

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

高田尚記¹⁾ 鈴木飛鳥²⁾ 小橋 眞³⁾

1. はじめに

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ーにおける圧縮機内部のインペラ等々に使用されている⁽¹⁾。例えば、今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ーが搭載されている。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合金(2618)の適応限界温度は200°C以下であり、Alの融点 T_m の半分以下に相当する。図1に、既存のアルミニウム合金の温度に伴う強度の変化⁽²⁾を示す。これらの合金は規格化されている熱処理温度(T6人工時効処理温度:160°C~200°C)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強化相の高温(使用温度)における粗大化に起因する。既存の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⁽³⁾、本合金は時効処理により析出するS-Al₂CuMg相⁽⁴⁾(体積率:約5%)によって強化されると考えられ、実際200°Cの時効処理においては準安定相であるS'相が析出する⁽⁵⁾。したがって200°C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、(1)限られた強化

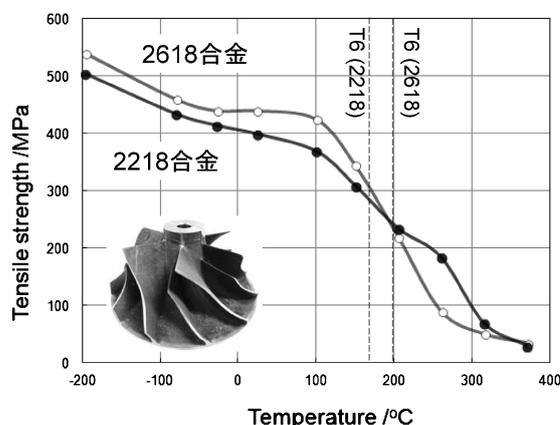


図1 既存のAl-Cu系合金(2618合金および2218合金)の温度に伴う引張強度の変化。

相の体積率、(2)強化相の不安定性(準安定相の使用)が既存のAl合金の高温強度の問題点として挙げられる。

一方、融点の6割の温度域(0.6 T_m)以上で使用されるニッケル(Ni)基超合金は鍛造合金、鋳造合金ともに多く存在し、優れた高温強度を示す⁽⁶⁾。Ni基合金はAl合金同様、熱処理を用いて組織制御される。溶体化処理(γ -Ni(fcc)単相化)後、強化相である金属間化合物相(主にL1₂構造を有する γ' 相)を微細均一に析出させる。多くのNi基合金において強化相の体積率は非常に高い(一般の鍛造Ni基合金の体積率は10~20%、鋳造合金は50%~70%)⁽⁶⁾。熱力学的に安定な平衡相(γ 母相と平衡する γ' 相)による強化は、高温の安定な組織形態を維持し、優れた高温強度を実現する。本研究は、同じfcc母相を有するAl合金に耐熱材料(特にNi基合金)の組織形態を再現できれば、高温強度の飛躍的向上が可

* 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻; 1)准教授 2)助教 3)教授
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町1 工学部5号館605号室)

Design and Microstructural Control of Heat-Resistant Aluminum Wrought Alloys Based on Calculated Phase Diagrams; Naoki Takata, Asuka Suzuki and Makoto Kobashi (Department of Materials Process Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: alloy design, aluminum alloy, high-temperature material, microstructure, thermodynamic calculation, precipitation, intermetallics
2021年12月17日受理[doi:10.2320/materia.61.195]

いて Al-Zn-Mg 3 元系合金の設計を行った。

本研究は、Al-Zn-Mg 3 元系状態図に存在する T-Al₆Mg₁₁Zn₁₁ 相⁽¹³⁾ (立方晶 cI162, (Al, Zn)₄₉Mg₃₂相⁽¹⁴⁾(¹⁵)とも呼ばれる)に着目した。その結晶構造を、図 3 (a)に示す。本 3 元系において大きな相領域を有する T 相は α-Al 相と平衡し、広い T 相/α-Al₂ 相領域を示す。これは、T 相/α-Al 二相組織制御の大きな可能性を示す⁽¹⁶⁾。本着想に基づき、計算状態図を活用して T 相/α-Al 二相組織を有する Al-5Mg-3.5Zn (at%) の合金を設計した。図 3 に、Al-Zn-Mg 3 元系

