

研究報告

高強度アルミニウム共晶系鑄造合金の開発

小松芳成**・後藤正治**・麻生節夫**

Development of High Strength Aluminum Eutectic Cast Alloys

Yoshinari Komatsu **, Shoji Goto ** and Setsuo Aso **

Abstract

Aluminum alloys are one of the most widely used structural materials because of their good mechanical properties. Recently, however, more high strength and more high creep resistant materials are required in industry such as air space industry. The aim of this work is to develop a new high strength Al-base eutectic casting alloy made by commercial foundry technique. As an example, an Al-12.7 mass% Ce-5.5 mass% Ni-0.56 mass% Zr alloy was adopted for age hardening cast alloy, on which the age hardening behavior was studied and the hardening mechanism was discussed. The alloy showed clear age hardening behavior and the hardness reached a peak value of 108.6 Hv for aging of 500 h at 573 K, which was about two times higher than that of as-cast state in the Al-12 mass% Ce-5 mass% Ni eutectic cast alloy. The hardening mechanism was presumed to be due to Al_3Zr precipitation in the Al matrix phase. Finally, the Al-12.7 mass%Ce-5.5 mass% Ni-0.56 mass% Zr alloy was concluded to be a good candidate for new Al-base structural materials.

1. はじめに

アルミニウム合金は、その軽量性と経済性の点において他の合金にくらべて比較的有利であることから、最も良く使用されている構造材料のひとつである。最近では航空機産業のみならず自動車産業などの分野においても軽量化と高強度化の要求が強くなり、それに応える新しいアルミニウム合金の開発が望まれている。特に鑄造用合金では、融点が低くて湯流れ性が良い上に、高強度である合金の開発が望まれている。著者らはこれまでに、融点が比較的低い Al-Ce-Ni 共晶系合金に着目し、本共晶系合金の鑄造凝固状態における組織と強度の関係について研究して来た⁽¹⁾⁽²⁾。その結果、Fig. 1 に示すように Al-6mass% Ni, Al-12mass%Ce, Al-12mass%Ce-5mass%Ni 組成の共晶合金とも、通常の凝固速度(10.0K/s)で鑄造しても液体急冷凝固法で凝固する場合と同程度に、アルミニウム化合物相を晶出し、かつきわめて微細な粒子として分散することが知られた。その組織解析の

結果を Table 1 に示す。いずれの合金でも Al_3Ni や Al_4Ce のアルミニウム化合物が 10vol%以上と高く、かつこれらのアルミニウム化合物相の間隔は 0.3~0.5 μm と小さいことが知られた。これらのアルミニウム化合物相は硬く強いために軟らかいアルミニウム母相の強化相としての役割を演じる。したがってこれらの共晶系合金の強化機構を解析した結果、これらの降伏強度 $\sigma_{0.2}^c$ (MPa)は次式で表されることが明らかとなった。

$$\begin{aligned}\sigma_{0.2}^c &= Qv\sigma_{0.2}^s + (1-Qv)\left\{\sigma_{0.2}^m + 3.06\frac{Gb}{\lambda}\right\} \\ &= Qv\sigma_{0.2}^s + (1-Qv)\sigma_{0.2}^m + (1-Qv)3.06\frac{Gb}{\lambda} \quad (1)\end{aligned}$$

ここで、 Qv はアルミニウム化合物相の体積率(%), $(1-Qv)$ はアルミニウム母相の体積率(%), $\sigma_{0.2}^s$ はアルミニウム化合物相の降伏強度(MPa), $\sigma_{0.2}^m$ はアルミニウム母相の降伏強度(MPa), 3.06 はアルミニウムのテーラー因子, G はアルミニウム母相の剛性率($G = 2.58 \times 10^4$ MPa), b はバーガースペクトルの大きさ($b = 2.86 \times 10^{-10}$ m), λ は強化相表面間の距離(m)である。

