解 説

アルミニウム粉末冶金の展望

武田 義信*

A prospect of aluminum powder metallurgy

Yoshinobu TAKEDA*

1. はじめに

アルミニウム粉末冶金（以下 P/M Al と称す）は、1945年 Irmann によって偶然に発見され、ALCOA 社によって1952年 AMP 合金として開発されたいわゆる SAP を第1世代とすると、1960年代の ARM による焼結アルミニウムが第2世代、そして1980年代になって開花した急冷粉末押出アルミニウム合金を第3世代と称することができる。第1世代の SAP が、酸化物分散強化合金であったのに対し、第2世代の焼結アルミニウムは、ジュラルミン系合金を液相焼結と鉄系焼結機械部品と同様の型押成型プロセスで作るという材料そのものよりも部品としての形を形成するプロセスにポイントがあった。これら2つの世代の P/M Al は開発当初には華々しい未来を期待されていたが、現実には性能上の問題や経済性の問題から他の粉末冶金材料ほどの成功をおさめるには至っていない。特にわが国では米国と比較すると焼結部品用に使われるアルミニウム粉末は微々たるものであり、粉末冶金工業界のみならずアルミニウム工業界からもその飛躍が強く望まれていた。第3世代の P/M Al の登場はまさにこれに応えたものであり、従来の P/M Al の歴史にはない活発さで世界的に研究開発が進みつつある。しかもわが国では通産省工業技術院産業活性化技術研究開発補助金制度「アルミニウム粉末冶金技術の研究開発」が昭和58年から9社の参加によって開始され、産業界において十指に余の企業が開発にしのぎを削るに至り、商業ベースでの生産も民生用としては世界に先駆けて開始されていることは衆知の通りである。本報では、最近の P/M Al の開発状況を紹介すると共に、市場性を含めた将来展望について述べる。

2. P/M Al の技術開発

2.1 急冷凝固技術

P/M Al に最も大きなインパクトを与えたのは、急冷

凝固（以下 RS と称す）技術による粉末製造である。特に超急冷と称される 10^4 K/s 以上の冷却速度でのアモルファス合金や準安定相合金の研究は、アルミニウム合金でも新しい合金の開発を触発した。

RS の効果は Grant によると次のように分類される¹⁾。

- 粒界偏析の低減
- 偏析抑制
- 偏析性合金元素の有効利用
- 結晶粒度の広範囲な制御（非晶質相の結晶化では $0.01\ \mu\text{m}$ 、結晶質相では $0.5\ \mu\text{m}$ まで）
- 新しい相、準安定相の生成
- 非晶質相合金の生成（偏析のない全く新しい合金）

アルミニウム合金において、この RS 効果の利用を考えるとさまざまな新合金開発の可能性が想定される。アルミニウムは他の合金元素と金属間化合物を作りやすく、粗大で脆い金属間化合物の存在によって機械的特性が損われる場合が多かったが、それを微細化したり、過飽和固溶させたり、準安定な別の相にすることで大きな改善が期待される。遷移元素の Fe, Ni, Cr, Co などがあるがその代表例であり、平衡状態図を図1～図3に示す。

図1 Al-Fe 平衡状態図

* 住友電気工業(株) (伊丹市)。Sumitomo Electric Industries, Ltd (Itami).

全性についてはアルミニウム自身の易酸化性の性質のため、通常の粉塵爆発以上に注意が払われてきた。最近、寺崎、高橋らの爆発性に関する調査結果も発表され⁴⁾、アルミニウム急冷凝固合金粉末製造の周辺技術も進歩しつつある。

2.2 機械的合金化 (Mechanical Alloying) 技術

機械的合金化技術は、酸化物分散強化合金、特にニッケル基超合金に Y_2O_3 を分散させた MA-754 や MA-6000 の開発⁵⁾ によって、その実用性とポテンシャルが認識され、アルミニウム合金にも適用してまったく新しいアルミニウム合金を作る試みがなされている^{6), 7)}。図 6 に示すアトライターを用いた機械的合金化のメカニズムには、酸化物のように本来金属中に溶け込むことがなく溶解法で作ろうとすると比重差によって偏析したり、凝集したりして微細に分散することのできない第二相成分を図 7 のように機械的に分散し、マトリックスに埋め込むことと、合金元素そのものを微粉碎し、マトリックス中に埋め込むことで合金化させることの二つがある。マクロ的に見れば、機械的合金化のプロセスは粉碎と凝着凝集 (冷間接合) であるが、これにさらに化学的な反応も伴う。特にアルミニウム粉末の場合、雰囲気中の酸素が塑性変形によって生じたアルミニウム粉末粒子の新生面で反応し酸化膜を作り、この酸化物が粉碎されて微細な酸化物としてマトリックス中に分散される。アルミニウム炭化物 (Al_4C_3) も熱的に安定であるため、機械的合金化によって生成させることが行われている⁸⁾。一方、アルミニウムマトリックス中に、あらかじめ aluminide の形で合金を分散させることで、固溶強化ではなく分散強化を、任意の金属間化合物 (aluminide) 微粒子で実現する試みもされている。また、タングステンやモリブデンのようにアルミニウムと比較するときわめて融点が高く、また比重差の大きな合金元素を合金化させる手段として試みもなされており^{9), 10)}、従来の溶解法を基本とし、急冷凝固法を含む多くの方法をもってし