状態図における 480°C、300°C および 200°C の等温断面図を示す。また、設計合金組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) の平衡状態における構成相の相分率の温度に伴う変化を併せて示す。

Al-Mg-Zn 3 元系計算状態図は、高温で広い α-Al 単相域(図 3 (b))を示し、温度低下に伴って縮小することを示す(図 3 (c), d))。したがって、設計合金は高温の溶体化処理(480°C)により α-Al 単相化し、低温の時効処理により高い体積率の T 相が析出する。Al-5Mg-3.5Zn 合金の平衡状態における T 相の体積率(熱力学計算で求められる相分率はモ

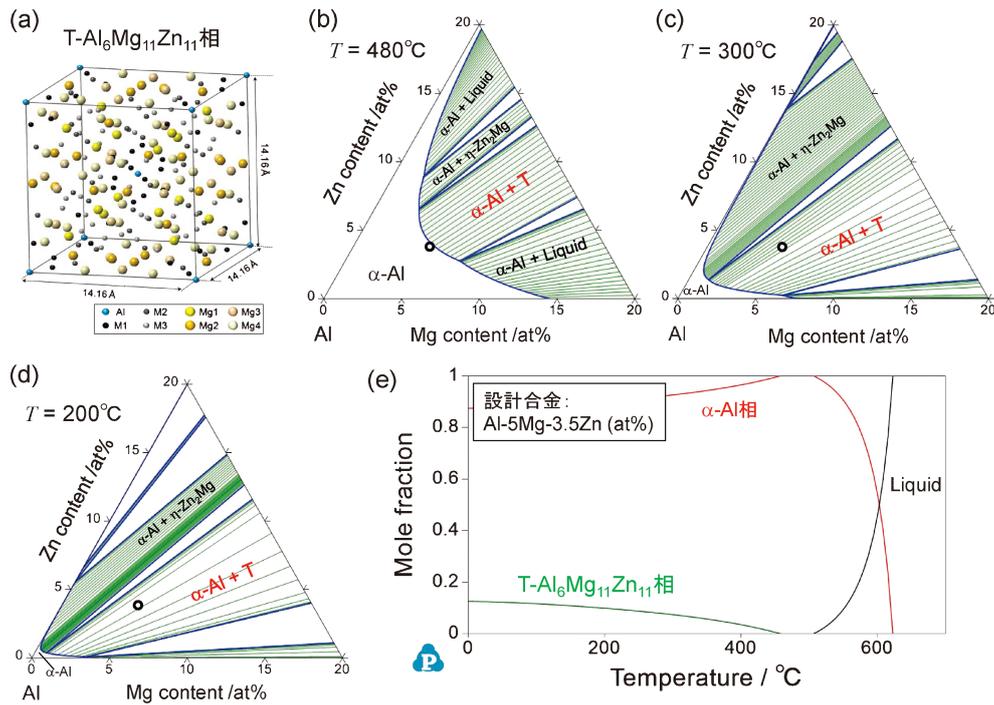


図 3 (a) T 相の結晶構造, (b), (c), (d) Al-Zn-Mg 3 元系状態図における 480°C, 300°C および 200°C 等温断面図と (e) 設計合金組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) の平衡状態における構成相の相分率の温度に伴う変化(参考文献 7 から引用改編)。

