

共晶工学デザインによる
双晶型制振性アルミニウム耐熱鑄造合金の創製

東北大学 大学院工学研究科

准教授 安藤 大輔

目次

I.	研究の概要	3
I.1	研究背景およびこれまでの研究	4
I.2	マルテンサイト変態する Al 基金属間化合物相の探索	6
I.3	機械学習による耐熱 Al 合金の探索	11
I.4	その組み合わせと共晶組織制御	21
I.5	おわりに	23
参考文献		
II.	研究の成果	26
III.	総括と今後の展望	28
IV.	謝辞	30

I. 研究概要

I.1 研究背景およびこれまでの研究

アルミニウム(Al)およびその合金は、軽量性、耐食性、加工性に優れ、航空宇宙、自動車、建築、電子機器など多岐にわたる分野で広く利用されている構造材料である。特に、近年の省エネルギー化や環境負荷低減の要請に伴い、軽量化を目的とした金属材料の需要が急速に高まっており、Al 合金への期待はますます大きくなっている。

一方で、従来の Al 合金は、融点が約 660°C と比較的低く、高温環境下における機械的強度やクリープ特性に限界があることが知られている。一般的な Al-Si 系や Al-Mg 系鋳造合金では、実用可能な温度範囲はおおよそ 150~200°C 程度にとどまり、それ以上の高温域では強度の著しい低下や寸法安定性の悪化が生じる。このため、従来の Al 合金では対応が困難であった 300°C 以上の高温環境下でも長期にわたり安定して使用可能な耐熱 Al 合金の開発が求められている[1]。耐熱性を向上させるための主なアプローチとしては、金属間化合物や析出強化相の形成による強化[2, 3]、微細粒構造制御[4]、酸化物分散強化 (ODS) 技術の適用[5]、ならびに積層造形 (Additive Manufacturing) 技術による新材料の創製[6]などが挙げられる。

ごく近年、アメリカで Al-Ce 系の高温強度に優れた Al-Al₁₁Ce₃ 共晶合金が開発され注目されている[7-10]。この共晶合金には、高融点($T_m=1253^{\circ}\text{C}$)の金属間化合物の Al₁₁Ce₃ が体積分率で 14% 含まれており、室温での強度は既存 ADC12 に比べて低いが、300°C までその強度が維持できるために耐熱性に優れている。現在では、Al 母相を固溶・析出強化した合金開発が活発になされている。Ce が添加元素として注目を集める理由のひとつがアメリカでのレアアース元素戦略であり、使い道に乏しいがレアアース鉱石中に多量に含まれる Ce の有効活用になっている。しかし、Ce は比重が 6.77 と Al の 2.70 と比較して重いため Al-Al₁₁Ce₃ 共晶組成 (17.8wt%Ce) 合金では 3.02 になってしまい、軽量性を損ねてしまっている。

そこで、本研究では Al₁₁Ce₃ と同じ Al₄Ba 型の結晶構造を持つ Al₄Ca に注目した。Al₄Ca の融点は 701°C で Al₁₁Ce₃ には劣るが、Al の融点よりも高いので使用環境下では十分な熱的安定性があり、Ca の比重は 1.55 のため Al-Al₄Ca 共晶組成 (7.6wt%Ca) では 2.56 と純 Al よりも軽くなる。共晶組成では Al₄Ca の体積分率は 31% を占めることから、Al-Al₁₁Ce₃ 共晶合金よりも高強度で耐熱性にも優れる可能性があると考えた。ここで過去の Al-Al₄Ca 共晶合金の研究は、1970 年代に低温(150°C)での超塑性化に終始し、強度が出ない一方向凝固での集合組織制御材での実施が中心であった[11]。近年では、Al-Ca 系合金において、強加工などによって Al₄Ca を微細分散させた強度・延性バランスのある合金の開発

[12]がなされているが、Al-Al₄Ca のラメラ間隔及び共晶コロニーを微細化させ高強度化を目指した合金設計を行うことは検討されていない。

一方で、この研究では Al₄Ca の別の性質にも注目している。1979 年に、Al₄Ca 相が正方晶から単斜晶にマルテンサイト変態するという報告がなされている[13]。この報告では、比熱測定や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によりマルテンサイト変態に似た組織を観測しているが、逆変態は観測できていない。これ以降も Al₄Ca 相のマルテンサイト変態に関する報告は数本出ているものの、詳細はわかっていないのが現状であった。我々の事前実験において、ヤング率に注目すると、Al₄Ca のヤング率が 20GPa と異常に小さく、Al-Al₄Ca 共晶合金でその体積分率を増やすとヤング率は減少することが明らかになった。一方で、Al₄Ca に微量 Ce 添加するとヤング率は高く、その体積分率を増やせばヤング率も同様に増加することに気が付いた。これは Al₄Ca 相が応力誘起マルテンサイト変態して、見かけ上のヤング率が低くなり、微量元素添加でマルテンサイト変態温度が変化して応力誘起変態できなくなるからではないかと考えた。さらに詳細な研究を実施し、昇温・降温 in-situ XRD で正方晶から単斜晶への変態を明確に捉え、負荷・除荷 in-situ XRD で応力誘起変態及びその逆変態を確認し、Al₄Ca は非熱弾性型マルテンサイト変態することを明らかにしている。マルテンサイト変態する材料は双晶型制振特性を持つので、Al-Al₄Ca 共晶合金に制振という機能性を付与できると考えた

つまり本研究では、Al 合金において、Al 母相と高融点金属間化合物相との微細共晶組織と、その金属間化合物相のマルテンサイト変態による双晶型制振特性により、300°Cでの耐熱性の向上およびコーティングレスでマグネシウム合金並みの制振性を併せ持つ铸造合金を創製するための共晶工学デザインを提案する。共晶工学デザインは本研究における造語であり、母相と機能性を有する金属間化合物相との共晶組織（母相との界面や金属間化合物相の組成など）をデザインすることで、既存の合金にはない特性を持たせることを意味する。ここで金属間化合物相として、Al 基で相変態しうるものの探索も行うこととした。さらに、近年では第一原理計算や機械学習などのデータ駆動型材料設計の導入により、従来の経験則に頼らない革新的な合金設計も進展している。そこで、耐熱 Al 合金を機械学習により探索することを行った。以上から、既存の ADC12 铸造 Al 合金を超える『耐熱性』に加えて、軽金属でライバルの Mg 合金にはあるが Al 合金にはない『制振性』を付与した革新的な材料を創製することを、①マルテンサイト変態する Al 基金属間化合物相の探索②機械学習による耐熱 Al 合金の探索および③その組み合わせと共晶組織制御の観点から研究を行った。

I.2 マルテンサイト変態する Al 基金属間化合物相の探索

Al_4Ba 型結晶構造の金属間化合物のうち、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ や $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ は高温で結晶構造が変化することが状態図からも明らかであるが、 Al_4Ca 、 Al_4Sr 、 Al_4Ba ではその限りではない。これまでの事前実験により Al_4Ca は 110°C 程度に変態温度をもつマルテンサイト変態が生じることが明らかになったが、 Al_4Sr 、 Al_4Ba にはそのような報告はない。しかしながら、液体 He を用いた電気特性の研究で Al_4Sr が -186°C で結晶構造変態することを示唆した報告 [14] がある。よって、申請者は Al_4Ca のマルテンサイト変態よりも変態温度が高いと予想される Ce や La と、逆に低いと予想される Sr や Ba を用いて、 Al_4Ca の変態温度を制御することを当初提案していたが、耐熱 Al として使用する場合の Al_4Ca の高い振動吸収能が 100°C 前後に存在していたために Al_4Ca に注力して研究を行った。

また、Al 基金属間化合物において無拡散変態の存在が示唆されている Al_3Mg_2 についてもその振動吸収能について調査した。図 1 [15] は Al-Mg 二元系状態図であり、中間相として金属間化合物がいくつか存在している。このうち β - Al_3Mg_2 は約 35.1~37.5wt.%Mg を含む金属間化合物である。この β - Al_3Mg_2 は 1 辺の長さが $28.242\text{ \AA}$ の立方格子中に 1168 個の原子を含む非常に複雑な結晶構造を持ち [16]、無拡散変態をする可能性示唆されている。Al-36.3wt.%Mg の場合、立方晶相の β - Al_3Mg_2 が 214°C 以下では菱面体晶 β' - Al_3Mg_2 に相変態すること [17]、この変態温度は Mg 含有量によって変化することが報告されている [18]。さらに、図 2 はその報告における室温での Al-35.8wt.%Mg の TEM 像であるが、ラメラ状組織を有する変態領域が存在し、これが無拡散変態で、マルテンサイト変態であると示唆されている要因である。本研究では、この無拡散変態が振動吸収性に寄与するかについて調査した。

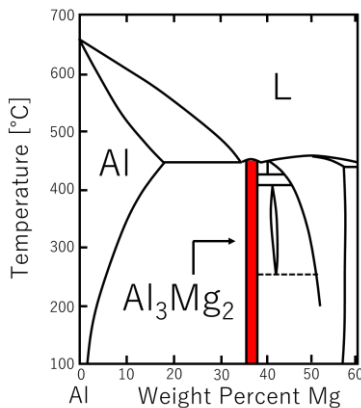


図 1 Al-Mg 二元系状態図

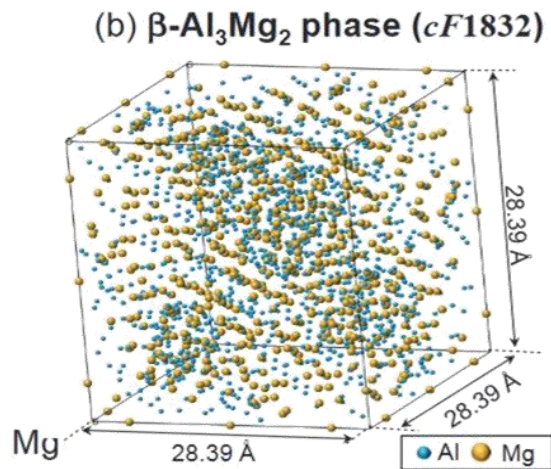


図 2 Al_3Mg_2 の複雑構造(Samoson 相)

