非晶質相の結晶化を利用して作製した高強度 P/M アルミニウム合金

河村 能人, 井上 明久, 増本 健

東北大学金属材料研究所, 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1.

High Strength P/M Aluminum Alloys Prepared through Crystallization of Amorphous Phases

Yoshihito Kawamura, Akihisa Inoue and Tsuyoshi Masumoto

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received June 24, 1994

Mechanical properties of crystalline $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ ($9 \leq x \leq 15$ at.%) compacts fabricated by the combination of the high-pressure gas atomization method and extrusion of amorphous powders have been investigated. Furthermore, mechanical properties of $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts prepared by the closed P/M processing have been investigated and compared with those prepared by the ordinary processing. Crystalline aluminum alloy compacts showing the high strength above 900MPa were obtained by the ordinary processing. The strength and elongation were furthermore improved by the closed processing. For the extrusion of low reduction area of 60% (2.5 in the extrusion ratio), high strength compacts showing the strength above 800MPa were fabricated by the closed processing. The present work demonstrates that the structural modification through the crystallization of amorphous phases in the closed P/M processing are more effective for obtaining the high strength aluminum alloy compacts rather than the ordinary rapid solidification and the ordinary P/M processing.

1 緒言

軽量高強度のアルミニウム合金は、急速凝固法と粉末冶金法の組み合わせによって開発されてきた¹⁾。1988年には、リボン形状ではあるが、900MPaを越える高強度・高延性の非晶質合金が開発された^{2, 3)}。筆者らは、この非晶質アルミニウム合金に着目し、非晶質粉

末や非晶質形成組成の急速凝固粉末の固化成形により従来の急速凝固粉末に比べて高強度の微細結晶成形体が得られることを報告してきた^{4, 5)}。さらに、非晶質合金粉末の作製からその固化成形に至る全行程を酸素と水分濃度が0.5ppm以下に制御された不活性ガス雰囲気下で連続して実行可能なクローズドP/Mプロセス

Fig.1 A schematic illustration of the closed P/M processing system developed for the preparation and consolidation of amorphous alloy powders.

ングシステムを開発し、このシステムにより成形体の強度が向上することを報告してきた^{6, 7)}。

本研究では、非晶質アルミニウム合金の中で最高強度が得られている $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}\text{Y}_8\text{Co}_2$ (at.%) 合金に着目し⁸⁾ 高压ガスアトマイズ法により作製した $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ ($9 \leq x \leq 15\%$) 非晶質粉末から作製した結晶質押し材の機械的性質について報告するとともに、クローズドプロセッシングによる押し材の機械的性質の向上についても報告する。

2 実験方法

まず最初に、 $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ 押し材の作製を、粉末の分級からビレットの作製に至る行程を大気中で行う通常のオープンプロセッシングにより行い、それらの機械的性質などを調査した。次に、 $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{13.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ ($X=11\%$) 合金について、Fig.1に示すような筆者らが開発したクローズドプロセッシングにより押し材を作製し、その性質をオープンプロセッシングにより作製したものと比較した。

母合金は、各純金属をアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解することにより作製した。粉末は、ガス圧9.8 MPaのHeガスを用いた 高圧ガスアトマイズ法により作製した。押し出し成形は、粒径25 μm 以下の粉末を銅製（外形23mm, 内径20mm）の缶に充填してピレットを作製し、これを押し出し温度と同じ温度で900s間真空脱ガスした後、直接押し出し法により固化成形を行った。

粉末および押し出し材の組織は、X線回折およびTEM観察により行い、また熱的性質を示差走査型熱量計(DSC)を用いて調査した。押し出し材の機械的性質は、インストロン試験機を用いた引張り試験とマイクロビッカース硬度計を用いた硬さ試験により調査した。引張り試験は $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度で行った。押し出し材の引張り破断面はSEMにより観察し、酸素量は酸素分析装置により測定した。

3 結果および考察

3-1 $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ 押し出し材の機械的性質

Fig.2とFig.3に 粒径25 μm 以下の粉末のX線回折図形とDSC曲線を示す。X線回折から、溶質元素量が10%以下の粉末では非晶質相とfcc-Al相との混相組織であるが、11%以上では ほぼ非晶質単相の粉末が得られている。さらに、DSC曲線から、すべての組成に対して結晶化が3段階で生じており、溶質元素量の減少に伴

Fig.2 X-ray diffraction patterns of atomized $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ powders.

Fig.3 Differential scanning calorimetry curves of atomized $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ powders.

