受賞記念講演

高潔淨環境下における超急冷粉末冶金連続プロセスとそれを用いた新材料の開発

河村 能人

東北大学金属材料研究所, 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1.

Development of the Closed P/M Processing System

Yoshihito Kawamura

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

Received June 26, 1997

SYNOPSIS

The closed powder metallurgy processing system for the production and consolidation of rapidly solidified powders has been developed in Institute for Materials Research, Tohoku University. The sequent steps can be carried out in a vacuum or argon gas atmosphere containing oxygen and moisture of 0.5 ppm without exposing the powder to air. The superiorities of the closed process were: 1) improvement of the strength and ductility of compacts, 2) reduction of the working degree of consolidation and enlargement of the dimensions of compacts, 3) abbreviation of the degassing process or lowering of the degassing temperature, 4) reduction of the thermal history, 5) widening of the consolidation conditions, 6) safety production and consolidation of reactive powders. The synthesise of nanocrystalline aluminum alloys by crystallization of amorphous phase was exemplified as developments of advanced materials using the closed P/M processing system. The nanocrystalline Al-Ni-Ln-(Co,Ti,Zr) (Ln: lanthanide metal) alloys had high strength at room and elevated temperatures, high Young's modulus, high wear resistance, low thermal expansion etc.

KEY WORDS

closed process, consolidation, amorphous alloy powder, nanocrystallization, mechanical property

1 はじめに

急冷凝固法やMA法などにより、優れた特性を有するアモルファス合金やナノ結晶合金が開発されている^{1,2)}。これらの非平衡材料は、主に薄帯や粉末などの形態でしか作製できないので、その実用化にあたっては、粉末の固化成形によるバルク化が不可欠である。しかしながら、これらの粉末の固化成形では、融点の80%以上の高温で行われる通常の焼結のように、拡散を積極的に利用することはできない。非平衡相を保持した状態で、すなわち、低温で拡散を抑えた状態で、緻密化と粉末接合を達成する必要がある。

非平衡材料の粉末を固化成形する際、緻密化は圧力

さえ高くすれば比較的容易に達成できるが、拡散フリーの状態で接合を達成することは困難である。粉末を接合させるためには、粉末表面の酸化皮膜を破壊させるとともに、それをネットワーク化させないように分散させる必要がある。一般に固化成形は、押出しのような塑性加工法を用いて、大きな加工率で行われる。非平衡材料は、低温域では高強度・低加工性という特徴を有しているので、大きな加工率で非平衡相を保持した固化成形体を作製することは困難である。

我々は、アモルファス合金粉末の固化成形の研究を通して³⁻⁸⁾、低温・低加工率で強固な接合を達成するためには、酸化していないクリーンな粉末をそのままの

Fig.1 Schematic illustration of the closed P/M processing system developed for the production and consolidation of rapidly solidified powders.

状態で固化成形することが最も効果的な方法であるという結論に達し、それが実行できるシステムの必要性を痛感していた。東北大学金属材料研究所では、アモルファス合金粉末の固化成形の研究を始めるにあたり、一連の粉末作製装置と固化成形装置を揃えることになった。この機会を利用して、念願の高清浄環境下における超急冷粉末冶金連続プロセス（クローズドP/Mプロセッシングシステム）を設計・構築した⁹⁻¹²⁾。さらに、それを用いてアモルファスのみならずナノ結晶の軟磁性材料や高強度材料などの種々の新材料の開発を行ってきた¹³⁻²⁷⁾。

本報では、開発したクローズドP/Mプロセッシングシステムの特徴と利点について述べると共に、新材料の開発の一例として、アモルファス相のナノ結晶化を利用した高強度ナノ結晶アルミニウム合金の開発について述べる⁹⁻¹²⁾。

2 クローズドP/Mプロセッシングシステム

2.1 システムの特徴

開発したクローズドP/MプロセッシングシステムをFig.1に示す。Fig.2には、高圧ガスアトマイズ装置とグローブボックス側から見た外観写真を示す。本システ

ムは、高真空型高压ガスアトマイズ装置、真空グローブボックス、30ton ホットプレス機、自動溶接機、加熱脱ガス装置、100ton 押出しプレス機からなっている。特に、グローブボックスは、ガスアトマイズ装置と粉末回収用のホッパーを介して接続されており、30ton 真空ホットプレス装置と高真空排気装置とも連結されている。さらに、グローブボックスには、ガス循環精製機と酸素センサーと水分センサーが取り付けられており、その内部には自動溶接機と予備圧縮用の 10ton 油圧プレス機が設置されている。また、押出しプレス機には逆圧付加用の 20ton 油圧プレスが付属されている。

