解 説

新しいタイプの高強度アルミニウム合金の開発

Development of New Type Aluminium Alloys with Higher Strength

永 洞 純 一* *YKK 株式会社仙台金属材料研究所

Junichi Nagahora* *YKK Corporation Sendai Institute of Material Science and Technology

1. は じ め に

軽くて強い、いわゆる比強度が高い材料の開発は材料研究に携わる研究者の夢であるばかりでなく、それを利用して頂く種々の分野の装置設計者にとっても尽きることのない願いでもあると思われる。長年軽量高強度材料のペースと見られてきた Al 合金にも、新しい合金開発の波が見られる。デュラルミンや超々デュラルミンよりも強く、軽く、更に耐熱性、耐磨耗性も欲しい……などの要求からセラミックス粒子または繊維との複合材料が登場し、さらには急冷凝固という製造法が登場した。

このうち急冷凝固は約 10^3 [K/sec] 以上の冷却速度で溶湯を凝固させ、平衡状態では得られない合金組織（固溶限拡大、微細組織、アモルファスなど）を得ることが可能であり、多くの成果が報告されている。

本稿では筆者らが東北大の増本、井上らと共同開発したナノクリスタル Al 合金の機械的性質を中心に解説する。

2. アモルファス Al 合金

2.1 アモルファス Al 合金の研究の流れ

アモルファス単相の Al 合金が単ロール法で初めて発見されたのは比較的最近（1981 年）で、当初の合金は半金属（B, Si）を含み、アモルファスとは言っても脆く実用構造材にはほど遠いものであった[1]。比較的安定なアモルファスの開発が進んだのはその後であり、これまで次の 3 種類に大別されるアモルファス合金が報告されている。

- 1) Al-半金属-遷移金属[2]～[4]
- 2) Al-遷移金属-遷移金属[5][6]
- 3) Al-希土類金属[7]および
Al-希土類金属-遷移金属[8][9]

第 1 グループは半金属を含む合金としては粘さはあった

が、表 1 に示すようにその強度は 440 [MPa] とさほど高くはなかった。それに比べて、第 2 グループの合金の強度は 600～800 [MPa] と大きく増大し、熱的安定性の指標となる結晶化温度も高くなった。同じアモルファスであるのに第 1 グループの強度が低い。多くの遷移金属（TM）が Al と結合して化合物を形成するのに対して、Si などの半金属は Al との間に働く相互作用が弱い（結合が弱い）、20 [at%] 以上の濃度にも拘らず強度への寄与は小さいと考えられている[10]。

第 3 のグループは筆者らが見いだした希土類金属（Ln：ここでは Y およびランタニド系列）を含む合金系である。図 1 に Al-Ln-TM 3 元系のアモルファス相形成範囲を示す。横軸に Fe, Co, Ni 等の遷移金属（図中 M）、縦軸に Y, La, Ce の希土類金属の濃度を示してある。元素毎に線で囲まれた範囲がアモルファス形成領域である。2 元系の Al-Ln は Ln 7～14 [at%] の範囲でアモルファスを形成するが、この系に TM (Fe, Co, Ni) を添加すると、非常に広い範囲でアモルファス単相を形成する。Al との 2 元系では急冷しても数%までしか固溶しない Fe, Co, Ni が、Ln と共存することによって 20 [at%] 以上の範囲まで固溶し、アモルファスを形成する。特に Ni の効果が著しい。

これらの合金の引張強度は表 1 に示すように 1,000

表 1 アモルファス Al 合金の機械的性質

	Alloy[at%]	引張強度 Q_t [MPa]	伸び ϵ [%]
I	Al 75 Si 15 Ni 10	440	1.4
	Al 70 Si 20 Ni 10	375	1.2
II	Al 85 Ti 5 Ni 10	640	0.8
	Al 85 Zr 5 Ni 10	820	1.0
	Al 85 Hf 5 Ni 10	730	1.0
III	Al 87 Y 8 Ni 5	1,140	1.6
	Al 85 Y 10 Ni 5	920	1.5
	Al 84 La 6 Ni 10	1,010	1.2
	Al 84 Ce 4 Mg 2 Ni 10	1,100	1.6

