研 究

準結晶を含む急冷 Al-Cr 合金の MG によるアモルファス化とパルス通電焼結によるバルク化

尾崎 公洋, 小林 慶三, 杉山 明, 西尾 敏幸

名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.

Amorphization of rapidly solidified Al-Cr alloy with quasicrystal by mechanically grinding and preparing bulk material by pulsed current sintering

Kimihiro Ozaki, Keizo Kobayashi, Akira Sugiyama and Toshiyuki Nishio

National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received July 31, 1998

SYNOPSIS

An Al-Cr amorphous powder prepared by mechanically grinding a rapidly solidified ribbon was consolidated by pulsed current sintering at lower temperature than the crystallization temperature. The rapidly solidified $\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=5-15$) ribbons were prepared by single roll method. The quasicrystalline phase existed in the 7-13at%Cr ribbons. By mechanically grinding, the amorphous phase was formed in the powder of 10-15at%Cr. The analysis by XRD and DSC revealed that the mechanically ground $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ and $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ powders were a single amorphous phase. $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ powder consisted of the Al phase and the amorphous phase. A disk specimen of 10mm in diameter was prepared by sintering at 500MPa pressure at 573K with a hard metal die. The consolidated $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ had the porosity of 3.3%, while $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ had the porosity of 20.7%. The marked difference between them is resulted from the mass flow of the Al in the $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ sample to the triple points among the particles.

KEY WORDS

Al-Cr amorphous alloy, spark plasma sintering, super-saturated solid solution, sintering ability

1 緒 言

アモルファスや準結晶のような非平衡状態にある材料を強度材料として使用するための研究が行われている。特に Al 基の非平衡状態材料は軽量高强度材料として注目されている。Al-Cr-Ce 合金の急冷凝固リボンについては 1300MPa という強度を持つことが報告されている¹⁾。これは、数十 nm サイズの準結晶粒子と Al が混在した組織を有し、準結晶粒界に Al が存在することにより、強度が高くなると述べられている。さらに、このような状態の粉末をアトマイズによって作製し、これを押し出し成形することによってバルク材料を作製し、その強度は 670MPa と報告されている²⁾。一方、Al-Cr 合金はメカニカルアロイング (MA) あるいはメカニカルグライディング (MG) によってアモルファス状態になることが報告されている^{3,4)}。この MA により作製した $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ 組成の粉末を熱間圧延することによって、板状のアモルファスバルク材が作製されており⁵⁾、その硬度は元の粉末とほとんど同じ 450Hv を示している。

このようなアモルファス合金に代表される非平衡状態にある材料は熱的に不安定で、加熱による構造変化により本来の特性

が失われる。したがって、アモルファス粉末からバルク体を作製する場合、結晶化温度以下で固化する手法を開発する、あるいは低温で固化可能な粉末を作製する必要がある。本研究では、焼結性の良いアモルファス粉末を MG により作製し、粉末固化法としてパルス通電焼結法 (放電焼結法) を用いてアモルファスバルク材の作製を試みた。急冷凝固 $\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=5-15$) 合金について、これらを MG することによりアモルファス相の現れる組成範囲を調べた。さらにその中でアモルファス相を持つ粉末をパルス通電焼結法によって結晶化温度以下で焼結し、粉末の状態が焼結性におよぼす影響を調べた。

2 実験方法

単ロール急冷法により、 $\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=5-15$) の急冷リボンを作製した。日新技研製の単ロール急冷装置を用い、ロール回転数は 5000r.p.m., チェンバー内は真空引き後 Ar 置換によって減圧 (74.7kPa) Ar 雰囲気、噴射ガス圧は 68.6kPa の条件にて使用した。噴射ノズルは、Al と石英ガラスの反応を避けるため、先端に直径 0.6mm の穴をあけたグラファイト製ノズルを使用した。