はじめに Al_4Ca に関する結果を示す。 Al_4Ca の制振性を調査するために、粗大な Al_4Ca 片がたくさん含まれる鋳塊を準備した。その手法は、タンマン管に母合金を入れ、石英管内で Ar 雰囲気の下で液相 - 固相線の温度間をゆっくりと 1 週間かけて冷却することで得た。母合金組成は $\text{Al}-7\text{at.}\%\text{Ca}$ と、Sr の添加効果を検証するために $\text{Al}-6.9\text{at}\%\text{Ca}-0.35\text{at}\%\text{Sr}$ とした。図 3 に $\text{Al}-6.9\text{at}\%\text{Ca}-0.35\text{at}\%\text{Sr}$ で得られた粗大な Al_4Ca 相を示す。振動吸収性については、この粗大な Al_4Ca 片を含む領域での測定を行った。このとき、Sr 添加試料においては Al 母相中には Ca, Sr は固溶しておらず、 $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Sr})$ として存在していた。制振性は DMA により測定した。温度範囲を $50-250^\circ\text{C}$ として、降温時の $\tan \delta$ を図 4 に示した。一般的に、Al の DMA 測定をすると高温では粒界すべりが発生して $\tan \delta$ の著しい上昇がみられるが、青線で示した Al-Ca 系、オレンジ線で示した Al-Ca-Sr 系ともに 100°C 付近に大きなピークを持ち、一旦大きく減少したのちに、温度上昇とともに再び増加する傾向がみられた。これは温度上昇によって Al_4Ca のマルテンサイト相である Monoclinic 構造からオーステナイト相の Tetragonal 構造へと相変態したことに起因していると考えている。つまり、 100°C 付近まではマルテンサイト相内にある双晶界面の移動によって良好な制振性が得られている。

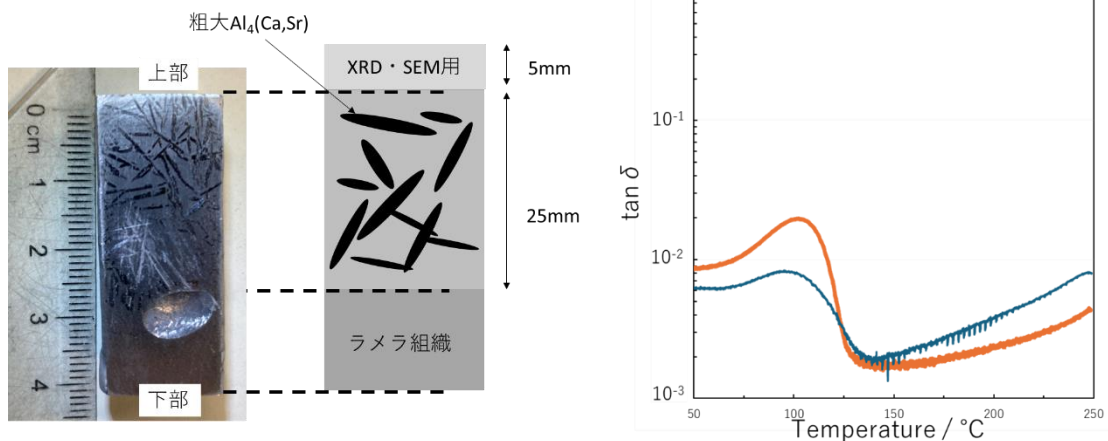


図 3 粗大な $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Sr})$ を含むバルク体 図 4 (青) Al_4Ca 及び(橙) $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Sr})$ の DMA 結果

つぎに $\text{Al}-\text{Al}_4\text{Ca}$ 二相合金の振動吸収性を示す。 Al_4Ca 相の分率は Ca 添加量によってコントロールし、共晶組成の $7.6\text{wt.}\%$ に加えて過共晶組成の $10, 15\text{wt}\%$ を作製した。各々の Al_4Ca の体積分率は $31.2, 40.5, 62.0\%$ であった。また、図 5 で示すように共晶部は Al と Al_4Ca のラメラ組織を呈し、ある大きさのコロニーを形成していた。このコロニーの周囲には母相 Al と方位関係がないであろうブロック状の Al_4Ca が存在していた。過共晶組成で

は同様の共晶組織に加えて、粗大で扁平状 Al_4Ca が初晶として形成されていた。図 6 に XRD の結果を示す。共晶組成では室温で安定なはずのマルテンサイト相である Monoclinic 構造に加えて、高温安定相（オーステナイト相）の Tetragonal 構造も多く存在することがわかった。一方で、過共晶では Ca 添加量が増えると Monoclinic 構造が増えていくことから、共晶組織の Al_4Ca は Al による拘束によって室温でも高温安定相が維持されていると考える。つまり、母相と方位関係を持たずに粗大に析出する Al_4Ca の低温相であるマルテンサイト相になるが、母相と方位関係を持ってラメラ状に形成する Al_4Ca は casting 後であるにも関わらず高温相のオーステナイト相が維持されており、制振性はマルテンサイト相の方がよい傾向にあるので仮に同体積の Al_4Ca が含まれていたとしてもその制振性は低くなる傾向にある。次に図 7 に一般的な Al 合金と Al_4Ca 共晶合金の制振性について示す。ここで、純 Al に近い組成の 1000 系が室温でも高い振動吸収性を示しているように見えるが、柔らかすぎることで塑性変形したことに起因しており正しい値ではない。 casting Al 合金の代表である ADC12 と比較すると、室温での振動吸収性は Al- Al_4Ca 共晶合金の方が高いことがわかる。また、ADC12 は 100°C くらいから $\tan \delta$ の値が増えていくがこれは塑性変形や粒界すべりが生じていることを示しており、Al- Al_4Ca 共晶合金の方が耐熱性に優れていることも示している。次に図 8 に振動吸収性の Ca 添加濃度依存性について示す。添加濃度がふえると 120°C ほどに現れる $\tan \delta$ のピークが大きくなっていることがわかる。これは Ca 添加量を増やすとマルテンサイト相の Al_4Ca が増えること、さらに温度を上げるとオーステナイト相へと相変態して振動吸収性は小さくなることを示している。ここで、冷間圧延することでラメラ構造を呈する共晶組織を加工することで、 Al_4Ca はマルテンサイト変態することが分かっており、その振動吸収性も大きくなる。