リボン材 I：Al-半金属-遷移金属 II：Al-遷移金属-遷移金属 III：Al-希土類金属-遷移金属

原稿受付 1994 年 12 月 2 日

キーワード：Aluminium Alloy, Amorphous, Supersaturated Solid Solution, Nano-Crystalline, Rare Earth Metal, Transition Metal, Superplasticity

*〒 981-33 宮城県黒川郡富谷町明石下桜ノ木 38

*38 Simosakuranoki Akaishi Tomiya-cho, Miyagi

図1 単ロール法によるAl-希土類金属-遷移金属系合金リボンのアモルファス単相形成範囲

図2 Al85Y10Ni5合金アモルファスリボンの高温引張試験の温度に対する強度および伸びの変化

[MPa]を越え、従来のAl合金の2倍以上の強さを示す。このようなアモルファス形成の容易さと高い強度はSiなどと異なり、LnおよびTMのそれぞれの元素とAlとの間に強い引力相互作用が働く結果、Al-Ln、Al-TMの強い結合対が全体に分布して拡散、変形を抑制するためと考えられている[10]。

2.2 アモルファス合金のバルク材の作製

このリボンを固めてアモルファスのバルク材ができれば高強度の材料が期待できる。アモルファスAl合金の大きな特徴は結晶化温度(T_x)直下でガラス遷移し、過冷却液体を示すところにある[11]。図2は530[K]で明瞭なガラス遷移(T_g) (但し、 T_x は547[K])を示すAl₈₅Y₁₀Ni₅リボンを加熱して強度と伸びを測定したものである。530[K]付近で急激に軟化し、伸びが増えていることが分かる。しかし、すぐに結晶化し脆化している。この軟化を利用してバルク化しようとするものである。ガスアトマイズは単ロール法より一桁冷却速度が遅いが、Yはアモルファス形成能が高く、この方法によってもガラス遷移を示すため、ガスアトマイズ法によって作製した粉末を用い、粉末押出(押出比:4)によってバルク材とした。粉末はアモルファス単相であったが、押出後は微量ではあるが結晶化してAlの存在が認められる。しかし、大部分はアモルファス相であり、この固化材の圧縮強度は1,050[MPa]にも達し、従来のAl合金では得られない高い値である。

上述したように、過冷却液体(ガラス)であっても結晶化まで秒単位と時間的制約が厳しく、工業材料に適用できるまでには至っていない。実用化にはガラス遷移領域の広い安定な合金開発とプロセス上の技術開発の今後の進展に負うところが大きい。

図3 Al92-xMm8Ni8合金押出材の強度および伸びに及ぼすMm濃度の影響

図4 Al92-xMm8Ni8押出材の結晶粒径に及ぼすMm濃度の影響

3. ナノクリスタル合金

3.1 アモルファス合金の結晶化

ナノクリスタル合金の定義は明確ではないが通常数百nm以下の結晶粒径からなり、強度に限らず、種々の機能発現が期待され、新しい材料の形態として注目されている。前述のように、アモルファスAl合金は高濃度の合金元素を過飽和に固溶している。十分な温度制御のもとで T_x 以上の温度で押出すると、アモルファス相は非常に微細な結晶のマトリックス(Al)と金属間化合物に分解する。このようにして押出したAl-Y-Ni合金は、伸びは0.4%と小さいものの強度は900[MPa]を越え、ヤング率も100[GPa]と、アモルファスリボンと同等またはそれ以上の強度が得られる。この合金の金属間化合物(Al₃Y, Al₃Ni)は熱的に安定であるため高温強度も高く、573[K]で350[MPa]以上を示し、アモルファスから微細に結晶化させることが有効であることが分かる。

