

アルミニウム基アモルファス合金粉末の固化成形に関する研究

東北大学 金属材料研究所

助手 河村能人

(平成5年度研究開発助成 AF-93035)

1. 目的

軽量高強度のアルミニウム合金は、急速凝固法と粉末冶金法の組み合わせによって開発されてきた¹⁾。1985年には、リボン形状ではあるが、900MPaを越える高強度・高延性のアモルファス合金が開発された^{2),3)}。筆者らは、このアモルファスアルミニウム合金に着目し、アモルファス粉末やアモルファス形成組成の急速凝固粉末の固化成形により従来の急速凝固粉末に比べて高強度の微細結晶成形体が得られることを報告してきた^{4),5)}。さらに、アモルファス合金粉末の作製からその固化成形に至る全工程を酸素と水分濃度が0.5ppm以下に制御された不活性ガス雰囲気下で連続して実行可能なクローズドP/Mプロセッシングシステムを開発し、このシステムにより成形体の強度が向上することを報告してきた^{6),7)}。

本研究では、アモルファスアルミニウム合金の中で最高強度が得られている $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ (at.%)合金に着目し⁸⁾、高圧ガスアトマイズ法により作製した $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ ($9 \leq x \leq 15\%$)アモルファス粉末から作製した結晶質押し材の機械的性質について調査するとともに、クローズドプロセッシングによる押し材の機械的性質の向上について調査し、粉末鍛造による高強度アルミニウム合金の作製の可能性を調べた^{9),10)}。

2. 実験方法

本研究では、まず最初に、 $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ 押し材の作製を粉末の分級からピレットの作製に至る工程を大気中で行う通常のオープンプロセッシングにより行い、それらの機械的性質などを調査した。次に、それらの中で高強度と比較的良好な延性を合わせ持つ合金について、Fig. 1に示すような筆者らが開発したクローズドP/Mプロセッシング⁶⁾により種々の加工率で押し材を作製すると共に、その性質をオープンプロセッシングにより作製したものと比較した。

アモルファス合金粉末は、筆者らが高い冷却速度が得られるように開発した超音波発生型高圧ガスアトマイズ装置により、ガス圧9.8MPaのHeガスを用いて作製した。母合金は、各純金属をアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解することにより作製した。押し材成形は、粒径25 μm 以下の粉

末を銅製(外形23mm、内径20mm)の缶に充填してピレットを作製し、これを押し温度と同じ温度で900s間真空脱ガスした後、直接押し法により固化成形を行った。粉末および押し材の組織は、X線回折およびTEM観察により行い、また熱的性質を示差走査型熱量計(DSC)を用いて調査した。押し材の機械的性質は、インストロン試験機を用いた引張り試験により $5.6 \times 10^{-4} S^{-1}$ の歪み速度で調査した。押し材の引張り破断面はSEMにより観察し、酸素および水素量は酸素分析装置と水素分析装置により測定した。

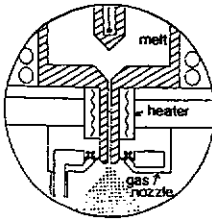
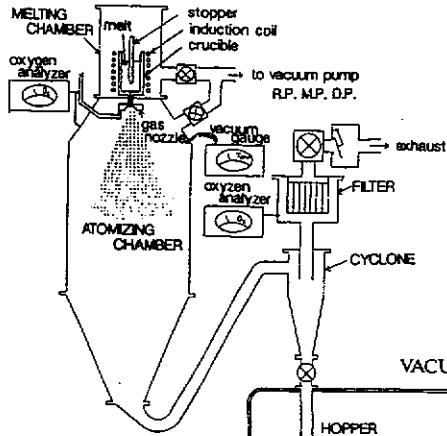
3. 結果および考察

