摩擦攪拌プロセスによる Fe 基金属ガラス分散アルミニウム基複合材料の作製

池 英 洙¹ 藤 井 英 俊^{1,*} 稲 田 孝 治¹ 孫 玉 峰¹
横 山 嘉 彦² 木 村 久 道² 井 上 明 久²

¹大阪大学接合科学研究所

²東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 1 (2011), pp. 47-54
© 2011 The Japan Institute of Metals

Fabrication of Fe Based Metallic Glass Particles Reinforced Al Based Composite Materials by Friction Stir Processing

Young Su Ji¹, Hidetoshi Fujii^{1,*}, Koji Inada¹, Yufeng Sun¹,
Yoshihiko Yokoyama², Hisamichi Kimura² and Akihisa Inoue²

¹Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki 567-0047

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The Fe₇₂B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄ metallic glass and pure Fe particles were dispersed into the pure aluminum by the friction stir processing. The microstructure and mechanical properties of the stir zone were analyzed using XRD, SEM, TEM and micro-hardness. As a result, it was found that the Fe metallic glass and pure Fe particles can be uniformly dispersed into the pure aluminum by friction stir processing and the mechanical properties of the stir zone are improved due to the formation of precipitates.

(Received May 24, 2010; Accepted September 1, 2010)

Keywords: composite material, friction stir processing, bulk metallic glass

1. 緒 言

摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding, FSW) はツール (Tool) と呼ばれる円柱状の工具を高速で回転させながら材料と接触させ、材料との摩擦熱を利用して接合する接合法である。この手法では材料の加熱と強ひずみ変形によって被接合材の結晶粒が微細化し、機械的特性を向上させることができる。このような特長に注目し同様な手法を材料組織制御法として利用しているのが摩擦攪拌プロセス (Friction Stir Processing, FSP) である。このプロセスを用いるとアルミニウム合金マトリクス中にセラミックス粒子を分散させたり¹⁻⁶⁾、マグネシウム合金中にフラレーン^{6,7)}や SiC^{8,9)} あるいはカーボンナノチューブ粒子¹⁰⁾を均一に分散させ、部分複合化することも可能であると報告されている。摩擦攪拌接合同様に摩擦攪拌プロセスは材料の融点以下で行うプロセスであるため、基材を溶融させずにいけるといった利点を持つ。この利点に着目し本研究では、同様な手法を用いて、Fe 基金属ガラス粒子を強化粒子とした複合材料の作製を試みた。Al 合金の摩擦攪拌接合あるいは摩擦攪拌接合プロセスでは温度が 400~450℃ に達すると言われている¹¹⁾。したが

って、強化金属ガラス粒子のガラス転移温度^{12,13)}がこれより高く、酸化しにくい材料である Fe 基金属ガラスを強化粒子として用いた。基材を純 Al (A1050-H24) とし、比較のために純 Fe 粒子を分散させた金属複合材料の製作も試みた。

2. 実 験 方 法

本実験では基材に、300 mm × 70 mm × 5 mm の純 Al (A1050-H24) 平板、添加する粒子に Fe₇₂B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄ (at%) 金属ガラス粉末¹⁴⁾ (平均粒径: 45 μm) を用いた。また、比較粒子として Fe 粒子 (平均粒径: 150 μm) を添加する場合も検討した。ツールは Fig. 1 (c) に示すようにショルダ (Shoulder) と呼ばれる大径部分とプローブ (Probe) と呼ばれる小径の突起部分から構成されている。本研究で利用したツールはショルダ径 15 mm、プローブ径 6 mm、プローブ長さ 4.3 mm、材質は SKD61 である。Fig. 1 (a) に示すように A1050-H24 の突き合わせ面に厚さ 2 mm のプレート挟むことで界面に 2 mm の隙間を開け、そこに Fe₇₂B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄ 金属ガラス粒子または純 Fe 粒子を充填した。まず、プロセス中に粉末が飛散することを防ぐため、Fig. 1 (b) に示すようにプローブがなく、ショルダのみで構成されるツールでプロセスを行い、粉末上部にフタをした。その後 Fig. 1 (c) に示すようにプローブを 4.3 mm 挿入して、突き合わせ

* Corresponding author, E-mail: fujii@jwri.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic illustration of friction stir processing: (a) filling powder into gap, (b) without probe and (c) with probe (1st or 2nd pass).

