



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



アルミニウム合金の拡散接合における希土類元素添加の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-26 キーワード (Ja): キーワード (En): Rare-earth element, Aluminum alloy, Diffusion bonding 作成者: 田湯, 善章 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2830

アルミニウム合金の拡散接合における希土類元素添加の影響

その他（別言語等） のタイトル	Effects of Rare Earth Elements on Diffusion Bonding of Aluminum Alloy
著者	田湯 善章
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	45-48
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2830

アルミニウム合金の拡散接合における 希土類元素添加の影響

田湯 善章 *1, *2

Effects of Rare Earth Elements on Diffusion Bonding of Aluminum Alloy

Yoshinori TAYU *1, *2

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

In this report, we discussed the influence of rare-earth element on diffusion bonding of aluminum alloy to steel. The three types Al-RE alloys were made. In this alloy, rare-earth element silicide or rare-earth element calcium silicide precipitates were observed. But clear identification of the precipitates was not possible. In diffusion bonding of aluminum alloy to steel, two kinds of intermetallic compounds (FeAl_3 and Fe_2Al_5) layer were made near the bonded interface. The width of intermetallic compounds layer were increased in the case of Al-RE alloy. It is thought that rare-earth element or Si in aluminum alloy effect on increasing of intermetallic compounds layer's width.

Keywords : Rare-earth element, Aluminum alloy, Diffusion bonding

1 はじめに

アルミニウム合金は車両, 船舶, 建材, 航空宇宙機, 化学薬品タンクなど幅広い分野で応用されている。しかし, アルミニウム合金は空気中の酸素と反応し, 表面に酸化皮膜を形成しやすい。この酸化物は熱力学的に非常に安定であり, かつ緻密であるため, アルミニウムの表面に酸化皮膜が存在すると拡散を阻害し拡散接合などの複合化が困難となる。

一方, アルミニウムにマグネシウムを適量添加することにより, アルミニウム表面に形成される酸化物の化学組成や形状が変化すると報告されている⁽¹⁾。また, 一般に希土類元素は酸化しやすく, ろう接においてろう材に希土類元素を微量添加することによる接合性向上が試みられている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら, 母材側へ希土類元素を添加することによる接合性へ

の影響については不明な点が多い。従って, 接合過程におけるアルミニウム合金中の希土類元素の挙動を解明することにより, アルミニウム合金の接合性向上や接合プロセスの最適化などが期待できる。

そこで本研究では, 希土類元素を微量添加したアルミニウム合金を溶製し, 拡散接合を行うことにより希土類元素の影響を調査することを目的とした。

2 実験方法

2.1 Al-RE 合金の作製

純アルミニウム (99.87%Al) と, RE-Ca-Si 合金を原料として希土類元素濃度の異なる 3 種類の Al-RE 合金を作製した。RE-Ca-Si 合金は球状黒鉛鋳鉄を製造する際に用いられる添加剤として市販されており, 純物質より安価である。RE-Ca-Si 合金と作製した Al-RE 合金の化学組成をそれぞれ表 1 と 2 に示す。Al-RE 合金の溶製は Ar ガス雰囲気中にて行い, 純アルミニウムをアルミナるつぼ中 800°C で溶解した後

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料科学研究センター

RE-Ca-Si 合金を添加し、金型に注湯してインゴットを得た。

表 1 RE-Ca-Si 合金の組成

	Si	Ca	RE
RE-Ca-Si	46.4	8.6	31.7

(mass%)

表 2 Al-RE 合金の組成

No.	Al	Si	Ca	Ce	La
1	Bal.	0.09	0.05	0.02	0.01
2	Bal.	1.58	0.37	0.37	0.17
3	Bal.	3.19	0.89	0.85	0.41

(mass%)

2.2 Al-RE 合金の拡散接合

溶製したインゴットから旋盤加工により直径 10 mm の円柱を作製した。円柱の端面を接合面として 6 μm のバフ研磨により鏡面仕上げし、エタノール中で 5 分間超音波洗浄した後、拡散接合に供した。拡散接合の相手材は一般構造用圧延鋼材 (SS400) とし、化学組成を表 3 に示した。SS400 接合面の仕上げは Al-RE 合金と同様とした。また、Si が接合性を与える影響を考慮し Al-1.5mass%Si と SS400 の接合継手も作製した。

Al-RE 合金と SS400 を突き合わせ、接合温度 600℃、接合圧力 1 MPa、接合時間 1.8 ks、 6.0×10^{-2} Pa の条件で拡散接合した。また、接合後、試料を接合温度と同温度で 7.2 ks 保持した後熱処理試料を作製した。

