解説

アルミニウム合金の急冷凝固プロセス

大中 逸雄*

Rapid solidification processing of aluminum alloys

Itsuo OHNAKA*

1. ま え が き

近年、急冷凝固プロセスによる新材料の開発研究が世界各国で活発に行われている。特にアルミニウムの場合、冷却速度があまり早くない通常の平衡凝固的なプロセスで1 at%以上固溶できる合金元素の数は約8元素と少なく、合金設計の自由度が小さいのに対し、急冷凝固法によると固溶限の拡大、アモルファス化、結晶粒や晶出化合物の微細化などが期待でき、設計の自由度が大幅に上がるため盛んに研究されている。

急冷凝固法に関しては、これまでも本会誌等において優れたレビューがなされている^{1)~11)}。そこで本解説ではこれらとなるべく重複しないよう、主に最近の急冷凝固プロセスに関する成果と動向について述べる。なお、急冷は凝固時に過冷を実現する1つの手段であり、静的過冷却法でも似たような組織を実現できる。またメカニカルアロイング法でも同様の組織を実現でき、最近注目されている¹²⁾。

2. 急冷粉末の製造

アルミニウム合金の急冷凝固法に関する多くの研究、開発は急冷凝固粉末に関するものである。これは、急冷凝固法により最終的に得られる新材料の用途として期待されている航空機用材料や種々の可動部品用材料の製造方法としては、急冷凝固粉末を利用した粉末冶金法が今のところ最も経済的と考えられているためである。

急冷粉末の製造方法としてはガス噴霧法と急冷薄帯粉碎法が今のところ主流であるが、いずれにしても、構造物用急冷凝固粉末として要求される以下のような粉末を経済的に生産できる最良の方法はまだ明らかになっていない。

(a) 均一な急冷凝固組織の粉末：不均一な組織の粉末

は材料の機械的性質、特に靱性を劣化させる¹³⁾。また冷却速度の相違はその後の析出物の安定性にも影響する¹⁴⁾。均一な急冷凝固組織の粉末とするには、合金によって異なるある臨界寸法以下の粉末とする必要がある。これはガス噴霧法では冷却速度は主に粒子径で決定され、急冷効果は合金によって異なるある臨界冷却速度以上でないと生じないからである。たとえば、Al-5.5 mass%Cr合金では粒子径が約10 μm 以下ではセル凝固組織となるが、これ以上では金属間化合物が晶出する¹⁵⁾。また、凝固速度は過冷却が大きいほど大きいので、過冷却凝固においては、核生成直後は凝固速度が早く、ある程度凝固が進行するとリカレンスにより温度が上昇し凝固速度は急激に遅くなる。このため、たとえば図1に示すように、かなり不均一な組織となることがある。

ロール法やスプラット法でも溶融金属（以下溶湯という）層が厚くなると冷却固体に接している部分と離れた部分では組織が異なる。したがって、いずれにしてもガス噴霧法では、粒度分布が狭く平均粒径が小さい粉末を、急冷薄帯粉碎法では、薄く均一な薄帯を作ることが重要である。

(b) 清浄な粉末：粉末表面には酸化皮膜や水酸化物が生成しやすい。酸化皮膜は熱間押出しなどで粒状化させないと機械的性質を著しく低下させる。水酸化物もある程度的高温で脱ガスし、分解しないとブローホール欠陥の原因となる。さらに、耐火物などの異物や異なった成分の粉末の混入なども避けなければならない。

(c) その他：成形性に影響する流動性や充填性の良い粉末が望まれる。

2.1 ガス噴霧法

ガス噴霧法は使用するガスの種類により空気噴霧法、不活性ガス噴霧法に、また噴霧ガス圧力により高压ガス噴霧法、中圧ガス噴霧法、真空噴霧法などに分類され

* 大阪大学工学部材料開発工学科（吹田市）。Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka).

受理日：平成元年1月30日

図1 ガス噴霧法で得られた Al-33 mass%Cu 合金粒子の組織例(a)とコンピュータシミュレーションによる固液界面の進行過程(b)。初期過冷度160°C, Pは核生成位置。200 μs程度までは結晶成長が早い, その後急激に成長速度が遅くなる。これが(a)の組織変化に対応している可能性がある。

図2 下吹きガス噴霧法
(a)自由流噴霧方式, (b)拘束流噴霧方式, (c)拘束流噴霧方式 (USGA)

る。さらに, 溶湯の流出状況により, 自由空間に流出した溶湯を噴霧する自由流噴霧方式 (free fall or open type) と溶湯流出管出口部でただちに噴霧する拘束流噴霧方式 (confined or closed type) (図2参照) に, また噴霧方向により, 下吹き, 横吹き, 上吹き方式などに分類される^{16)~18)}。