3.1 オープンプロセッシングにより作製した押し材の機械的性質

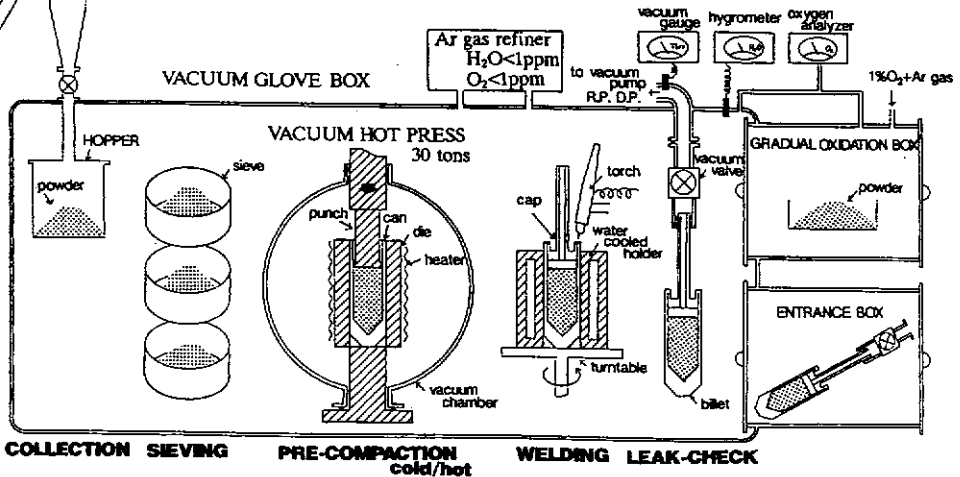
Fig. 2に高圧Heガスアトマイズ法により作製した $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 合金粉末のSEM写真を示す。粉末は、その表面が平滑で真球形状を有していることが分かる。マイクロトラック粒度分析装置を用いて測定した粉末の平均粒径は13 μm であった。Fig. 3とFig. 4に固化成形に用いた粒径25 μm 以下の $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ 粉末のX線回折図形とDSC曲線を示す。X線回折から、溶質元素量が10%以下の粉末ではアモルファス相とfcc-Al相との混相組織であるが、11%以上ではほぼアモルファス単相の粉末が得られたことが分かる。さらに、DSC曲線に示すように、すべての組成に対して結晶化が3段階で生じており、溶質元素量の減少に伴い第1発熱ピークは低温側に移動する。また、 $x = 15\%$ では明瞭なガラス遷移が見られる。各発熱ピークまで加熱した試料のX線回折実験から、第1ピークはfcc-Al、第2ピークは Al_3Y 、第3ピークは未同定相の析出に対応することが分かった。溶質元素量の減少に伴い、第1発熱ピークの発熱量が減少しているのは、粉末作製時に既に析出しているfcc-Al相の量が增大しているためである。

Fig. 5は、通常のオープンプロセッシングにより作製した $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ 押し材の室温での引張り強度(σ_B)と塑性伸び(ϵ_P)の押し温度(T_e)依存性を示している。アルミニウムP/M合金においては、押し成形により良好な固化成形体を作製するためには、断面減少率(RA)90%以上が必要であるといわれているので、

HIGH PRESSURE GAS ATOMIZER



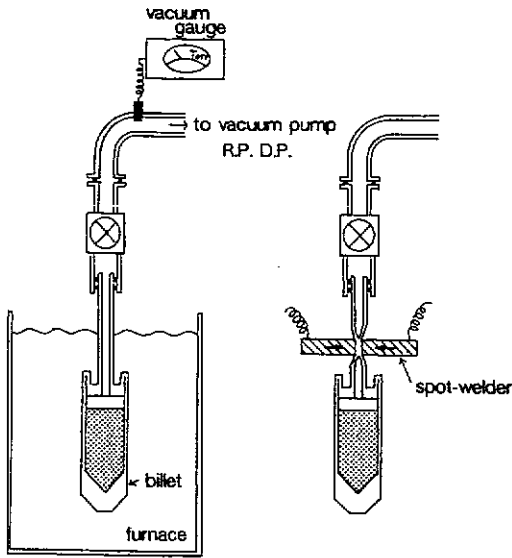
GAS ATOMIZATION



COLLECTION SIEVING

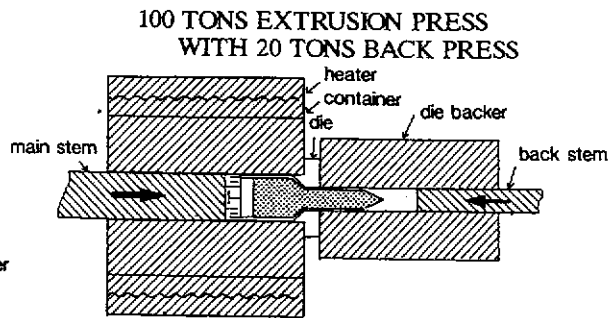
PRE-COMPACTING
cold/hot

WELDING LEAK-CHECK



PRE-HEATING
DEGASSING

SEALING
pinching
spot-welding



WARM EXTRUSION

Fig. 1 Schematic illustration of the closed P/M processing system developed for the preparation and consolidation of amorphous alloy powders.

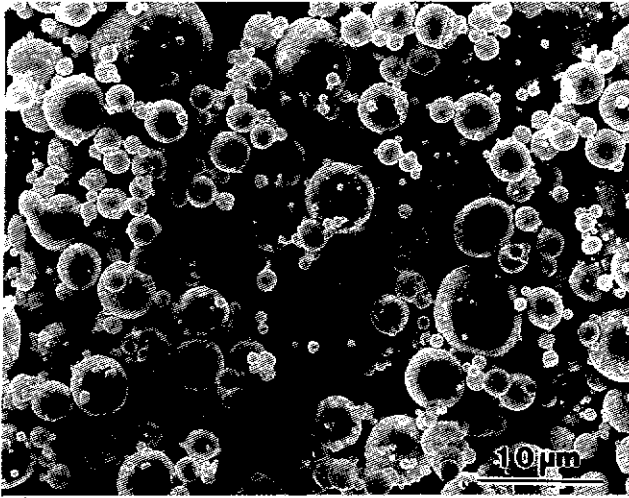


Fig. 2 Scanning electron micrograph revealing atomized $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ powders.