ロールとノズル先端の間隔は 0.4mm で行った。作製された急冷リボンを振動型ボールミル装置(日新技研製スーパーミシニ)にて MG を行った。MG には SUS 製容器および直径 10mm の SUS304 製ボールを使用し、ボール充填率 16.3%, 粉末重量対ボール重量の比は 1:74 とした。容器内を真空に引いた後 Ar 置換し、大気圧 Ar 中でミリングを行った。作製した MG 粉末をパルス通電焼結装置(住友炭鉱製 SPS-510L)によって真空中 (13.3Pa) で焼結した。ダイセットとして直径 10mm の超硬製を用い、この内側には離型材である BN 粉末をスプレーして使用した。超硬製のダイだけでは温度が上昇しなかったため、加熱補助としてパンチと粉末の間にカーボンシートを挟んだ。加圧力 500MPa で、厚さ 2~7mm のディスク状試料を作製した。急冷リボン、粉末および固化試料は、示差走査熱量計 (DSC) (島津製作所製), X 線回折装置 (XRD) (島津製作所製), 走査電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) (日立製作所 - 堀場製作所製), 光学顕微鏡 (ニコン製) を用いて、それぞれの構造および組織変化を調べた。また硬度をマイクロビッカース硬度計によって測定した。焼結体の空孔率は、光学顕微鏡による画像をコンピュータに取り込み、画像処理することによって求めた。

3 実験結果および考察

3.1 Al-Cr 急冷凝固粉のアモルファス化

単ロールによって急冷した合金は Fig.1 の XRD 結果に示すように、Cr 量が 7~13at% の間で準結晶を含む組織相が生成された。Al₉₅Cr₅ においては、Al よりわずかに高角側にあるピークが見られる。これは、急冷によって生成された Al-Cr 固溶体

Fig.1 XRD patterns of rapidly solidified Al-Cr alloys by single roll method.

であると考えられる。Al₈₅Cr₁₅ においては、金属間化合物 Al₁₃Cr₂ と Al₅Cr の混合組織、10~13at%Cr では Al 相, Al₁₃Cr₂ および準結晶相の混成組織、9~7at%Cr では Al 相および準結晶相となる。10~13at%Cr では準結晶のピークと金属間化合物のピーク強度が相反して変化し、Cr 量が減少するに従い準結晶ピークが相対的に高くなる。これらの結果は、すでに報告されている結果⁶⁾と一致する部分もあるが、準結晶が生成されると報告されている Al₈₅Cr₁₅ に関しては異なっている。これは、本実験で使用した単ロール装置の性能によるものであると思われる。すなわち、本装置の冷却速度が遅いため、他の組成より融点が高い Al₈₅Cr₁₅ 組成では準結晶化しなかったものと予想される。これらの急冷凝固リボンを 720ks 間 MG して作製した粉末の X 線回折結果を Fig.2 に示す。Al 量が 94at% 以上になるとミリング容器およびボールへの付着が多く、粉末としてほとんど回収できなかった。Al₈₅Cr₁₅ および Al₈₇Cr₁₃ 組成においては、MG によってアモルファス状のブロードな回折結果が得られる。Al 量の増加に従って、アモルファス相に加え Al 相の存在を示すピークが観察される。Al が 93at% 以上になるとブロードなピークは見られなくなり、Al のピークのみが観察されるようになる。Al が 90% 以上の組成で見られる Al のピークは、純 Al のピークから高角側にずれており、過飽和固溶体を形成していることがわかる。すなわち、Al が 91at% 以上の場合は MG によって準結晶が分解し Al 中に強制固溶する。また、Al₈₅Cr₁₅ あるいは Al₈₇Cr₁₃ に見られるように金属間化合物がアモルファス化することから、Al が 90at% の時は準結晶は Al に強制固溶し、金属間化合物の一部または全部がアモルファス化したと考えられる。この X 線回折的にアモル

Fig.2 XRD patterns of mechanically ground Al-Cr powder. The milling time is 720ks.

