

耐用温度300°Cを実現する鋳造  
アルミニウム基超合金の設計と  
組織形態制御

名古屋大学 大学院工学研究科

准教授 高田尚記

# 目次

## I. 研究の概要

I.1	これまでの研究	65
I.2	共晶反応を利用した凝固組織制御が可能な鋳造合金の設計	67
I.3	実験方法	69
I.4	Al-Mg-Zn 3 元系 2 相共晶合金の組織形態と機械的性質	70
I.5	Al-Mg-Zn3 元系共晶合金の低密度化に向けた合金設計	74
I.6	おわりに	76
	参考文献	77

## II. 主要な研究成果

## III. 総括と今後の展望

## IV. 謝辞

## I. 研究の概要

## 1. これまでの研究

現状，アルミニウム（Al）合金の高温部材への適応は限られているが，耐熱性 Al 合金に分類される 2218 合金（Al-4Cu-2Ni-1.5Mg (mass%)）や 2618 合金（Al-2.3Cu-1.2Mg-1.1Fe-1.0Ni (mass%)）または 354 鋳造合金（Al-9Si-1.8Cu-0.5Mg (mass%)）が自動車用エンジンのターボチャージャにおける圧縮機内部のインペラ等々に使用されている<sup>1,2)</sup>．21 世紀に入り環境規制の厳格化によって普及した燃費の良いディーゼルエンジンは，トルク・出力の向上，排気ガスクリーン化を目的としてターボチャージャが搭載されている．更なるエンジン高効率化には，圧縮機内部の高温・高圧化による圧縮比向上が効果的であり，インペラ部材の高温強度の向上が要求される．

現状主に使用されている耐熱性 Al 合金（2618）の適応限界温度は 200℃以下である．**図 1** に，既存の 2618 合金と代表的な高強度 Al 合金である 7075 合金（いずれも T6 人工時効処理温度を施されたものである）の試験温度に伴う強度の変化<sup>3)</sup>を示す．これらの合金は規格化されている熱処理温度（T6 時効処理温度：120℃～200℃）以上の温度で著しい強度低下を示す．これは時効処理により析出した金属間化合物相（強化相）の高温（試験温度）における粗大化に起因する．既存の Al 多元系熱力学データベースを用いて 2618 合金の構成相の温度に伴う変化を解析すると<sup>4)</sup>，本合金は時効処理により析出する S-Al<sub>2</sub>CuMg 相<sup>5)</sup>（体積率：約 5%）によって強化されると考えられ，実際 200℃の時効処理においては準安定相である S'相が析出する<sup>6)</sup>．したがって 200℃以上の使用温度において，準安定相は安定相（S 相）に相変態し，それに伴って析出物が著しく粗大化し，顕著な弱화를招く．したがって，「限られた強化相の体積率」と「強化相の高温における不安定性（準安定相による強化）」が既存の Al 合金の乏しい高温強度をもたらす金属組織的要因として挙げられる．

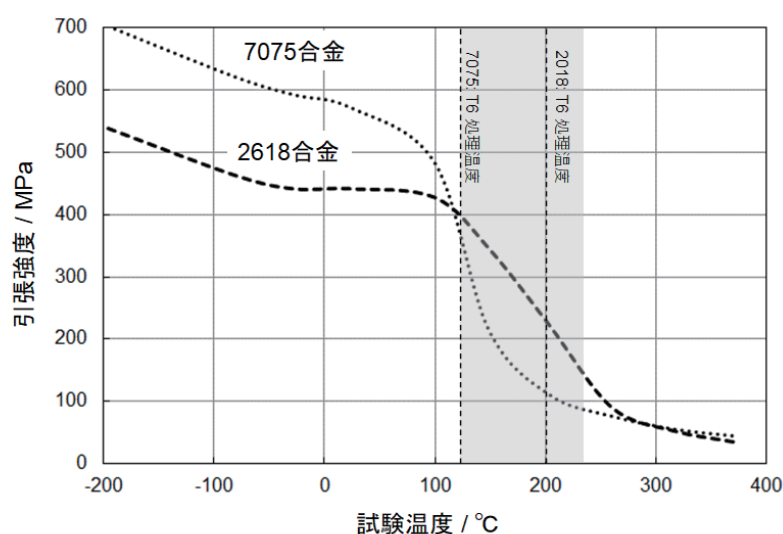


図 1 2618 合金と 7075 合金の試験温度に伴う強度の変化

一方、高温環境下の優れた使用実績を持つニッケル（Ni）基超合金は耐熱材料として広く認知されている。Ni 基合金は、Al 合金と同様、fcc 母相に分散する金属間化合物相によって強化される<sup>7)</sup>。具体的には、溶体化処理（ $\gamma$ -Ni(fcc)単相化）後、時効処理を施し、強化相である金属間化合物相（主に  $L_{12}$  構造を有する $\gamma'$ 相）を析出させる<sup>7)</sup>。この熱処理プロセスに伴う組織制御は、Al 合金の T6 熱処理と同じである。Al 合金と Ni 基超合金の高温強度を比較するため、Al 合金である 2618 合金と 7075 合金<sup>3)</sup>の比強度（材料密度で規格化された強度）を材料の融点（ $T_m$ ）で規格化された温度を用いて整理し、CMSX4（代表的な単結晶 Ni 基超合金<sup>7)</sup>）と比較したものを図 2 に示す。Al 合金は融点の半分以下（ $0.45T_m$ ）の温度域から強度低下が認められ、特に  $0.5T_m$ （Al 合金では約  $200^\circ\text{C}$  に相当する）以上において強度は著しく低下する（図 2(a)）。一方、Ni 基超合金である CMSX4 の強度は  $0.6T_m$ （約  $800^\circ\text{C}$  に相当する）まで維持し、およそ  $0.65T_m$  以上で低下する（図 2(b)）。このような Ni 基超合金における  $0.6T_m$  の高温域まで高強度を維持することが可能な金属組織的要因として、50%以上の高い体積率を有する熱力学的に安定な金属間化合物相（Ni 基合金の多くの場合、 $\gamma'$ 相が強化相である）を用いた強化が挙げられる。これらの組織の特徴は、現在開発されつつある高融点金属耐熱材料（Mo 基合金や Nb 基合金）のもの<sup>8)</sup>にも良く当てはまる。

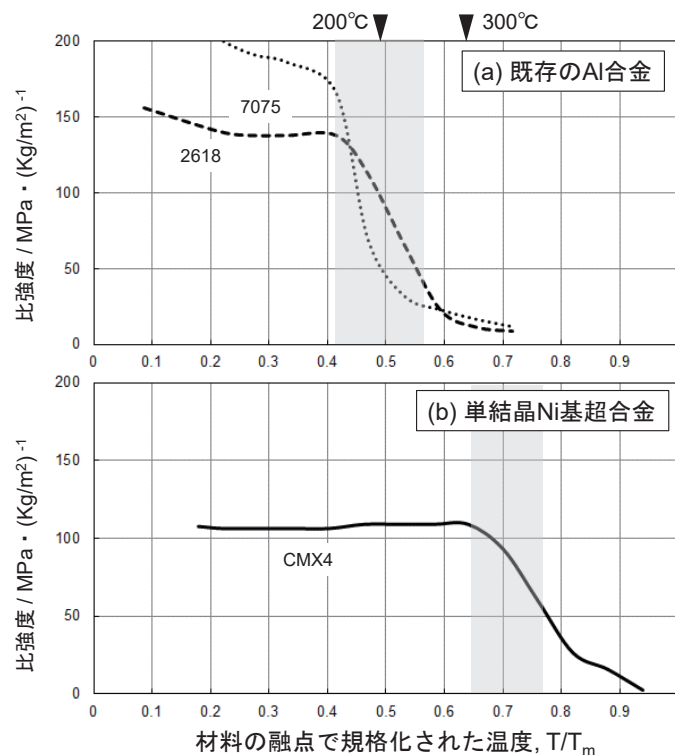


図 2 材料の融点 ( $T_m$ ) で規格化された温度に伴う異なる合金の比強度の変化: (a) Al 合金 (2618 合金と 7075 合金), (b) 単結晶 Ni 基超合金 ( CMSX4 ) .

