受賞記念講演：平成 18 年度技術進歩賞

耐熱・高靱性粉末アルミ合金『ナノアルミ』の開発

鍛冶 俊彦^{☆1}, 徳岡 輝和^{☆2}, 西岡 隆夫^{☆2}, 井上 明久^{☆3}^{☆1}住友電工焼結合金(株), 〒664-0016 伊丹市昆陽北 1-1-1.^{☆2}住友電気工業(株), 〒664-0016 伊丹市昆陽北 1-1-1.^{☆3}東北大学, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Development of Tough and Heat-resistant Aluminum Alloy 『Nano-Alumi』

Toshihiko Kaji^{☆1}, Terukazu Tokuoka^{☆2}, Takao Nishioka^{☆2} and Akihisa Inoue^{☆3}^{☆1}Sumitomo Electric Sintered Alloy, LTD., 1-1-1 Koya-Kita, Itami 664-0016, Japan.^{☆2}Sumitomo Electric Industries, LTD., 1-1-1 Koya-Kita, Itami 664-0016, Japan.^{☆3}Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received May 5, 2008

SYNOPSIS

A new alloy is made from rapid solidified Al-Ni-Zr-Ce aluminum alloy powder, and has the following unique mechanical characteristics: (1) The stress-strain curve shows a yield point which is not appeared in the conventional aluminum alloys; (2) The alloy shows high heat resistance. The hardness does not deteriorate until the annealing temperature reaches roughly 673 K; (3) Although the alloy has submicron diameter of crystal grain size, it shows excellent creep resistance.

From the micro-structures of this new alloy, it was thought that the above mechanical characteristics are based on the following reasons: (1) Appearance of the yield point is considered to be a result of the fact that the dislocation strongly adheres to the alloy's many crystal boundaries; (2) Microstructural change is not occurred up to 673 K, which seems to be due to the small diffusion coefficient of the added alloying elements in aluminum; (3) The strong creep resistance is thought to be the result from the presence of tiny inter-metallic compound particles (approximately 100 to 200 nm) at the grain boundary of this alloy, which inhibits the grain-boundary slip.

KEY WORDS

Aluminum, rapidly solidified powder, heat resistance, creep, submicron grain diameter

1 緒 言

近年, CO₂問題を初めとする地球規模の環境保全問題やエネルギー枯渇問題の対策が必要とされていることから, 機械・運輸車両, 特に自動車の低燃費化を推進できる新軽量合金の開発が望まれている。

当社は1986年に, Al-Si系の急冷凝固粉末を熱間固化したアルミニウム合金「スミアルタフ®」を世界で初めて量産した。本合金はアルミニウム合金溶湯を高圧ガスでアトマイズすることによって得られる, 凝固速度10³~10⁴ K/sのアルミニウム合金粉末を出発原料としている。合金元素として添加されるSiや遷移金属(Fe, Ni, Cr等)は多量添加しても凝固時に粗大化せず微細な組織を得られるため, 通常許容される量を超えた高合金が実現でき, 高ヤング率, 低熱膨張係数, 耐熱性等の優れた特徴を有している。しかし, 合金元素の多量添加による低靱性化は避けられないため, 主に低靱性材であ

る鋳鉄を代替する市場を狙って開発を進め, ロータリーコンプレッサー用ローターやベーン, 自動車用シリンダーライナー等で量産実績を重ねてきた。

アルミニウム合金の分野では, さらなる強靱性・耐熱性を有するアルミニウム合金のニーズが大きいことから, そのようなニーズに応えられ新たな合金開発および新たな固化法開発に取り組み, 数百nmという従来にない超微細結晶粒合金「ナノアルミ®」を開発した。各種アルミニウム合金の組織の比較をFig.1に示す。Fig.1(a)の溶製アルミニウム合金A390(17%Si)では約30 μ mの初晶Siが見られる。本写真中の白枠で囲った領域を写真サイズまで拡大した倍率で示した(Fig.1(b))のが従来PM(Powder Metallurgical)アルミニウム合金(17%Si)の組織である。同じSi量でありながら, 初晶Siは約2 μ mで均一微細に分散している。同様に本写真の右下白枠部分を拡大した倍率でナノアルミの組織を示す(Fig.1(c))。

Fig.1 Structures of the Aluminum alloys.