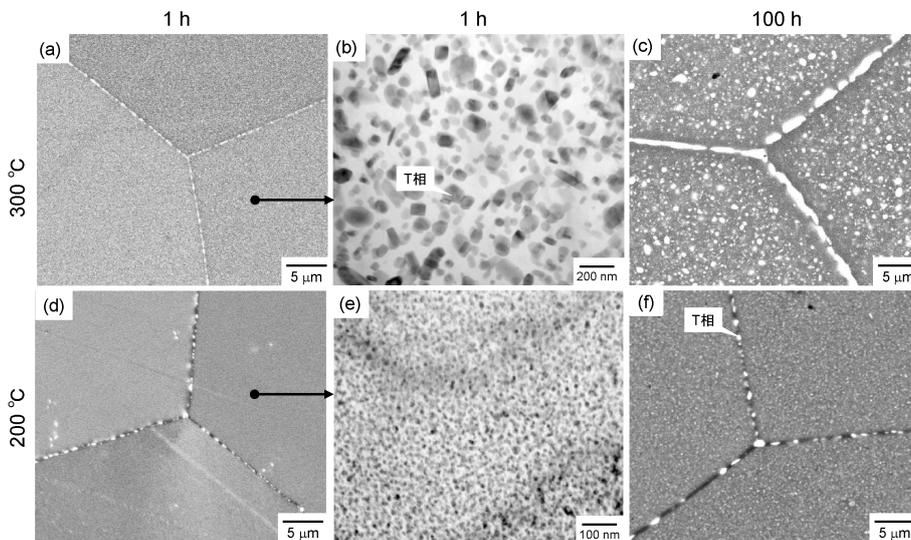


図 4 480°C 溶体化処理を施した設計合金 (Al-5Mg-3.5Zn (at%)) における時効処理に伴う T 相の析出形態を示す (a), (c), (d), (f) SEM 像と (b), (e) TEM 像: (a), (b) 300°C/1 h, (c) 300°C/100 h, (d), (e) 200°C/1 h, (f) 200°C/100 h.

ル分率であるが、結晶構造から見積もられる T 相と α -Al 相の 1 原子当たりの体積は数%程度の差であるため、ここではモル分率を体積率と等価とみなす)は、実機使用想定温度に相当する 200°C において約 10% と予測される(図 3(e)). これらの熱力学計算結果は、480°C 溶体化処理による α -Al 相単相化後、200°C 時効処理を施すことによって、設計合金を約 10% の体積率を有する T 相を用いた析出強化が可能であることを予測する。

設計合金を 480°C において溶体化処理を施すと α -Al 相単相組織を呈する⁽⁷⁾。これは計算状態図(図 3(b))の結果と良く一致し、本設計合金は計算状態図を基に熱処理温度を選定可能であることを示す。溶体化処理を施した設計合金に 300°C および 200°C の時効後の組織を、図 4 に示す。T 相は α -Al 母相の粒界に優先的に析出し、粒内から析出する T 相は微細均一な形態を示す(図 4(a), (b))。より低温である 200°C 時効後、析出相は粒界・粒界とも微細な形態(図 4(d), (e))を呈するが、結晶粒界に沿った明瞭な無析出帯(粒界に沿ったコントラストの暗い領域)が観察される(図 4(d), (f))。また、設計合金の硬さは 200°C の温度保持に伴って大きく低下し、析出相の熱的安定性(準安定 T' 相の生成と推察される)に課題が残ることも見出された。これらの組織の結晶学的特徴や本合金の TTP (Time-Temperature-Precipitation) 図などの析出の速度論の詳細については、別報⁽⁷⁾で述べられている。

200°C, 1 h の人工時効を施した本設計合金の温度に伴う 0.2% 耐力の変化(引張試験によって測定された値)を、既存の耐熱性合金である 2618 合金と同じ合金系である 7075 合金と比較したものを、図 5 に示す。Al-5Mg-3.5Zn 合金は 150°C 以上の高温域において既存の Al 合金より優れた降伏強度(図 5)だけでなく引張強度⁽¹⁷⁾を示す。また、本合金は比較的良好な室温延性⁽¹⁷⁾や高温の良好な押出成形性を示し、既存合金に代替可能な新たなインペラ部材としての大き

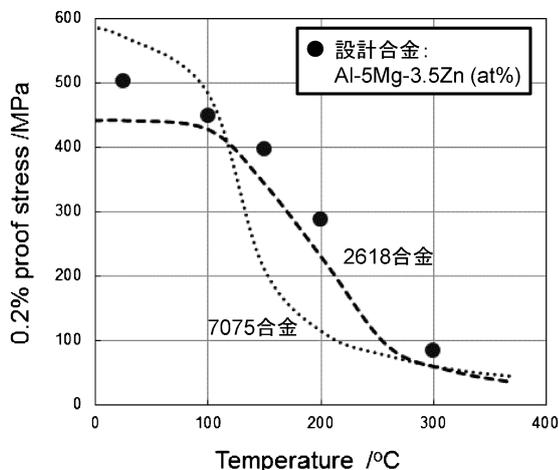


図 5 200°C, 1 h の人工時効を施した Al-5Mg-3.5Zn 合金の温度に伴う 0.2% 耐力の変化と既存の耐熱性合金である 2618 合金と同じ合金系である 7075 合金の比較(参考文献 7 から引用改編)。

