

圧延・鍛造によるナノ粒子分散耐熱アルミニウム複合材作製

宇都宮大学大学院工学研究科 機械知能工学科

准教授 山本 篤史郎

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010008)

キーワード: 自己伝播高温合成, 複合材料, 混合エンタルピー

1. 研究の目的と背景

燃料電池・水素自動車の走行距離を飛躍的に伸ばすため、高圧水素ガス・液体水素用タンクの高容量化・高圧化・高強度化・軽量化が必須である。一方で、自動車事故に伴う火災時などに燃料である水素を安全に放出するためには、耐熱性も必要不可欠である。こうした水素タンクには鍛造したアルミニウム合金製ライナーの外側を炭素繊維で巻いて強化した容器が用いられている。水素の漏洩を防いでいるのはアルミニウム合金であるため、アルミニウム合金の耐熱性向上は重要である。ところが、アルミニウム合金の高強度化は加工強化の他に GP ゾーンなどの時効析出強化が用いられるが、時効析出強化アルミニウム合金の強度は GP ゾーンが粗大化する 300°C 以上になると急激に低下する。次世代自動車の燃費向上と安全性向上のために高強度かつ耐熱性の優れた軽量構造材料が必要である。

200~300°C 付近での時効処理を用いた析出強化を利用している限り、GP ゾーンの粗大化に伴う強度低下を回避することはできない。また、析出強化を生み出す転位も高温では上昇運動をするなど、塑性変形を担う転位の運動をナノ析出物で抑制して高強度化するメカニズムにも限界がある。すると、材料そのものが本来持っている高温強度を活かす必要があるため、Al よりも耐熱性の優れた相を Al と複相化・複合化させることが、耐熱強度を向上させるための解決手段と成り得る。

そこで本研究では、高温で安定に存在する平衡相を Al 中に析出させて耐熱強度を向上させることを目的とした。その目的のために、Al との混合エンタルピーが負で、かつ、その絶対値が大きな元素で構成される粉末を Al 中に分散させたものを母合金とし、これを鍛造・圧延し、その内部組織と機械的特性を評価した。

2. 実験方法

厚さが 2 mm の Al 板材 2 枚の間に TiNi 粉末を配置したものを、大気中ならびに Ar ガス雰囲気中にて 750°C まで加熱し、15 分間保持することにより、Al 中に TiNi 粉末が分散した母合金を作製した。作製した母合金を室温にて鋼鉄製ハンマーで鍛造、あるいは、冷間圧延した。鍛造後の試料を走査電子顕微鏡ならびに透過電子顕微鏡で観察し、析出物の組成分析をエネルギー分散型 X 線分光器を用いて行った。なお、透過電子顕微鏡観察用試料は、機械研磨後に Ar イオンを用いたイオン研磨により仕上げた。また、鍛造後の試料断面についてビッカース硬度測定を行った。一方、Al 中に TiNi 粉末を分散させた母合金の他に、Cu の粉末を分散させた母合金を作製し、鍛造後の試料内部組織を TiNi 粉末を分散させた母合金と比較した。

3. 実験結果

3.1. Al 中に TiNi 粉末を分散させた場合

図 1 は Al 中に TiNi 粉末を分散させた母合金を作製した直後の断面を走査電子顕微鏡で観察した様子である。Al の融

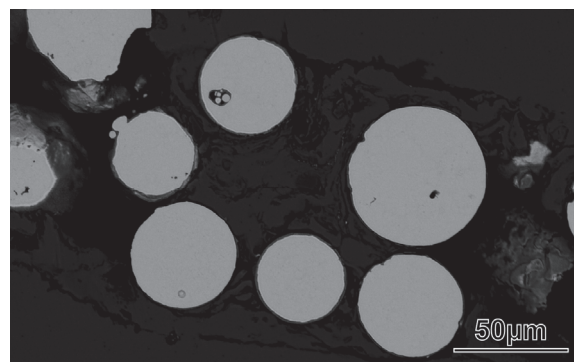


図 1 鍛造・圧延前の TiNi 粉末分散 Al 母合金の断面組織。

点 660°Cより高温, かつ, Al と TiNi 粉末が反応する約 800°C 以下の 750°Cまで加熱したことにより, 溶解した Al で TiNi 粉末が包まれている. この段階では, Al と TiNi の間には反応は生じていない.