面に沿ってツールを一度だけ通過させる 1 パス, もしくは二度通過させる 2 パスの摩擦攪拌プロセスを行った。

プロセス後の試料の微細構造は XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), TEM (Transmission Electron Microscope) および EBSP (Electron Back Scatter Diffraction Pattern) を用いて観察を行った。接合部の相同定には微小部 XRD (Bruker, AXS, D8 DISCOVER) を, FSP 方向に垂直な断面組織の観察には SEM (HITACHI, SU-70) および TEM (HITACHI, H800T) を用いた。TEM 試料は ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{HNO}_3 = 7 : 3$) 溶液で液温 -25°C で電解研磨し作製した。さらに, 攪拌部の結晶方位および結晶粒径分布を解析するために EBSP 測定を行った。EBSP 試料は研磨の後, ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{HNO}_3 = 7 : 3$) 溶液で電解エッチングし作製した。機械的特性はプロセス方向に垂直な断面のビッカース硬度によって評価した。測定には, ビッカース硬度試験機 (Akashi, AAV 501) を用い 245.2 mN の荷重で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe 金属ガラスおよび純 Fe 粒子の分散

Fig. 2 は回転速度 1500 rpm, 移動速度 100 mm/min の条件のもとで (a) Fe 基金属ガラス粒子および (b) 純 Fe 粒子を分散させた試料の攪拌部の SEM 写真を示している。摩擦攪拌プロセスを用いることで粒子を基材中に混入でき, かつ欠陥のない組織を得ることができた。Fig. 2 (a) 右上に示すように金属ガラス粒子の粒径および形状が初期の状態のまま維持されていることが分かる。これは金属ガラスが高強度のためツールの攪拌によってほとんど変形や分解をしないことを示唆している。一方, Fig. 2 (b) に示すように純 Fe 粒子を分散させた場合には, 粒子の初期の形状は片状であり, プロセス中にツールの回転によって Fe 粒子が砕かれて初期の粒径 ($150\text{ }\mu\text{m}$) よりも小さくなる。さらに, Al と Fe の界面において反応層が観察された。これは, プロセス中に Al 基材と Fe 粒子が反応していることを示唆している。

そこで, 攪拌部の XRD 測定を行った。Fig. 3 は 1500 rpm, 100 mm/min の条件のもとで (a) Fe 基金属ガラスおよび (b) 純 Fe 粒子を分散させた試料の攪拌部における XRD 測定結果を示している。得られた XRD パターンから, 金属ガラス粒子を分散させた場合には, 基材であるアルミニウムのピークのみが観察されたが, 純 Fe 粒子を用いた場合は

Fig. 2 SEM images of stir zone: (a) Fe metallic glass particles and (b) Fe particles.

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ のピークが観察され, 金属化合物が生成していることが分かる。

3.2 微細構造および機械的特性

続いて金属ガラス粒子の分散が結晶粒径に及ぼす影響を調査するために EBSP 測定を行った。Fig. 4 は (a) 通常の FSW および (b) 金属ガラス粒子を分散させた材料の攪拌部の EBSP 測定から得られた OIM (Orientation Imaging

Fig. 3 X-ray diffraction patterns: (a) Fe metallic particles and (b) Fe particles.

