

超強力・超耐熱アルミニウム合金創製のための 塑性加工プロセスの開発

長岡技術科学大学 機械系
(現在：茨城大学 工学部 機械工学科)
助教授 伊藤 吾朗
(平成8年度研究開発助成 AF-96008)

キーワード：繰返し加工法, ECAP 法, Al-Ti 合金, 第二相, 微細化

1. 研究の目的と背景

アルミニウムには変態がなく、多量に固溶する合金元素がほとんどないという状態図上の制約から、熱処理のみにより第二相を高い体積率で微細分散させることは、一般に困難である。これを打開する方法として、急冷凝固法やメカニカルアロイング法が試みられているが、これらの方法は粉末冶金法であるため、酸素を始めとする不純物が混入しやすく、高コストとなるといった問題点があり、ほとんど実用には至っていない。しかし、メカニカルアロイング法は基本的に繰返し塑性加工法であるので、バルク材料にも適用可能と考えられる¹⁾。近年、バルク材の組織を微細化させる新しいプロセスとして、図1に概念的に示した ECAP (Equal Channel Angular Pressing) と呼ばれる繰返し塑性加工法が注目され、関係研究が盛んになされている。すでに、アルミニウム単相材料(純アルミニウム, Al-3mol%Mg 合金)に対して ECAP を行うと、転位密度が増加し、結晶粒が微細化することが確認されている²⁾。

本研究ではこの加工方法を、鑄造状態において粗大な第二相を形成する Al-Ti 系合金に適用し、第二相の微細化を図ることを目的とした。単相材料に比べて当然変形抵抗の点で、加工が困難と予測されたので、まずダイスや加工可能温度等の条件について検討した後、次に、微細

化の程度に及ぼす加工温度、繰返し数の影響を調べることにした。ここで Ti を添加元素として選んだのは、アルミニウムの軽量性を損なわないこと、またアルミニウム中での拡散が遅く、高温で加工しても組織の粗大化が生じにくいと期待されることにある。

ところで Al-Ti 二元合金の第二相は Al_3Ti であり、すべり系が少なく変形能に乏しいといわれる正方晶の DO_{22} 構造をしている。そこで、第二相の変形能の差異による微細化挙動の差を調べるために、第二相に $L1_2$ 構造の化合物を生じる可能性のある Al-Ti-Cr および Al-Ti-Mn 合金、同じく $L1_2$ 構造の Al_3Er を生じる Al-Er 二元合金も用いることにした。さらに、母相のアルミニウムを固溶強化することにより、第二相に高いせん断応力を与えることを目的として、Al-Ti 二元合金に Cu, または Mg を添加した合金についても同様の検討を行った。そして微細化の程度に及ぼす母相の変形応力の影響についても考察することにした。

2. 試料および実験方法

純度 99.99mass% の Al, Cr, Mn, Cu, Mg, 99.9mass% の Ti, 99mass% の Er を原料とし、目標組成 Al-5mol%Ti (以下組成はとくに断りのないかぎり mol% で表記する), Al-10Ti-3.6Mn (Mn/Ti=9/25), Al-10Ti-3.2Cr (Cr/Ti=8/25), Al-5Er, Al-5Ti-1Cu, Al-5Ti-1Mg の各合金を、アルゴン雰囲気中で高周波誘導溶解し、金型鑄造した。

鑄塊から、予備実験としての 8×8×8mm の自由鍛造加工用の試片、10×20×65mm および 10×10×40mm の繰返し加工用の試片を切出した。自由鍛造加工は、荷重容量 2MN の油圧式圧縮試験機を用い、室温で、88% (真ひずみ: 約 2) までの加工率で行った。

次に 10×20mm 断面の試片を用い、繰返し加工を Al-Ti-Mn 試料について行った。まず試片をダイス(材質: SKD11, 600HV)内に配置し、ステンレス製のボルトによってダイスを固定する(図2)。次に、試片をダイスとともに 600°C で 1 h 均熱処理し、ダイスごと均熱炉から取り出し、荷重容量 200kN の油圧式万能試験機を用い、直ちに室温にて約 100kN の荷重を試料長手方向に負荷して繰返し加工(プレス)に供した。このダイスで 1 回のプレスによって得られる真ひずみは約 1 である³⁾。

