

高分解能観察を利用した Al-Fe 系金属間化合物の晶出挙動の解明 Clarification of Precipitation Behavior of Al-Fe Intermetallic Compounds with Use of Direct Observation Technique

山口 勝弘^a, 西村 友宏^a, 堀口 元宏^a, 福田 一徳^b, 森 拓弥^b, 安田 秀幸^c
Katsuhiko Yamaguchi^a, Tomohiro Nishimura^a, Motohiro Horiguchi^a, Kazunori Fukuda^b, Takuya Mori^b,
Hideyuki Yasuda^c

^a(株)神戸製鋼所, ^b(株)コベルコ科研, ^c京都大学
^aKobe Steel. Ltd, ^bKobelco Research Institute. Inc., ^cKyoto University

自動車材、キャン材等に広く用いられる 5000 系 (Al-Mg 系) アルミニウム合金の強度と延性に影響する Al-Fe 系化合物の形態制御技術を確認するため、生成過程のその場観察を行った。高真空下で溶解した試料を等降温速度で冷却し、等時間間隔で凝固挙動を撮影する方法で、Al-Fe 系化合物の成長速度に及ぼす Fe, Mg 濃度、冷却速度の影響を調べた。結果、最終凝固部を想定した組成においては、液相中 Fe 濃度または生成開始温度が Al-Fe 系化合物の成長速度に影響することがわかった。

キーワード： Al-Mg 系合金, X 線イメージング, Al-Fe 系化合物, 晶出

背景と研究目的：

近年、炭酸ガス排出抑制に対する産業界への要求が高まる中、輸送機の軽量化を目的としたアルミニウムの積極活用が推進されており、アルミニウム板の需要増加が見込まれている。一方、異種金属と組み合わせられたアルミニウム製品のスクラップには品質に悪影響を及ぼす元素が混入しており分離が困難であることから、これらのスクラップは不純物濃度の基準が緩い製品にカスケードリサイクルされることが一般的である。アルミニウム業界の将来的なマテリアルフロー適正化のために、スクラップ利用技術の高度化は不可欠である。本課題では、自動車材、キャン材等に広く用いられる 5000 系合金、および容易に混入し、品質に悪影響を及ぼす Fe に着目し、凝固時に生成する Al-Fe 系化合物の形態制御技術の獲得を目指している。これまでに、凝固末期に晶出する Al-Fe 系化合物の成長挙動を調査し、冷却速度に対する Al-Fe 系化合物の成長速度の変化を掴んだ[1]。また、凝固末期の複雑な組織変化の影響を排除するため Al-Fe 系化合物が初晶として生成・成長する条件で測定し、Mg 添加、冷却速度増により成長速度が大きくなることがわかった。今回は、偏析の影響が小さく、かつ実合金の最終凝固部を想定した組成で観察し、Al-Fe 系化合物成長速度に及ぼす諸因子の影響を調べた。

実験：

実験は、BL20XU で実施した。X 線の上流側から、光源、モノクロメーター、X 線シャッター・スリット、溶解炉・試料、検出器 (可視光変換型 C-MOS カメラ、空間分解能 : 0.5 μm/pixel、時間分解能 : 1-10 fps) を配置した。溶解炉および試料はチャンバー内に配置されており、雰囲気制御が可能となっている。また、本実験では X 線が試料を通過する際の元素や密度に依存する吸収量の差をコントラストして利用したイメージングを行っており、チャンバーおよび溶解炉には X 線の光路上に窓 (穴) を設け、入射した X 線は主に試料ならびにそれを保持するセルで吸収された後、検出器に到達するよう設計されている[2]。なお、X 線エネルギーは 15-30 keV 程度の範囲で Al 合金の固相と液相のコントラストが明瞭に見られる値を選択した。