Microscope)マップを示している．金属ガラス粒子を充填せずに接合した試料の攪拌部の平均結晶粒径が約 $33\ \mu\text{m}$ であるのに対し，金属ガラス粒子を分散させた攪拌部の平均結晶粒径は約 $17\ \mu\text{m}$ であった．これは，金属ガラスの添加に伴うピニング効果によって，結晶粒の増大化が抑制されたためである．

Fig. 5 は通常の FSP を行った場合 (without powder) と金属ガラス粒子を分散させた場合 (with powder) のツールの移動方向に垂直な断面の硬さ分布を示す．金属ガラスの粒子を分散させた場合は通常の FSP の場合と比較して，攪拌部の硬さが若干増加する．金属ガラス粒子を分散させることでプロセス中の結晶粒粗大化が抑制されたことに対応する．

3.3 硬さに及ぼす移動速度，パス数の影響

Fe 基金属ガラス粒子を分散した材料において，硬さに及ぼす入熱量の影響を考察するために，ツールの移動速度を変化させて実験を行った．また，添加粒子の分散性を向上させることによる硬さ向上を目的として，パス数が 2 回の実験も行った．Fig. 6 は Fe 基金属ガラス粒子を分散した材料において，硬さ分布に及ぼす移動速度，パス数の影響を示している．回転速度を $1500\ \text{rpm}$ で固定し，移動速度 $10, 25, 100, 400\ \text{mm/min}$ と変化させることで入熱量を変化させた．また，パス数はそれぞれの移動速度において 1 パスの

Fig. 4 EBSD mapping of stir zone: (a) without metallic glass particles and (b) with metallic glass particles.

Fig. 5 Effect of powder addition on hardness distribution on a cross section perpendicular to the FSP direction.

場合と 2 パスの場合を検討している．金属ガラスを結晶粒の粗大化防止効果をねらって充填したのであれば，低入熱であるほど硬さの減少は抑制され，硬さは高い方から順に

Fig. 6 Effect of pass number and welding speed on the hardness of Fe metallic glass particles dispersed specimens.

Fig. 7 Effect of pass number and welding speed on the hardness of Fe particles dispersed specimens.

Welding condition: 1500rpm, 100mm/min

1pass

2pass

Welding condition: 1500rpm, 10mm/min

1pass

2pass

Fig. 8 TEM images of stir zone of Fe metallic glass particles dispersed specimens.

400, 100, 25, 10 mm/min となるはずである．しかしながら，結果を見ると最も入熱量の大きい 10 mm/min の条件において攪拌部の硬さが最も向上していることが分かる．さらに攪拌部の一部において母材の硬さである 40 Hv 以上の値を提示していることから，この大入熱量の条件においては結晶粒径の影響だけが硬さ分布に影響を及ぼしているとは考えにくい．さらに，注目すべき点は 10 mm/min と 100 mm/min の硬さ分布における違いである．100 mm/min の条件は 2 パス後に硬さが減少したのに対し，10 mm/min は 2 パス後に硬さが向上していることが分かる．このことより，10 mm/min においては他の条件とは異なる強化機構が働いていると考察できる．また，パス数の影響に関しては，10 mm/min の条件では硬さが 2 パスによって向上したが，他の条件においては 2 パス後の硬さ分布に大きな差異は見られなかった．

続いて，純 Fe 粒子を分散させた場合においても移動速度とパス数が硬さ分布に与える影響について考察した．Fig. 7 は純 Fe 粒子を分散させた場合のツールの移動方向に垂直な断面の硬さ分布を示す．Fe 基金属ガラス粒子を分散させた場合と異なり，移動速度が 400, 100, 25 mm/min と減少し，入熱量が増えていくにつれて硬さが増加することが分かる．また，それぞれの条件においてパス数を増加させると硬さが増加することも分かる．これらの結果から，純 Fe 粒子