次に, この母合金を室温にて鋼鉄製のハンマーで鍛造した. 鍛造の合間に指で触れて鍛造中に試料温度が上昇することを確認した. 鍛造により厚さ約 1mm まで薄くした試料を樹脂埋めして研磨し, 断面組織を観察した様子が図 2 である. 鍛造前の試料中に観察された TiNi 粉末と比較すると, 鍛造前の TiNi 粉末とは形状ならびにサイズが全く異なり, TiNi 粉末よりも若干暗いコントラストを示す未知相が, 試料全体に広く高密度に分布している様子がわかる. 特に, 微細な析出相はサイ

ズがサブ μm オーダーのものも多数観察された. この未知相の組成分析を走査電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型 X 線分光器を用いて試みたが, 未知相のサイズが小さすぎるため上手く行えなかった.

一方, TiNi 粉末を分散させた別の Al 母合金を圧延して得られた試料の断面組織を走査電子顕微鏡で観察した結果が図 3 である. 図 2 ほどの量は観察されなかったが, やはり, 明るいコントラストを示す微細な未知相が存在した. その一部を拡大すると, 暗いコントラストを示す Al 相と明るいコントラストを示す未知相はラメラ状組織を形成し, それを明るいコントラストの未知相が囲んでいた.

未知析出相が微細なため X 線回折実験で相同定を行うこと

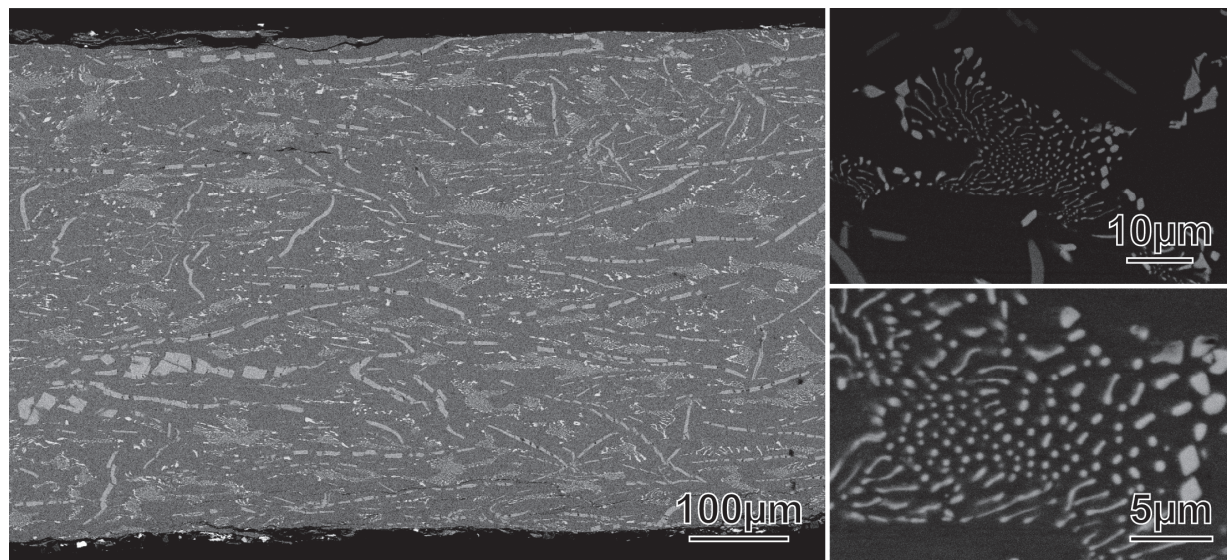


図 2 TiNi 粉末分散 Al 母合金を鍛造して作製した試料の断面組織.