Fig.2 Toughness of hard particle dispersion Structured material (TiC-Ni cermet).

Fig.3 Crystal grain size and yield strength of pure Aluminum Predicted from Hall-Petch relation.

このようにナノアルミは溶製アルミニウム合金に比べて約1/100, 従来PMアルミニウム合金に比べて約1/10の微細組織を有している。

2 合金設計

2.1 靱性確保の指針

Fig.2に硬質粒子が分散したコンポジット材料の例としてTiC-Niサーメットの例を示す。炭・窒化物の硬質粒子の量を増せば強度はそれにほぼ比例して上昇していくが、靱性値(シャルピー衝撃値)は炭・窒化物の体積率が約30%以上となると急激に低下する。30体積%とは、添加されている硬質粒子同士が接触をはじめる量である。このように連結した硬くて脆い相が存在すると僅かな応力集中で破壊し、それを起点として亀裂が進展してしまうことが、炭・窒化物の高体積%側での低靱性の原因である。この現象は、サーメットに限らずどの様な硬質粒子強化材料にもあてはまることであり、本開発合金も軟らかいアルミニウムマトリックスに硬いIMC

(Intermetallic Compound: 金属間化合物)が晶出または析出した組織を有していることから、新合金の靱性を確保するために、硬質粒子(IMC)の体積率を30%未満に抑えるように合金設計することとした。

2.2 強度確保の指針

硬質粒子による強度の増加は靱性値低下の面から限界があり、アルミニウムマトリックス強化の手法で補うことにより強度を確保する必要があった。結晶粒を微細にすることによる強度向上、いわゆるHall-Petch強化は靱性低下のすくない強度向上手法といわれている。Fig.3にHall-Petchの式から予想される、純アルミニウムの結晶粒径と降伏応力の関係を示す。これによると、結晶粒微細化による高強度化が効果を現わすのは結晶粒がおおよそ1μm以下になったときであり、少なくとも200~500nm程度の結晶粒径を実現する必要があることが分かる。

2.3 微細結晶粒の実現

アルミニウム合金において微細結晶粒を得る有望な手段と

して、アモルファス相の加熱結晶化という手法がある。急冷アモルファス相を形成する合金とするには、①アルミニウムと原子径の大きく異なる原子、②アルミニウム原子と強く引きあう原子、を多量に添加することが必要である。①のうち、アルミニウムより大きな元素の代表として希土類金属元素(Ce, La, Nd等)、アルミニウムよりも小さな元素の代表として遷移金属元素(Fe, Cr, Ni等)がある。また、②はアルミニウムの融点での混合エンタルピーが負の大きな値を示す元素であり、やはり希土類金属元素や遷移金属元素がこれに相当する¹⁾。

Fig.4にAl-Ce-TM (Transition Metal: 遷移金属)系合金溶湯を単ロール法で急冷してできたりボンのアモルファス形成領域を示す。CeやTMの添加量が少ないとアモルファスは形成されず、添加したCeやTMはAl-Ce, Al-TM等の金属間化合物として晶出する。この図中に太い線で示したのが、晶出する金属間化合物が30体積%となるラインである。靱性を確保する指標である金属間化合物体積率30%未満という条件のもとではアモルファス相を形成するのは困難であることが分かる。

そこで、上記以外の結晶粒微細化手段として、Al-Zr系の金属間化合物を溶湯中で発生させ、それをアルミニウム結晶の優先核として利用する方法を検討した。AlとZrの金属間化

合物としては平衡相 Al_3Zr (D0_{23} 型)と非平衡相 Al_3Zr (L1_2 型)があり、後者の相の格子定数は純アルミニウムのそれとほぼ同じであり、アルミニウムの優先核として有効に作用することが知られている²⁾。そこでAl-Zr-Ce系において晶出する金属間化合物の体積率が30%未満で Al_3Zr (L1_2 型)が優先核として作用する組成領域探索を急冷リボンで行った。Fig.5は(a) Al-Ce 2元合金、(b) Al-Zr 2元合金、(c) Al-Ce-Zr 3元合金の組織を示す。(a) (b)が粗大結晶粒であるのに対して、(c)ではZrの優先核効果とCeの溶湯粘度向上効果が作用しあって微細組織が形成されていることが分かる。急冷粉末でも同様の組織が得られており、Fig.6 (a: 表面組織, b: 粉末をFIB (Field Ion Beam) で半割りにした内部組織) に示すように $\text{Al}_{95}\text{Zr}_1\text{Ce}_4$ (数字は原子%)組成において星形の非平衡相 Al_3Zr が核として晶出し、アルミニウム結晶粒界に Al_4Ce が配置された組織の急冷粉末を得ることができた。黒く見えるマトリックスが純アルミニウムであり、結晶粒径は約300nmである。金属間化合物の体積率は約26%であった。Fig.7は粉末をFIBで薄片にしたサンプルのTEM観察の明視野像(a)と暗視野像(b)を示す。1つのセルが1つの結晶粒になっていることが分かる。