後述のように、保持炉を使用せず、10×20mm 断面の

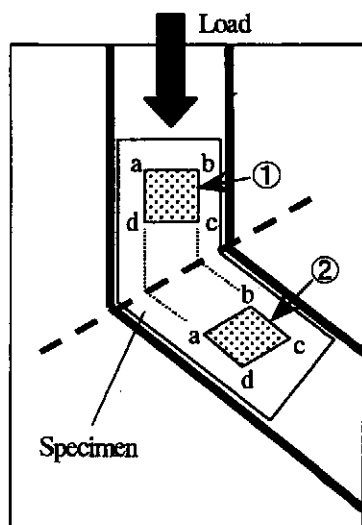


図1 ECAP 法の概念図。

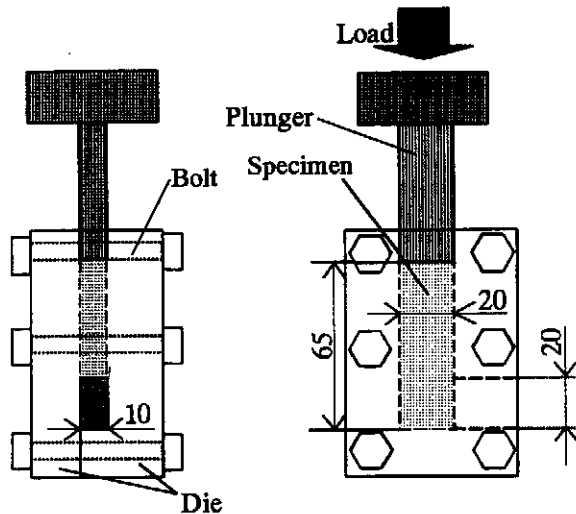


図2 当初用いたダイスおよびその周辺のジグ。寸法の単位：mm。

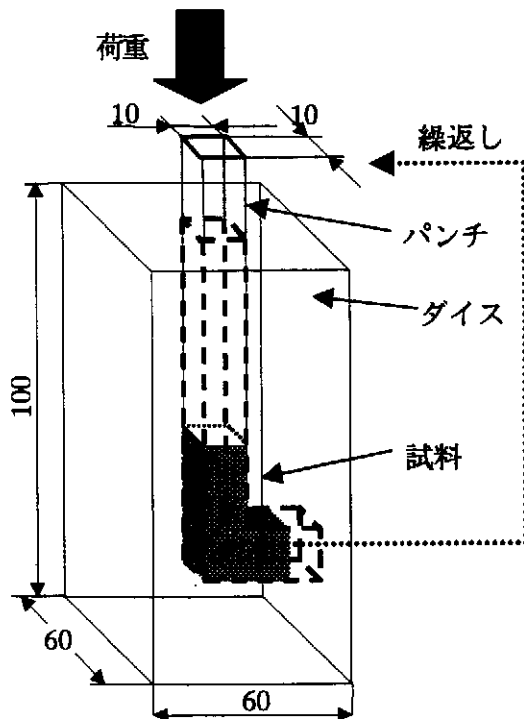


図3 改良後のダイスおよびその周辺のジグ。寸法の単位：mm。

試片、ボルトによる固定と油圧式試験機を用いた上記の実験では、ボルトやダイスの変形を生じ、加工を行うことができなかった。そこで10×10mm断面の試片を図3に示したジグ内に収め、ジグごと電気抵抗炉の中で200～600℃の所定の温度にまで加熱し、30min経過後その温度に保持した状態で、荷重容量100kNのインストロン社製万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード1mm/minでプレスすることにより繰返し加工を行った。第1回目のプレスは、試料中の铸造欠陥を潰すことを目的に、主に600℃(CuやMgなど融点を低下させる元素を含む合金では550℃)で行った。この場合も1回のプレスにおいて

得られる真ひずみは約1である。2回目以降は、200℃、400℃、600℃(550℃)の各温度にて、3回加工し、計4回の繰返し加工を行い、約4の真ひずみを与えた。また1パス毎に試料の長手方向を軸に90°ずつ回転させた。このように回転することによって、単相材においては最も効果的に微細化がなされると報告されている²⁾。

