解説

粉末冶金法を応用した最近の高力アルミニウム合金

鈴木 寿*・菅野 幹宏*・林 宏爾*

High strength aluminum alloys recently developed
by powder metallurgy technology

Hisashi SUZUKI*, Motohiro KANNO* and Koji HAYASHI*

1. 緒 言

2000系、7000系の高力アルミニウム合金は古くから航空機材料として用いられてきているが、最近では燃費節減を目的とする機体の軽量化が叫ばれつつあり、関係材料の性能改善に関する研究が活発化してきた。繊維強化複合材料の航空機への応用は、この方面の研究に刺激を与えているかのようにも見える。

ところで合金性能の改良には、現在、溶解・鋳造法 (Ingot Metallurgy, I/M 法) による合金を対象とする方向と、本稿で解説する粉末冶金法 (Powder Metallurgy, P/M法) による焼結合金¹⁾を対象とする方向とがある。P/M法を、I/M法と比較して図1に示すが、P/M法では次のようにして製品が作られる。合金粉末または各種金属粉の混合粉末を加圧成形、脱ガスし、次に成形体を熱間で塑性加工 (加圧、押出し、鍛造、圧延など) または熱間静水圧成形 (HIP) して緻密化させ、その後時効処理を経て製品が作られる。したがってP/M法では、はじめに原料粉末の製造が必要となるが、それにはアトマイズ法 (atomization) が普通応用される。アトマイズ法における溶湯の凝固速度はI/M法の約 10^6 倍と速やかなため、粉末の組織は微細・均質で、合金成分のアルミニウム中への固溶量は著しく高くなる。したがってP/M法による製品はI/M法に比べて極めて均一、微粒な組織を示すことなどが特長で、優れた性能が期待できる。

本稿では、P/M法によつて高力アルミニウム合金を製造する際のP/M法の要点、すなわち、原料粉末の製造法、粉末の処理法、粉末の緻密化処理などについての要点を述べ、続いてP/M合金の性質を総括する。

2. 粉末冶金法によるアルミニウム合金の製造法

2.1 原料粉末の製造法

P/M法では、原料粉末として合金粉を用いる場合と単一成分粉末から成る混合粉を用いる場合との二通りがあるが、高力アルミニウム合金のP/M法では主として合金粉が用いられてきている。混合粉を用いると、しばしば不均一組織がえられるからである。

2.1.1 アトマイズ法

合金粉末を作るには、既にふれているように、アトマイズ法が一般に用いられている。そこで図2²⁾には本法の原理を示す。所定組成の合金溶湯をアトマイズ用ルツボに移し、ルツボ底部に設けたノズルから流出させるが、このとき溶湯流にアトマイズ媒 (空気, Ar, N₂などのガス、または水などの液体) のジェットをある角度 (ジェット尖端角, jet apex angle) で衝突させると、溶湯は飛散、凝固して粉化される。したがってアトマイズ法の原理は簡単であるが、粉末特性としての粒度、粒度分布、粒形、組成、組織、含酸素量などには厳密な注意が要る。それらが十分でない、粉末の見掛け密度、流動性、圧縮性、成形体強度、さらには焼結性、合金の諸性質にも影響を及ぼすからである。

まず粉末粒度について述べると、微粉末を得ようとする場合は、アトマイズ時の溶湯温度を高くし、(溶湯流出量)/(アトマイズ媒供給量)比を小とする。後者の条件を満たすには、溶湯のノズルの径を小、アトマイズ媒の圧力を高くする (ガスの場合は普通10~30気圧、液体の場合は30~200気圧)。同一条件下では溶湯の粘性と表面張力が小となるほど平均粒度が小となるのは当然である。アトマイズ媒はガスより液体の方がエネルギーが大きく、微粒化する。粒度分布はジェット尖端角を大とす

* 東京大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Tokyo).

粉末冶金(P/M)法

溶解・鑄造(I/M)法

図1 粉末冶金法と溶解・鑄造法の工程比較

図2 アトマイズ法の原理図²⁾

る程狭くなる。

アトマイズ粉の粒形は、完全球状のものから極めて不規則のものまで種々のものがある。球状粉（見掛け密度が高く、流動性が良い）は、(イ)溶湯の温度を高く、(ロ)アトマイズ媒のジェット速度を小、(ハ)ジェット先端角を大、(ニ)アトマイズ粉の飛散距離を長くするとえられ易い。アトマイズ媒が液体よりもガスの方が冷却能が小となるため、球状化し易い。他元素添加により溶湯の表面張力が大きくなる場合や固・液共存温度域が狭くなる場合なども、球状粉が得られやすい。

粒子一個一個の組成は、溶湯組成が均一ならば、とくに変動することはない。これは、高力アルミニウム合金の製造にP/M法が用いられる理由の一つになっている。アトマイズ媒またはアトマイズ雰囲気酸化的な場合は、粒子表面に酸化物を生じるが、この量は溶湯温度が高い程、微粉末である程、アトマイズ粉の冷却時間が長い

図3 ガス・アトマイズ装置³⁾

程増加する。他方、粒子一個一個の組織は凝固速度に依存し、凝固速度が大となる程微細組織となる。粉末は均粒でないで、粒子ごとに冷却速度が異なり、したがって組織は粒子間で多少異なる。凝固速度を高めるには、アトマイズ媒はガスよりも液体の方がよく、溶湯温度を低く、アトマイズ圧力を高く、アトマイズ粉の冷却用媒液までの飛散距離を短くするのがよい。