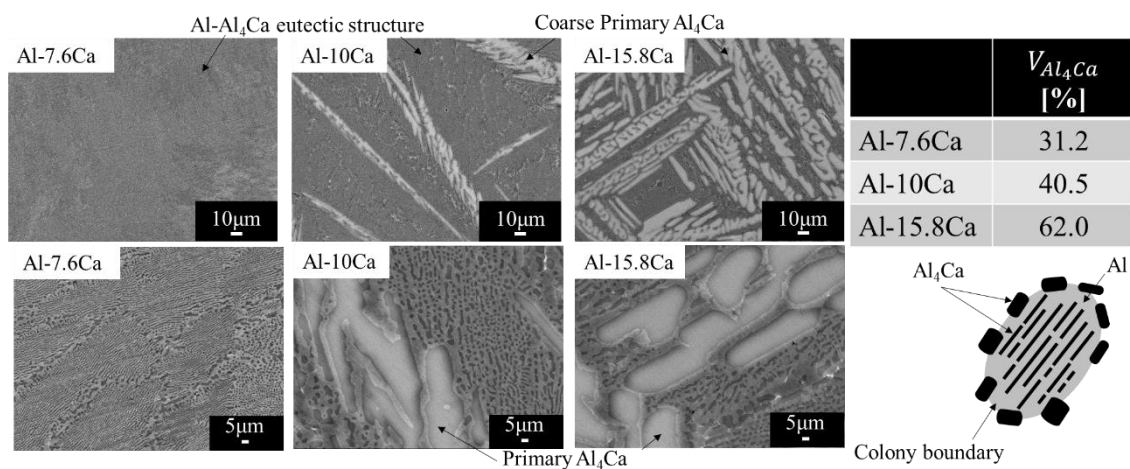


図 5 Al-xCa 合金 casting 材の SEM/BSE 像および Al_4Ca の体積分率と形態のモデル図

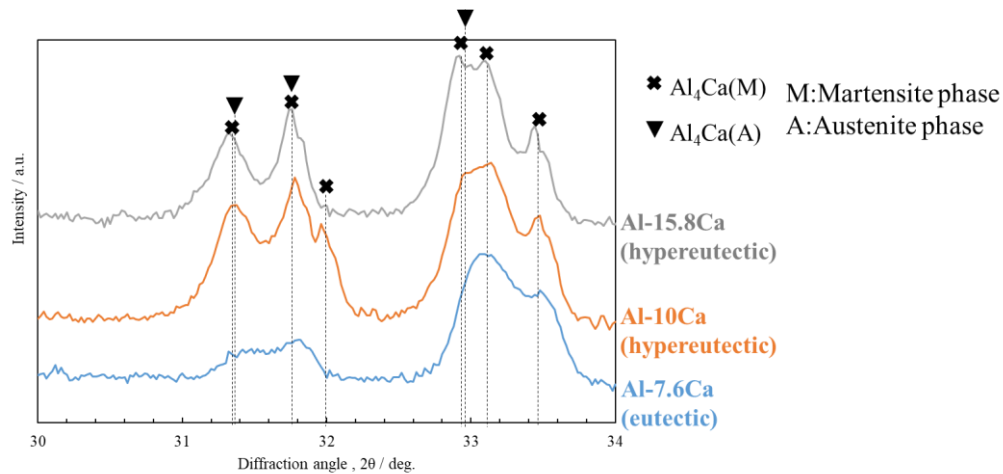


図 6 Al-xCa 合金鋳造材の XRD 結果

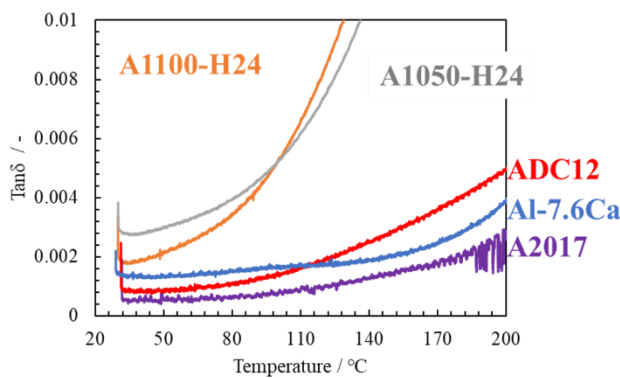


図 7 各種 Al 合金の DMA 結果

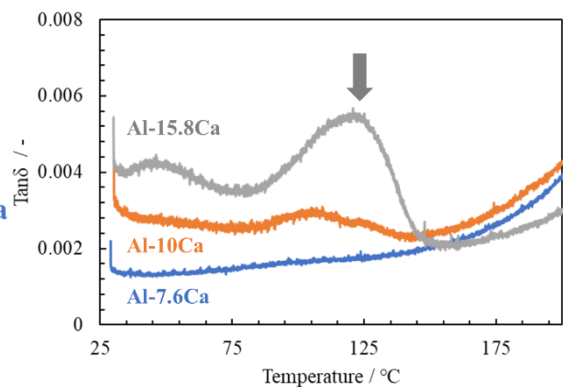


図 8 Al-xCa 合金の DMA 結果

つぎに、 Al_3Mg_2 の結果について示す。状態図より Al との共晶組織を得ることは困難であるため、 Al_3Mg_2 単相および Al-20wt%Mg を 400°C で溶体化したのちに 200°C で時効することで Al- Al_3Mg_2 二相組織を準備した。 Al_3Mg_2 の DSC の結果を図 9 に示す。 $220 - 250^\circ\text{C}$ の間で相変態に起因する吸熱および発熱ピークが観測された。DMA にて振動吸収性を評価すると、この相変態が生じる温度域に非常に大きなピークが生じることがわかった(図 10)。しかしながら、 Al_3Mg_2 は 350Hv と非常に硬く、脆いためにそのまま使用することは困難である。続いて、図 11 に得られた Al- Al_3Mg_2 二相組織を示す。およそ 1 : 1 の体積分率で Al- Al_3Mg_2 が存在していることがわかり、大きな Al_3Mg_2 は鋳造時に、Al 内の微細な Al_3Mg_2 は時効で生じたものである。この場合には温間圧延も可能であり、室温で数%の塑性変形も可能である。 Al_3Mg_2 単相と同様に DMA にて相変態に起因するピークが

観測されたものの、温度上昇に伴う $\tan \delta$ の上昇も大きい(図 12)。これは Al 母相の変形によるものであるので、高温強度上げるような試みをすることで改善されると思われる。

以上のことから、相変態を生じる Al 基金属間化合物は大きな振動吸収性が得られることがわかった。この研究では Al_4Ca に注目して、②の機械学習を用いた耐熱 Al 合金の探索と合わせることで耐熱性と振動吸収性を併せ持った合金の創製を目指した。

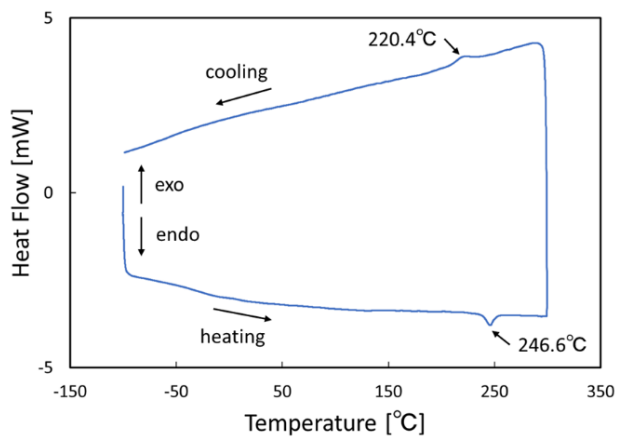


図 9 Al_3Mg_2 の DSC 結果

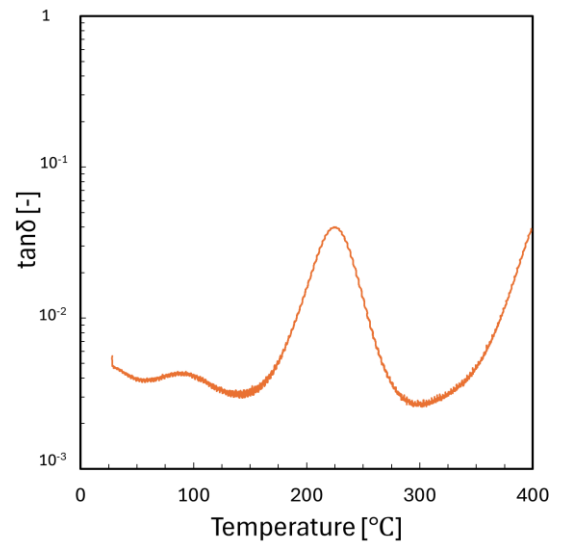


図 10 Al_3Mg_2 の DMA 結果

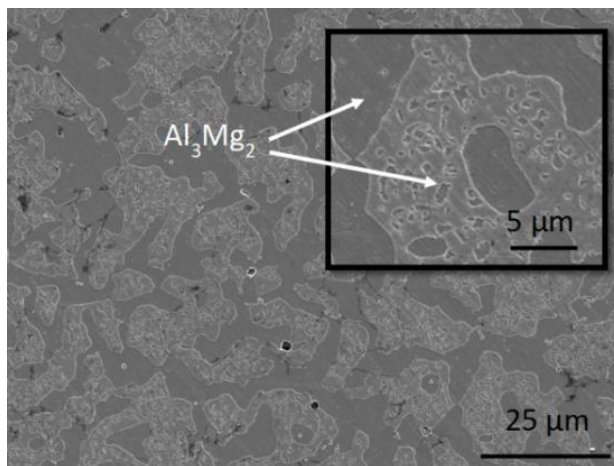


図 11 Al- Al_3Mg_2 二相組織

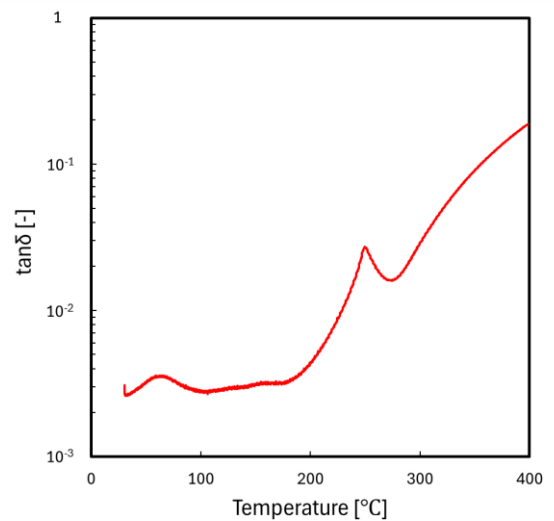


図 12 Al- Al_3Mg_2 二相組織の DMA 結果

I.3 機械学習による耐熱 Al 合金の探索

合金設計の歴史において、従来は試行錯誤に基づく手法が主流であった。しかし、計算データベースの登場により、解析・予測・発見が合金開発の中核的手法へと進化している。特に、近年の機械学習技術の発展は、計算材料科学の成長に強固な基盤を提供しており、膨大なデータを活用して有益な情報を抽出するための不可欠なツールとなっている[19-21]。機械学習は、材料特性の予測、組成の最適化、開発プロセスの高速化などにおいて、極めて有効である[22]。

機械学習が特に貢献している分野は、材料特性の予測と組成の最適化である。実験やシミュレーションによって得られたデータをもとに機械学習モデルを構築することで、強度[23]や靱性[24]などの特性を高精度で予測し、用途に適した合金設計が可能になる。さらに、ニューラルネットワーク(NN)やランダムフォレスト(RF)といったアルゴリズムは、相図解析[25]、相境界の特定[26]、相転移の予測[27, 28]にも応用され、熱力学的特性の理解に貢献している。

もちろんアルミニウム合金設計への機械学習応用も始まっている。7xxx 系合金では、Kriging を用いた最適化により 952MPa の強度が得られた[29]。Chaudry ら[30]は勾配ブースティング決定木(GBT)モデルにより時効条件下での硬度を予測し、MLDS を通じて高強度・高靱性材料の開発が進められている[24]。Juan ら[31]は、Sc 添加による 812MPa の引張強度を達成し、Lee ら[32]は NN と遺伝的アルゴリズム(GA)を組み合わせ、延性を損なわず 500MPa 超の鍛造合金を開発している。

本研究課題の Al 合金の耐熱性について考えると、従来の析出強化型合金では高温環境下での使用において構造安定性に課題があるため、耐熱性を重視した新規アルミニウム合金の開発では、熱的に安定な強化機構の導入が重要となる。たとえば、Al-Fe-V-Si 系合金に見られるような、熱安定性に優れた複合相（例： $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ ）を利用することで、300°C 以上でも高い強度を維持できる可能性がある[33]。しかし、この系の合金は急冷凝固を必要とするため、工業的な casting 工程には不向きであり、適用範囲が限られる。

そこで、本研究では、従来の casting プロセス（重力 casting や高圧 casting）に適合する非急冷系の合金設計を目指す。そのためには、拡散係数が小さく熱的に安定な中間相や、界面強化能を有する微細析出相の形成を促進する組成設計が必要となる。さらに、機械学習を活用することで、実験の手間を軽減しながら、有望な組成のスクリーニングを効率的に進めることが可能となる。

以上を踏まえ、本研究の目的は熱処理不要でありながら 300°C の使用温度で 200MPa 以

上の引張強度を有する鋳造アルミニウム合金の開発することであり、可能な限り希少元素を使用せず、商業生産に適した低コストかつ工業的鋳造プロセスに適合する組成設計について機械学習を活用した合金設計を行うことである。

はじめにデータセットの収集と特徴量の選択について記載する。データセットは既存の論文から得られた化学組成、熱処理条件、さまざまな温度での引張試験結果を 407 件のエントリーとして構成し、機械学習モデルの訓練に使用した。この際の主な合金元素は 15 種類であり、熱処理は 6 つのグループに分類されている。特徴量は各元素の物質固有の特徴を 63 の記述子で耐熱性との相関を機械学習させ、16 に絞った。この選択には相関に基づくスクリーニングと遺伝的アルゴリズムが用いている。このインプットデータを異なる機械学習アルゴリズムで比較し、最も効果的なモデルを選定した。最終的に、Extra Trees モデルが最も高い精度を示した。図 13 に機械学習の流れを示しておく。