本研究は、これらの耐熱材料の組織形態を Al 合金で再現できれば、 $0.65T_m$  の温度域 ( $300^{\circ}\text{C}$ ) に耐用できる耐熱 Al 合金の設計が可能ではないか？という着想に基づくものである。本着想に基づき、著者らは計算状態図を活用し、汎用合金元素から構成される Al-Zn-Mg 3 元系の共晶反応を利用した新たな耐熱 Al 鋳造合金を設計した（実用性を鑑み、近年耐熱 Al 合金開発<sup>9,10</sup>で使用されている Sc, Ce, Er などの希少元素の添加は避けた）。本稿では、実際に製造した設計合金の組織形態や高温強度、また更なる合金の改良設計の成果とそれに基づいた今後の展望を述べる。

## 2. 共晶反応を利用した凝固組織制御が可能な鋳造合金の設計

本研究の合金設計は、50%以上の高い体積率を有する高温で安定な金属間化合物相によって強化される Al 合金を目指す。しかしながら、上述した Ni 基合金のように熱処理（溶体化処理+時効処理）を利用し、高い体積率の金属間化合物の析出相によって強化される組織に制御するには、Al 合金系において高温（溶体化処理時）の $\alpha$ -Al (fcc) 母相の小さい固溶限<sup>11,12</sup>が本質的な問題となる。そこで本研究では析出強化型鍛造合金<sup>12-14</sup>の設計ではなく、共晶反応を利用した凝固組織制御可能な鋳造合金の設計を試みた。共晶組成を持つ凝固組織は冷却速度によって組織構成要素の大きさや形態を制御可能である<sup>15</sup>とともに、融点近傍の高温において $\alpha$ -Al 相と平衡する金属間化合物相が晶出するため、高温保持に伴う高い組織形態安定性が見込まれる（高温保持における準安定相から安定相の相変態は著しい組織変化を伴うため、材料の強度低下を招く）。本研究では、汎用元素から構成される Al-Zn-Mg 3 元系における $\alpha$ -Al 相と金属間化合物相の広い 2 相共晶組成（3 元系液相線投影図における長い共晶線）に着目した。

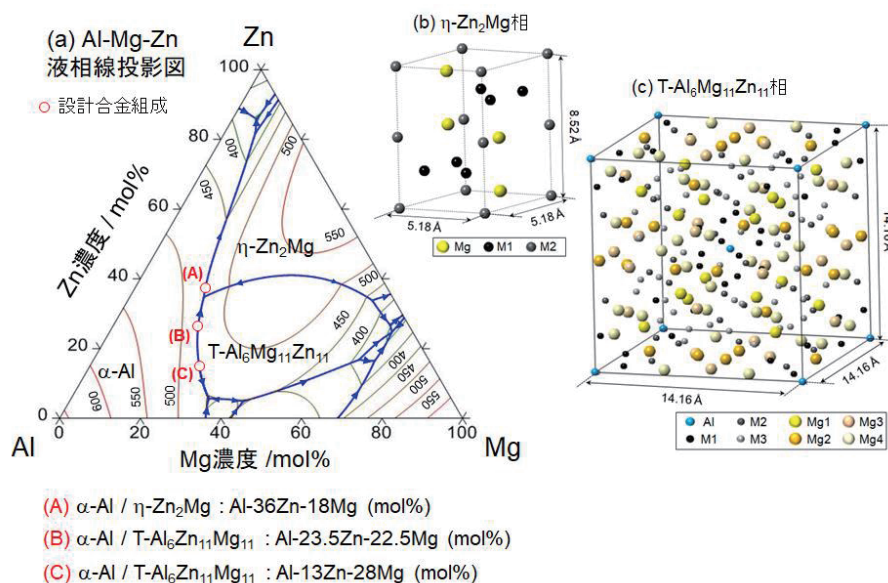


図 3 (a) Al-Zn-Mg 3 元系液相線投影図上に示した設計合金組成と (b, c) 共晶反応に伴い $\alpha$ -Al 相と平衡して晶出する金属間化合物相である (b)  $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg 相と (c) T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> 相の結晶構造。

図 3 に、Al-Zn-Mg 3 元系状態図における液相線投影図と共晶反応に伴い $\alpha$ -Al 相と平衡して晶出する金属間化合物相である $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg 相（六方晶 *hP*12<sup>16)</sup>）と T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> 相<sup>17)</sup>（立方晶 *cI*162, (Al, Zn)<sub>49</sub>Mg<sub>32</sub> 相<sup>18, 19)</sup>とも呼ばれる）の結晶構造を示す。本 3 元系液相線投影図から、およそ 30 mol%Mg の組成域における Al-rich 側にて $\alpha$ -Al 相と T 相の 2 相共晶組成、Zn-rich 側にて $\alpha$ -Al 相と $\eta$ 相の 2 相共晶組成が存在することがわかる（図 3(a)）。 $\eta$  相と T 相はそれぞれ六方晶と立方晶（図 3(b, c)）と異なるブラベー格子を有するため、 $\alpha$ -Al (fcc) 母相と隣り合う化合物の結晶学的関係の観点から異なる共晶組織形態を示すことが示唆される。これらの詳細な合金組成の同定と相分率を予測するため、既報の熱力学データベース<sup>20, 21)</sup>を基にした計算状態図を用いて Al を基本組成とする $\alpha$ -Al/ $\eta$  2 相共晶合金と $\alpha$ -Al/T 2 相共晶合金を設計した。

熱力学計算を基にした設計合金の組成（図 3(a)）は、 $\eta$  相で強化される (A)

Al-36%Zn-18%Mg (mol%) と異なる組成を有する T 相で強化される (B) Al-23.5%Zn-22.5%Mg (mol%) 及び (C) Al-13%Zn-28%Mg (mol%) である（以降、%は省略する）。図 4 に、3 種の設計合金組成の平衡状態における構成相のモル分率と温度の関係の計算結果を示す<sup>22, 23)</sup>。いずれの組成においても、450°C~470°C の温度範囲にて共晶温度（液相から 2 つの固相に分解する温度）を示す。Al-36Zn-18Mg 合金は、共晶温度以下の温度域において、モル分率 50%以上の $\eta$ 相の晶出が予測される（図 4(a)）。Al-23.5Zn-22.5Mg 合金はモル分率約 60%の T 相の晶出が予測され（図 4(b)）、同じ $\alpha$ /T 2 相共晶組成である Al-13Zn-28Mg 合金ではモル分率約 60%の T 相の晶出が予測される（図 4(c)）。なお、いずれの合金組成における融点以下の温度域にて、金属間化合物相のモル分率は温度低下に伴い増大する傾向にある。3 種の設計合金組成は共晶温度以下にて 50%以上の金属間化合物相の生成が予測され、 casting プロセスを用いた溶製合金は高い体積率の金属間化合物相を内包することが期待できる。