図6 アトライターの構造

図7 MA合金粉末

ても製造し得なかったまったく新しい合金が今後も生まれてくる可能性があり、急冷凝固技術と共に原料粉末の段階での大きな技術革新の上でのキーテクノロジーであると言える。

2.3 成形固化技術 (Consolidation 技術)

一般的な粉末冶金法の型押焼結プロセスがP/M Alに量産レベルで適用できるようになって以来10年以上の歳月が経っているが、この技術で得られるアルミニウム合金の強度特性は溶製アルミニウム合金を越えることはできず、また新しい急冷凝固合金粉末やMA合金粉末の成形焼結にも適していない。一般にアルミニウム合金粉末の表面は、図8のように100 Å前後の酸化物によって覆われており、この酸化膜がバリアとなって拡散を阻むため、焼結が進行せず、十分な強度が得られない。また、従来用いられていた焼結温度は、準安定相を有する合金粉末の焼結には高温すぎ、晶析出物の粗大化を招いたり、著しい強度の低下をもたらす。このため、なるべく低温で残留空孔なく成形固化する新しい技術が必要となった⁹⁾。物理的に粉末表面の酸化膜を破壊するための応力は、種々の形で付与することが考えられ、次のような方法が試みられている。

①熱間押出、②摩擦押出成形 (コンフォーム)、③粉

図8 Al-Si-Fe合金粉末表面のオージェ分析結果 (スパッター速度 120 sec ÷ 100 Å)

図9 粉末の成型固化

末圧延, ④ホットプレス, ⑤熱間鍛造, ⑥HIP, ⑦衝撃成形, ⑧通電(放電)焼結

このうち最も普及しつつあるのが、熱間押出法である。図9に示すように粉末粒子が変形し、新しい表面が生じるにはせん断変形が最も有効であり、ホットプレスやHIP法等の方法と比較して、せん断変形をより多く生じさせる熱間押出法は強固な粒子間結合を得るには適していると言える。同様の理由で摩擦押出成形法も形状によっては適した方法である。しかし最近、HIP¹¹⁾や熱間鍛造¹²⁾によっても合金組成によっては押出法並みの機械的特性が得られるとの報告があり、応用分野ごとに種々のConsolidation法が使分けられてゆくものと思われる。また、単に粉末粒子を固めてバルクを作るだけのConsolidationではなく、部品形状の成形加工も含めた本来の粉末冶金技術としてのConsolidation法が重要性を増していると思われる。

3. 合金開発

P/M Al合金は、次のような特性別の分類を行うことができる。

①高力合金(高引張強度), ②高剛性合金(高ヤング率), ③耐熱合金(高温高引張強度・高クリープ強度), ④耐摩耗合金, ⑤高耐応力腐食割れ性合金

この5種類の機械的高強度合金の他にさらに次のような特殊な合金も提供されている。

①低放射化高強度合金, ②高電気伝導耐クリープ合金, ③高潤滑性軸受合金, ④低熱膨張高熱伝導合金, ⑤超塑性合金

P/M Al合金の強化メカニズムは、Starke¹³⁾によってまとめられている通り、室温から中温域ではHall Petchの結晶粒径 d の1/2乗則

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y \cdot d^{-1/2} \quad (\sigma_y = \text{降伏応力})$$

の関係に加えて、固溶強化(σ_i の増加)と分散強化(K_y の増加)が関与している。固溶強化は、急冷凝固等による過飽和固溶体による強化が予想されているが、現実には必ずしも過飽和な固溶体が形成されていなかったり、Consolidation中の加熱等により固溶体から第2相が析出されるため、平衡相合金よりも大きな効果が得られるとは限らない。急冷凝固合金からの遷移元素化合