本システムの特徴は、高压アトマイズ法による超急冷粉末の作製から、粉末の回収と分級、キャンニングのための溶接、ホットプレス法や押出し法による固化成形までの一連の工程を、粉末を大気に曝すことなく、酸素と水分濃度が 0.5ppm 以下の清浄な真空あるいは不活性ガス雰囲気中で連続して実行できることである。また、種々の防爆対策がなされており、Mg のような活性金属の粉末でも安全に作製することができる¹⁹⁾。もちろん、MA 法などにより作製した粉末も、グロー

ブボックス内で回収して、そのまま大気に曝すことなく固化成形することも可能である。

2.2 クローズドプロセスの利点

クローズドプロセスの利点を、主にアモルファス粉末のナノ結晶化により作製した高強度ナノ結晶押出し材 ($\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}\text{P/M}$ 合金) の例を用いて、一度大気に曝された粉末を用いる通常のプロセス (オープンプロセス) と比較しながら述べる。

2.2.1 高強度・高延性化

Fig.3 に、クローズドおよびオープンプロセスにより作製したナノ結晶 $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ 合金の引張特性を示す¹²⁾。押出し比 (R) は 10 であり、押出し温度 (T_c) は $673\sim 773\text{K}$ である。クローズドプロセスにより作製した押出し材では、強度と伸びが向上し、例えば 860MPa 相当の強度で比較すると、伸びは 1.0 から 2.5% に増大した。一方、2.0% 相当の伸びを有する押出し材で比較すると、強度は 790 から 870MPa に増大した。

Fig.4 に、クローズドおよびオープンプロセスにより $T_c=453\text{K}$, $R=2.5$ で作製したアモルファス $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_5$ バルク材の圧縮破断面を示す^{9,10)}。オープンプロセスに

Fig.2 Photographs of the closed powder metallurgy processing system; (a) high pressure gas atomizer, and (b) vacuum glove box.

Fig.3 Closed processing effect on the room-temperature tensile strength and elongation for nanocrystalline $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced by warm extrusion of amorphous powders at R of 10 and T_e of 673 to 773 K.

より作製した押出し材では、粉末は接合しているが、破断が元の粉末界面で生じており、接合が不充分である。一方、クローズドプロセスにより作製した押出し材では、元の粉末界面が見られず、アモルファス合金に特有のベインパターンが現れていることから、押出し温度や押出し比が低いにもかかわらず強固な接合が達成されたものと考えられる。

このように、クローズドプロセスでは、粉末の接合性が向上する結果、通常の方法に比べて高強度、高延性の固化成形体を作製することができる。

2.2.2 低加工率・大形状化

Fig.5に、クローズドおよびオープンプロセスにより $T_e=673\text{K}$ で作製したナノ結晶 $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ 合金の引張強度の押出し比依存性を示す¹²⁾。ここでは、1.0%に相当する伸びを有する押出し材と比較している。オープンプロセスの場合、押出し比 (R) が10から2.5に減少するに伴い、強度は840MPaから645MPaへと著しく減少した。しかし、クローズドプロセスにおいては、 $R=2.5$ という低い加工率でも800MPaを越える高強度が得られた。

高強度アルミニウムP/M材を作製するためには、粉末表面の酸化皮膜を破壊させるとともに、それをネットワーク化させないように分散させる必要がある。このために、固化成形時の加工率と酸化皮膜の性状が、接合を左右する重要な要因である。従来から、充分な

Fig.4 Scanning electron micrographs revealing the compressive fracture surfaces of the amorphous $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced at R of 2.5 and T_e of 453 K by the closed (a) and open (b) processings.

強度を有するアルミニウムP/M合金を作製するためには、10以上の押出し比が必要であると言われてきた。しかし、上述のように、クローズドプロセスでは酸化皮膜を薄くできる結果として粉末の接合性が向上し、低い押出し比でも高強度の押出し材を作製することができる。

押出し圧力 (P_e) は、次式で表すことができる。

$$P_e = \sigma_y \cdot (a + b \ln R) \quad (1)$$

ここで、 σ_y と R は、粉末の降伏強度と押出し比を示している。 a と b はダイス形状や潤滑状態に依存する係数であり、非硬化材料に対してそれぞれ0.8と1.5であることが報告されている。

押出し材の断面積 (S) と押出し荷重 (F) と押出し比

Fig.5 Change in the room-temperature tensile strength as a function of R for the nanocrystalline $\text{Al}_{89}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts with an elongation of 1.0 %, which were produced by the closed and open processings.