試料は Al-10%Mg-0.5%Fe, Al-20%Mg-0.2%Fe, Al-20%Mg-0.5%Fe (mass%, 以下同様) 組成の合金を用いた。試料サイズは 7 mm 角×厚さ 0.1 mm とし、BN および Al₂O₃ から成る観察用セル内に装入し、厚さ方向が入射 X 線と平行になるように設置した。ターボ分子ポンプを利用し 0.1Pa 程度まで減圧した後、昇温を開始した。試料溶解後は冷却速度 10~60 K/min の範囲で降温し、凝固過程を観察した。なお、温度測定は R 熱電対を用い、観察セルに極力近づけた状態で測定した。

Al-Fe 系化合物の成長速度は、生成後直線状に成長するものを選択し、生成起点から片側に成長する速度を測定し、定常値となった時点での値を成長速度と判断した。

結果および考察：

各試料の初晶生成時の観察結果を図 1(a)-(c)に示す（冷却速度：10K/min）。ここで、(a) Al-10%Mg-0.5%Fe、(b) Al-20%Mg-0.2%Fe では初晶が α Al で Al-Mg 系の母相に対して亜共晶、(c) Al-20%Mg-0.5%Fe の初晶は Al-Fe 系化合物であり、過共晶と推定される。図 1(a),(b)については、冷却が進むと、デンドライト樹間から Al-Fe 系化合物が生成した。また、冷却速度に対する Al-Fe 系化合物の成長速度の関係を図 2 に示す。ここで、冷却実験毎に複数生成する Al-Fe 系化合物の成長速度の平均値を示している。成長速度は(a) Al-10%Mg-0.5%Fe、(c) Al-20%Mg-0.5%Fe、(b) Al-20%Mg-0.2%Fe の順に大きく、データのばらつきは大きい、それぞれ冷却速度の影響は小さかった。また、冷却速度と Al-Fe 系化合物生成開始温度の関係を図 3 に示す。Al-Fe 系化合物生成開始温度は(a) Al-10%Mg-0.5%Fe が約 850K で他はそれより 50-100K 低かった。冷却速度の影響は小さかった。

今回の実験では、(a) Al-10%Mg-0.5%Fe、(b) Al-20%Mg-0.2%Fe が亜共晶であるため α Al 生成による液相中への Fe の濃化を考慮する必要がある。そこで、Al-Mg 系溶湯が状態図[3]に従って固液に分離し、Fe は 100%液相中に均一に分散し、Al-Fe 系化合物は液相から生成するという仮定を置くと、Al-Fe 系化合物生成温度での液相中 Fe 濃度が推算できる。図 4 に液相中 Fe 濃度に対する成長速度の関係を示す。結果、液相中 Fe 濃度が大きいほど成長速度が大きくなった。このことから、Fe 濃度が成長速度に与える影響は大きいと考えられる。一方で、図 2, 3 から Al-Fe 系化合物の生成開始温度と成長速度の相関もあると考えられ、成長が Fe 濃度で決まる拡散律速、温度で決まる化学反応律速のいずれかを判別することは現時点で困難であった。今後、冷却速度に依存しないという事実も踏まえて律速段階を明らかにする予定である。

また、本実験は実製品の Al-Fe 系化合物の生成サイトを想定した組成であり、その成長速度は実験の範囲内で冷却速度に依存しない。このことから、Al-Fe 系化合物の成長を抑制するためには Fe 濃度を下げる他に、 α Al 最終凝固部（デンドライト間隙、結晶粒の 3 重点）を微細分散し、Al-Fe 系化合物の各生成サイトの Fe 濃度を微細分散することが有効と推定される。