(1)式の右辺のそれぞれの項について圧縮試験による強度実験および理論から解析した結果を Table

2007年7月18日受理

**秋田大学工学資源学部材料工学科. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

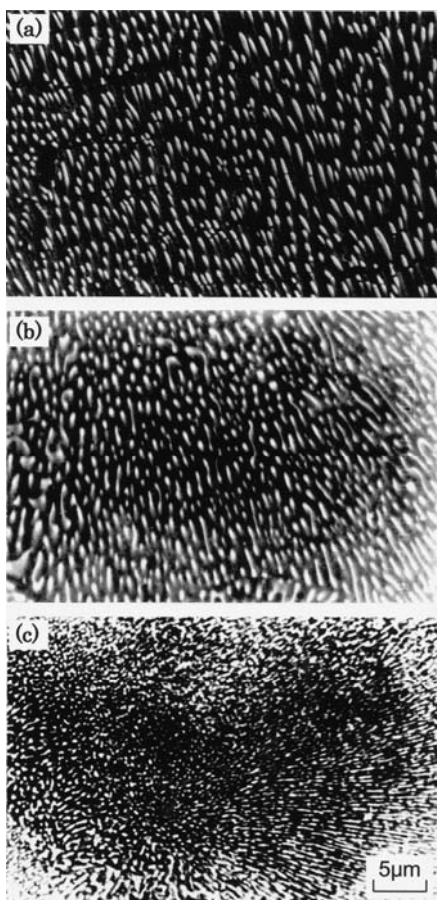


Fig. 1 Microstructures of Al-Ce-Ni system eutectic alloys cast at a cooling rate of 10K/s: (a) Al-6mass%Ni, (b) Al-12mass%Ce and (c) Al-12mass%Ce-5mass%Ni.

2 に示す. すなわち, アルミニウム母相の分散粒子による強度 $(1-Qv)3.06 \frac{Gb}{\lambda}$ の項は全体の強度 $\sigma_{0.2}^c$ に対して約 50%を占めていることがわかる. Ce や Ni 等の元素は Al 相に対してほとんど固溶しないので, 本共晶合金系内のアルミニウム母相の強度は軟らかい純アルミニウム相によって決まっている. そこで, これらの軟らかいアルミニウム母相を強化すれば, 一段と強度に優れたアルミニウム共晶系合金が開発されるものと推察される.

Table 1 Dispersion parameter of aluminide particles in the Al-Ce-Ni system eutectic alloys.

	Qv / vol.%			Inter-particle spacing (surface to surface)
	Al ₃ Ni	Al ₄ Ce	Σ	λ / μm
Al-6mass%Ni	10.2	0	10.2	0.45
Al-12mass%Ce	0	15.2	15.2	0.41
Al-12mass%Ce-5mass%Ni	10.0	15.9	25.9	0.27

一方, アルミニウム相を強化するのに, Cu, Mg, Zn, Si などの微量元素を単独あるいは複合添加して, 析出時効硬化させることが従来から行われている方法である. しかし, これらの元素を添加するとアルミニウム合金の凝固温度範囲を広げるために, 溶湯の湯流れ性を低下させるので casting alloy としては不適當である. また, これらの元素はアルミニウム相中の拡散速度が速いので室温でも時効することが知られており, 鑄造して得られた鑄物の性質に関する熱的安定性の点でも難点が多い. この点において, Zr, Mn, Fe, Sc などの遷移金属の添加元素はアルミニウム相中でも拡散速度が遅く, 通常の凝固速度 (10K/s 程度) で鑄造しても強制固溶の状態が得られ易く, かつ 623~773K で加熱処理を施すことによって析出硬化することが知られている. すなわち新しい時効硬化性鑄物として期待される⁽³⁾. 実際著者らが Al-6mass%Ni に 0.5mass%Zr を添加して凝固した鑄物では, 析出硬化により約 1.3 倍もの強度向上が示された⁽⁴⁾. そこで本研究では, Al-Ce-Ni 系共晶合金に 0.5mass%Zr を添加した鑄造材を作製し, これを 673~773K の温度で種々の時間加熱することによって, この共晶系合金における時効硬化性およびその発現挙動について明らかにするとともに, 最適な実用時効条件についての検討も行なった.

Table 2 Comparison between experimental and calculated values in yield stress of the Al-Ce-Ni system eutectic alloys compressed under a strain rate of 5.6×10^{-5} /s at room temperature.