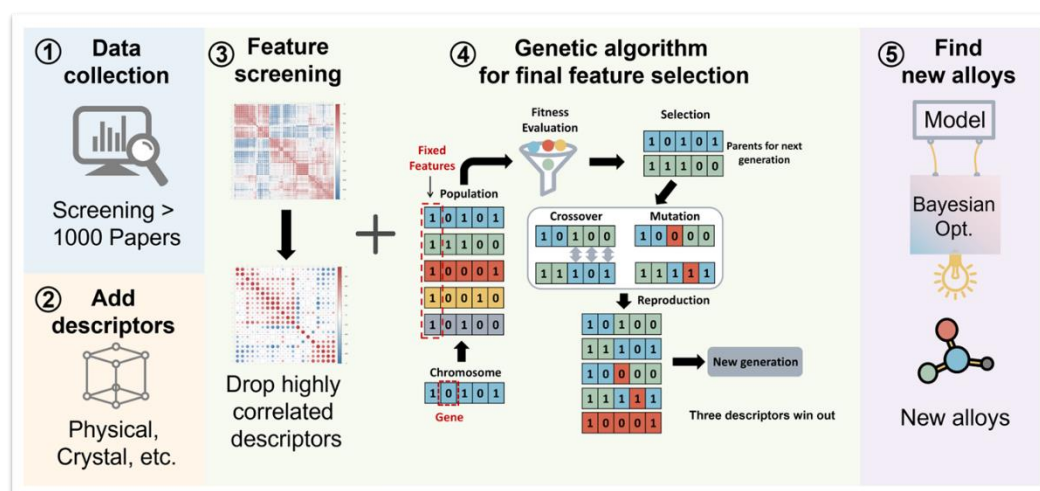


図 13 本研究における機械学習の流れ模式図

また、図 14 には最終的に得られたアルゴリズムでの訓練データとテストデータの相関について示した。 $R^2=0.92$ の非常に精度の高い予測ができています。このアルゴリズムを用いて、Sc などの希少な元素を含まず、「4 元系合金」と指定して表で示す元素を記載のステップで上限(インプットデータでのおおよそ最大値)を設けて新合金の予測を行った結果を表 1、2 に示す。この機械学習モデルから提案された合金はいずれも共晶系であり、共晶組織が耐熱性をもつことを示唆する結果であった。ここで、この機械学習モデルには意図的に Al-Al₄Ca 系などの Al₄Ba 型の金属間化合物との共晶組織でのデータはエントリーモデルに含めていないことを追記する。自分たちの耐熱性のよい組成でのデータをインプットデータとして利用して、結果が自分たちのデータに引っ張られることを避けるためであ

る。

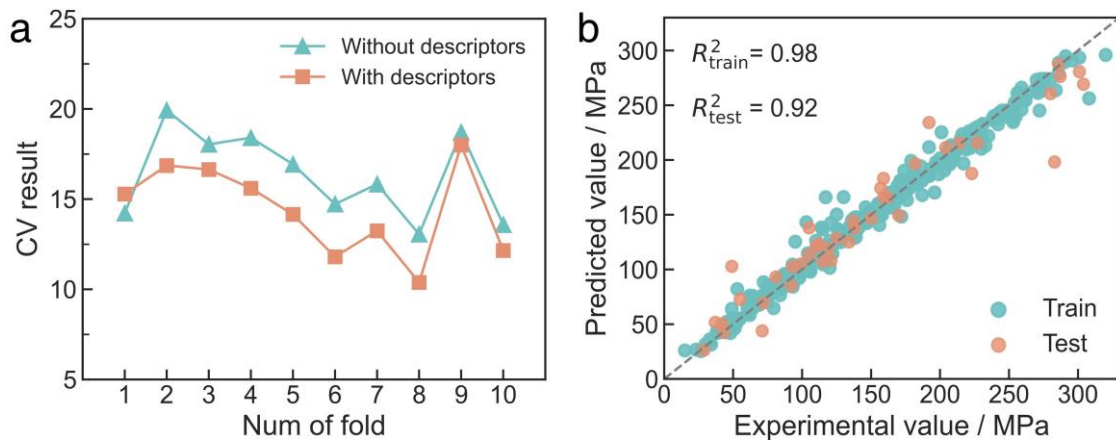


図 14 (a) 追加の記述子がある場合とない場合の 交差検証(CV)結果の比較
(b) トレーニングセットとテストセットに基づく予測値 - 実測値の適合度

表 1 機械学習の予想に用いた元素種およびその上限値と検証ステップの一覧

	Cu	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Ni	Ti	Zr	Cr	Ce	La	V	Mo
Limit wt. %	5	12	4	2	0.5	5	6.4	0.25	0.3	0.85	12	12	0.65	0.55
Step	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.2	0.1	0.01	0.01	0.05	0.1	0.1	0.05	0.05

表 2 本研究で得られたアルゴリズムから予想される耐熱性が高い Al 合金の Top 4

Alloy	Al	Cu	Si	Ni	Ti	V	Predicted UTS/ MPa
ANTV	Bal.			5.8	0.24	0.55	146.1
ACTV	Bal.	3.1			0.24	0.65	149.1
ASTV	Bal.		7.55		0.21	0.45	149.9
ASCV	Bal.	1.4	7.05			0.5	143.7

実際に提案された合金、約 25 g、を高周波溶解炉で溶解し、SUS430 の鋳型で鋳造した。精密カッターで短冊状に切り出して、引張試験片を作製した。図 15 で示すように提案された合金は、300℃での引張試験において優れた高温強度を示した。特に ASCV 合金が最も高い強度を示した。また、表 3 に機械学習での 300℃での最大引張応力の予測値、実際のデータの比較値を示したが、予想と大きなズレはなかった。

このモデルにおいて、添加元素や試験温度がどのように機械特性に影響を与えているかを可視化する SHAP 法で示したものが図 16 である。この図から高温での試験はもちろん最大引張応力を下げる要因になるが、Ti と V を同時添加することが重要そうであることが示唆された。これら機械学習の結果はあくまでも予想に基づいて、実際に測定したら高強

度であったというだけなので、各共晶系合金に Ti, V がどのような影響を与えているかの調査を行った。

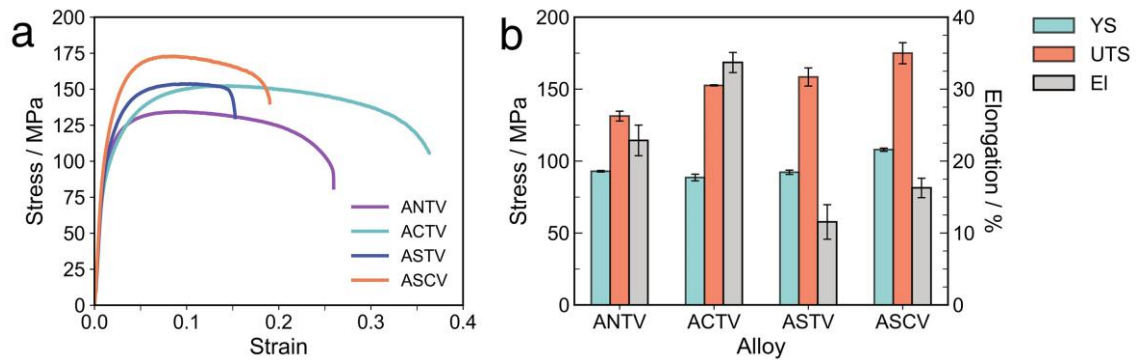


図 15 機械学習で予想された耐熱 Al 合金の 300°C 下での引張試験結果

表 3 機械学習での予測値と実験による実測値との比較

Alloy	Pred. value / MPa	Exp. value / MPa	Bias / %
ANTV	146	131 ± 3	11.3
ACTV	149	153 ± 1	2.3
ASTV	150	158 ± 5	5.4
ASCV	144	175 ± 6	17.8

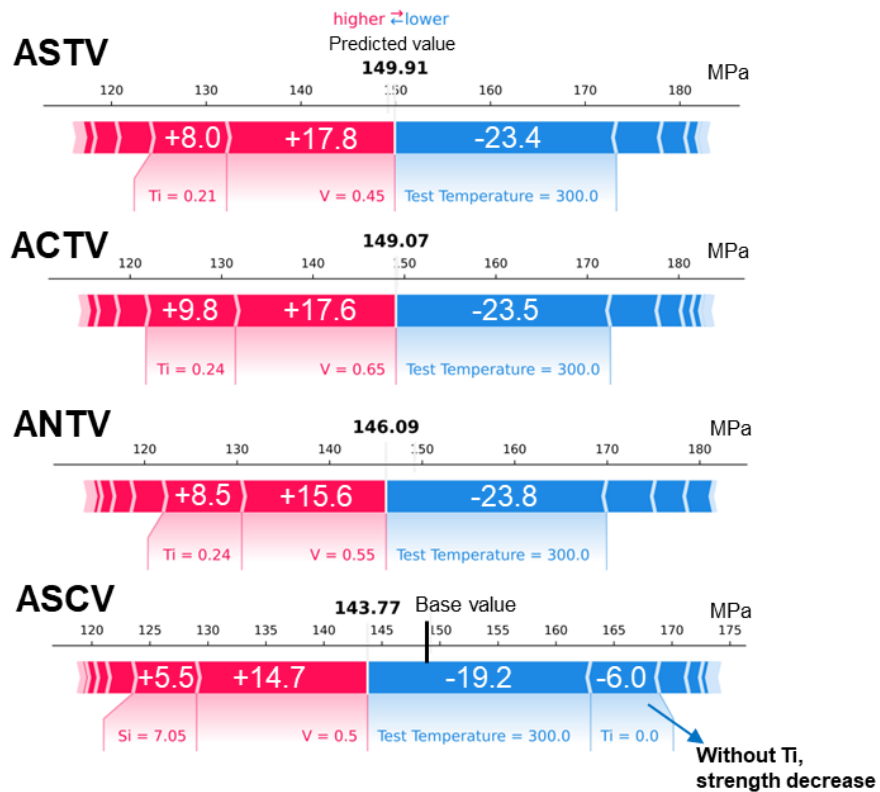


図 16 SHAP 法による機械学習モデルで 300°C 下の UTS に与えている各種影響の可視化

まず Al-Si 系合金における Ti, V の添加効果について示す。表 4 で示した組成の Al-Si 系共晶合金を溶解・ casting を行い、組織観察した結果を図 17 に示す。Ti および V の添加によって Al-Si 共晶組織が微細化していることがわかる。特に V を添加すると、共晶内に V を含む析出物が形成され、共晶組織を分断している様子が観察された。XRD で析出相の同定を行うと、 Al_{10}V であるとわかった(図 18)。これら合金の機械特性を図 19 および表 5 に示す。Ti や V の単独添加よりもその両方を添加した場合の方が高強度であることがわかる。