表 3 圧延用鋼材 SS400 の組成

	Fe	C	Si	Mn	P	S
SS400	Bal.	0.09	0.11	0.45	0.22	0.38

(mass%)

作製した Al-RE 合金および拡散接合試料に対して、光学顕微鏡による組織観察、X線回折による形成物質同定、EPMA による元素分布調査を行った。

3 実験結果

3.1 Al-RE 合金の評価

図 1 に溶製した各 Al-RE 合金の組織写真を示す。それぞれの合金には大きく分類して、微細な針状析出物と粗大な棒状・角状の析出物が確認され、RE の含有量が増加するにしたがい析出物のサイズは大

きくなった。

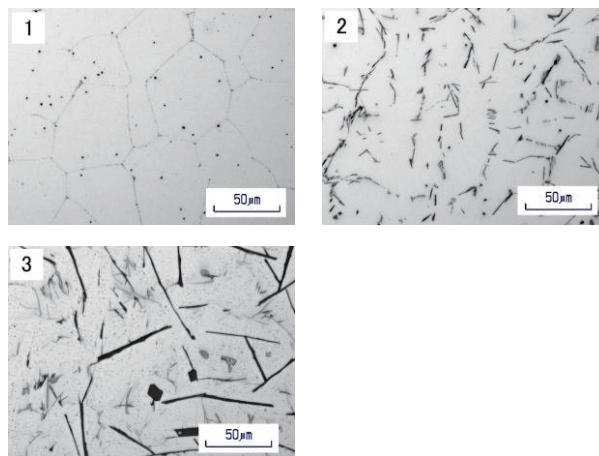


図 1 Al-RE 合金の微細構造観察結果

図 2 に Al-RE 合金 No.3 (0.85%Ce-0.41%La) の EPMA 面分析結果を示す。図 2 に酸素の元素分布は示していないが、すべての Al-RE 合金で酸素の濃化部は認められず、観察された析出物に酸化物は存在しなかった。これは、酸化物が Al-RE 合金を溶製した際に浮上・除去されるためと考えられる。また、一部に Fe の濃化が認められた。

析出物は主に Al, Si, Ca, Ce で形成されているが、粗大な棒状および角状の析出物では Ca 濃度が高く、細かな針状の析出物では Ce 濃度が高く Ca ほとんど存在していなかった。

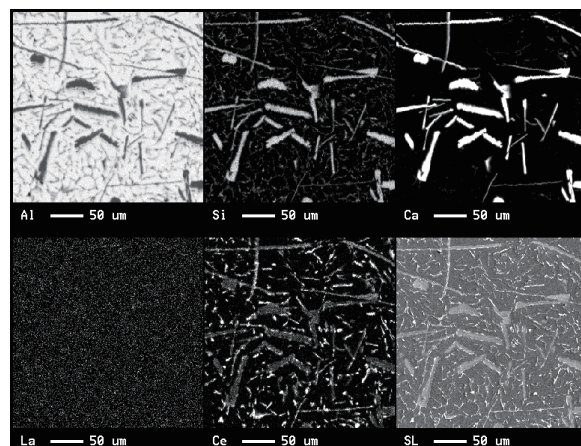


図 2 EPMA 観察結果 (No.3 合金)

二元系状態図⁶⁾において各元素の濃度比を考慮すると、Al, Si, Ca, Ce の組み合わせで存在する可能性がある化合物は $Al_{11}Ce_3$, Al_4Ca , Ca_2Si , $CaSi$, $CaSi_2$ であると考えられる。そこで、NaOH によって Al-RE

合金のアルミニウムを溶解し、残渣粉末のX線回折を行った。測定された回折ピーク（図3）から前述の二元系化合物は同定されず、比較的近いパターンを示した CaAlSi_2 や $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1.5}$ についても不一致の部分があり、二元系、三元系の化合物が複数種存在していると考えられる。また、Al-Si-Ceの三元系状態図⁽⁶⁾から、本実験のAl-RE合金溶製温度における存在相は $(\text{Al})+(\text{Si})+\text{AlCeSi}_2$ であることから、 CaAlSi_2 のCaの一部がCeに置換された化合物が存在する可能性が考えられる。

