

ナノ界面組織制御による鋼/Mg 合金の新規接合法の構築

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科・井上純哉

1. 緒言

現在、輸送機器の大幅な軽量化によるエネルギー消費の抑制とリサイクル可能な材料選択による循環型社会の確立が求められている。その様な観点で材料選択を考えたとき、衝突安全性と生産性の担保という観点を含め、金属材料は最有力候補であることは変わらない。しかし、現有の様々な構造用金属材料の力学特性を考えた場合、一般にはその単位重量あたりの吸収エネルギー（比強度×破断伸び）は 20-30J/g 程度であり、今後高い衝突安全性を維持しつつ、構造体のさらなる軽量化を実現するには、従来にない大きなエネルギー吸収能を持つ革新的な構造用金属材料の開発が不可欠となっている。

以上の現状認識の元、研究代表者らはマルチマテリアル化による超高吸収エネルギー材料の開発を行ってきた。その結果、高強度材料と高延性材料を高度に複層化することにより、従来のモノリシックな材料設計では到達できなかったエネルギー吸収能 $\geq 45\text{J/g}$ という材料が実現可能なことを見出し、それに必要となる複層化の設計指針を世界で初めて構築することに成功している^{[1][2]}。

本研究では、この様なマルチマテリアル化による超高吸収エネルギー材料開発の一環として、マグネシウム合金と高延性鋼からなる複層型材料の実現に不可欠となる、鋼/Mg 合金の新たな接合法の開発を行った。

2. 新規接合法のコンセプトと課題

一般に鋼と Mg 合金は相互に親和性がないため、その接合には摩擦攪拌溶接などの機械的な接合が検討されている。これに対し、研究代表者らは、鋼と AZ 系 Mg 合金の組み

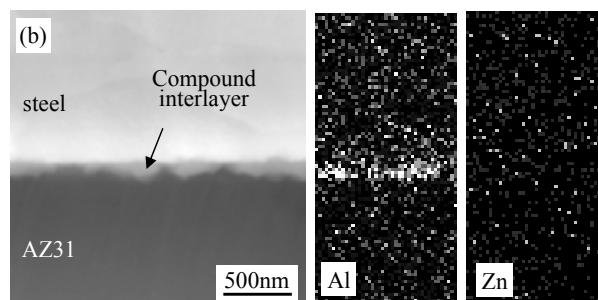


図 1 鋼/共晶液相界面に形成した Fe-Al 系金属間化合物^[3]

合わせでは、Mg 合金と Ag や Zn との低融点共晶合金液相を鋼と Mg 合金の間に形成することで、鋼表面ではナノスケールの緻密な Fe-Al 系金属間化合物が生成する一方で（図 1）、Mg 合金側では共晶合金液相が等温凝固し、最終的には共晶液相は消失することから^[3]、この金属間化合物を架橋相として用いることで鋼/Mg 合金界面に強固な冶金的な接合が可能であることを示してきている^{[3][4]}。また、鋼と Mg 合金を強固に接合する架橋相の形成には、Mg 合金の合金元素と鋼の反応が寄与しているが、一般的な固相拡散では強固な接合が実現できず、このような固液の界面反応を用いた場合にのみ強固な接合が実現することも明らかにしている。この原因としては、一般的な固相拡散では、接合時間の上昇に伴い架橋相の被覆面積は増加するものの、緻密な金属間化合物は形成されないのに対し、Mg の共晶液相を導入した場合は、短時間で緻密な金属間化合物が接合界面全域に形成するため、架橋相中の粒径も微細なため強度も高く、結果として極めて高い接合強度が得られたと考えられている（図 2）。