アトマイズ法には多くの型式がある。図3³⁾はアトマイズ媒としてガスを用いる場合である。コンプレッサーで高圧ガスを作り、それを蓄圧器に貯え、次にこれをノズルから噴射させて、溶湯流を粉化する。ガスアトマイズの場合、アルミニウム溶湯の冷却速度は $10^3 \sim 10^4$ °C/sである²⁾。液体アトマイズの場合は、高圧ガスを液体に作用させて液体のジェットを作るが、この場合の冷却速度は 10^6 °C/s²⁾と著しく大きくなる。図4⁴⁾は、多数の穴を有する高速回転ドラムから粉化用の液体を遠心力で噴出させる方法である。粉末の酸化を防止するには、図5⁵⁾に示すように、溶湯に対し非反応性の媒ガス（Ar, N₂など）を用い、ルツボ、ノズル、アトマイズ塔など、すべてを保護するようにする。図6は真空中にアトマイズする方法（vacuum atomization）⁶⁾である。この装置では、チャンバーを仕切り板によつて真空室と高圧ガス室とに分離し、溶湯ルツボを高圧ガス室に置く。次にルツボ支持棒を上方に移動して溶湯中へ溶湯移動管を浸漬し、その後レリーズ弁を開いて溶湯を真空室中へ噴出し、粉化する。この方法によると、粉末はほとんど酸化しない。

より微細なアトマイズ粉を得ようとする方法に、溶湯流に超音波を作用させる方法（ultrasonic atomization）⁶⁾、およびガスを溶解させた溶湯を用いる溶解ガスアトマイズ法（soluble gas atomization）⁶⁾がある。後者の場合は、溶湯の温度低下に伴つて溶解ガスの気孔が形成され、粉化が容易となる。いうまでもなく、粉末は微粒となる程一般に酸化し易くなり、取扱いが難しくなる。

図4 Comstock 型アトマイズ装置⁴⁾ 図5 Ar 雰囲気を用いるアトマイズ装置⁵⁾ 図6 真空を用いるアトマイズ装置⁶⁾ 図7 Alcoa 社のフレーク・プロセス⁷⁾

アトマイズ粉の冷却速度は、既述のように、アトマイズ媒がガスよりも液体の場合の方が大きい、液体の場合は酸化され易く、また乾燥工程が必要となる。それ故ガスアトマイズで冷却速度を大きくしようとする試みもあり、それにはアトマイズ後、粉末（液体状態）を冷却回転ドラム上へ叩きつける。図7⁷⁾はAlcoa社で研究されつつある装置例で、この場合、粉末の冷却速度は 10^6 °C/s、形状はフレーズ状になる。図8は英国、Singerによる方法⁸⁾で、アトマイズ粉を回転ドラム上へ叩きつけて、ある厚さに凝固させ、これを直ちに連続的に圧延して板材としている（spray rolling）。本法によると、後述の缶工程や脱ガス工程などが省略できる。アトマイズ溶湯を冷却ロールまたはドラム上などに叩きつけて得られるフレーク状粉末をスプラット粉末といい、P/Mアルミニウム合金の製造に、広く用いられている（後述）。

アトマイズ法の一つに、遠心力アトマイズ法（centrifugal atomization）⁶⁾がある。アトマイズ媒の代りに遠心力を用いるのが特長で、溶湯流を高速で回転している円

図8 Spray rolling 法⁹⁾ 図10 圧延法によるフレーク状粉末の製法⁷⁾ 図9 Reynolds 社の板製造法¹⁰⁾ 図11 メルト・イクストラクション法¹¹⁾ 図12 アトライターの一種¹³⁾

板上に落下させると、遠心力により溶湯が円板から離脱し、粉化される。円板の代りにカップを用いる方法⁹⁾もあり、冷却速度は $10^4 \sim 10^6$ °C/s といわれる。図9¹⁰⁾は Reynolds Aluminum 社の方法で、この場合は側壁に穴を開けたルツボの中へ溶湯を入れ、ルツボを高速で回転させ、溶湯を側穴から噴出させて粉化する。この粉末を圧延して薄板を製造している。

アトマイズ法ではないが、図10⁷⁾に示すように、溶湯をルツボの穴からロール上へ滴下し、圧延・冷却してフレーク状粉末を作る方法がある。この場合の冷却速度は約 10^6 °C/s といわれる。Transmet 社では、図11¹¹⁾に示すような切欠き付き回転板を利用して、溶湯を飛散・凝固させ、繊維状粉 (staple fiber; $\phi 0.05 \times 4$ mm) を得ている。溶湯の凝固速度は $10^4 \sim 10^6$ °C/s といわれている。

2.1.2 機械的合金法

普通は、上述したような合金粉を原料として製品が作られているが、高エネルギー・ボールミルまたはミキサーを用いると、アルミニウムに固溶しないCや溶湯に対し溶解度の小さい化合物、酸化物などをアルミニウム粉末中に微細に分散させることができる。この方法は機械的合金法 (mechanical alloying)¹²⁾ と呼ばれ、新しい合金の開発に応用されている。図12¹³⁾は、ミキサーの一種

であるアトライター (attritor) を示し、この場合は、ポット内に粉末と共にボールを入れ、羽根車を半回転反復運動させる。粉末同士の接着・粗大化を抑制するためには、アルコール、アセトンなどをポット内に入れるとよいが、そうすると媒液の一部が分解し、粉末中に炭素が混入することがあるので注意が必要である。えられた粉末を成形し緻密化処理を行なうと、分散強化合金を作ることができる。アルミニウム粉末を原料として基地中に Al_2O_3 を分散させた合金はいわゆるSAP¹⁴⁾ であるが、機械的合金法によると、 Al_2O_3 がより微細、均一に分布するようになり、SAP よりも靱性が優れるという。粉末を微粉砕し、その微粉中に分散相を挿入すると、合金粒度は著しく減少し、分散硬化の寄与も大きくなり、時効硬化を要しない高力合金が得られるといわれている (後述)。