上記のように, ガス噴霧法では急冷効果を出すためには微細な粉末を得ることがまず必要である。ガス噴霧法における平均粒度 d_{pm} は次式である程度求められる^{19), 20)}。

$$d_{pm} = C D_n \{v_m(1 + M_m/M_g) / (v_g We)\}^n \quad (1)$$

ここで We はウェーバー数で

$$We \equiv \rho_m D_n V_g^2 / \sigma_m$$

で定義される。また, C はノズル直径で異なる定数, σ_m は溶湯の表面張力, ρ_m は溶湯密度, D_n はノズル直径, v_m, v_g は溶湯, ガスの動粘性係数, M_m, M_g は溶湯, ガスの質量流量, V_g は溶湯に衝突するガス速度, n は噴霧角度などで異なる定数で, 自由流噴霧方式でアルミニウム, 銅合金などに対しては $n=1/2$ と報告されている¹⁹⁾。したがって, 微細な粉末を得るには, メタル・ガス比

(M_m/M_g), ノズル径 D_n をなるべく小さくし, ガス速度 V_g を大きくしなければならない。このことは, 必然的に製造コストが上がることを意味している。

通常, 最も経済的なガス噴霧法は自由流噴霧方式の中圧空気噴霧法 (ガス圧力は1~4 MPa) である。この方法では一般には粒度分布が広く (金属粉末の粒度分布は一般に対数正規分布に近く, 自由流噴霧方式では幾何標準偏差は1.8~2.5である), 粒子形状は不規則で酸化もかなりひどい (表1参照)。したがって SAP 法などには適用できても, 高強度, 高靱性を要求される場合には問題があるとされている。しかし, 図3に示すように, ガス圧力がある程度高くして, 噴霧条件を最適化 (通常拘束流方式) すると, 後述の超音速ガス噴霧法などと同等の粒度分布とすることも可能なようである。わが国では Al-Fe, Al-Mn 系耐熱あるいは高強度合金粉末が, 空気噴霧法で開発されているようである⁷⁾ (詳細は公開されていない)。

一方, ハートマン・ショック・ウェーブを利用した超音速ガス噴霧法 (USGA, Ultrasonic Gas Atomization) やその他の不活性ガスを使用する高圧ガス噴霧法 (ガス圧力は4~20 MPa) が微細な粉末を得やすいため盛んに研究されている^{21)~25)}。この場合, 自由流噴霧方式よりも拘束流噴霧方式が採用されている。後者の方式は前者よりもガスの運動エネルギーを効率よく噴霧に利用でき, より微粉末を得ることができる。また粒度分布が狭く (図3), 流動性のよい球形の粉末が得られるなどの利点がある。しかし, プロセス制御が容易でなく, 溶湯に背圧がかかりやすく, 溶湯を吹き上げることがある。またノズルのエロージョンが生じやすいという欠点もある。したがって, ノズル, 溶湯流出管の形状, 寸法, ガスジェットと溶湯流の衝突角度などのプロセスパラメータを適切に

表 1 種々の急冷凝固プロセスで得られた Al 合金の酸化物含有量*

合 金 (mass%)	プ ロ セ ス	酸化物含有量 (mass%)
7075	水噴霧法	0.457 ^a
7075	水噴霧法 (45 MPa)	1.1
7075	回転水噴霧法	0.1
7075	回転水噴霧法	0.0066 ^b
Al-3.7Ni-1.5Fe	ガス噴霧法	0.386 ^c
7075	不活性ガス噴霧法	0.209 ^a
7075	Ar+1%O ₂ ガス噴霧法	0.48
7091	Ar+1%O ₂ ガス噴霧法	0.35
7091	スプレー成形法	0.034
7075+Ni, Zr	スプレー成形法 (LDC+押出し)	0.011 ^b
X2020	スプレー成形法 (LDC+HIP)	0.0080 ^b
Al-3Li-1.5Cu-1Mg-0.2Zr	PM+押出し	0.051 ^c
7090	PM+押出し	0.2-0.5
7075	ローラー噴霧法	0.03
Al-3.7Ni-1.5Fe	スプラット材	0.139 ^c
Al-3.7Ni-1.5Fe	遠心噴霧法	0.020 ^c
Al-3Li-1.5Cu-1Mg-0.2Zr	鋳造インゴット	0.005 ^c
Al-3.2Li-2.1Cu-0.83C	メカニカルアロイ+押出し	0.65

a : 中性子放射化分析法で測定した Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO の量から算出

b : ICP 法で測定

c : 速中性子放射化分析法で測定

* この表は文献⁵²⁾ に他のデータを追加したものである。

図 3 種々の噴霧法で得られたアルミニウム粉末の粒度分布

GA : ガス噴霧法^{25), 66)}, USGA : 超音速噴霧法²¹⁾, ROWAP : 回転水噴霧法 (大中, 山内未発表資料, 周速58.6 m/s), CF : 遠心噴霧法⁶⁵⁾