上記合金のYを他の希土類金属又はその混合物であるMm(ミッシュメタル)と置き換えても同等の効果が得られ、特にMmは安価なため、経済的に有利である。以後Al-Mm-Ni系について述べる。

3.2 Al-Mm-Ni系合金の諸性質

Al-Mm-Ni系のアモルファス形成能および機械的強度に対してMmの濃度が敏感に影響する。アモルファス形成に対するMm濃度の影響を見ると、Niを8[at%]と固定してMmを変化させたとき、Mmが4[at%]以上ではアモルファス単相であるがMmの減少とともにアモルファス相が減少し、2.5[at%]で完全に消失する。これらの粉末を押出固化すると何れの場合も完全に結晶化してアモルファス相は見られなくなる。押出材の機械的性質に及ぼすMm濃度の影響を図3に示す。強度はMm濃度に比例して増加し、伸びは逆に減少する。Mm 3.5[at%]以上で強度900[MPa]を示すが伸びは小さい。

X線回折の半値幅からAlの結晶の粒径を計算してみると図4に示すように数十[nm]の範囲でMmの濃度の増加

とともに粒径が小さくなっている。Mm 3.5[at%]押出材の TEM 組織 (図 5) をみると Al は粒径 100~200[nm]、他の化合物は数 10[nm]でナノレベルの組織である。

この合金の 900[MPa]、ヤング率 90[GPa]にも達する高強度、高剛性は結晶微細化と金属間化合物分散の相乗効果の結果と思われるが、100~200[nm]の粒径のこの合金では微細化効果の方が大きいと考えられる[12]。高温特性 (図 6) をみると、7075 合金は 400[K]以上の温度で 100 時間保持すると過時効によって急激に強度を下げる。これに対し Al 88.5 Mm 3.5 Ni 8 合金は軟化の程度は小さく、573[K]で 200[MPa]まで下がるが、100 時間保持後でも室温に戻すと再びもとの強度を示す。もとより、7075 などの時効硬化型の合金は高温には向かないが、開発合金は耐熱性も高いことが分かる。この合金系は強度とは反対に、Mm の増加に伴い伸びが減少する。しかし、Mm の一部を Zr に置き換えることによって伸びの減少を抑制することができる。表 2 に示す Al 89.7 Mm 1.5 Ni 8 Zr 0.8 は伸びが 4.9%と増加している。加えて疲労強度も上昇する。室温で約 400[MPa]、473[K]では約 200[MPa] (10^7 サイクル) と非常に高いものを持っている。これは従来合金の 2 倍程度である。TEM 観察によると、この合金の Al マトリックスの結晶粒径は 100[nm]以下に、化合物は 10~20[nm]と Al 88.5 Mm 3.5 Ni 8 合金よりも更に微細化している。Zr の添加は組織を微細化し、その微細化が伸びの増加に効果的に働いたようである。

これらの合金のもう一つの特徴として比強度 (強度/密

表 2 Al-Mm-Ni 系合金押出材と従来材の機械的性質

Alloys	σ_{UTS} [MPa]	ϵ_p [%]	E [GPa]	Hv	σ_{UTS}/ρ [MPa/ Mg/m ³]	E/ ρ [GPa/ Mg/m ³]
A 188.5 Mm 3.5 Ni 8	940	1.2	91	270	282	27
A 189.7 Mm 1.5 Ni 8 Zr 0.8	892	4.9	100	260	277	31
7075-T 6	573	11	72	173	205	26
Ti-6 Al-4 V	1,167	7	113	365	263	26

図 5 Al 88.5 Mm 3.5 Ni 8 合金押出材の TEM 組織

図 6 Al 88.5 Mm 3.5 Ni 8 合金押出材および A 7075-T 6 材の高温強度と保持時間の影響

度)、比剛性 (ヤング率/密度) をあげることができる。表 2 に示すように、比強度は代表的な Ti 合金の Ti-6 Al-4 V と同等、比剛性は Ti 合金を 20%も上回っている。

