研 究

合金粉を用いた高強度 P/M アルミニウム合金圧延板の 機械的性質に及ぼす製造時における脱ガス条件の影響*

鈴木 義和**, 渡辺 侑尚**, 土田 繁雄***

Yoshikazu Suzuki, Teruhisa Watanabe and Shigeo Tsuchida: Effects of Degassing Conditions in Fabrication Process on Mechanical Properties of High Strength P/M Aluminum Alloy Sheets Made from Alloy Powder.

The rolled sheets were made by P/M method from 7091 alloy powder, and effects of degassing conditions on mechanical properties and microstructures were studied. The green compacts of the powder were encapsulated, and degassed at 653 K~773 K for 0.3 h~24 h in about 10^{-3} Pa vacuum. Following degassing, the compacts were hot pressed, hot rolled with 88% reduction, and then cold rolled with 67% reduction to obtain 1 mm thick sheets. Results obtained were as follows:

- 1) The degassing conditions considerably influenced the ultimate tensile strength (UTS) and the yield strength (YS) of the P/M sheets in T6 temper. The P/M sheets made through degassing at 733~773 K for 1 h or more showed the highest UTS of about 630 MPa.
- 2) The recrystallized grain size of the P/M sheets in T6 temper was also influenced by the degassing conditions, and the relatively high degassing temperatures of 733~773 K led to fine grain size.
- 3) The P/M 7091 alloy sheets made through degassing at 733 K for 1 h showed higher UTS than those of I/M 7091 and I/M 7075 alloy sheets in T6 temper, and the differences were 35 MPa or more.

(Received February 27, 1989)

I 緒 言

近年、粉末冶金法 (P/M 法) により高強度アルミニウム合金を製造する研究が多く行われ、従来の溶融法すなわちインゴット冶金法 (I/M 法) に比べ優れた諸性質の合金が得られている^{1,2)}。これは、噴霧法等の急冷凝固粉は添加元素をより過飽和に固溶できるので³⁾、これを原料とする P/M 法では、合金組成の自由度が大きく均一微細な合金組織が得られるためである。Al-Zn-Mg-Cu 系合金についても P/M 法による合金開発が進められており、P/M 7091 合金 (典型組成: Al-6.5 wt%Zn-2.5 wt%Mg-1.6 wt%Cu-0.4 wt%Co) はその中で実用段階にある一例である⁴⁾。これは I/M 法では用いられない高い濃度の Co を添加した点を特徴とし、高強度と良好な耐応力腐食割れ性を兼ね備えた合金である。

一般に P/M アルミニウム合金の製造には、材料のふくれや熱間加工時の割れを防ぐために、Al 合金粉の表面酸化物等から加熱中に生じるガス (H_2O , H_2 等) を予め除去する脱ガス処理が必要となる。P/M 7091 合金に関して、この脱ガス条件の影響を検討した研究は少なく、また同合金の圧延板を対象とした研究も少ない。そこで

本研究では P/M 7091 合金圧延板を作製し、脱ガス条件が P/M 圧延板の組織および機械的性質に及ぼす影響を検討した。さらに、この P/M 圧延板の諸性質を I/M 合金の圧延板と比較し、その特徴を明らかにすることを試みた。

II 実験方法

P/M 7091 合金延板の作製工程を Fig.1 に示す。原料の 7091 合金粉 (昭和電工⁵⁾ 製) は窒素噴霧粉で、その組成、粒度分布は Table 1, 2 の通りである。この合金粉を金型で冷間成形し、 $\phi 35 \times 52$ mm の円柱形で圧粉密度が約 2.2 g/cm^3 (密度比約 77%) の圧粉体とした。次に、この圧粉体を排気管付きのアルミニウム製の缶に封入し、これを油拡散真空ポンプで排気しながら加熱し脱ガス処理を行った。脱ガス処理の加熱は真空度が約 10^{-3} Pa に達した時点で開始し、昇温速度を 5 K/min とした。また、脱ガス温度は Table 3 のように 653~773 K とし、保持

* 昭和60年11月本協会秋季大会にて一部発表、平成元年2月27日受理。

** 早稲田大学材料技術研究所、〒169 新宿区西早稲田2-8-26。

*** スカイアルミニウム(株)技術研究所、〒366 深谷市上野台1351。

Fig. 1 Fabrication process of P/M 7091 alloy sheets.