表 4 Al-Si 系共晶合金の組成とその略称

Alloy	Composition (wt. %)			
	Al	Si	Ti	V
A7S	Bal.	7.0		
A7ST	Bal.	7.0	0.2	
A7SV	Bal.	7.0		0.5
A7STV	Bal.	7.0	0.2	0.5

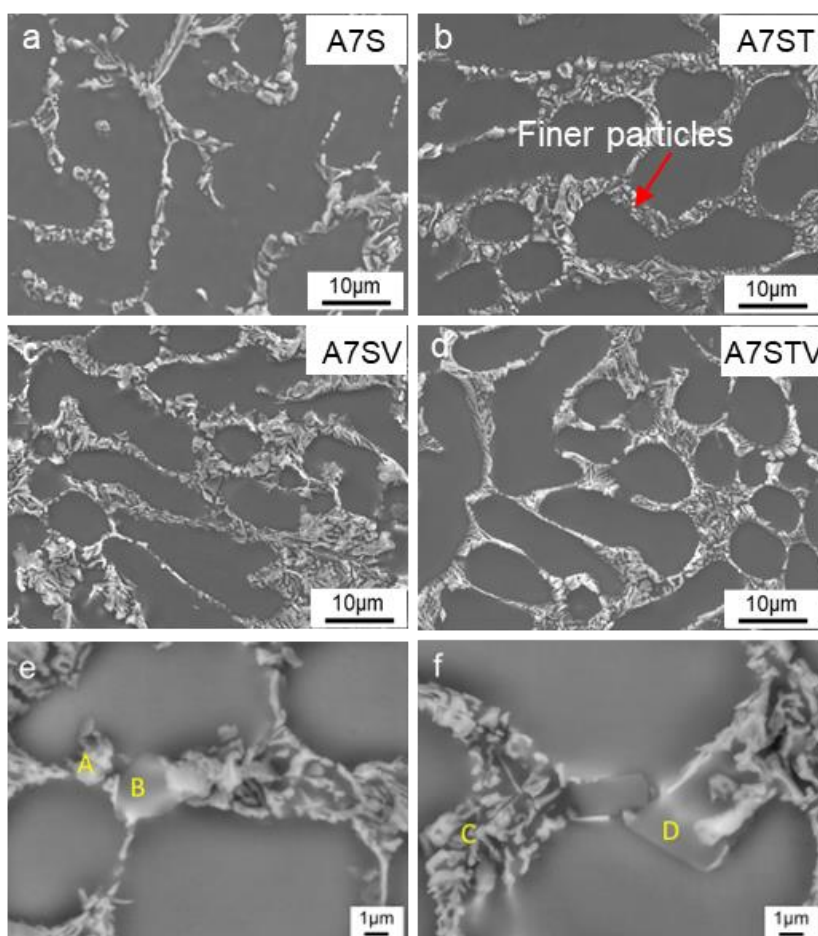


図 17 Al-Si 系共晶合金の casting まま組織(e は c の、f は d の共晶部拡大図)

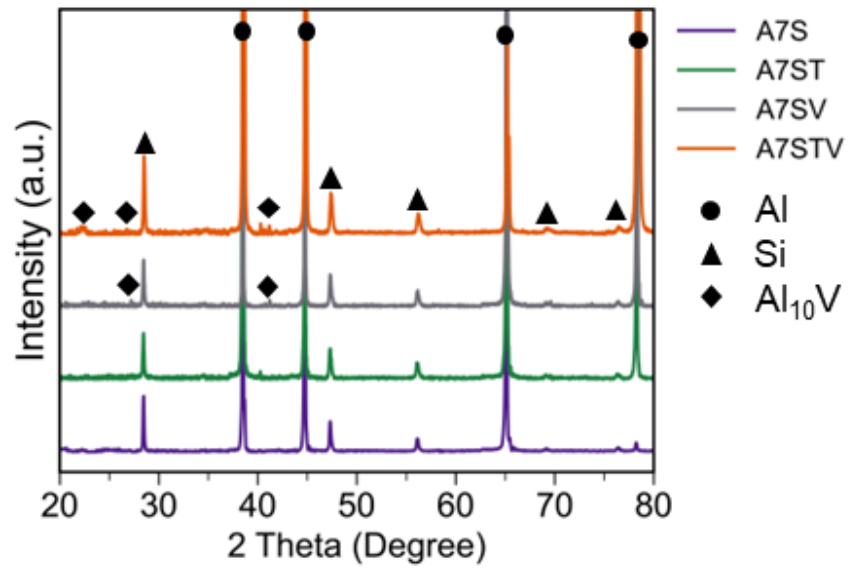


図 18 Al-Si 系共晶合金の XRD による相同定

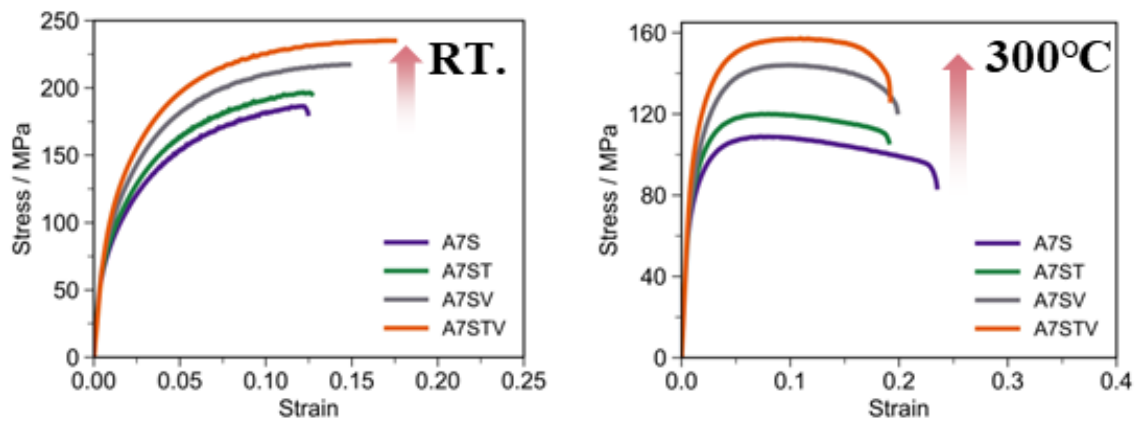


図 19 Al-Si 系共晶合金の室温、300°C下での引張試験結果の応力 - ひずみ曲線

表 5 Al-Si 系共晶合金の室温、300°C下での引張試験結果のまとめ

Alloy	Temperature	YS / MPa	UTS / MPa	El / %
A7S	RT.	76±2	181±8	12.2±0.7
	300	66±2	108±1	23.2±3.1
A7ST	RT.	82±1	190±3	11.1±1.9
	300	75±1	122±3	13.9±2.7
A7SV	RT.	93±2	213±3	13.7±2.0
	300	81±1	144±3	16.3±2.7
A7STV	RT.	100±1	230±4	16.0±0.4
	300	91±2	157±2	16.5±2.1

この高強度化の要因について調査すると、結晶粒微細化、共晶組織の微細化、 Al_{10}V の分散強化、Ti, V の固溶強化だけでは説明がつかないことがわかった。そこで、引張試験後の EBSD を取得し、KAM マップからひずみの分布を調査することにした(図 20)。V を添加すると共晶組織周辺にもひずみが蓄積している様子が観察された。共晶部を拡大して同様にひずみ分布を調査すると、 Al_{10}V の周辺で特にひずみが蓄積している様子が観察された(図 21)。通常、金属間化合物は脆く、変形中に割れてしまう傾向にあるが、 Al_{10}V は双晶を形成して周囲の変形に合わせて形を変えられることがひずみを多く蓄えらえる要因であると考えている。加工硬化しながら破断せずに塑性変形が進んだことも最大引張応力が大きくなった要因であると考ええる。