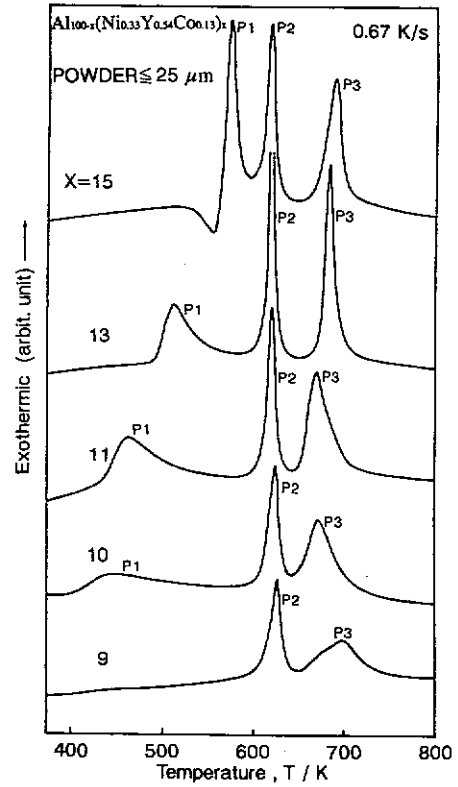


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of atomized $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ powders.

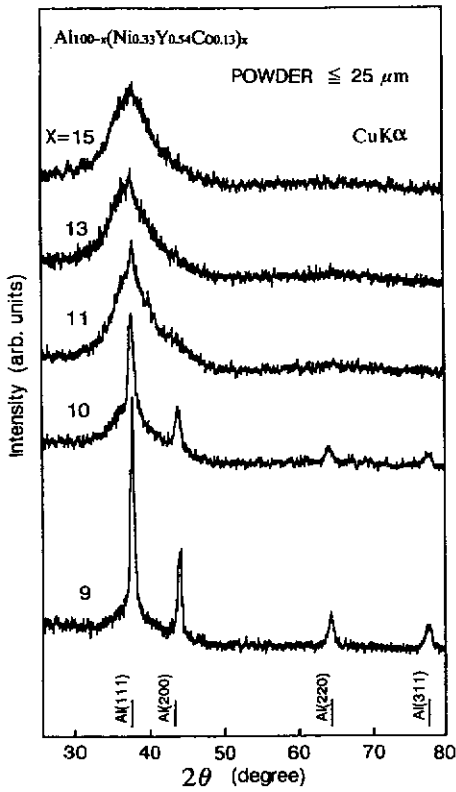


Fig. 4 Differential scanning calorimetry curves of atomized $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ powders.

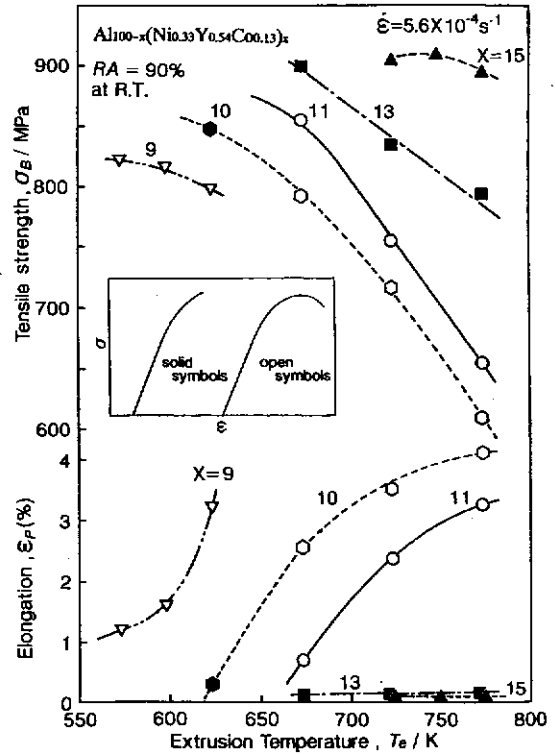


Fig. 5 Relation between the room-temperature tensile strength and elongation of $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ compacts extruded at 90% RA and various temperatures by the open processing.