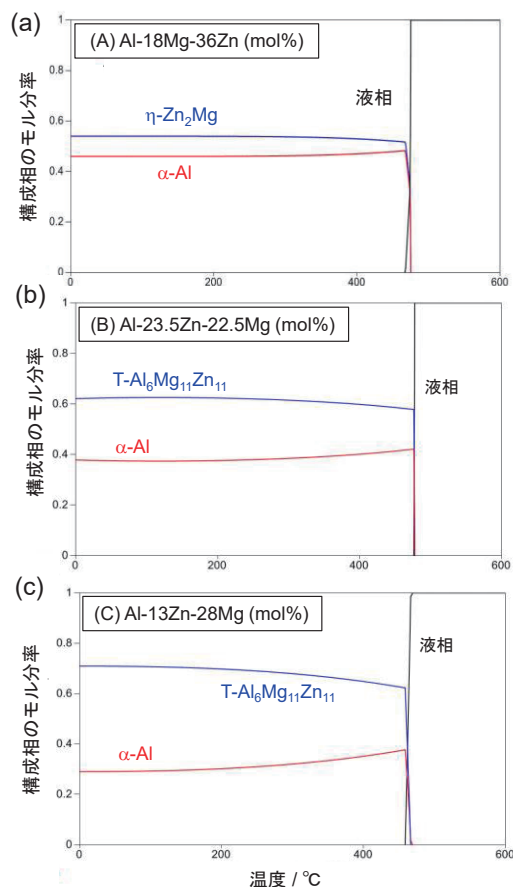
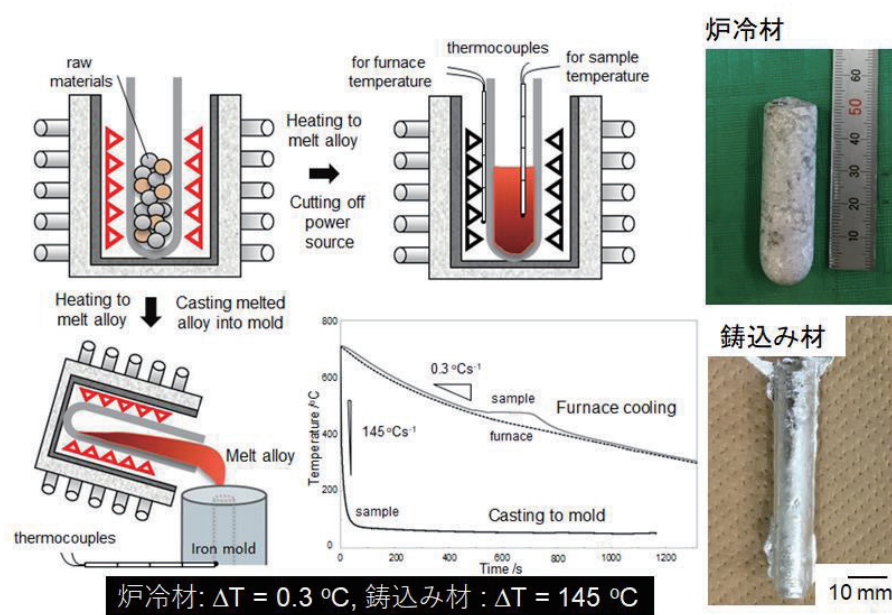


図 4 熱力学計算によって求めた設計合金組成の平衡状態における構成相のモル分率と温度の関係：(a) Al-36Zn-18Mg (mol%)、(b) Al-23.5Zn-22.5Mg (mol%)、(c) Al-13Zn-28Mg (mol%)

### 3. 実験方法

本研究では、高純度化学研究所製の Al (純度 99.99 %) , Mg (純度 99.9 %) , Zn (純度 99.9 %) を金属原料として用いて、各合金組成に秤量した。Al, Mg の金属原料を  $\phi 20$  mm のアルミナ製タンマン管 (ニッカトー製 SSA-S タンマン T4 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  純度 95 %) に投入し、カーボン製の容器でタンマン管を支持した。カーボン容器は高周波溶解炉 (大亜真空製 VMF-I-I1C) の加熱部に設置した。本研究では、合金溶製時における Zn の揮発を最小限に抑えるため、Al 箔に包んだ Zn 原料を加熱後 Al-Mg 融液に投入し、完全溶解させた。Al 箔で包んだ Zn 粒は針金で支持棒に固定した。その後、Ar 雰囲気中で高周波加熱により Al と Mg 原料を溶解し、700~800 °C の温度域において約 900 s 保持した。これらが溶解したことを確認し、Zn を包んだ Al 箔を融液に投入し、さらに約 600 s 保持した。その後、加熱停止による炉冷 (furnace-cool, 冷却速度 :  $0.3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 過程により凝固した合金試料を作製した。また、溶湯を鑄鉄製金型への鑄込み (casting, 冷却速度 :  $145 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) により急冷凝固した合金試料を作製した。凝固における冷却速度は溶融合金に W 熱電対を挿入し、直接測定した<sup>22)</sup>。なお、本研究で溶製した Al-22.5Mg-23.5Zn 合金の化学組成の分析の結果、公称組成との差は 1mol% 以内であることを確認している<sup>22)</sup>。合金作製方法の模式図と作製した合金の典型的な外観写真を、**図 5** に示す。



**図 5** 合金作製方法の模式図と作製した合金の典型的な外観写真。

作製した棒状のインゴットを厚さ 5 mm 程に切り出し、樹脂に埋め込んだ後、SiC ペーパー (#320, #1200, #2400) を用いて湿式にて機械研磨を行った。その後ダイヤモンドスラリー (3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ ) にてバフ研磨を行い、最後にコロイダルシリカ (ムサシノ



電子株式会社製 ケミカルリキッド 0.05  $\mu\text{m}$  PH9.8) を用いて鏡面仕上げを行った。組織観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM, 日本電子製 JSM-5510 および JSM-6010A, 加速電圧 15 kV) を用いた。また、エネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry : EDS) を用いて元素分析を行った。

微小硬度計 (SHIMADZU HMV-G30) を用いて、試験荷重 1.96 N, 荷重負荷時間 15 s にて、ビッカース硬さ試験を行った。いずれの試料についても 7 回以上の試験を実施し、最大値と最小値を除く平均値を採用した。圧子は可能な限り初晶を避け、共晶組織の観察される試料表面に圧入した。