	Experimental value	Calculated value			
	$\sigma_{0.2}^{exp.}$ / MPa	$Qv \sigma_{0.2}^S$ / MPa	$(1-Qv) \sigma_{0.2}^m$ / MPa	$(1-Qv) 3.06 \frac{Gb}{\lambda}$ / MPa	$\sigma_{0.2}^{cal.}$ / MPa
Al-6mass%Ni	103	28	23	49	100
Al-12mass%Ce	97	31	21	51	103
Al-12mass%Ce-5mass%Ni	179	94	19	68	181

2. 実験方法

2.1 試験片の作製

最初に、純 Al インゴット(99.997mass%), 電解 Ni (99.97mass%), 粒状 Ce (99.9mass%) および粒状 Zr (99.6mass%) を素材として、それらを配合し高周波誘導炉にて溶解を行い Al-20mass%Ni, Al-20mass%Ce および Al-5mass%Zr の母合金を作製した。これらの母合金を用いて、Al-Ce-Ni 三元系状態図および Al-Zr 二元系状態図をもとに適当量配合して、アルゴン雰囲気中で溶解した後 90×20×100mm の金型に鋳込むことにより、目標組成 Al-12mass%Ce-5mass%Ni-0.5mass%Zr の共晶合金インゴットを作製した。なお、この際 Zr を完全に溶解させるために溶湯温度は液相線温度より約 200K 高温に保持した。また鋳込み後の凝固速度は 10K/s であった。得られた共晶合金インゴットから、切断および切削加工により 9.0×9.0×3.0 mm の大きさの角状試験片を作製し、時効熱処理用試験片とした。また、それと同時に圧縮試験を行うために φ4.0×12.0mm の円柱状試験片を切削加工により作製した。

2.2 時効熱処理

573, 623, 673, 723, 773K の各一定温度に設定した環状電気炉を用いることにより、各共晶合金試験片を 0~2000h までの各所定の時間、大気中で加熱して時効処理を施した。時効処理後はただちに 273~278K の氷水中に焼き入れることにより各試料の時効熱処理試験片を得た。なお、時効熱処理中の温度変動は各設定温度に対して約±5K 程度であった。

2.3 硬さ測定

時効硬化挙動を硬さ試験により評価した。まず最初に時効処理を施した試験片の端面をエメリー紙研磨および純アルミナ粉末を用いたバフ研磨を併用することにより鏡面状に仕上げた。この表面に対して、マイクロビッカース硬さ試験を行った。硬さ試験には明石ビッカース硬さ試験機(形式 HV-112)を用い、室温のもとで荷重 1kg, 荷重付加時間 15s の条件で行った。なお、1 個の試験片につき 5 回の硬さ測定を行ない、それらの硬さの平均値をもって硬さ値を決定した。このようにして得られた硬さ値を時効熱処理時間に対して片対数プロットすることにより、各試料の各温度における等温時効硬化曲線を得た。

2.4 組織観察

鋳造状態の各合金試験片は組成の違いによって、粒子分散の状態、化合物の分布などの組織的相違があるのかを調べるため、SEM による組織観察を行った。時効熱処理後の各合金試験片については硬さの

最大ピーク、最大ピークの前後の試料と鋳造状態の試料の組織的变化を比較し、試料表面の数箇所を走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた。

2.5 圧縮試験

顕著な時効強化挙動を示した 623 K の時効温度で、圧縮試験片 (φ4.0×12.0mm) に対して時効熱処理を施した。得られた試験片の中から硬さの最大ピークおよび最大ピークの前後と鋳造状態の試験片について、硬さと圧縮強度の関係を比較するために圧縮試験を行った。試験条件は室温で初期ひずみ速度を $5.6 \times 10^{-5}/s$ とし、高さ 12.0 mm の試験片を 2h かけて 6.0 mm まで圧縮させた。圧縮試験から得られた荷重とひずみのデータから真応力-真ひずみ曲線を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 等温時効硬化曲線

Fig. 2 は Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金を 573~773K の温度で約 1000h まで時効熱処理させたものの室温における硬さ測定の結果である。いずれの温度においても単純なピークを有する一段硬化の挙動を示し、硬さの最大ピークに達した後、過時効により硬さが低下しているのが確認できる。硬さの最大ピークは低温時効になるほど顕著に現れており、Al マトリックス中の原子拡散が活発な高温時効側では短い時効時間で最大ピークに達し、その後、硬さが低下しているのが認められた。この合金試験片について、最大の硬さは 573K の時効温度で 500h 時効熱処理したもので $H_v = 108.2$ の値を示した。

一般に、Al-Zr 二元系合金の時効では、G.P. zone や中間相などは形成されず、時効初期から Al_3Zr の安定相が析出することによって一段硬化することが知