RA = 90% (押し出し比10) で押し出し成形を行った。Fig. 5 に示すように、 T_e の上昇に伴って、強度が減少する反面、伸びが上昇する傾向が見られる。これは、 T_e の上昇に伴って、析出粒子の粗大化が生じるためであると考えられる。一方、溶質元素量の減少に伴い、上述の傾向は低い押し出し温度側に移動しており、 $x = 11\%$ 以下では比較的高い延性が得られている。これは、溶質元素量の減少に伴い、析出する化合物の量が減少するためであると考えられる。このように、 $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ 押し出し材の強度と伸びは押し出し温度と合金組成に依存するが、800MPa以上の極めて高い強度を有していることが明らかになった。

Fig. 6に、 $x = 11\%$ と 15% 合金の押し出し材の高温強度を示す。各押し出し材は、オープンプロセスにより RA = 90%、 $T_e = 773K$ ($x = 15\%$) および $673K$ ($x = 11\%$) の条件で作製した。試験温度の上昇に伴い、伸びは増大する反面、強度は減少する。また、溶質元素量の減少に伴い、耐熱性は低下する。しかしながら、523Kの高温においても、 $x = 15\%$ では700MPa、 $x = 11\%$ では500MPaという極めて高い強度が得られ、優れた耐熱材料であることが明らかになった。

Fig. 7に、高温引張り試験に用いた $x = 15\%$ 合金の押し出し材のTEM組織写真を示す。約200nmのAl母相中に約50-200nmの等軸晶粒子と針状粒子が均一に分散した複相組織となっている。電子線回折およびEDX分析の結果、等軸晶粒子は Al_3Y 、針状粒子は $Al_{14}Ni_2Y_3Co_1$ の組成を持つ化合物であることが判明した⁷⁾。このような均質で微細な複相組織によって、高強度が得られたものと推察できる。特に、針状粒子が耐熱性に寄与しているものと考えられる。

3・2 アモルファス合金の結晶化を利用した組織制御法の利点

Fig. 8に、高強度アルミニウム合金の開発の歴史(リボンや細線形状の材料は考慮せず、3次元的な形状を持ったバルク材と比較)を示す。高強度アルミニウム合金の開発の歴史は、1900年代初頭の時効硬化現象の発見によるジュラルミンの開発から始まり、超ジュラルミン、超々ジュラルミンの開発、さらに1970年代からは複合材料や粉末冶金法を用いた急冷凝固P/M材の開発が行われて高強度化が図られてきた。ところが、700MPaを越える強さを有するアルミニウム合金は長い間開発されなかった。しかし、本研究で示したアモルファス合金の結晶化を利用した組織制御により900MPaを越える強度を有する合金が開発され、高強度アルミニウム合金の開発を大きく進展させることができた。また、これらの合金は、Fig. 9に示すように、室温強度だけでなく高温強度も従来材に比べて優れていることが明らかになった。このように、筆者らの開発したアモルフ

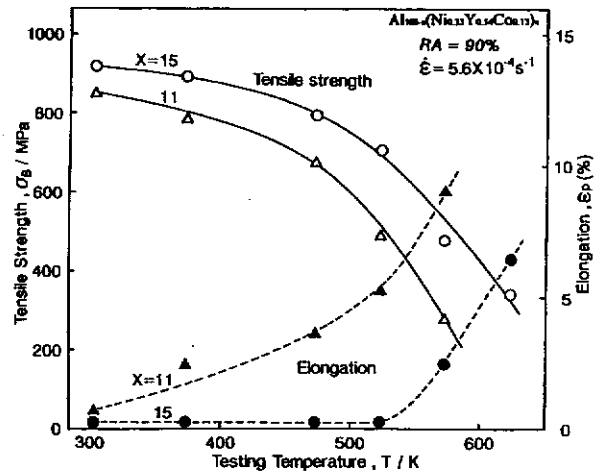


Fig. 6 Elevated temperature tensile strength and elongation of $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ and $Al_{89}Ni_{3.7}Y_{5.9}Co_{1.4}$ compacts extruded at 90% RA by the open processing.

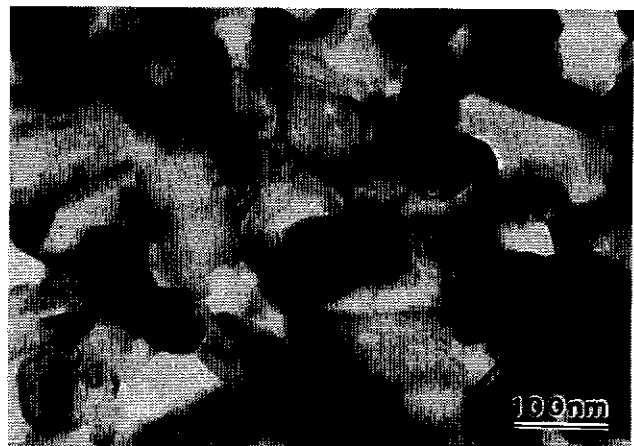


Fig. 7 Bright-field electron micrograph of $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ compact extruded at 90% RA and 773K by the open processing.