#### 4. Al-Mg-Zn 3 元系 2 相共晶合金の組織形態と機械的性質

本研究で溶製したいずれの合金においても面積率 10% 以下のデンドライト形状を有する初晶  $\alpha$ -Al 相が観察されるが<sup>22, 23)</sup>、組織の大半は微細形態を有する共晶組織から構成される。図 6 に、設計合金の炉冷材 (冷却速度:  $0.3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) と鑄込み材 (冷却速度:  $145 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) における代表的な共晶組織の SEM 反射電子像を示す。反射電子像は原子番号に依存するコントラストを示すため、本観察像において明るいコントラストは原子番号の大きい Zn 元素が濃化した領域を示す。Al-36Zn-18Mg 合金 ( $\alpha$ -Al/ $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg 2 相共晶組成) における共晶コロニー内部にラメラ形態の 2 相共晶組織が観察される (図 6(a))。  $\alpha$ -Al 相の幅は約  $1.4 \text{ } \mu\text{m}$  であり、共晶コロニー内部の  $\eta$  相面積率は 56 % であった。熱力学計算で求められる相分率はモル分率であるが、結晶構造から見積もられる金属間化合物 ( $\eta$  相や T 相) と  $\alpha$ -Al 相の 1 原子当たりの体積は数% 程度の差であるため、モル分率を体積率 (SEM 像 2 次元断面上では面積率に相当する) と等価とみなすことができると仮定すると、この面積率は熱力学計算 (図 4) によって求めた相分率と比較的良く一致する。また、冷却速度の速い鑄込み材 (冷却速度:  $145 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) は微細な共晶組織を呈し、 $\alpha$ -Al 相の幅はおよそ 100 nm まで減少する (図 6(d))。これら共晶組織における  $\alpha$ -Al 相と  $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg 相の存在は、X 線回折測定や電子線後方散乱回折 (EBSD) 解析によって検証されている<sup>22)</sup>。一方、 $\alpha$ -Al/ T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> 2 相共晶組成である Al-23.5Zn-22.5Mg 合金と Al-13Zn-28Mg 合金の共晶組織内部において微細な棒状形態の  $\alpha$ -Al 相が T 母相中に微細な分散した形態を示す (図 6(b, c))。なお、複数領域の観察結果から、 $\alpha$ -Al 相の棒状形態を確認している<sup>22)</sup>。Al-13Zn-28Mg 合金の棒状  $\alpha$ -Al 相の直径は、Al-23.5Zn-22.5Mg 合金のもの比べてやや小さい。これは、Al-13Zn-28Mg 合金の高い T 相の体積率に起因し、熱力学計算の結果 (図 4) と一致する。以上の傾向は冷却速度の速い鑄込み材でも確認されるが (図 6(e, f))、Al-13Zn-28Mg 合金における共晶組織形態がやや不均一に変化した。 $\alpha/\eta$  2 相共晶同様、冷却速度の増加は  $\alpha$ -Al 相の微細化を促進する。しかし、Al-23.5Zn-22.5Mg 合金における棒状  $\alpha$ -Al 相の平均直径は約  $0.7 \text{ } \mu\text{m}$  から約  $0.5 \text{ } \mu\text{m}$  の変化であり、 $\alpha/\eta$  2 相共晶ほど顕著な冷却速度依存性を示さない。これらの試料における  $\alpha$ -Al 相と T 相は、X 線回折測定や EBSD 解析によって同定されている<sup>23)</sup>。

なお, Al-23.5Zn-22.5Mg 合金の一方方向凝固材を用いて共晶組織内部の $\alpha$ -Al 相と隣り合う T 相の結晶学的解析を実施したが, 特定の方位関係は認められなかった<sup>23)</sup>.

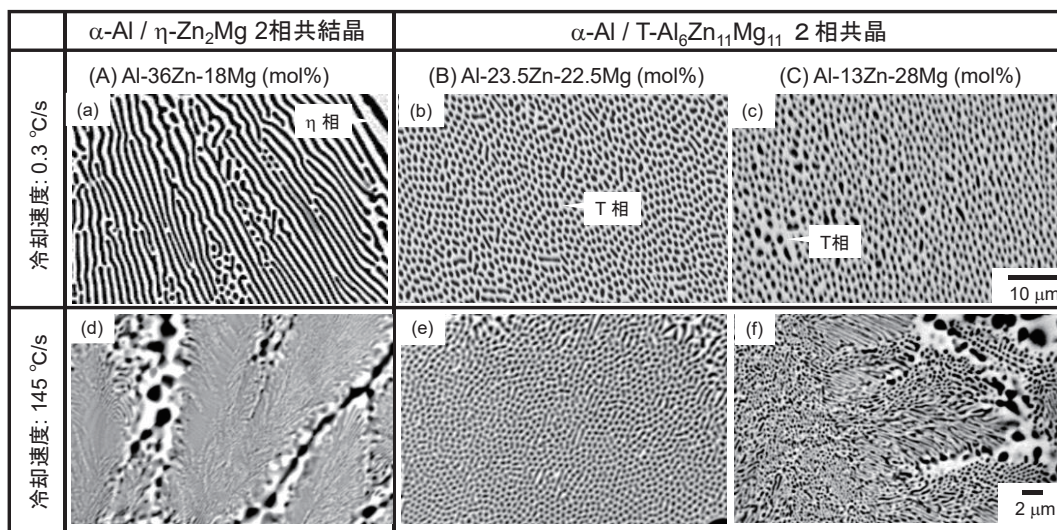


図 6 設計合金の(a-c) 炉冷材 (冷却速度: 0.3 °C · s<sup>-1</sup>) と(d-f) 鋳込み材 (冷却速度: 145 °C · s<sup>-1</sup>) における代表的な共晶組織の SEM 反射電子像: (a, d) Al-36Zn-18Mg (mol%), (b, e) Al-23.5Zn-22.5Mg (mol%), (c, f) Al-13Zn-28Mg (mol%)

図 7 に, 設計合金の冷却速度に伴うビッカース硬さ変化を示す. いずれの合金においても 220HV 以上の高い硬度を示し, 硬さは冷却速度の増加に伴い増大する. これは, 冷却速度の増加に伴う共晶組織の微細化に起因すると考えられる. Al-23.5Zn-22.5Mg 合金は, Al-36Zn-18Mg 合金や Al-13Zn-28Mg 合金よりも高い硬度を示す. これは, 内部に含まれる金属間化合物の硬さに起因する. 特に, 同じ $\alpha$ /T 2相共晶の Al-13Zn-28Mg 合金に生成する高 Mg 濃度の T 相は, Al-23.5Zn-22.5Mg 合金よりも低い硬度 (ナノインデントレーション法で測定した) を示す<sup>23)</sup>. これは, T 相の機械的性質が T 相の結晶構造を構成する副格子 (図 3(c)) を占有する元素の変化を用いて制御できる可能性を示す.

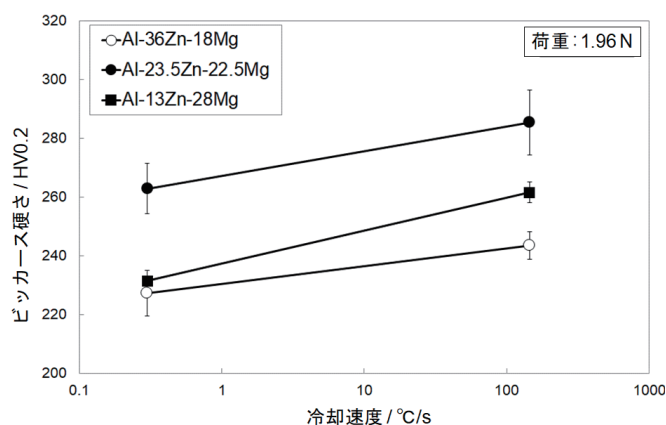


図 7 設計合金の冷却速度に伴うビッカース硬さ変化

図 8 に設計合金の鋳込み材（冷却速度:  $145\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ）の異なる温度（初期ひずみ速度  $1.7\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ ）における圧縮試験により得られた公称応力-塑性ひずみ  $\epsilon_p$  曲線を示す。塑性ひずみは、圧縮試験にて測定されたストローク変位から試験機剛性を含む弾性変形分を除いたものから計算したものである。Al-36Zn-18Mg 合金 ( $\alpha/\eta$  2 相共晶) は、室温で試験片が塑性変形能を示すことなく脆性的に破壊した。100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域で試験片は降伏を示し、応力は変形に伴って最大値を示したのち緩やかに減少する。100 $^{\circ}\text{C}$ における降伏強度は約 530 MPa であるが、温度上昇に伴い低下し、300 $^{\circ}\text{C}$ では約 50MPa まで低下する(図 8(a))。一方、Al-23.5Zn-22.5Mg 合金 ( $\alpha/T$  2 相共晶) はより脆性的な性質を示し、200 $^{\circ}\text{C}$ 以下では塑性変形を示さなかった。しかしながら、250 $^{\circ}\text{C}$ 以上では降伏を示し、その強度は $\alpha/\eta$  2 相共晶合金と比較して明らかに高い。Al-23.5Zn-22.5Mg 合金の 300 $^{\circ}\text{C}$ における降伏強度は 200 MPa 以上である