Table 1 Chemical composition of 7091 alloy powder. Wt%

Zn	Mg	Cu	Co	Fe	Si	Mn	Al
6.49	2.59	1.58	0.390	0.138	0.107	0.003	Bal.

Table 2 Particle size distribution of 7091 alloy powder.

mesh	+100	-100 /+145	-145 /+200	-200 /+280	-280 /+350	-350 /+400	-400
Wt%	Tr	9.2	19.2	21.4	17.0	12.6	20.5

時間を0.3~24 hとした。脱ガス処理終了後は、排気管を密封して缶ごとホットプレス用金型に装入して圧縮した。ホットプレスの温度は脱ガス温度に対応して Table 3 のように設定し、加圧は約 300 MPa で 5 min 保持した。このようにして得たビレットは外側について缶の一部を除去した後、ホットプレスの圧縮方向と平行の方向で圧延を行った。熱間圧延前の予備加熱は、大気雰囲気中で Table 3 のように脱ガスおよびホットプレスの温度に対応して 633 K および 673 K の温度で 0.5 h 保持した。熱間圧延では、元厚 25 mm の試料を 1 回の圧延につき 1~2 mm づつ厚さを減じ、3~5 min の再加熱と圧延を繰り返して 3 mm の板厚とした。この熱間圧延の圧下率は88%である。この後さらに圧下率67%の冷間圧延により 1 mm 厚の薄板試料とした。この薄板を大気炉により 763 K、0.5 h 保持の溶体化処理ののち水焼入れし、約 160 h の自然時効後、393 K で 24 h の人工時効を行う

Table 3 Temperatures of degassing, hot pressing and hot rolling.

Degassing	Hot pressing	Hot rolling
653 K	643 K	633 K
693 K	683 K	673 K
733 K 773 K	723 K	

T6 処理をほどとした。一方、比較用として実験的に I/M 7091合金圧延板を作製したが、これは銅製金型に鑄造し 733 K で 15 h の均質化処理ののち、上記の P/M 圧延板とほぼ同条件で圧延したものである。また、一般に使われている I/M 7075 合金 (典型組成: Al-5.6 wt% Zn-2.5 wt% Mg-1.6 wt% Cu-0.23 wt% Cr) も、その熱延板を入手し同様の圧延条件で比較用の試料とした。これらの I/M 材の化学分析値を Table 4 に示す。これらの試料についてビッカース硬さ試験、引張試験および顕微鏡組織観察を行った。引張試験は、JIS Z 2201 の 13B 号試験片を用いて圧延方向に平行に引張った。圧延板の組織は断面を Barker 法⁹⁾で処理し光学顕微鏡で観察した。また、STEM による組織観察も行った。

III 実験結果ならびに考察

III-1 P/M 7091 合金圧延板の機械的性質

まず、Fig. 2 に示すのは、脱ガス温度 733 K、1 h 保持として作製した P/M 7091合金圧延板の時効中の硬さおよび

Fig. 2 Variations of Vickers hardness (H_v) and ultimate tensile strength (UTS) with aging time at room temperature and 393 K for P/M 7091 alloy sheets made through degassing at 733 K for 1 h.

Table 4 Chemical compositions of I/M 7091 and I/M 7075 alloy sheets.

Alloy	Zn	Mg	Cu	Co	Fe	Si	Mn	Cr	Al
I/M 7091	6.87	2.68	1.59	0.368	0.114	0.05	—	—	Bal.
I/M 7075	5.62	2.63	1.58	—	0.16	0.07	0.05	0.19	Bal.

Fig. 3 Effect of degassing conditions on tensile properties of P/M 7091 alloy sheet in T6 temper.