決定する必要がある。

超音速ガス噴霧法は他の方法より均一で微細な粒子を製造できるといわれているが²¹⁾, この方法以外にも, ノズル形状, 配置, 噴霧条件を最適化, あるいはガス圧力を高くすることにより, 50 μm 以下の粒子の歩留りを95%以上とした例も報告されている^{22), 26), 27)}。したがって, 現時点ではどの方法が最も経済的かは明確ではなく, 噴霧機構を明確にすると共に噴霧法の最適化と経済性に関する検討が望まれる。

アルミニウムは活性で, 酸化皮膜を容易に生じる。また, アルミニウム粉末は爆発しやすく, 特に微粉末となるほどその取扱いには細心の注意が要求される。このため, 不活性ガス噴霧法でも1%程度の酸素を混入して酸化皮膜を形成させ, 多少とも安定化させることもある。しかし, 爆発を完全に避けることは不可能と考えられており²⁸⁾, この点からのコスト評価も重要である。

さらに, 繰返し生産において安定した一定の粒度分布で清浄な粉末を得るには, ガス量とメタル量を独立に一定に制御すること²⁹⁾のほか, 溶湯温度の一定保持, 適切な溶湯温度 (高温相の生成阻止, 溶質損失の防止), その他噴霧装置および噴霧条件の最適化, 噴霧チャンバー内での微小粒子の滞留防止, 耐火物, フラックス, ガスなどによる溶湯汚染の防止などに注意しなければならない

図4 急冷薄帯粉碎法のプロセスの例³⁰⁾

表2 ガス噴霧法と急冷薄帯粉碎法の比較³⁰⁾

	ガス噴霧法	急冷薄帯粉碎法
冷却速度	$10^4\text{--}10^5\text{ K/s}$	10^5 K/s 以上
雰囲気	不活性ガス	大気
粉末の形態	ほぼ球状	不規則薄片
粒子寸法	$10\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$	$(20\text{--}40)\times 100\text{ }\mu\text{m}$
マイクロ組織	粒子径で変化	ほぼ均一 場合によっては厚さ 方向で変化
安全性	爆発の危険性有り (特に -325 メッシュ の粉末)	粒子が粗いため比較 的安全
経済性	プロセスによって異 なる	高い

図5 メルトスピニング法

い。

2.2 急冷薄帯粉碎法

アモルフェス薄帯の製法と同様の方法でAl合金薄帯(厚さ $20\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$)を作り、粉碎するもので図4にそのプロセスの一例を示す³⁰⁾。

本方法とガス噴霧法を比較すると表2の通りであり、Dasら³⁰⁾は急冷薄帯粉碎法が噴霧法より経済的であると主張している。一方、わが国ではガス噴霧法でも急冷薄帯粉碎法で得られたものと同等の機械的性質が得られているためか、あまり検討されていないようである。しかし、急冷薄帯粉碎法では固化しにくい形状の粉末となりやすい心配はあるものの、組織の均一性と粉末寸法(ガス噴霧法で得られる粉末より大きくても急冷効果が充分得られるので爆発の危険性が少ない)の点では、確かに魅力的である。米国では本方法により、強度が大きくなってでも靱性の低下があまりない耐熱性Al-8Fe-1V-2Si合金(引張降伏応力約 300 MPa (350°C)、 450 MPa での破壊靱性 $K_{IC}25\text{--}30\text{ MPa}\text{m}^{1/2}$)などが開発されており^{10),30)}、一歩進んでいる印象を受ける。

2.3 メルトスピニング法、メルトエクストラクション法、メルトオーバーフロー法

図5～図7に示すようなメルトスピニング法、メルトエクストラクション法、メルトオーバーフロー法でも急

図6 メルトエクストラクション法

図7 メルトオーバーフロー法

冷粉末が得られる。特に、図5のメルトスピニング法³¹⁾では一辺数mm以下で厚さ $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ の箔片が年3000tonの規模で生産可能となっている。ただし、単体でバ