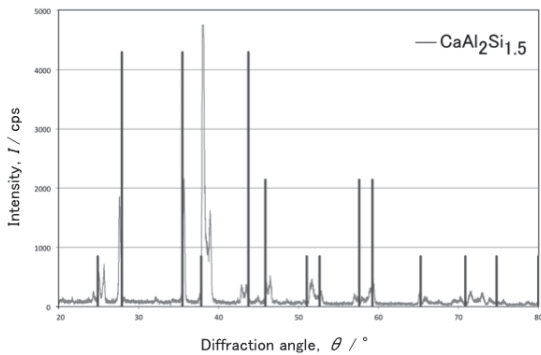


図3 NaOH 浸出残渣のXRD回折パターン

3.2 Al-RE合金と鉄鋼材料の拡散接合

Al-RE合金 No.3 (0.85%Ce-0.41%La) / SS400 継手の接合界面近傍の光学顕微鏡写真を図4に示す。接合界面に金属間化合物と考えられる析出物層が生じ、後熱処理時間7.2 ksでは析出物層は100 μm 程度まで成長し、Al-RE合金中の析出物は粗大化した。

Al-0.85%Ce-0.41%La / SS400 (後熱処理7.2 ks) と Al-1.5mass%Si / SS400 (後熱処理3.6 ks) の接合界面近傍のEPMA分析結果を図5に示す。ただし、図5(a)には観察試料作製時に形成した割れが試料中央部に存在している。図5(a), (b)のいずれの場合も接合界面にAl-Fe系金属間化合物の形成が確認された。化合物層内にAlおよびFe濃度の濃淡が認められ、化合物層には2相が共存していると考えられる。過去の報告⁽⁷⁾によるとアルミニウム合金と鋼の接合においてFe側母材から順に Fe_2Al_3 , FeAl_3 が形成されると報告されている。本研究において接合試料の破断面におけるX線回折から確認できたのは Fe_2Al_3 のみであったが、過去の報告と同様に Fe_2Al_3 , FeAl_3 が存在していると考えられる。図5(a)と5(b)では後熱処理時間が異なるため単純に比較することはできないが、化合物の成長が拡散律速により時間の平方根に比例すると考えると、図5(b)で観察された化合物層の方が、より均一で厚く成長している。図5(b)の

Al-RE合金の場合はAl-Fe系金属間化合物相中にSiの残留が認められたがCe, Laは確認できなかった。

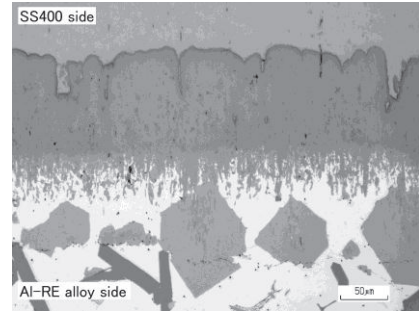
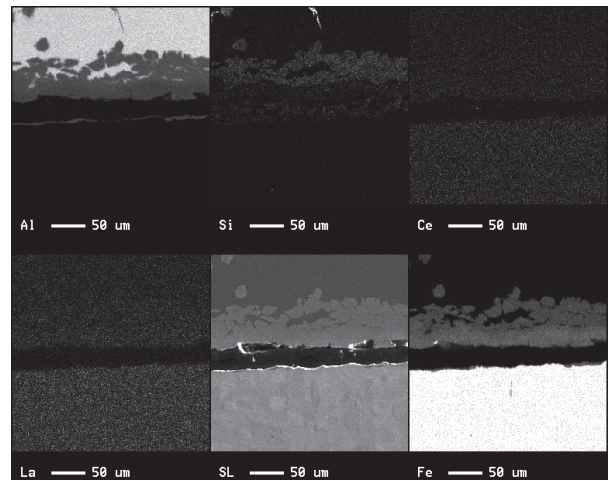
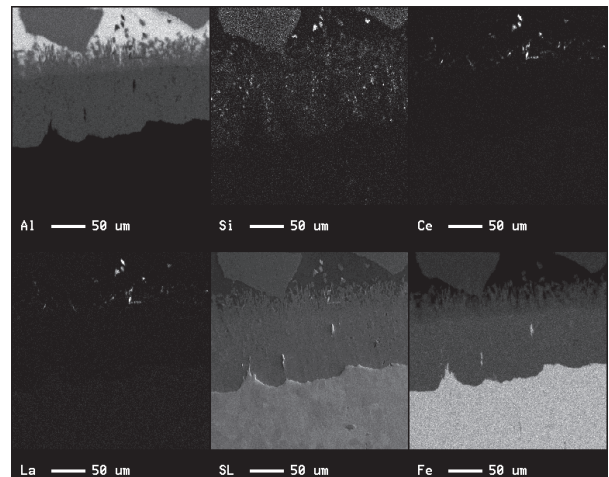


図4 Al-RE合金 / SS400 接合界面の光学顕微鏡写真

(Post-bond heat treatment time=7.2 ks)