加工中のダイスの焼付きを防止し、摩擦抵抗の低減を図るため、各パス毎に二硫化モリブデンとグラファイトの混合潤滑剤を使用した。加工後の光学顕微鏡観察により微細化の程度を定性的に評価するとともに、10×10×20mmに切出した試験片を室温での圧縮試験に供し、0.2%耐力を測定し、これにより微細化の程度を定量的に見積った。出現相を同定する目的で、やすりがけにより粉末化した鋳塊についてCu-K α 線によるX線回折も行った。他方、繰返し加工後の試料について、透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子製Jeol 2010型)を用いた組織観察も行った。TEM観察用試料は、プレス方向と垂直に切出した薄板片を約0.3mmの厚さまで#400の耐水研磨紙で研磨した後に、 ϕ 3mmに打抜き、最終的に電解ジェット研磨により作製した。

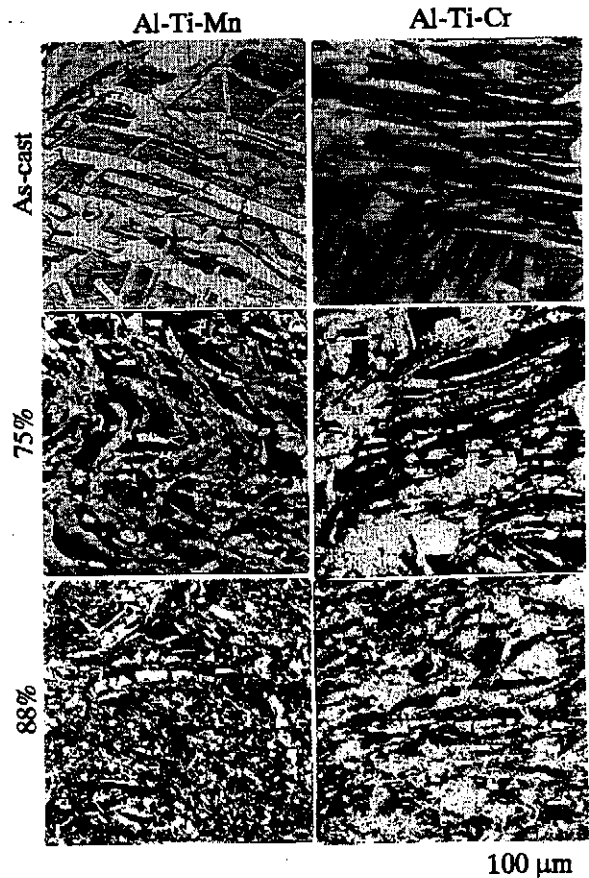


図4 Al-Ti-MnおよびAl-Ti-Cr合金の铸造組織、および各加工率単軸圧縮した後の光学顕微鏡組織。圧縮軸は縦方向。



図5 1パス目で加工不可能となった Al-Ti-Mn 合金試片およびその時の型の様相。

3. 実験結果および考察

Al-10Ti-3.2Cr, および Al-10Ti-3.6Mn 合金 (公称組成) の铸塊から切出した $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ の試片について, 室温で 75% および 88% の自由鍛造 (単軸圧縮) を行い, 圧縮方向と平行な断面を光学顕微鏡で組織観察した。結果を各合金の铸塊組織とともに図 4 に示した。ここで黒色の母相に対して, 第二相は白色に見えるが, 加工率の上昇とともに第二相が微細化することが確認される。しかし加工率 75% の試料でも試料端部に割れが生じており, また試験機の荷重容量からも 88% の加工率が限界であったので, 単軸圧縮では, 第二相のこれ以上の微細化は事実上不可能と結論された。