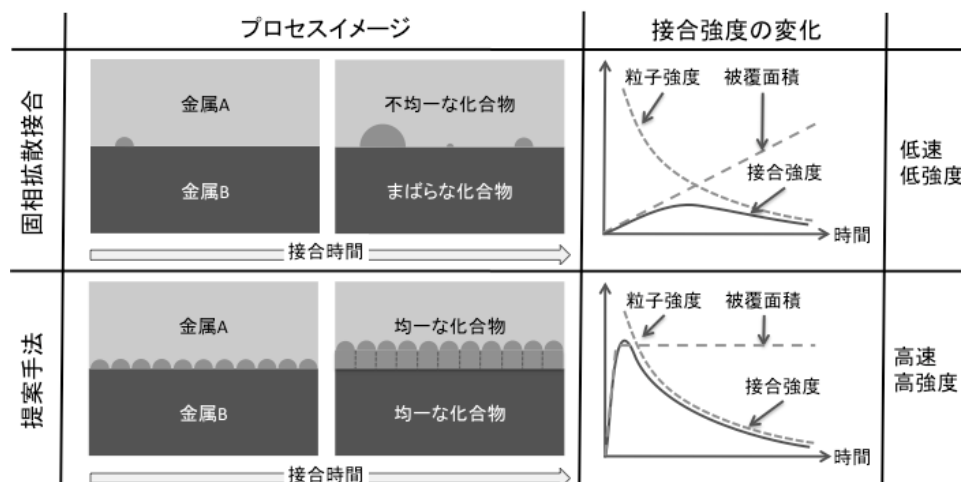


図 2 提案する接合手法の強度発現原理

しかし、共晶液相中で緻密で均一な金属間化合物が形成される過程や、形成された微細組織と強度の関係は必ずしも明らかになっておらず、例えば ZM 系 Mg 合金のような他の合金系の接合への適用は未だ実現していない。