以上のように Al-Mm-Ni (-Zr) 系合金は比強度、比剛性に優れ、耐熱性を合わせ持ったバランスの良い軽量高強度合金と言える。これは、

- アモルファス (高濃度の固溶体) 化が可能な元素の組み合わせ
- 結晶粒径 10~200[nm]の微細化効果
- 金属間化合物の微細分散効果

などの因子が相乗して働いた結果と考えている。しかし、ここにもう一つの効果をつけ加えたい。複合材では複合粒子 (繊維) の体積率が増加すると強度特性が複合則にのらない場合がしばしばあり、その際界面の結合が問題とされるケースが多い。本開発合金のように固相中で析出分解する Al と化合物の界面は理想的に清浄な状態にあり、結合力も強くその効果が大きいと思われる。本開発合金は従来の合金というより金属間化合物との in-situ 複合材と考える方が適切である。井上らはこの考え方を発展させ、アモルファス中に粒径数 [nm] の Al 粒子を分散させ 1,500 [MPa] を越える強度を持つ超高強度 Al 合金ができることを報告している[13]。これは更に一步、ナノ化へ踏み込んだ技術である。

4. AlMmNi 系合金の超塑性特性

合金の結晶粒径がサブミクロン~数ミクロン程度になると、高温下、低応力で大きな塑性変形を示す超塑性現象ができることはよく知られている。図 7 は Al 89.7 Mm 1.5 Ni 8 Zr 0.8 合金押出固相材の種々の温度で試験した歪速度に対する応力と伸びの関係である。各温度の伸びは歪速度 $1[s^{-1}]$ 付近にピークを持ち、最大伸びは 873[K] で約

図 7 Al 89.7 Mm 1.5 Ni 8 Zr 0.8 合金押出材の超塑性特性 (各温度における変形応力と伸びに対する歪速度の影響)

図8 Al 89.7 Mm 1.5 Ni 8 Zr 0.8 合金押出材の超塑性試験前後の試料写真

600%である[14]。図8に600%伸びを示したサンプルの試験前後の写真を示す。この時の変形応力に対する歪速度依存性を示す m 値（歪速度感受性指数）は0.5程度を示し、粒界すべりに起因する超塑性であることを示している。これまで多くのAl合金の超塑性特性が報告され工業化もされているが、その多くが歪速度 $10^{-4}[\text{s}^{-1}]$ 付近であるのに比べると、本合金は $10^{-2} \sim 10^1[\text{s}^{-1}]$ の範囲で現れ、従来の $10^2 \sim 10^3$ 倍の高歪速度で超塑性が発生していることになる。超塑性に起因する最大伸びは粒径が小さいほど高歪速度側へシフトする傾向にある。Sherby らは種々の超塑性材料を整理して、歪速度が $10^0 \sim 10^3[\text{s}^{-1}]$ である工業用の加工に適用するためにはサブミクロン以下の結晶粒径が必要としており、この材料はこの域に達していると言って良い[15]。

しかし、従来の超塑性の機構が粒界すべりに起因しているとされるのに対して、この高速超塑性変形では合金の部分的融解 (partial melt) が生じているとし[16]、超塑性加工後の粒成長を懸念する指摘もある。何れにしても800[K]を越す高温超塑性加工では粒成長は避けられないが、それを抑制することが押出、圧延、鍛造など従来加工技術に高速超塑性を利用する道を開くことになる。