図 2 に示したダイスおよび $10 \times 20 \text{ mm}$ 断面の試片を用

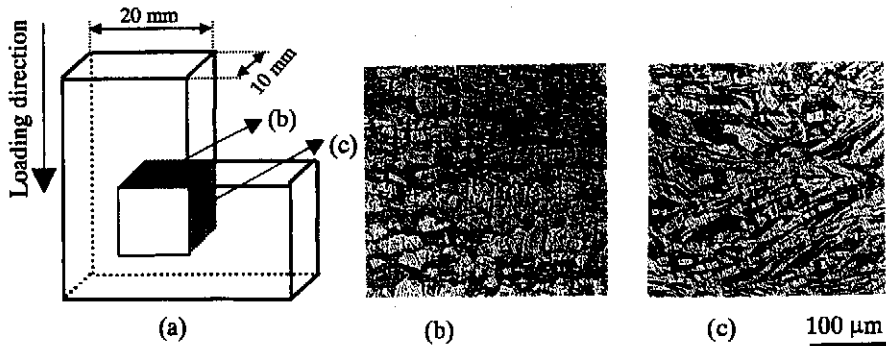


図6 図5に示した試片の光顕組織。(a)は観察領域を模式的に示した図, (b, c)は(a)で示された各領域の組織写真。

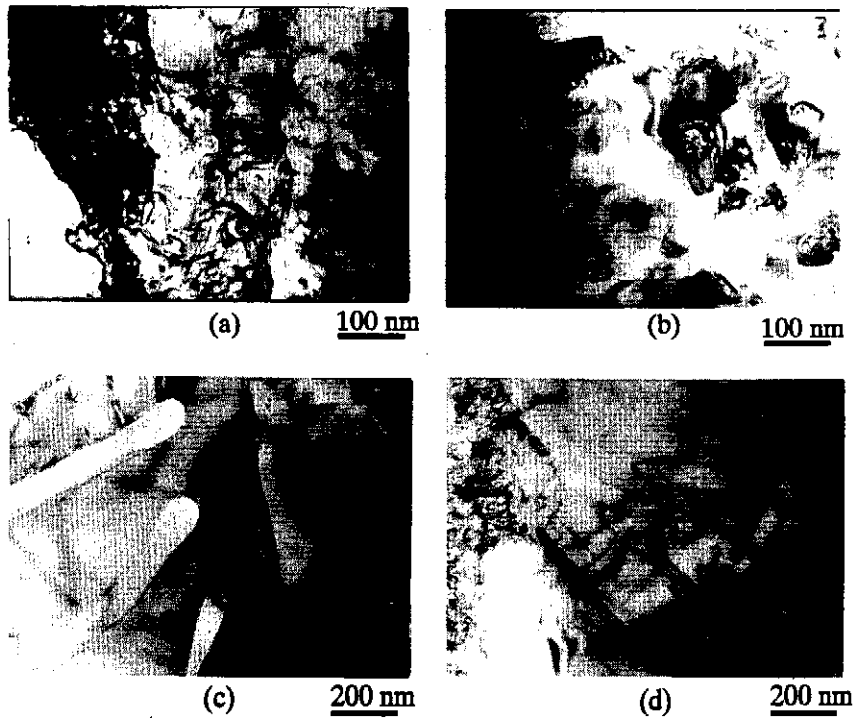


図7 図5(c)に対応する TEM 組織写真。

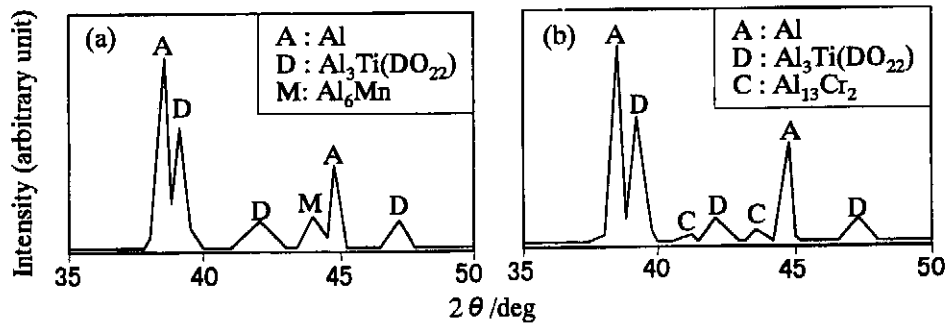


図8 鋳造状態の試料のX線回折結果。(a):Al-Ti-Mn, (b):Al-Ti-Cr。

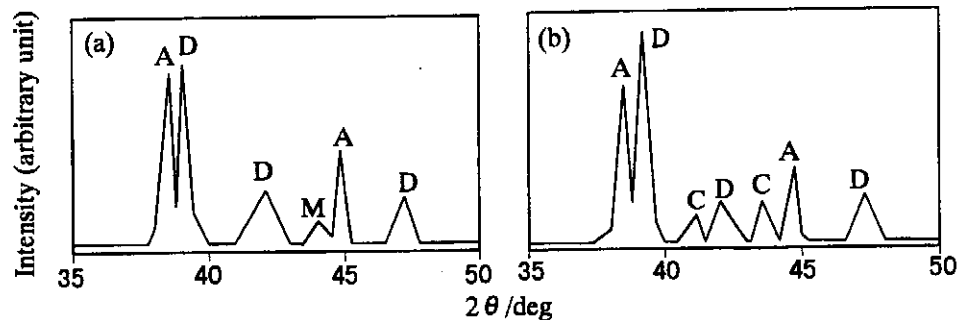


図9 鋳塊を88%単軸圧縮した後650°Cで24h焼鈍した試料のX線回折結果。(a):Al-Ti-Mn, (b):Al-Ti-Cr。

い、実際の繰返し加工を Al-10Ti-3.6Mn 合金について 600°Cで試みたが、1回目の加工途中でダイスを固定していたボルトの強度不足のため、型に隙間を生じてしまい、続行不能となった。この時の試片およびダイスの様相を図5に示すが、矢印で示したように型にも塑性変形を生じていることが分かる。またこの試片の出側の部分を2つの異なる方向から組織観察した結果を図6に示すが、鋳造材よりも有意に第二相が微細化することが確認される。

図7は図6に対応するTEM組織である。母相(a, b)においては、加工温度が600°Cと高温にもかかわらず、高密度の転位や微細な亜結晶粒組織が残存している。化合物相(第二相)(c, d)においては、(c)に示すように転位はほとんど見られなかったが、部分的に(d)に示すような超格子転位と思われるものが見られた。いずれにしても第二相は極めて塑性変形しにくい相であると推察された。