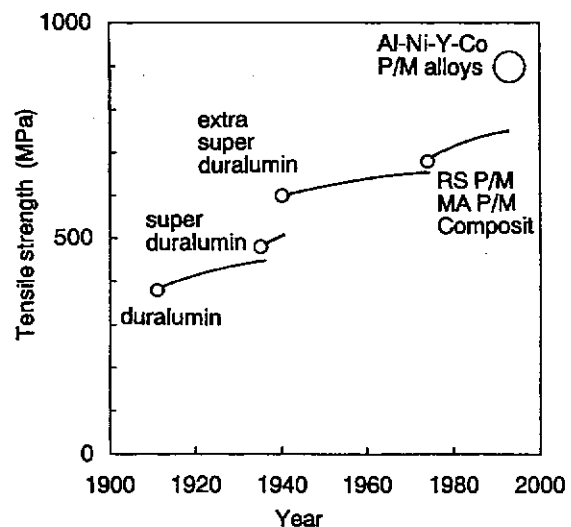


Fig. 8 Historical development of high-strength aluminum alloys.

ァス合金の結晶化を利用した組織制御法は、従来の単なる急速凝固法に比べて優れた組織制御法であることが明らかになった。今後、この方法を用いてさらに高強度のアルミニウムP/M合金が開発されていくものと期待できる。

3.3 クローズドP/Mプロセスによる押し材の機械的性質の向上

ここでは、大気に晒された粉末を使用する通常の方法（オープンプロセス）でも高強度と比較的良好な延性を有していた $Al_{89}Ni_{3.7}Y_{5.9}Co_{1.4}$ ($x=11\%$)合金について、クローズドプロセスにより作製した押し材の機械的性質を調査し、通常オープンプロセスにより作製したものと比較する。

Fig. 10に、クローズドおよびオープンプロセスにより、 $RA=90\%$ （押し比10）、種々の T_e で作製した $Al_{89}Ni_{3.7}Y_{5.9}Co_{1.4}$ 押し材の強度（ σ_B ）と伸び（ ϵ_p ）の関係を示す。クローズドプロセスにより作製した押し材では、強度と伸びが向上する。例えば、800MPaの強度を有する押し材と比較すると、伸びは0.7から2.0%に増大している。一方、1.0%の伸びを有する押し材と比較すると、強度は840から870MPaに増大する。

Fig. 11に、 $T_e=673K$ でクローズドおよびオープンプロセスにより作製した押し材の強度の RA 依存性を示す。ここでは、1.0%の伸びを有する押し材と比較している。オープンプロセスの場合、 RA が90%（押し比10）から60%（押し比2.5）に減少するに伴い、強度は840MPaから645MPaへと著しく減少する。しかしクローズドプロセスにおいては、 $RA=60\%$ でも810MPaという高強度の押し材が得られることが明らかになった。

Fig. 12に、クローズドおよびオープンプロセスにより、 $T_e=673K$ 、 $RA=60\%$ の条件で作製した押し材の引張り破断面を示す。オープンプロセスでは破断が元の粉末界面で生じている。一方、クローズドプロセスでは粉末界面での破断が見られるもののほとんどが粉末内部で破断しており、粉末の接合状態が向上していることが分かる。

これらの押し材の酸素分析結果をFig. 13に示す。クローズドプロセスによって、粉末表面に存在する酸素量すなわち粉末表面酸化皮膜の厚さが約1/5に減少していることが分かる。粉末接合は、粉末表面の酸化皮膜の破壊と分散によって生じ、固化成形時の加工率と酸化皮膜の厚さに依存する¹¹⁾。よって、クローズドプロセスでは酸化皮膜が薄いことから、低加工率でも酸化皮膜の破断と分散が十分に生じ、その結果として良好な粉末の接合が得られ、高強度の押し材が作製できたものと考えられる。

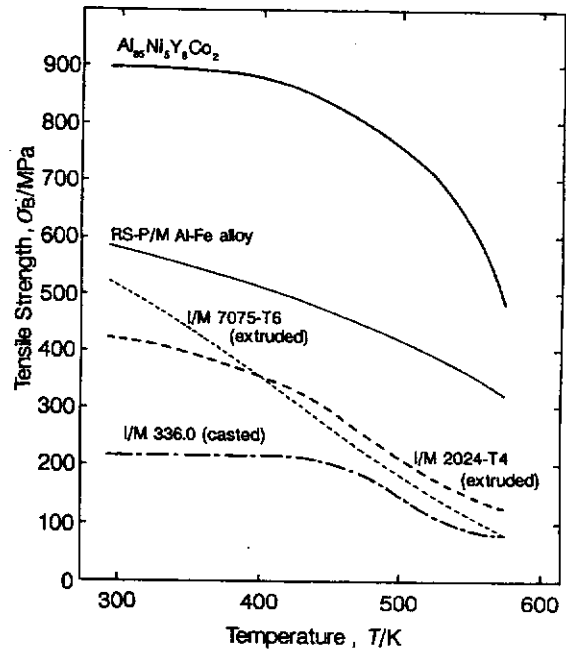


Fig. 9 Temperature dependence of tensile strength for Al-Ni-Y-Co compacts compared with other commercial aluminum alloys.