い第1発熱ピークは低温側に移動している。また、 $X=15\%$ では明瞭なガラス遷移が見られる。各発熱ピークまで加熱した試料のX線回折実験から、第1ピークはfcc-Al、第2ピークは Al_3Y 、第3ピークは未同定相の析出に対応することが分かった。溶質元素量の減少に伴い、第1発熱ピークの発熱量が減少しているのは、既に析出しているfcc-Al相の量が増大しているためである。

Fig.4は、作製した押し出し材の室温での引張り強度(σ_B)と塑性伸び(ϵ_p)の押し出し温度(T_e)依存性を示している。押し出し材はオープンプロセッシングにより断面減少率(RA)90%（押し出し比10）の条件で作製した。押し出し温度の上昇に伴って、強度が減少する反面、伸びが上昇する傾向が見られる。これは、押し出し温度の上昇に伴って、析出粒子の粗大化が生じるためであると考えられる。一方、溶質元素量の減少に伴い、上述の傾向は低い押し出し温度側に移動しており、 $X=11\%$ 以下では比較的高い延性が得られている。これは、溶質元素量の減少に伴い、析出する化合物の量が減少するためであると考えられる。

Fig.5に、 $X=11$ と15%合金の押し出し材の高温強度を示す。各押し出し材は、オープンプロセッシングにより断面減少率90%、押し出し温度773K($X=15\%$)および673K($X=11\%$)の条件で作製した。試験温度の上昇に伴い、伸び

Fig.4 Relation between the room-temperature tensile strength and elongation of $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ compacts extruded at 90%RA and various temperatures by the open processing.

Fig.5 The elevated temperature tensile strength and elongation of $\text{Al}_{100-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Y}_{0.54}\text{Co}_{0.13})_x$ compacts extruded at 90%RA and various temperatures by the open processing.

は増大する反面、強度は減少している。また、溶質元素量の減少に伴い、耐熱性は低下している。しかしながら、523Kの高温においても、X=15%では700MPa、X=11%では500MPaという極めて高い強度が得られている。

Fig.6に、高温引張り試験に用いたX=15%合金の押出し材のTEM組織写真を示す。約200nmのAl母相中に約50

Fig.6 Bright-field electron micrograph of $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ compact extruded at 90%RA and 773K by the open processing.

–200nmの等軸晶粒子と針状粒子が均一に分散した複相組織となっている。電子線回折およびEDX分析の結果、等軸粒子は Al_3Y 、針状粒子は組成比 $\text{Al}_{14}\text{Ni}_2\text{Y}_3\text{Co}_1$ の化合物であることが判明した。このような均質で微細な複相組織によって、高強度が得られたものと推察できる。特に、針状粒子が高耐熱性に寄与しているものと考えられる。

上述のように、これらの押出し材は従来の急速凝固粉末の押出し材に比べて優れた特性を有している。このことから、非晶質合金の結晶化は、従来の単なる急速凝固法に比べて優れた組織制御法であることが明らかになった。今後、この方法を用いてさらに高強度のアルミニウムP/M合金が開発されていくものと期待できる。

3-2 クローズドP/Mプロセッシングによる押出し材の機械的性質の向上

ここでは、 $\text{Al}_{89}\text{Ni}_8.7\text{Y}_5.9\text{Co}_{1.4}$ (X=11%)合金について、クローズドプロセッシングにより作製した押出し材の機械的性質を通常のオープンプロセッシングにより作製したものと比較する。

Fig.7に、クローズドおよびオープンプロセッシングにより断面減少率90%、種々の押出し温度で作製した $\text{Al}_{89}\text{Ni}_8.7\text{Y}_5.9\text{Co}_{1.4}$ 押出し材の σ_B と ϵ_p の関係を示す。クローズドプロセッシングにより作製した押出し材では、強度と伸びが向上している。例えば、860MPaの強度を有する押出し材と比較すると、伸びは0.7から2.0%に増大している。一方、1.0%の伸びを有する押出し材と比較すると、強度は840から870MPaに増大している。

Fig.7 Relation between the room-temperature tensile strength and elongation of $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts extruded at 90%RA and various temperatures by the closed or open processing.

Fig.8 Change in the room-temperature tensile strength as a function of RA for $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts with an elongation of 1.0%, which were produced by the closed or open processing.

Fig.8に、クローズド およびオープンプロセッシングにより、押し出し温度673Kで作製した押し出し材の σ_B の断面減少率依存性を示す。ここでは、1.0%に相当する伸びを有する押し出し材と比較している。オープンプロセッシングの場合、断面減少率が90%（押し出し比10）から60%（押し出し比2.5）に減少するに伴い、強度は840MPaから645MPaへと著しく減少してしまう。しかしクローズドプロセッシングにおいては、断面減少率60%でも810MPaという高強度の押し出し材が得られている。

Fig.9に、クローズド およびオープンプロセッシングにより、押し出し温度673K、断面減少率60%の条件で作製した押し出し材の引張り破断面を示す。オープンプロセッシングでは破断が元の粉末界面で生じている反面、クローズドプロセッシングでは粉末界面での破断が見られるもののほとんどが粉末内部で破断しており粉末の接合状態が向上していることが明らかである。