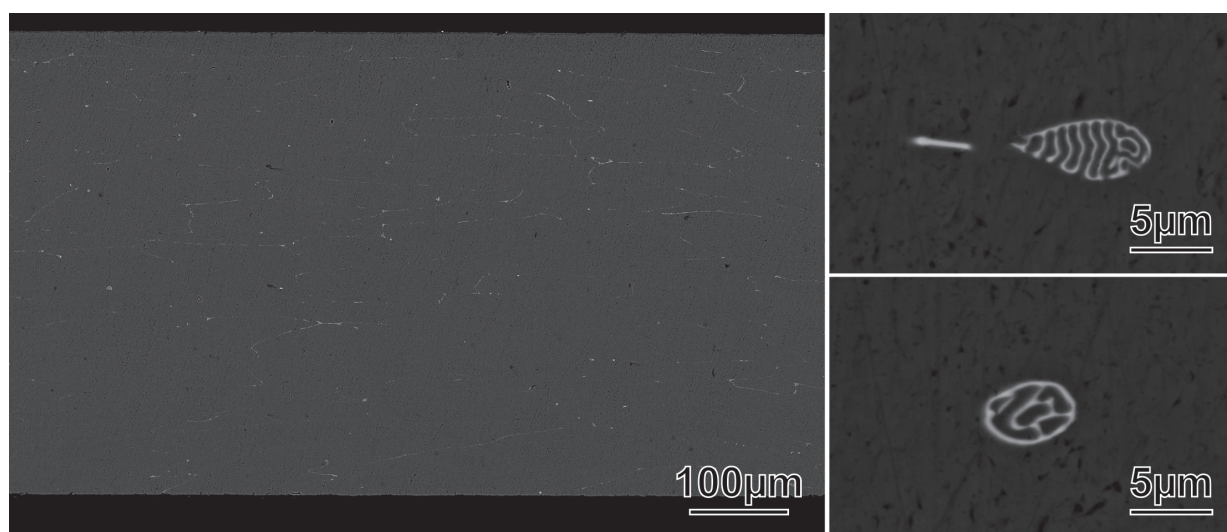


図 3 TiNi 粉末分散 Al 母合金を冷間圧延して作製した試料の断面組織.

ができなかった。そこで、透過電子顕微鏡を用いて未知相の同定を試みた。図 3 で観察した圧延試料の一部から作製した透過電子顕微鏡観察用試料の微細組織を観察した様子を図 4 に示す。ほぼ平行に斜めに伸びる結晶粒が 3 個存在しており、ラメラ状組織の断面を観察していると考えられる。これらの結晶粒と周囲の母相について透過電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型 X 線分光器を用いて組成分析した結果を表 1 に示す。分析結果から、母相が Al 相であること、また、斜めに伸びた結晶粒が Al を主成分とした Al-Fe-Ni 三元系析出物であることが分かった。Al に TiNi 粉末を分散させたにもかかわらず、Al 母相と析出相のいずれでも Ti がほぼ検出されないこと、また、析出物に Fe が含まれていることについては後述する。また、析出物について電子回折実験を行ったところ、組成

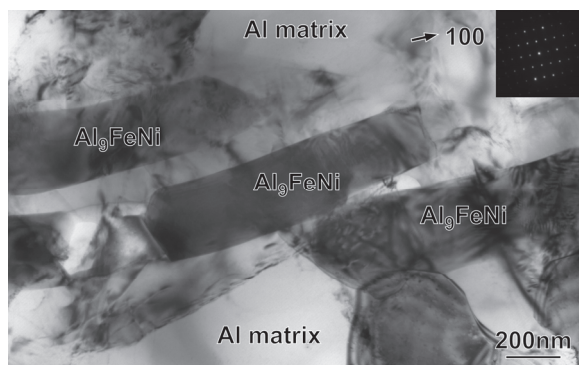


図 4 TiNi 粉末分散 Al 母合金を冷間圧延して作製した試料の内部微細組織ならびに析出物の電子回折図形。

表 1 TiNi 粉末分散 Al 母合金を冷間圧延して作製した試料中に観察された母相と析出物の組成分析結果(数字は原子濃度 at.%)

	Al	Fe	Ni	Ti
Al matrix	99.91	0.08	0.00	0.01
Al ₉ FeNi	88.61	1.18	10.19	0.01

表 2 TiNi 粉末分散 Al 母合金を鍛造した後に樹脂埋めした試料断面のビッカース硬度測定結果。

	平均 Hv	標準偏差
Al+Al ₉ FeNi	35.1	1.3
Al のみ	36.1	2.2

分析結果も考慮すると、析出物は Al₉FeNi 相であることが分かった。Al₉FeNi 相は 750°C でも安定に存在することが Al-Fe-Ni 三元系状態図で報告されていることから、複合則に従って、Al の耐熱強度を向上すると考えられる。