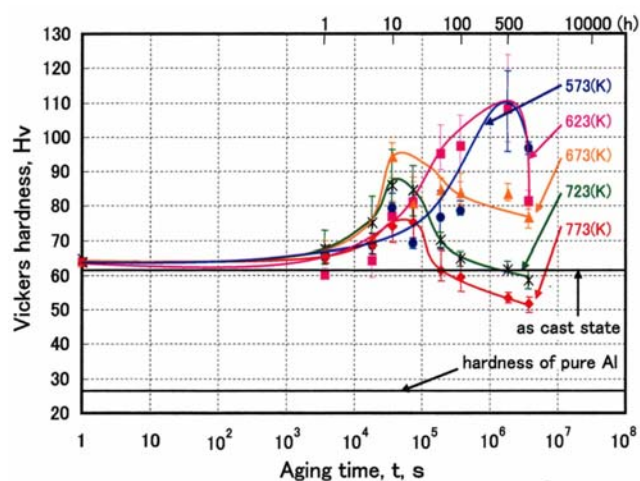


Fig. 2 Age hardening curves of Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr cast alloy.

られている⁽⁵⁾。従って、本研究で作製した Al 多元系合金においても Al_3Zr 析出粒子の分散が硬化に寄与したものと考えられる。すなわち、これらの曲線について、ピーク値に達するまでは Al_3Zr 析出粒子が形成することで時効硬化し、ピーク値以降は Al_3Zr 粒子が成長することで粗大化し続け、過時効による軟化を引き起こしたと特徴づけられる。

3.2 等時時効硬化曲線

Fig. 3 は合金試験片に対して 573~773K の時効温度で 1000h まで時効熱処理させた試料の、室温における平均硬さ値と時効温度の関係をグラフに示した等時時効硬化曲線である。このグラフは、機械的性質やコスト面などの工業的実用性を比較し、実用性の高い材料を判断できるという特徴がある。一例としてこの図からみてみると、10h, 673K の試料と 100h, 623K の試料は同程度の硬さであることがわかる。同程度の硬さであるならば、10h, 673K の試料の方が時効熱処理時間が短く、作製するのに低コストで済むため工業的実用性が高いと言える。

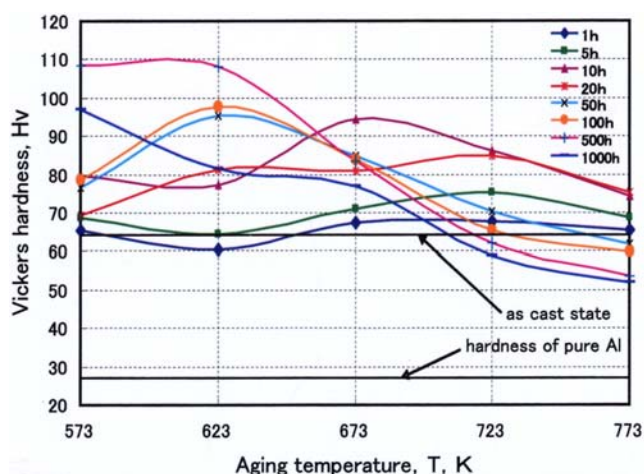


Fig. 3 Age hardening curves of Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr cast alloy.

3.3 鑄造状態及び時効熱処理を施した Al-Ce-Ni-Zr 合金の組織

Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金において最大硬さを示した試料は Fig. 2 に示すように、573K で 500h 時効熱処理したものであった。また、この試料の他にも 623K で 500h 時効熱処理したのも同程度の値となった。後者の試料について、硬さの最大ピーク前を示した SEM 組織写真を Fig. 4(b)、最大ピーク時を示した SEM 組織写真を Fig. 4(c)、最大ピーク後を示した SEM 組織写真を Fig. 4(d) に示し、鑄造状態の合金組織と Fig. 4(a) と比較した。

実際には鑄造状態の合金を時効熱処理することで

Al マトリックス中に Al と Zr の化合物が析出してくると考えられているが、この SEM 組織写真からは明確に析出物を確定することができなかった。鑄造状態の試料、硬さの最大ピーク前の試料、最大ピーク時の試料、最大ピーク後の試料それぞれについて 10000 倍の SEM 組織写真を比較すると、時効熱処理時間が長くなるにつれて Al マトリックス中に白い霧状および粒状のような組織が増加しているように見られる。これら霧状の組織が析出した Al と Zr の化合物ではないかと推察される。