Fig.6 Schematic illustration showing the closed processing effect on the size of the compacts; the extrusion of billets with the same cross-sectional area, and the extrusion under the same extrusion load.

(R) の関係は、次式で表わすことができる^{29,30)}。

$$S = F / (R \cdot P_e) = F / \{ R \cdot \sigma_y \cdot (a + b \ln R) \} \quad (2)$$

Fig.5 に示したように、オープンプロセスにおいて $R=10$ で得られた 840MPa の強度は、クロードプロセスを用いることにより $R=2.8$ で得られる。Fig.6 に示すように、同じ断面積のビレットを用いる場合、押出し比が 10 から 2.8 に減少すると、得られる押出し材の断面積は 3.6 倍になり、式 (1) から押出し荷重は 0.55 倍に減少することが分かる。すなわち、同一荷重下では、式 (2) から約 6.5 倍の断面積を持った大型の押出し材が得られることが分かる。

このように、クロードプロセスでは、通常のオープンプロセスに比べて低い加工率で高強度の固化成形体を作製できる結果、より大型の固化成形体を作製することができる。さらに、クロードプロセスを用いれば、加工率が低すぎるために適用できなかった粉末鍛造法によっても、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固化成形体を作製できるものと考えられる。

2.2.3 脱ガス工程の簡略化

一般に、大気に触れたアルミニウム合金粉末の表面には、酸化膜や水酸化膜、さらに吸着水や結晶水や吸着ガスなどが存在し、これらが粉末の接合を妨げる。特に、アルミニウムの水酸化物は柔らかいために破断され難く、接合する上で最も有害な物質である。この

ために、アルミニウム合金粉末は他の金属に比べて接合が困難である。Fig.7 に、加熱脱ガス時に粉末表面で起こる反応を示す³⁰⁾。一般に、アルミニウム合金粉末の脱ガスは、水酸化物が分解する 673K 以上の温度に加熱して行われる。脱ガスが不十分である場合には、再加熱時に H_2O や H_2 の形でガスが放出され、固化成形時や二次加工時に加熱する際の膨れや割れなどの原因となり、固化成形体の性質が著しく劣化する。Fig.8 に、クロードおよびオープンプロセスにより作製した $\text{Al}_{90.5}\text{Ni}_7\text{Ce}_{1.5}\text{Ti}_1$ ナノ結晶押出し材の酸素量を示す⁹⁾。脱ガス時に押出し温度と同じ 673K に加熱した場合 (hot-degassing) と単に室温で真空引きした場合 (cold-degassing) の両方で比較している。オープンプロセスでは、加熱脱ガスすることにより酸素量が約半分に減少し、加熱脱ガスの効果が見られる。加熱脱ガスする場合のクロードプロセスとオープンプロセスを比較すると、クロードプロセスでは酸素量が約 1/5 に減少する。これは、脱ガス後の酸化皮膜の厚さが 1/5 であることを示している。脱ガス温度が低い場合には、クロードプロセスの効果がさらに大きくなるものと考えられる。ここで特筆すべきことは、クロードプロセスでは、酸素量が脱ガス時の加熱に関係なく変化していないことである。これらのことから、Fig.7 に示すように、クロードプロセスでは、作製した粉末の

Fig.7 Schematic illustration showing the changes in the features of the surface on the aluminum alloy powder particles during the degassing and consolidation through the closed and open processes.

表面には水酸化物が無いために加熱脱ガスする必要が無く、また酸化皮膜の厚さも薄くなる結果として接合性が向上することが分かる。

このように、クローズドプロセスでは、低温で十分な脱ガスが行えるのみならず、従来のアルミニウム P/M 合金の作製において不可欠かつ時間のかかる工程の一つであった加熱脱ガス工程そのものを省略することができる。

2.2.4 熱履歴の低減

一度大気に汚染されたアルミニウム合金粉末の固化成形では、上述のように 673K 以上の高温で脱ガスしなければならない。このために、急冷凝固によって得られた組織が分解して優れた特性が失われてしまうという問題があった。しかし、既に述べたように、クローズドプロセスでは低温・低加工率でも十分な粉末接合が得られると共に、脱ガス時の温度を下げたり、加熱脱ガス工程そのものを省略したりすることができる。すなわち、熱履歴を少なくできる。このために、急冷凝固によって得られた特性を失うことなく固化成形することが可能になる。

2.2.5 固化成形条件の拡大

一般に非平衡材料は、その非平衡相を保持できるような低温域では強度が高く加工性も悪いので、非平衡相を犠牲にして、緻密化と接合性と加工性を高めるために温度を上げて固化成形せざるおえなかった。しかしながら、クローズドプロセスでは、上述のように熱履歴の低減と低加工率化が可能であるので、非平衡相

Fig.8 Oxygen contents of the nanocrystalline $\text{Al}_{90.5}\text{NiCe}_{1.5}\text{Ti}_1$ compacts produced from the billets degassed at 673 K (hot-degassing) and at room temperature (cold-degassing) by the closed and open processes, respectively. The compacts were produced by extrusion at R of 10 and T_c of 673 K. The oxygen content of its mother alloy ingot is also represented.