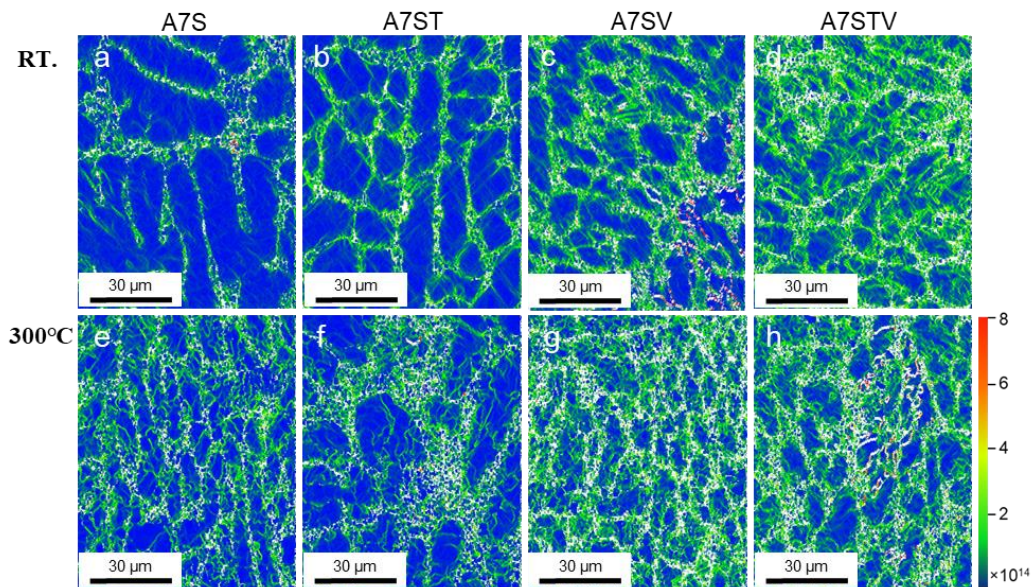


図 20 Al-Si 系共晶合金の引張試験後の EBSD/KAM 分析結果

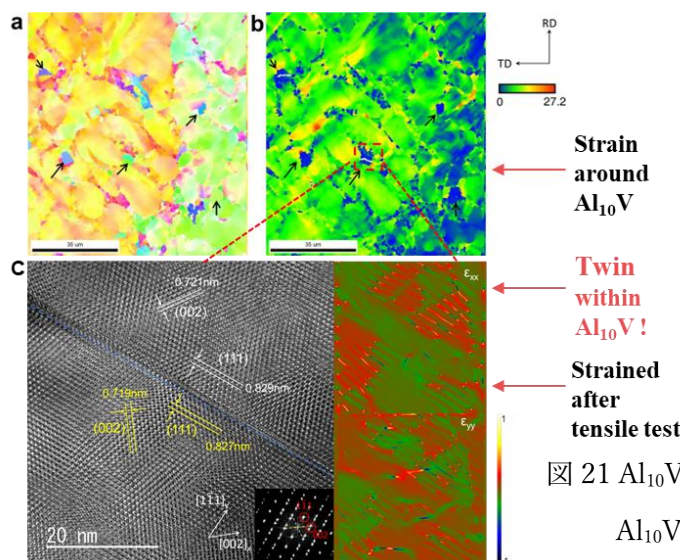


図 21 Al_{10}V 周りのひずみ分布および
 Al_{10}V の双晶

続いて、Al-Cu 系合金における Ti, V の添加効果について調査した結果を示す。作製した合金の組成およびその名称を表 6 に示す。図 22 に铸造ままの組織を示すが、図 23 で示した XRD でもわかるように、いずれも Al_2Cu が铸造ままの状態でも形成し共晶組織を呈していた。また、V を添加すると Al_{10}V が析出したが共晶組織とは無関係に生じており、その大きさも Al-Si 系に比べて大きかった。室温および 300°C での引張試験結果およびそのまとめを図 24、表 7 に示した。Ti および V を添加すると室温および 300°C での最大引張応力は大きくなっている。ここで、この合金系では铸造ままでは Cu が Al に過飽和に固溶した状態であり、 300°C での引張試験中にも Al_2Cu が析出している。よって、 530°C で 12 時間の溶体化し 190°C で時効を行い、ピーク時効したサンプルを 300°C で長時間保持した時の硬さを調査した。ピーク時効硬さは Ti、V 添加、Ti+V 共添加すると硬さが上昇し、耐熱性も高くなることがわかった(図 25)。その際に Al_2Cu の大きさや体積分率を TEM により評価し、その成長について評価する(図 26, 27)と、Ti、V 添加、Ti+V 共添加すると Al_2Cu の粗大化を抑制できることがわかった。この結果から Ti や V は Al_2Cu と Al の境界に存在することが示唆されるが、HRTEM や STEM での解析ではいまのところ存在を確認できておらず、さらなる調査が必要である。また、 300°C 以上での耐熱性も評価すると、Ti、V 添加、Ti+V 共添加は大きな効果がありそうである。

表 6 Al-Cu 系共晶合金の組成およびその名称

Alloy	Composition (wt. %)			
	Al	Cu	Ti	V
A5C	Bal.	5.0		
A5CT	Bal.	5.0	0.2	
A5CV	Bal.	5.0		0.5
A5CTV	Bal.	5.0	0.2	0.5

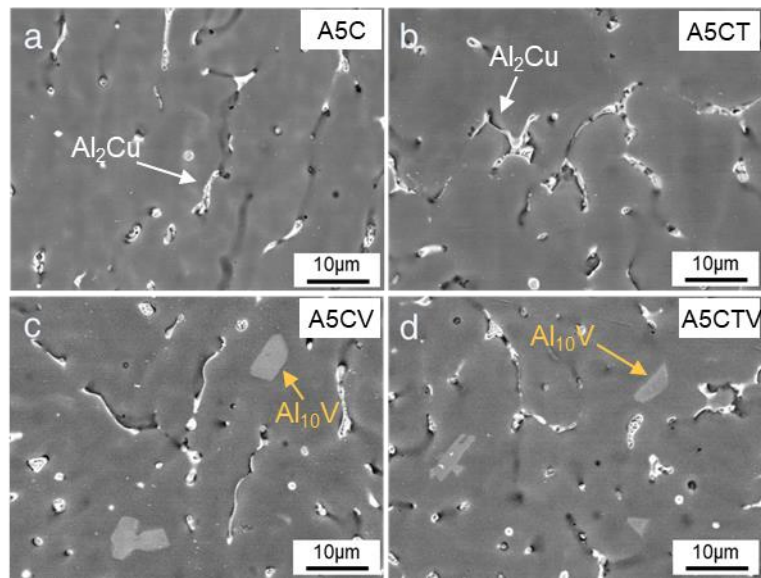


図 22 Al-Cu 系共晶合金の鋳造ままの組織

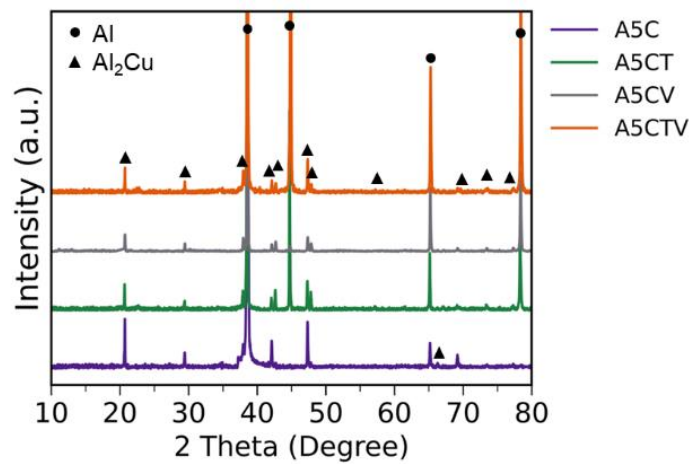


図 23 Al-Cu 系共晶合金の鋳造ままの時の XRD 結果

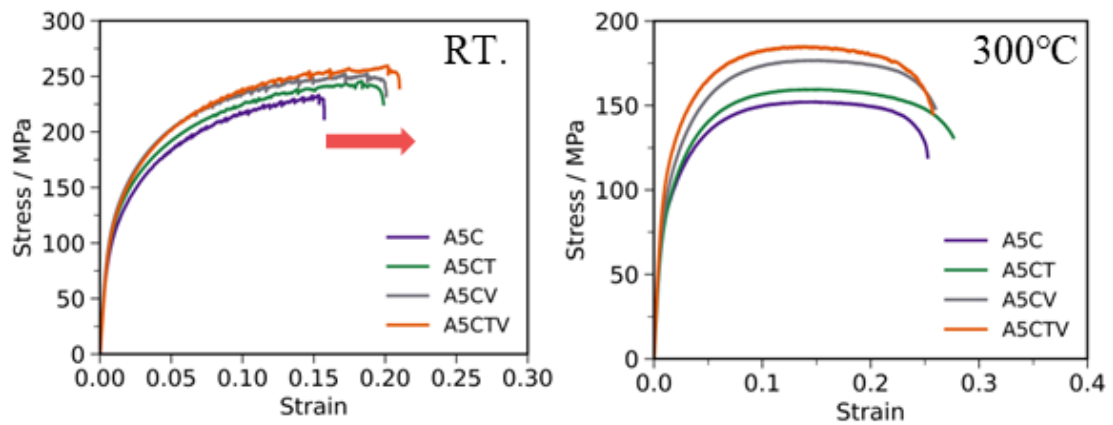


図 24 Al-Cu 系共晶合金の鋳造ままの時の室温および 300℃下での引張試験結果

表 7 Al-Cu 系共晶合金の鋳造ままの時の室温および 300℃下での引張試験結果まとめ

Alloy	Temperature	YS / MPa	UTS / MPa	El / %
A5C	RT.	101±9	237±4	14.1±0.9
	300	74±2	151±3	18.7±3.7
A5CT	RT.	105±1	248±5	16.7±3.4
	300	79±4	163±4	25.6±2.3
A5CV	RT.	114±7	254±2	16.3±0.9
	300	85±2	171±6	23.1±1.0
A5CTV	RT.	117±3	257±6	16.4±1.9
	300	93±4	180±4	21.3±4.0