(図 8(b))。同じ $\alpha/T$  2 相共晶である Al-13Zn-28Mg 合金は Al-23.5Zn-22.5Mg 合金より高い高温延性を示し、150 $^{\circ}\text{C}$ でも塑性変形能を示す(図 8(c))。しかし、温度上昇に伴う強度低下は Al-23.5Zn-22.5Mg 合金より顕著である。

得られた応力-ひずみ曲線から測定した各合金の 0.2%耐力の試験温度に伴う変化を、既存の Al 合金 (2618 合金と 7075 合金) の結果を比較した結果を図 9 に示す。図中の  $\times$  印は試験片が脆性的に破壊した際の破壊強度を示す。 $\alpha/\eta$  2 相共晶合金 (Al-36Zn-18Mg 合金) は、 $\alpha/T$  2 相共晶合金 (Al-23.5Zn-22.5Mg 合金と Al-13Zn-28Mg 合金) と比較して、低温でも塑性変形能を示すが、高温強度は低い。Al-36Zn-18Mg 合金の耐力レベルは、200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域で既存合金 (2618 合金) とほぼ同等である。一

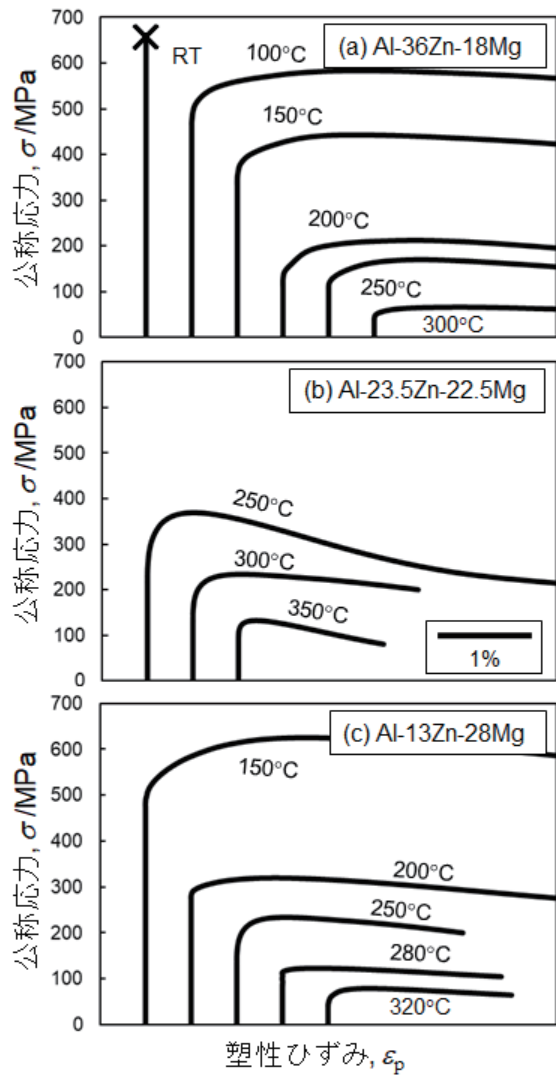


図 8 種々の温度における圧縮試験によって測定された設計合金の鋳込み材の公称応力-塑性ひずみ曲線 : (a) Al-36Zn-18Mg (mol%), (b) Al-23.5Zn-22.5Mg (mol%), (c) Al-13Zn-28Mg (mol%)

方、 $\alpha$ /T 2 相共晶合金 (Al-13Zn-28Mg 合金と Al-23.5Zn-22.5Mg 合金) は 250°C 以上の高温域において既存合金よりも遥かに高い耐力レベルを有するが、低温において延性を示さない。Al-13Zn-28Mg 合金は 150°C まで塑性変形能を示す一方、その強度レベルは Al-23.5Zn-22.5Mg 合金と比べて劣る。この傾向は室温で測定したビッカース硬さの相違 (図 7) と対応し、 $\alpha$ /T 2 相共晶合金の高温における機械的性質は T 相の塑性変形能に大きく依存すると考えられる。これは、図 6 に示すような  $\alpha$ /T 2 相共晶合金の組織形態 (T 母相中に多くの棒状  $\alpha$  相が分布する) に起因すると考えられる。