ル材とするのではなく、樹脂などに混合して射出成形し、電気伝導性あるいは放熱性のよさを利用した用途(ケースなど)や、表面に塗布して熱放射を防ぐ目的などへの利用が考えられている。このほか、メルトエクストラクション法やメルトオーバーフロー法³²⁾では直径20~30 μm 、長さ数 mm の急冷短繊維が製造可能である。なおメルトオーバーフロー法ではスラグの混入に注意する必要があるが、ノズルが不用であり、生産コストを下げられる可能性がある。

2.4 遠心噴霧法

この方法は高速回転するディスク上に溶湯を供給して、液膜の崩壊を利用して噴霧化するものである。不活性ガス中で噴霧した場合、サテライトの少ない球状の比較的粒度のそろった粉末(粒度分布の標準偏差は1.5以下)が得られる。しかし、 10^4 K/s 以上の急冷を実現するには、さらに He ガスなどを使用する必要がある(RSR 法³³⁾)、装置および運転コストが高く、ディスクの表面も鏡面に保たないと粒度分布の再現性が崩れるなど、構造用アルミニウム合金に対しては実用的な方法ではないと思われる。

2.5 回転液噴霧法*

この方法は、筆者ら³⁴⁾と米国 Battelle 研究所³⁵⁾で独立に開発されたものであり、図8に示すように回転するドラム中に冷却液(水や流動パラフィンなど)を入れ、遠心力で冷却液層を形成し、溶湯を噴射して、噴霧化と同時に急冷するものである。

図8 回転液噴霧法

* 米国では spinning cup process と呼んでいるが、rotating liquid atomization process と呼ぶ方が遠心噴霧法などと明確に区別できるので望ましいと思う。

一般に、アルミニウムと水は反応して、水酸化被膜を形成するため望ましくない。しかし本方法では溶湯の噴霧化と同時に水中で急冷されるため意外に酸素、水酸化物は少なく(表1)、1 g といったごく少量でも容易に噴霧化でき、回収しやすいため、少量生産および材料開発に適している^{36),37)}。ただし、20~30 μm 以下の直径の粉末を歩留りよく得るには回転水の周速を80 m/s 以上に上げる必要があり、容易ではない。しかし、最近回転水で噴霧化する前にある程度他の方法で噴霧化しておく二段噴霧法により、かなり微細な粉末も得られるようになりつつある。なお冷却速度は水を冷却液とした場合 $10^4\text{--}10^5 \text{ K/s}$ であり、粒度分布はかなり狭く標準偏差は0.2程度である。

2.6 高圧水噴霧法

鉄系合金には水噴霧法がよく採用されているが、Al 合金への適用例は少ない。これは、水素発生の危険性や水酸化物の生成を恐れているためであるが、上記のように水を使用したからといって必ずしも悪いわけではない。7075 合金に高圧水噴霧法を適用した例では、61.7 MPa の水圧で、平均径 5 μm の微粒子が得られることが報告されている³⁸⁾。

ただし、見かけ密度は 0.4 g/cm^3 と低く、気泡が粒子中に観察されることが多い。また一般に水噴霧法では酸素含有量が大きく(表1)、高圧水を利用したとしてもかなりのものと推定される(高圧水噴霧法で製造された SUS 304 粉末の酸素量は0.2~0.4%で、表面積当たりで比較すると通常の水噴霧法の場合より少ない)。したがって高強度構造材への適用は困難であろう。

2.7 ガス噴霧スプラット法

アルコア社で初期に研究用に使用されていたが、あくまで研究用と見なされている。最近、わが国でも、研究用に検討されているが³⁹⁾、得られたスプラットの形状は

図9 ガス噴霧スプラット法

中央部が薄く ($20\sim60\mu\text{m}$), 周囲が $120\sim170\mu\text{m}$ と厚いため冷却速度, 組織が均一ではない。この点の今後の改良と雰囲気中でのロールの回転, 保守などが実用上の問題であろう。ただし, 最近, 井上, 増本らは高压ガス噴霧法でかなり過冷させた上で, さらに回転ロールにスプラット冷却することにより (図9), より急冷効果をあげ, アモルファス Al 合金の開発に成功している⁴⁰⁾。経済性の点が問題であるが, 材料開発の観点から興味深い。

2.8 ガス・バブリング噴霧法その他

ガス・バブリング噴霧法は図10に示すように, 減圧雰囲気中に開口したノズルを持ったるつぼ内に不活性ガスを導入し, 細かい気泡を発生させ, 気泡とそれに随伴する液滴をノズルから減圧雰囲気中に噴出させ, 微粉末を得る方法⁴¹⁾であり, 平均粒径数 μm 以下のきわめて細かい粉末が得られる。用途によっては興味深い方法である。