な可能性を示す。なお、T 相の強化相としての有効性は、T 相の体積率を 50% 以上に高めた Al 鋳造合金⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾においても検証されている。

3. 第 4 元素添加による改良合金設計

3 元系設計合金の更なる高強度化および高温クリープ長寿命化を実現する手法のひとつとして、第 4 元素の添加が考えられる。例えば、7000 系合金の時効に伴う析出(時効硬化)に及ぼす Cu 添加の影響は古くから研究されており、Cu 添加は時効処理に伴う析出を促進し、高強度化に有効であることは周知の事実である。特に、Al-Mg-Cu 3 元系平衡状態図⁽²⁰⁾においても T-(Al, Cu)₄₉Mg₃₂ 相が存在するため、Cu は T 相に分配し、熱力学的に安定化させると推察される。また、Al 合金の耐熱性を向上させる合金元素のひとつとして Ni が知られている。Ni は、既存の耐熱性合金である 2618 合金にも添加されている。Al 合金の Ni 添加は Al₃Ni 相(斜方晶 *oP16*)⁽²¹⁾の生成を促進し、高温における高強度化とクリープ抵抗向上に寄与すると考えられている⁽²²⁾。本設計合金への Ni 添加は T 相と異なる安定な金属間化合物相を生成させ、高温強度の向上が期待される。

図 6 に、Al-Mg-Zn-Cu 4 元系と Al-Mg-Zn-Ni 4 元系計算状態図の断面図⁽²³⁾とそれらに生成する化合物の結晶構造、および期待される材料組織の模式図を示す。両断面図における横軸の原点は 3 元系設計合金組成の Al-5Mg-3.5Zn (at%) である。Al-5Mg-3.5Zn 合金へ Cu 元素の添加は、200°C 以上の温度域において α -Al/T の 2 相域を α -Al/ η -Zn₂Mg の 2 相域に遷移させる(図 6(a))。この相領域の変化は、添加された Cu 元素が T 相よりむしろ η 相に分配することを示し、 η 相の析出を促進すると推察される。なお、時効温度に対応する 300°C 以下の温度域において Cu 元素の分配係数 k_{Cu}^{α} は 600 以上と計算された。これらの計算結果は、Cu 添加が粒内析出相(η 相)の安定化と体積率向上に寄与することを示唆する。また Ni 元素の添加は α -Al 相、T 相および Al₃Ni 相の広い 3 相域を出現させ、その相領域は 200~400°C の温度域において Ni 濃度に依らず変化しない(図 6(b))。また、時効温度に対応する 300°C 以下の温度域にて α -Al 相および T 相における Ni 元素の固溶限は 0.1 at% 以下と計算された。これらの計算結果は、Ni 元素は強化相である T 相に分配せず、 α -Al 母相内において Al₃Ni 相を独立して生成させることを示す。また、溶製過程において液相から Al₃Ni 相は晶出すると予測されるため、 α -Al 母相の粒界に存在すると予測される。Al₃Ni 相は α -Al 母相の粒界を被覆し、高温におけるクリープ抵抗(粒界析出強化⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾)として期待される。以上の 4 元系計算状態図を基に、本研究では 3 元系合金に Cu と Ni を 1 at% 添加した合金を設計した。

これらの 4 元系改良合金(Al-5Mg-3.5Zn-1Cu 合金および Al-5Mg-3.5Zn-1Ni 合金)を溶製し、3 元系合金同様、480°C 溶体化処理後、300°C の時効処理に伴う析出過程を調査した。その代表的な結果として、300°C/1 h 時効を施した Cu