そこで本研究では、ナノスケールの金属間化合物が形成されるメカニズム、ならびにナノスケールの金属間化合物の力学特性を明らかにすることを目的とした。

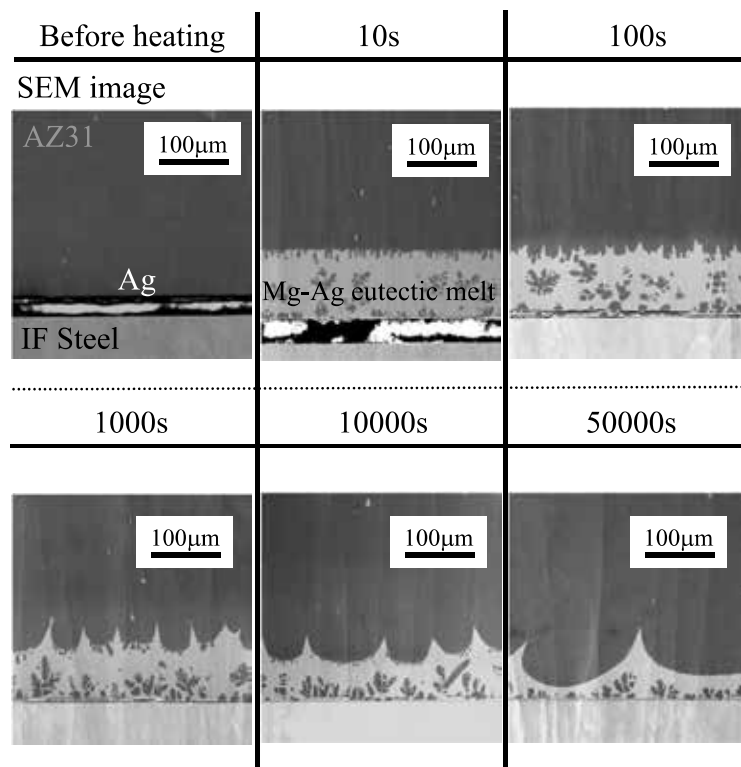


図 3 Mg-Ag 共晶液相の変化

3. ナノスケールの金属間化合物の形成メカニズム

3.1. 実験方法

液相界面に形成する組織観察のため、母材として Al-Zn 系 Mg 合金 AZ31 (Mg-3wt%Al-1wt%Zn-0.3wt%Mn), 純 Mg, ならびに低炭素鋼 (Fe-0.042wt%Al-0.001%C-0.22%Cu-0.16%Mn) を選択し、それぞれの試料から直径 8mm 高さ 6mm の円柱形のサンプルを切り出した。観察面を鏡面研磨した後、厚さ 10 μ m 又は 40 μ m の Ag 箔を AZ31 と低炭素鋼ならびに純 Mg と低炭素鋼の円柱試料間に挿入した後、熱処理中の液相の漏洩を防ぐことを目的に、160-180MPa の応力を負荷することで試料間に封入した。その後、円柱試料を真空中 (3Pa) で Mg-Ag 二元系合金の共晶温度 745K 以上の 773K で保持した後、急冷した。

熱処理後の円柱試料を、接合界面の直行する方向に切断した後、切断面をアルゴンイオンビームで鏡面研磨した。走査型電子顕微鏡 (JOEL JSM7001FA) を用いて、切断面における微細組織の観察、組成分布 (EDS)、結晶方位解析 (EBSP) を行った。残留液相中の組成分析は EPMA (Shimadzu 8705) で行った。

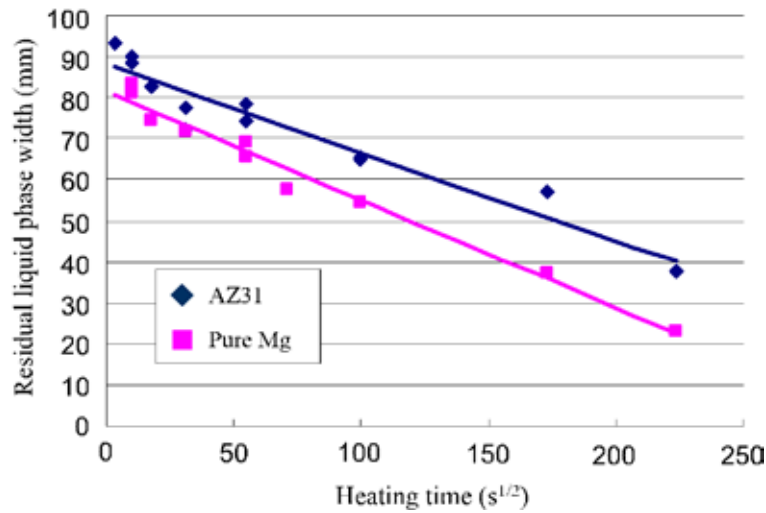


図 4 共晶液相厚の変化

3.2. 実験結果

3.2.1. Mg-Ag 共晶液相の等温凝固

図 3 に $10\mu\text{m}$ の銀箔を用いた場合の AZ31 と鋼界面に形成された Mg-Ag 共晶液相の厚さの変化を示す。AZ31 側から共晶液相の等温凝固が進行していることが分かる。図 4 に共晶液相の厚さと等温保持の時間の関係を示すが、AZ31 を用いた場合も、純 Mg を用いた場合と同様に、共晶液相の厚さは時間の平方根に線形に減少することが確認できた。図 5 に示す AZ31 中の Ag の濃度プロファイルから分かるように、共晶液相の等温凝固は Ag が Mg 合金中に拡散することで生じており、基本的には Mg 側の反応は従来の TLP 接合と同様である。