これらの押し出し材の酸素分析結果をFig.10に示す。クローズドプロセッシングによって、酸素量すなわち粉末表面酸化皮膜の厚さが約1/5に減少している。粉末接合は、粉末表面の酸化皮膜の破壊と分散によって生じ、固化成形時の加工率と酸化皮膜の厚さに依存する⁹⁾。よって、クローズドプロセッシングでは、酸化皮膜が薄いことから、低加工率でも酸化皮膜の分断と分散が十分に生じ、その結果として良好な粉末の接合が得られ、高強度の押し出し材が作製できたものと考え

Fig.9 Scanning electron micrographs revealing the fracture surfaces of $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced at 60%RA and 673K by the closed (a) or open (b) processing, after room-temperature tensile tests.

Fig.10 Oxygen contents of Al₈₉Ni_{3.7}Y_{5.9}Co_{1.4} compacts produced at 90%RA and 673K by the closed or open processing.

られる。

以上のように、クローズドプロセッシングは成形体の強度と延性の向上に効果的であることが明らかとなった。特に、低い加工率の固化成形でも高強度の成形体が得られることが明らかとなった。ここで特に、低い断面減少率で高強度の押出し材が得られる利点について議論したい。従来、高強度の押出し材の作製には断面減少率は90%以上必要であると言われてきたが、今回の研究によって、クローズドプロセッシングでは、60%という低い断面減少率でも十分に高強度の押出し材が作製可能であることが実証された。断面減少率が90%から60%に減少すると、押出し荷重が約半分になるとともに¹⁰⁾、4倍の断面積を持った押出し材が得られる。よって、同一断面積の押出し材を得る場合、断面減少率60%では約1/8の押出し荷重で充分である。言い換えると、同一押出しプレス機で8倍の断面積を持った大型の押出し材が得られることになる。また、良好な固化成形度を得るためには加工率が低すぎるという欠点がある粉末鍛造法によっても、クローズドプロセッシングを用いれば、粉末冶金の最大の特徴であるニアネットシェイプの高強度成形体の作製が可能になるものと期待できる。さらに、クローズドプロセッシングでは、成形体の耐熱性が向上するとともに、加熱脱ガスの工程が省略できる可能性があることも既に報告している^{6, 7)}。このように、クローズドプロセッシングには多くの利点があることから、今後の発展が大い

に期待できる。

4 まとめ

高圧ガスアトマイズ法により作製した Al_{100-x}(Ni_{0.33}Y_{0.54}Co_{0.13})_x (9≤x≤15%) 非晶質粉末から作製した結晶質押出し材の機械的性質について調査するとともに、クローズドP/Mプロセッシングによる押出し材の機械的性質の向上について調査し、次の結果を得た。

(1)非晶質合金の結晶化を利用することにより、900 MPaに達する高強度Al-Ni-Y-Co成形体を得られた。高強度アルミニウム合金を作製するための組織制御法として、非晶質合金の結晶化は、通常の急速凝固法に比べて優れていることが明らかとなった。

(2)筆者らが開発したクローズドP/Mプロセッシングシステムにより、成形体の強度と延性が向上した。特に、断面減少率60% (押出し比2.5) という低い加工率でも800MPaを越える高強度成形体を得られた。本システムは、高強度アルミニウム合金を作製するための固化成形法として有効であることが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は、天田金属加工機械技術振興財団からの助成金を用いて行った。ここに謝意を表します。

文献

- 1)H.Jones : Aluminum, **54** (1978) 274.
- 2)A.Inoue, K.Ohtera, A.P.Tsai and T.Masumoto : Jpn.J. Appl.Phys., **27** (1988) L479.
- 3)Y.H.Kim, A.Inoue and T.Masumoto : Mater. Trans.Jpn. Inst.Metals, **31** (1990) 747.
- 4)Y.Kawamura, A.Inoue, K.Sasamori and T.Masumoto : Scripta Metallurgica et Materialia, **29** (1993) 275.
- 5)K.Ohtera, A.Inoue, T.Terabayashi, H.Nagahama and T.Masumoto : Mater.Trans.Jpn.Inst.Mat., **33** (1992) 775.
- 6)Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto : Scripta Metallurgica et Materialia, **29** (1993) 25.
- 7)Y.Kawamura, A.Inoue, K.Sasamori and T.Masumoto : Mater.Trans.Jpn.Inst.Met., **35** (1994) 95.
- 8)A.Inoue, N.Matsumoto and T.Masumoto : Mater.Trans. Jpn.Inst.Met., **34** (1993) 969.
- 9)Y.W.Kim, W.M.Griffith and F.H.Froes : J. Metals, **8** (1985) 27.
- 10)Y.Kawamura : Doctor Thesis, Tohoku University, (1993).