2.2 粉末の脱ガス処理

粉末の表面には O_2 , N_2 , 水蒸気などが吸着しているが, そのうち吸着水は高温で粉末から離脱, またはアルミニウムと反応して水素ガスを発生する。合金が緻密化した後に, この種の反応が生じると, 合金内部には空隙が生じ, 表面にはブリストアが発生する。また, 合金強度に悪影響を及ぼす。故に, 粉末は使用前に真空中で加熱し, 十分に脱水しなければならない。この処理を普通, 脱ガス処理 (de-gassing)¹⁵⁾ といっている。脱ガス処理は緻密化温度よりも高温で行ない, なるべく長時間が望まれるが, この処理によつて粉末の組織が粗大化し, 緻密化後の合金特性に影響を及ぼすことがあつてはならない。真空中 $310 \sim 340^\circ\text{C}$ で加熱し, ガス圧が 4×10^{-4} Torr 以下となるまで脱ガスするのがよいとされている¹⁵⁾。

2.3 粉末の緻密化処理

粉末の緻密化処理 (consolidation, densification) にも多くの方法があるが, 図13¹³⁾ の工程図中に示されている方法は, もつとも一般的な方法である。粉末をゴム型に入れ, これを冷間静水圧プレスし, 見掛け密度が真密度の $70 \sim 80\%$ の成形体とする。次にこの成形体をゴム型から取出して, 缶の中へ挿入する。缶材料は粉末とほぼ同一組成, または非反応性の材料とする。ここで缶の中に粉末を直接入れずに, 成形体を入れるのは, 熱伝導度を高くして, 脱ガス処理時間および緻密化処理時間を短縮するためである。成形体を缶に入れてから脱ガス処理を行ない, 次に缶の栓を閉じ, ホットプレスする。次に缶の部分の旋削加工などにより除去してから, 押出し, 圧延などの加工を行ない, その後熱処理を施して素材または製品とする。

上記のホットプレスの代りに熱間静水圧プレス (hot isostatic pressing; HIP) を行なう場合もある¹⁶⁾。この場合は高圧のアルゴンガス中で加熱し, 緻密化をはかる。その他, Alcoa 社の冷間プレス・脱ガス・ホットプレス法¹⁷⁾ と呼ばれる方法もあり, この方法では冷間静水圧プレスの代りに, 普通の一軸冷間プレスを行なつて成形体を作り, 成形体を缶に入れることなく脱ガス処理し, その後直ちにホットプレスする。

粉末を繰返し成形可能な金型内に入れ, 型全体を真空とした後ホットプレスする方法 (vacuum-hotpressing)¹⁸⁾ もあり, この場合は当然缶工程が省略できる。粗大粉や, 粉末の代りに切削屑などをそのままホットプレスする方法¹⁹⁾ もある。本法では, 原料粉末の比表面積が小さく, したがって吸着水蒸気量が少ないので, 缶工程や脱ガス処理が省略できる。既述のように, アトマイズ粉を直接, 圧延する方法もある。

以上, 種々の粉末緻密化法を述べたが, いかなる方法を採用するかは, 粉末製造法の場合と同様, 所望の合金

図13 P/M 法によるアルミニウム合金の製造工程例¹³⁾

性質と (価格)/(合金の性質) の両面から定められる。価格の低減は粉末の脱ガス処理, 缶工程などの省略によつて可能となるので, spray rolling 法 (図8) や Reynolds 社の板製造法 (図9) などは興味深い方法である。粉末の製造から緻密化処理までの全工程において, 粉末の酸化量を常に規定値に抑えることができ, 粉末に対する水蒸気の吸着防止が可能になれば, 缶工程の省略ができるばかりでなく, 性質変動のない優れた合金が作られるであろう。

3. 粉末冶金法で製造されたアルミニウム合金の諸性質

本節では P/M 法で作られた焼結アルミニウム合金の諸性質を総括し, 焼結アルミニウム合金の将来性についても考えてみたい。

3.1 P/M 法で製造された現用合金の諸性質

Lebo²⁰⁾ は 2024 合金のスプラット粉末を 6061 合金製の缶に入れて押出し, P/M 2024 合金の諸特性を調べた。表1はその結果例で, この場合は同一組成の I/M

表1 2024-T4 合金の P/M 材と I/M 材との引張り性質の比較²⁰⁾
(表中の冷却速度は DAS (Dendrite Arm Spacing) から算出)

2024-T4 合金		粉末の 冷却速度 (°C/s)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	断面減少率 (%)
P/M 材	(-35, +100メッシュ)	10 ⁴	28.8	50.1	21	34
	(-14, +35メッシュ)	10 ⁶	30.8	52.4	22	40
	(-8, +14メッシュ)	10 ⁶	33.2	55.3	24	39
I/M 材 (工業用)		—	28.3	47.3	22	37

表2 7075合金の P/M 材と I/M 材との引張り性質の比較²¹⁾

合金の製造条件		0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	断面減少率 (%)
P/M 材 (空気アトマイズ粉)	粗粒粉-1	58.5	67.8	9	11.5
	粗粒粉-2 (冷間加工)	(割れ)	—	—	—
	細粒粉-1	50.8	55.8	5	5
	細粒粉-2 (冷間加工)	59.3	69.2	11	6
P/M 材 (スプラット粉末)	T6-1	50.8	61.4	9	19
	T6-2 (冷間加工)	48	(初期に割れ)	—	—
I/M 材 (工業用棒材)		52.2	58.5	13	49

2024合金との比較がなされている。これによると、室温における0.2%耐力、引張り強さは共にP/M材の方が高い。P/M材では、第2相の粒子寸法が約1μm以下(I/M材では5~20μm)と微細になっていることから、彼らは第2相による分散強化を強度上昇の一因と考えた。なお表を見ると、合金粉の冷却速度が10⁶°C/sの場合、P/M材はI/M材に比べて延性の低下がなく、耐力および引張り強さが14~17%改善されている。この時の疲労強さは図14²⁰⁾に示す通りで、10⁷cycleまでP/M材の方が高強度となる。