物の析出相は、Cu, Mg, Zn等の合金元素による析出相と異なりマトリックスと非整合であるため、Orowan looping機構によって σ_i を大きくする効果が大きいことが考えられる。また、分散物によってSubgrain boundaryがピンどめされる場合には再結晶が阻げられ微細結晶粒による強化が保たれる。

高温では転位の上昇や粒界・体積拡散、粒界すべり等が変形メカニズムであるため、高温でも拡散しない安定な合金元素や分散物相が寄与する。

これらの基本的な強化のメカニズムを前提にし、さらに延性や耐摩耗性、耐応力腐食割れ性を得るための観点からの合金設計が実用合金には必要である。

3.1 高力合金

高力合金は、展伸材ではAl-Zn系の7075合金が代表格であるが、米国ではCo等を添加した7090, 7091合金がまず開発され¹⁴⁾、最近強度を保ちつつ破壊じん性 K_{IC} を7090の約2倍の44 MPa m^{1/2}に改善したCW67合金が開発されている¹⁵⁾。これらの合金は常温での引張強さが600 MPaの程度であり、展伸材の7075のT73材の500 MPaと比較すると約100 MPa高いが、引張強さそのものは画期的なレベルではない。前述の通産省のプロジェクトでは700 MPaを目標とし、すでにAl-Zn系で目標が達成されている。700 MPa以上の強度が他のじん性やヤング率と共に得られるようになると、比強度の点からきわめて優れた材料となり、鋼を代替することができるケースが増えることが期待できる。米国ではこのような高力合金は主として航空機の機体構造材である7075や2014等の改良材として開発されているのに対し、日本ではむしろ自動車や産業機械用構造材の鋼の代替等が期待されている点が違っている。しかし、次世代航空機基盤技術研究、通称ATP(Advanced Turbo Prop)やFSX(次期支援戦闘機)の国産化、宇宙往還機等のプロジェクトが知られているように、将来独自の航空宇宙産業用市場が育つ可能性もあり、国際競争力のある高力合金のニーズは強い。

3.2 高剛性合金

高剛性合金は、機械構造部品の設計上引張強度や疲労強度だけでは負荷時の弾性変形等の問題が生じることに對する要求から開発が進められている。図10に見られるように、アルミニウムの剛性は他の金属に比較すると低く、少なくとも100 GPa以上要望されている。剛性に及ぼす合金元素添加量の効果を図11¹⁶⁾に示す。添加合金元素量の増加と共に剛性は向上するが、リチウムのように数%以上の添加が不可能な合金元素は効果が大きくても実際には絶対値として大きな向上を期待できない問題がある。Al-Si-Fe系合金ではすでに100 GPa以上の値が得られており¹⁷⁾、また図12に示すように7075等の従来合

図10 各材料の弾性率

図11 アルミニウムの密度およびヤング率に及ぼす添加元素の影響
(Q) 溶体化処理材, (A) 時効処理材, 他は铸造材

金マトリックスに SiC セラミックスウィスカーを20～30体積%添加した合金においては、130 GPa 以上のヤング率が得られることが発表されている¹⁸⁾。マトリックスのヤング率を従来合金の70 GPa のレベルから100 GPa のレベルに向上させることによって、同じ130 GPa のヤング率を得るために添加する強化ウィスカーや粒子の量は低減することが可能になると考えられ、経済性や被削加工性の点でより優れた高剛性合金が期待できる。

3.3 耐熱合金

耐熱合金は、従来200℃以上では十分な機械的強度が確保できないというアルミニウム合金の限界を越えた新しいアルミニウム合金によって、チタンや鉄の代替を可能にすることを狙うものである。従来耐熱アルミニウム合金として開発されたのは主として、エンジンのピストンに使用する鋳造合金で、Al-Si-Cu-Mg 合金に Ni を少量添加した合金で、250℃で引張り強さがせいぜい170 MPa であった¹⁹⁾。耐熱性の向上には、高温でも安

図12 押成型体のヤング率、引張強さと SiC 体積率 V_f の関係

図13 Al-8 wt%Fe 急冷凝固粉末の加熱温度と硬さの関係

図14 Al-8%Fe 合金押出材の冷却速度と引張強さの関係

定な分散物の添加が必要であり、遷移元素を主としたアルミニドを微細に分散させる方法や酸化物、炭化物、窒化物等を分散させる方法が P/M Al においては研究されている。米国では Al-Fe-Ce (CW79)²⁰⁾、Al-Si-Mn (CS50, CW63)、Al-Fe-V-Si²¹⁾ や Al-Cr-Zr²²⁾ 等の多元系合金が発表され、わが国でも Al-Fe 系を中心と