添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Cu) および Ni 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Ni) の析出形態を示す STEM-HAADF 像と EDS 分析による元素分布図⁽²³⁾を、**図 7** に示す。Cu 添加合金の STEM 像(図 7(a))において、図中矢印に示すようにコントラストの異なる析出相が観察された。HAADF 像のコントラストは元素の原子番号に依存し、重い元素ほど明度は高くなるため、明るいコントラストを持つ析出相は原子番号の大きい Zn 元素を高濃度に含む。これは EDS 元素分析によって検証され(図 7(a)), Zn 元素が濃化した析出相において Al 濃度が低いことが確認された⁽²³⁾。これらの結果は、明るいコントラストを持つ析出相が η -Zn₂Mg 相であり、やや暗いコントラストを持つ析出相が T-Al₆Mg₁₁Zn₁₁ 相である

ことを示す。なお、両相の存在は X 線回折測定によって確認された⁽²³⁾。また、添加された Cu 元素は α -Al 母相の粒内析出相である η 相と T 相の双方に分配し、相安定性の向上に寄与していると考えられる。この結果は、Al-Mg-Zn-Cu 4 元系の計算状態図(Cu 添加合金の組成は 300°C において α -Al 相と η 相の 2 相領域に位置する)とやや異なる(図 6 (a))。これは、熱力学計算に用いた Al 多元系データベース (PanAluminum⁽²⁶⁾)における T 相の相安定性が過小評価されていることを示し、300°C 以下の低温における T 相の熱力学データベースの修正が必要であると考えられる。一方、Ni 添加合金において Ni 元素が濃化した比較的粗大な化合物相が粒界に観察され、Mg と Zn が濃化した微細な析出相は

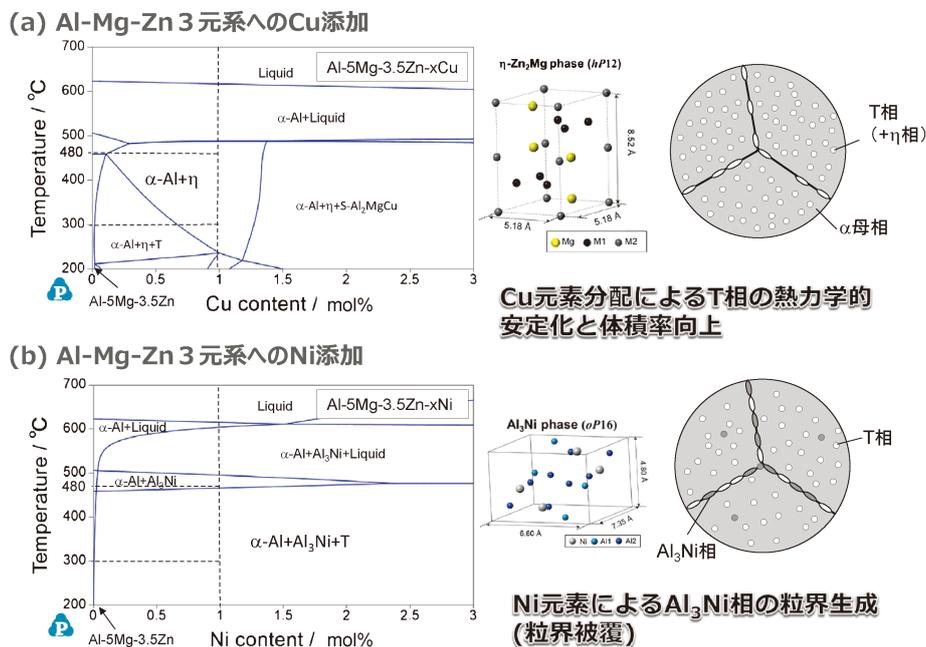


図 6 (a) Al-Mg-Zn-Cu 4 元系および (b) Al-Mg-Zn-Ni 4 元系計算状態図の断面図(横軸の原点は 3 元系設計合金の組成に対応する)とそれらに生成する化合物の結晶構造、および期待される材料組織の模式図(参考文献23から引用改編)。