Durandら²¹⁾はほぼ7075合金組成のP/M材について検討を行ない、表2の結果を得た。これによると、P/M材はI/M材よりも伸びは劣るが、強度は優れる。同じP/M材でも空気アトマイズ粉の方が強度が優れるが、これは空気アトマイズ粉の方が冷却速度が遅く、含酸素量が多くなっているためであろう。この場合P/M材では、Cr系の化合物が光学顕微鏡では検出できない程度に微細化されるが、短時間の溶体化では結晶粒度はP/M材とI/M材とで同程度であるという。

Voss²²⁾は7075合金および2024合金についてP/M材とI/M材との性質比較を行なった。疲労特性は表3の通りで、P/M材の方が優れる。しかしその破壊靱性値はP/M材の方が低いといわれる。そして後者の理由は、第2相の体積率がP/M材で多いからとした。また疲労クラックの伝播速度は、ΔK(Kは応力拡大係数)の小さい範囲内でI/M材よりもP/M材の方が速やかであると

表3 7075合金および2024合金の P/M 材と I/M 材の疲労特性の比較²²⁾

	製造法	S _N /引張り強さ	S _N /0.2%耐力
7075-T651	P/M	0.212	0.230
	I/M	0.156	0.169
2024-T3510	P/M	0.239	0.304
	I/M	0.214	0.285

S_N: 繰返し数 10⁷ 回での破断強さ

図14 2024-T4 合金の P/M 材と I/M 材との疲労特性の比較²⁰⁾

表4 Fe および Ni を含む Al-Zn-Mg 系合金の P/M 材と I/M 7178, 7075合金との性質比較²⁶⁾

	合 金 種	熱 処 理 条 件	L 方 向			T 方 向		
			0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
P/M 材	M916	121℃×24 hr	69.6	73.8	3	63.3	64.7	1
	M917		65.4	69.6	5	57.0	61.2	2
	M916	121℃×6hr +165℃×8 hr	57.0	63.2	7	53.4	59.1	3
	M917		54.8	59.1	8	49.9	54.1	4
	M916	165℃×8hr	52.7	60.5	7	49.2	55.5	3
	M917		48.5	54.8	10	45.7	51.3	5
I/M 材	7178-T651		59.1	64.7	8	52.0	58.3	5～6
	7075-T651		56.2	61.9	11	45.7	52.7	4～5
	7075-T7351		46.4	52.7	11	39.4	50.6	3～4
合 金		Zn	Mg	Cu	Fe	Ni	Cr	
M916		7.6	2.5	1.1	2.1	2.3	0.2	
M917		7.5	2.4	1.0	1.1	1.0	0.2	
7178		6.8	2.7	2.0	…	…	0.3	
7075		5.6	2.5	1.6	…	…	0.3	

し、引張り強さは P/M 材と I/M 材とではほぼ同等としている。しかし P/M 材の方が第2相の体積率が多いとしていることや、この他、P/M 材の方が熱処理後の結晶粒度が約一桁小さくなるとしていることなどを考えると、かれの試料中には多量の酸化物が混入している恐れがある。そうすると、引張り強さやクラックの伝播速度などについてはもう少し検討が必要となるが、P/M材の方がより等方的な引張り性質²⁹⁾を示し、耐食性や疲労抵抗が I/M 材よりも改善されるということだけは、受入れられるのではないと思われる。

3.2 従来の高力合金よりもさらに高組成の合金

P/M 法では、粉末製造時の冷却速度が大きいため溶質の固溶量を増加させることができ、しかも第2相を微細に分散せうるので、高組成合金の P/M 材が検討されてきている。Kaiser 社の Roberts²⁴⁾ は Al-10.36%Zn-3.08%Mg-2.03%Cu-1.74%Mn-0.26%Cr 合金のアトマイズ粉末を原料とした P/M 材について、83.6 kg/mm²の強さを得たが、耐 SCC 性が悪くて、実用化に失敗した。他方 Alcoa 社の Haarr²⁵⁾ は Al-9.87%Zn-4.04%Mg-0.85%Cu-1.25%Mn-1.06%Fe-1.39%Ni 合金のアトマイズ粉末から P/M 材を製造し、引張り強さ89.6 kg/mm²、耐力87.2kg/mm²と著しく優れた強さを得た。上記の合金よりも Zn, Mg 量が少なく、Fe, Ni を含む P/M 合金 (M916, M917) も検討されており²⁶⁾、本合金の性質は I/M 7075合金、I/M 7178 合金と比較して、表4に示される。これより、M916, M917合金は I

表5 Fe, Ni, Co などを含む N, MA49, MA67 合金、および7075合金の化学組成 (wt%)²⁷⁾

合金	Zn	Mg	Cu	Co	Fe	Ni	Cr
N	9.0	3.5	0.5	—	0.34	0.42	—
MA49	8.0	2.5	1.0	—	0.70	0.81	—
MA67	8.0	2.5	1.0	1.62	...	...	—
7075	5.4	2.4	1.5	—	...	...	0.2

/M7075, 7178合金よりも高強度であるが、伸びがやや低いことが分る。時効条件を適切にすると耐 SCC 性がかなり優れるといわれる。

3.3 Co を含む Al-Zn-Mg 系合金

Alcoa 社は Fe, Ni などの遷移金属を含む、前述のような Al-Zn-Mg 系合金を精力的に研究し、Fe, Ni を含む MA49P/M 合金、Co を含む MA67P/M 合金 (合金組成は表5) はともに、I/M 7075合金よりも耐 SCC 性が著しく優れることを見いだした^{27), 28)}。Fe, Ni, Co などを含む各合金の室温における引張り性質を I/M 7075合金と比較して表6に、また SCC 試験結果の比較例を図15に示す。Fe, Ni を含む MA49P/M 材の強さは Co 添加の MA67P/M 材とほぼ同等であるが、耐 SCC 性は MA67P/M 材の方が優れる。そこで Co 添加合金についてさらに詳しく検討を加え、MA67合金よりもやや低組成 (低強度) ではあるが、靱性のより優れた MA87P/M合金 (Al-6.5%Zn-2.4%Mg-1.6%Cu-0.4%Co 合金を開発した。図16, 図17には MA67, MA87P/M 合金