この他, ローラー噴霧法, 回転電極法, 多孔るつぼなどでも, 急冷粉末が得られるが, 実用的な Al 合金粉末の製造法としてはコストと冷却速度に問題があり, 今のところあまり検討されていない。

図10 ガス・バブリング噴霧法⁴¹⁾

図11 スプレー成形法による円筒状ブリフォームの製造例

3. スプレー成形法

スプレー成形法はガス噴霧法により高密度の (単位体積当たりの液滴体積が大きい) 液滴群を基板上に堆積させ板, ロール, パイプなどを形成するものである (図11)^{42)~48)}。この後, 厚延, 押出し, HIP などの後加工を加え素材製品とする。溶射法との違いは, 溶射法では液滴群の密度が低く, 気孔率が高いのに対し, この方法では気孔率を1, 2%以下と低くでき, しかも急冷組織を実現できることである (冷却速度は $10^2\sim10^4\text{ K/s}$)。なお, スプレー成形法はオスプレー法あるいは Liquid Dynamic Compaction (LDC) 法⁴⁸⁾とも呼ばれているが, 原理的には同じと考えてよいであろう。ただし, LDC 法の場合, 噴霧法として前述の超音速ガス噴霧法を用いている。また, 液滴寸法を $0.5\sim1.5\text{ mm}$ と大きくした CDS (Controlled Spray Deposition) 法もある⁴⁹⁾。

スプレー成形法における冷却機構は微小液滴と噴霧ガス (一般にアルゴンガスなどの不活性ガス) 間の対流伝熱によるものがほとんどである。また, 溶湯種類, 性状 (異質核の多少) によっては過冷液滴となり, 準安定相が得られる。したがって, 液滴が小さいほど, 望ましい組織となる。このためには前述のように, 溶湯/ガス流量比をなるべく小さくし, またガス流速を大きくすることが望ましい。ただし, 液滴の温度が低く, 固相率が高過ぎると気孔率が高くなるし, 温度が高過ぎると急冷凝固組織が得られないので, 液滴の温度制御が重要である。

図12は液滴粒径と得られた組織の粒径 (再結晶粒となっている) の関係を示したもので⁴⁸⁾, 微細な液滴など微細な組織が得られることを示している。この理由は明白ではないが, 少なくとも液滴径が小さくなるほど急冷され, 過冷が大きくなり組織が微細化することが考えられる。

図12 スプレー成形材結晶粒径とスプレー液滴平均径の関係⁴⁸⁾

本方法がAl合金やMg合金などに特に興味深いのはまず、粉塵爆発の危険性が少なく、脱ガス、予備成形が不要で、酸素含有量が少なく(表1参照)、酸化皮膜の悪影響を避ける可能性があること、および成形後大気中でも圧延でき、圧延方向とその直角方向の機械的性質の差が少ないことなどである。

スプレー成形材は急冷凝固粉末を脱ガス後熱間押し出した材料と同等の引張強度、伸びを持っており^{50)~52)}、7075, 7091, PM64 (Al-7Zn-2.3Mg-2Cu-0.1Cr-0.2Zr-0.1Co), 7075+1%Ni, 0.8%Zr, X2020, Al-Li合金などで機械的性質が調べられており、7075(+Ni, Zr)合金では引張強度816 MPa, 伸び8.6%が得られている。Mg合金でもLDCにより得られたMg-5.6Zn-0.3Zr材(押出温度553 K, 押出比16対1, 熱処理403 K, 48 h)で0.2%耐力210-300 MPa, 引張強度300-350 MPaが得られている⁵²⁾。

急冷粉末材に比較して特に興味深いのは靱性の向上である。図13は急冷粉末の熱間押出材とスプレー成形材の機械的性質を比較したもので⁵⁰⁾、スプレー成形材の方が靱性が高いのは酸化皮膜が少ないためと考えられる。すなわち表1から分かるように、その他の急冷粉末法で得られる材料に比較して酸素量はかなり低く、破壊靱性の向上、き裂進展速度の減少効果があることが7075, 2024, X2020, Al-Li合金などで報告されている^{50), 52)}。

図13 7000系アルミニウム合金 (Al-6Zn-2Mg-1.8Cu-0.1Cr-0.1Fe) 粉末押出材 (T6処理) の機械的性質 (押出方向)⁵⁰⁾

図14 スプレー成形法による粒子分散複合材料プリフォームの製作

この他、合金のスプレーと同時にSiCなどの粉末も噴射して(図14)、粒子分散強化材料を作ることや⁵³⁾、Al-Pb-Cu合金のように重力偏析を起こし、均一な組織が得られにくい合金をかく拌しながら噴霧、スプレー成形して、均一な組織を得る方法⁵⁴⁾などが検討されている。また、鋼板の表面に薄く積層させた場合、冷却速度が早いいため、金属間化合物が生成せず、曲げ加工性、耐食性の向上がみられ、新しい表面処理法としても期待されている⁴⁴⁾。