(a) Al-1.5mass%Si / SS400



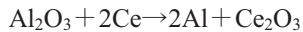
(b) Al-0.85%Ce-0.41%La / SS400

図5 接合界面近傍のEPMA観察結果

3.3 考察

前述したように、ろう材に希土類元素を微量添加はろう接性を向上させる効果がある。これは、希土類元素がアルミニウム表面の酸化物層を還元するこ

とによるぬれ性向上や、ろう材が凝固する際の結晶粒微細化効果などによるとされている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。一方母材に酸化物形成傾向の高い元素を添加する例としてはマグネシウムが挙げられる⁽¹⁾。この場合の接合性向上は、Mg 添加によりアルミニウム表面酸化物の組成が変化する ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$) および形状の変化 (析出した MgAl_2O_4 や MgO による Al_2O_3 層の不連続化による拡散パスの形成) といわれている。本研究で対象とした希土類元素のうち例えば Ce に対して、



$$\Delta G = -145 \text{ kJ (at 873.15K)}$$

と Mg と同様の効果が期待できる。本研究の場合、希土類元素はケイ化物あるいはカルシウムケイ化物として存在しているため、その効果は限定的であると考えられる。しかしながら、図 5 において金属間化合物層の厚さが増大し、層中に希土類元素が確認されないことから接合温度において希土類元素が何らかの役割を果たしていると考えられる。

一方、アルミニウム中の Si の影響については、接合初期においては Al-Fe 系金属間化合物の形成を抑制し、Si 量の増加と共に低温では反応層成長の活性化エネルギーが小さくなり、高温では大きくなる⁽⁷⁾ といわれている。本研究において図 5(a)と(b)では、(b)の Al-RE 合金の方が 3.19mass%と Si 濃度が高く、接合温度 600°Cはアルミニウム合金にとっては高温であるため Al-RE 合金において化合物相成長が抑制されるはずである。また、Si 濃度が高い場合に Si が局所的に高濃度となり、一時的に液相を生じた結果として化合物相が成長する可能性もあるが、本研究において液相が発生した兆候は認められなかった。本研究においては安価で入手しやすい球状黒鉛鋳鉄用添加剤を希土類元素の供給源として使用したため、Ca が存在したことおよび Ce と La 以外の希土類元素が複数種存在していた可能性があることから、希土類元素の影響を明確にするに至らなかった感は否めない。希土類元素の供給源として純物質を使用することによって希土類元素の影響をより明確にすることが可能となると考えられる。

4 結言

本研究では希土類元素を微量添加した Al-RE 合金を溶製し、SS400 と拡散接合を行うことで Al-Fe 系金属間化合物に対し希土類元素がどのように影響するのか調査した。これらの実験から得られた知見を以下に示す。

- ・本実験で溶製した Al-RE 合金には針状、棒状・角状の 2 種類で析出物が存在し、いずれも Al, Si, Ca, Ce から成る化合物であると考えられるが、明確な同定には至らなかった。また、酸化物は確認されなかった。
- ・アルミニウム合金と SS400 の接合界面には FeAl_3 と Fe_2Al_5 の 2 相の金属間化合物層が形成されたと考えられ、Al-RE 合金の場合、化合物層はより厚く形成されたことから、金属間化合物層の形成に希土類元素あるいは Si が影響を与えていると考えられる。

参考文献

- (1) 小谷 啓子, 池内 建二, 松田 福久, 第 36 回界面接合委員会資料 IJ-9-94, 溶接学会, 界面接合研究委員会, 1994.
- (2) Shaohong Wang, Heping Zhou, Yuping Kang, The influence of rare earth elements on microstructures and properties of 6061 aluminum alloy vacuum-brazed joints, *J. Alloys Compd.*, **352** (2003) p79 - 83.
- (3) Guowei Zhang, Yefeng Bao, Yongfeng Jiang, and Hong Zhu, Microstructure and Mechanical properties of 6063 aluminum alloy brazed joints with Al-Si-Cu-Ni-RE filler metal, *J. Mater. Eng. Perform.*, **20-8** (2011) p1451 - 1456.
- (4) Fei Yan, Daorong Xu, S.C. Wu, Qinde Sun, Chunming Wang, and Yajun Wang, Microstructure and phase constitution near the interface of Cu/3003 torch brazing using Al-Si-La-Sr filler, *Journal of Mechanical Science and Technology*, **26-12** (2012) p4089 - 4096.
- (5) 金属データブック: 日本金属工学会編, 1993.
- (6) V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **28-5** (2007) 456 - 458.
- (7) 梅下 英孝, 廣瀬 明夫, 小林 紘二郎, 今枝 裕貴, 溶接学会全国大会講演概要, **81** (2007) 220 -221.