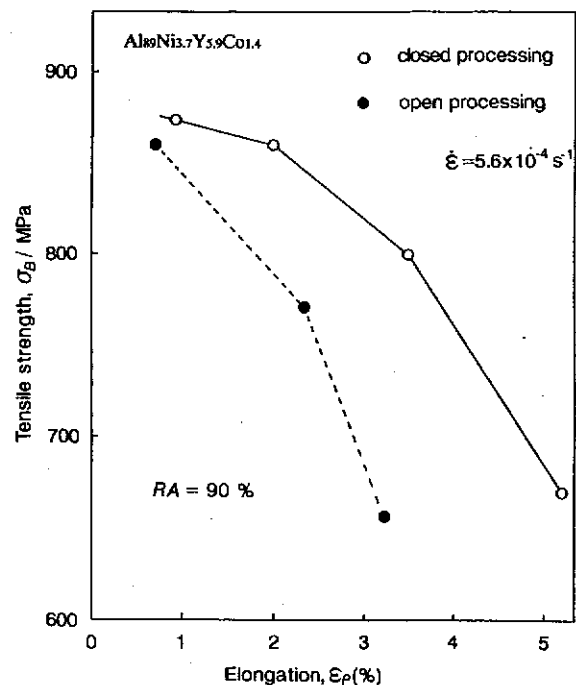


Fig. 10 Relation between the room-temperature tensile strength and elongation of $Al_{89}Ni_{3.7}Y_{5.9}Co_{1.4}$ compacts extruded at 90%RA and various temperatures by the closed or open processing.

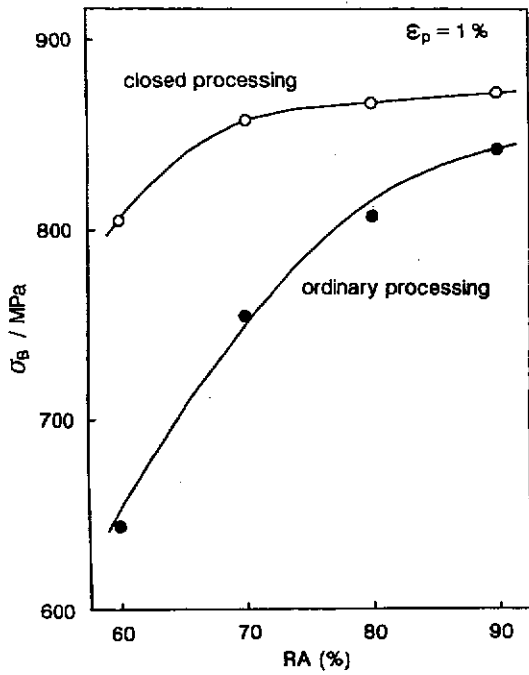


Fig. 11 Change in the room-temperature tensile strength as a function of RA for $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts with an elongation of 1.0%, which were produced by the closed or open processing.



Fig. 12 Scanning electron micrographs revealing the tensile fracture surfaces of $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced at 60% RA and 673K by the closed (a) or open (b) processing.

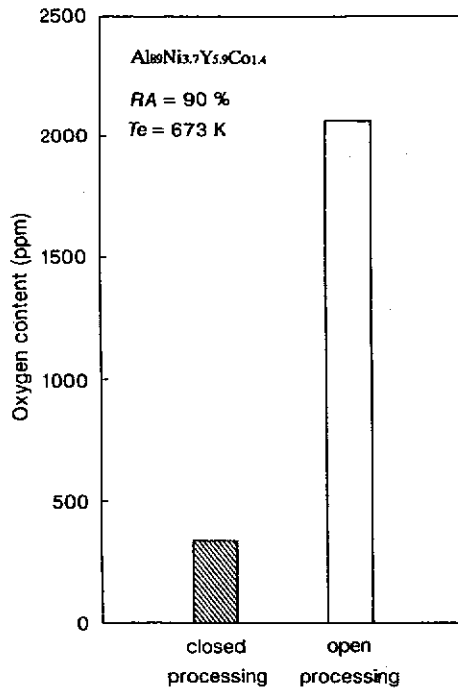


Fig. 13 Oxygen contents of $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced at 90% RA and 673K by the closed or open processing.