表6 N合金 (P/M, I/M), MA49 合金 (P/M, I/M), MA67 合金 (P/M) の引張り性質と I/M 7075 合金の性質との比較²⁷⁾

合 金		165℃における 時効時間* (hr)	L 方 向			T 方 向		
			0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
N	P/M	1	68.0	69.7	5.5	58.6	62.2	1.0
		5	58.3	61.8	8.5	52.5	56.9	1.8
		16	50.0	55.3	11.5	44.4	51.2	5.0
	I/M	3	61.7	64.7	7.0	59.0	62.8	2.0
		12	52.8	57.8	12.0	50.6	56.8	6.0
		32	46.3	53.8	14.0	44.6	52.5	10.0
MA49	P/M	0	68.0	71.1	7.5	55.6	58.7	2.0
		4	59.8	62.2	9.0	52.7	56.9	3.5
		15	48.5	54.0	12.0	43.7	50.4	8.0
	I/M	2	62.8	65.6	7.0	52.8	60.9	5.5
		10	55.7	59.6	10.0	50.7	55.4	4.5
		27	48.4	55.5	12.5	44.1	51.6	8.0
MA67	P/M	0	66.6	69.6	4.5	56.9	61.4	3.0
		3	60.9	64.1	8.0	53.4	57.2	5.0
		16	48.7	54.2	13.5	43.8	50.6	7.5
7075	I/M	3	59.3	63.3	11.0	49.3	54.7	6.0
		4	55.5	60.5	12.5	46.4	56.4	8.0
		16	51.8	57.2	14.5	44.3	51.7	10.0
		23	51.7	56.5	13.0	43.8	50.9	8.0

と I/M7050 合金などとの特性比較を示す。写真 1²⁷⁾ はこれら合金の光顕組織であるが、MA67, MA87P/M 合金は I/M7050 合金よりも著しく微粒組織となる。写真 2²⁸⁾ の SEM 組織を見ると、MA 合金における第 2 相は I/M 材よりも小さく、その数は多い。MA67 合金では第 2 相の数が特に多い。写真 3²⁷⁾ は MA67 合金の時効組織を示したものであり、これによると、やや粗大な Co_2Al_9 の分散粒子と微細な酸化物粒子の集合体とが主として結晶粒界上に認められる。

ところで原料粉末が微細となるほど一般に P/M 材の強度は改善されるが、酸化物の量は増加する。酸化物は Co_2Al_9 の如き分散粒子と共に結晶粒の微細化には役立つが、その量が多くなると著しく靱性が低下する。 Co_2Al_9 粒子の役割については、結晶粒の微細化以外にクラックを鈍化させる作用があるともいわれる²⁷⁾。MA67, 87P/M 合金の NTS/YS 値は既に図16に示されているが、これら Co 添加合金の破壊靱性値は I/M7075, 7178 合金に匹敵するといわれる。ただし、合金中の含酸素量は約 0.2~0.5% に規定しない限りそのような高靱性は得られないであろう。最近 Kaiser 社は、上記 MA 合金とほぼ同様の組成で、さらに 0.2% Zr を含む P/M 合

金 (MR61) を開発した。この合金はさらに強度と耐 SCC 性が優れるという²⁹⁾。

3.4 Li を含む P/M 材

Li を含むアルミニウム合金は普通のアルミニウム合金よりも低比重で、弾性率が高いことから、次世代の航空機用アルミニウム合金として注目されつつある^{28), 30), 31)}。しかし本系合金の溶解は必ずしも容易ではなく、凝固時に偏析し易く、熱間加工時に割れを生じ易いなどから、まだ I/M 材は実用に供されていない。そこで、これらの難点を克服しようとして研究されつつあるのが、以下に述べる Li 含有の P/M 材である。

Lockeed 社の Webster³²⁾ は 2024 合金に約 3% までの Li を添加した合金の P/M 材を調べ、図18, 図19の結果を得た。これによると、Li 添加は合金の引張り強さにほとんど影響せず、延性・靱性を低下させる (図18)。しかし疲労クラックの進展速度 (図19) は、P/M 2024 合金も Li を含有する P/M 材も他系合金の 1/5~1/10 となつている。すなわち Li 添加の P/M 材は靱性は低いが、疲労特性が優れることは他系の P/M 材と同様であり、本合金は MA87 合金などよりも優れるという。

Sankaran³³⁾ は 2024 合金に、同じく約 3% までの Li

図15 MA67, MA49 P/M 合金および I/M 7075 合金における SCC 寿命と耐力の関係 (負荷応力, 28.2 kg/mm^2). 図の分数は (生存した試片数)/(全試片数) を示す²⁷⁾

図17 MA67, MA87 P/M 合金と I/M 7050 合金における SCC 寿命と耐力との関係 (負荷応力 30.6 kg/mm^2)²⁷⁾

図16 MA87, MA67 P/M 合金および I/M 7050, 7075 合金における靱性と耐力との関係²⁷⁾
(NTS: 切欠き試片の引張り強さ)
(YS: 平滑試片の耐力)