塑性加工により Al₉FeNi 相が析出した試料についてビッカース硬度測定を行った結果を表 2 に示す。塑性加工により薄くしているため、やむを得ず樹脂中に埋めた試料の断面について硬度測定を行った。従って、Al₉FeNi 相が析出したことによる硬度の上昇は現在のところ確認できていない。Al₉FeNi 相の析出による影響を明らかにするためには、今後、更に高密度の Al₉FeNi 相を均一に析出させた試料を作製する他に、Al 板表面に FeNi 電解めっきを作製して、表層でのみ局所反応させるなどして、再現性が高く、硬度測定に適した試料を作製する必要がある。

析出物が Al₉FeNi であることが明らかになったため、Al-Fe-Ni 三元系状態図から Al₉FeNi 相の形成過程を考える。図 5(a) は Al-Fe-Ni 三元系合金の Al 相近傍の液相線図を基に、Al-FeNi 擬二元系状態図を模式的に示したものである。Al

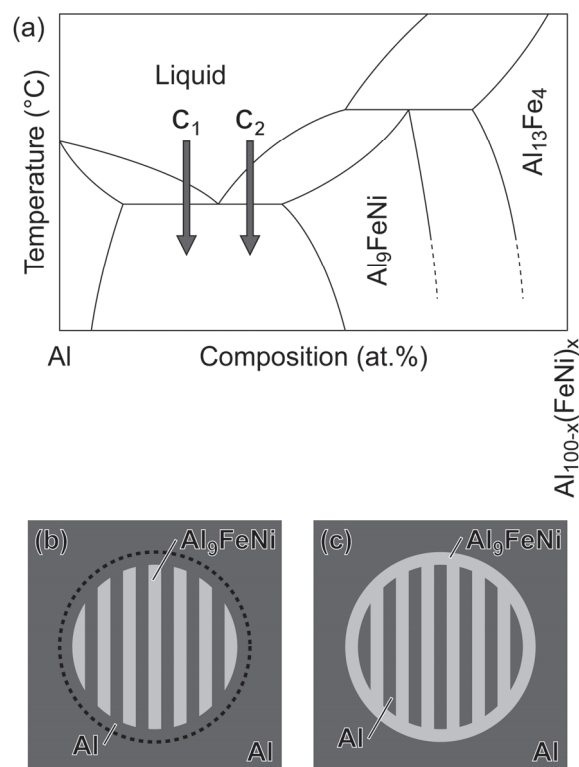


図 5 (a) Al-FeNi 擬二元系状態図(模式図)と、局所溶解領域の組成が(b) C₁ならびに(c) C₂の場合に生じると予想される凝固組織。(b)の破線は局所溶解領域の境界を示す。

とTi, AlとNiはいずれも混合エンタルピーが負でその絶対値が大きいため、塑性加工によりAl母相とTiNi粉末が密着すると大量の混合熱が発生する。そこで、仮に、塑性加工中にAl母相とTiNi粉末が反応して混合熱が生じ、TiNi粉末近傍で局部的に溶解したとする。すると、溶解後直ちに周囲の母相から冷却されて凝固組織を形成すると考えられる。局所溶解した領域の組成が C_1 である場合、その凝固組織は模式的に図5(b)で示す通りになる。また、局所溶解した領域の組成が C_2 である場合、その凝固組織は図5(c)の通りになる。ここで、図5(c)の組織は、図3で観察したAlと Al_9FeNi のラメラ状組織を Al_9FeNi 相が囲っている形態と酷似している。よって、塑性加工中にAl母相とTiNi粉末が反応して混合熱が生じ、TiNi粉末近傍で局所溶解したと考えることは合理的である。