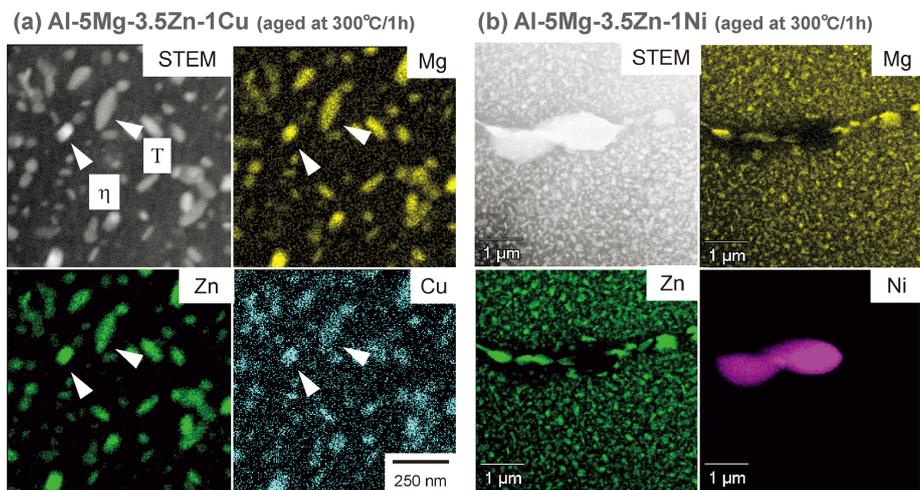


図 7 (a) Cu 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Cu) および (b) Ni 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Ni) の 300°C/1h 人工時効処理後の析出形態を示す STEM-HAADF 像と EDS 分析による元素分布図(参考文献23から引用改編)。

粒界および粒内に分布する(図7(b)). これらの相は Al_3Ni 相と T 相に対応する. Al_3Ni 相は溶体化処理で残存したものが粒界に偏在し, 粒内には T 相のみ析出すると考えられる. T 相内部に Ni 元素は検出されず, Ni 元素は析出した T 相にほとんど分配しない. したがって, 3 元系基本合金の組織形成に役割が異なると予測される第 4 元素 (Cu および Ni) を添加した結果は, 計算状態図で予測された効果 (図 6) と良く一致することが実験的に示された. すなわち, Cu 添加は粒内析出相である η 相および T 相に分配し, 高温における安定性を向上させ, Ni 添加は Al_3Ni 相の粒界上に生成に寄与し, 高温クリープ抵抗として作用することが期待される.

4. 更なる改良設計に向けた取り組み

これまで示した実験・計算結果に基づくと, Al-Mg-Zn 3 元系基本合金への Cu および Ni の複合添加 (5 元系合金への改良設計) は, 粒内に析出する T 相 (および η 相) の安定性を高めるとともに, 粒界上に安定に存在する Al_3Ni 相による強化を実現可能と期待される. しかし, 実験に基づいた信頼性の高い Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系の熱力学データベースは報告されていないのが現状である. Al-Cu-Ni 3 元系平衡状態図で認められる $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 相 (その結晶構造を図 8 (a) に示す⁽²¹⁾) は 5 元系合金においても生成すると予想されるが, $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 相を再現したデータベースは現状 Al-Cu-Ni 3 元系⁽²⁷⁾ のみである. したがって, 更なる合金の改良設計に現状の計算状態図を用いることはできない. そこで, Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系改良合金設計に資する高温における相平衡 (特に α -Al 母相と平衡する金属間化合物相) の実験的同定を試みた. Al-5Mg-3.5Zn 3 元系合金を基本組成として Cu と Ni の添加量を系統的に変化させた合金を溶製し, 480°C の溶体化処理 (240 h 平衡化処理) を実施し, 5 元系合金の α -Al 相に平衡する金属間化合物相を調査した. 本研究で

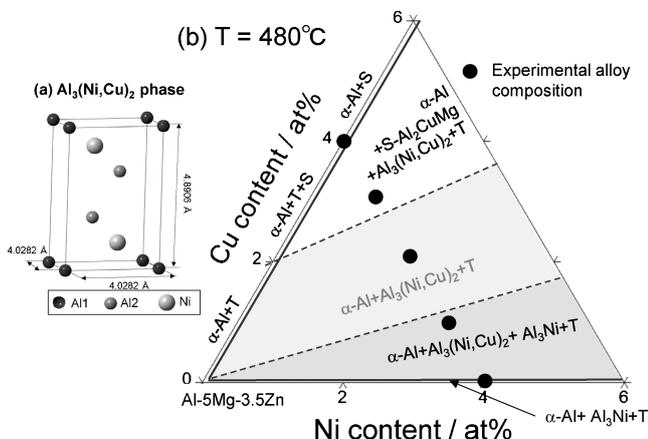


図 8 (a) Al-Cu-Ni 3 元系に存在する $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 相の結晶構造と (b) 5 元系状態図の 480°C 等温断面図に示した本実験で作製した合金組成と実験的に同定された相領域 (断面図原点は, 3 元系基本合金の組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) を示す)