このように、スプレー成形法は粉末冶金法に対抗する方法として大いに期待されているが、特許問題、総合歩留り(冷却基板から外れるオーバースプレイ量は少なくとも歩留りを低下させる)、適用合金の種類(すべての合金に対しこの方法が有効なわけではない。少なくとも、冷却速度は前述のガス噴霧法や単ロール法より低いため耐熱合金、たとえばAl-Fe合金などにも適しているかどうかは問題である)、操業の安定性(液滴温度は液滴寸法に強く依存するので一定の液滴温度のスプレーを実現するには、なるべく均一な粒度の液滴を安定して得る必要がある)などに問題があろう。

4. 気相急冷法

アルミニウムの沸点は2793 Kで鉄系合金に比較して低いため、蒸着法によってより急冷効果のある、あるいは上記のような急冷凝固法では実現困難な組織を得ることが可能である。図15は装置の一例を示したもので⁵⁶⁾、電子ビーム溶解により、Alおよび他の合金元素を蒸発させ、水冷基板上に堆積させるものである。蒸着速度は約6 $\mu\text{m/s}$ で、厚さ44 mm, 600×550 mmのプリフォームをまず作り、これから厚さ1.6 mm, 2 m×0.2 mの板材が圧延加工により得られている。

図15 気相急冷法の一例⁵⁵⁾ 図16 気相成長法で得られた Al-Fe 合金の微細組織⁵⁵⁾

図17 多層 Al/Fe 材の Al 層の厚さと微小硬度の関係

図16は得られた組織の一例で、約64 nmの厚さのAlと1.4 nmのFeが層状に積層されている（この場合はAlとFeを別々に蒸発させ、交互に蒸着させている）。この層の厚さは結晶粒径と同等で、図17に示すように、層間隔が狭いほど硬度は上昇する⁵⁵⁾。また、層状ではなく、図15の装置で合金を蒸発、蒸着させる方法で、Al-Cu, Al-Fe, Al-Mn, Al-Cr, Al-Cr-Fe 合金などの機械的

図18 メルト・オーバーフロー法で得られた7075合金波形断面薄帯の表面

性質が調べられ、Al-8.7 wt%Cr-1.48 wt%Fe 合金では855 MPaの引張強さが得られている⁵⁶⁾。コストの点から一般の構造材料への適用は容易ではないかもしれないが、少なくとも従来にない組織を実現し、その機械的性質を調べることはきわめて興味深いことである。

5. 表面改質法

耐摩耗性、耐食性、耐熱性などの著しい向上を目的として、Al合金の表面改質も検討されている^{57)~59)}。この場合、レーザや電子ビームでAl合金の表面層のみ、あるいは他元素を被覆した表面層のみを溶解し、急冷凝固表面層を得る方法と、急冷凝固法には属さないが、表面に他元素イオンを注入して、準安定相を形成する方法^{59),62)}がある。

3003合金のレーザ表面溶解急冷により0.1規定塩酸水溶液中での耐食性が向上したとの報告があるが⁶⁰⁾、この程度の効果では用途は限られるであろう。また、イオン注入法もきわめて薄い層（通常1 μm以下）しか改質できないし、装置も高価であるから、用途開発が問題であろう。ただし、レーザ溶融法は凝固速度の推定が可能であり⁶¹⁾、イオン注入法では種々の準安定相が容易に得られるので⁶²⁾、少なくとも、基礎研究としてはさらに種々検討されるであろう。

6. 薄帯、細線の製造法

前述のメルトオーバーフロー法³²⁾では単なる薄帯のみならず、波型薄帯（図18）も生産可能であり、粉砕法による粉末の製造や複合材への利用が期待されている。

急冷細線の製造法としては回転水中紡糸法⁶³⁾があり、直径100 μm程度のAl合金細線が溶湯から直接製造できるが⁶⁴⁾、適切な用途開発が問題となっている。

7. あとがき

以上、アルミニウムの急冷凝固法に関する最近の進歩

について述べたが、プロセスと性質、コストは密接に結びついているため、本方法による材料開発にはプロセスに関する理解がきわめて重要である。特に、以下の検討が望まれる。(a)噴霧機構の解明と、均一、微細な粉末の経済的生産方法の確立。これは粉末冶金法のみならず今後の発展が期待されるスプレー成形法でも重要である。(b)粉末の酸化の程度と機械的性質の関係。合金、用途によって許容される酸素量あるいは酸化物量があるはずで、これによって生産プロセスも決まってくる。(c)固化方法の開発。(d)溶湯性状と過冷の関係の解明。均一な組織を得るには溶湯中の核生成物質にも注目する必要があるかもしれない。