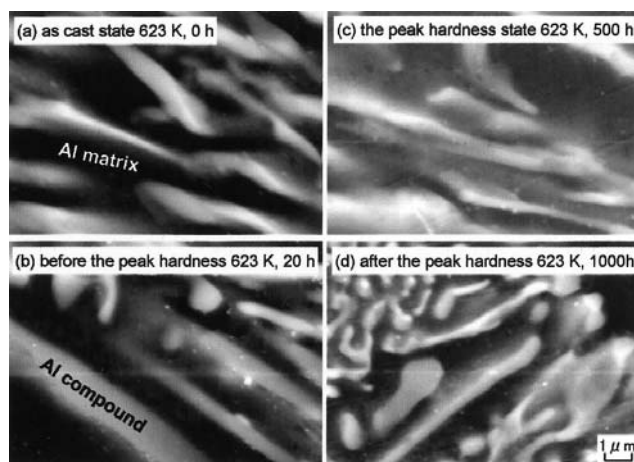


Fig. 4 Microstructures of the Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr alloy aged at 623 K.

Fig. 4(a) の鑄造状態における組織について Al マトリックス中に Al_3Zr 化合物と見られる組織は観察されなかった。Fig. 4(b) の最大ピーク前における組織についても、この段階ではまだ明確に観察されなかったが、Al 化合物相の形状は Fig. 4(a) と比較するとわずかに丸く変化しているのが観察された。Fig. 4(c)、Fig. 4(d) に示す、最大ピーク時及び最大ピーク後における組織では、白い霧状や粒状のような Al_3Zr 化合物と見られる組織がわずかながら観察された。

3.4 真応力—真ひずみ曲線

前述したように時効熱処理後の Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金試験片では、623K で 500h 時効熱処理したものがほぼ最大の硬さを示すことがわかる。この試料に関して、各時効熱処理時間に対する合金試験片の真応力—真ひずみ曲線を Fig. 5 に示した。また、圧縮強度の比較材として純 Al の真応力—真ひずみ曲線も図中に示した。

純 Al の真応力—真ひずみ曲線は応力レベルが低く、小さな加工硬化を伴った形状を示した後に定常変形状態に入ることが見られた。それと比較して、時効熱処理を施した合金試験片は変形初期に変形応

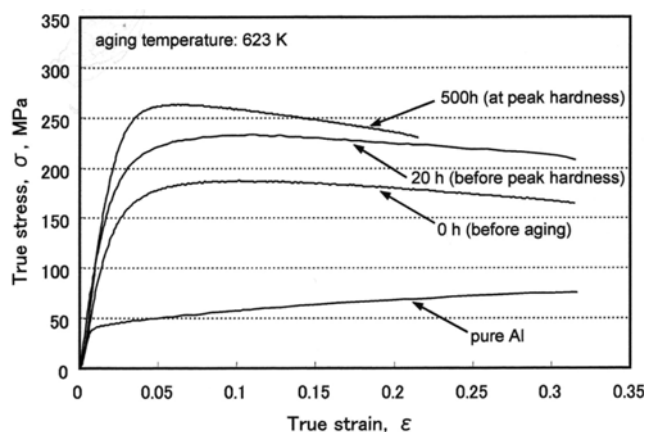


Fig. 5 True stress-true strain curves for the specimens of pure Al and the Al-12.7mass%Ce-5.5 mass%Ni-0.56 mass%Zr alloy aged at 623 K, which were compressed at room temperature.

力が急速に立ち上がり、最大応力値を経た後に定常変形状態に入ることが認められた。また、最大応力値に達した後、ひずみの増加とともに応力値がわずかながら減少した。Al系の共晶合金ではAlマトリックスに対する固溶元素量は極めて少なく、固溶硬化を生じないことが知られている。従って、真応力-真ひずみ曲線において最大応力値後のひずみとともに生ずる変形応力の低下は、転位論に基づいた、いわゆる加工軟化現象ではなく、共晶アルミニウム化合物相(Al_3Ni , Al_4Ce)の挫屈変形または破断によるものと考えられる。実際に変形後の試験片表面の観察から挫屈や破断が観察された。

以上に示した形状の真応力-真ひずみ曲線はAl-Cu Al_2 ラメラ共晶複合材や粒子分散強化複合材を変形した際に観察されたものと非常によく似ており⁽⁶⁾、本実験で用いた鋳造合金でも複合材としての強化機構が働いていると考えられる。