図8に Al-Ti-Mn, Al-Ti-Cr 両鋳塊についてX線回折を行った結果を示す。いずれの合金も、CrやMnの添加によって第二相が $L1_2$ 相に変化すると期待したが、それに反して、 $L1_2$ 相は認められず、Al(母相)以外に DO_{22} 構造の Al_3Ti および $Al_{13}Cr_2$ または Al_6Mn のみが存在し、三相状態であることが分かった。

鋳造状態では必ずしも平衡が達成されずに、非平衡相を生じることもある。そこで冷間で88%単軸圧縮した試

料を、融点直下の650°Cで24h焼鈍し、同じ条件でX線回折に供した。結果を図9に示すが、図8の鋳造状態と比較すると、母相(Al)のピーク高さに対する化合物相(Al_3Ti , $Al_{13}Cr_2$ または Al_6Mn)のピーク高さが増加している。つまり、これら化合物は焼鈍することにより体積率が増加したことになる。 $L1_2$ 相が生じるためにはこれら化合物の量が減少しなければならないので、より長時間の焼鈍を行っても $L1_2$ 相は生成することはないと結論された。

以上のように、図2に示したダイスおよび10×20mm断面の試片を用いた場合、繰返し加工ができなかったため、図3に示すダイスと10×10mm断面の試片を用いることにした。またCrやMnを添加しても期待通り、 $L1_2$ 相が生じなかったため、状態図的に確実に $L1_2$ 相を生じる Al-Er 合金を試料として、繰返し加工を行い、結果を Al-Ti 合金と比較することにした。さらに、母相のアルミニウムを固溶強化することにより、第二相に高いせん断応力を与えることを目的として、Al-Ti 二元合金に Cu, または Mg を添加した合金についても同様の検討を行った。

図10に各試料の鋳造組織と、600°Cまたは550°Cで4回の繰返し加工後(真ひずみ:約4)の組織を示す。いずれの合金においても初晶として生じた第二相(明るい部分)が、加工後に微細化されていることが確認できる。Al-5Ti 合金と Al-5Er 合金を比較すると、Al-Er 合金では