を添加したスプラット粉末を原料として P/M 材を調製し、表 7、表 8 の結果を得た。1%および 3% の Li 添加で密度は 3%および 9%減少、弾性率は 6.7%および 18.3%増加する (表 7)。強さは Li 添加により改善されるが、延性は低下し、3% Li 合金の延性低下はとくに著しい (表 8)。表 9 には Li 添加量の増加と共に靱性が低下することを示した。表 10 は疲労特性を示すが、Li を含む P/M 材は I/M 2024 T-4 合金などよりも著しく優れ、 10^7 cycle における疲労比 (疲労強さ/引張強さ) は 0.5 となる。この値は従来の高力アルミニウム合金では得られたことのない優れた値 (通常の時効性合金では約 0.35) である。しかし、疲労クラックの進展速度は、上記の Webster の結果³³⁾と異なり、Li 添加合金の方が速くなるが、これは Li 添加により Cu 固溶量が減少し、分散相の体積率が増加するためとしている。しかし両者の研究試料において、原料粉末の冷却速度などの差が明確でないので、結果が一致しない理由はいくつかあるが、その将来性はかなり期待されている³⁴⁾。

3.5 Al-Fe 系合金の P/M 材

Fe を多量に含む Al-Fe 系の P/M 材はヨーロッパにおいて詳しく調べられており、耐熱性が著しく優れるこ

写真1 MA67, MA87 P/M 合金と I/M 7050 合金の光顕組織比較²⁷⁾
(Keller 試薬でエッチ)

写真2 MA67, MA87 P/M 合金と I/M 7050 合金の走査電顕写真の比較
(プロメタノール液でエッチ)²⁷⁾

写真3 MA 67 P/M 合金鍛造材の時効組織:²⁷⁾
493°C×2 hr→WQ→室温×7 日→121°C×24 hr
→163°C×12 hr.

C: Co_3Al ; 粒子; O: 酸化物の集合体; PFZ-GB: 粒界近傍の PFZ; PFZ-O: 酸化物集合体近傍の PFZ; 母相には η' 相が析出; GBP: 粒界上析出相

とが分っている。Thursfield ら³⁵⁾ は Al-8%Fe 合金およびこれに第三元素を添加した合金のスプラット粉末から得た P/M 材を検討した。表11によると、彼らの Al-8%Fe 合金の室温引張り強さは、58.1kg/mm²と極めて優秀なことが分る。添加元素の影響では、Ni, Cr, V などよりも Zr, Mn の添加が優れることを見いだしている。図20は Zr, Mn 添加合金などの高温引張り強さを示すが、図21に掲げた RR 合金などと比べると、Al-8%Fe-1%Zr 合金の耐熱性は著しく優れている。一方

図18 2024 合金に Li を 0, 1.3, 2.5% 添加した 3 種の P/M 合金押出材 (押出比 10 : 1) の性質 (ただし 1MPa=0.102 kg/mm²).³²⁾

Ahlborn ら³⁶⁾ は Al-8%Fe 合金に Mg, Cr, Mn を添加した合金の P/M 材について調べており、Al-8%Fe-3%Mg-1%Mn-0.5%Cr 合金は室温における延性は低い、100~200°C ではその回復があり、しかも優れた強さを示すことなどを報告している。

表7 Li 添加の2024系 P/M 合金の密度、弾性率、剛性率の比較³³⁾ (A: 1% Li 添加; B: 3% Li 添加)

合金	密度, ρ (g/cm ³)	弾性係数, E ($\times 10^3 \cdot \text{kg/mm}^2$)	剛性率, G ($\times 10^3 \cdot \text{kg/mm}^2$)	2024-T4 合金との比較(%)		
				ρ	E	E/ ρ
2024-T4	2.768	7.34	27.5	—	—	—
A-T4	2.685	7.85	29.6	-3	6.7	10.0
A-T6	2.685	7.85	29.6	-3	6.7	10.0
B-T6	2.519	8.67	32.6	-9	18.3	30.0

表8 Li 添加の2024系 P/M 合金の室温における引張り性質³³⁾

合金	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	断面減少率 (%)	2024-T4 合金に対する (耐力/比重) 比の増加 (%)
2024-T4	35.8	51.1	24	24	—
A-T4	39.6	53.4	21	10	13.7
A-T6	44.7	54.5	8	6	28.4
B-T6	58.2	59.4	5	3	78.2

表9 Li 添加の2024系 P/M 合金のノッチ付引張り強さ, およびこれから算出した K_{Ic} 値³³⁾

合金	ノッチ付引張り強さ (kg/mm ²)	ノッチ耐力比*	ノッチ強度比**	K_{Ic} ($\times 10^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$)
2024-T4	57.6	1.61	1.13	108.0
A-T4	59.3	1.50	1.11	100.3
A-T6	51.2	1.15	0.94	75.1
B-T6	36.9	0.63	0.62	50.0

* ノッチ付引張り強さ/耐力 (平滑試片)

** ノッチ付引張り強さ/引張り強さ (平滑試片)

図19 2024 P/M 合金および2024 合金に Li を添加した P/M 合金の疲労クラック進展速度を他合金と比較して示す³²⁾ (ただし $1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}} = 3.22 \text{ kg/mm}^{3/2}$)。

また Alcoa 社などにおいても Al-Fe 系の P/M 材が検討されており, 表12²³⁾には Alcoa 社の結果を他結果と比較して示した。Alcoa 社の Al-8%Fe-1.8%Co, Al-8%Fe-3.4Ce 合金はアトマイズ粉末を用いた P/M材で

表10 Li 添加の2024系 P/M 合金の疲労特性³³⁾

合金	10^6 cycle での強さ (kg/mm ²)	疲労比 (10^6 cycle 基準)	10^7 cycle での強さ (kg/mm ²)	疲労比 (10^7 cycle 基準)
2024-T4	21.8	0.43	18.4	0.36
A-T4	27.4	0.51	23.9	0.45
B-T6	32.3	0.54	29.6	0.50

表11 Al-8%Fe 合金 P/M 材の引張り強さの比較³⁵⁾

原料粉末の製造法	引張り強さ (kg/mm ²)	備考
ガス・アトマイズ (スプラット粉)	58.1	Thursfield ら
ガス・アトマイズ	36.7	他結果
ガス・アトマイズ	32.1	
遠心力・アトマイズ (スプラット粉)	36.3	
ピストン・アンビル法 (薄片状粉)	50.8