このようにして、工業的に可能な溶湯の冷却速度領域において、晶出する金属間化合物の体積が30%未満で数百nmの微細結晶粒を有するアルミニウム合金の設計指針が得られた。

3 粉末固化法開発

合金開発と共に必要とされるのが、粉末状態での微細構造を維持したまま固化できる、新しい固化方法の開発である。Fig.8に従来技術である粉末押出鍛造法と比較して、新たに開発した急速加熱粉末鍛造法の工程図を示す。複雑な3次元形状の素形材の製造において、本法は冷間圧縮した粉末予備成形体を直接熱間鍛造するため、きわめて少ない工程数で固化できる手法である。ここでは、固化時の粉末成形体の低熱履歴加熱技術に関して紹介する。

熱間鍛造で固化する直前の、急冷凝固アルミニウム合金粉末成形体の加熱は以下の2つの目的でなされる。①鍛造時に粉末を塑性変形させ、有効に粉末間の空孔を除去して緻密化できるように粉末の変形抵抗を低下せしめる。②粉末表面はアルミニウム酸化皮膜に覆われており、粉末同士の金属結合を阻害する原因となる吸着水や結晶水が存在するため、これ

Fig.4 Amorphous formation region of Al-Ce-TM rapid solidified ribbon.

Fig.5 SEM images of rapidly solidified Al-Zr-Ce system alloy ribbon (BEI).

Fig.6 SEM images of rapidly solidified $\text{Al}_{95}\text{Zr}_1\text{Ce}_4$ (atomic%) powder (BEI). Fig.7 TEM images of rapidly solidified $\text{Al}_{95}\text{Zr}_1\text{Ce}_4$ (atomic%) powder (BEI).

Fig.8 Comparison between powder extrude forging process and rapid heat powder forging process.

らを加熱によって蒸発離脱(脱ガス)させる。

これら①②はより高温にするほど有効であるが、一方、得られた粉末の微細組織は、より高温に加熱するほど粗大化してしまうという相反する現象がある。マトリックスのアルミニウム結晶と金属間化合物を再結晶、肥大化させないために短時間の急速加熱が有効であった。変形抵抗低下と脱ガスを効果的に行いながら、かつ再結晶に要する時間を与えないこ

とがポイントである。具体的には高周波導加熱を用いて粉末成形体を急速に昇温させることによって、粉末の組織を粗大化させずにしかも十分な脱ガスを行うことができる。

Fig.9に、高周波誘導加熱方法で昇温し、その後熱間鍛造した Al-25Si-3Cu-1Mg (mass%)組成の固化体の反射電子顕微鏡(SEM)組織を模式図と共に、通常の雰囲気加熱固化体の組織と比較して示す。共通して加熱温度は763 Kである。30 s加

Fig.9 SEM images of powder forgings heated up by the several methods.

Fig.10 Changing of the Aluminum surface condition during heating (Schematic view).

Fig.11 Comparison of the residual. H₂ content.