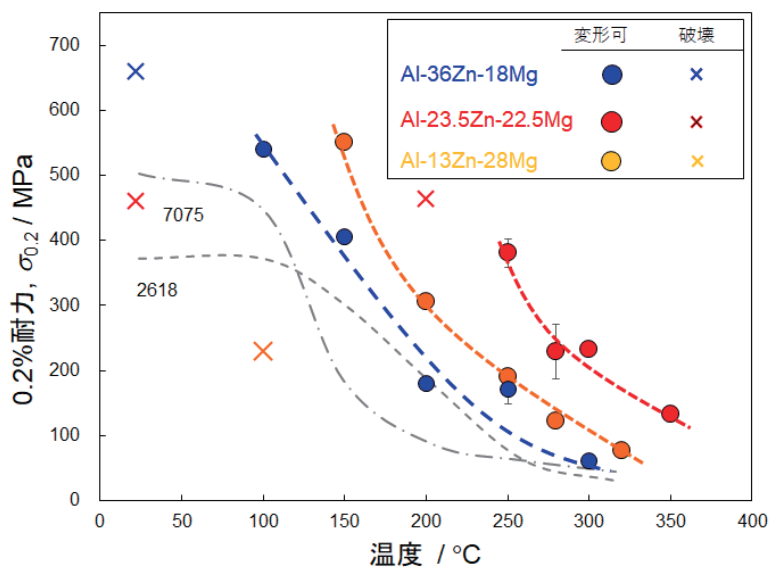


図 9 設計合金の 0.2% 耐力の試験温度に伴う変化と既存の Al 合金との比較

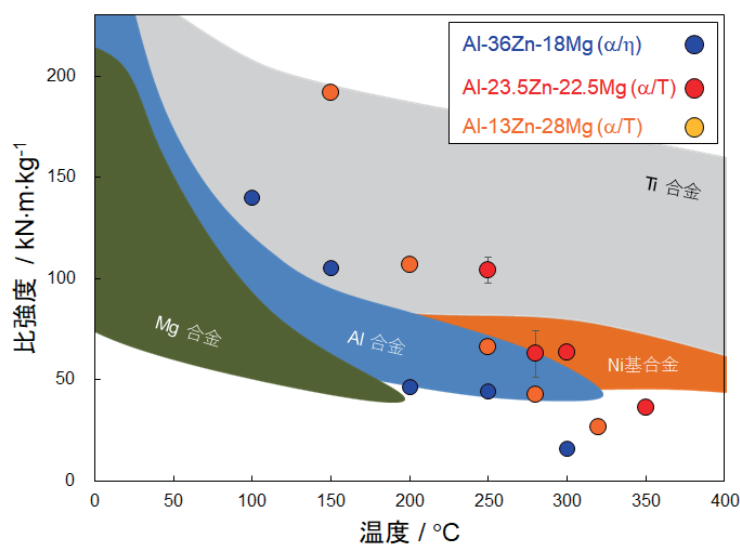


図 10 設計合金の比強度の試験温度に伴う変化と種々の合金系との比較

図 9 で示した 0.2%耐力の値を設計合金の密度で除した比強度の温度に伴う変化を他の合金系<sup>24)</sup>と比較して示したものを、図 10 に示す。なお、アルキメデス法を用いて各設計合金の鑄込み材の密度を測定しており、Al-36Zn-18Mg 合金、Al-23.5Zn-22.5Mg 合金及び Al-13Zn-28Mg 合金の密度はそれぞれ 3.87 g/cm<sup>3</sup>、3.66 g/cm<sup>3</sup> 及び 2.88 g/cm<sup>3</sup> である。高 Zn 濃度の Al-36Zn-18Mg 合金 ( $\alpha/\eta$  2 相共晶) の比強度は、従来 Al 合金のものと大きく変わらないことがわかる。高 Mg 濃度の Al-13Zn-28Mg 合金 ( $\alpha/T$  2 相共晶) は比較的低い密度を有し、従来 Al 合金と同程度であるため、その比強度は相対的に高い。本合金の 150°C~200°C 近傍の比強度レベルは、Ti 合金の比強度に匹敵する。したがって、Al-Zn-Mg 3 元系における合金設計には低い密度を有する高 Mg 組成を用いて共晶組織の制御を実現する必要がある。

### 5. Al-Mg-Zn 3 元系共晶合金の低密度化に向けた合金設計

図 11 に、Al-Zn-Mg 3 元系状態図における液相線投影図と共晶反応に伴い  $\alpha$ -Al 相と平衡して晶出する Mg-rich 金属間化合物相である  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> 相<sup>25)</sup> (立方晶 *cF1832*) の結晶構造を示す。本 3 元系において  $\alpha$ -Al 相と平衡する金属間化合物として  $\eta$  と T 相以外に  $\beta$  相が存在する。この  $\beta$  相は Mg-rich な組成領域において  $\alpha$ -Al 相と平衡するため、鑄造合金の高強度化と低密度化を両立させる可能性がある。Al-Zn-Mg 3 元系は  $\alpha/\beta$  2 相共晶組成を持つだけでなく、液相から  $\alpha + T + \beta$  に分解する 3 相共晶反応が存在する (図 11(a))。耐熱材料において 3 相共晶反応を通じて生成する微細凝固組織は優れた高温強度を示すことが知られており<sup>26)</sup>、3 相間における複数の異相界面を利用した靱性の向上<sup>27)</sup> も期待される。そこで、Al-Mg-Zn 3 元系の高 Mg 組成領域において  $\alpha$ -Al 母相と平衡する  $\beta$  相に着目し、 $\alpha/\beta$  2 相共晶及び  $\alpha/\beta/T$  3 相共晶の組成を持つ合金の溶製を試みた。

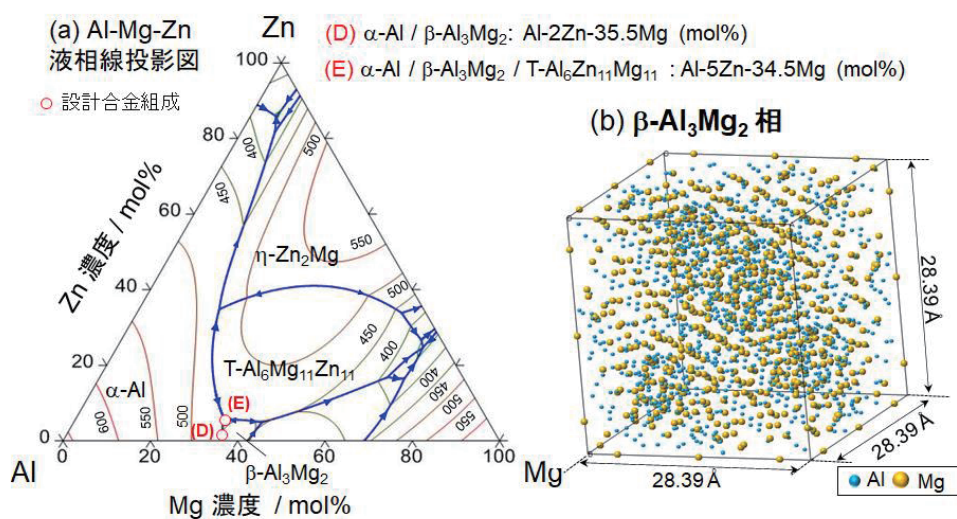
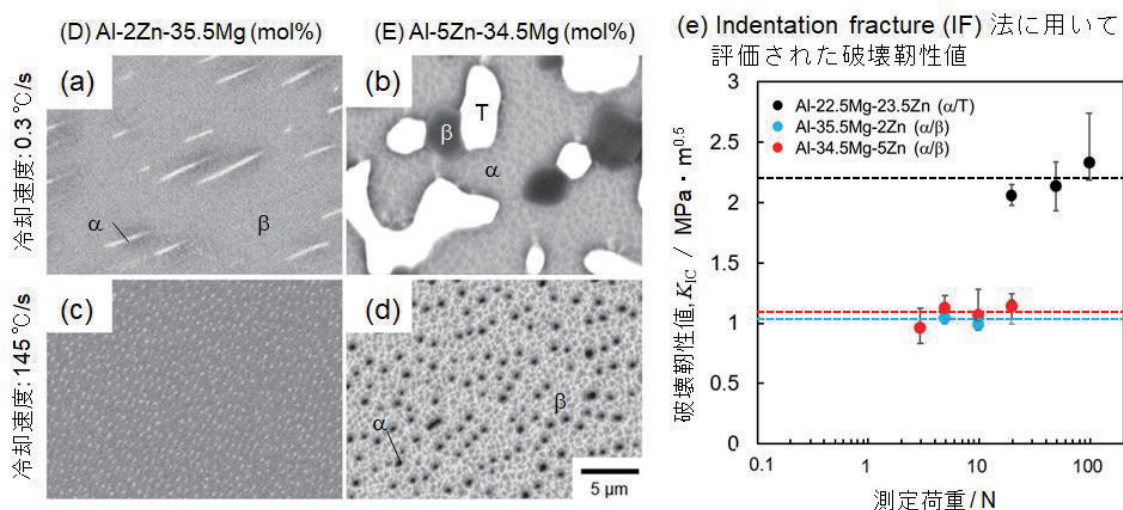


図 11 (a) Al-Zn-Mg 3 元系状態図における液相線投影図上にプロットした設計合金の組成と (b)  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> 相の結晶構造。