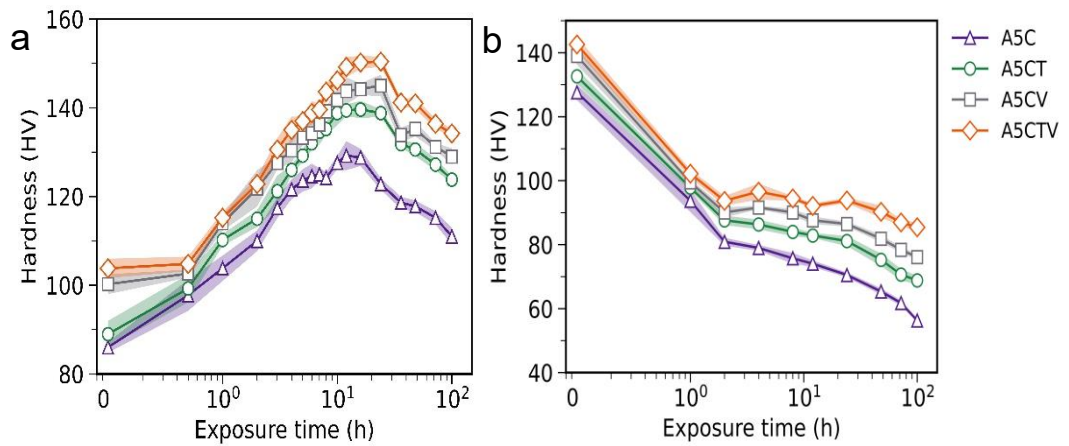


図 25 Al-Cu 系共晶合金の時効硬化挙動およびその 300℃下での耐熱性

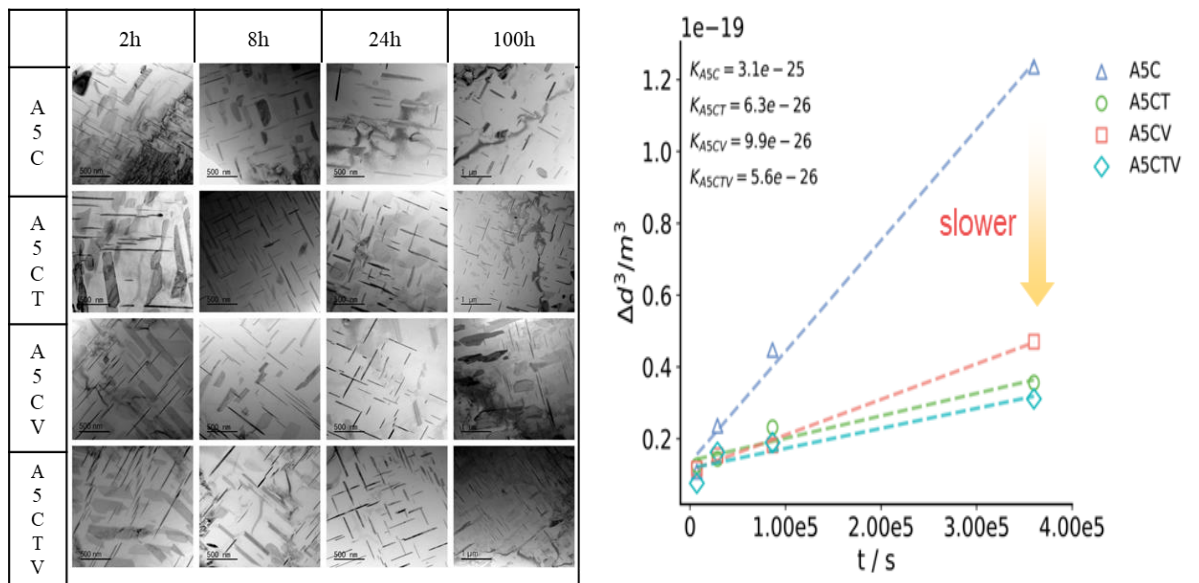


図 26 Al-Cu 系共晶合金のピーク時効材の 300℃下での Al₂Cu の成長挙動

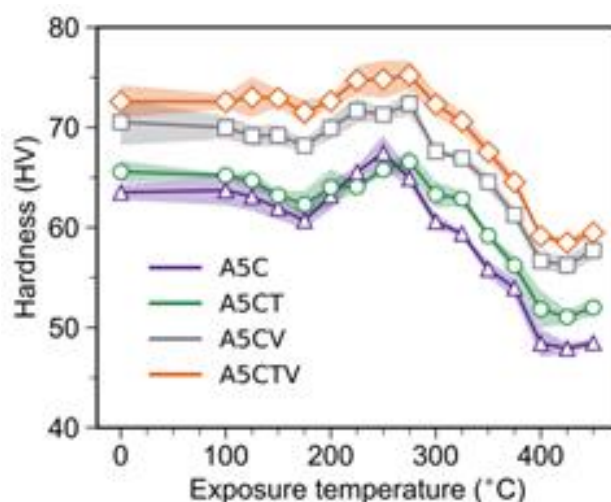


図 27 Al-Cu 系共晶合金のピーク時効材のビッカース硬さによる耐熱性評価

I.4 その組み合わせと共晶組織制御

最後に機械学習で共晶組織を呈する Al 合金に Ti, V を共添加することで耐熱性が向上するという知見を Al-Al₄Ca 共晶合金にも適用してみた。添加量は 0.2wt%Ti、0.5wt%V と Al-Si 系、Al-Cu 系では効果があった組成を用いた。図 28 に引張試験の結果を示すが、室温および 300°C の結果ともに延性が落ちて、室温においては脆性的に破壊してしまった。組織観察してみると、図 29 で示すように Al₁₀V が均一分散されておらず、共晶コロニーに凝集していることがわかった。これが延性を落としている原因であろうと考え、添加量を少なくすることにした。ここで、Al-Ca 系は非常に軽いので、Ti, V を同 wt% 添加すると、at% であれば大きくなる。図 30、表 8 で示すように、特に V 添加量減らすと室温での脆性的な変形が緩和され、300°C での耐熱性は Al-Al₄Ca 共晶合金よりも向上することがわかった。また、制振性については Al-Al₄Ca 共晶合金と同等であり、高い耐熱性と制振性を両立することができた。

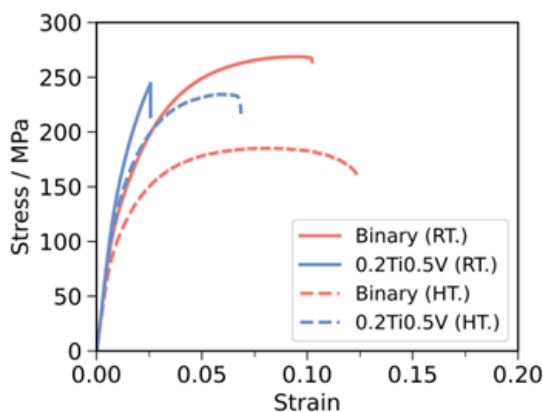


図 28 Al-Ca 系共晶合金に Ti と V を共添加した際の室温、300°C 下での引張試験結果

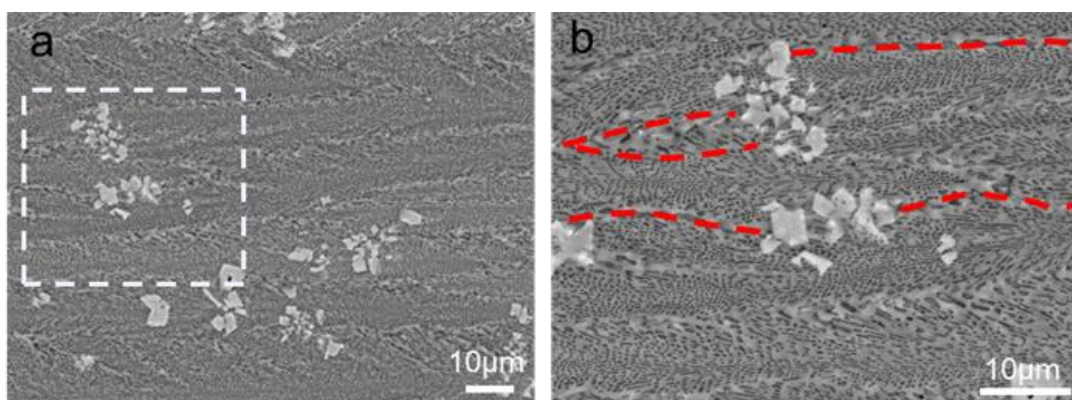


図 29 Al-Ca 系共晶合金に Ti, V を共添加した際に共晶コロニーに Al_{10}V が凝集する様子

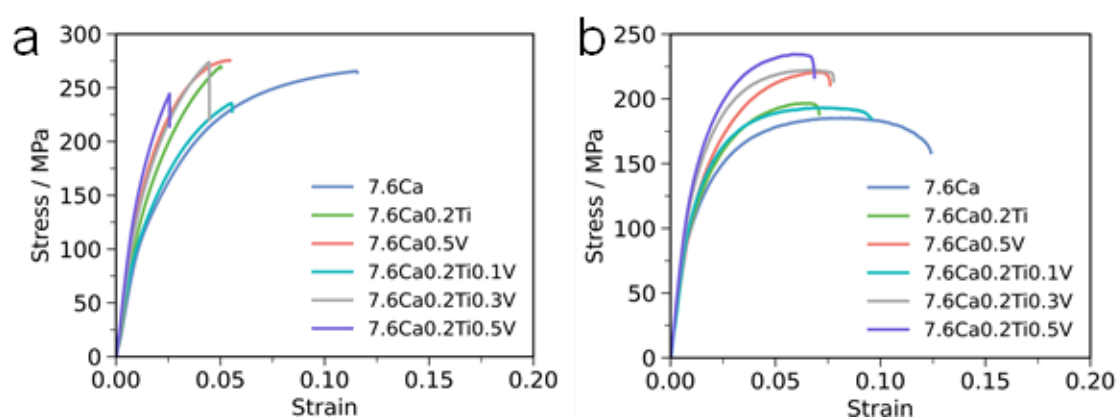


図 30 Al-Ca 系共晶合金に Ti, V を共添加する量の最適化とその応力-ひずみ曲線

表 8 Al-Ca 系共晶合金に Ti, V を共添加する量の最適化と機械特性のまとめ

Alloy	Temperature	YS / MPa	UTS / MPa	El / %
7.6Ca	RT.	113 ± 13	261 ± 11	8.5 ± 1.0
	300	109 ± 6	189 ± 12	13.3 ± 2.2
0.2Ti	RT.	128 ± 8	263 ± 6	4.4 ± 0.8
	300	117 ± 9	199 ± 3	5.1 ± 1.9
0.5V	RT.	138 ± 21	257 ± 16	3.8 ± 0.3
	300	123 ± 6	209 ± 10	5.4 ± 1.0
0.2Ti0.1V	RT.	128 ± 13	253 ± 29	4.5 ± 0.8
	300	116 ± 2	193 ± 4	7.2 ± 0.4
0.2Ti0.3V	RT.	141 ± 2	271 ± 4	3.7 ± 0.2
	300	127 ± 8	212 ± 13	6.8 ± 0.8
0.2Ti0.5V	RT.	140 ± 7	235 ± 10	2.9 ± 0.7
	300	139 ± 5	229 ± 5	5.5 ± 1.5

I.5 おわりに

本研究では、Al₄Ca はマルテンサイト相内の双晶境界移動型の制振性を発現することを示唆する結果を得た。また、機械学習によって Al 基の耐熱性を予測し、共晶系の合金に Ti と V を共添加することがキーポイントであり、それは組織微細化、共晶組織微細化、析出物の微細化および成長速度の低減によって達成されていることもわかった。この知見を Al-Al₄Ca 共晶系にも展開したところ、最適な添加濃度は再考せざるを得なかったものの、同様に耐熱性を向上させられることがわかった。これにより耐熱性と制振性を両立した合金を開発できた。一方で、この機械学習は Al-Al₄Ca 共晶系を加えたモデルではないのでこの共晶系に最も適したものであるかは不明であり、この点については「今後の展望」で詳しく記載する。

参考文献

1. Raul Irving Arriaga-Benitez, Mihriban Pekguleryuz, Recent Progress in Creep Resistant Aluminum Alloys for Diesel Engine Applications: A Review, *Materials*, 17(13), 3076 (2024)
2. R. Li, M. Kondo, T. Suzuki, Y. Hayasaka, G. Miyamoto, N. Takata, Stabilization and destabilization of precipitation morphologies of T-Al₆Mg₁₁Zn₁₁ phase by trace element additions, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 235, 261-273, (2025)
3. Jovid U. Rakhmonov, Sumit Bahl, Amit Shyam, David C. Dunand, Cavitation-resistant intergranular precipitates enhance creep performance of θ' -strengthened Al-Cu based alloys, *Acta Materialia*, 228, 117788 (2022)
4. Keiyu NAKAGAWA, Teruto KANADANI, Daisuke TERADA, Nobuhiro TSUJI, Grain refinement and age precipitation in aluminum alloys using ARB process, *J. Jpn. Inst. Light Met.* 69(3): 149-156 (2019)
5. Bai, X., Xie, H., Zhang, X. *et al.* Heat-resistant super-dispersed oxide strengthened aluminium alloys. *Nat. Mater.* **23**, 747–754 (2024).
6. Wu, Chaoqun and Wen, Jianyu and Zhang, Jinliang and Song, Bo and Shi, Yusheng, Additive manufacturing of heat-resistant aluminum alloys: a review, *International Journal of Extreme Manufacturing*, **6** 062013, (2024)
7. Zachary C. Sims, Orlando R. Rios, David Weiss, Patrice E. A. Turchi, Aurelien Perron, Jonathan R. I. Lee, Tian T. Li, Joshua A. Hammons, Michael Bagge-Hansen, Trevor M.