また、塑性加工前にTiNi粉末中に50at.%も含まれていたTi原子が、塑性加工後にAl母相と Al_9FeNi 析出相のいずれにもほとんど検出されない理由も、TiNi粉末近傍で局所溶解したと考えれば合理的に説明できる。半径 r の球体内で50at.%の濃度を占めたTi原子が、半径 R の球体全体に広がって0.1at.%まで希釈されるためには、 R は r の約8倍となる。ここで、組成分析結果では塑性加工後のTi濃度は0.01at.%であるが、組成分析の誤差を考慮して R が小さくなるよう10倍とした。塑性加工前のTiNi粉末の直径 r が $25\mu\text{m}$ であるとする、 R は約 $200\mu\text{m}$ となる。塑性加工中の短時間にこれほどの距離をTiが拡散することはないので、Tiは液体中を対流などで移動したと考えられる。よって、この実験結果も、塑性加工中にAl母相とTiNi粉末が反応して混合熱が生じ、TiNi粉末近傍で局所溶解したことを示唆する合理的理由である。同様に、本来、Al中にもTiNi中にも不純物としてのみ存在したFe原子が、 Al_9FeNi 相を析出させるほど短時間に濃縮された結果も局所溶解で説明できる。

3.2. Al中にCu粉末を分散させた場合

既述の通り、Al中にTiNi粉末を分散させた母合金を塑性加工すると、Alと粉末の間で混合熱を生じて局所溶解していることを示したが、そもそも、局所溶解を生じさせた熱がAlと粉末の混合によるものではなく、塑性加工中に生じる加工熱が原因である可能性がある。そこで、Al中にCuの各純金属粉末を分散させた母合金について、TiNi粉末分散Al母合金と同様に鍛造を行った。AlとTi, AlとNiの混合エンタルピーは

それぞれ -30kJ/mol , -22kJ/mol であるのに対し、AlとCuの混合エンタルピーは -1kJ/mol で、絶対値が小さいことから、混合してもほとんど発熱しない。TiNi粉末分散Al母合金の場合とは異なり、Cu粉末分散Al母合金の鍛造中に試料温度が上昇することはなかった。Cu粉末を分散させたAl母合金の鍛造前後の組織観察結果を図6に示す。鍛造後の試料中には微細化したCu粉末が観察された。しかし、Cu粉末の微細化は鍛造によって機械的に粉砕されたように見える。仮に、Cu粉末の微細化が加工熱によるものであるとすると、図7に示すような過程が考えられる。

初めに、鍛造時に生じる加工熱によって上昇する温度について検討する。TiNi粉末を分散させたAl母合金でも組織変化が加工熱によって生じたものであると仮定すると、Alの融点が 660°C 、TiNiの融点が 1350°C なので、鍛造に伴う加工熱で粉末近傍は少なくとも 1350°C まで加熱される。よって、Cuの融点が 1083°C であることから、鍛造に伴う加工熱によってAl母相とCu粉末が局部的に溶解する。続いて、局所溶解領域が周囲から冷却されると、Al相と共に微細化したCu相が生じる。しかし、鍛造中に加工熱によって局所溶解しているのであれば、鍛造後に微細化したCu粉末は溶解したAl相によって包まれているはずである(図7(c))。ところが、図6の観察結果に

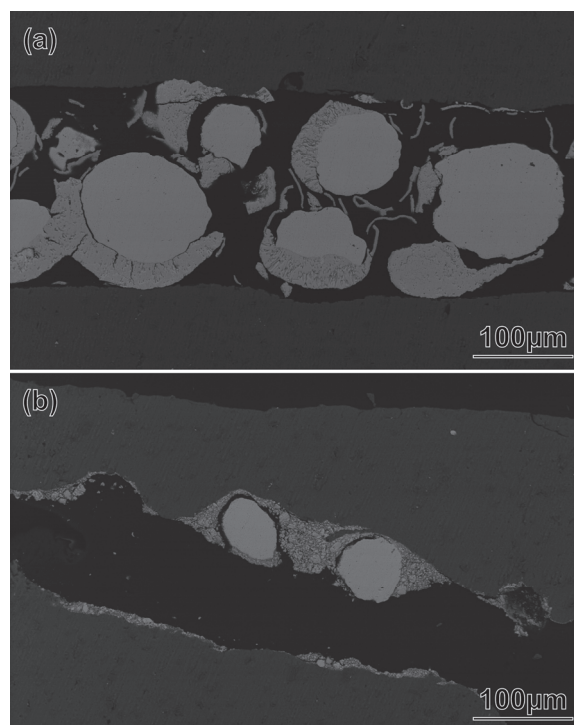


図6 Al中にCu粉末を分散させた母合金の(a)鍛造前、ならびに、(b)鍛造後の組織変化。

よると、微細化した Cu 粉末は Al に含まれていない。従って、Cu 粉末の微細化は加工熱ではなく、機械的に粉砕されて生じたものである。以上の結果から、TiNi 粉末を分散させた Al 母合金を塑性加工すると生じる組織変化は、加工熱ではなく、Al 母相と TiNi 粉末の混合熱によって生じていることが明らかとなった。