5. あ と が き

希土類元素、遷移金属元素を合金元素として含むアモルファスまたはナノクリスタル高強度Al合金に関する筆者らの研究結果を中心に紹介した。高合金化、アモルファス化、ナノクリスタル化によって高強度(比強度、比剛性)、耐熱性、高速超塑性を可能にした。今後、真の実用材料として発展するためには、大型化、低コスト化等を含め、まだ残された課題もある。しかし、省エネ、省資源、環境対策、ダウンサイジングが着実に進む中、軽量化、高強度化の要求が益々強まるであろうことも事実である。機械的特性に加えて、種々の機能化も強く望まれ、多くの材料研究者がナノクリスタル材料にその可能性を求めている。アモルファス、ナノクリスタルのAl合金の開発は始まったばかりであるが、更に開発が進み軽量高強度合金としてその

役割の一端を担えることを願って稿を結ぶ。

参 考 文 献

- [1] A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto: "The Effect of Aluminium on Mechanical Properties and Thermal Stability of (Fe, Co, Ni)-Al-B Ternary Amorphous Alloys," Mater. Sci., 16, p. 1985, 1981.
- [2] R. O. Suzuki, Y. Komatsu, K. E. Kobayashi and P. H. Shingu: "Formation and crystallization of Al-Fe-Si amorphous alloys," J. Mater. Sci., 18, 1983.
- [3] A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura and T. Masumoto: "Ductile Aluminium-base amorphous alloys with two separate phase," J. Mater. Sci. Lett., 6, p. 194, 1987.
- [4] T. Masumoto: 特公昭 61-210148, 1986.
- [5] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: "Ductile Al-Cu-V amorphous without metalloid," Met. Trans., 19 A, p. 391, 1988.
- [6] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: "Formation of Metal-Metal type Aluminium-based amorphous alloys," Met. Trans., 19 A, p. 1369, 1988.
- [7] A. Inoue, K. Ohtera and T. Masumoto: "New amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce alloys prepared by melt spinning," Jpn. J. Appl. Phys., 27, L736, 1988.
- [8] A. Inoue, K. Ohtera and T. Masumoto: "Aluminium based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 kg/mm²)," Jpn. J. Appl. Phys., 27, L479, 1988.
- [9] A. Inoue, K. Ohtera and T. Masumoto: "New amorphous Al-Ln (Ln=Pr, Nd, Sm or Gd) alloys prepared by melt spinning," Jpn. J. Appl. Phys., 27, L479, 1988.
- [10] 井上明久, 増本健: "アルミニウム基過飽和固溶体の生成と機械的強度," 軽金属 40, p. 453, 1990.
- [11] A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai and H. M. Kimura: "Transition behavior of Al-Y-Ni and Al-Ce-Ni," Jpn. J. Phys. 27, L1579, 1988.
- [12] K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi and H. Nagahama: Al 88.5 Ni 8 Mm 3.5 (Mm: Misch Metal) Alloy produced by extrusion of atomized amorphous plus fcc-Al phase powders," JIM, 33, p. 775, 1992.
- [13] 井上明久, 増本健: "ナノ粒子分散を利用した超高比強度合金の開発," 軽金属 42, p. 299, 1992.
- [14] H. Nagahama, K. Ohtera, K. Higashi, A. Inoue and T. Masumoto: "Mechanical properties of rapidly solidified aluminium alloys extruded from amorphous or nanocrystalline powders," Philo-sophical Magazine Letters, 67, p. 225, 1993.
- [15] J. Wadsworth, T. G. Nieh and O. D. Sherby: "Future directions for superplasticity," The Japan society for research on superplasticity, p. 13, 1991.
- [16] J. Koike, M. Mabuchi and K. Higashi: "In situ observation of partial melting in superplastic aluminium alloy composites at high temperatures," Acta. Met. Mater., in press, 1995.

永洞純一 (Junichi Nagahora)

1948年12月3日生。1971年秋田大学鉱山学部金属材料学科卒業。同年吉田工業(株)(現YKK(株))入社。アルミニウム合金の連続製造の研究、非平衡材料の研究などに従事。現在、仙台金属材料研究所副所長。軽金属学会、SAMPE-Japan 会員。