なお、急冷凝固法は一般にコストが従来法より高くなる場合が多い。したがって、良い材料が開発されてもコストの点から実用化されない場合が少なくない。よりコスト・パフォーマンスの高い材料および用途開発とプロセスの最適化が今後とも要求されるであろう。

参 考 文 献

- 1) 新宮秀夫, 小林紘二郎: 軽金属, **31** (1981), 491.
- 2) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 林宏爾: 軽金属, **32** (1982), 32.
- 3) F. H. Froes and J. R. Pickens: *J. Metals*, **36** (1984), 1, 14.
- 4) 坂本敏正: アルミニウム材料の基礎と工業技術, (社)軽金属協会編集委員会編, (1985), p. 402.
- 5) 黒石農士: 塑性と加工, **26** (1985), 931.
- 6) 大中逸雄: 日本鉄鋼協会西山記念技術講座, (1986), 第110, 111回, p. 227.
- 7) 粉末冶金法によるアルミニウム合金特集号, 軽金属, **37** (1987).
- 8) 河野通: 素形材, **28** (1987) 12, 13.
- 9) W. A. Kaysser and G. E. Petzow: *Int. J. Powder Metallurgy*, **24** (1988), 167.
- 10) S. K. Das: *Int. J. Powder Metallurgy*, **24** (1988), 175.
- 11) 武田義信, 小谷雄介, 林哲也: 日本金属学会会報, **27** (1988), 789.
- 12) 小特集“メカニカルアロイングの最近の研究動向”, 日本金属学会会報, **27** (1988), 799.
- 13) M. A. Zaidi: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 221.
- 14) 神尾彰彦, 手塚裕康, 鈴木聡, T. T. Long, 高橋恒夫: 軽金属, **37** (1987), 109.
- 15) N. J. E. Adkins, P. S. Goodwin and P. Tsakiroopoulos: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 115.
- 16) A. Lawley: *Int. J. Powder Metallurgy & Technology*, **13** (1977) 3, 169; A. Lawley: *J. Metals*, **33** (1981), 1, 13.
- 17) J. A. Tallmadge: Powder Metallurgy Processing: New Techniques and Analysis ed. by H. A. Kuhn and A. Lawley, Academic Press (1978), 1.
- 18) 岩尾修: 軽金属, **37** (1987), 646.
- 19) H. Lubanska: *J. Metals*, **22** (1970), 45.
- 20) K. P. Rao and S. P. Mehrotra: Int. Prod. Met. Conf. at Washington, D. C., (1980), p. 113; S. P. Mehrotra: *Powder Metallurgy International*, **13** (1981), 80, 132.
- 21) G. Rai, E. Lavernia and N. J. Grant: *J. Metals*, **37** (1985), 8, 22.
- 22) M. J. Couper and F. Singer: Rapidly Quenched Metals, ed. by S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, (1985), 1737.
- 23) U. Backmark, N. Bäckström and L. Arnberg: *Powder Metallurgy International*, **18** (1986) 5, 338.
- 24) R. A. Ricks, N. J. E. Adkins and T. W. Clyne: *Powder Metallurgy*, **29** (1986), 1, 27.
- 25) S. Jönsson and H. Hohmann: *Metall*, **42** (1988), 475.
- 26) A. Inoue, L. Arnberg, M. Oguchi, U. Backmark, N. Bäckström and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **95** (1987), 101.
- 27) A. Inoue, T. Masumoto, T. Ekimoto, S. Furukawa, Y. Kuroda and H. S. Chen: *Met. Trans.*, **19A** (1988), 235.
- 28) D. J. Eddington: *The Int. J. Powder Metallurgy*, **22** (1986), 4, 263.
- 29) S. D. Ridder and F. S. Biancanello: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 47.
- 30) S. K. Das and L. A. Davis: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 1.
- 31) R. S. Carbonara, R. V. Raman and A. H. Clauer: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (1982), p. 141, Japan Inst. Metals.
- 32) L. E. Hackman, T. A. Gasper and W. A. Baeslack III: presented at MRS Tokyo (1988. 6).
- 33) M. R. Glickstein, J. R. Patterson, II and N. E. Shockey: Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies, ed. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen: Claitor's Pub. (1978), 46.
- 34) 大中逸雄, 福迫達一, 堤浩章: 日本金属学会誌, **46** (1982), 1095.
- 35) R. V. Raman, A. N. Patel and R. S. Carbonara: Proc. MPIF/AMPI, Nat. Met. Conf. (1982), Montreal.
- 36) I. Ohnaka, I. Yamauchi, S. Kawamoto and T. Fukusako: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 2148.
- 37) I. Yamauchi, I. Ohnaka, S. Kawamoto and T. Fukusako: *Trans. JIM*, **27** (1986), 187, 195.
- 38) 武田徹: 素形材, **28** (1987) 10, 12.
- 39) 菅又信, 磯村裕臣, 金子純一, 堀内良: 軽金属, **37** (1987), 366.
- 40) A. Inoue, Y. Tachiya, J. Saida and T. Masumoto: Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., A-34 (1988), 118.
- 41) 落合鍾一, 上野学, 小島陽, 高島和希, 金刺久義: 軽金属, **37** (1987), 665.
- 42) A. R. E. Singer and R. W. Evans: *Metals Technology*, **10** (1983), Feb., 61.
- 43) A. R. E. Singer, D. J. Hodkin, P. W. Sutcliffe and P. G. Mardon: *Metals Technology*, **10** (1983), March, 105.
- 44) A. R. E. Singer: *Int. J. Powder Metallurgy & Materials Technology*, **21** (1985), 219.
- 45) J. Megusar, E. J. Lavernia, P. K. Domalavage, O. K. Harling and N. J. Grant: *J. Nuclear Materials*, **122**