図15 Al-8Fe-2X 系合金の硬さ

して系統的な研究が発表されている^{23),24),25)}。このような耐熱合金の開発目標値は、300°Cにおいて300 MPa程度と考えることが一般化しており、従来の耐熱アルミニウム合金の約2倍以上の高温強度である。図13、図14²³⁾に示すようにAl-Fe系合金においては、冷却速度の増大と共に強度が高くなることが知られている。また超急冷粉末製造技術の進歩によって、非晶質でも結晶質でもない準結晶相が生ずることが報告されており、またこのようなまったく新しい相はconsolidation中にある程度分解する可能性はあるものの従来にはない特性を示す可能性も期待される²⁷⁾。consolidation中の強度低下は、急冷による準安定相合金の宿命とも言える。一方、高温高強度合金は高温で変形抵抗が高いためにconsolidationが難しく、より高温での加工が必要になるというもう一つの宿命的矛盾があり、プロセスの最適化と共に合金設計上での工夫が必要である。図15に示すように高温時効によって析出硬化するZr等を添加することや、溶質原子の高温でのクラスタリングや粗大析出を妨げる効果²⁸⁾を示すクロムを添加すること等がその解決の手がかりになると考えられる。

3.4 耐摩耗合金

耐摩耗合金は、Al-Si溶解鋳造合金より耐摩耗性の優れた合金が得られている。P/M Al合金は特にAl-Si合金の場合、耐摩耗成分であるSi粒子の粒径が20 μm 以下であるためにSi粒径が20 μm 以上と大きい溶解合金と耐摩耗性の点で比較するとあまり期待できないとする見方もある²⁹⁾。耐摩耗性そのものはSi粒子以外の要素で改善できるうえ、P/M Alの自由度の大きさ、すなわち合金組成の選択範囲の広さ、異種耐摩成分の添加の容易さ、機械的強度そのものの高さ等の点でやはり従来の溶解合金とは比較にならぬ可能性を秘めているというべ

図16 耐摩耗特性に及ぼすSi添加量の影響

きである。図16にSi量と耐摩耗性の関係を示した。耐摩耗合金の用途は千差万別であり、用途に応じた合金設計が必要と思われるが、コンプレッサ部品として使われはじめたペーン用材料の場合には³⁰⁾、耐摩耗性や強度と同時に熱膨張係数が小さい点が重要な特性として活かされており、今後軸受合金等も含めてP/M Alの自由度が発揮されて新しい合金が開発され、用途開発も進むものと考えられる。

3.5 高耐応力腐食割れ性合金

高耐応力腐食割れ性合金は、高力アルミニウム合金の航空機用機材として要求されているものであり、応力腐食割れ特性のみを目標とするのではなく、あくまでも高力合金の耐環境信頼性の評価の一つと考えた方が妥当である。このためAl-Zn系合金を中心に研究が行われているが、今後高力合金の開発の進展と共にこの特性に関する研究は本格化するものと思われる。

3.6 その他の特殊な用途の機能性合金

その他の特殊な用途の機能性合金についてはその名称をすでにあげたが、このうち低放射化高強度合金について紹介する。

中性子が強力に照射される環境下では、材料の放射化が問題になり、誘導放射能減衰の早い元素で材料を構成する必要がある。一方、実際の構造部材としては、核融合炉容器の場合には誘導電流を小さくするために電気抵抗を上げる必要性や、電磁力に耐えるための強度特性等が必要である。これらの条件を満たすために、Be, Li, Mg, Si, V, C等の合金元素で構成される合金の可能性が検討されている^{31),32)}。アルミニウム合金による核融合装置の実現には時間を有すると思われるが、P/M Alによる画期的な新材料開発の好例として期待される。

4. 今後の展望

第3世代のP/M Alは未だ実用化が始まったばかり

であり、技術的にも経済性の点でも未熟な段階にある。米国でRS Al合金について行われた市場アセスメント³³⁾を見ると経済性の問題が普及の大きな課題であると指摘されており、わが国においても同様の点が指摘されている。しかし宇宙航空用材料、特に国防上の戦略的な材料として経済性の多少の犠牲のもとに開発を進めている米国と比較すると、わが国の場合は当初から民生用自動車関連部品を主たるターゲットにした開発が進んでいるので、実質的にはかなり経済性の課題は解決されつつあると言える。新プロセスによる新素材の経済性の問題は常に生産量が大きくならないと安くならず、価格が高いと需要が拡大できないという「鶏と卵」の関係にあり、このサイクルから脱するには製造側の努力は言うまでもなく、需要家側の新しい設計による有効な利用方法の開発が大いに期待される。