3.5 時効硬化の要因

これまでに述べたように本実験で用いた共晶系鋳造合金では硬さ試験や応力-ひずみ曲線の形状等から複合材としての強化機構が働いていると考えられる。強化機構を明らかにすることは、新しい合金の開発に当たって必要不可欠のものとなる。そこで本実験で得られた共晶系鋳造合金の強化原理として以下のように検討する。

前述したように、一般に時効硬化を伴う共晶系合金の降伏強度 $\sigma_{0.2}^c$ は(1)式のように表すことができる⁽⁷⁾。(1)式で右辺の第一項は複合材の強度におけるアルミニウム化合物相の寄与分、第二項はAlマトリックスの寄与分、第三項はAlマトリックス中に析出

した Al_3Zr 化合物が及ぼす時効硬化による寄与分である。

一方、ビッカース硬さHvと降伏強度 $\sigma_{0.2}$ の間には次のような関係があることが一般的に知られている。

$$Hv = 3\sigma_{0.2} \quad (2)$$

時効硬化の原理として、時効硬化鋳造合金のAlマトリックス中における転位の動きはFig. 6に示した。アルミニウム化合物相間のAlマトリックス中に Al_3Zr 化合物が析出することにより、これらが転位の運動の障害となり、マトリックス中の転位内部応力、すなわち、オローワン応力として硬さに寄与されたと考えられる。

よって、共晶系合金の降伏強度は(1)式より、アルミニウム化合物相の強度とAlマトリックスの強度及びマトリックス中に析出した Al_3Zr 化合物によるオローワン応力としての寄与分を合計した値として示される。また、 λ は強化相表面間の距離であるが、 Al_3Zr 化合物が析出することによる λ 値の減少により強度は上昇することがわかる。

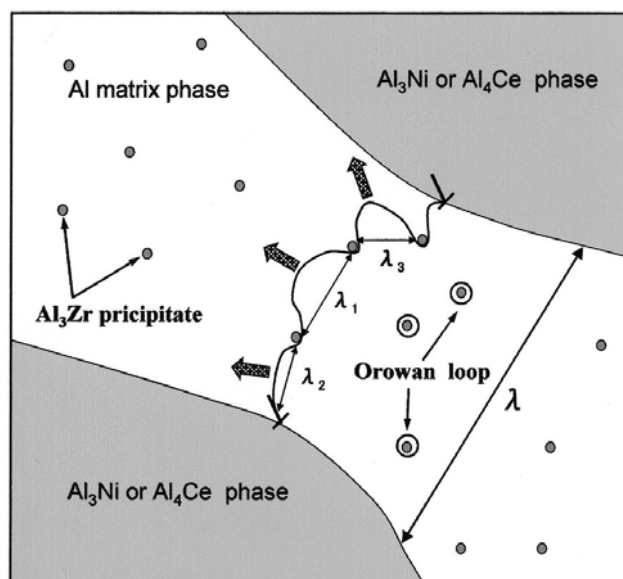


Fig. 6 Schematic view of dislocation motion in Al matrix of the age hardened cast alloy.

Al-Ce-Ni三元系状態図より組織解析の結果、Al-12mass%Ce-5mass%Ni共晶合金ではアルミニウム化合物相の体積率 Q_v において、 $Q_v(\text{Al}_3\text{Ni}) = 10.0(\%)$ 、 $Q_v(\text{Al}_4\text{Ce}) = 15.9(\%)$ であり、全体の体積率 Q_v は25.9(%)となった。また、オローワン応力の寄与分としての降伏強度は全体強度 $\sigma_{0.2}^c$ の40%程度を占めていることから⁽⁵⁾、 λ 値の減少を比較すること

ができる。(1), (2)式を用いて以下に検討した。

(1)式の第三項よりオローワン応力の寄与分としての降伏強度は全体強度 $\sigma_{0.2}^c$ の40%を占めていることから次の式が成り立つ。

$$\sigma_{0.2}^c \times \frac{40}{100} = (1 - Qv) 3.06 \frac{Gb}{\lambda} \quad (3)$$