図20 各温度で 100 hr 経過後の Al-Fe 系 P/M 合金の引張り強さと試験温度との関係に及ぼす添加元素の影響³⁵⁾

あるが, スプラット粉末を用いた Al-Fe P/M 材よりも強度が優れ, スプラット粉末を用いた Al 8% Fe-1% Zr 合金 P/M 材に近い特性を有している。既述の時効

図21 Al-Fe P/M 合金と他合金の高温強さの比較
(各温度で 100 hr 経過後試験)³⁵⁾

表12 Al-8%Fe 系 P/M 合金の引張り強さの比較²³⁾

合金組成	原料粉末	引張り強さ (kg/mm ²)			備考
		室温	232°C	343°C	
Al-8.2% Fe-1.8%Co	アトマイズ粉	51.3	34.6	18.7	Alcoa 社 の結果
Al-8.0% Fe-3.4%Ce	アトマイズ粉	56.1	40.3	17.9	
Al-8%Fe	スプラット粉	37.9	29.6	17.5	他結果
Al-8% Fe-1%Zr	スプラット粉	59.1	42.9	23.2	
Al-8%Fe	スプラット粉	30.9	18.7	13.3	

硬化型 P/M 合金では析出相が高温で粗大化するため、高温強度は低下する。したがって Al-Fe 系の P/M 材はこれまで述べたアルミニウム合金 P/M 材の中では最も耐熱性が優れ、しかも SAP^{37), 38)} ほどには靱性が低くないので、耐熱性を要する航空機材料などとして有望視される。

3.6 その他の合金の P/M 材

以上は、原料粉末としてアトマイズ粉末またはスプラット粉末を用いて作られた P/M 材に関する記述であったが、ここでは機械的合金法による粉末を原料として得られる P/M 材、その他を補足する。最近開発された IN9051 合金は機械的合金法による P/M 材であり、組成²³⁾は Al-4%Mg-1.4%O-0.7%C で、Al-4%Mg 合金に多量の O, C を添加した形となっている。引張り強さはたかだか 60kg/mm² でそれ程優れないが、耐 SCC 性が著しく優れ、降伏応力 (約 50 kg/mm²) までの応力に対して SCC を起こさないとされる²³⁾。耐 SCC 性が優れるのは、本合金の強度が析出硬化によつてではなく、酸化物の分散や、ボールミル工程で導入された高密度の転位によつてもたらされるためと考えられている²³⁾。したがって、IN9051 合金の欠点として、押出時の加工軟化

表13 MA67 および MA87 合金の実験室規模 (Ex: インゴット, 80 kg) とプラント規模 (P: インゴット, 1,545 kg) の性質比較²³⁾

合金		最終時効時間 (hr)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	SCC 発生 のしきい応力値 (kg/mm ²)
MA67	Ex	2	65.4	68.2	17.5
		6	60.5	63.3	≥24.5
	P	1	56.0	59.9	28.1
		6	50.4	55.5	31.6
MA87	Ex	6	59.8	62.6	≥31.6
		14	53.4	57.6	31.6
	P	4	52.5	57.4	31.6
		14	50.2	55.2	31.6

現象と脱ガス工程での軟化現象とがあるのは、やむをえないこととなる。転位やサブ組織の回復がその原因と見做される。

INCO 社では IN9051 合金以外の多くの P/M 材についても検討を行なっており^{23), 39)}、例えば Al-1.8%Ti P/M 材の強さは室温において約 37 kg/mm² と低いが、343°C で約 100hr 保持後も約 36kg/mm² の強さを保ち、耐熱性が優れるという。以上の通り、機械的合金法による P/M 材は、普通の P/M 材に比べるとかなり特異な性質を示すことが明らかであり、今後の関係研究が期待される。

一方、Silag 社 (Exxon の子会社) では SiC ウィスカーで繊維強化した P/M2024, 6061, 7075 系合金を開発中といわれる^{23), 40)}。なおこれら合金は著しく弾性率が高く、12.7~17.5×10³kg/mm² (普通合金の約 2 倍) もの値を示すという。引張り強さも約 63.2kg/mm² と優れるが、靱性が低いようである。今後は靱性の改善が図られ、強靱な高弾性材料が開発されるようになろう。

3.7 応用開発段階に入った P/M 材

P/M 材は長い間研究段階にあつたが、ある種の P/M 材については既に応用研究が始められている。Alcoa 社では、前記 MA67, 87 合金の製造を“実験室規模” (ピレット重量, 80 kg) から“生産規模” (ピレット重量, 1545 kg) に拡大し、その性質を“実験室規模”の P/M 材の性質と比較している⁴¹⁾。これを表13に示した²³⁾。すなわち、“生産規模”における P/M 材の強さはやや低下するが、耐 SCC 性は優れる。このような P/M 材の強度低下はアトマイズ粉末、スプラット粉末を問わず、共通する問題であるが、解決の道はあるようである。しかし、“生産規模”の MA67, MA87 合金の特性は I/M 7075 合金などよりも優れているので、上記の結果は P/M 材が実際に応用可能であることを示しているとしてよいであろう。

表14 工業的規模によつて製造された P/M 合金押出材の性質例²³⁾ (L方向)

合 金	原料粉末	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	SCC 発生 の しきい応力値 (kg/mm ²)	備考
MR61	アトマイズ	63.9	68.2	9.5	—	Kaiser 社
		59.8	65.8	10	—	
IN9051	機械的合金法	55.6	59.8	5	55.6	INCO 社
		43.5	50.6	6	43.5	