特性の点からみると、当初ターゲットとされた強度特性のほとんどは達成されつつあり、実用面から必要な総合的な特性のバランスが次の課題になっている。たとえば高力合金で高剛性、高耐応力腐食割れ性の合金は未だ得られていないし、高耐熱合金で高強度、高剛性、高耐摩耗性、低比重の合金も得られていない。このような要求特性の組み合わせは多くの場合相矛盾する要求の両立が求められており、従来の溶製法では実現が不可能であるがゆえにP/M法にその解決が期待されている。P/M法にとってもこのような問題の解決は容易ではないが、プロセス、合金組成、結晶粒や組織の制御等の自由度の高さが解決への有力な手段となろう。

今後、参入企業、研究者の増大によって、特定市場に集中することなく、より広い視野での多様な開発が進み、RS P/M Alの裾野が広がり、文字通り素材として広汎な産業分野に普及することを期待したい。

本報告の一部は、通産省工業技術院産業活性化補助金によるアルミニウム粉末冶金技術研究組合の研究開発の一環として行われたものである。

参 考 文 献

- 1) N. J. Grant: 第4回次世代産業基盤技術シンポジウム金属複合材料技術予稿集, (財)次世代金属複合材料研究開発協会 (1981).
- 2) 黒石, 明智: 軽金属, **34** (1984), 537.
- 3) 日経メカニカル (1986), 10-6, 60.
- 4) 寺崎, 高橋, 他: 機械技術研究所, 所報40 (1986), 284.
- 5) J. S. Benjamin: *Met. Trans.*, **1** (1970), 2943.
- 6) J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: *Met. Trans.*, **12A** (1986), 1827.
- 7) G. Jangg, F. Kuther and G. Korb: *Aluminum*, **51** (1975), 641.
- 8) V. Arnhold and J. Baumgarten: *P/M Int.*, **17** (1985), 168.
- 9) 後藤, 小林: 軽金属学会, 第71回講演会概要集 (1981), 97.
- 10) 師岡, 湯浅: 同上, (1981), 99.
- 11) 犬丸, 山内: 住友軽金属技報, **26** (1985), 57.
- 12) 大槻, 河野, 他: 粉体粉末冶金協金昭和61年度秋季大会講演概要集, (1981), 40.
- 13) E. A. Starke and J. A. Wert: *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II*, AIME. (1985), 3.
- 14) E. Lavernia, B. Poggiali et al.: *J. Metals*, (1985), 35.
- 15) G. J. Hildeman, L. C. Labarre et al.: *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II*, AIME (1985), 25.
- 16) 古川, 美浦, 他: 日本金属学会報, **23** (1984), 172.
- 17) 明智: 機械技術, No. 3, (1986), 20.
- 18) 坂本: 第3回次世代産業基盤技術シンポジウム金属複合材料技術予稿集, (財)次世代金属複合材料研究開発協会, (1980).
- 19) 塩田: 軽金属, **21** (1971), 670.
- 20) Y. Kim and W. M. Griffith: *Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys*, (1984) 485.
- 21) D. J. Skinner and K. Okazaki: *Scripta Met.*, **18** (1984), 5.
- 22) G. J. Marshall et al.: *Mat. Sci. Tech.*, April (1986).
- 23) 渋江, 佐野: 住友軽金属技報, (1985), 75.
- 24) 大家, 安倍: 軽金属学会 第69回講演会概要集, (1985), 85.
- 25) 小谷, 黒石: 同上, (1985), 60.
- 26) D. Shechtman, I. Blech et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 1951.
- 27) F. H. Froes: *J. Metals*, No. 8 (1986), 33.
- 28) W. S. Miller, I. G. Polmer: *Met. Powder Rep.*, Oct. (1986), 761.
- 29) 大島, 福井: 日本金属学会会報, **24** (1985), 307.
- 30) 天野, 小谷, 他: 住友電気, **130** (1987), 1-9.
- 31) 小谷, 武田, 他: プラズマ核融合学会第3回秋季講演会予稿集, (1986), 152.
- 32) 里, 高橋, 他: 同上, (1986), 153.
- 33) E. Lavernia, B. Poggiali, I. Serv, J. Clark, F. Katrak, and N. Grant: *J. Metals*, No. 11 (1985), 35.