以上のように、クローズドプロセッシングは成形体の強度と延性の向上に効果的であることが明らかとなった。特に、RA = 60%という低い加工率の固化成形でも800MPaを越える高強度を有する成形体が得られることが明らかとなった。

3.4 クローズドP/Mプロセッシングの利点

高強度アルミニウムP/M材を作製するには、固化成形時に粉末表面の酸化皮膜を破壊させるとともに、それをネットワーク化させないように分散させる必要がある。このため、押し出し時には90%以上のRAが必要であると言われてきた。しかし、今回の研究によって、クローズドプロセッシングでは、60%という低いRAでも十分に高強度の押し出し材が作製可能であることが実証された。押し出し材の密度は、押し出し圧力 (P) と材料の流動応力 (Y) の比 P/Y に依存する。押し出し圧力 (P) は、一般に次式で表すことができる¹²⁾。

$$P = Y \times a \times [\ln\{100/(100 - RA)\}] + b \quad (1)$$

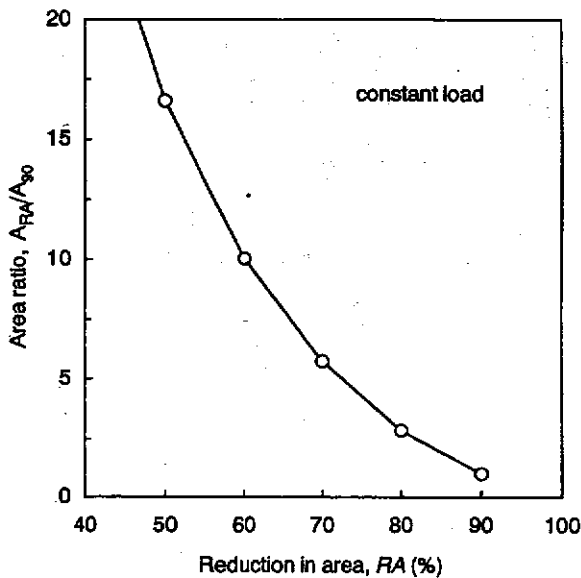


Fig. 14 Change in cross-sectional area of compacts extruded at an extrusion load as a function of RA.

ここで、 P は押し圧力、 Y は材料の流動応力、 RA は断面減少率、 a と b はダイス形状や潤滑状態に依存する係数である。押し材の強度は密度と粉末接合の状態に依存するが、式(1)から押し材の密度は RA に依存することが分かる。ほぼ真密度の押し材の作製には、少なくとも60%以上の RA が必要であることが報告されている¹²⁾。そこで、押し時に逆圧を付加させたりして P/Y の比を大きくして密度を向上させれば、クローズドプロセッシングによる粉末接合の向上と相まって、60%以下の極めて低い RA でも、高強度成形体が作製できるものと期待できる。

押し時の RA が90% ($R=10$)から60% ($R=2.5$)に減少すると、初期のピレット径が同じである場合には、式(1)から分かるように、押し荷重が約2/5になると共に、4倍の断面積を持った押し材が得られる。これは、 $RA=60\%$ では約1/10の押し荷重で、 $RA=90\%$ で作製した押し材と同じ断面積の押し材を作製することができることを示している。すなわち、同一荷重では、Fig. 14に示すように RA が90%から60%に減少すると10倍の断面積を持った大型の押し材が得られることになる。このように、クローズドプロセッシングを用いれば、加工率が低すぎるために高強度アルミニウム合金の作製には適用できなかった粉末鍛造法によっても、粉末冶金の最大の特徴であるニアネットシェイプの高強度成形体の作製が可能であることが実証された。

ところで、大気に触れたアルミニウム合金粉末の表面には酸化膜や水酸化膜さらに吸着水や結晶水、吸着ガスなど

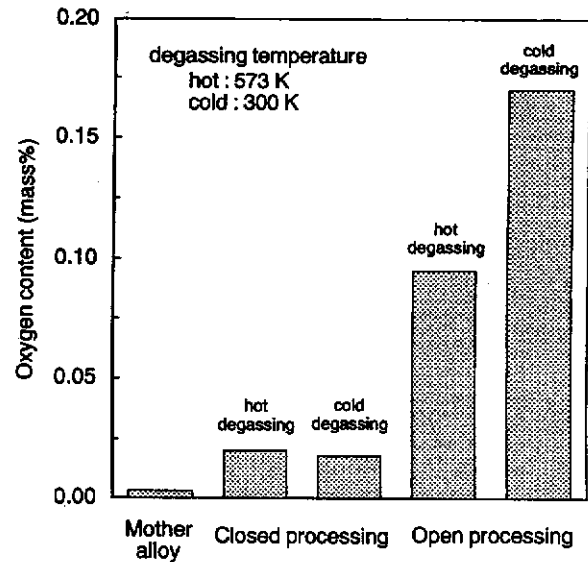


Fig. 15 Degassing temperature dependence on oxygen contents of $Al_{90.5}Ni_7Ce_{1.5}Ti_1$ compacts produced at 90%RA and 573K by the closed or open processing.