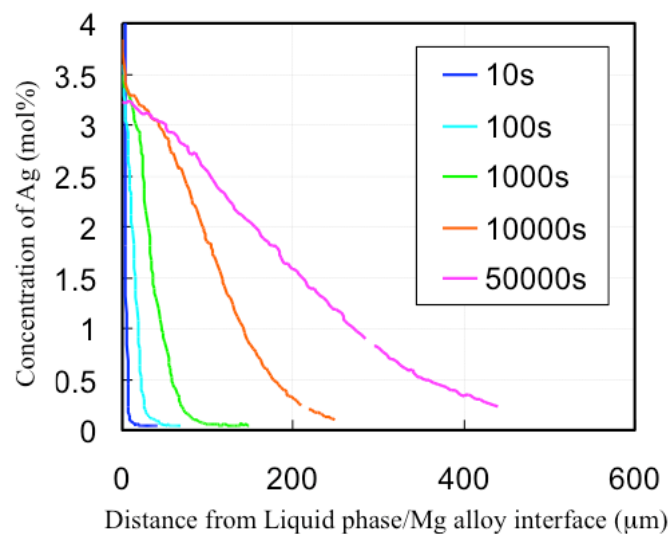


図 5 Mg 合金中の Ag 濃度プロファイル

3.2.2. 鋼／液相界面における反応生成物

鋼表面における反応生成物の形成過程を図 6 と図 7 に示す。等温保持時間が 3000 秒以降の鋼表面（図 6(c)–(f)）には明らかに反応生成物が確認できるが、図 7 に示すように、1000 秒後の鋼表面にもサブマイクロオーダーの反応相の形成が確認できた。図 7 で確認された反応相を組成分析した結果を表 1 に示す。これらの結果から、鋼表面には大きく分けて、Fe-Al-Mn 系と Fe-Al 系の 2 種類の金属間化合物が形成されることが分かる。また、Fe-Al-Mn 系は初期に形成され、反応の進行に伴い Fe-Al 系が優勢になり、最終的には Fe-Al-Mn 系は消滅することが分かる。SEM-EBSP を用いて図 7 中の a-1 なら

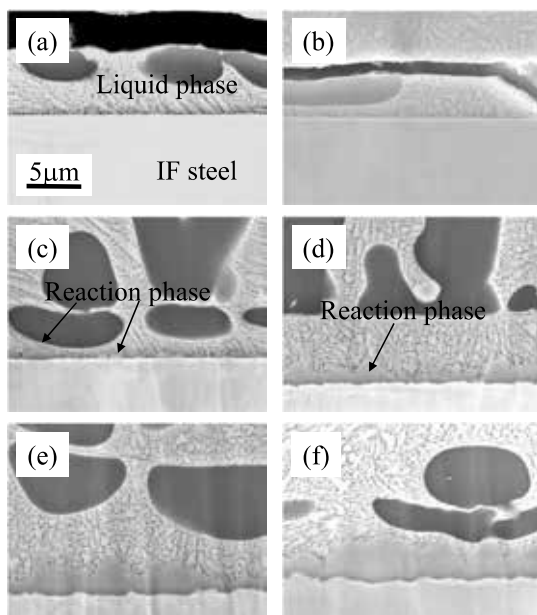


図 6 鋼表面の反応相（全体像）
(a) 100s (b) 1000s (c) 3000s (d) 10000s
(e) 30000s (f) 50000s

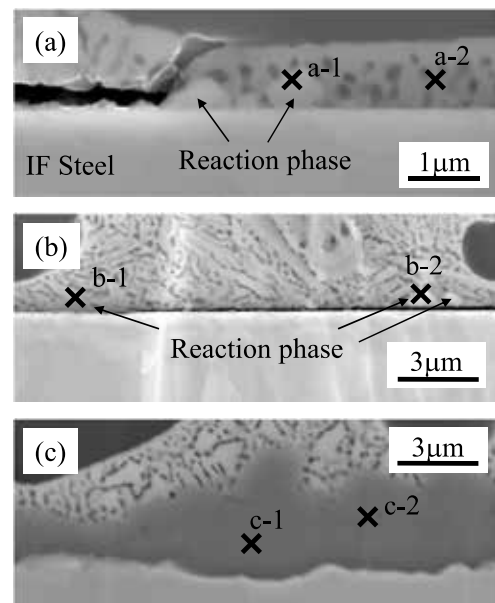


図 7 鋼表面の反応相（拡大像）
(a) 1000s (b) 3000s (c) 50000s

表 1 図 7 の各計測点における組成分析結果 (at%)