び引張強さの変化である。これによると 393 K での人工時効を 24 h 行った時点で硬さがほぼ最高値となり、引張強さは約 630 MPa となる。そこで以後全ての試料は、この条件で人工時効処理を行った。本 P/M 圧延板で時効処理後に高い機械的強さを示すのは、通常の Al-Zn-Mg-Cu 系合金と同様に η 相 (MgZn_2) 等の析出硬化による。

次に脱ガス処理の加熱条件を変えて作製した P/M 圧延板の T6 処理後の引張試験結果を Fig. 3 に示す。これによると、脱ガス温度 733, 773 K で 1 h 以上保持した場合に引張強さが約 630 MPa、耐力が 565~570 MPa と最も高い値を示す。これに対し、653 K では 1 h 保持で引張強さ 600 MPa、耐力が 540 MPa 程度の低い値であり、5h 保持でも引張強さ 620 MPa、耐力 550 MPa 程度である。一般に、脱ガス処理はできるだけ低温、短時間保持で行い、急冷合金粉の均一組織をそのまま保つ方が有利と考えられるが¹⁾、本実験では 733, 773 K という比較的高い脱ガス温度の方が良好な機械的強さを示した。また、伸びについては各条件の間で顕著な差は見られず、10~12%の値であった。

III-2 P/M 7091 合金圧延板の顕微鏡組織

脱ガス条件を変えて作製した P/M 7091 合金圧延板の

↑ ST
← L

Photo. 1 Optical micrographs of P/M 7091 alloy sheets in T6 temper, which made through various degassing conditions.

L: longitudinal direction, ST: short transverse direction.

Table 5 Grain size and yield strength (YS) of P/M 7091 alloy sheets.

No.	Degassing		Grain size μm			$d^{-1/2}$ $\mu\text{m}^{-1/2}$	YS MPa
	Temp K	Time h	d_L	d_{ST}	d		
1	653	1	57.2	11.8	25.1	0.200	543
2	653	5	34.9	8.9	17.7	0.238	553
3	693	3 ⁻¹	34.2	11.0	20.1	0.223	539
4	693	1	32.0	8.9	17.2	0.241	555
5	693	3	23.2	8.6	14.8	0.260	561
6	733	3 ⁻¹	22.0	8.9	14.8	0.260	555
7	733	1	15.7	7.9	11.8	0.291	570
8	733	3	16.2	8.1	12.2	0.287	570
9	773	3 ⁻¹	22.3	8.4	14.4	0.264	561
10	773	1	20.2	8.3	13.7	0.270	565
11	773	3	21.8	8.4	14.2	0.265	563
12	773	24	15.9	8.2	12.1	0.287	572

d_L : Grain size in longitudinal (L) direction.

d_{ST} : Grain size in short transverse (ST) direction.

d : Mean grain size calculated using equation (1).

光学顕微鏡による断面組織を Photo. 1 に示す。これより T6 処理後の P/M 圧延板の再結晶粒径が脱ガス条件により大きく異なることがわかる。すなわち、同じ 1h 保持でも脱ガス温度 653 K の試料はかなり粗大な再結晶粒で、これに比べ 733, 773 K の試料では結晶粒は微細である。また、脱ガス温度が同じ 653 K では 5h 保持の試料の方が 1h のものより再結晶粒が小さい。さらに検討するために熱処理した P/M 圧延板の断面組織より圧延方向 (L 方向) および板厚方向 (ST 方向) の結晶粒径 d_L , d_{ST} を切断法で測定し次式⁶⁾より平均結晶粒径 d を求めた。

$$d = 3(d_L^{-1} + d_{ST}^{-1})^{-1} \quad (1)$$

この結果を、耐力の値とともに示した Table 5 によると結晶粒が微細な試料ほど耐力が高い傾向があり、次のように考えることができる。

一般に多結晶体の結晶粒径 d と降伏強さ σ の関係として、以下に示す Hall-Petch の関係式⁷⁾ が知られている。

Fig. 4 Relation between mean grain size (d) and yield strength (YS) of P/M 7091 alloy sheets in T6 temper.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 σ_0 , k は定数である。本 P/M 圧延板について、 $d^{-1/2}$ と耐力の関係を図示すると Fig. 4 のように両者に直線関係が見られ、おおむね (2) 式の関係が成り立っている。そこで前述の脱ガス条件による耐力の変化は、主に結晶粒径の差に起因すると考えられる。ただし、脱ガスが不十分となる条件では局所的な気孔発生等の原因で強さが低下する可能性もある。なお、本 P/M 材と類似の組成を持つ 7075 合金においても T6 処理後に Hall-Petch の関係が成り立つとの報告もある⁸⁾。

この P/M 圧延板の結晶粒径の脱ガス条件による変化は Co の挙動と関係づけて考察できる。Al 中の Co の平衡固溶限は 0.02 wt% 以下⁹⁾ であるが、7091 合金粉中の 0.4 wt% の Co は急冷凝固のため過飽和に固溶されている。この Co は後の加熱工程で Co_2Al_9 として析出すると考えられ、脱ガス処理の温度と時間がこの析出に大きい影響を与えるとされている⁹⁾。I/M 法の Al-Zn-Mg-

(a)

(b)

(c)

Photo. 2 TEM micrographs of P/M 7091 alloy sheets in T6 temper.