ファス相が存在する $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ および $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ の MG 粉末について, DSC により熱特性を調べた結果を Fig.3 に示す. いずれも, 630K で発熱反応が見られるが, $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ の場合の発熱が他の組成より大きくなっていることがわかる. この $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ の MG 粉末を発熱反応より高温の 773K で熱処理し, XRD によって構造を調べた結果, 金属間化合物の発生とともに Al 過飽和固溶体を示すピークが純 Al の位置に移動していることがわかった. このことは, $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ の 630K での発熱が, アモル

Fig.3 DSC curves of mechanically ground $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$, $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ powder. The T_x and the T_{mAl} indicate the crystallization temperature and the melting point of Al.

Fig.4 XRD patterns of mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ for various milling times.

ファス相の結晶化に伴う発熱と過飽和固溶体が金属間化合物になる際の発熱が合わさったものであることを示している.

$\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 急冷リボンに MG した場合のミリング時間による XRD パターンの変化を Fig.4 に示す. 急冷されたリボンは Al と準結晶およびわずかな金属間化合物で構成されている. ミリング時間の経過に伴って, 準結晶を示すピークおよび金属間化合物を示すピークが減少し, 360ks ミリングするとアモルファス状のブロードな曲線が現れる. また, Al 相もミリングに伴ってピーク強度の低下が見られるが, 720ks 経過後もピークが観察でき, Al 相が存在していることがわかる. しかし, 180ks の MG によってすでに Al 相のピークは純 Al のピーク位置に比べ高角度側にシフトしている. これは, 先に述べたように Al 相に不純物元素が過飽和となっていることを示している. これらの MG 粉末の DSC 測定結果を Fig.5 に示す. 急冷された状態の粉末では, 650K で準結晶の安定化に伴う発熱反応が現れる. ミリング時間 360ks においては, わずかに発熱温度の違う 2 種類の発熱が重なるように現れ, 720ks の MG において, 準結晶の発熱温度よりわずか 20K 程度低い 630K の発熱反応のみが現れる. 先に述べたように, この発熱はアモルファスの結晶化と過飽和固溶体の安定化との混合の発熱反応であると考えられる.

3.2 パルス通電焼結によるバルク化

先の DSC の結果から, Al-Cr アモルファス粉末を焼結する際には, 焼結温度を 630K 以下で行う必要がある. そこで, 720ks の MG によってアモルファス相を形成した $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 粉末をパルス通電焼結法にて加圧力 500MPa, 焼結

Fig.5 DSC curves of mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ powder for various milling times. The DSC curves are obtained at the heating rate of 0.33K/s.

温度 573K, 焼結時間 1200s で焼結した. $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 粉末の焼結中の収縮曲線を Fig.6 に示す. この図は加圧方向における収縮量の加熱中の温度依存性および 573K で保持中の時間依存性を示している. この収縮量は粉末とダイの加圧方向の全体の変位を測定しているため, 加熱直後はダイの膨張により収縮量が負の値を示している. およそ 480K から収縮を開始し, 保持温度 573K まで収縮する. 573K で保持中も時間の経過とともに収縮している. このことは, 保持時間を長くすることによって焼結が進んでいることを示している. 焼結終了後の試料厚さは約 2mm であった. 焼結した $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 試料の断面の光学顕微鏡像を Fig.7 に示す. Al 相を含む $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 組成においては, Al 相を含まない $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ 組成の場合と比較して空

孔が少ないことがわかる. この空孔率を画像処理で測定した結果 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 組成の場合 3.3% となり $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ の 20.7% に比較して小さくなることから, Al 相を含む粉末の焼結性が向上していることがわかる. $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ の MG 粉末と焼結後の試料の XRD 結果を Fig.8 に示す. 焼結試料の XRD によると, 金属間化合物がわずかに析出してきているもののアモルファスを示すブロードなピークが得られている. また, MG 粉末では, Al のピークは純 Al のピークから高角度側にずれており, Al の過飽和固溶体を作っているが, 焼結試料は Al の過飽和固溶体のピークとともに Al のピークがわずかに観察できる. MG 粉末を焼結と同じ温度 573K で熱処理しても, このような Al のピークは現れないことから, 焼結体に特有の現象である. そ

Fig.6 Changes of shrinkage of $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ powder with heating temperature and holding time at 573K in the pulse current sintering. The thick of the specimen after sintering is about 2mm.