ここで一例として、本実験で作製した Al-12.7 mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金では、鑄造状態で $Hv=64$ 、最大ピーク時で $Hv=108.2$ の値を示した。(2)式を用い、降伏強度を求め単位換算した結果、鑄造状態で $\sigma_{0.2}^c \approx 209.1\text{MPa}$ 、 $\sigma_{0.2}^c \approx 353.5\text{MPa}$ となり $\Delta\sigma_{0.2}^c \approx 144.4\text{MPa}$ の増加に相当する。それぞれの降伏強度を(3)式に代入して λ 値を求めると、鑄造状態では $\lambda \approx 0.2\mu\text{m}$ であったものが最大ピーク時では $\lambda \approx 0.12\mu\text{m}$ となり、 Al_3Zr 化合物の析出によって分散粒子間隔が $0.08\mu\text{m}$ 減少したことが見積もられた。

今回、本研究では Al-Ce-Ni 共晶系合金に遷移金属元素である Zr を添加して時効硬化の挙動を調査したが、実験の結果、析出硬化により、最大で2倍程度の強度上昇が認められた。よって、Zr 以外の遷移金属元素 Sc, Fe, Mn などでも Al-Ce-Ni 共晶系合金に添加すれば、高強度の時効硬化性鑄造用多元共晶アルミニウム合金の開発が期待できる。

5. まとめ

本実験で作製した Al-Ce-Ni-Zr 共晶系鑄造合金を用いて、573~773K の温度で時効熱処理を行い、硬さ試験や組織観察、圧縮試験により時効硬化の挙動を調べた結果、以下のことが明らかになった。

1. Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金は顕著な時効硬化の挙動を示し、硬さの最大値は573K の時効温度で500h 時効熱処理を施したときで、 $Hv=108.6$ であった。
2. 等時時効硬化曲線からコスト面や機械的性質などの工業的な実用性を考慮すると、Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金の最適熱処理温度及び時間を673K, 10h にすると最も実用性が高いと言える。
3. 硬さが最大ピーク前の共晶系合金においては、真応力-真ひずみ曲線から検討した結果、適度な高強度、高延性、高靱性を示すことができる。

4. Al-12.7mass%Ce-5.5mass%Ni-0.56mass%Zr 合金の最大硬化状態ではアルミニウム化合物相及び Al マトリックス中の Al_3Zr 化合物は $0.12\mu\text{m}$ 程度の間隔で分散しているものと推察される。
5. 従って、Al-12mass%Ce-5mass%Ni-0.5mass%Zr 共晶合金は時効硬化性鑄造用アルミニウム合金としての実用化が期待できる。

謝 辞

本研究の遂行に協力された材料工学科平成17年度卒論学生、秋坂佳輝君に深く感謝致します。また、機械加工によって試験片を作製して頂いた材料工学科、三浦敏秋技術長に対し心より感謝申し上げます。

文 献

- (1) 後藤正治, 金 炳日, 朴 炯鎬, N. A. Belov, V. S. Zolotarevskij, 麻生節夫, 小松芳成: 多元多相共晶とその鑄造用高強度アルミニウム合金開発への適用, 素材物性学雑誌 Vol.15 No. 2 (2002) 66-73.
- (2) Shoji GOTO, Setsuo Aso and Yoshinari Komatsu: Effect of Cerium Element on Strength of Aluminum Base Casting Alloys, Proc. Int. Workshop on Resource Science and Engineering of Rare Metals, Akita University, Japan, Akita Aug. 24-27 (2004) 277-286.
- (3) N. A. Belov: Principles of Optimizing the Structure of Creep-Resisting Casting Aluminum Alloys Using Transition Metals, Journal of Advanced Materials Vol. 1 No. 4 (1994) 321-329.
- (4) N.A. Belov, V. S. Zolotarevskij, Shoji Goto, A. N. Alabin, V. V. Istomin-kastrovskij, V. I. Mishin: Effect of Zirconium on Liquidus and Hardening of Al-6%Ni Casting Alloy, Proc. 9th Int. conf. on Aluminum Alloys, Australia, Brisbane, Aug. 2-5 (2004) 533-538.
- (5) 李立峰, 後藤正治, 麻生節夫, 小松芳成: Al-Ce-Ni 共晶系鑄造合金における Zr 添加に伴う時効硬化性の発現, 日本素材物性学会平成17年度(第15回)年会講演要旨集 (2005) 28-31.
- (6) 松田直人: 平成14年度修士論文 p11.
- (7) 後藤正治: 複合材料学 秋田活版印刷株式会社 (1995) 62-65, 90-93.