を分散させた場合においては入熱量が大きいほど硬さが向上するという結果が得られた．

上述した硬さ向上の要因を調査するため TEM 観察を行った．Fig. 8 は Fe 基金属ガラス粒子を分散した試料の攪拌部の TEM 写真を示す．移動速度が 100 mm/min の 1, 2 パスの試料と，移動速度が 10 mm/min の 1, 2 パスの条件の試料を観察した結果を示している．移動速度が 100 mm/min の 1, 2 パスの条件においては，基材中に球状の Fe 基金属ガラス粒子が観察され，この球状の Fe 基金属ガラス粒子の SAD (Selected Area Electron Diffraction) パターンはガラス状態を示すハローパターンを示している．一方，移動速度が 10 mm/min の 1, 2 パスの条件においては，微細な析出物が観察された．したがって，移動速度が 10 mm/min において攪拌部の硬さが増加した要因は析出強化によるものと考えられる．

Fig. 9 は純 Fe 粒子を分散させた場合の攪拌部の明視野像である．入熱の大小に関わらず金属間化合物が生成し，金属ガラス粒子を添加した場合と比較して，反応性が高いことが分かる．また，パス数を増やすと，金属間化合物の生成量が増加した．これはパス数の増加によって分散性が向上するだけでなく入熱量も多くなり，Al と Fe の間の反応が促進されたためである．また，移動速度が 25 mm/min の 1 パスの明視野像とこれに対応する SAD パターンに示すように

Welding condition: 1500rpm, 400mm/min 1pass

2pass

Welding condition: 1500rpm, 25mm/min 1pass

2pass

Fig. 9 TEM images of stir zone of Fe particles dispersed specimens.

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の金属化合物が生成することが分かる。これらの化合物は 200 nm と非常に小さいことから、プロセス中に碎かれて分散したものではなく、Fe がいったん Al 基地中に固溶し析出した析出物と考えるのが妥当である。このように、純 Fe 粒子を分散させた場合には、すべてのプロセス条件において析出強化によって攪拌部の硬さが向上したと考えられる。

3.4 Fe 基金属ガラスおよび純 Fe の粒子の固溶度

Fig. 10 は回転速度 1500 rpm、移動速度 10 mm/min で Fe 基金属ガラス粒子を分散した 1, 2 パスの試料の TEM 写真を示す。TEM 写真の 1 パスの写真に示すように純 Al と Fe 金属ガラス粒子の界面において反応層が観察された。また、2 パスの TEM 写真の SAD パターンに示すように純 Al と Fe 基金属ガラスが反応して生成した $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の析出物が観察された。純 Fe 粒子を添加した場合と比較して、反応性が低い、移動速度が 10 mm/min の場合は、入熱量が大きく、純 Al と Fe 基金属ガラスの間の反応が促進されたと考えられる。また、明視野像に示すようにパス数を増やすと、析出物の生成量が増加した。また、これらの化合物は非常に微細であることから、プロセス中に碎かれて分散したものではなく、いったん固溶し析出した析出物と考えられる。また、2 パスの明視野像に示すように、析出物によってマトリクス(純 Al)部分の転位の移動が阻害されるため、Fig. 6 の硬さ

結果に示すように移動速度が 10 mm/min の 2 パスの試料の攪拌部の硬度が増加した。

Fig. 11 は純 Fe 粒子を分散した材料のプロセス中の温度分布を示す。移動速度が 25 mm/min の入熱量が大きい場合、最高到達温度は 457°C (730 K) であった。この結果からプロセス中の温度は融点以下で接合が行われていることが分かる。Fig. 12 は Al-Fe 状態図を示す。Al-Fe 状態図¹⁵⁾では矢印に示すように 457°C (730 K) 程度の温度における Al 中への Fe の固溶度はほとんどない。それにかかわらず、析出物が形成されたことは析出と再結晶が共に起こる FSP 特有の現象であることを示唆しており、非常に興味深い。長浜ら¹⁶⁾は、Al-Fe 合金において再結晶と析出の関係について報告した。彼らによると、再結晶過程で析出が生じている場合、亜粒界に沿って生じた大きな析出物および亜粒界の内部に小さい析出物が形成する。また、一方で再結晶完了後のマトリクスから析出した析出物は非常に小さく、針状あるいは盤状であると報告している。Fig. 9 の TEM 写真に見られる析出物は大きい析出物と非常に小さい針状あるいは盤状の析出物が混在しており、長浜らの報告と一致する。

4. 結 言

Fe 基金属ガラスおよび純 Fe 粒子を純 Al 板中に摩擦攪拌

1 pass

2 pass

Fig. 10 TEM images of stir zone of Fe metallic glass particles dispersed specimen (1500 rpm, 10 mm/min).