	Mg	Al	Mn	Fe	Zn	Ag
Point a-1	36.13	24.73	13.17	19.08	0.25	6.44
Point a-2	64.29	5.66	3.30	12.97	0.47	13.30
Point b-1	43.31	28.20	1.69	13.60	0.40	11.81
Point b-2	24.04	34.13	15.01	21.09	—	5.74
Point c-1	0.17	67.05	3.73	28.41	0.03	0.17
Point c-2	0.56	67.28	4.27	27.23	0.02	0.16

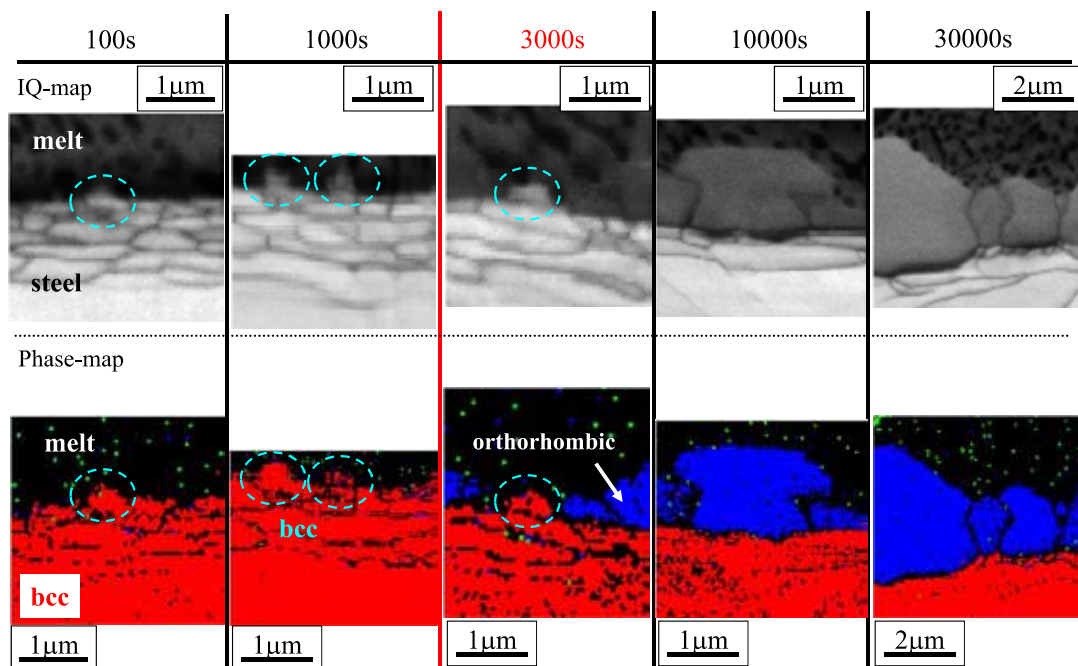


図 8 反応相の SEM-EBSP 解析結果

びに b-2 と印をつけた Fe-Al-Mn 系金属間化合物の結晶構造解析を行った結果を図 8 に示す。Fe-Al-Mn 系金属間化合物は bcc 構造を有することが確認され、これは Fe-Al-Mn 三元状態図からも妥当な結果と言える。一方で、Fe-Al 系金属間化合物は斜方晶であり、組成分析の結果も含め、 Fe_2Al_5 であることが確認された。

Mg-Ag 共晶液相中の Al 濃度の変化と Fe_2Al_5 の平均層厚の変化を図 9 に示す。共晶液相の等温凝固に伴い、共晶液相中の Al は上昇するが、ある閾値を超えると Fe_2Al_5 が形