Fig.7 Optical microscopic images of sintered $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ (a) and $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ (b) specimen. The porosity of $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ and $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ are 3.3% and 20.7% respectively.

Fig.8 XRD patterns of the powder as MG and the specimen after sintering at 573K. the Al (S.S.S) shows super-saturated solid solution of Al.

ここで、この焼結体を SEM-EDX によって組成分析した結果を Fig.9 に示す。Al 分析像および Cr 分析像は、白い部分ほどそれぞれの元素の濃度が高くなることを示している。粒内は Al および Cr の組成が均一であるのに比べ、粒界の三重点に組成の異なる部分が存在し、この領域の組成はほとんど Al 単相であることがわかる。焼結前の MG 粉末は SEM-EDX による分析結果では、組成はマイクロメートルレベルで均質であった。この SEM-EDX による結果と XRD による結果から、焼結時に粉末内に存在した Al 過飽和固溶体から Al が粒界に移動したものと考えることができる。この結果、Al 相を含む $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 組成の MG 粉末を焼結した場合、Al 相を含まない場合に比べ焼結密度が向上したものと考えられる。焼結体の硬度は 482Hv であり、MG 粉末の 367Hv より硬くなった。粒界に析出した Al 相の影響による軟化は見られず、わずかな金属間化合物の析出によって硬度が高くなったものと思われる。

Fig.9 SEM-EDX image of sintered $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ amorphous alloy with Al phase. In the Al (b) image and Cr (c) image, a white region indicates high contents of the each element.

4 結 論

$\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=5-15$) 組成の急冷凝固リボンを MG することによってアモルファス相の生成を調べた結果、720ks の MG によって $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ および $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{13}$ 組成においてアモルファス単相が、 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_{10}$ 組成において Al 相とアモルファス相の混在する組織が得られた。この MG 粉末をパルス通電焼結すると、アモルファス単相の焼結体に比べ空孔率が減少することがわかった。これは、MG 粉末内に含まれる Al 相が粒界に移動することによって空孔を減少させるためである。したがって、低温での焼結が必要であるためバルク化が困難なアモルファス粉末を Al 相を含むアモルファス粉末を作製することによって、バルク化が容易となった。

文 献

- 1) A.Inoue, H.M.Kimura, K.Sasamori and T.Masumoto: "Ultrahigh Strength of Rapidly Solidified $\text{Al}_{96-x}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_x$ ($x=1, 1.5$ and 2)", Mater. Trans., JIM, 35(1994)85-94.
- 2) 木村久道, 井上明久, 笹森賢一郎, 河村能人: "準結晶を含むガス噴霧 Al-Cr 系合金粉末の押し出し成形と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 44(1997)858-863.
- 3) K.F.Kobayashi, N.Tachibana and P.H.Shingu: "Formation of amorphous Al-Cr alloys by mechanical alloying", J. Mater. Sci., 25(1990)3149-3154.
- 4) K.F.Kobayashi, N.Tachibana and P.H.Shingu: "Amorphous Al-Cr alloys by mechanical grinding of rapidly solidified", J. Mater. Sci., 25(1990)801-804.
- 5) K.Uenishi and K.F.Kobayashi: "Fabrication of bulk amorphous alloy by rolling of mechanically alloyed", Mater. Sci. and Eng., A181/A182(1994)1165-1168.
- 6) A.Inoue, H.Kimura and T.Masumoto: "Formation, thermal stability and electrical resistivity of quasicrystalline phase in", J. Mater. Sci., 22(1987)1758-1768.