- (1984), 789.
- 46) A. G. Leatham, R. G. Brooks and M. Yaman: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 15-17 (1985), Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J.
 - 47) R. W. Evans, A. G. Leatham and R. G. Brooks: *Powder Metallurgy*, **28** (1985), 13.
 - 48) E. J. Lavernia, G. Rai and N. J. Grant: *Int. J. Powder Metallurgy*, **22** (1986), 9.
 - 49) B. A. Rickinson, F. A. Kirk and D. R. G. Davies: *Powder Metallurgy*, (1981), 1, 1.
 - 50) B. M. Korevaar, J. Duszczek, J. L. Estrada, Z. Fang and T. L. J. de Haan: Processing of P/M Rapidly Solidified 7XXX Series Aluminium Alloy, Report of Delft University of Technology, (1987), April.
 - 51) R. E. Lewis, J. M. Fitzpatrick, D. D. Crooks, A. R. E. Singer and W. N. Jenkins: SAE Paper 841514; sp-579, Adv. Aerospace Materials Tech., Los Alamos, CA, (1984).
 - 52) E. J. Lavernia and N. J. Grant: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 381.
 - 53) T. C. Willis, J. White, R. M. Jordan and I. R. Hughes: Solidification Processing 1987, The Institute of Metals, London (1988), 476.
 - 54) Z. Yongchang, H. Yunhan, L. Zhanfa and C. Guiyun: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 119.
 - 55) R. L. Bickerdike, D. Clark, J. N. Eastabrook, G. Hughes, W. N. Mair, P. G. Partridge and H. C. Ranson: *Int. J. of Rapid Solidification*, **1** (1984-85), 305.
 - 56) R. L. Bickerdike, D. Clark, J. N. Eastabrook, G. Hughes, W. N. Mair, P. G. Partridge and H. C. Ranson: *Int. J. of Rapid Solidification*, **2** (1986), 1.
 - 57) 梅原博行: 日本金属学会会報, **27** (1988), 766.
 - 58) 村川享男: 軽金属, **38** (1988), 485.
 - 59) S. Ohira and M. Iwaki: *Material Science & Engineering*, **90** (1987), 143.
 - 60) E. McCafferty, P. G. Moore and G. T. Peace: *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 9.
 - 61) M. Zimmermann, M. Carrard and W. Kurz: 2nd Eur. Conf. on Laser Treat. of Materials, ECLAT '88, Bad Neuhaim (1988. 10), 100.
 - 62) D. A. Lilienfeld, L. S. Hung and J. W. Mayer: *MRS Bulletin*, XII (1987), 2, 31.
 - 63) 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎: 日本金属学会誌, **45** (1981), 751.
 - 64) I. Ohnaka: *Int. J. Rapid Solidification*, **1** (1985), 3, 219.
 - 65) H. C. Neubing: *Powder Metallurgy Int.*, **13** (1981), 2, 74.
 - 66) J. Duszczek and P. Jongenburger: *Powder Metallurgy*, **29** (1986), 1, 20.