Degassing condition: (a) 653 K, 1 h. (b), (c) 733 K, 24 h.

Fig. 5 EDX analysis of an intermetallic particle containing Co and Fe in the P/M 7091 alloy sheet in T6 temper which was made through degassing of 773 K, 24 h.

Cu 系合金でも結晶粒微細化のため Cr, Mn, Zr 等の遷移元素が少量添加され、これらは鋳造後の均質化処理中に不溶性の金属間化合物として析出・分散して、溶体化処理時の再結晶または再結晶粒の粗大化を抑制する効果を示す¹⁰⁾。そして、析出物の量が多くて分散密度が高いほどこの効果は大になる。本 P/M 圧延板でも析出した Co_2Al_9 の分散粒子が同様の働きをすると考えられ、比較的に高い温度の脱ガス処理で Co_2Al_9 の析出が十分進む場合に、T6 処理後の P/M 圧延板の再結晶粒が微細になったと思われる。

次に、P/M 圧延板を STEM で観察した結果を Photo. 2 に示す。付属の EDX で分析すると組織中の分散粒子には Co を含むものと含まないものがある。前者は比較的に球形に近く Co_2Al_9 と考えられるが、Fig. 5 のようにわずかの Fe も含有している。Co を含まない粒子は酸化物 (Al_2O_3 , MgO 等) または η 相 (MgZn_2) 等と考えられる。酸化物は合金粉の表面酸化皮膜が破砕されたもので元の粉末粒界付近に多く存在すると思われるが、その分布が再結晶粒径や機械的性質に影響するとの報告¹¹⁾もあり、これら分散粒子についてはさらに詳しい検討が必要であろう。

III-3 I/M 合金圧延板との比較

P/M 7091 合金圧延板と I/M 7091 および 7075 合金の T6 処理後の引張特性を比較したのが Fig. 6 である。これによると両 I/M 合金ともに引張強さ 580 MPa 以下で、耐力も P/M 圧延板よりはるかに低い。ただし、伸びに関しては I/M 7075 合金が少し高い値を示した。

Photo. 3 に I/M 7091 および 7075 合金圧延板の断面組織を示す。Photo. 1 とこれらとを比較すると、P/M 7091 合金圧延板は脱ガス条件等を適切に選べば I/M 圧延板よりも微細な再結晶粒となることがわかる。I/M 7091 合金圧延板では再結晶粒が等方的に粗大となったが、これは Co_2Al_9 粒度が数 μm 以上と粗大で分散粒子数が少ないので結晶粒微細化への効果を十分に果たさないため

Fig. 6 Tensile properties of P/M 7091, I/M 7091 and I/M 7075 alloy sheets in T6 temper. The P/M sheet was made through degassing at 773 K for 1 h.

(a) I/M 7091

(b) I/M 7075

↑ ST
← L

Photo. 3 Optical micrographs of I/M 7091 and 7075 alloy sheets in T6 temper.

L: longitudinal direction.

ST: short transverse direction.

と考えられる。この結果により、P/M 圧延板の結晶粒が微細となるのは均一で密に分散した Co_2Al_9 粒子の効果によるということが間接的に裏付けられる。この Co_2Al_9 粒子の分散状態の違いは、P/M 圧延板では窒素噴霧法の凝固冷却速度が $10^3 \sim 10^4 \text{ K/sec}$ と大きいため Co が過飽和に固溶し脱ガス処理時等に Co_2Al_9 として析出するのに対し、同組成の I/M 圧延板では金型鋳造の凝固冷却速度が 10 K/sec 程度と小さいため粗大な Co_2Al_9 粒子が