前述した熱力学計算に基づいた計算状態図を利用して、 $\alpha/\beta$  2相の共晶組成に相当する Al-35.5Mg-2Zn (mol%) と $\alpha/\beta/T$  3相の共晶組成に相当する Al-34.5Mg-5Zn (mol%) の合金組成を設計した。それらの合金組成を、**図 11(a)**の(D)と(E)としてプロットした。Al-35.5Mg-2Zn 合金では、共晶温度 (450°C) 以下で約 80%の $\beta$ 相の晶出が予測される。また Al-34.5Mg-5Zn 合金では、共晶温度 (446°C) 以下で約70%の $\beta$ 相、約20%のT相の晶出が予測される。いずれの合金も共晶温度以下にて 50%以上の金属間化合物相が予測され、これらの合金においても高い体積率の金属間化合物相の晶出が期待できる。

これらの設計合金組成に秤量した原料を高周波溶解炉により溶解し、炉冷材と鑄込み材を溶製した。Al-35.5Mg-2Zn 合金と Al-34.5Mg-5Zn 合金における共晶組織内部の組織形態を示す SEM 反射電子像を **図 12(a-d)**に示す。 $\alpha/\beta$  2相共晶組成に相当する Al-35.5Mg-2Zn 合金の炉冷材 (**図 12(a)**) は、 $\beta$ 母相 (暗いコントラスト) 内において直径約 1  $\mu\text{m}$  の棒状 $\alpha$ -Al 相 (明るいコントラスト) が分布する組織形態を示す。本合金における $\alpha$ -Al 相の粗な分布状態は、10%程度と低い $\alpha$ 相の平衡体積率<sup>28)</sup>に対応する。冷却速度の増加に伴い、棒状 $\alpha$ 相は微細化し、 $\beta$ 母相内に比較的均一に分布する (**図 12(c)**)。Al-34.5Mg-5Zn 合金の炉冷材 (**図 12(b)**) は、直径 5  $\mu\text{m}$  程度の塊状の $\alpha$ 相 (暗いコントラスト) と T 相 (明るいコントラスト)、それらの周囲を取り囲む $\beta$ 相の 3相組織が観察された。本研究で得られた 3相組織は、共晶組織特有の幾何学的な形態<sup>29,30)</sup>を示さなかった。一方、鑄込み材 (**図 12(d)**) は母相中に暗いコントラストの相が分散する組織形態を呈した。X 線回折測定と詳細な元素分析の結果<sup>28)</sup>、この組織は Al-35.5Mg-2Zn 合金同様、 $\alpha/\beta$  2相共晶組織であることがわかった。本研究で作製した合金では、微細な $\alpha/\beta/T$  3相共晶組織は観察されなかった。



**図 12** (a, c) Al-35.5Mg-2Zn 合金と (b, d) Al-34.5Mg-5Zn 合金の (a, b) 炉冷材 (冷却速度: 0.3 °C·s<sup>-1</sup>) と (c, d) 鑄込み材 (冷却速度: 145 °C·s<sup>-1</sup>) の SEM 反射電子像と (e) Indentation Fracture 法を用いて測定された室温の破壊靱性値と測定荷重の関係。

溶製した各合金の破壊靱性値を評価するため、ビッカース試験機を用いた Indentation Fracture 法<sup>31)</sup>を実施した。Al-35.5Mg-2Zn 合金と Al-34.5Mg-5Zn 合金の鋳込み材 ( $\alpha/\beta$  2相共晶組織を持つ) 室温破壊靱性値を、測定荷重で整理した結果を図 12(e)に示す。なお比較として、 $\alpha/T$  2相共晶組織を持つ Al-22.5Mg-23.5Zn 合金の結果も併せて示す。いずれの合金においても、測定された破壊靱性は荷重に依らずほぼ一定値を示す。 $\alpha/T$  2相共晶合金 (Al-22.5Mg-23.5Zn) の破壊靱性値は  $2.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  であったが、 $\alpha/\beta$  2相共晶の Al-35.5Mg-2Zn 及び Al-34.5Mg-5Zn (急冷では $\alpha/\beta$  2相共晶) は  $1.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  と低い破壊靱性値を示した。これは脆性的な性質を持つことで知られる Al-Fe 化合物である  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  相の破壊靱性値 ( $1.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ )<sup>32)</sup> とほぼ同等であり、本合金の低い破壊靱性は母相である化合物相である $\beta$ 相の性質に起因していると考えられる。また、一般的なセラミックスである酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>33)</sup> の破壊靱性値が  $3\sim 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  程度であることを考えると、 $\alpha/\beta$  2相共晶合金の靱性は低いことがわかる。なお、Al-22.5Mg-23.5Zn 合金の破壊靱性値は測定荷重の増加に伴い若干増大する傾向にあるが、これは荷重増加に伴うき裂伝播長さの増大によって、き裂伝播が軟質な初晶 $\alpha$ 相の影響を受けたためと推察される。

## 6. おわりに

本課題研究は、Al-Zn-Mg 3元系における $\alpha/T$  2相共晶合金は既存の Al 合金よりも遥かに優れた高温強度を示し (図 9)、 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$  近傍の温度域では Ti 合金の比強度に匹敵することを示した (図 10)。また Al-Zn-Mg 3元系において低い密度を有する高 Mg 組成を用いた設計指針に基づき、高比強度の合金開発が可能であることを示す。一方、低密度を有する  $\alpha/\beta$  共晶合金は $\alpha/T$  共晶合金より低い破壊靱性を示す。その要因は、 $\alpha/\beta$  2相共晶合金の高い $\beta$ 相の体積率 (図 11(c, d)) だけでなく、 $\beta$ 相の複雑な結晶構造に起因すると考えられる (図 11(b))。一般に、塑性変形の素過程である転位運動に要するパイエルス応力は、転位のバーガスベクトルの大きさやすべり面間隔に大きく依存する。 $\beta$ 相は 1832 個の原子を内包する著しく大きな単位胞を有する (図 11(b))<sup>25)</sup>。この複雑な結晶構造は、転位の大きなバーガスベクトルと転位運動には複雑な転位の分解が必要であることを示唆し、 $\beta$ 相の塑性変形が極めて困難であることを示す。また Al-Mg-Zn 3元系状態図 (図 11(a)) に基づくと、 $\beta$ 相のモル分率はいずれの組成においても 8 割程度と予測されるため、共晶反応を利用した $\alpha$ 相と平衡する $\beta$ 相の体積率を大きく制御することは困難である。したがって、破壊靱性の観点から、Al-Mg-Zn 3元系鋳造合金設計において脆性的な $\beta$ 相は晶出を抑制する必要がある。今後、比較的高い室温破壊靱性を示す $\alpha/T$  2相共晶組織の制御が高温強度と破壊靱性の両立に必要であり、第 4 添加元素<sup>34)</sup>による $\alpha$ 相と T 相間の分配制御を通じた T 相体積率の制御が考えられる。