熱鍛造体の組織(a)は急冷粉末の組織をほぼ保持しており、樹枝状の共晶 Si と丸い初晶 Si が観察される。300 s 加熱鍛造体(b)では樹枝状の共晶 Si は熱によって分断され、約 300 nm の微細な球状 Si に変化している。3000 s 雰囲気加熱(c)では、上記の微細球状 Si がオストワルド成長によって初晶 Si と合体して粗大化が生じている。

Fig.10 にアルミニウム合金粉末を真空中で加熱したときに発生するガスの状況を定性的に示す。粉末表面には厚さ約 10 nm の酸化アルミニウム被膜があり、その上にはやはり約 10 nm 厚の結晶水を含んだ酸化アルミニウム被膜が積層している。さらにその上に吸着水が存在している。真空中 (0.1 Pa) で加熱すると、100 °C 前後で吸着水の蒸発による H₂O ガス成分が観察され、200 ~ 300 °C の温度範囲で結晶水の分解による H₂O ガスが観察される。さらに高温になると分離離脱した結晶水と金属アルミニウムとの反応により水素ガスが発生する。結晶水が残留した状態では粉末同士は金属結合が阻害される傾向にあるが、十分に結晶水が除去された状態では酸化アルミニウムは脆くなり、わずかなせん断歪みの付加でも被膜が破れて金属アルミニウムが露出し、金属結合が容易に進むと考えられる。

各種加熱手法による結晶水除去の度合いを示す残留水素量

を、不活性ガス融解熱伝導度法で測定した結果を Fig.11 に示す。原料粉末の水素量は 44 ppm であり、真空脱気によっては 2 ppm まで脱ガスが可能であり、通常の N₂ 雰囲気中加熱 (加熱時間 300 s) では 9 ppm までしか脱ガスはできない。短時間の高周波誘導加熱処理を行った鍛造品は大気中の加熱であるにもかかわらず、真空脱気処理と同程度の 3 ppm までの結晶水除去が可能である。

粉末表面から蒸発する水素の量は、粉末成形体の空隙 (約 25%) の約 5 倍の体積量であり、加熱中 300 °C 以上で短時間に発生する。この水素ガスによって粉末表面近傍では大気中の水成分が除去され、水分の再吸着が起こらない状況になっているために、効果的に脱水されると考えている。

4 開発合金の特性

第2章で示した Al₉₅Zr₁Ce₄ 合金に第4元素としてさらに遷移金属を添加することにより、より冷却速度の遅い領域でも同様の組織を有する合金が得られている。工業的に主流の大気アトマイズ法はおよそ 30 気圧の大気流で 350 µm 以下の粉末を製造することが一般的で、こうした大きさの粒子の冷却速度である約 10² ~ 10⁴ K/s で作成した粉末の固化体の特性を紹介する。

なお、ナノアルミ合金として当社では、ナノアルミ M: 結晶粒の微細化(ホールペッチ強化)を追求した合金で、高強度・高靱性・高耐熱性)と、ナノアルミ S (上記合金を Si で一部置換した合金で、軽量化・耐摩耗性を強化したもの)、の2種類を開発しており、両者の合金特性を紹介する。

4.1 引張特性

Fig.12 にナノアルミ M の応力-ひずみ曲線を示す。従来のアルミニウム合金には見られない明瞭な降伏を示す。ナノアルミ M に対してアルミニウム結晶粒がやや大きめであるナノアルミ S では降伏現象は見られない。Fig.13 に各種アルミニウム合金の広い温度範囲での引張強さを示す。展伸アルミニウム合金中最高室温強度の 7075 合金, 展伸アルミニウム合金中最高高温強度の 2618 合金に比べて、さらには従来の粉末アルミニウム合金に比べても、全ての温度においてより優れた引張強さを示す。

4.2 耐熱性

Fig.14 に高温で 24 時間加熱したあと室温まで冷却し測定した硬さを示す。既存比較材の鋳造 Al-12%Si 材 (AC8A) は、この材料の熱処理温度を越えた 200℃ 以上で硬さが低下している。一方ナノアルミ M では約 400℃ までは硬さの低下がほとんど無い。

この原因を確かめるために、Fig.15 に加熱を行いながらその場 SEM 観察した $Al_{95}Zr_1Ce_4$ 合金急冷リボンの組織を示す。400℃ までは組織の変化は見られず、500℃ になって微細にアルミニウム結晶粒界に位置している金属間化合物 (Al_4Ce) が次第に凝縮してくることが分かる。一方、アルミニウム結晶粒の中心にある Al_3Zr は 550℃ になっても変化していない。このように、本合金は希土類金属や遷移金属のようにアルミニ

Fig.12 Stress strain curve of NANO ALUMI M (room temp.).