Fig. 11 Temperature profiles at specimen bottom during welding.

Fig. 12 Al-Fe phase diagram¹⁵⁾.

プロセスを用いて分散して得られた結果は以下のようにまとめられる。

(1) 摩擦攪拌プロセスを用いて、純 Al 中に Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を分散させ、部分複合化をすることが可能である。

(2) Fe 基金属ガラス粒子を純 Al 中に分散させた場合は、結晶粒の粗大化は抑制されるが、硬度に及ぼす影響は小さい。ただし、移動速度を 10 mm/min と低下させ、入熱量を増加させた場合、純 Al と Fe 基金属ガラス粒子が反応し、生成した析出物により攪拌部の機械的特性が向上する。

(3) 純 Fe 粒子を純 Al 中に分散させた場合は, Fe 金属ガラス粒子を分散させた場合と異なり, 接合速度が 400, 100, 25 mm/min と減少し, 入熱量が増えていくにつれて硬さが増加する. また, それぞれの条件においてパス数を増加させると硬さが増加する. それは, Al-Fe 系平衡状態図上では, Al 中への Fe の固溶度はほとんどないにもかかわらず, Fe 粒子が一旦, Al 基地中に固溶し, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の析出物の生成によって強化されたためである.

本研究は, 全国共同利用附置研究所連結事業(金属ガラス, 無機材料接合技術開発拠点), グローバル COE プログラム, ㈱日本学術振興会の科学研究費, ㈱日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成, ㈱池谷科学技術振興財団研究助成の成果である.

文 献

- 1) R. S. Mishra, Z. Y. Ma and I. Charit: Mater. Sci. Eng. A **341** (2003) 307.
- 2) C. M. Hu, C. M. Lai, X. H. Du, N. J. Ho and J. C. Huang: Scr. Mater. **59** (2008) 1163.
- 3) A. S. Zarghani, S. F. Kashani and A. Z. Hanzaki: Mater. Sci. Eng. A **500** (2009) 84.
- 4) W. Wang, Q. Y. Shi, P. Liu, H. K. Li and T. Li: J. Mater. Proc. Tech. **209** (2009) 2099.
- 5) G. J. Fernandez and L. E. Murr: Mater. Charact. **52** (2004) 65.
- 6) Y. Morisada and H. Fujii: J. JILM **57** (2007) 524.
- 7) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka and M. Fukusumi: Scr. Mater. **55** (2006) 1067.
- 8) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka and M. Fukusumi: Mater. Sci. Eng. A **433** (2006) 50.
- 9) Y. Morisada and H. Fujii: Journal of JWS **76** (2007) 176.
- 10) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka and M. Fukusumi: Mater. Sci. Eng. A **419** (2006) 344.
- 11) R. S. Mishra and M. W. Mahoney: *Friction Stir Welding and Processing*, (TMS, 2007) p. 38.
- 12) W. H. Wang, C. Dong and C. H. Shek: Mater. Sci. Eng. R **44** (2004) 45.
- 13) R. Nowosielski, R. Babilas, S. Griner, G. Dercz and A. Hanc: J. Achiev. Mater. Manu. Eng. **34** (2009) 15.
- 14) A. Inoue: *New Functional Materials, Fundamentals of Metallic Glasses and their Applications to Industry*, (Techno System, 2009) p. 322.
- 15) T. B. Massalski (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, (ASM, Metals Park, Ohio 1990) p. 147.
- 16) K. Nagahama and I. Miki: J. JILM **20** (1970) 137.