の保持と高密度と強固な粉末接合を達成できる固化成形条件が拡大する。

2.2.6 活性な金属粉末の作製と固化成形

Mg系や希土類金属系合金は極めて活性であるので、ガスアトマイズ法などにより粉末を作製する時には大きな危険が伴っていた。また、粉末を作製しても、徐酸化により安定化させて使用していたために、材料本来の特性を活かした固化成形体を作製することができなかった。しかし、クローズドプロセスでは、酸素フリーの状態、活性な粉末でも安全に作製できると共に、徐酸化させずにそのままの状態でも連続して固化成形できるために、活性な金属に対しても、本来の特性を有する固化成形体を安全に作製することができる¹⁹⁾。

これまでに述べたようなクローズドプロセスの効果は、Al系のナノ結晶合金のみならず⁹⁻¹²⁾、他のアモルファス合金やナノ結晶合金においても観察されている^{19, 24-27)}。

3 新材料の開発

上記のクローズドP/Mプロセッシングシステムを用いて、(1) アモルファスおよびナノ結晶の高強度アルミニウム P/M 合金とマグネシウム P/M 合金の開発、(2) アモルファスおよびナノ結晶軟磁性コアの開発、(3) 広い過冷却液体域を有する金属ガラス粉末の固化成形

Fig.9 Historical development of high strength aluminum alloys.

Fig.10 Elevated-temperature strength of the nanocrystalline P/M aluminum alloys produced from amorphous alloy powders as compared with commercial aluminum alloys.

の研究などを行ってきた⁷⁻²⁷⁾。ここでは、新材料の開発の一例として、アモルファス相のナノ結晶化を利用した高強度ナノ結晶アルミニウム合金の開発について述べる^{7,9,10,16,17)}。

Fig.9に、高強度アルミニウム合金の開発の歴史(リボンや細線形状の材料は考慮せず、3次元的な形状を持ったバルク材で比較している)を示す。高強度アルミニウム合金の開発の歴史は、1900年代初頭の時効硬化現象の発見によるジュラルミンの開発から始まり、超ジュラルミン、超々ジュラルミンの開発、さらに1970年代からは複合材料や粉末冶金法を用いた急冷凝固P/M材の開発を通して高強度化が図られてきた^{31,32)}。ところが、800MPaを越える強さを有するアルミニウム合金は長い間開発されなかった。しかし、アモルファス合金の結晶化を利用した組織制御によって900MPaを越える強度を有するAl-Ni-Ln-(Co,Ti,Zr)系合金(Ln:希土類金属)を開発し、高強度アルミニウム合金の開発を大きく進展させることができた。また、これらの合金は、Fig.10に示すように、室温強度だけではなく高温強度も従来材に比べて優れている。さらに、高剛性、低熱膨張、高耐摩耗性などの優れた特性を合わせ持っている。Fig.11に、ナノ結晶 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_3\text{Y}_8\text{Co}_2$ 押出し材のTEM組織写真を示す。約200nmのAl母相中に約50-200nm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。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。

Fig.11 Bright-field electron micrograph of nanocrystalline $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{3.7}\text{Y}_{5.9}\text{Co}_{1.4}$ compacts produced at R of 10 and T_c of 673 K.

このように、アモルファス合金の結晶化を利用した組織制御法は、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と言える。最近では、このナノ組織制御法により優れた軟磁気特性を有するFe基ナノ結晶材料にたいしても、その固化成形を試みている²⁰⁻²³⁾。これらの新材料に対しても、クローズドプロセスを用いることにより、既に述べたような高強度・高延性化、低加工率・大形状化などが図れることは言うまでもない。今後、このアモルファス相のナノ結晶化を利用した組織制御法とクローズドプロセスを併用することにより、優れた特性を有する新材料が開発されていくものと期待できる。

4 おわりに

粉末冶金の研究に携わる研究者なら一度は考えるクロードP/Mプロセッシングシステムを実現し、この効果を明らかにすると共に、それを用いて新材料の開発を行ってきた。アモルファス合金やナノ結晶合金を初めとする非平衡材料の開発が進むに伴って、クロードプロセスの重要性も増していくものと考えられる。このようなプロセスは複雑で非現実的であるように思われがちではあるが、自動ラインにすれば、初期設備投資が多少高くなる程度で、ランニングコストは現状の製造プロセスと比べて殆ど変わらないと考えられることから、工業的にも実用性の高いプロセスであると考えられる。