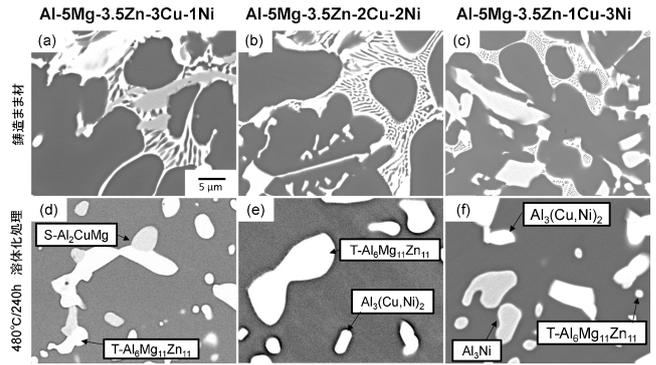


図 9 (a), (d) Al-5Mg-3.5Zn-3Cu-1Ni, (b), (e) Al-5Mg-3.5Zn-2Cu-2Ni および (c), (f) Al-5Mg-3.5Zn-1Cu-3Ni (at%) 合金の (a)-(c) 溶製まま材と (d)-(f) 480°C/240 h 平衡化処理を施した組織の SEM 像.

溶製した合金の組成を 5 元系状態図の 480°C 等温断面図上にプロットしたものと実験的に同定された相領域を図 8 (b) に示す. この断面図の原点は, 3 元系基本合金の組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) である. また図 9 に, 本研究で作製した Al-5Mg-3.5Zn-3Cu-1Ni, Al-5Mg-3.5Zn-2Cu-2Ni および Al-5Mg-3.5Zn-1Cu-3Ni (at%) の合金の溶製まま材と 480°C/240 h の溶体化処理を施した組織の SEM 像を示す. 480°C/240 h の溶体化処理材の組織形態 (図 9 (d)-(f)) は, 溶製材の凝固組織形態 (図 9 (a)-(c)) とは大きく異なり, 粗大化していた. したがって, 480°C における平衡状態の組織形態であると判断し, XRD 測定および EDS 元素分析を用いて構成相を同定した. その結果, Cu 濃度の高い合金 (図 9 (d)) において α -Al 母相中に T 相だけでなく S- Al_2CuMg 相が検出された. Ni 濃度の増加に伴って, S 相は消失し, $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 相が α -Al 相と平衡することがわかった (図 9 (e)). 更に Ni 濃度を増加させると Al_3Ni 相も平衡することがわかった (図 9 (f)). この結果に基づいて Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系における相領域を大まかに同定した結果を, 図 8 (b) に示す. 本実験結果を基に, α -Al 母相, T 相 (粒内析出相) および $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 相 (粒界被覆相) の 3 相組織を制御した 5 元系合金の設計に現在取り組んでいる. 今後, 時効処理温度に対応する低温の相平衡も再現できる 5 元系熱力学データベースの構築が, 計算状態図に基づく 5 元系合金への改良設計には不可欠と考えられる.

5. 今後の展望

本稿では, 自動車エンジン用ターボチャージャーの圧縮機インペラ部材に適用可能な Al 鍛造合金 (展伸材) の開発を見据え, 熱処理を利用し高い体積率の強化相の組織制御を目指した, 計算状態図に基づく新たな耐熱 Al 基合金の設計原理を紹介した. 実際に製造した設計合金の組織形態や高温強度, 更なる高強度化・高温クリープ長寿命化に向けた合金の改良設計の取り組みを述べた. 今後, Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系の相平衡を再現可能な新たな熱力学データベースの構築が改