- Wiley, Ke An, Yan Chen, Alex H. King and Scott K. McCall, High performance aluminum–cerium alloys for high-temperature applications, *Mater. Horiz.*, 4, 1070-1078 (2017)
8. Yang Liu , Richard A. Michi, David C. Dunand, Cast near-eutectic Al-12.5 wt.% Ce alloy with high coarsening and creep resistance, *Materials Science and Engineering: A*, 767, 138440 (2019)
 9. Frank Czerwinski, Thermal stability of aluminum–cerium binary alloys containing the Al–Al₁₁Ce₃ eutectic, *Materials Science and Engineering: A*, 809, 140973 (2021)
 10. Czerwinski, F. Cerium in aluminum alloys. *J Mater Sci* 55, 24–72 (2020).
 11. Piatti, G., Pellegrini, G. & Trippodo, R. The tensile properties of a new superplastic aluminium alloy: Al–Al₄Ca eutectic. *J Mater Sci* 11, 186–190 (1976).
 12. N.A. Belov, E.A. Naumova, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 741-747 (2015)
 13. Zogg, H., Schwellinger, P. Phase transformation of the intermetallic compound Al₄Ca. *J Mater Sci* 14, 1923–1932 (1979)
 14. A. Nakamura, T. Uejo, H. Harima, S. Araki, T. C. Kobayashi, M. Nakashima, Y. Amako, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki, Characteristic Fermi surfaces and charge density wave in SrAl₄ and related compounds with the BaAl₄-type tetragonal structure, *Journal of Alloys and Compounds*, **654**, 290-299, (2016)
 15. H. Okamoto. Al-Mg (Aluminum-Magnesium). *J. Phase Equilibria*, 19(6), p.598.(1998)
 16. 高田 尚記, 岡野 直輝, 相川 宗也, 岡野 大幹, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 耐用温度 300° C を実現する鋳造アルミニウム共晶合金の設計と組織形態制御, *軽金属*, 72, 6, 386 (2022)
 17. Feuerbacher, M et al. The Samson phase, β -Mg₂Al₃, Revisited, *Zeitschrift für Kristallographie*, 222, p.259-288.(2007)
 18. Timm, J. ; Warlimont, H. Eine. Diffusionslose Phasenumwandlung der intermetallischen Verbindung Al₃Mg₂. *International Journal of Materials Research*, 71(7), p.434-437.(1980)
 19. K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, Machine learning for molecular and materials science. *Nature* 559, 547–555 (2018).
 20. J. Wei, X. Chu, X. Sun, K. Xu, H. Deng, J. Chen, Z. Wei, M. Lei, Machine learning in materials science. *InfoMat* 1, 338–358 (2019).
 21. J. Schmidt, M. R. G. Marques, S. Botti, M. A. L. Marques, Recent advances and

- applications of machine learning in solid-state materials science. *npj Comput Mater* 5, 83 (2019).
22. G. L. W. Hart, T. Mueller, C. Toher, S. Curtarolo, Machine learning for alloys. *Nat Rev Mater* 6, 730–755 (2021).
 23. J.-Y. Lee, M. Kim, Y.-K. Lee, Design of high strength medium-Mn steel using machine learning. *Materials Science and Engineering: A* 843, 143148 (2022).
 24. L. Jiang, C. Wang, H. Fu, J. Shen, Z. Zhang, J. Xie, Discovery of aluminum alloys with ultra-strength and high-toughness via a property-oriented design strategy. *J Mater Sci Technol* 98, 33–43 (2022).
 25. J. Qi, A. M. Cheung, S. J. Poon, High Entropy Alloys Mined From Binary Phase Diagrams. *Sci Rep* 9, 15501 (2019).
 26. C. W. Rosenbrock, E. R. Homer, G. Csányi, G. L. W. Hart, Discovering the building blocks of atomic systems using machine learning: application to grain boundaries. *npj Comput Mater* 3, 29 (2017).
 27. E. P. L. Van Nieuwenburg, Y.-H. Liu, S. D. Huber, Learning phase transitions by confusion. *Nat Phys* 13, 435–439 (2017).
 28. J. Carrasquilla, R. G. Melko, Machine learning phases of matter. *Nat Phys* 13, 431–434 (2017).
 29. J. Li, Y. Zhang, X. Cao, Q. Zeng, Y. Zhuang, X. Qian, H. Chen, Accelerated discovery of high-strength aluminum alloys by machine learning. *Communications Materials* 1, 73 (2020).
 30. U. Masood Chaudry, K. Hamad, T. Abuhmed, Machine learning-aided design of aluminum alloys with high performance. *Mater Today Commun* 26, 101897 (2021).
 31. J. Yong-fei, N. Guo-shuai, Y. Yang, D. Yong-bing, Z. Jiao, H. Yan-feng, S. Bao-de, Knowledge-aware design of high-strength aviation aluminum alloys via machine learning. *Journal of Materials Research and Technology* 24, 346–361 (2023).
 32. K. Lee, Y. Song, S. Kim, M. Kim, J. Seol, K. Cho, H. Choi, Genetic design of new aluminum alloys to overcome strength-ductility trade-off dilemma. *J Alloys Compd* 947, 169546 (2023).
 33. L. Feng, J. Li, C. Huang, J. Huang, Annealing Response of a Cold-Rolled Binary Al–10Mg Alloy. *Metals* 9, 759 (2019).

II. 研究の成果

論文

1. J. Huang, D. Ando, Y. Sutou, Heat-resistant aluminum alloy design using explainable machine learning. *Mater Design* 243, 113057 (2024).
2. J. Huang, D. Ando, Y. Sutou, Enhancing high-temperature strength in Al-Si alloys: the critical role of vanadium. *Mater. Sci. Eng. A.* (Under Review)
3. J. Huang, D. Ando, Y. Sutou, Effect of Ti and V on the precipitation and coarsening kinetics in Al-5Cu alloys. (under review)
4. J. Huang, D. Ando, Y. Sutou, Al-Ca eutectic alloy: a new candidate for heat-resistant aluminum alloys. (In preparation)

学会発表

1. HUANG Jinxian, 安藤大輔, 須藤祐司, 須藤祐司, 機械学習による耐熱 Al 基合金の開発の可能性研究, 日本金属学会 2022 年秋期(第 171 回)講演大会
2. 黄晋賢, 安藤大輔, 須藤祐司, 須藤祐司, Al-Cu 合金の高温強度におけるチタンおよびバナジウムの影響, 日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会
3. 海瀬正人, 安藤大輔, 須藤裕司, Al-Al₄(Ca,Sr)共晶合金の機械的特性及び構造変態, 日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会
4. J. Huang, D. Ando, and Y. Sutou, Enhancement of High-Temperature Strength in Al-7Si Alloy by Microalloying with Transition Elements, PRICM11, Jeju, Korea, Nov. 19, 2023.
4. 安藤 大輔、渡部 奎侑、Huang JinXian、須藤 祐司, β -Al₃Mg₂ 相の制振特性とその温度依存性, 日本金属学会 2024 年秋期 (第 175 回) 講演大会
5. 安藤 大輔、Huang JinXian、須藤 祐司, Al₄Ca 基金属間化合物のマルテンサイト変態を利用した制振 Al 合金の開発, 日本金属学会 2025 年春期(第 176 回)講演大会
6. Jinshian Huang, Daisuke Ando, Yuji Sutou, Al-Ca Eutectic Alloy: A New Candidate for Heat-Resistant Aluminum Alloys, TMS 2025 154th Annual Meeting & Exhibition

Ⅲ. 総括と今後の展望

本研究では、 Al_4Ca はマルテンサイト相内の双晶境界移動型の制振性を発現することを示唆する結果を得た。また、機械学習によって Al 基の耐熱性を予測し、共晶系の合金に Ti と V を共添加することがキーポイントであり、それは組織微細化、共晶組織微細化、析出物の微細化および成長速度の低減によって達成されていることもわかった。この知見を Al- Al_4Ca 共晶系にも展開したところ、最適な添加濃度は再考せざるを得なかったものの、同様に耐熱性を向上させられることがわかった。これにより耐熱性と制振性を両立した合金を開発できた。一方で、この機械学習は Al- Al_4Ca 共晶系を加えたモデルではないのでこの共晶系に最も適したものであるかは不明である。よって、Al- Al_4Ca 共晶合金の最適な添加元素を決めるにあたって新しいモデルの構築が必要となる。しかしながら、Al-Ca 系合金の既存データが不足しているので、ディープニューラルネットワークでかつ予想された合金を作製して、その特性を評価し、再び機械学習へとフィードバックすることを繰り返す手法をとっている。その結果、Ti, V 以外の元素を添加して、室温で降伏強度 183MPa、最大引張応力 296MPa、300°Cでの降伏強度 183MPa、最大引張応力 257MPa の合金を設計することに成功している。この点については、未発表であり詳細は記載しないが、論文採択後には軽金属奨学会にアブストを提出する予定であるので参照いただければ幸いです。

IV. 謝辭

本研究は、軽金属奨学会 課題研究（研究題目：共晶工学デザインによる双晶型制振性アルミニウム耐熱鋳造合金の創製）の支援を受け実施されました。東北大学大学院工学研究科大学院生の Huang Jin Xian 氏、海瀬正人氏、渡部 奎侑氏と共に実験を行った研究成果になります。本支援を受けて博士号を1名、修士号を1名、学士号を1名輩出できたことに対して大変感謝申し上げます。また、AIに関する研究、機械学習に関する研究は私にとって初めての取り組みでした。この課題研究に採択されなければ達成できなかったと考えています。誠にありがとうございました。

また、東北大学工学研究科の技官である宮崎孝道氏の技術指導を受けて電子顕微鏡観察をしています。非常に有益なご助言を頂いたことに感謝の意を示します。