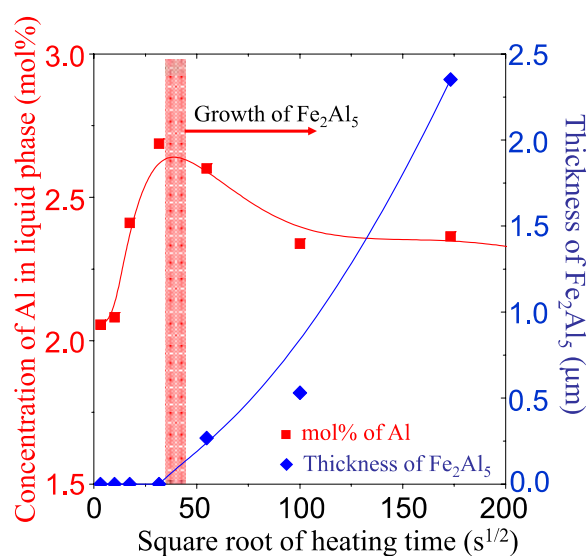


図 9 共晶液相中の Al 濃度と Fe_2Al_5 の平均層厚変化

成され、その後は一定の値を取ることが見て取れる。このことから、 Fe_2Al_5 の核生成には、共晶液相中に Al が過飽和に存在することが必要であるが、一旦核が形成された後は Al の供給と Fe_2Al_5 成長がバランスしつつ反応が進行することを示唆している。 Fe_2Al_5 の核生成には Al が過飽和状態になる必要があることから、Al 濃度が十分な濃度に達していない初期状態では、鋼と同じ結晶構造を持つ Fe-Al-Mn 系金属間化合物が形成されるが、Al 濃度が十分な量に達し Fe_2Al_5 が核生成した後は、より安定な Fe_2Al_5 が優先的に成長するものと考えられる。

4. 接合強度評価

4.1. 実験方法

母材として AZ31 と低炭素鋼を選択し、それぞれの試料から直径 8mm 高さ 6mm の円柱形のサンプルを切り出し、接合面を鏡面研磨した後、低炭素鋼の表面に純 Ag を $1\mu\text{m}$ スパッタで蒸着した。AZ31 と低炭素鋼の円柱形のサンプルを 50MPa の応力で圧着し接合面を密着させた後、真空中 (3Pa) 773K で 100 秒間保持後、急冷した。5mm×3mm×12mm の引張試験片を接合界面に垂直な方向から切り出し、引張試験を行った。

4.2. 実験結果

接合後の界面組織を図 10 に示す。100nm 程度の Fe_2Al_5 が均一に接合界面全域に形成していることが分かる。界面からは Ag は検出されず、Mg-Ag の等温凝固は完了していることが確認された。引張試験の結果を図 11 に示す。図 11 には、Ag を挿入せずに同様の熱処理を行ったサンプルの接合強度も一緒に示している。Ag を挿入したサンプルではいずれの試験片も接合強度が約 200MPa となっており、母材である AZ31 の降伏強度を超える接合強度が得られることが確認された。