が存在し、これらが粉末の接合を妨げる。また、これらが加熱されると H_2O や H_2 の形でガスを放出し、固化成形時や成形体の加熱時における気泡や膨れや割れなどの原因となり、成形体の性質を著しく劣化させる。このため、アルミニウム合金粉末の脱ガスは、通常673K以上に加熱して行われている。Fig. 15に、クローズドおよびオープンプロセッシングにより作製した $Al_{90.5}Ni_7Ce_{1.5}Ti_1$ 押し材の酸素量を示す。それぞれについて、脱ガス時に押し温度と同じ温度に加熱した場合 (hot-degassing) と単に室温で真空引きした場合 (cold-degassing) を示している。オープンプロセッシングでは脱ガス時に加熱することにより、酸素量が約半分に減少する。さらに、脱ガス時に加熱する場合を比べても、クローズドプロセッシングではオープンプロセッシングの約1/5に酸素量が減少する。特に、クローズドプロセッシングでは、脱ガス時に加熱する必要がないことが明らかである。一度大気に汚染されたアルミニウム合金粉末の固化成形では、良好な粉末接合のために673K以上の高温で脱ガスしなければならないので、急冷凝固によって得られた特性が脱ガス時に失われてしまうという問題があった。しかし、クローズドプロセッシングでは、加熱脱ガスの必要が無いので、従来のアルミニウムP/M合金の作製において重要な工程の一つであった加熱脱ガス工程を省略できると共に、急冷凝固の利点を失わずに固化成形できることが明らかになった。

このように、クローズドプロセッシングには、(1) アルミニウムP/M合金の高強度・高延性化、(2) 低加工率で

の高強度材の作製、(3) 加熱脱ガス工程の省略化、(4) 低温固化成形による急冷組織の有効活用化、などの多くの利点を有する優れたプロセスであることから、今後の発展が大いに期待できる。

4. まとめ

高圧ガスアトマイズ法により作製した $Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x$ ($9 \leq x \leq 15\%$) アモルファス粉末から作製した結晶質押し出し材の機械的性質について調査するとともに、クローズドP/Mプロセッシングによる押し出し材の機械的性質の向上について調査し、次の結果を得た。

(1) アモルファス合金の結晶化を利用することにより、900MPaに達する高強度Al-Ni-Y-Co成形体が得られた。高強度アルミニウム合金を作製するための組織制御法として、アモルファス合金の結晶化は、通常の急速凝固法に比べて優れていることが明らかとなった。

(2) 筆者らが開発したクローズドP/Mプロセッシングシステムにより、成形体の強度と延性が向上した。特に、断面減少率60% (押し出し比2.5) という低い加工率でも800MPaを越える高強度成形体が得られた。本プロセスは、低加工率での高強度材の作製、加熱脱ガス工程の省略化、低温固化成形による急冷組織の有効活用化、などの多くの利点を有しており、高強度アルミニウム合金を作製するための粉末冶金プロセスとして優れていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Jones H. : Aluminum, 54 (1978), 274.
- 2) Masumoto T. : Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994), 4.
- 3) Kim Y. H., Inoue A. and Masumoto T. : Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals, 31 (1990), 747.
- 4) Kawamura Y., Inoue A. and Masumoto T. : Scripta Metallurgica et Materlalia, 29 (1993), 275.
- 5) Kawamura Y., Inoue A., Sasamori K. and Masumoto T., Sci. Rep. RITU, A39 (1994), 159.
- 6) Kawamura Y., Inoue A. and Masumoto T. : Scripta Metallurgica et Materlalia, 29 (1993), 25.
- 7) Kawamura Y., Inoue A. and Masumoto T. : Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals, 35 (1994), 95.
- 8) Inoue A., Matsumoto N. and Masumoto T. : Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals, 34 (1993), 969.
- 9) Kawamura Y., Inoue A., Sasamori K. and Masumoto T., Proceedings of 1994 Powder Metallurgy WorldCongress, eds. D. Francois (European Powder Metallurgy Association, France, 1994), p. 1793.
- 10) 河村能人、井上明久、増本 健 : 粉体および粉末冶金 41 (1994), 851.
- 11) Kim Y. H., Griffith W. M. and Froes F. H. : J. Metals, 8 (1985), 27.
- 12) Kawamura Y., Inoue A., Sasamori K. and Masumoto T., Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994), 1174.