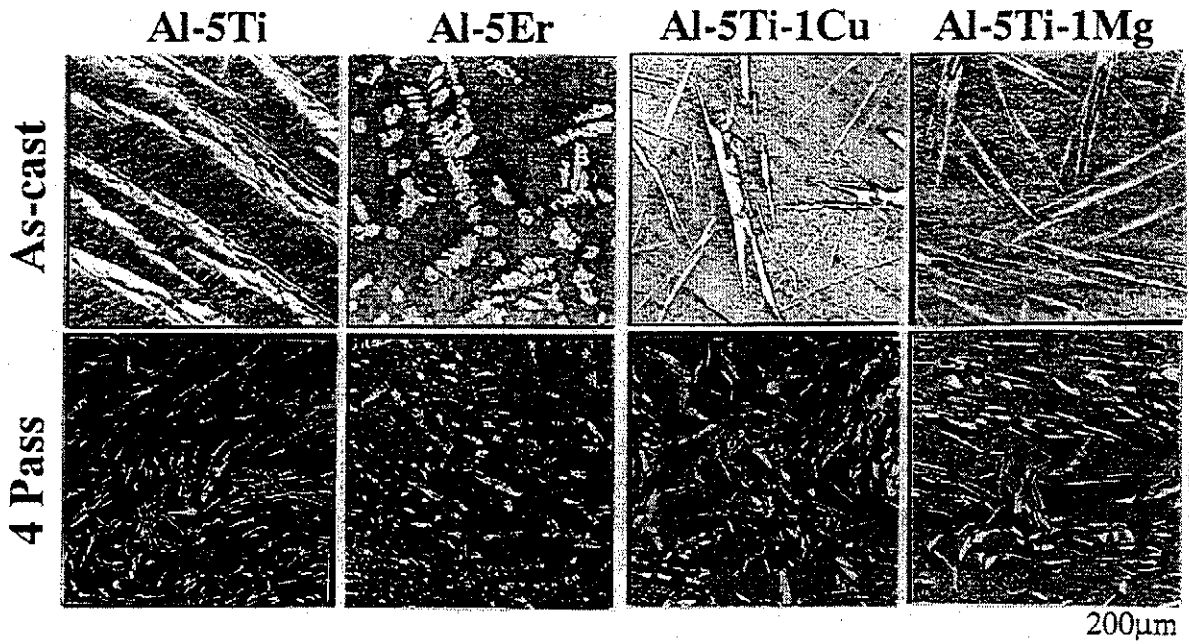


図 10 各合金鑄塊組織および鑄塊から切出した 10×10mm 断面の試片を 600℃ (Al-Ti, Al-Er 合金) または 550℃ で 4 回繰返し加工した後の組織。

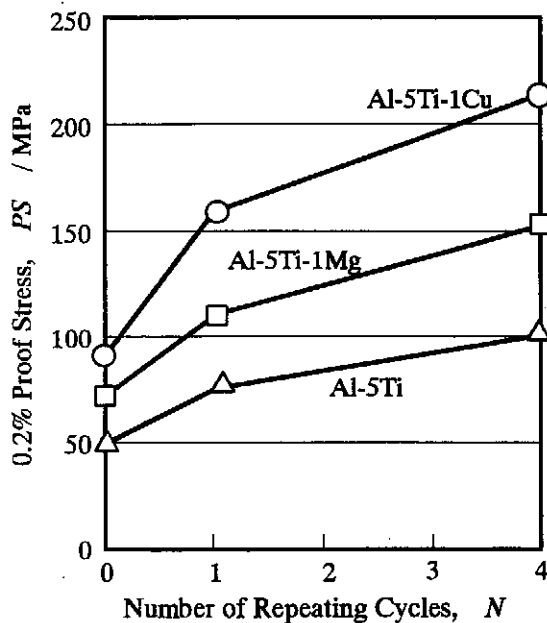


図 11 各合金試片に対する繰返し数と 0.2%耐力の関係。

鑄造状態においてすでに Al-Ti 合金に比べて、第二相が微細に分散しており、繰返し加工による微細化の効果はむしろ Al-Ti 合金に比べて小さいように見える。

図 11 に、繰返し数と、圧縮試験により求めた 0.2%耐力との関係を示す。いずれの合金においても、繰返し数が多くなるほど、0.2%耐力が増加することが明らかである。各試料において 1 回加工後と 4 回加工後の 0.2%耐力

の差 $\Delta PS(4-1)$ を比較すると、Al-5Ti 合金では 25MPa であるのに対して、Al-5Ti-1Cu 合金では 56MPa、Al-5Ti-1Mg 合金では 42MPa と、 $\Delta PS(4-1)$ が Cu, Mg 添加により増加している。つまり、Cu, Mg を添加して母相を固溶強化したことにより、繰返し加工の効果が高められた可能性がある。ここで 4 回加工後の耐力を、鑄造 (0 回加工) 後の耐力ではなく、1 回加工後の耐力と比較したのは、観察していないが、鑄造状態に比べ、加工材では母相の結晶粒径が細かく、また転位密度も高いため、第二相の微細化以外の要因が、強度上昇に寄与するので、これを除くためである。加工温度が高いため、回復・再結晶と加工硬化は速やかに (1 回の加工中に) バランスすると考えられる。すなわち 1 回目以降は、母相の結晶粒径や転位密度に大きな変化を生じなくなると推察される。