鑄造時に晶出したためと考えられる。

IV 結 言

P/M 7091 合金圧延板を作製し、その機械的性質および組織に及ぼす脱ガス処理条件の影響について検討した。得られた結果は次の通りである。

- (1) 脱ガス処理時の加熱条件により P/M 7091 合金圧延板の T6 処理後の引張強さ、耐力が大きく変化し比較的高温での脱ガス処理が好結果を示した。すなわち、733～773 K で 1 h 以上脱ガスしたものは、引張強さが約 630 MPa と最高の値を示した。
- (2) P/M 7091 合金圧延板の T6 処理後の再結晶粒径は脱ガス処理条件に対応して変化し比較的高温での脱ガス処理で結晶粒が微細になった。すなわち 733～773 K で脱ガスしたものは再結晶粒が 12～14 μm と微細で、653 K の試料は 25 μm 以上と粗大になった。
- (3) 適切に作製された P/M 7091 合金圧延板は、I/M 7091 または I/M 7075 合金圧延板と比較して T6 処理後の引張強さで 35 MPa 以上高い値を示した。

謝 辞

本研究は昭和60, 61年度科学研究費補助金によって行

われた。研究を進めるにあたり御助言を賜った早稲田大学名誉教授 雄谷重夫博士および元スカイアルミニウム(株)常任顧問 松原邦晴氏、また協力をいただいた本学大学院修士、〔現〕日本電気(株)の玉置智氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. R. Pickens: J. Materials Sci., **16** (1981), 1437.
- 2) 武田: 軽金属, **37** (1987), 639.
- 3) H. Jones: Aluminum, **54** (1978), 274.
- 4) E. Laernia, B. Poggiali, I. Servi, J. Clark, F. Katrak and N. Grant: Metal Powder Report, **41** (1986), 272.
- 5) L. J. Barker: Trans. AIME, **42** (1950), 347.
- 6) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney: Met. Trans., **12A** (1981), 1267.
- 7) N. J. Petch: J. Iron & Steel Inst., **173** (1953) 25.
- 8) J. A. Wert: *Strength of Metals and Alloys*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, (1982) 339.
- 9) J. P. Lyle and W. S. Cebulak: Met. Trans. A, **6A** (1975) 685.
- 10) 伊藤, 江藤, 宮城, 菅野: 軽金属, **38** (1988) 819.
- 11) Y.-W. Kim and L. R. Bidwell: *High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys*, TMS-AIME (1982) 107.

新 入 正 会 員

(平成元年10月16日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 番 号	専 門	勤 務 先	現 在 所
倉 内 紀 雄	名 大	40*	113038	高分子材料	480-11 愛知県愛知郡長久手町 大学長漱字横道41-1 (株)豊田中央研究所 研究10部 05616-2-6111	468 名古屋市天白区島田2-3012-407 052-801-7947
星 幸 二	名 工 大	50	155021	セラミックス	479 常滑市大曾町4-50 愛知県常滑窯業技術センター技術部 開発課 05693-5-5151	478 知多市寺本台4-6-8 0562-32-3702
大 前 堯	阪 大	34	105114	金 属	104 中央区銀座1-13-8 日本ウェルデング・ロッド(株)技術本部 03-563-5171	
芹 田 民 生	東 大	30	124014	高分子化学	100 千代田区丸の内2-7-3 チッソ(株)研究企画部 03-284-8582	281 千葉市園生町126-3 0472-55-3178
神 田 博 克	横浜国大	63*	111086	工業化学	328-03 栃木市国府町1 三井鉱山(株)中央研究所第一グループ 0282-27-6841	328 栃木市田村町1080-2 三井三池化工機田村寮 0282-27-9262
加 藤 周一郎	京 大	41	111087		532 大阪市淀川区三津屋北2-15-28 日本アルミニウム工業(株)技術開発部 06-308-6200	666-01 川西市大和東2-14-15 0727-94-0899
小 松 浩 司	(在学中)		115072		724 東広島市西条町大字下見 広島大学 工学部 第一類 0824-22-7111	724 東広島市西条町寺家7859 メゾン寺家 B-105 0824-22-8969
佐 川 安 永	秋 田 大	62	121071	冶金学	242 大和市深見東1-3-6 オーパック(株) 0462-61-9340	