ウム中での拡散係数が小さな元素を添加しており、それらによって形成される金属間化合物の耐熱性が高いために耐熱性の高い合金となっている。

4.3 疲労特性

小野式回転曲げ疲労試験で評価した結果を従来の粉末アルミニウム合金 (Al-17Si-5Fe-3Cu-1Mg: mass%) と比較して Fig.16 に示す。破断繰返し数が 10^6 以上の部分で S-N 曲線がフラットとなり、いわゆる疲労限が出現しているように見える。従来のアルミニウム合金では疲労限は観察されないが、微細結晶粒の合金で疲労限が出現する可能性は破壊力学でも予想されている³⁾。Fig.17 にナノアルミ M およびナノアルミ S の繰返し数 10^7 サイクル時の疲労限の温度依存性を既存のアルミニウム溶性材と比較して示す。広い温度領域で約 2 倍の疲労強度を示す。

4.4 クリープ特性

クリープとは材料に降伏以下の応力をかけていても、約 0.5 Tm (材料の融点) 以上の温度域においてゆっくりとした塑性変形が進行する現象であり、材料内部での元素の拡散によって変形が律速される。

Fig.18 に温度 250℃、応力 137 MPa におけるひずみ-時間曲線 (クリープ曲線) を示す。比較材として従来の粉末アルミニウム合金 (Al-17Si-5Fe-3Cu-1Mg: mass%) と鋳物 Al-12

Fig.13 Tensile strength of the Aluminum alloys at elevated temp.

Fig.14 Anneal softening curve of NANO ALUMI M for 24 hours.

Fig.15 In situ SEM observations of the heating $\text{Al}_{95}\text{Zr}_1\text{Ce}_4$ rapid solidified ribbon.

mass% 材 (AC8A) を示す.

通常、微細組織になればなるほどひずみ速度が増し、クリープ特性は劣化することが知られている. アルミニウム合金では、本クリープ条件においては粒界拡散クリープが変形を支配することが知られており、クリープ変形式は下記で表される.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{\sigma}{G} \right) \left(\frac{b}{d_g} \right)^3 \frac{D}{b^2}$$

$\dot{\epsilon}$: ひずみ (クリープ) 速度

$\dot{\epsilon}_0$: ひずみ速度に関する定数項

G : 剛性率

Ω : 原子の体積

K_b : ボルツマン定数

T : 絶対温度

σ : 引張り応力

b : バーガースペクトルの大きさ

d_g : 結晶粒径

D : 拡散係数

ナノアルミはサブミクロンの結晶粒径を有しており、クリープひずみ速度はアルミニウム結晶粒径の3乗に逆比例することから、粗大なアルミニウム結晶粒を有するAC8Aに比べて弱くなると考えられる. ところが、実際の計測結果は逆にAC8Aよりも約10倍高い優れた耐クリープ特性を示した. これは、主に開発合金の微細金属間化合物 (約100~200 nm) が粒界に晶出しており、これが粒界拡散 (粒界転位すべり) を阻止する作用を有するためであると考えられる.

Fig.16 S-N curves of Aluminum alloys at 200°C.

Fig.17 10^7 fatigue limit at elevated temperature.

Fig.18 Creep curves of Aluminum alloys.

5 結 言

新設計の合金組成と新粉末固化手法を開発することによって、耐熱性と高強度高靱性をあわせ持った超微細構造アルミニウム合金「ナノアルミ®」を開発した。工業レベルの粗さ

の粒度のエアートマイズ粉末で、かつ靱性低下が起きない様に合金元素添加量を抑えるという制約の下、500 nm以下の微細組織粉末を得るために、Zr添加による優先核生成を利用した。さらに、この超微細構造組織のアルミニウム合金粉末を、高周波誘導加熱を利用した短時間急速加熱の低熱履歴で固化することによって、微細組織を保ったまま固化することが可能となった。本合金の耐熱性は、本合金中に含まれる金属間化合物の高耐熱性によるものである。

文 献

- 1) A. Inoue and T. Masumoto: "Formation and mechanical strength of aluminum-based supersaturated solid solutions", Right Metals (JAPAN), 40(1990)453-459.
- 2) S. Hori, H. Tai, and Narita: Rapidly Quenched Metals, ed. by S. Steeb and H. Warlimont, Elsevier Science Publishers B. V., (1985)911.
- 3) S. Kumai: "Fatigue in metallic materials", Right Metals (JAPAN), 47(1997)182-191.