## 参考文献

- 1) 茨木誠一:ふえらむ, 21 (2016), 106-112.
- 2) 小柳禎彦: ふえらむ, 21 (2016), 113-117.
- 3) 記念出版部会: アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 431-530.
- 4) 高田尚記, 石原雅人, 岡野大幹, 小橋 眞: 軽金属学会 第 132 回春期大会講演概要, (2017), 203-204.
- 5) D. Petschke, F.Lotter, T. E. Staab: *Materialia*, 6 (2019), 100341.
- 6) K. Yu, W. Li, J. Zhao: *Mater. Sci. Eng. A*, 368 (2004), 88-93.
- 7) R.C. Reed: *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge, (2006).
- 8) J. H. Perepezko: *Science*, 326 (2009), 1068-1069
- 9) A. De Luca, D.N. Seidman, D.C. Dunand: *Acta Mater.* 144 (2018), 80-91.
- 10) M. Yi, P. Zhang, C. Yang, P. Cheng, S. Guo, G. Liu, J. Sun: *Scripta Mater.* 198 (2021), 113838.
- 11) H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, (2000).
- 12) 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋 眞: *まてりあ*, 61(4), (2022), 195-201.
- 13) N. Takata, M. Ishihara, A. Suzuki, M. Kobashi: *Mater. Sci. Eng. A* 739 (2019), 62-70.
- 14) N. Takata, R. Takagi, R. Li, H. Ishii, A. Suzuki, M. Kobashi: *Intermetallics*, 139 (2021), 107364.
- 15) B. Chalmers 著, 岡本平, 鈴木章 共訳, *金属の凝固*, 丸善, (1971), pp. 173-123.
- 16) L. Tarschisch, A.T. Titow, F.K. Garjanow, *Phys. Z. Sowjetunion*, 5 (1934), 503-510.
- 17) P. Villars, *Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic phases Vol. 1*, ASM International, Materials Park, Ohio (1997), p. 423.
- 18) G. Bergman, J.L.T. Waugh, L. Pauling: *Acta Crystal.*, 10 (1957), 254-259.
- 19) W. Sun, F.J. Lincoln, K. Sugiyama, K. Hiraga: *Mater. Sci. Eng. A* 294-296 (2000), 327-330.
- 20) P. Liang, T. Tarfa, J. A. Robinson, S. Wagner, P. Ochin, M. G. Harmelin, H. J. Seiferta, H. L. Lukasa, F. Aldinger, *Thermo. Acta*, 314 (1998), 87-110.
- 21) 林 直宏, 中島一喜, 榎木勝徳, 大谷 博: *日本金属学会誌*, 84 (2020), 141-150.
- 22) N. Takata, T. Okano, A. Suzuki, M. Kobashi: *Intermetallics*, 95 (2018), 48-58.
- 23) N. Takata, T. Okano, M. Aikawa, A. Suzuki, M. Kobashi, K. Hagihara: *Intermetallics*, 124 (2020), 106881.
- 24) 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的構造材料」研究開発成果報告書(2019), [https://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/dl/seika\\_houkoku201901.pdf](https://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/dl/seika_houkoku201901.pdf).
- 25) S. Samson: *Acta Crystal*, 19 (1965), 401-413.
- 26) K. Ito, M. Kumagai, T. Hayashi, M. Yamaguchi: *Scripta Mater.* 49 (2003), 285-290.
- 27) J. A. V. Farje, H. Matsunoshita, K. Kishida, H. Inui: *Mater. Charact*, 148 (2019), 162-170.



- 28) 岡野直輝, 相川宗也, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋 眞: 軽金属, 72(3) (2022), 79-87.
- 29) P. Steinmetz, A. Dennstedt, M. Serefoglu, I. Sargin, A. Genau, U. Hecht : Acta Mater. 157 (2018), 96-105.
- 30) N. Takata, N. Sekido, M. Takeyama, J.H. Perepezko, M. Follett-Figueroa, C. Zhang : Intermetallics, 72 (2016), 1-8.
- 31) Y. K. Song, R.A. Varin: Intermetallics, 6 (1998), 379-39.
- 32) 塚原齊史, 高田尚記, 小林覚, 竹山雅夫 : 鉄と鋼 102(2) (2016), 89-95.
- 33) 淡路英夫, 松永拓也, 崔成珉 : 日本金属学会誌, 70 (2006), 59-66.
- 34) 石井大貴, 高木力斗, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋 眞: 軽金属, 71(7) (2021), 275-282.

## II. 主要な研究成果

1. Naoki Takata, Taiki Okano, Motonari Aikawa, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Koji Hagihara, Morphology and mechanical properties of the T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> phase in the eutectic microstructure of Al–Zn–Mg ternary alloys, *Intermetallics*, Vol. 124 (2020), 106881. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106881>
2. Naoki Takata, Rikito Takagi, Ruoqi Li, Hiroki Ishii, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Precipitation morphology and kinetics of T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> intermetallic phase in Al–Mg–Zn ternary alloys, *Intermetallics*, Vol. 139 (2021), 107364. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107364>
3. 石井 大貴, 高木 力斗, 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, Al-Mg-Zn 3 元系耐熱合金の析出に及ぼす第 4 元素添加の影響, *軽金属*, 71 巻 7 号 (2021) 275-282. <https://doi.org/10.2464/jilm.71.275>
4. 岡野 直輝, 相川 宗也, 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, Al-Mg-Zn 3 元系の共晶反応を利用した Al 基鋳造合金の凝固組織と室温破壊靱性, *軽金属*, 72 巻 3 号 (2022) 79-87. <https://doi.org/10.2464/jilm.72.79>
5. 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 計算状態図を基にした耐熱アルミニウム鍛造合金の設計と組織制御, *まてりあ*, 61 巻 4 号 (2022) 195-201. <https://doi.org/10.2320/materia.61.195>
6. Hiroki Ishii, Rikito Takagi, Naoki Takata, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Influence of Added Fourth Elements on Precipitation in Heat-Resistant Al-Mg-Zn Ternary Alloys, *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 4, (2022) 513-521. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-L2021021>

### III. 総括と今後の展望

本課題研究では、自動車エンジン用ターボチャージャの圧縮機インペラ部材などの適応温度を 300°C まで向上させる全く新たな耐熱アルミニウム (Al) 合金の開発を見据え、ニッケル (Ni) 基超合金に代表される耐熱材料の組織形態に着想を得て、凝固に伴う共晶反応を利用した 50% 以上の高体積率の強化相を導入した Al 鋳造合金の設計を試みた。既存の熱力学データベースを利用した Al-Zn-Mg 3 元系計算状態図に基づいて、設計合金の設計を実施した。実際に製造した設計合金の組織形態や高温強度、更なる高比強度化 (合金の低密度化) に向けた改良合金設計の取り組みを実施した。

その結果、Al-Zn-Mg 3 元系における  $\alpha$ /T 2 相共晶合金は既存の Al 合金よりも遥かに優れた高温強度を示し、150°C ~ 200°C 近傍の温度域では Ti 合金の比強度に匹敵することが明らかとなった。また合金の室温破壊靱性の観点から、Al-Zn-Mg 3 元系鋳造合金設計において脆性的な  $\beta$  相は晶出を抑制する必要がある。

Al-Zn-Mg 3 元系合金において、比較的高い室温破壊靱性を示す  $\alpha$ /T 2 相共晶組織の制御が高温強度と破壊靱性の両立に必要である。その特性の両立には、第 4 添加元素による  $\alpha$  相と T 相間の分配制御を通じた T 相体積率の制御が必要と考えられる。

#### IV. 謝辭

本研究は、軽金属奨学会 課題研究（研究題目：耐用温度 300℃を実現する鋳造アルミニウム基超合金の設計と組織形態制御）の支援を受け、実施されました。

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 小橋 眞教授と鈴木飛鳥助教と共同で実施されました。また、同学大学院生の岡野大幹氏（現：日本製鉄㈱）、相川宗也氏（現：ブラザー工業㈱）、岡野直輝氏、崎啓人氏と共に実験を行った研究成果です。設計合金の一方向凝固材は、名古屋工業大学 萩原幸司教授によって作製頂きました。熱力学計算に関して、㈱材料設計技術研究所 橋本清氏から有益なご助言を頂きました。

以上の方々に、特記して感謝の意を示します。