以上のように、Al-Fe 系化合物の成長メカニズム解明には至っていないが、機械特性を悪化させる Al-Fe 系化合物の粗大化抑制ポイントの一つは明らかにできた。

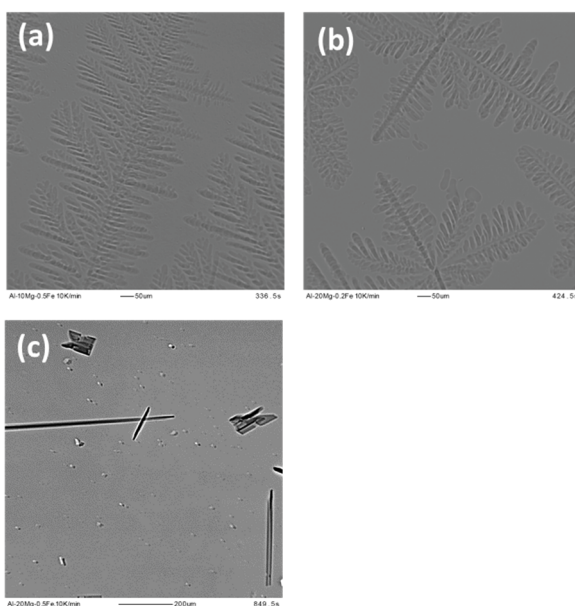


図 1 各実験の初晶の比較
（冷却速度：10K/min、(a)Al-10%Mg-0.5%Fe、
(b)Al-20%Mg-0.2%Fe、(c) Al-20%Mg-0.5%Fe)

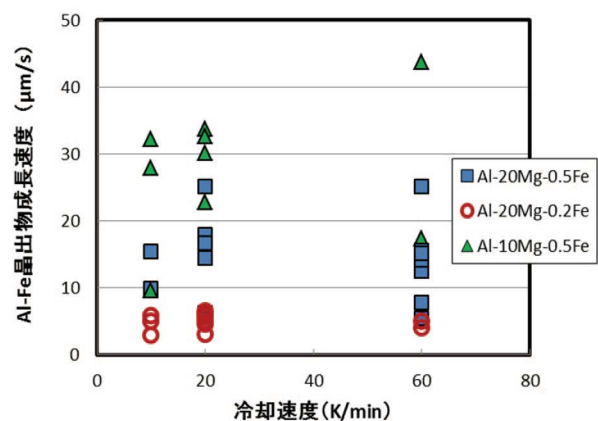


図 2 Al-Fe 系化合物の成長速度に及ぼす冷却速度の影響

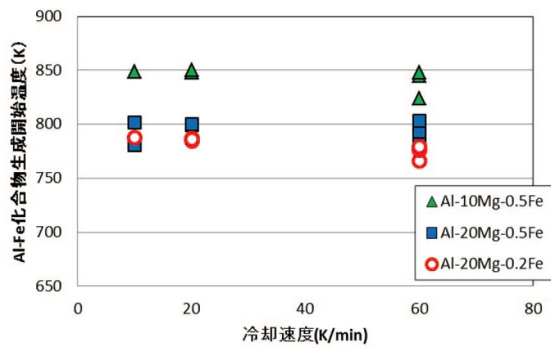


図 3 Al-Fe 系化合物の生成開始温度に及ぼす冷却速度の影響

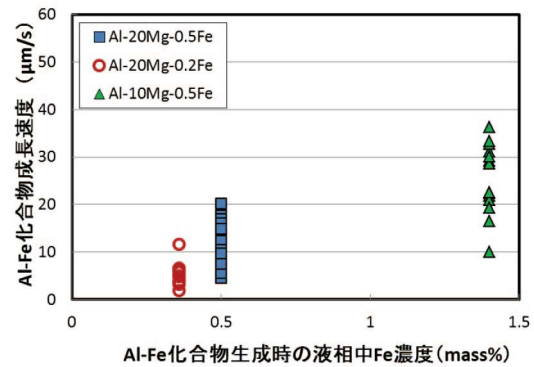


図 4 Al-Fe 系化合物生成時の液相中推定 Fe 濃度と成長速度の関係

今後の課題：

本課題実験を通して、Al-Mg 系合金の Al-Fe 系化合物の生成・成長過程の影響因子として Fe 濃度、生成温度が大きく影響することを掴んだが、成長メカニズム解明に至っておらず、今後は、これまでの実験を総括することで成長の支配因子の特定を目指す。

参考文献：

- [1] 中塚憲章ら：平成 29 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題（産業分野）実施報告書（2017B）、2017B1602.
- [2] H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi and K. Umetani: ISIJ Int. 51 (2011) 402-408.
- [3] T. B. Massalski: BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, Metals Park, Ohio, (1986).