4. まとめ

超強力・超耐熱アルミニウム合金創製のための塑性加工プロセスとして、これまで行われてこなかった高体積率の第二相を含む Al-Ti 系合金に対する繰返し加工 (ECAP) プロセスの適用を試みた。

まず Al-Ti-Mn および Al-Ti-Cr 合金を用い、単軸圧縮を行った予備実験において、期待通り、加工率の増加とともに第二相が微細化されることが確認された。

次に、10×20mm 断面の試片およびボルト締め用のダイスを用いた繰返し加工の試行においては、大断面積およびボルトやダイスの強度不足により、加工が不可能であることが分かった。

そこで 10×10mm 断面の試片、およびボルトを使用せ

ず円筒で固定するダイス方式にしたところ、550℃または600℃の加工では、少なくとも4回の加工が可能であることが示された。そして繰返し回数の増加とともに、第二相が微細化され、また0.2%耐力が増加することが見出された。

微細化の程度に及ぼす第二相の変形能の影響については、初期組織が同じにならなかったため、簡単に比較はできなかった。また、母相を固溶強化することにより、第二相の微細化を促進できると考えられた。

終わりに、本研究経費のほとんどは天田金属加工機械技術振興財団の開発研究助成によって賄われたものであり、同財団に深甚なる謝意を表します。他方、本研究遂行にあたり、熱意をもって取り組んでくれた当時大学院生の栗原淳記君に深く感謝します。また合金試料の溶解にあたってお世話になりました東京大学工学系研究科材料学専攻菅野幹宏教授ならびに菅野研究室の関係各位に厚く御礼申し上げます。そして、金属エルビウムをご提供下さいました三徳金属工業株式会社ならびに成分分析をして下さいました古河電気工業株式会社の関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) 新宮秀夫: 軽金属, 40(1990), 850.
- 2) 堀田善治, 古河 稔, T. G. Langdon, 根本 實: あたりあ, 37(1998), 767.
- 3) V. M. Segal: Mater. Sci. Eng., 197(1995), 157.

本研究にかかわる成果の公表

国際会議論文

1. A. Kurihara and G. Itoh: "Microstructure in Al-Ti base alloys affected by a repeated working process", Aluminum Alloys — Their Physical and Mechanical Properties (Vol.

- 1), ed. by T. Sato, S. Kumai, T. Kobayashi and Y. Murakami, The Japan Institute of Light Metals, (1998), pp. 541-546. Presented in "The 6th International Conference on Aluminum Alloys, ICAA-6", 1998/7/5-10, in Toyohashi, Japan.

2. G. Itoh, A. Kurihara: "Refinement of second phase in Al-Ti base alloys by repeated working", The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (Vol. 1), ed. by M. A. Imam, R. DeNale, S. Hanada, Z. Zhong and D. N. Lee, The Minerals, Metals and Materials Society, (1998), pp. 651-656. Presented in "The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing", 1998/7/12-16, in Honolulu, Hawaii, U.S.A.

国内学会発表

1. 栗原淳記, 伊藤吾朗: "繰返し塑性加工による Al-Ti 系合金の組織変化", 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸支部平成 9 年度連合講演会概要集, (1997), p.35. 1997/11/29, 福井にて口頭発表——学生優秀発表賞受賞.
2. 栗原淳記, 伊藤吾朗: "繰返し塑性加工による Al-Ti 系合金の組織変化", 軽金属学会第 94 回春期大会講演概要, (1998), p.327. 1998/5/15-16, 長岡にてポスター発表.
3. 栗原淳記, 伊藤吾朗: "繰返し塑性加工による Al-Ti 系合金の組織変化", 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸支部平成 10 年度連合講演会概要集, (1998), p.10. 1998/12/5, 長野にて口頭発表.
4. 伊藤吾朗, 栗原淳記: "繰返し塑性加工による Al-Ti 系合金中の第二相の微細化", 軽金属学会第 96 回春期大会講演概要, (1999), p.253-254. 1999/5/15-5/16, 熊本にて口頭発表.