Boeing 社では, MR61, MA67, 87そして IN9051 合金などを Seat-track に応用すべく検討を行なっているといわれる。それらのデータはまだ公表されていないが, Pickens²³⁾ による合金の性質例を表14に示し, 参考に供したい。

4. 結 言

粉末冶金 (P/M) 法によるアルミニウム合金の一般的製造方法と, 現在検討されつつある高強度 P/M 合金の諸性質を総括した。これによると, 普通の P/M 合金は溶製合金よりも高強度で, 疲労強さも優れ, 耐 SCC 性が優れている。また Al-Fe 系や機械的合金法による P/M 合金などは著しく耐熱性の優れることが明らかである。P/M 合金が注目されるのは, このような性質を有するからである。しかし P/M 合金の性質が, その製造履歴に敏感に影響されることは, 粉末冶金法における一般論である。したがって合金ごとに最も適切な製造方法が採用される必要があるが, 製造方法の選定は材料コストにも影響する。それ故, P/M 合金の今後の発展には, 組成を別にすれば, 製造技術に関するより定量的な研究が最も重要であり, それと共に得られる合金の特性と組織との関係が詳しく調べられなければならないであろう。P/M 合金と溶製合金とが相俟つて発展を続け, 多くの新材料が開発されることを望みたい。

参 考 文 献

- 1) W. D. Jones: *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, Edward Arnold LTD., London (1960), 1.
- 2) P. U. Gummeson: *Powder Metallurgy for High Performance Applications* edited by J. J. Burke and V. Weiss, Syracuse Univ. Press, N. Y. (1972), 27.
- 3) J. S. Thomson: *J. Inst. Met.*, **24** (1948), 101.
- 4) Precision Metal Molding, **10** (1952), 23.
- 5) F. V. Lenel: *Powder Metallurgy—Principles and Applications—Metal Powder Ind. Federation*, Princeton (1980), 51.
- 6) N. J. Grant: *P/M for High Performance Applications*, (1972), 85.
- 7) R. E. Maringer: *SAMPE Quarterly*, July (1980), 30.
- 8) A. R. E. Singer: *AGARD CP-256 Advanced Materials Process*, Sept. (1978), Paper 19.
- 9) A. R. Cox, J. B. Moore and E. C. VanRenth: *AGARD CP-256, Advanced Materials Process*, Sept. (1978), Paper 12.
- 10) T. S. Daugherty: *J. Metals*, Oct. (1964), 827.
- 11) R. E. Maringer and C. E. Mobley: *Advances in Melt Extraction, Rapidly Quenched Metals III*; vol. 1, Chameleon Press LTD., London (1978), 49.
- 12) J. S. Benjamin: *Sci. Amer.*, **234** (1976), 40.
- 13) G. Staniek, G. Wirth and W. Bunk: *Aluminium*, **56** (1980), 689.
- 14) E. A. Bloch: *Metallurgical Reviews*, **6** (1961), 193.
- 15) S. G. Roberts: *AMMRC CTR* 73-33, (1973).
- 16) D. A. van Cleave: *Iron Age*, **219** (1977), 39.
- 17) W. S. Cebulak: *U. S Army Contact DAAA-25-70-CO358*, August, (1970).
- 18) 粉体粉末技術協会編: 金属粉の成形, 日刊工業新聞社 (1964), 77.
- 19) S. Storchelm: *Light Metal Age*, **36** (1978), 5.
- 20) M. Lebo and N. J. Grant: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1547.
- 21) J. P. H. A. Durand, R. M. Pelloux and N. J. Grant: *Mat. Sci. Eng.*, **23** (1976), 247.
- 22) D. P. Voss: *Air Force Office Scientific Research* 77-3440, Report Number 2, Dec. (1978).
- 23) J. R. Pickens: *J. Mat. Sci.*, **16** (1981), 1437.
- 24) S. G. Robers: *Contact Report DA-04-200-507-ORD886*, US Army Department of Defence, p. 799.
- 25) A. P. Haarr: *US Army*, Frankford Arsenal Report 13-64-AP59S, Oct. (1964), Dec. (1965).
- 26) J. P. Lyle; Jr: *Aluminum*, vol. 1 *Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagram*, edited by K. R. van Horn, American Soc. for Metals, Metal Park Ohio, (1976), 337.
- 27) J. P. Lyle and W. S. Cebulak: *Met. Trans.*, **6** (1975), 685.
- 28) J. P. Lyle and W. S. Cebulak: *Modern Development in P/M*, Vol. **8** (1974), 221.
- 29) E. H. Spuhler, A. H. Knoll and J. G. Kaufmann: *Metal Prog.*, **77** (1960), 80.
- 30) T. H. Sanders and E. S. Balmuth: *Met. Prog.*, **113** (1978), 32.
- 31) J. C. Biteence: *Metal Eng.*, June. (1980), 33.

- 32) D. Webster: *Met. Trans.*, **10A** (1979), 1913.
- 33) K. S. Sankaran and N. J. Grant: *Mat. Sci. Eng.*, **44** (1980), 213.
- 34) C. T. Post: *Iron Age*, July, **3** (1978), 41.
- 35) G. Thursfield and M. J. Stowell: *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), 1644.
- 36) H. Ahlborn and D. Merz: *Aluminium*, **50** (1974), 583.
- 37) R. Irmann: *Metallurgia*, **46** (1952), 125.
- 38) A. S. Bufferd and N. J. Grant: *Trans. ASM*, **60** (1967), 305.
- 39) J. R. Pickens and R. D. Schelleng: *Air Force Materials Lab.* WPAFB, Ohio, Contact-Interim Report F-33615-76-65227, (1979).
- 40) Silag, Inco: *Data Sheet on 2024 Al alloy with 25% Silag, M-8*, Silag Incorporated, Green South Carolina, (1979).
- 41) W. S. Cebulak: *US Army Armament Command*, Rock Island, Illinois, Contact Number, DAAA-25-72-C-0593, Report April, (1977).