従来の粉末冶金の研究は、汚染された粉末から如何に特性を引き出すかの研究が中心であったように思う。しかしながら、クロードプロセスは、非平衡材料粉末の固化成形プロセスとして優れているばかりではなく、理想的な粉末冶金プロセスであることから、新材料の開発のみならず、粉末冶金の発展にも大きく貢献していくものと考えられる。

今後は、超急冷・非平衡・高清浄をキーワードにして更に研究を進展させ、基礎と応用の両面で粉末冶金の発展に貢献していきたいと考えている。

謝 辞

これまで温かいご指導を頂きました増本健東北大学名誉教授と井上明久東北大学教授に深く謝意を表します。また、本研究を遂行するために御協力頂きました加藤晃氏や堀切秀彦氏を初めとする共同研究者の方々に感謝致します。

文 献

- 1) 増本 健編：アモルファス金属の基礎，オーム社，東京，1982.
- 2) T.Masumoto : Mater. Sci. Eng., A181/A182 (1994) 8.
- 3) Y.Kawamura, M.Takagi, M.Akai and T.Imura : Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 449.
- 4) Y.Kawamura, M.Takagi, M.Senoo and T.Imura : Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 415.
- 5) M.Takagi, Y.Kawamura, M.Araki, Y.Kuroyama and T.Imura : Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 457.
- 6) 河村能人：名古屋大学大学院工学研究科修士論文，(1985) .
- 7) M.Takagi, Y.Kawamura, T.Imura, J.Nishigaki and

H.Saka : J. Mater. Sci., 27 (1992) 817.

- 8) M.Takagi, Y.Kawamura, T.Imura and H.Saka : J. Mater. Sci., 27 (1992) 956.
- 9) 河村能人：東北大学大学院工学研究科博士論文，(1993) .
- 10) Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto : Scripta Metall. Mater., 29 (1993) 25.
- 11) Y.Kawamura, A.Inoue, K.Sasamori and T.Masumoto : Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 969.
- 12) 河村能人，井上明久，増本 健：粉体および粉末冶金，41 (1994) 851.
- 13) 河村能人，井上明久，増本 健：粉体および粉末冶金，38 (1991) 948.
- 14) 河村能人，井上明久，増本 健：日本金属学会誌，57 (1993) 804.
- 15) Y.Kawamura, A.Inoue, K.Sasamori and T.Masumoto : Mater. Sci. Eng., A181/A182 (1994) 1174.
- 16) Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto : Scripta Metall. Mater., 29 (1993) 275.
- 17) Y.Kawamura, H.B.Liu, A.Inoue and T.Masumoto : Scripta Metall. Mater., (1997) in press.
- 18) T.H.Lee, Y.Kawamura, A.Inoue, S.S.Cho and T.Masumoto : Scripta Metall. Mater., 36 (1997) 475.
- 19) A.Kato, T.Suganuma, H.Horikiri, Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto : Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994) 112.
- 20) Y.Kawamura, A.Inoue, A.Kojima and T.Masumoto : J. Appl. Phys., 76 (1994) 5545.
- 21) Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L828.
- 22) Y.Kawamura, A.Inoue, A.Kojima and T.Masumoto : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1996, (Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1996) p. 5-159.
- 23) 河村能人，井上明久，小島章伸，増本 健：粉体および粉末冶金，41 (1995) 40.
- 24) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto : Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 2008.
- 25) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto : Int. J. Powder Metallurgy, 33 (1977) 50.
- 26) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto : Mater. Sci. Eng., A219 (1996) 39.
- 27) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials

- 1996, (Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1996) p.7-365.
- 28) R.J.Wilcox and P.W.Whitton : J. Inst. Met., **87** (1958-59) 289.
- 29) W.Johnson : J. Inst. Met., **85** (1956-57) 403.
- 30) J.T.Morgan, H.L.Gegel, S.M. Doraivelu, L.E.Matson, I.A.Martorell and J.F.Thomas, Jr. : High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys, eds. M.J.Koczak and G.J.Hildeman, (The Metallurgical Society of AIME, Pennsylvania, 1982) p.193.
- 31) H.Jones : Aluminum, **54** (1978) 274.
- 32) N.J.Grant : High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys, eds. M.J.Koczak and G.J.Hildeman (The Metallurgical Society of AIME, Pennsylvania,1982) p.3.