化合物相)。
(a)、(d) 1%Fe 合金、2サイクル圧縮加工、(b)、(e) 1%Fe 合金、4サイクル圧縮加工、(c)、(f) 0.5%Fe、2サイクル圧縮加工。加工サイクルが増えるほどα-Al相および鉄系化合物相(β相)はより微細となる。また、鉄濃度が高い方がα-Al相は微細となる

図10 加工-半溶融成形 (D-SSF) プロセスで作製した試料。 (a) 半溶融加圧鋳造で作製した段付き試料、(b) 半溶融加圧鋳造で作製した円板状試料、(c) 半溶融押出で作製した板状試料 溶融加圧鋳造した合金においても得られている。

このように、本研究で進めているD-SSFプロセスは鉄系化 合物相を制御し、さらに活用することにより、鉄を多く含む アルミニウム合金においても延性を十分に確保できるプロセ スであることが示された。今後、引き続き機械的性質の評価 を行い、ミクロ組織との関連について詳細に検討する予定で ある。また、熱処理についても制御時効処理の最適条件を見 出し、ナノ析出組織を効果的に創出し、アルミニウム合金の より高強度化を図る予定である。

また、本プロセスでは合金を半溶融状態で成形するため成 形に要する負荷は極端に小さく、また、液相分率の少ない状 態から凝固するため急冷凝固となり、液相部は微細凝固組織 となるなど、大きな利点がある。

4 今後の課題と展開

以上のように、本研究では加工-半溶融成形プロセスを 創案し、鉄を有効活用して結晶粒径、粒界構造、鉄系分散化 合物相、粒内析出組織などの空間的スケールの異なる階層構 造、すなわち、ナノヘテロ構造を創出することが可能である こと、また、このようなナノヘテロ構造は従来の組織とはき わめて異なる特長を有し、機械的性質を向上させることので きる手法であることを実証した。今後はさらにナノヘテロ構 造の特徴を明らかにするとともに、機械的性質の向上機構を 検討し、ナノヘテロ構造アルミニウム合金創製の指導原理を 構築する。また、押出、鍛造ならびに鋳造等を含む各種成形 プロセスによる素材作製について検討し、実際の工業的生産 に展開するための条件等について検討する。

5 JE

構造用軽量金属材料として期待されるアルミニウム合金 について、資源戦略の観点から鉄の活用が重要であり、また、 リサイクル材の活用の点からも鉄の無害化あるいは有効化を 図ることは重要な課題である。本研究では、これらを実現す るためナノヘテロ構造組織を着想し、創出するために、新規 の加工-半溶融成形プロセス (D-SSFプロセス)を創案した。 加工による粗大鉄系化合物相の微破砕とα-Al相の半溶融状 態での粒状・微細化を併せて図るものであり、延性を著しく 改善することができる。さらに制御熱処理等を施すことによ り、強度と延性をともに向上させることが可能である。この ような、マルチスケールの組織をもつナノヘテロ構造アルミ ニウム合金について、創製プロセスの構築および強度・延性 向上機構の金属組織学的・材料力学的検討を行い、指導原理 を構築する必要がある。さらに、実際の工業的生産に繋げる ための課題を産学共創で整理し、克服していくことが求めら れる。

謝 辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) による産学共創 基礎基盤研究「ヘテロ構造制御」の支援を受けて行われたも のであり、深甚なる謝意を表する。

参考文献

- 1) 里達雄:鉄を活用した新規ナノヘテロ構造アルミニウム 合金の創製と3D構造解析,アルミニウム,19 (2012) 83, 3-7.
- 2) C.Phongphisutthinan, H.Tezuka and T. Sato : Effects of Fe and Mn Additions on Semi-solid Microstructures of Al-Mg-Si Based Alloys in Deformation-Semi-Solid-Forming Process, Proc. of ICAA12, Yokohana, (2010), 2114-2119.
- 3) C.Phongphisutthinan, H.Tezuka, E.Kobayashi and T.Sato : Evolution of Fragmented Fe-Intermetallic Compounds in the Semi-solid State of Al-Mg-Si-Fe Alloys by Deformation Semi-solid Forming Process, Proc. of ICAA13, Pittsburgh, (2012), 1851-1856.

(2012年10月1日受付)