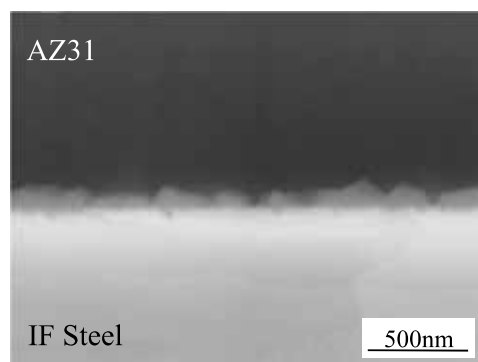


図 10 接合界面に形成された Fe_2Al_5

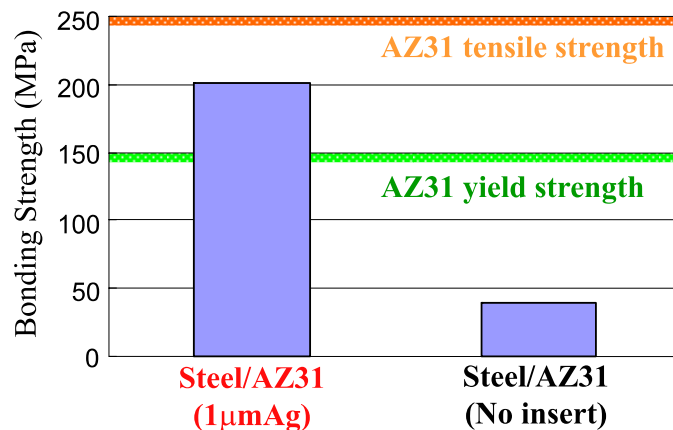


図 11 実現された接合強度

5. SUS304/AZ31/SUS304 複層材の試作

5.1. 実験方法

複層材の構成材料として Mg 合金 AZ31 とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を選択した。受け入れ材の板厚はそれぞれ AZ31 が 1mm、SUS304 が 0.1mm である。SUS304 は冷間圧延後焼鈍熱処理を施したもの、AZ31 は温間圧延ならびに温間押出材を用いた。それぞれの試料から 30mm×40mm の小片を切り出し、接合面を鏡面研磨後、SUS304 の接合面には Ag を 1μm 蒸着した。その後、SUS304/AZ31/SUS304 の順に重ね、10MPa の応力で圧着後、還元雰囲気中 (Ar-5%H) 773K で 500 秒間保持後、急冷した。作製された複層材から引張試験片を切り出し、引張試験を行った。

5.2. 実験結果

図 12 に作製された複層材料の応力-ひずみ曲線を示す。単体では 20%程度の破断伸びしか示さない AZ31 であっても、SUS304 と複層化することによって、40%を超える破断伸びを示すことが分かる。図 13 に単体の AZ31 と複層材料の最大強度発現時の試験片を示すが、複層材料は大きなひずみを与えられた状態でも、一様に変形していることが分かる。

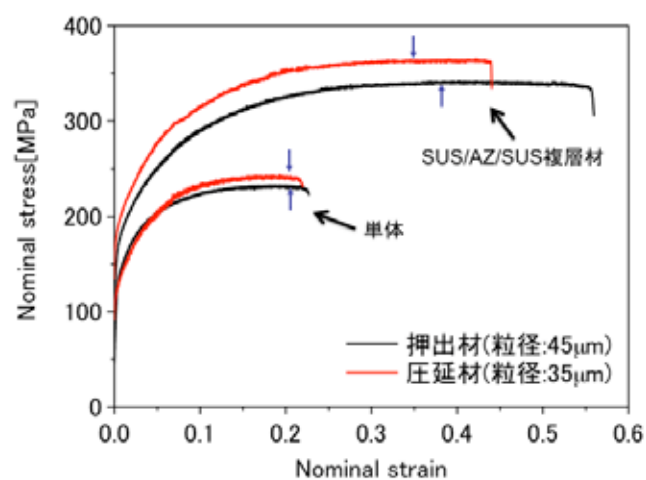


図 12 SUS304/AZ31/SUS304 複層材料の応力-ひずみ曲線



図 13 AZ31 単体及び SUS304/AZ31/SUS304 複層材料の変形

謝辞

本研究は，（公財）JFE21 世紀財団 2011 年度技術研究助成により行ったものである。
関係者各位に謝意を表する。

参考文献

- [1] “*Fracture Elongation of Brittle/Ductile Multilayered Steel Composites with a Strong Interface*”, J. Inoue, S. Nambu, Y. Ishimoto, and T. Koseki, Scripta Materialia, **59**, 1055-1058 (2008)
- [2] “*Effect of Interfacial Bonding Strength on Tensile Ductility of Multi-layered Steel Composite*”, S. Nambu, M. Michiuchi, J. Inoue, and T. Koseki, Composites Science and Technology, **69**, 1936–1941 (2009)
- [3] “*Reactive Transient Liquid Phase Bonding AZ31 Magnesium Alloy and Low Carbon Steel*”, T. Araki, M. Koba, S. Nambu, J. Inoue, and T. Koseki, Materials Transactions, **52**, 568-571 (2011)
- [4] “*Characterization of interface of steel/magnesium FSW*”, C. Schneider, T. Weinberger, J. Inoue, et al., Science and Technology of Welding and Joining, **16**, 100-106 (2011)