複数の種類の粉末を混合したものを外部から加熱したり通電することにより、混合熱を発生させて新たな化合物を作製する方法は、自己伝播高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) として知られている粉末冶金的手法である[1-4]。近年は金属を母相としたセラミックスの複合材料 MMC (Metal Matrix Composite) の作製や、異種金属あるいは MEMS (Micro-Electro Mechanical Systems) 部品の接合[5,6]に用いられている。しかし、調査した限りでは、不純物が組織形成に大きな役割を果たした例は見られない。SHS を利用して Al 合金の複合化を試みる場合は、局所溶解領域の大きさに応じて、不純物元素も有効に活用できることが、本研究により明らかになった。

4. 結言

Al 中に TiNi 粉末を分散させた母合金を作製し塑性加工すると、高密度で微細な Al_9FeNi 相が析出することがわかった。塑性加工によって Al と TiNi が接触すると、大きな混合熱を発生し、TiNi 粉末近傍を局所溶解させる。その後、周囲の固相

により冷却されて、Al 相と Al_9FeNi 相からなる共晶組織を形成する。 Al_9FeNi 相は 750°C の高温でも安定に存在する平衡相であることから、Al 相と高密度の Al_9FeNi 相を複合することにより、耐熱強度が向上すると考えられる。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成ならびに日本学術振興会科学研究費補助金若手 (B)21760548 の助成を受けて行ったものであり、ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. J. Moore and H. J. Feng, Progress in Materials Science, **39** (1995) 243-273.
- 2) K. Morsi, Materials Science and Engineering A, **299** (2001) 1-15.
- 3) P. Zhu, J. C. M. Li and C. T. Liu, Materials Science and Engineering A, **239-240** (1997) 532-539.
- 4) E. G. Colgan, Materials Science Reports, **5** (1990) 1-44.
- 5) H. Date, S. Kobayakawa and M. Naka, **85** (1999) 166-170.
- 6) T. Namazu, H. Takemoto, H. Fujita, Y. Nagai and S. Inoue, Proceedings of 19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems 2006 (MEMS2006), 286-299.

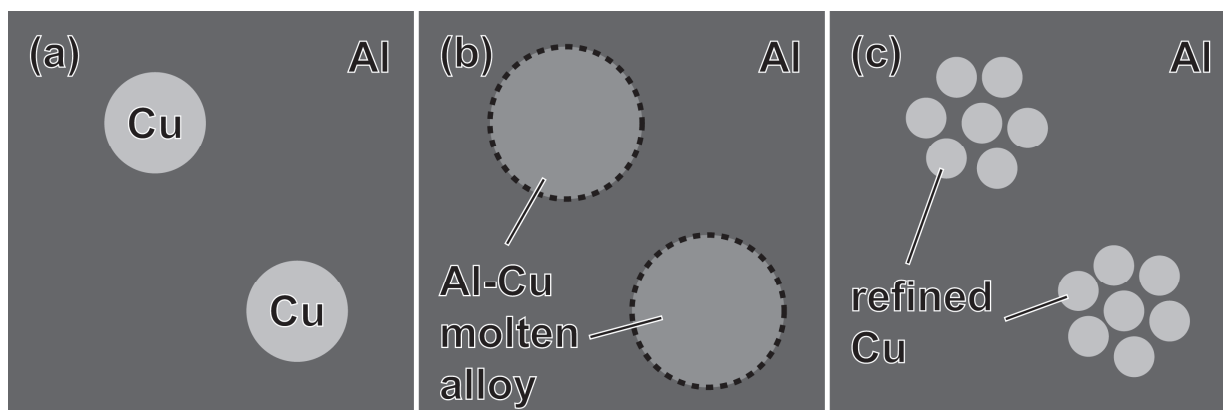


図 7 Al 中に Cu 粉末を分散させた母合金を鍛造したときの Cu 粉末微細化が加工熱によると仮定したときの組織変化。(a) 鍛造前, (b) 局所溶解中, (c) 局所溶解領域の凝固後。